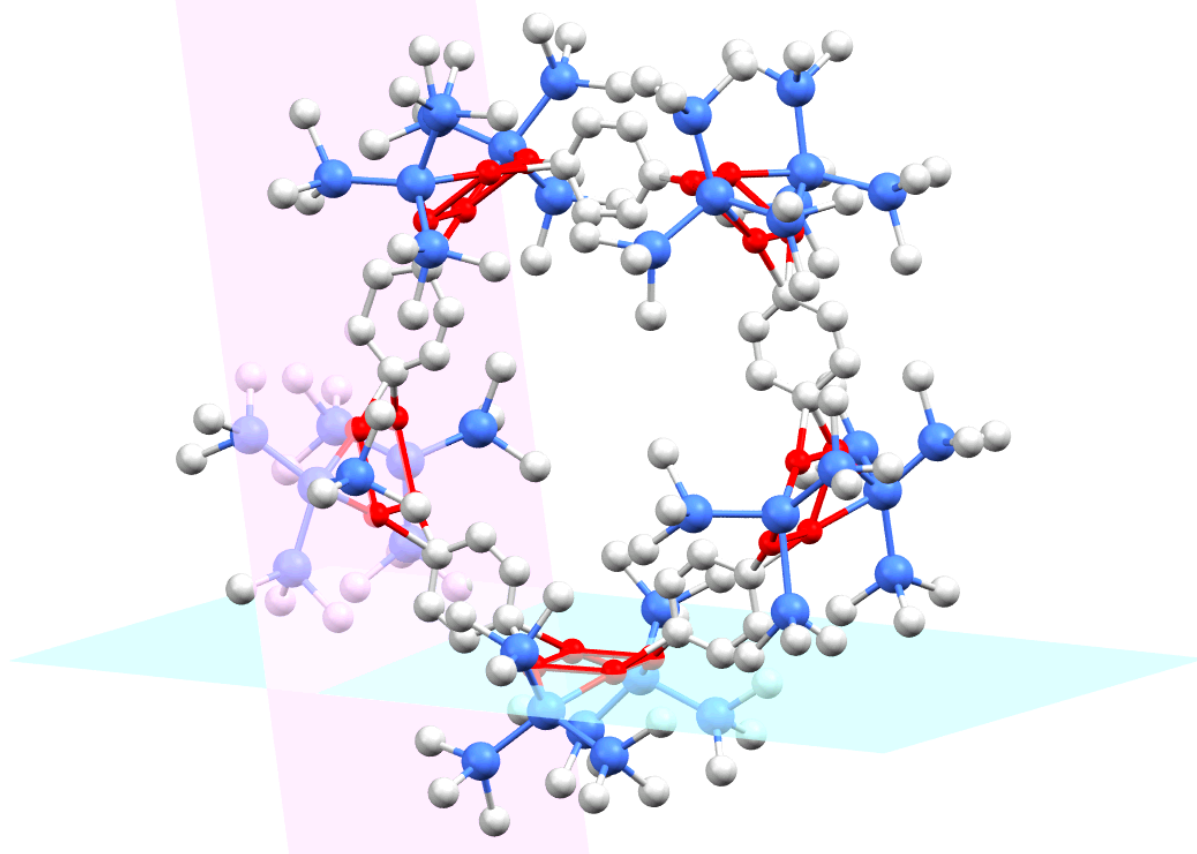


# Halogen- Kupfer-Austausch mit Kupferhypersilanid und Organylhalogeniden



Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

vorgelegt dem Fachbereich 09- Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Tanja G. Behr  
geb. in Rodalben

Mainz, 2012

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 25.5.2012

meiner Familie





# Inhalt

A	Einleitung	1
B	Gang der Untersuchungen	21
B.1	Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodarenen	22
B.1.1.	Reaktionen mit Monohalogenarenen	22
B.1.1.1.	NMR-Spektroskopische Untersuchungen für die Verbindungen <b>1</b> und <b>2</b>	23
B.1.1.2	Strukturanalysen für [(PhCu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) und [(1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	24
B.1.1.3	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	30
B.1.2	Reaktionen mit Diiodarenen	33
B.1.2.1	Umsetzungen mit 1,4-Diiodobenzol, 1,3-Diiodobenzol und 1,4-Dibromobenzol	33
B.1.2.1.1	NMR-Spektroskopische Untersuchungen für die Verbindungen <b>5</b> bis <b>7</b>	34
B.1.2.1.2	Strukturanalysen für $\frac{1}{2}$ [(1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ), $\frac{1}{2}$ [(1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) [(1,4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) und [(1,4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	36
B.1.2.1.3	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	46
B.1.2.1.4	Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid ( <b>C</b> )	48
B.1.2.2	Umsetzungen mit 1,2-Diiodobenzol, 1,4-Diiodo-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 1,4-Diiodo-2,5-dimethylbenzol	54
B.1.2.2.1	NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen <b>13</b> bis <b>15</b>	55
B.1.2.2.2	Strukturanalyse für [(CuI)(1,2-HypC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ), [(CuI)(1,4-HypC <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> Cu)(CuHyp) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ) und (1,4-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )( <b>15</b> )	56
B.1.2.2.3	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	62
B.1.2.2.4	Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid ( <b>C</b> )	64
B.1.2.3	Umsetzungen mit 4,4'-Diiodobiphenyl	65
B.1.2.3.1.	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	66
B.1.2.3.2.	Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid ( <b>C</b> )	67
B.1.3	Reaktionen mit 1,3,5-Triiodobenzol	69
B.1.3.1	NMR-Spektroskopische Untersuchungen	69
B.1.3.2	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	71
B.1.4.	Variation von Base und Zugabereihenfolge bei der Reaktion der Primärprodukte mit weichen Basen	72
B.1.5	Iodarene: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte	75

<b>B.2</b>	<b>Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkenen</b>	77
B.2.1	NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen <b>20– 22</b>	77
B.2.2	Strukturanalysen für $[(e-C_5H_9)Cu](3/2 CuHyp)]_2$ ( <b>20</b> ), $[(e-C_8H_7)Cu](3/2 CuHyp)]_2$ ( <b>21</b> ) und $[(z-C_8H_7)Cu](3/2 CuHyp)]_2$ ( <b>22</b> )	81
B.2.3	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	90
B.2.5	Iodalkene: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte	92
<b>B.3</b>	<b>Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkinen</b>	94
B.3.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen <b>26 bis 28</b>	94
B.3.2	Strukturanalysen für $[(C_6H_9)Cu](3/2 CuHyp)]_2$ ( <b>26</b> ) und $[C_8H_5Hyp]$ ( <b>28</b> )	96
B.3.3	Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen	101
B.3.4	Iodalkine: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte	101
<b>B.4</b>	<b>Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkanen</b>	103
<b>B.5</b>	<b>Mechanistische Überlegungen</b>	105
B.5.1	Ullmann-artige Reaktionsverläufe	105
B.5.1.1	Metallorganisch katalysierte Arylkohlenstoff und Aryl-Heteroatom- Kupplung	105
B.5.1.2	Forschungsgeschichte zum ‚Ullmann‘-Mechanismus	107
B.5.1.3	Synopse der vorgeschlagenen mechanistischen Alternativen	109
B.5.2	Mechanistische Überlegungen zu den beobachteten Umsetzungen von Iodo-Organen mit Kupferhypersilanid ( <b>A</b> )	118
<b>C.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	133
C.1	Allgemeines	133
C.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid mit Monoiodarenen	136
C.2.1	$[(PhCu)(CuHyp)]_2$ ( <b>1</b> )	136
C.2.2	$[(1,4-tBuC_6H_4Cu)(CuHyp)]_2$ ( <b>2</b> )	137
C.2.3	Allgemeine Vorschrift zur Reaktion der Primärprodukte mit weichen Basen	137

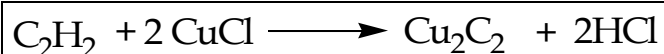
C.2.3.1	[PhHyp] ( <b>3</b> )	138
C.2.3.2	[1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Hyp] ( <b>4</b> )	138
C.3.	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid mit Oligoiodarenen	139
C.3.1	$\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_5$ ( <b>5</b> )	139
C.3.2	$\{\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_3$ ( <b>6</b> )	140
C.3.3	[(1,4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	141
C.3.4	[(CuI)(1,2-HypC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )	141
C.3.5	[(CuI)(1,4-HypC <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> Cu)(CuHyp) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )	142
C.3.6	[1,4-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> )	142
C.3.7	[(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> )(CuHyp) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )	143
C.3.8	Umsetzung von CuHyp ( <b>A</b> ) mit 1,3,5-Triiodbenzol	144
C.3.9	Umsetzungen der Primärprodukte mit weichen Basen	145
C.3.9.1	[1,4-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] ( <b>9</b> )	145
C.3.9.2	[1,3-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ]] ( <b>10</b> )	145
C.3.9.3	[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Hyp <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> )	146
C.3.10	Umsetzungen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid ( <b>C</b> )	146
C.3.10.1	[K <sub>2</sub> (1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )] ( <b>11</b> )	146
C.3.10.2	[K <sub>2</sub> (1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )] ( <b>12</b> )	147
C.3.10.3	[K <sub>2</sub> (CuHyp) <sub>2</sub> (Hyp <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> )] ( <b>18</b> )	147
C.3.10.4	[K <sub>2</sub> (Hyp <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> )] ( <b>19</b> )	147
C.4.	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid ( <b>A</b> ) mit Iodalkenen	148
C.4.1	[( <i>e</i> -(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )Cu)(3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	148
C.4.2	[( <i>e</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu)(3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>21</b> )	149
C.4.3	[( <i>z</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>22</b> )	149
C.4.4	Umsetzungen der Primärprodukte mit weichen Basen	150
C.4.4.1	[ <i>e</i> -(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )Hyp] ( <b>23</b> )	151
C.4.4.2	[ <i>e</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Hyp] ( <b>24</b> )	151
C.4.4.3	[ <i>z</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Hyp] ( <b>25</b> )	151
C.5	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid ( <b>A</b> ) mit Iodalkinen	152
C.5.1	[(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Cu)(3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> ( <b>26</b> )	152
C.5.2	[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Hyp] ( <b>27</b> )	153
C.5.3	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Hyp] ( <b>28</b> )	153
<b>D</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	155
<b>E</b>	<b>Anhang</b>	167
<b>E.1</b>	<b>Liste der nummerierten Verbindungen</b>	167

E.2	Liste der verwendeten Abkürzungen	168
E.3	Synopse	169
E.4	Daten zur Einkristallstrukturanalyse	172
E.4.1	$[(\text{PhCu})(\text{CuHyp})]_2$ (1)	172
E.4.2	$[(1,4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ (2)	176
E.4.3	$\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_5$ (5)	178
E.4.4	$[(1,4\text{-IC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ (7)	183
E.4.5	$[(1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ (8)	186
E.4.6	$[1,3\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (10)	188
E.4.7	$[\text{K}_2(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_4\text{Hyp}_4)]$ (11)	190
E.4.8	$[\text{K}_2(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_4\text{Hyp}_4)]$ (12)	195
E.4.9	$[(\text{CuI})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ (13)	197
E.4.10	$[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ (14)	201
E.4.11	$[1,4\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2]$ (15)	204
E.4.12	$[(e\text{-C}_5\text{H}_9\text{Cu})(3/2\text{ CuHyp})]_2$ (20)	206
E.4.13	$[(e\text{-C}_8\text{H}_7\text{Cu})(3/2\text{ CuHyp})]_2$ (21)	211
E.4.14	$[(z\text{-C}_8\text{H}_7\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ (22)	214
E.4.15	$[(\text{C}_6\text{H}_9\text{Cu})(3/2\text{ CuHyp})]_2$ (26)	218
E.4.16	$[\text{C}_8\text{H}_5\text{Hyp}]$ (28)	222
F	Literatur	225

## A Einleitung<sup>[1;2]</sup>

### *Organokupferverbindungen*

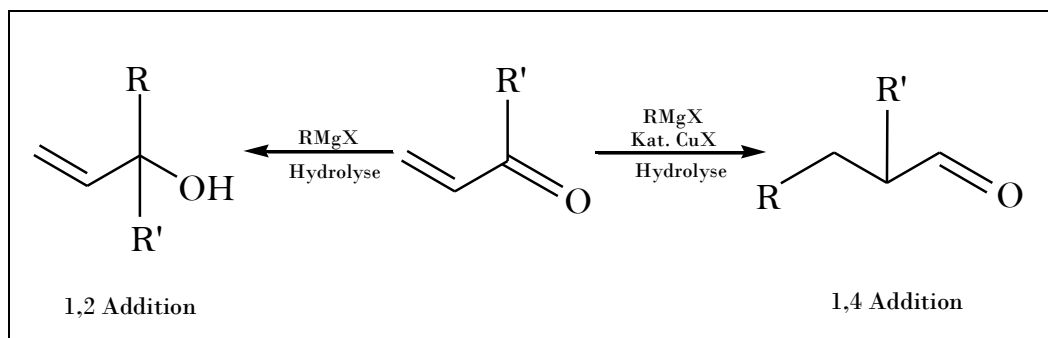
Die Bedeutung kupferorganischer Verbindungen in der organischen Synthese hat in den vergangenen Jahrzehnten stark zugenommen, insbesondere aufgrund ihres weiten katalytischen Einsatzbereiches. Die ersten Bestrebungen zur Synthese einer Kupfer-Kohlenstoff-Verbindung liegen dabei bereits 150 Jahre zurück: So versuchte Buckton<sup>[3]</sup> 1859 Methylkupfer durch die Reaktion von Dimethylzink mit Kupfer(I)chlorid herzustellen; durch die Einleitung von gasförmigen Acetylen in eine Kupfer(I)chlorid-Lösung gelang Böttger<sup>[4]</sup> zur gleichen Zeit die Darstellung des explosiven Kupferacetylids  $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$ , welches formal als erste Kupfer-Kohlenstoff-Verbindung betrachtet wird (s. Gl.1).



Gleichung 1: Darstellung von Kupferacetylid.

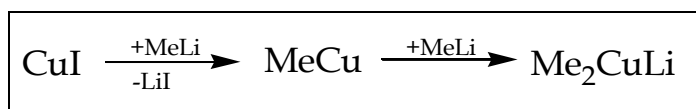
Eine erste Arylkupferverbindung konnte 1923 mit Phenylkupfer durch Reich dargestellt werden<sup>[5]</sup>, der Kupferiodid mit dem Grignardreagenz Phenylmagnesiumbromid zur Umsetzung brachte. 1936 folgte mit der Darstellung von Ethylkupfer aus Ethylmagnesiumiodid und Kupferiodid durch Gilman und Straley<sup>[6]</sup> die erste Alkylkupferverbindung. Lange Zeit waren Organokupferverbindungen allerdings nicht als Reinsubstanzen isolierbar. Dies glückte erst viel später Cairncross et al.<sup>[7;8]</sup> mit der Präparation von  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  (1968) und  $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  (1971)<sup>[8]</sup>. Für die Verwendung von Organokupferverbindungen in der organischen Synthese entscheidend und wegweisend erwiesen sich die Ergebnisse von Kharash und Tawney<sup>[9]</sup>: Sie konnten 1941 belegen, dass der Zusatz katalytischer Mengen Kupferhalogenids anstelle der üblicherweise zwischen Grignard-

Reagenz und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen beobachteten 1,2-Addition zu einer 1,4-Addition führte<sup>[1]</sup> (Gl.2). Der Nachweis der dabei postulierten Organokupfer-Zwischenstufe gelang House 1966<sup>[10]</sup>.



Gleichung 2: Kharash & Tawney (1941).

Einen auch für den Bereich der Anwendung entscheidenden Durchbruch in der Organocupratchemie erzielte 1952 Henry Gilman<sup>[11]</sup> mit der erstmaligen Synthese eines Organocuprates ( $R_2CuLi$ ): Durch die Umsetzung von einem Äquivalent Kupfer(Iodid) mit einem Äquivalent Methyllithium entstand zunächst das in Ether unlösliche Methylkupfer. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents Methyllithium führte zur Bildung des löslichen Lithiumdimethylcuprats (Gl. 3).



Gleichung 3: Darstellung des ersten Organocuprats durch Gilman.

Cuprate der allgemeinen Form  $R_2CuLi$  werden seither dem Entdecker zu Ehren als „Gilman-Reagenzien“ bezeichnet. Ihre hohe Reaktivität gegenüber Chloriden, Bromiden und Iodiden macht sie zu idealen Kandidaten für den Austausch von Halogenen gegen organische Reste und die Herstellung längerer organischer Verbindungen. Heute gehören

Organocuprate zu den am häufigsten verwendeten Reagenzien in der organischen Synthese.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Organokupferverbindungen und ihre daraus resultierende Bedeutung führten bereits früh zu einer raschen und intensiven Erforschung. Dabei geriet zunächst mangels ausgereifter analytischer Methoden die Ausweitung der technischen Anwendung in den Blick. Erst viel später, Anfang der 70er Jahre, machten es moderne Analysemethoden möglich, Genaueres über Aufbau und Struktur dieser Spezies in Erfahrung zu bringen. Einen analytischen Durchbruch erzielte hier 1973 Lappert<sup>[12]</sup> mit der erstmaligen Einkristall-Strukturbestimmung einer Alkylkupferverbindung (s. Abb.1). Die relative Stabilität der infrage stehenden Verbindung  $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$  garantieren die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen, die aufgrund ihrer Größe vor intermolekularen Abbaureaktionen schützen. Das Molekül liegt als Tetramer vor, vier Kupferatome und vier Kohlenstoffatome bilden einen inneren Ring mit alternierenden Cu-C Bindungen und sind durch 3-Zentren-4-Elektronenbindungen miteinander verbunden. Cu(I) besitzt in der Verbindung seine übliche KZ 2 (die C-Cu-C Einheit ist annähernd linear), das  $\text{Cu}_4$ -Gerüst liegt daher planar in einer Ebene.

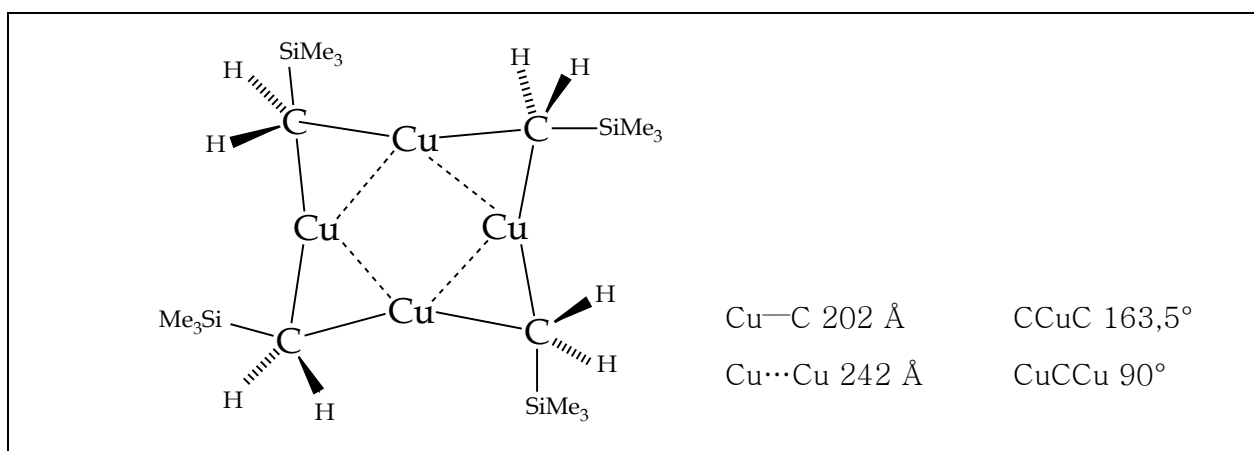
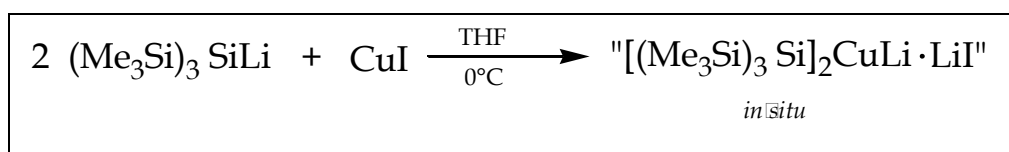


Abbildung 1:  $\text{Cu}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ .

Verbindliche Aussagen über den exakten Reaktionsmechanismus der Synthese von Alkylkupferverbindungen gestalteten sich dagegen weiterhin schwierig, u.a. aufgrund genereller Probleme bei der Untersuchung von Kupferverbindungen. So entstehen Kupferorganyle in der organischen Synthese oftmals nur *in situ*, sind empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und zersetzen sich rasch bei höheren Temperaturen. Daneben ist auch die genaue Bestimmung der reagierenden Spezies in Lösung nicht unproblematisch. Somit bleibt es schwierig, aus den Erkenntnissen über die Festkörperstruktur im Einkristall Rückschlüsse auf Reaktivität und Reaktionsweise zu ziehen.

### *Silylverbindungen des Kupfers*

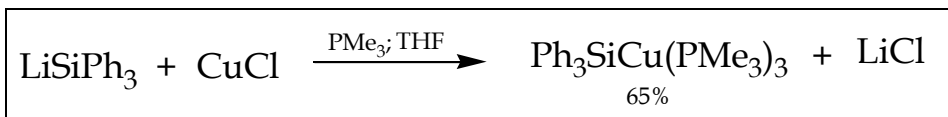
Für Silikokupfer(I)verbindungen gilt das oben Gesagte: Auch sie sind sehr empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und höheren Temperaturen und erfordern daher Handhabung unter Schutzgasatmosphäre. Während Organokupferverbindungen seit mehr als einem halben Jahrhundert bekannt und mittlerweile ein ganze Reihe von Verbindungen strukturell bestimmt worden sind<sup>[13]</sup>, spielt die Erforschung der entsprechenden Silylkupferanalogen erst seit den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine Rolle. Zu Beginn des Jahrzehnts, 1981, wurden von Fleming und Oliver<sup>[14]</sup> (s. Gl. 4) erstmals Verbindungen *in situ* hergestellt (u.a.  $R_3SiCu$ ;  $[(R_3Si)_2CuLi]$ ) und die Bedeutung von Silylcupraten für den Einsatz in der organischen Synthese erkannt.



Gleichung 4: Fleming & Oliver (1981).



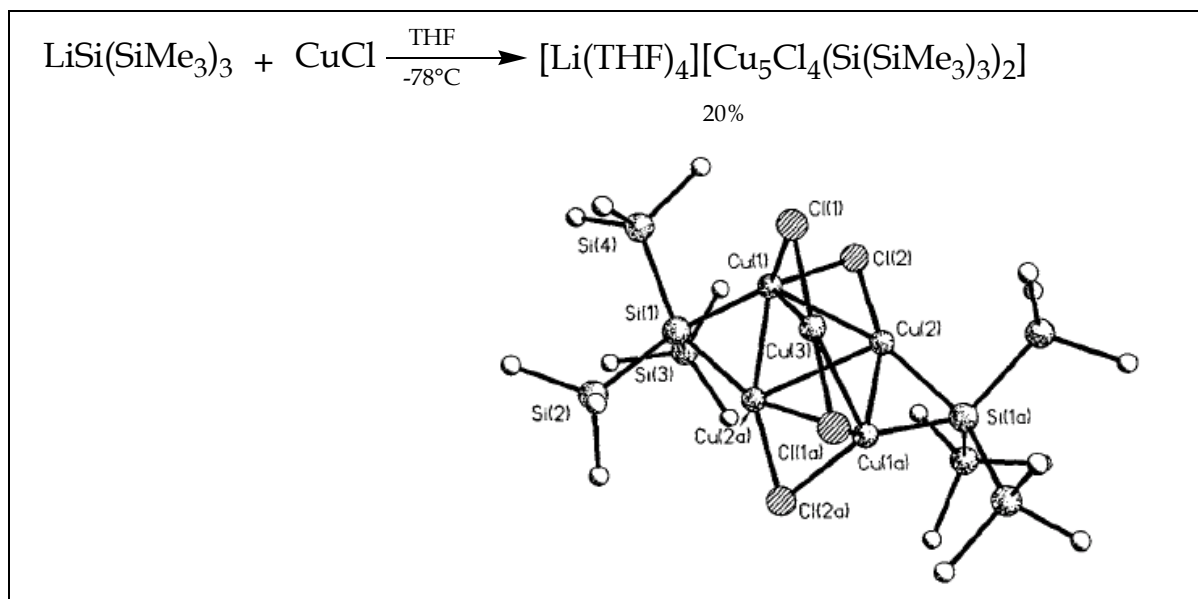
1988 gelang Cowley<sup>[15]</sup> erstmals die Isolierung und Charakterisierung eines phosphanstabilisierten Neutralkomplexes als Produkt der Reaktion von Lithium-(triphenyl)silanid und Kupfer(I)chlorid in Anwesenheit von Trimethylphosphan (s. Gl. 5).



Gleichung 5: Erster isolierter Silikokupfer-Neutralkomplex (Cowley 1988).

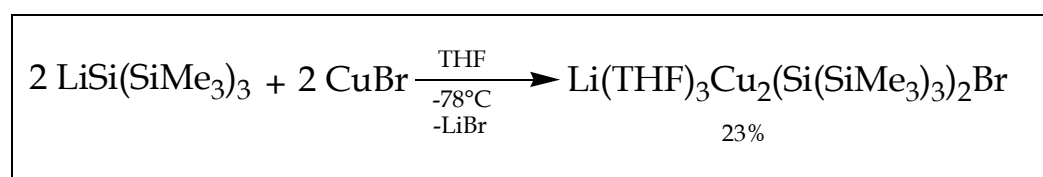
Allerdings blieben Versuche zur Synthese von Silylcupraten ohne stabilisierende starke Komplexliganden wie  $\text{PMe}_3$  zunächst erfolglos. Über die erstmalige Darstellung phosphanfreier Cuprate berichtete Stalke 1993<sup>[16;17]</sup>, als es ihm und seinen Mitarbeitern gelang, den sterisch anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)silylliganden (i.F. Hypersilyl<sup>-1</sup>) einzuführen und durch dessen Sperrigkeit den Komplex u.a. vor intermolekularem Abbau zu schützen. Die resultierende Verbindung ist mehrkernig. Dabei sind die Kupferatome über Hypersilylgruppen und Chloratome verbrückt sind, das zentrale Siliciumatom fünffach koordiniert und durch eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung an drei Trimethylsilylgruppen und zwei Kupferatome gebunden (s. Gl. 6):

<sup>1</sup> Hypersilyl<sup>-</sup> = von *N. Wiberg* vorgeschlagene Abkürzung für Tris(trimethylsilyl)silyl;  $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]=[\text{Hyp}]$ .



Gleichung 6: Erstes phosphanfreies Silylcuprat (Stalke et al. 1993).

Im gleichen Jahr berichteten die Autoren über die Darstellung eines weiteren Lithiumhypersilylcuprats, diesmal als Produkt der Reaktion von Kupfer(I)bromid mit Lithiumhypersilanid (s. Gl. 7). In der resultierenden Verbindung sind zwei Kupferatome über eine Hypersilylgruppe verbrückt, in der das zentrale Siliciumatom zwei Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen eingeht; eine zweite Hypersilylgruppe ist terminal an ein Kupferatom gebunden und so an nur einer Mehrzentrenbindung beteiligt.

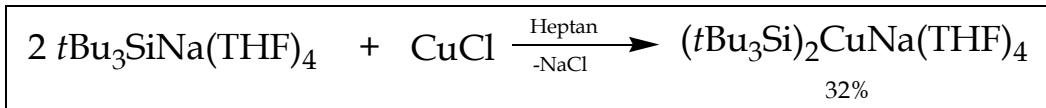


Gleichung 7: Stalke (1993).

Die Synthese des ersten Natriumcuprats, zugleich der ersten Supersilyl<sup>2</sup>-Verbindung, gelang 2001 durch Lerner<sup>[18]</sup>: In einer Umsetzung von einem Äquivalent Kupferchlorid mit zwei Äquivalenten Natrium-tri-*tert*-butylsilanid ( $\text{tBu}_3\text{SiNa}$  = Natrium-supersilyl) kann Natriumdisupersilylcuprat

<sup>2</sup> Supersilyl = von *N. Wiberg* vorgeschlagene Abkürzung für Tris(*tert*-butyl)silyl [ $\text{tBu}_3\text{Si}$ ].

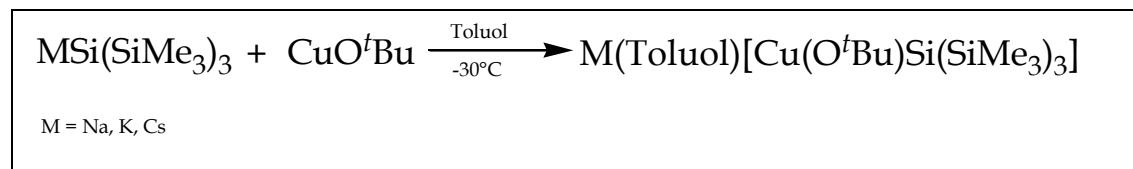
in Form von gelben Kristallen aus Heptan (bzw. Toluol) isoliert werden (s. Gl. 8). Die darin enthaltene Si-Cu-Si- Einheit liegt annähernd linear vor ( $175,3^\circ$ ).



Gleichung 8: Lerner et al. (2001).

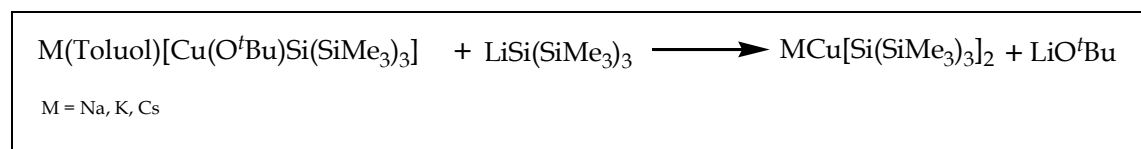
Seit den 90er Jahren sind zwar einige weitere Silylkupferverbindungen charakterisiert worden, dennoch liegen bis heute noch immer vergleichsweise wenig Strukturdaten für den Festkörper, bzw. NMR-Daten für Substanzen in Lösung vor. Außerdem erbringt die übliche Verwendung von Kupfer(I)halogeniden als Lieferant für Kupfer(I)-Ionen keine zufriedenstellenden Ausbeuten der synthetisierten Silylkomplexe. Unserer Arbeitsgruppe (Klinkhammer 2003<sup>[19]</sup>) gelang es zu zeigen, dass die Verwendung von Kupfer(I)-*tert*-butanolat als Ausgangssubstanz die Ausbeuten deutlich steigern kann. Vorteile dieser Verbindung gegenüber Kupferhalogeniden sind ihre gute Löslichkeit in nicht oder schwach koordinierenden Lösungsmitteln und damit verbunden ihre Tendenz zu raschen und homogenen Reaktionen. Allerdings ist Kupfer-*tert*-butanolat nicht käuflich zu erwerben und muss zunächst aus Kupferchlorid und Natrium-*tert*-butanolat synthetisiert werden. Die aufwendige (da langwierige) Sublimation jedoch liefert die sehr luftempfindliche Verbindung in kristalliner Reinform. Kupferhalogenide sind dagegen zwar kommerziell erhältlich, allerdings oftmals durch Cu(II) Salze verunreinigt.

Alkalimetallhypersilanide reagieren mit Kupfer-*tert*-butanolat zu stabilen Alkalimetall-*tert*-butoxy-hypersilyl-cupraten in hoher Ausbeute (>90%)<sup>3</sup> (s. Gl. 9).



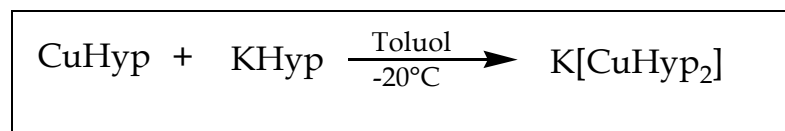
**Gleichung 9:** Reaktion der Alkalimetallhypersilanide mit Kupfer-*tert*-butanolat.

Die anschließende Zugabe von einem Äquivalent Lithiumhypersilanid führt zur Substitution der *tert*-Butoxygruppe durch eine Hypersilylgruppe, und zur Darstellung des entsprechenden Alkalimetalldihypersilylcuprats (s. Gl. Gleichung 10).



**Gleichung 10:** Darstellung von Alkalimetalldihypersilylcupraten.

Die Synthese von Kaliumdihypersilylcuprat funktioniert mit guter Ausbeute auch auf einem einfachen Weg durch die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)silylkupfer (i.F. *Kupferhypersilanid* (A)) und Kaliumhypersilanid (C) im stöchiometrischen Verhältnis 1:1<sup>[20]</sup>(s. Gl. 11).

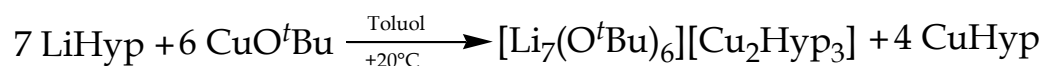


**Gleichung 11:** Darstellung von Kaliumdihypersilylcuprat.

Im Jahre 2000 gelang es unserem Arbeitskreis durch die Reaktion von Kupfer-*tert*-butanolat und Lithiumhypersilanid im Verhältnis 7:6<sup>[21]</sup>(s. Gl.

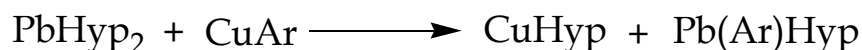
<sup>3</sup> Verwendet man bei der Reaktion Pentan statt Toluol, fällt das Cuprat, unsolvatisiert, bereits unmittelbar nach Reaktionsbeginn als helles, pulverförmiges Produkt aus.

12) Kupferhypersilanid in Reinform darzustellen. Jedoch sind auch mit hohem präparativen Aufwand auf diesem Wege nur geringe Ausbeuten gegenüber dem primären Reaktionsprodukt Trihypersilyldicuprat (76%) zu erzielen.



Gleichung 12: Darstellung von A aus Lithiumhypersilanid und Kupfer-*tert*-butanolat.

Auch die Umsetzung des carbenhomologen Bishypersilylbleis mit einer Arylkupferverbindung (2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Cu), bei der ein Austausch von Arylrest gegen eine Hypersilylgruppe stattfindet, liefert Kupferhypersilanid in geringer Ausbeute, zudem ist die Trennung der Produkte nicht unproblematisch und die Zugänglichkeit der Edukte erschwert<sup>[20]</sup> (s. Gl. 13).



Gleichung 13: Reaktion von Bishypersilylblei mit einer Arylkupferverbindung



Die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel bei der Reaktion von Kaliumsilaniden und Kupfer(I)iodid liefert je nach eingesetzter Silanidverbindung unterschiedliche Kupfersilanide in hohen Ausbeuten (vgl. Wilfling 2007<sup>[22]</sup>).

Klett<sup>[23]</sup> konnte 2006 aufzeigen, dass Kupferkomplexe mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-Liganden analogen Hypersilylverbindungen strukturell ähnlich sind (d.h. bspw. vergleichbare Bindungslängen und Winkel zeigen). Zudem gelang die Synthese von Kupferphenylbis(trimethylsilyl)silaniden und Bis(hypersilyl)cupraten des Natriums und Kaliums.

Im Rahmen der Untersuchung der Reaktivität von ein- und mehrfach substituierten Alkinen gegenüber Silylkupferverbindungen gewann in

unserer Arbeitsgruppe 2004 Häser<sup>[24]</sup> aus der Umsetzung von 1,4-Diphenylbutadiin mit Kupferhypersilanid (A)  $\text{Cu}_4(\text{Hyp})_2((\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Hyp})_2$ , das analog der 1973 erstmals von Lappert et al. charakterisierten Alkylkupferverbindung als tetramerer Neutralkomplex mit zentralem planarem  $\text{Cu}_4$ -Grundgerüst vorliegt (Abb. 2).

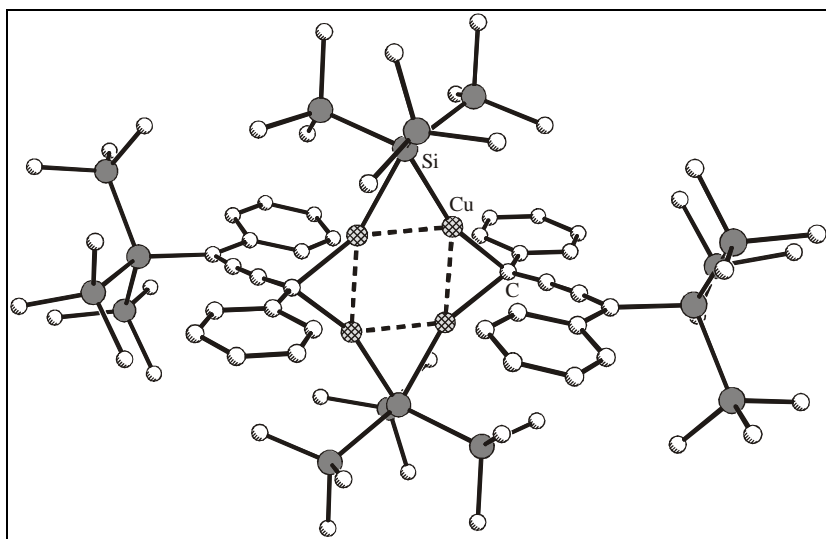
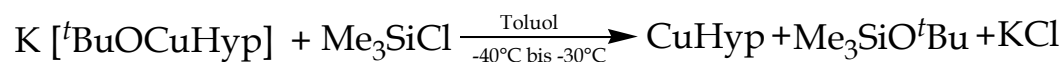


Abbildung 2:  $\text{Cu}_4(\text{Hyp})_2((\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Hyp})_2$  (Häser 2004).

Die Herstellung von Kupferhypersilanid (A) als Edukt der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen ist über die Umsetzung von Kalium-*tert*-butoxyhypersilylcuprat (unsolvatisiert) und Trimethylchlorsilan erfolgt<sup>[19]</sup> (Gl. 14). Dabei ist das Cuprat zunächst in Toluol gelöst, auf  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam tropfenweise mit Trimethylchlorsilan versetzt worden. Mit dieser Methode ließen sich, nach gewissen Anfangsschwierigkeiten, auch größere Mengen reinen Kupferhypersilanids (A) synthetisieren. Mechanistisch betrachtet fungiert das  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Elektrophil, der  $\text{SiMe}_3$ -Rest wird Cu addiert: Entstandener Trimethylsilyl-*tert*-butoxyether kann im Hochvakuum entfernt werden. Bei der Durchführung ist die Einhaltung der Temperaturgrenzen besonders zu beachten, da andernfalls auch die Trimethylsilylgruppen des Cuprates mit Trimethylchlorsilan reagieren werden und es in der Folge zur Bildung

unterschiedlicher heteroleptischer Komplexe kommt. Entsprechende Reaktionsgemische lassen sich nur sehr schwer und unter enormen Ausbeuteverlusten wieder voneinander trennen.



Gleichung 14: Reaktion von Kalium-*tert*-butoxyhypersilylcuprat und Trimethylchlorsilan.

### *Kupfer und seine Oxidationsstufen*

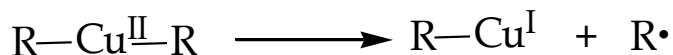
Kupfer gehört zu den Übergangsmetallen und bildet zusammen mit Silber und Gold, sowie Roentgenium die 11. Gruppe (Kupfergruppe). Am häufigsten liegt es in den Oxidationsstufen I, II und (v.a. in Form von Intermediaten) III vor. Zwar existent, aber äußerst selten sind Kupfer(0)- (z.B.  $[\text{Cu}(\text{CO})_3]$ ) und Kupfer(IV)-Verbindungen (in Komplexen mit sehr stark elektronegativen Liganden, z.B.  $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ <sup>[25]</sup>).

In der anorganischen und Koordinationschemie liegen Verbindungen vor allem als Cu(II)-Spezies vor. Zwar sind nicht wenige Beispiele von Kupfer(I)komplexen bekannt, diese zeigen jedoch eine starke Tendenz der Oxidation zu Cu(II)-Spezies.

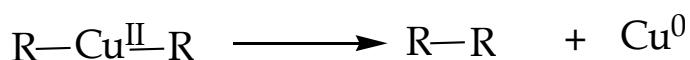
In der Oxidationsstufe I liegt das Element natürlich gebunden in seinen Erzen vor (auch hier tritt zudem Cu(II) auf). Üblicherweise sind vor allem Feststoffverbindungen als Cu(I) existenzfähig, wässrige Lösungen binärer Cu(I)-Verbindungen oxidieren zu Cu(II). Als Komplexion, bzw. in Form schwerlöslicher Cu(I)-Niederschläge kann Kupfer aber auch in dieser Oxidationsstufe in wässriger Lösung stabil vorliegen (z.B.  $\text{Cu}_2\text{O}$  &  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). In metallorganischen Verbindungen ist Cu(I) generell die Hauptoxidationsstufe des Kupfers, dementsprechend wenige Beispiele von Strukturen anderer Oxidationsstufen sind überhaupt bekannt. Die geringe Stabilität von Cu(II)-

Verbindungen liegt in ihrer starken Oxidationskraft begründet, wobei sich diese Verbindungen auf unterschiedliche Weise zersetzen:

- (i) Reduktion durch Enelektronenübertragung (SET) unter Bildung einer Cu(I)-Spezies und eines organischen Radikals  $R\cdot$  (das weitere Reaktionen eingeht).



- (ii) Reduktion durch Übertragung zweier Elektronen unter Rekombination der organischen Reste und Bildung elementaren Kupfers.



Verbindungen, in denen Kupfer in der Oxidationsstufe +III vorliegt, sind im Ganzen äußerst selten. Wenige Dutzend Verbindungen (30-40) werden formal als Kupfer(III)verbindungen charakterisiert (z.B. stark oxidierende Fluorokomplexe der Konstitution  $[CuF_6]^{3-}$ ). Freilich wird die Existenz von dreiwertigem Kupfer nicht selten vollständig bestritten. 2007 gelang Bertz et al.<sup>[26]</sup> erstmals der spektroskopische Nachweis für ein Cu(III)-Intermediat in der Reaktion von 2-Cyclohexenon mit üblichen Gilman-Reagenzien ( $Me_2CuLi\cdot LiI$  /  $Me_2CuLi\cdot LiCN$ ) mittels Rapid-Injection-NMR (RI-NMR) (s. Abb. 3). Damit kann erstmals der verbreiteten Formulierung von Cu(III)-Intermediaten in der organischen Synthese unter Beteiligung von Kupfer auch eine nachweisgestützte Plausibilität zugebilligt werden.



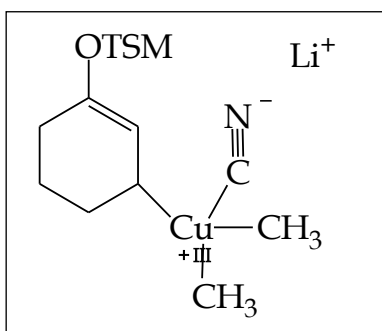


Abbildung 3: Produkt aus der Reaktion von 2-Cyclohexenon mit Gilman-Reagenz.

### *Strukturverhältnisse und Bindungssituation*

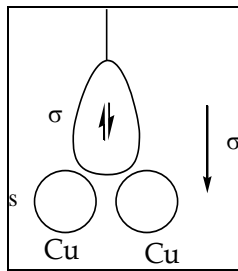
Siliko- und Organokupferverbindungen haben die Tendenz, sich zu größeren Aggregaten zusammenzuschließen. Diese bestehen aus einem ringförmigen zentralen Strukturelement aus Kupferatomen, die über Mehrzentrenbindungen (meist 3z-2e-Bindungen) durch die zentralen Si- / C-Atome der Silyl- und Organylgruppen verbrückt sind. Für die Bindungsverhältnisse der Cu-C-Cu- bzw. Si-Cu-Si-Brücken werden unterschiedliche Erklärungen gegeben.

#### A) Wechselwirkungen mit Organyl-/Silylorbitalen geeigneter Geometrie

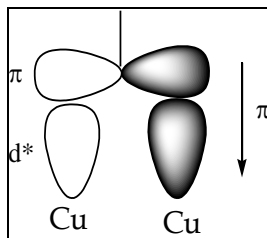
Diese Erklärungen gehen primär von einer Wechselwirkung zwischen dem Kupferatom im zentralen Ring und Molekülorbitalen an den Ligandenzentralatomen aus.

##### *a) $\sigma$ -Bindung*

Die Kombination eines besetzten  $sp^3$  (bzw.  $sp^2$  oder  $sp$ )-hybridisierten Orbitals am Kohlenstoff mit jeweils einem 4s-Orbital der beiden Kupferatome ergibt eine  $\sigma$ -Bindung (s. Abb. 4).

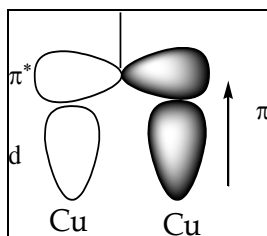
Abbildung 4:  $\sigma$ -Hinbindung.b)  $\pi$ -Hinbindung

Bei Alkenyl-, Aryl- und Alkynyl-Verbindungen entsteht durch die Wechselwirkung besetzter  $\pi$ -symmetrischer Orbitale mit unbesetzten  $d^*$ -Orbitalen passender Symmetrie eine  $\pi$ -Hinbindung (s. Abb. 5).

Abbildung 5:  $\pi$ -Hinbindung.

## c) Rückbindung

Für Alkenyl-, Aryl- und Alkynylverbindungen stehen zudem besetzte  $d$ -Orbitale am Kupfer zur Verfügung, die mit antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen in Wechselwirkung treten und eine  $\pi$ -Rückbindung ermöglichen (s. Abb. 6).

Abbildung 6:  $\pi$ -Rückbindung.

Bei Alkynylverbindungen ist schließlich eine zusätzliche  $p, d-\pi$ -Rückbindung zwischen weiteren besetzten  $3d$ -Orbitalen am Kupfer mit symmetriegleichen  $\pi^*$ -Orbitalen der Dreifachbindung möglich.

Für die geschilderten Bindungsverhältnisse spricht zum einen, dass die Beiträge  $\pi$ -symmetrischer Molekülorbitale zu einer Rotationsbarriere für Arylverbindungen und Alkynyl-Verbindungen führen. Zum anderen ist angesichts der geschilderten Bindungsverhältnisse bei den Kupferorganylen von einer Steigerung der Bindungsstärke von den Alkylen über Aryle und Alkenyle bis hin zu den Alkynylen zu rechnen: Dies könnte der relativen thermischen Stabilität der Verbindungsgruppen zugrunde liegen.

Für *Siliko-Kupfer-Verbindungen* lassen sich prinzipiell dieselben Bindungsverhältnisse postulieren. Dies bedeutet für das Zentralatom eines Hypersilyl-Liganden vergleichbare Beiträge der Orbitale, d.h. eine  $\sigma$ -Bindung auf Grundlage der Wechselwirkung zwischen den  $sp^3$ -hybridisierten Orbitalen am Kohlenstoff und dem unbesetzten  $4s$ -Cu(I)-Orbital. Dabei konkurrieren in den hier untersuchten gemischten vier-(und mehr-)kernigen Silyl-Organyl-Komplexen einerseits zwei unbesetzte  $4s$ -Orbitale am Cu um ein doppelt besetztes  $sp^3$ -Hybridorbital am Silizium, andererseits zwei vergleichbare C-Hybridorbitale um je ein Cu- $4s$ -Orbital.

## **B) Side-on-Wechselwirkungen zwischen unbesetzten Molekülorbitalen am Kupfer mit elektronenreichen Cu-C- /Cu-Si-Bindungorbitalen**

Hier wird Kupfer als Teil einer bestehenden polar kovalenten Bindung verstanden, die in Wechselwirkung mit Molekülorbitalen der Kupferhypersilanid- (**A**) und -organyleinheiten steht.

Im Kupferhypersilanid (**A**) liegen Kupfer(I)kation und Hypersilylanion als (weiches) Lewis-Säure-Basis-Paar vor. Durch Überlappung zwischen einem  $\sigma$ -symmetrischen doppelt besetzten  $sp^3$ -Hybridorbitals am zentralen

Siliciumatom mit dem unbesetzten 4s-Orbital am Kupfer kommt es zur Ausbildung eines bindenden  $\sigma$ -Molekülorbitals mit einer erheblichen Ladungsverschiebung in Richtung auf das Si-Atom. Infolgedessen existiert ein unbesetztes antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital, dessen größerer Orbitallappen am Kupferatom eine offene Koordinationsstelle bildet. Dadurch wird eine side-on-Wechselwirkung mit elektronenreichen Bindungen wie bspw. mit den bindenden, besetzten  $\sigma$ -Molekülorbitalen in einer anderen Einheit Kupferhypersilanid (**A**) oder einer primär gebildeten Kupferorganyl-Einheit möglich, sodass eine  $2e-3z$ -Mehrzentrenbindung entsteht. In den hier beschriebenen vier-, bzw. fünfkernigen Neutralkomplexen (Abb.7) könnte eine solche Orbitalwechselwirkung für eine beinahe, aber eben nicht völlig lineare Koordination von Kupfer durch C und Si verantwortlich sein. Außerdem könnte die Auflösung der Komplexe bei Zugabe bspw. von Trimethylphosphan (u.a. weichen Basen) darauf zurückzuführen sein, dass die elektronenreichen Phosphorzentren mit den besetzten  $\sigma$ -Molekülorbitalen im Komplex um  $\sigma^*$ -Orbitale am Cu konkurrieren. Tatsächlich lässt sich anschließend  $\text{PMe}_3$ -koordiniertes Kupferhypersilanid (**A**<sub>1</sub>) nachweisen.

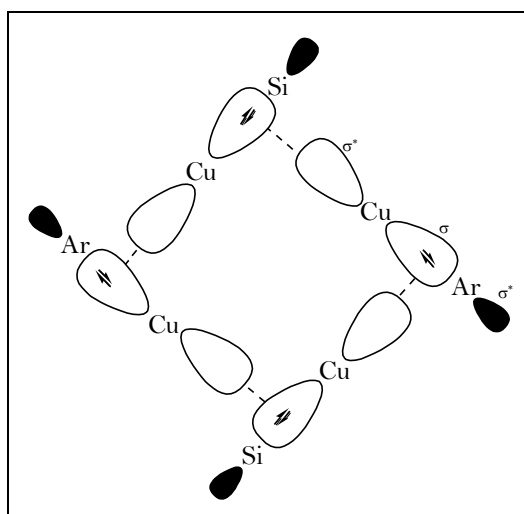


Abbildung 7: Bindungsverhältnisse in den isolierten vierkernigen Neutralkomplexen.

### C) Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen

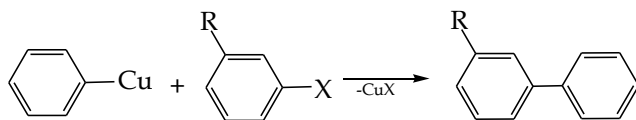
Die vorliegenden, oft recht kurzen Cu-Cu-Abstände und die zumindest annähernd lineare Koordination weisen trotz der allgemein postulierten Mehrzentrenbindung auf einen gewissen kovalenten Beitrag der möglicherweise sd-hybridisierten Kupferatome hin<sup>[27]</sup>. Zudem könnten van-der-Waals-Kräfte zwischen Kupferatomen wirksam sein. Tatsächlich sprechen quantenmechanische Rechnungen<sup>[28]</sup> gegen kovalente Cu-Cu-Bindungen und eher für die Annahme von van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die kurzen Kupferabstände wären dann u.a. auf die gegenseitige sterische Hinderung der sperrigen Liganden zu erklären, die sich vom Komplexzentrum entfernen, sodass die Kupferatome zum Ringzentrum gedrängt werden.

#### *Einsatz in der organischen Synthese*

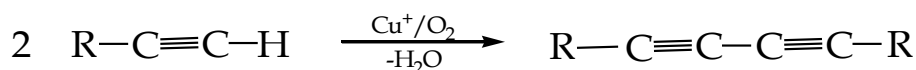
Sowohl Organokupferverbindungen als auch Kupfersilyle und Silylcuprate werden gerne zur Einführung von nucleophilen organischen Silylgruppen verwendet, welche im Anschluss recht einfach durch andere Reste oder funktionelle Gruppen ersetzt werden können. C-C-Bindungsbildungen gehören zu den wichtigsten durch Organokupferverbindungen katalysierten Reaktionen. Die dabei übliche Unterscheidung zwischen reduktiven und oxidativen Kupplungen ist davon abhängig, ob man sich auf das Edukt (bspw. ein Arylhalogenid) oder auf das Kupferintermediat bezieht und ist somit uneinheitlich bzw. ungenau. Zu den wichtigsten Kupplungsreaktionen gehören:

*Ullman-Reaktion* (reduktive Kupplung)

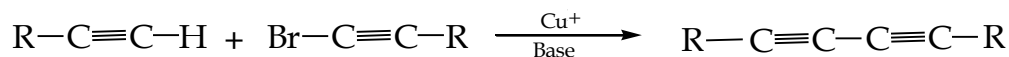
Ursprünglich Verfahren zur Synthese symmetrischer Biaryle (s. Fanta 1974<sup>[51]</sup>).

*Glaser-Reaktion* (oxidative Kupplung)

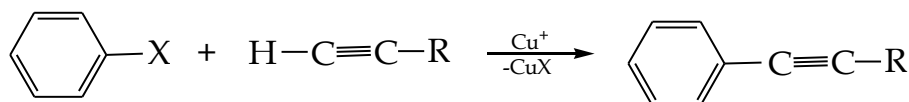
Verfahren zur Oxidation terminaler Alkine zu symmetrischen Diinen im basischen Milieu in Anwesenheit von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Salzen und  $\text{O}_2$

*Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion* (redoxneutrale Kupplung)

Verfahren zur Kupplung terminaler Alkine zu unsymmetrischen Diinen durch Reaktion mit 1-Bromalkinen in Anwesenheit katalytischer Mengen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Salz und eines Amins

*Castro-Reaktion*

Synthese eines aromatischen Alkins durch Umsetzung eines Arylhalogenids mit einem terminalen Alkin in Anwesenheit eines  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Salzes

*Ziele der vorliegenden Untersuchung*

Zur Optimierung der durch Organokupfer- und Silikokupferverbindungen katalysierten Synthesen sind genaue Kenntnisse über Reaktionsmechanismen, Aufbau und Reaktivität der beteiligten Kupferintermediate unverzichtbar (s. B.1-4). Einsichten in mechanistische

Verläufe und in situ gebildete Intermediate sind andererseits gerade in der Kupferchemie nicht leicht zu gewinnen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist ein eng umschriebener Bereich der Silikokupferchemie: Zu untersuchen war die Reaktivität von Cu(I)-Verbindungen mit sehr sperrigen Resten am Beispiel von CuHyp (**A**) gegenüber verschiedenen Alkyl-, Aryl-, Alkenyl- und Alkynylhalogenid-Verbindungen. Reaktionsverlauf und Oxidationsstufe des hier entstehenden Kupferintermediats sind bisher umstritten. Ziel der vorliegenden Arbeit sollte daher insbesondere auch die Klärung mechanistischer Details der beobachtbaren Reaktionsverläufe sein (s. B.5).

---

## B Gang der Untersuchungen

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist die Reaktivität von Tris(trimethylsilyl)silylkupfer (folgend auch „Kupferhypersilanid“/ CuHyp (A)) gegenüber Iodorganen. Konkret untersucht wurden Umsetzungen mit Iodarenen, -alkenen, -alkinen und alkanen. Kupferhypersilanid (A) als Cu(I)-Nucleophil lässt zunächst einen der Ullmann-Kondensation analogen Gang der Reaktion erwarten (s. Abb. 8).

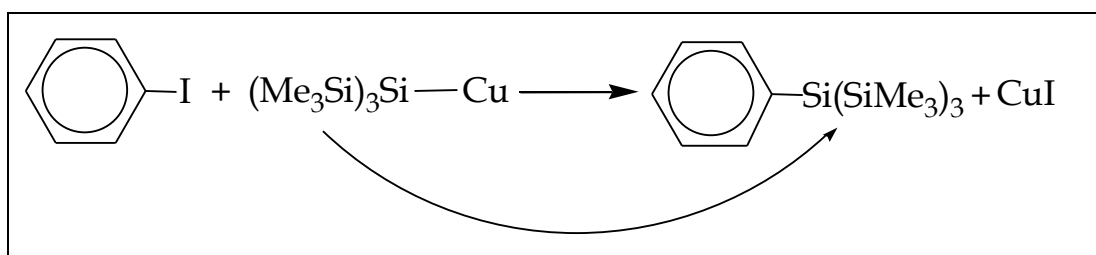


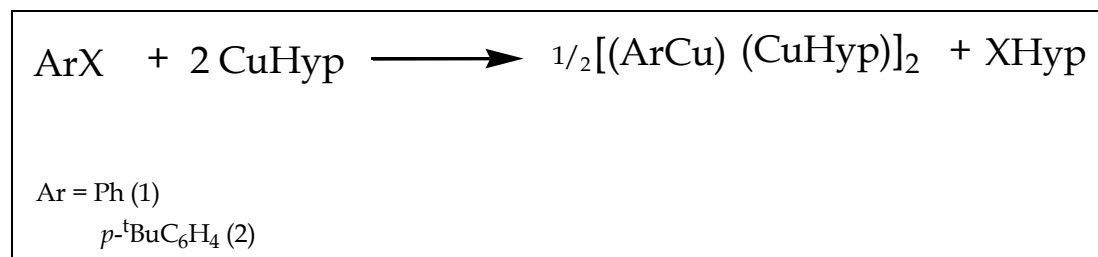
Abbildung 8: Erwartete Reaktion von Aryliodid mit Kupferhypersilanid (A).

Die entsprechenden Produkte, also Aryl- (bzw. Alkynyl-/Alkenyl-) silane, lassen sich allerdings erst nach Basenzugabe (bspw. Trimethylphosphan) zu den primären Reaktionsprodukten nachweisen. Bei der basenfreien Umsetzung kommt es dagegen in den meisten Fällen zu einem quantitativen Iod-Kupferaustausch am Organylrest. Im Folgenden werden zunächst die durchgeführten Umsetzungen näher beschrieben. Im Anschluss werden die gewonnenen Einsichten in einer Synthese zusammengeführt, die die zum jetzigen Zeitpunkt möglichen Einblicke in die Mechanismen der Reaktion zusammenstellt.



## B.1. Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodarenen

## B.1.1 Reaktionen mit Monohalogenarenen



Schema 1: Reaktion ausgewählter Monohalogenarene im Verhältnis 1:2.

*Umsetzungen mit Monoiodbenzol<sup>4</sup>, 1-tert-Butyl-4-Iodbenzol und Monobrombenzol*

Wird eine Kupferhypersilanidlösung (A) mit den oben aufgeführten Monohalogenarenen im Verhältnis 2:1 umgesetzt, färbt sich die Reaktionslösung im Verlauf von hell- nach dunkelbraun. Im Laufe der Reaktion fällt ein feiner schwarzer Niederschlag aus, der nach vollständiger Reaktion durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt wird. NMR-spektroskopisch lässt sich für die Reaktionslösung ein quantitativer Iod-Kupferaustausch nachweisen (allerdings ist der entstandene Niederschlag infolge seiner Unlöslichkeit in Standardlösungsmitteln nicht näher zu bestimmen, die Bildung von Nebenprodukten also nicht auszuschließen). Nach einigen Tagen Kühlung bei T= - 45°C ist die Entstehung von feinen, farblosen Kristallen zu beobachten. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass ein Iod-Kupferaustausch am Arylrest stattgefunden hat und ein Aggregat aus dem jeweiligen Arylkupfer und einem weiteren Äquivalent des eingesetzten Kupferhypersilanids (A) entstanden ist. Der Einsatz von Monoiod- und Monobrombenzol führt zur Bildung desselben Produkts, für Monoiodbenzol in einer isolierten Ausbeute

<sup>4</sup> Diese Grundreaktion wurde erstmals in unserem Arbeitskreis von Yun Xiong durchgeführt (unpubl.).

an kristallinem Material von etwa 13% (Verbindung **1**), für Monobrombrombenzol liegt die Ausbeute etwas niedriger.

### B.1.1.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen für die Verbindungen **1** und **2**

Für Komplex **1** ( $[(\text{PhCu})(\text{CuHyp})]_2$ ) und **2** ( $[(1,4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ ) finden sich alle zu erwartenden Resonanzverschiebungen: Bei etwa 0.26 ppm zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR ein Singulett für die Protonen der Methylgruppen des Hypersilylrestes. Die Verschiebungen des Phenylrestes von **1** liegen bei 7.13 ppm für das zu erwartende Multipllett und bei 8.01 ppm für das Duplett. Die Signale des Arenringes von **2** sind bei 7.23 ppm und 8.00 ppm zu finden; die Protonen der drei Methylgruppen des *tert*-Butylrestes ergeben zusätzlich ein Singulett bei 1.18 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist für die Methylgruppen des Trimethylsilylrestes von **1** ein Signal bei 5.23 ppm zu beobachten, für Komplex **2** ist das entsprechende Signal mit 6.36 ppm ins Tieffeld verschoben. Die Signale des Arylrestes liegen für Komplex **1** bei 128.6 ppm, 132.6 ppm und 143.5 ppm und 147.3 ppm; für Komplex **2** liegen die Signale bei 125.6 ppm, 142.4 ppm, 143.4 ppm und 156 ppm. Die Verschiebungen für die *tert*-Butylgruppe liegen bei 31.15 ppm und 34.96 ppm. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR befindet sich das Resonanzsignal für die peripheren Siliziumatome der Trimethylsilylgruppe von Komplex **1** bei -9.24 ppm, bei **2** liegt dieses bei 8.64 ppm. Die Signale der zentralen Siliziumatome finden sich bei beiden Verbindungen etwa bei -145 ppm (s. Tabelle 1):

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>29</sup> Si-NMR
[(PhCu)(CuHyp)] <sub>2</sub> (1)	0.26 (SiMe <sub>3</sub> )	5.23 (SiMe <sub>3</sub> )	-9.24 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> )
	7.13 (m, Ar)	128.6 (Ar)	-144.87
	8.01 (d, Ar)	132.6 (Ar)	( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
		143.5 (Ar)	
		147.3 (Ar)	
[(1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> (2)	0.27 (SiMe <sub>3</sub> )	6.36 (SiMe <sub>3</sub> )	-8.64 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> )
	1.18 (s, <sup>t</sup> Bu)	31.15 ( <sup>t</sup> Bu)	-145.7
	7.23 (d, Ar)	34.96 ( <sup>t</sup> Bu)	( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
	8.00 (d, Ar)	125.6 (Ar)	
		142.4 (Ar)	
		143.35 (Ar)	
		156.0 (Ar)	

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 1 und 2 (Angaben in ppm).

### B.1.1.2 Strukturanalysen für [(PhCu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (1) und [(1,4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (2)

Tabelle 2: Daten zur Strukturanalyse von [(PhCu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (1).

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	903.69	Daten/Parameter	8974 / 547
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1.032
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.0396 / 0.0889
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	wR2	0.0869 / 0.1060
Metrik [Å, °]			
a	15.5415(9)	α	90
b	15.3153(9)	β	90.771(2)
c	19.1861(11)	γ	90

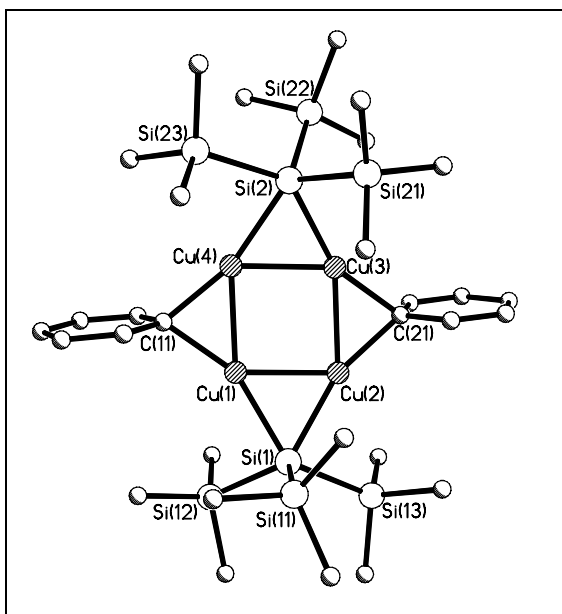


Abbildung 9: Kristallstruktur von Komplex 1.

Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Cu(1)–Cu(2) / Cu(3)–Cu(4)	2.3727(7) / 2.3792(7)
Cu(2)–Cu(3) / Cu(1)–Cu(4)	2.4255(7) / 2.4209(7)
Cu–Si	2.3415(12) bis 2.3497(12)
Cu–C	1.985(4) bis 2.005(4)
Si–Si	2.277(10) bis 2.415(11)
Cu(4)–Cu(1)–Cu(2)	94.17(2)
Cu(2)–Cu(1)–Cu(4)	93.88(2)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)	85.99(2)
Cu(3)–Cu(4)–Cu(2)	85.95(2)
Cu(4)–Cu(1)–Si(1)	150.65(4)
Si(2)–Cu(4)–C(11)	163.10(13)
C(11)–Cu(1)–Si(1)	155.06(13)
Si(1)–Cu(2)–C(21)	162.21(13)
C(21)–Cu(3)–Si(2)	155.34(12)
Cu(1)–Si(1)–Cu(2)	60.78(3)
Cu(3)–Si(2)–Cu(4)	60.85(3)
Cu(1)–C(11)–Cu(4)	74.44(15)
Cu(3)–C(21)–Cu(2)	75.10(15)

Komplex 1 (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_1/n$ ) liegt als tetramerer Neutralkomplex mit einem zentralem  $\text{Cu}_4$ -Ring und jeweils trans-ständigen Hypersilyl- und Arylsubstituenten vor, so dass benachbarte Cu-Atome von je einem der beiden Liganden verbrückt werden. Es liegt somit auch ein zyklisches achtatomiges Cu–C–Si-Grundgerüst vor. Die Verbindung ähnelt  $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$ , der ersten isolierten Alkyllkupferverbindung (1973 durch Lappert<sup>[29;30]</sup>), sowie auch dem analog strukturierten  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$ <sup>[31]</sup>. Allerdings führt der gegenüber dem Trimethylsilylmethyl- und *tert*-Butoxy-Rest enorm gesteigerte sterische Anspruch des Hypersilylliganden zu Verzerrungen des achtatomigen Grundgerüsts und lässt eine höher-symmetrische Anordnung der Liganden nicht mehr zu<sup>5</sup>.

So zeigt der zentrale Kupferring eine geringe Abweichung von einem idealen Quadrat ( $85.95^\circ$  bis  $94.17^\circ$ ), bei ansonsten quasi-planarer Anordnung. Während die zentralen Kohlenstoffatome der Substituenten im

<sup>5</sup> Das  $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]$ -Tetramer ist zum Vergleich zentrosymmetrisch.

Trimethylsilylmethyl-kupfer und Sauerstoffatome im Kupfer(I)-*tert*-Butoxid praktisch in der Kupferebene liegen, sind benachbarte Cu-Atome in Verbindung **1** durch die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppen oberhalb, durch die ipso-Kohlenstoffatome der Phenylliganden unterhalb der Cu-Ebene verbrückt (Abb. 10).

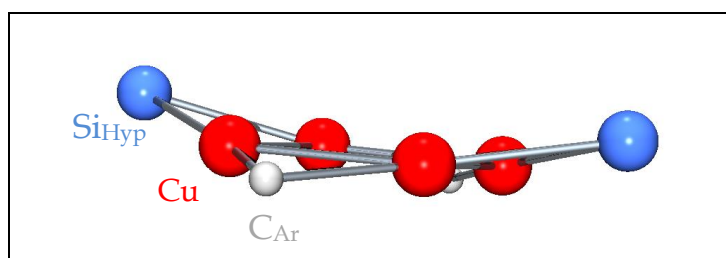


Abbildung 10: Zentrales Cu-Si-C-Strukturelement von Komplex **1**.

Dabei liegen die Kohlenstoffatome deutlich näher an der  $\text{Cu}_4$ -Ebene (0.25– 0.31 Å) als die Siliziumatome (0.46– 0.49 Å) (Abb. 11).

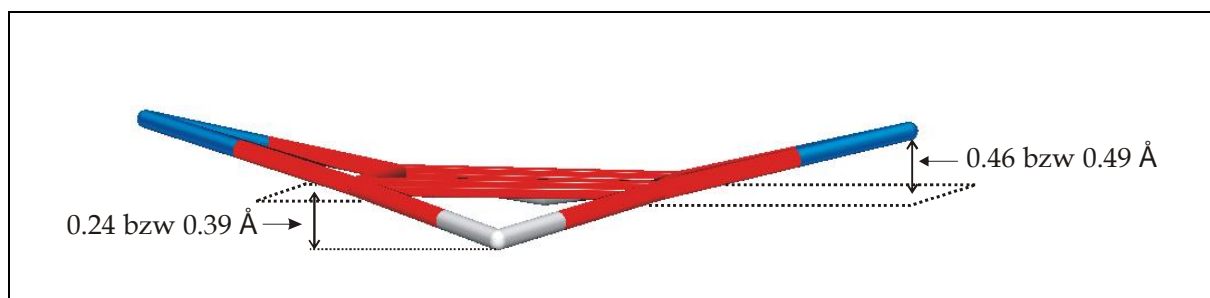


Abbildung 11: Abweichungen der Liganden von der Interpolationsebene ( $\text{Cu}_4$ -Ebene).

Diese Abwinklungen ermöglichen die Konzentration der sperrigeren Hypersilyl-Liganden auf einer Seite der Cu-Ebene (Abb. 10). Zudem sind die Phenylliganden nahezu senkrecht zur  $\text{Cu}_4$ -Ebene geneigt, ihre besten Ebenen bilden mit dem  $\text{Cu}_4$ -Gerüst Winkel von  $86.7^\circ$  bzw.  $89.2^\circ$ . Eine weitere Konsequenz der Notwendigkeit, dem sterischen Anspruch der sperrigen Hypersilylgruppen zu entsprechen, sind die gegenüber homoleptischen Aggregaten wie  $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$  leicht unterschiedlichen C-Cu-Si-Winkel (ca.  $155^\circ/163^\circ$ ), die mit entsprechend gegenläufig verzerrten Winkel im planaren Cu-Vierring korrespondieren.

Die grundsätzliche räumliche Struktur des Aggregats (und verwandter Verbindungen s.o.) resultiert aus den Bindungsverhältnissen zwischen den C-Cu-Si-Gerüstatomen. Jedes Kupferatom geht eine 3-Zentren-2-Elektronenbindung mit dem zentralen Siliziumatom eines Hypersilyl- sowie dem verbrückenden Kohlenstoffatom eines Arylsubstituenten ein. Vermutlich spielen demgegenüber Bindungen im Cu<sub>4</sub>-Ring für das Aggregat eine untergeordnete Rolle<sup>[30]</sup>. Da die Bindungorbitale in den vorliegenden elektronendefizitären Tetrel-Metall-Bindungen nicht entlang der internuklearen Cu-Cu-Achsen liegen, steht der relativ stumpfe C-Cu-Si-Bindungswinkel (s.o.) einer linearen Koordination der Kupferatome nicht entgegen. Die Cu-Cu-Atomabstände im Zentralring liegen mit 2.37–2.43 Å unter den Werten im Trimethylsilylmethylkupfer (2.42 Å) und sind somit deutlich kürzer als im tetrameren Alkoxid [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCu]<sub>4</sub> (2.65–2.72 Å)<sup>[31]</sup>, was als Folge merklicher bindender kovalenter Cu-Cu-Wechselwirkungen gedeutet werden kann. Die Cu-C-Abstände zu den verbrückenden C-Atomen der Phenylringe liegen in der Größenordnung der im Trimethylsilylmethyl-Derivat gefundenen wurden (2.00 Å), sowie entsprechenden Abständen im [C<sub>5</sub>Ph<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anion (1.99 Å)<sup>[32]</sup>; ihre Variationsbreite hält sich im Rahmen des für weitere Arylkupferverbindungen Berichteten<sup>[33]</sup>.

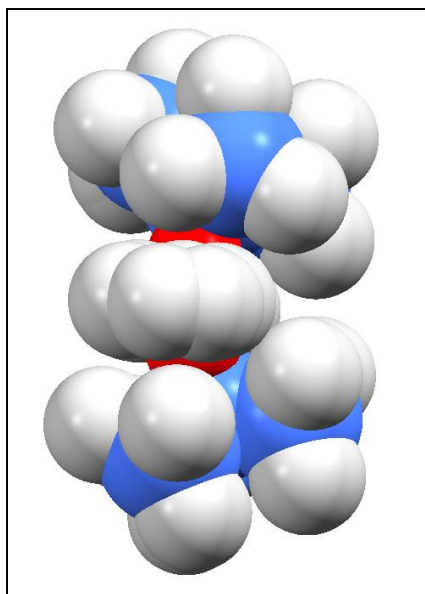


Abbildung 12: Komplex 1 (Raummodell).

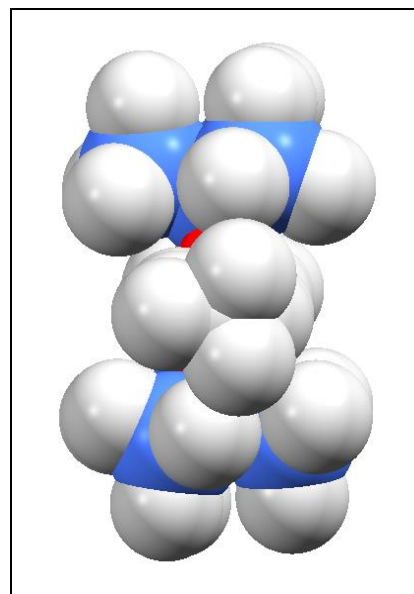
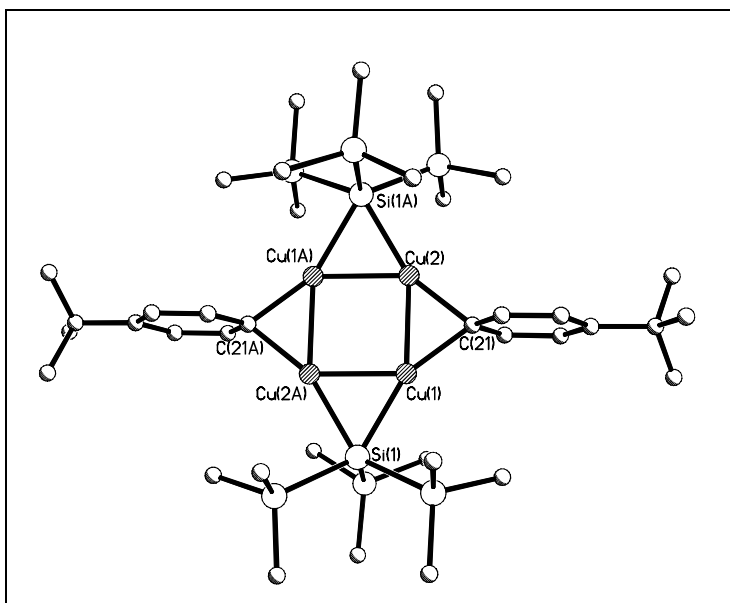


Abbildung 13: Komplex 2 (Raummodell).

Tabelle 3: Daten zur Strukturanalyse von  $[(1,4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (2).

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{Cu}_4\text{Si}_8$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1015.90	Daten/Parameter	6554 / 243
Temperatur [K]	193(2)	GOF	0.904
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.0431 / 0.0823
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0.1025 / 0.1130
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	14.5165(39)	$\alpha$	90
b	12.3376(2)	$\beta$	101.8620(10)
c	15.7038(3)	$\gamma$	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Cu(1)–Cu(2A) / Cu(1A)–Cu(2)	2.3765(5)
Cu(1)–Cu(2) / Cu(1A)–Cu(2A)	2.4415(5)
Cu–Si	2.3538(9), 2.3619(10)
Cu–C	2.001(3), 2.004(3)
Si–Si	2.3317(15) bis 2.3670(13)
Cu(1A)–Cu(2)–Cu(1)	88.456(18)
Cu(2)–Cu(1)–Cu(2A)	91.545(18)
Si(1)–Cu(1)–C(21)	156.44(9)
C(21)–Cu(2)–Si(1A)	158.46(9)
Cu(1)–Si(1)–Cu(2A)	60.52(2)
Cu(1)–C(21)–Cu(2)	75.13(10)

Abbildung 14: Kristallstruktur von Komplex 2.

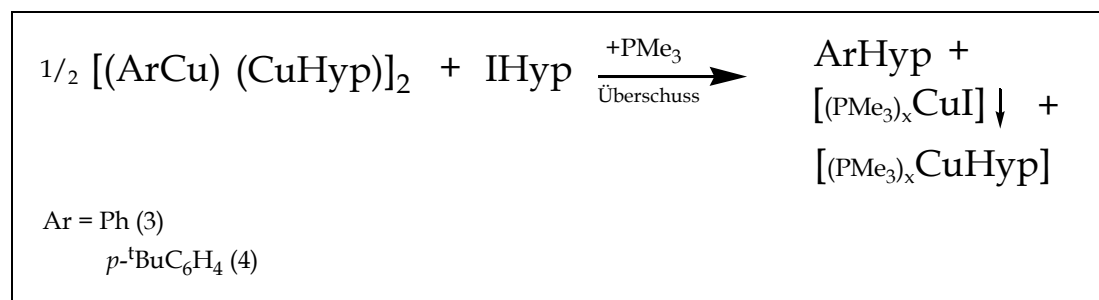
Auch Komplex **2** liegt als vierkerniger Neutralkomplex mit planarem Cu<sub>4</sub>-Gerüst und verbrückenden Aryl- und Hypersilylsubstituenten vor. Allerdings gewinnen die Arylliganden infolge para-ständiger *tert*-Butylreste an sterischem Anspruch, der sich in einer anderen, höher-zentrosymmetrischen Molekülgeometrie bemerkbar macht (vgl. Abb. 12 und 13).

Das zentrale Cu<sub>4</sub>-Ringgerüst bildet bei symmetriebedingt identischen Gegenwinkeln ein kaum verzerrtes Quadrat (88.46°/91.55°). Äquivalente Cu–Cu-, Cu–C- und Cu–Si-Bindungslängen zeigen keine signifikanten



Unterschiede zu Komplex **1**. Der Abstand der zentralen Si- und C-Atome der Substituenten von der Kupferebene ist dagegen jeweils deutlich kleiner, er hält sich für die verbrückenden C-Atome (0.042 Å) im Rahmen des beim Trimethylsilylmethyl-kupfer-Tetramers Beobachteten (0.06 Å / 0.02 Å<sup>[30]</sup>); für die zentralen Si-Atome ist er etwas größer (0.186 Å). In Komplex **2** ist zudem – entsprechend der vorliegenden Zentrosymmetrie – je einer der gegenüberliegend angeordneten Phenyl- und Hypersilyl-Liganden oberhalb, der andere unterhalb der Ringebene angeordnet, zwischen den Großliganden zeigen *t*-Butyl- und Trimethylsilylgruppen andererseits jeweils gegenüberliegende Anordnung. Die Ebenen der beiden Arylliganden sind praktisch senkrecht zur Cu<sub>4</sub>-Gerüstebene geneigt.

### B.1.1.3 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen



Schema 2: Reaktionen der Primärprodukte mit PMe<sub>3</sub>.

Gibt man nach vollständiger Reaktion des jeweiligen Monoiodarens mit Kupferhypersilanid (**A**) die weiche Lewis-Base Trimethylphosphan (oder Triphenylphosphan) in drei- bis vierfachen Überschuss hinzu, fällt ein feiner farblosen Niederschlag aus und die Lösung färbt sich deutlich heller. Der Komplex aus je zwei Einheiten Kupferhypersilanid (**A**) und Arylkupfer reagiert mit dem ebenfalls anwesendem Iod-tris(trimethylsilyl)silan (i.F. (**B**)) und der Base quantitativ zu schwerlöslichem Kupferiodid sowie zu phosphankomplexiertem Kupferhypersilanid (**A**<sub>1</sub>) und silyliertem Aren. Die

beiden Kupferverbindungen fallen hierbei als Trimethylphosphankomplexe an. Entsprechende Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR- Spektren lassen sich eindeutig zuordnen: Neben denen des Komplexes  $[\text{CuHyp}(\text{PMe}_3)_3]$  (**A<sub>1</sub>**) ( $^1\text{H} = 0.52$  ppm und  $^{29}\text{Si} = -164$  ppm und  $-7.2$  ppm) und der Base  $\text{PMe}_3$  ( $^1\text{H} = 0.93$  ppm) finden sich die Resonanzsignale der Methylprotonen der Hypersilylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $0.28$  ppm. Die erwarteten Multipletts für die Protonen des Arenrings (mit Komplex **1** als Edukt) liegen bei  $7.6$  ppm (d, 2H) und bei  $7.32$  ppm (m, 3H). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Hypersilylgruppe des Tris(trimethylsilyl)silylbenzols (i.F. Hypersilylbenzol, Verbindung **3**) liegen bei  $-76.9$  ppm für die zentralen und bei  $-13$  ppm für die peripheren Siliziumatome (die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz findet man bei  $0.26$  ppm). Das bei der Reaktion entstandene donorstabilisierte Kupfer(I)diodid wurde aus einer Umsetzung mit Triphenylphosphan in einkristalliner Form erhalten. Die Kristalle enthalten molekulare Neutralkomplexe mit drei  $\text{PPh}_3$ -Liganden. Aus einer Umsetzung mit Trimethylphosphan wurde hingegen die salzartige Verbindung  $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]\text{I}$  isoliert, die im Kristall aus solvensseparierten Ionen aufgebaut ist (s. Abb.15).

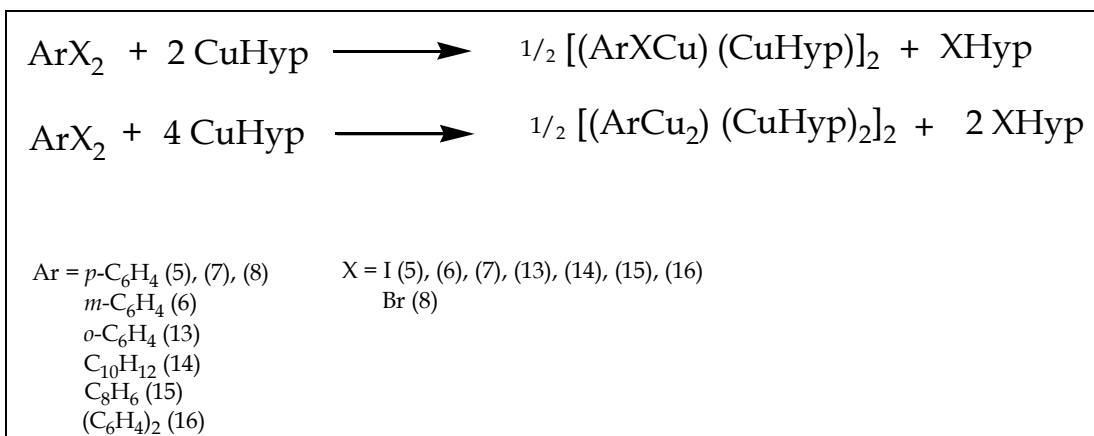


Abbildung 15: Kristallographisch bestimmte Komplexe von CuI mit Phosphanliganden.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{29}\text{Si}$ -NMR
[PhHyp] ( <b>3</b> )	0.26 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.6 (d, Ar, 2H) 7.32 (m, Ar, 3H)	1.21 (SiMe <sub>3</sub> ) 128.4 (Ar) 134.3 (Ar) 135.3 (Ar) 137.7 (Ar)	-13.0 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -76.9 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
[1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Hyp] ( <b>4</b> )	0.31 (SiMe <sub>3</sub> ) 1.25 (s, <sup>t</sup> Bu) 7.52 (d, Ar) 7.60 (d (Ar))	5.63 (SiMe <sub>3</sub> ) 30.83 ( <sup>t</sup> Bu) 125.15 (Ar) 127.78 (Ar) 136.42 (Ar) 136.89 (Ar) * <sup>7</sup>	-13.72 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -78.79 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 4: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 3 und 4 (Angaben in ppm).

## B.1.2 Reaktionen mit Diiodarenen



Schema 3: Reaktionschema ausgewählter Diiodarene bei Umsetzung mit CuHyp (A) im Verhältnis 1:2 und 1:4.

### B.1.2.1 Umsetzungen mit 1,4-Diiodobenzol , 1,3-Diiodobenzol und 1,4-Dibromobenzol

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob der oben beobachtete Halogen/Kupferaustausch auf mehrfach halogenierte Substrate übertragbar ist und ob ein sukzessiver Austausch möglich ist.

Bei der Reaktion von **A** mit 1,4- oder 1,3-Diiodobenzol im Verhältnis 4:1 oder 2:1 färbt sich im Reaktionsverlauf die anfangs klare, hellbraune Lösung zunehmend dunkler (rot-braun) und ein fast schwarzer Niederschlag fällt aus. Nach Zentrifugieren und Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und bei T= -60°C gelagert. Nach mehreren Tagen fallen beim Reaktionsgemisch aus der Umsetzung mit 1,3-Diiodobenzol im Verhältnis 4:1 kleine, farblose Kristalle aus (Komplex **6**;  $\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ ), die infolge von Fehlordnungen röntgendiffraktometrisch allerdings nicht vollständig strukturell charakterisiert werden können. Versuche, die Substanz aus Benzol

umzukristallisieren sind nicht erfolgreich, da die erforderliche Lagerung bei etwa 0° zur Zersetzung des Produktes führt. Bei der Umsetzung mit 1,4-Diiodobenzol wird der in Pentan aufgenommene Rückstand zur Entfernung des Iodhypersilylsilans (**B**) mehrmals mit kleinen Mengen Pentan gewaschen. Nach einigen Tagen fallen Kristalle aus der Waschlösung aus, die röntgendiffraktometrisch bestimmbar sind (Komplex **5**:  $\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ )<sub>5</sub>). Auch aus der Umsetzung mit 1,4-Diiodo- und 1,3-Dibromobenzol im Verhältnis 2:1 konnten Kristalle isoliert werden<sup>6</sup>. Die Produkte wurden röntgendiffraktometrisch als einfach hypersilylsubstituierte Monohalogenarene ( $[(\text{XC}_6\text{H}_4\text{Cu})_2(\text{CuHyp})_2]$  X= I (**7**), Br (**8**)) bestimmt.

Die Komplexe **7** und **8** ließen sich aus Umsetzungen im Verhältnis 2:1, Komplex **5** aus dem Umsetzungsverhältnis 4:1 gewinnen; NMR-spektroskopisch sind jedoch Hinweise auf die Entstehung sowohl einfach als auch doppelt substituierter Produkte für beide Umsetzungsverhältnisse zu finden.

#### B.1.2.1.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen für die Verbindungen 5 bis 7

Zwar gelingt es, Kristalle aus der Umsetzung mit 1,3-Diiodobenzol von der Lösung zu trennen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen, eine vollständige Zuordnung ist jedoch aufgrund der Vielzahl der Signale nicht möglich. Vermutlich liegt hier eine Oligomermischung vor, welche nicht restlos in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> löslich ist. Man findet für Komplex **6** im <sup>1</sup>H-NMR ein Signal bei 0.48 ppm, für die Protonen der Methylgruppen des Trimethylsilylrestes, und ein breites Signal bei 8.09 ppm für die Protonen des Arylrestes. Im

---

<sup>6</sup> In unserem Arbeitskreis erstmalig von Yun Xiong ermittelt.

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR beobachtet man bei  $-9.33$  ppm das Signal der zentralen und bei  $-150.6$  ppm das der peripheren Siliziumatome.

Von Verbindung **5** lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zuverlässig nur die Verschiebungen der Methylprotonen des Hypersilylrestes bei  $0.39$  ppm zuordnen, im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR zeigen sich bei  $148.7$  ppm die Signale der zentralen, und bei  $9.67$  ppm die Signale der peripheren Siliziumatome. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen des Iodsilans (**B**) bei  $0.26$  ppm (die dazugehörigen Signale der Siliziumatome liegen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum bei  $-58.3$  ppm und  $-14.6$  ppm) noch eine Vielzahl an Signalen u.a im aromatischen Bereich, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen. Auch hier ist anzunehmen, dass mehrere Produkte in einer Oligomermischung vorliegen. Sowohl Produkte der Umsetzungen im Verhältnis 2:1 als auch 4:1 zeigen Verschiebungen in ähnlichen Bereichen.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{29}\text{Si}$ -NMR
$\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_5$ ( <b>5</b> )	0.48 (SiMe <sub>3</sub> ) 8.09 (Ar) * <sup>7</sup>	* <sup>7</sup>	$-9.33$ (SiMe <sub>3</sub> ) $-150.6$ (SiSiMe <sub>3</sub> )
$\{\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_3$ ( <b>6</b> )	0.39 (SiMe <sub>3</sub> ) * <sup>7</sup>		$-9.67$ (SiMe <sub>3</sub> ) $-148.7$ (SiSiMe <sub>3</sub> )
$[(1,4\text{-IC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ ( <b>7</b> )	0.28 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.49 (d, Ar) 7.57 (m, Ar)	5.14 (SiMe <sub>3</sub> ) 130.2 (Ar) 135.3 (Ar) 141.0 (Ar) 148.6 (Ar)	$-8.60$ (SiMe <sub>3</sub> ) $-143.5$ (SiSiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 5: NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 5 bis 7 (Angaben in ppm).

<sup>7</sup> Probe erlaubt keine vollständige Bestimmung aller Signalintensitäten.

B.1.2.1.2 Strukturanalysen für  $\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}$  (5),  
 $\{\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_3$  (6),  
 $[(1,4\text{-IC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (7) und  
 $[(1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (8)

*Ergebnisse aus Umsetzungen 4:1 [CuHyp: ArX<sub>2</sub>]:*

Tabelle 6: Daten zur Strukturanalyse von  $\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_5$  (5).

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>	Formeleinheiten	20
Molmasse [g/mol]	825.58	Daten/Parameter	5288 / 530
Temperatur [K]	296(2)	GOF	1.238
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.1011 / 0.1791
Raumgruppe	C2/m	wR2	0.2457 / 0.2681
Metrik [Å, °]			
a	36.768(2)	α	90
b	25.2799(18)	β	110.616(4)
c	29.8763(16)	γ	90

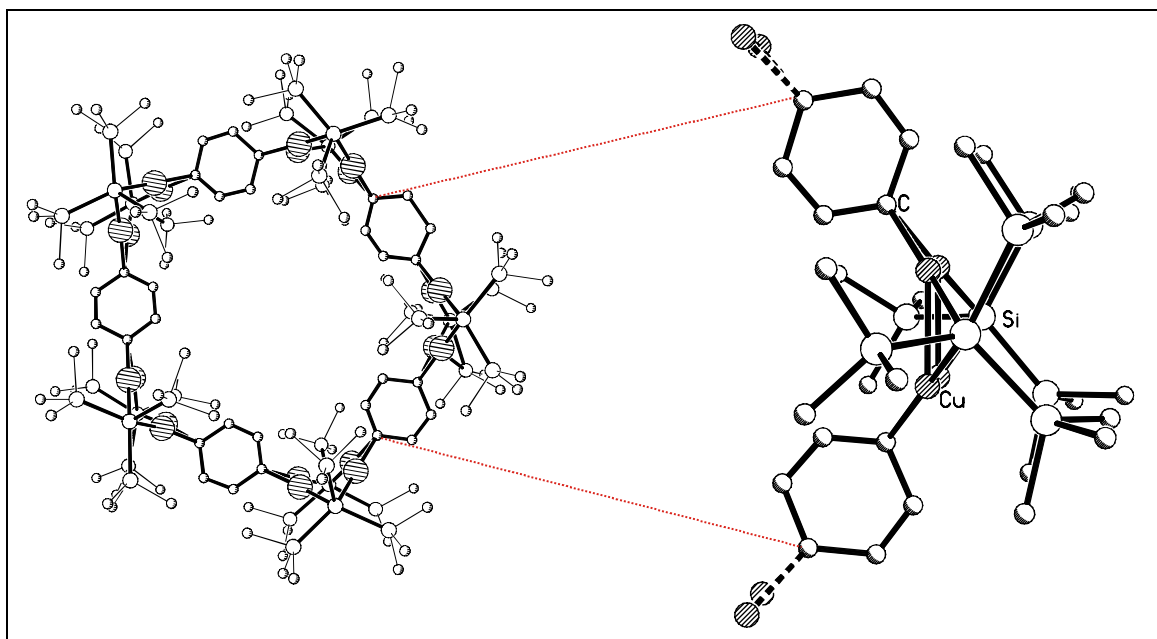


Abbildung 16: Kristallstruktur von 5 - Pentamere Superstruktur und Grundeinheit.

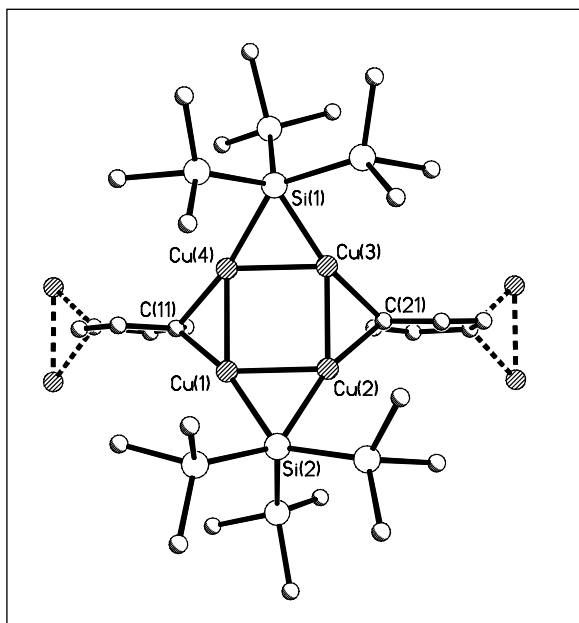


Abbildung 17: Grundeinheit der Kristallstruktur von  $\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (5)

Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Cu(1)–Cu(4) / Cu(2)–Cu(3)	2.439(5) / 2.429(5)
Cu(1)–Cu(2) / Cu(3)–Cu(4)	2.363(6) / 2.365(6)
Cu–Si	2.318(10) bis 2.339(11)
Cu–C	2.01(2) bis 2.08(2)
Si–Si	2.300(12) bis 2.355(10)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)	90.95(18)
Cu(2)–Cu(3)–Cu(4)	89.29(19)
Cu(3)–Cu(4)–Cu(1)	90.67(18)
Cu(4)–Cu(1)–Cu(2)	89.09(19)
Cu(4)–Si(1)–Cu(3)	61.1(3)
Cu(3)–C(21)–Cu(2)	72.6(8)
Cu(2)–Si(2)–Cu(1)	60.7(3)
Cu(1)–C(11)–Cu(4)	73.3(8)
Cu(3)–C(21)–Cu(2)	72.6(8)
Si(1)–Cu(4)–C(11)	167.6(8)
C(11)–Cu(1)–Si(2)	163.6(8)
Si(2)–Cu(2)–C(21)	164.2(8)
C(21)–Cu(3)–Si(1)	165.6(8)

Die Grundeinheit von Komplex **5** (monokliner Kristall, Raumgruppe  $C2/m$ ) liegt wie die vorausgehend beschriebenen als vierkerniger Neutralkomplex mit ebenem  $\text{Cu}_4$ -Grundgerüst und je zwei verbrückenden trans-ständigen Hypersilyl- und  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Substituenten vor. Da darin zwei Äquivalente des Edukts **A** mit zwei Äquivalenten des entstandenen Arylkupfers komplexiert sind, das zweite Edukt 1,4-Diiodophenyl aber über zwei per Iod-Kupfer-Austausch besetzbare Substitutionsstellen verfügt, sind die Arylgruppen in der Lage, eine weitere Verbrückung mit einem zweiten  $\text{Cu}_4$ -Ring einzugehen. Es ergibt sich eine ringförmige pentamere Superstruktur aus fünf  $\text{Cu}_4$ -Gerüsteinheiten mit einem Durchmesser von ca. 23 Å, von denen je zwei durch einen gemeinsamen der insgesamt fünf  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Substituenten verbunden sind. In den Grundeinheiten (Abb. 17) liegen vergleichbare Bindungsverhältnisse wie in den Verbindungen **1** und **2** vor, d.h. oberhalb der Ebene der Ring-Superstruktur sind benachbarte Kupferatome von einem der insgesamt zehn Hypersilyl-Substituenten verbrückt. Die



pentamere Struktur macht eine starke Abwinklung der Aryleinheit unterhalb der  $\text{Cu}_4$ -Ebene nötig, infolge derer die Hypersilyl-Liganden relativ symmetrisch oberhalb derselben angeordnet sind. Aufgrund ihres sterischen Anspruches sind je zwei der enthaltenen Trimethylsilylgruppen vom Ringzentrum weg, die dritte zum Ringzentrum hin ausgerichtet (Abb. 18, vgl. auch die weit geringere Abwinklung der Komplexe **1** und **2** in Abb. 12 und 13).

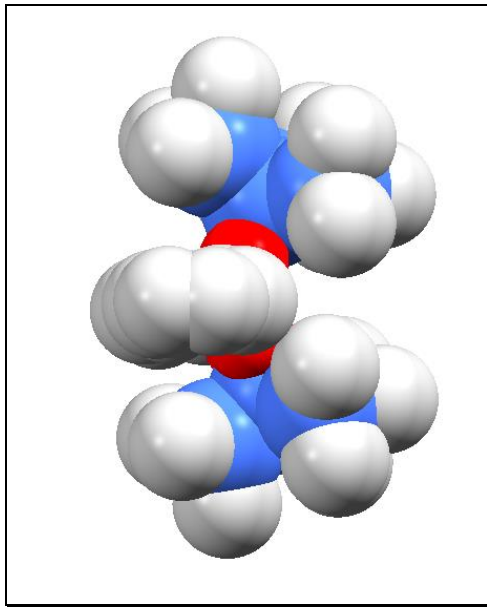


Abbildung 18: Grundeinheit von **5** (Raummodell).

Das quasi-planare  $\text{Cu}_4$ -Gerüst (Abweichungen von der besten Ebene bei 0.0021–0.0052 Å) weicht in noch geringerem Maße vom idealen Quadrat ab als in Komplex **2** (89.1°–91.0°), die Bindungslängen entsprechen denen in Komplex **1** (2.36–2.44 Å). Dasselbe gilt für die Cu–C sowie Cu–Si-Abstände (2.32–2.34 Å).

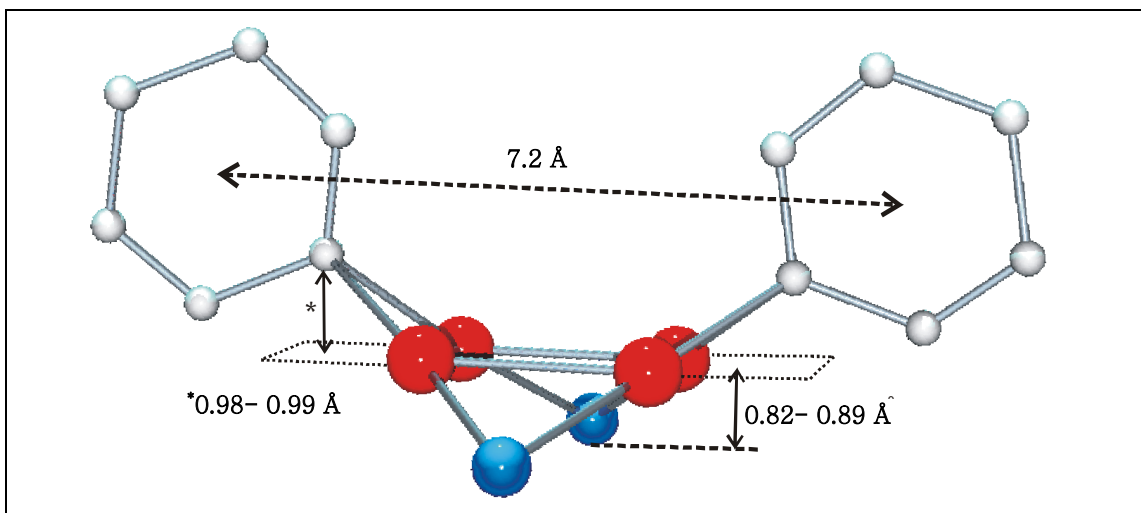


Abbildung 19: Grundeinheit von Komplex 5.

Die verbrückungsbedingte Abwinklung der Arylgruppen geht mit größeren (und zwischen den Substituenten unterschiedlichen) Abständen der Kohlenstoffatome von der besten Ebene einher. Während sie sich in Komplex 1 bei 0.014-0.017 Å halten, liegen die Abweichungen hier zwischen 0.028 und 0.062 Å (C(11)-(16)), bzw. 0.028 und 0.054 Å (C(21)-(26)). Die besten Ebenen der Aren-C-Atome schließen ihrerseits einen Winkel von etwa  $4.5^\circ$  ein. Zwischen den Mittelpunkten der aromatischen Substituenten besteht ein Abstand von 7.2 Å. Die von ihren Zentralatomen und den verbrückten Kupfer-Gerüstatomen aufgespannte Ebene ist deutlich gegenüber der  $\text{Cu}_4$ -Ebene abgewinkelt ( $36.5^\circ$ - $37.5^\circ$ ). Der Abstand der *ipso*-Kohlenstoffatome von dieser Ebene ist mit ca. 1,0 Å zudem größer als der der zentralen Siliziumatome in den Hypersilyl-Substituenten mit 0.82-0.90 Å (s. Abb. 19).

Die  $\text{Cu}_4$ -Ebenen der Grundeinheiten innerhalb Superstruktur bilden jeweils zwei Winkel von  $75.8^\circ$  und  $71.3^\circ$ , sowie einen Winkel von  $66.0^\circ$  aus (vgl. Abb. 20).

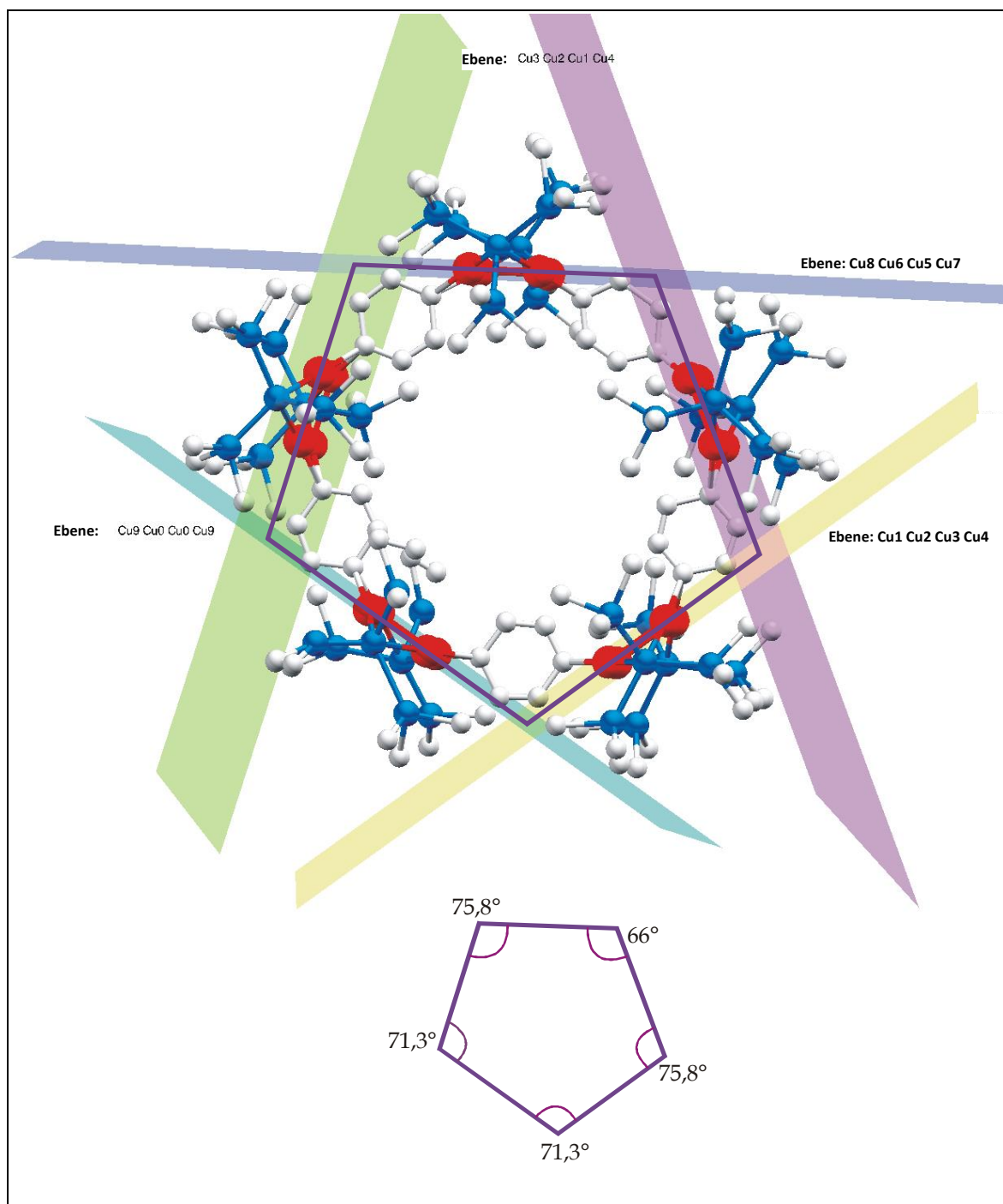
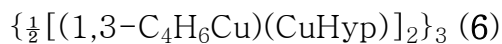


Abbildung 20: Cu<sub>4</sub>-Gerüstebenen und Winkel des Pentamers (5).



Da die Struktur der Substanz nicht hinreichend kristallographisch bestimmt werden kann, sind definitive Aussagen über Aufbau und Bindungssituationen nicht eindeutig möglich. Auf der Grundlage der gewonnenen Daten ist auf die Bildung eines Trimers zu schließen, ähnlich des Pentameren mit *para*-Diiodobenzol als Ausgangssubstanz (s. Abb.21).

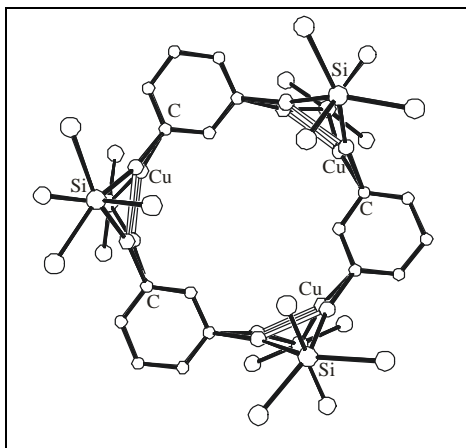
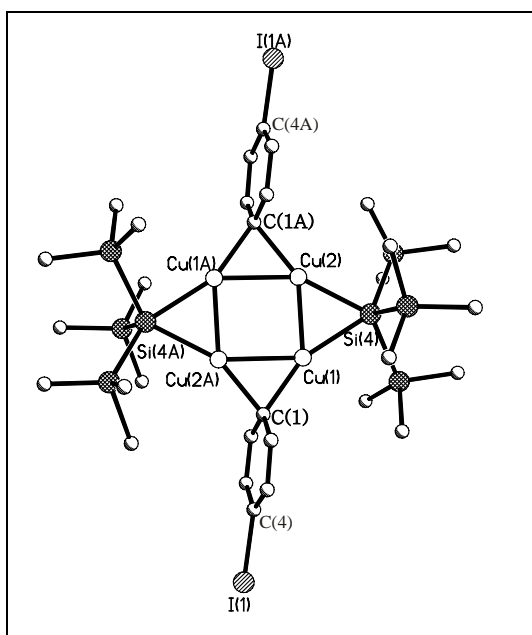


Abbildung 21: Hypothetisch erschlossene Trimerstruktur von 6.

### Ergebnisse aus Umsetzungen 2:1 [CuHyp: ArX<sub>2</sub>]

Tabelle 7 : Daten zur Strukturanalyse [(1,4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (7).

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	Formeleinheiten	1
Molmasse [g/mol]	1155.49	Daten/Parameter	5452 / 282
Temperatur [K]	293(2)	GOF	1.134
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0.0707/ 0.1187
Raumgruppe	Pbca	wR2	0.1361 / 0.1588
Metrik [Å, °]			
a	15.3202(8)	α	90
b	14.7138(7)	β	90
c	24.6593(11)	γ	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å, °]	
I-C	2.122(9)
Cu(1)-Cu(2A) / Cu(1A)-Cu(2)	2.4809(15)
Cu(1)-Cu(2) / Cu(1A)-Cu(2A)	2.3809(15)
Cu-Si	2.372(3), 2.388(3)
Cu-C	2.032(10), 2.066(10)
Si-Si	2.369(4) bis 2.391(4)
Cu(1A)-Cu(2)-Cu(1)	91.54(5)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(2A)	88.46(5)
C(1)-Cu(1)-Si(4)	157.7(3)
Si(4)-Cu(2)-C(1A)	156.1(3)
Cu(1)-Si(4)-Cu(2)	60.04(7)
Cu(2A)-C(1)-Cu(1)	74.5(3)

Abbildung 22: Kristallstruktur von Komplex 7.

Tabelle 8: Daten zur Strukturanalyse  $[(1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (8).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{Cu}_4\text{Si}_8$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1061.59	Daten/Parameter	5380 / 263
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1.097
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0.0665 / 0.0703
Raumgruppe	Pbca	wR2	0.1980 / 0.20120
Metrik [Å, °]			
a	24.379(3)	$\alpha$	90
b	15.1278(16)	$\beta$	90
c	14.5340(9)	$\gamma$	90

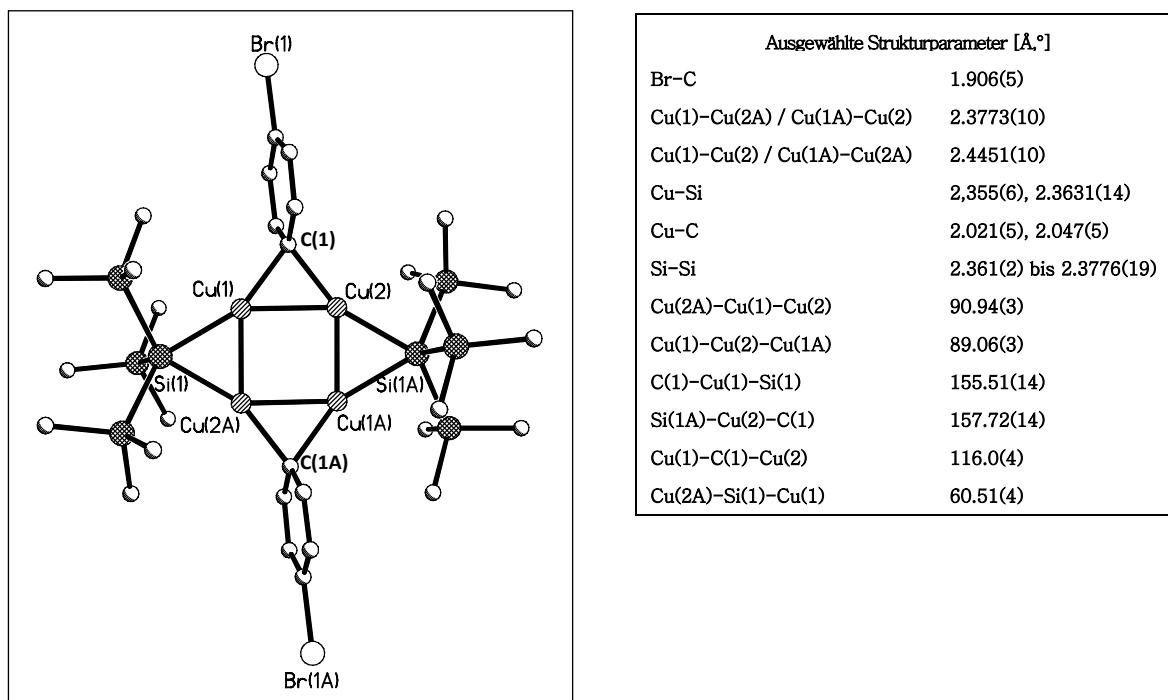


Abbildung 23: Kristallstruktur von Komplex 8.

Die Komplexe **7** und **8** ließen sich wiederum als tetramere Neutralkomplexe mit planarem  $\text{Cu}_4$ -Grundgerüst und je zwei verbrückenden, *trans*-ständigen Hypersilyl- bzw. Arylliganden isolieren. Letztere sind in *para*-Stellung einfach iod-, bzw. bromsubstituiert. Sie sind insofern Komplex **2** strukturell ähnlich, als wiederum der sterische Anspruch der Arylsubstituenten durch eine Substitution in *para*-Stellung erhöht ist und sich dieser Umstand in der Kristallstruktur gegenüber Komplex **1** bemerkbar macht (vgl. Komplex **8** in Abb. 24 mit Komplex **2** in Abb. 13).

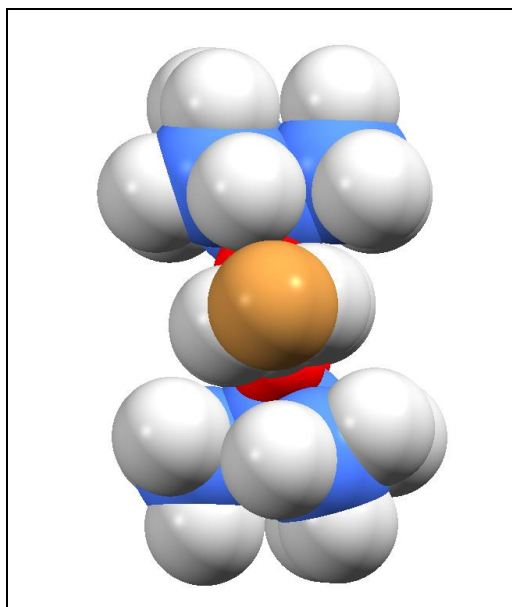


Abbildung 24: Komplex 8 (Raummodell).

So sind (wie in Komplex **2**, aber im Gegensatz zu Komplex **1**) je eine der Hypersilyl- und Arylgruppen ober-, die andere unterhalb der  $\text{Cu}_4$ -Ebene angeordnet. Dabei ist die Abweichung der zentralen Siliziumatome von der Cu-Gerüstebene bei Komplex **8** größer als bei Komplex **7** (0.22 / 0.20 Å). Abstände und Winkel im  $\text{Cu}_4$ -Grundgerüst liegen in der Größenordnung von Komplex **2** (**7**: 2.38–2.48 Å / 88.5°–91.5°; **8**: 2.38–2.45 Å / 89.1°–90.9 °). Dasselbe gilt für die Cu-C- und Cu-Si-Abstände (**7**: 2.03 Å / 2.37–2.38 Å; **8**: 2.05 Å / 2.36 Å). Aufgrund ihres sterischen Anspruches sind die Trimethylsilylgruppen der beiden Hypersilylsubstituenten unterschiedlich bezüglich der Cu-Ebene verteilt: Relativ ober- bzw. unterhalb der Ebene stehen zwei der Gruppen des einen Substituenten je einer Gruppe des anderen gegenüber. Dies führt zu einer dreifachen Abwinklung der Arylgruppen gegen die  $\text{Cu}_4$ -Gerüstebene in höherem Maße als bei Komplex **2**: Zum einen ist die beste Ebene der Aryl-C-Atome in Richtung des einzelnen Trimethylsilylsubstituenten gegen die Gerüstebene geneigt (**7**: 82.9°; **8**: 84.25°; vgl. **2**: 88.0°). Beide Arylliganden liegen infolge einer zusätzlichen  $\gamma$ - Abwinklung in parallelen Ebenen (Abb. 25).

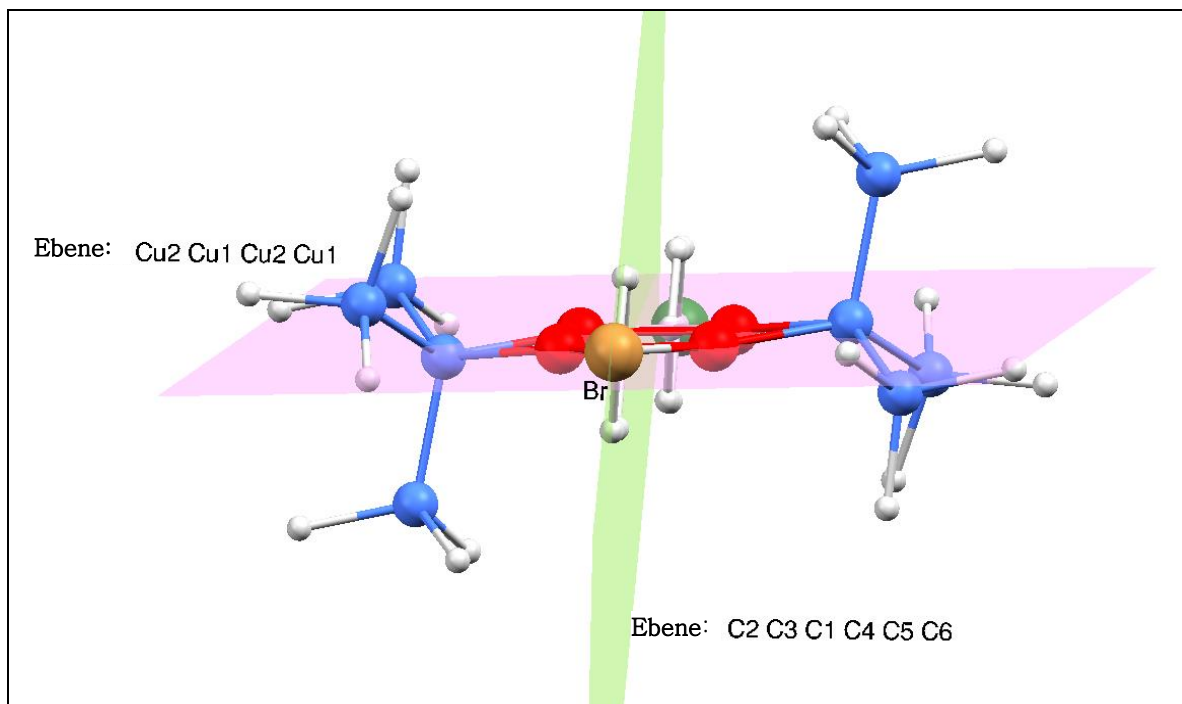
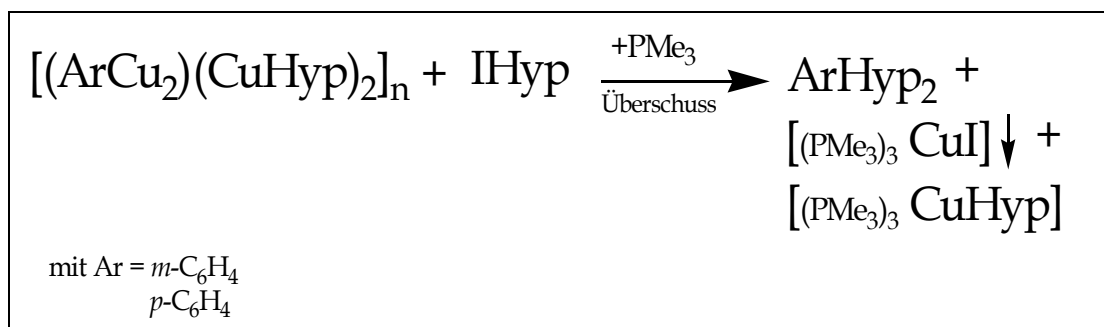


Abbildung 25 : Cu- und Ar-Ebenen von  $[(1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$  (**8**).

Schließlich liegen die *para*-ständigen Halogen- wie die verbrückenden  $\text{C}_{\text{Ar}}$ -Atome nicht in der  $\text{Cu}_4$ -Ebene, sondern sind ober- bzw. unterhalb angeordnet, um dem erhöhten sterischen Anspruch der beiden Trimethylsilylgruppen Rechnung zu tragen, dabei zeigen die Bromatome in Komplex **8** mit  $0.58 \text{ \AA}$  deutlich größere Abweichungen als die Iodatome in Komplex **7** mit  $0.27 \text{ \AA}$  (vgl.  $0.24 \text{ \AA}$  für das Zentralatom des  $\text{tBu}$ -Restes in **2**).



## B.1.2.1.3 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen



Schema 4: Reaktion der Primärprodukte mit weichen Basen.

Gibt man zur Lösung der Reaktion aus 1,4- oder 1,3-Diiodobenzol und Kupferhypersilanid (A) Trimethylphosphan (hier im dreifachen, bzw. sechsfachen Überschuss) hinzu, ist eine deutliche Trübung zu beobachten; ein sehr feiner farbloser Niederschlag fällt aus. Nach Lagerung über Nacht bei  $T = -60^\circ\text{C}$  fallen farblose Kristalle aus. Diejenigen aus der Umsetzung mit 1,4-Diiodobenzol können zwar infolge zahlreicher Fehlorderungen röntgendiffraktometrisch nicht vermessen, aber NMR-spektroskopisch als Paradihypersilylbenzol [1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (9) identifiziert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt für diese Substanz das Singulettsignal der aromatischen Protonen bei 7.7 ppm sowie das Singulett für die Methylgruppen des Hypersilylrestes bei 0.21 ppm; die zur Hypersilylgruppe gehörigen Siliziumsignale findet man bei -75.82 und -12.5 ppm. Die Kristalle aus der Umsetzung mit den Primärprodukten des *meta*-substituierten Derivats lassen sich dagegen auch röntgendiffraktometrisch bestimmen und als Metadihypersilylbenzol [1,3-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (10) identifizieren. Ihre Resonanzsignale liegen in ähnlichen Bereichen wie beim Paraprodukt (s. Tabelle 9).

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
[1,4-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] (9)	0.21 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.7 (s, Ar)	* <sup>7</sup>	-12.5 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -75.8 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
[1,3-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] (10)	0.32 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.8 (s, Ar, 1H) 7.6 (m, Ar, 3H)	1.12 (SiMe <sub>3</sub> ) 14.15 (Ar) 14.73 (Ar) 22.28 (Ar) 34.02 (Ar)	-13.24 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -76.95 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 9: NMR-spektroskopische Daten von Verbindungen 9 und 10 (Angaben in ppm).

Tabelle 10: Daten zur Strukturanalyse [1,3-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (10).

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Si <sub>8</sub>	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	571.42	Daten/Parameter	10735 / 290
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0.962
Kristallsystem	Triklin	R1	0.0445 / 0.0963
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0.0576 / 0.0658
Metrik [Å, °]			
a	9.2609(15)	a	64.395(5)
b	14.484(2)	$\beta$	83.474(5)
c	16.120(3)	$\gamma$	75.695(5)

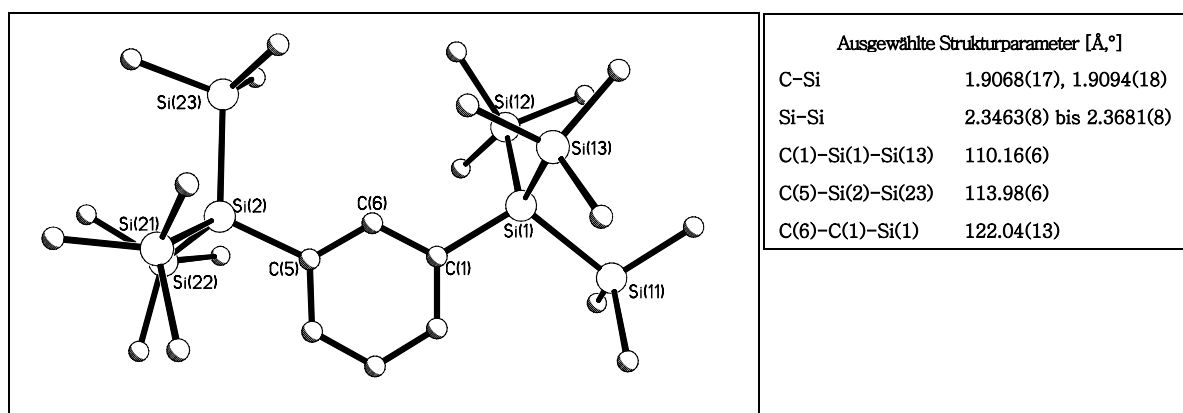
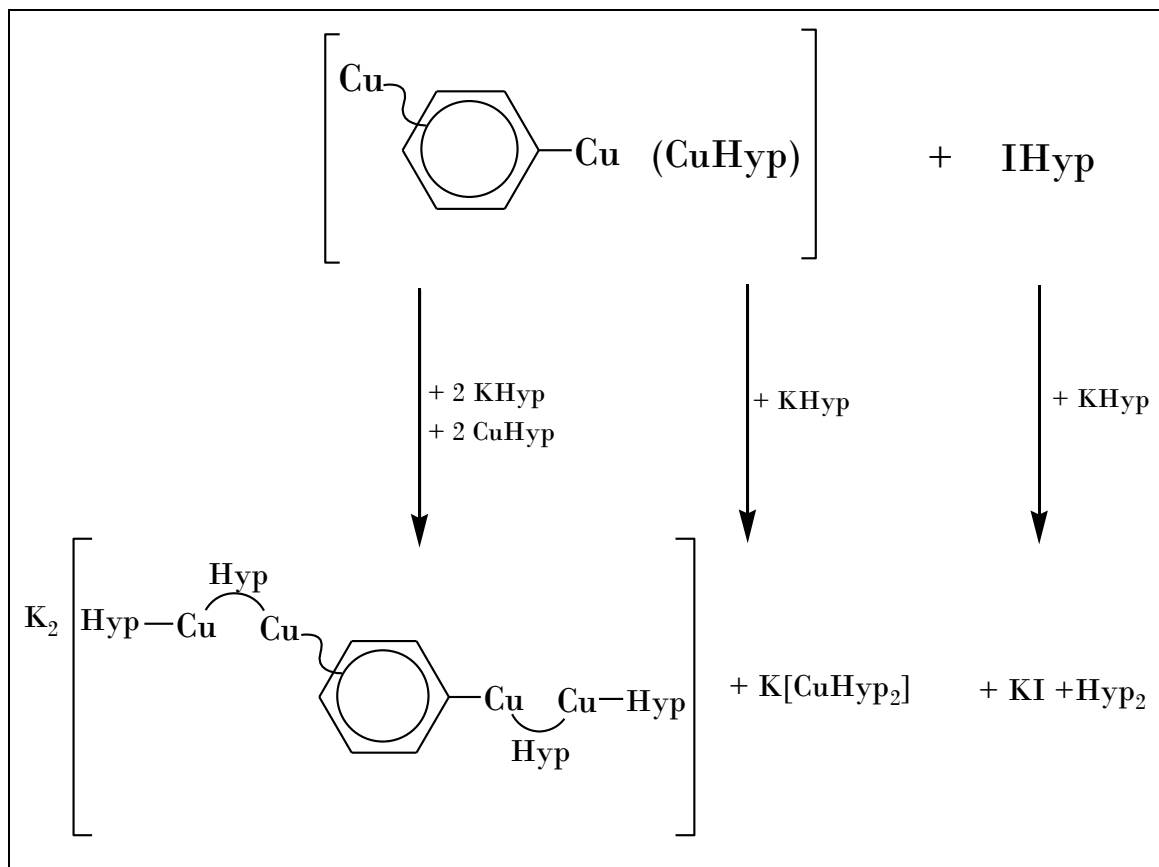


Abbildung 26: Kristallstruktur von Verbindung 10.

In Verbindung **10** (triklines Kristallsystem, Raumgruppe P-1) liegen *meta*-ständig zweifach hypersilylsubstituierte C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ringe vor. Die C-Si-Abstände zeigen mit 1.90 Å keinerlei Besonderheiten. Um dem sterischen Anspruch der Hypersilylsubstituenten gerecht zu werden, sind die sie bildenden Trimethylsilylgruppen jeweils gegenläufig am Arenring substituiert; aus demselben Grunde liegen die zentralen Siliziumatome leicht unter- bzw. oberhalb (0.015 / 0.038 Å) der Phenylebene, deren Kohlenstoffatome je eine nur minimale Ebenenabweichung (max. 0.007 Å) zeigen.

#### B.1.2.1.4 Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid (C)



Schema 5: Prognostizierter Reaktionsverlauf von  $\left\{ \frac{1}{2} [(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2 \right\}_x$  (5 und 6) und IHyp (B) mit KHyp (C).

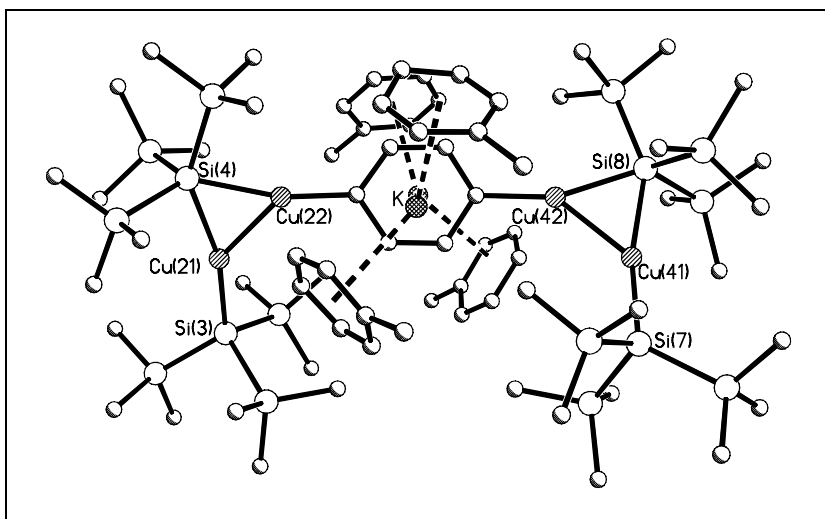
Zur genaueren Analyse der Produkte aus der Reaktion von *para*-, bzw. *meta*-Diodobenzol und Kupferhypersilanid (**A**) werden diese mit Kaliumhypersilanid (**C**) (vier Äquivalente) zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Umsetzung der Edukte zu **5** und **6** wird dazu das in Toluol gelöste Kaliumhypersilanid (**C**) der Reaktionslösung zugesetzt und nach Entfernung des Kühlbades zunächst zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist die Bildung eines feinen, farblosen Niederschlags zu beobachten, die Lösung färbt sich dunkler. Auch nach weiteren sechs Stunden Rühren sind NMR-spektroskopisch noch Signale des eingesetzten Komplexes sowie Iodsilan (**B**) zu sehen. Bei der Reaktion mit dem *para*-substituierten Derivat **5** wird ein (stark pyrophorer) Feststoff von der Reaktionslösung durch Zentrifugieren abgetrennt. Es ist zu erwarten, dass der Zusatz eines starken Donors zur Bildung oben aufgeführter Produkte führt (s. Schema 5). So finden sich die Signale des vornehmlich im Niederschlag enthaltenen Paracuprates –  $K_2[C_6H_4Cu_4Hyp_4]$  (**11**) – im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei 7.51 ppm (s) für die aromatischen Protonen, sowie bei 0.60 ppm für die Protonen der Methylgruppen der Hypersilylreste (s. Abb. 26); die dazugehörigen Signale der Siliziumatome liegen im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum bei -142.5 ppm und bei -8.06 ppm. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der abgetrennten Lösung enthält daneben noch Signale des ursprünglichen Komplexes und des Iodsilans (**B**) sowie Resonanzsignale des Kaliumbis[tris(trimethylsilyl)silyl]cuprats (i.F. Kaliumdihypersilylcuprat –  $K[CuHyp_2]$  – (**D**)), was zeigt, dass auch eine Weiterreaktion von Cuprat **11** stattgefunden hat. Bei  $T = -60^\circ C$  gelingt die Kristallisation von Cuprat **11**. Auch bei der Umsetzung mit dem *meta*-substituierten Derivat können nach einiger Zeit Kristalle isoliert und strukturell bestimmt werden (**12**).

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
[K <sub>2</sub> (1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )] (11)	0.38 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.6 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.51 (m, Ar)	-8.06 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -142.5 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> ) -8.0 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -150.0 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
[K <sub>2</sub> (1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )] (12)	0.58 (SiMe <sub>3</sub> ) 7.32 (d, Ar) 7.53 (t, Ar) 8.1 (s, Ar) 0.50 (SiMe <sub>3</sub> )	-7.39( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -142.4( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> ) -7.62 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -141.9 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 11: NMR-spektroskopische Daten der Cuprate 11 und 12 (Angaben in ppm).

Tabelle 12: Daten zur Strukturanalyse von [K<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)] (11).

Summenformel	C <sub>91</sub> H <sub>167</sub> Cu <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>	Formeleinheiten	6
Molmasse [g/mol]	2043.38	Daten/Parameter	84020 / 3072
Temperatur [K]	193(2) K	GOF	0.720
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.0594 / 0.2612
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	wR2	0.0952 / 0.1327
Metrik [Å, °]			
a	22.0070(14)	α	90
b	25.0685(15)	β	108.656(3)
c	34.621(2)	γ	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Si(4)–Cu(22) / Si(8)–Cu(42)	2.369(2) / 2.369(2)
Si(4)–Cu(21) / Si(8)–Cu(41)	2.381(3) / 2.378(3)
Si(3)–Cu(21) / Si(7)–Cu(41)	2.299(3) / 2.289(3)
Cu(21)–Cu(22) / Cu(41)–Cu(42)	2.4411(14) / 1.972(7)
Cu–C	1.894(8) und 1.972(7)
Si–Si	2.306(4) bis 2.384(5)
Cu(21)–Cu(22)–Si(4)	59.3
Si(4)–Cu(21)–Cu(22)	61.8
C(012)–Cu(22)–Si(4)	165.6

Abbildung 27: Kristallstruktur von Cuprat 11.

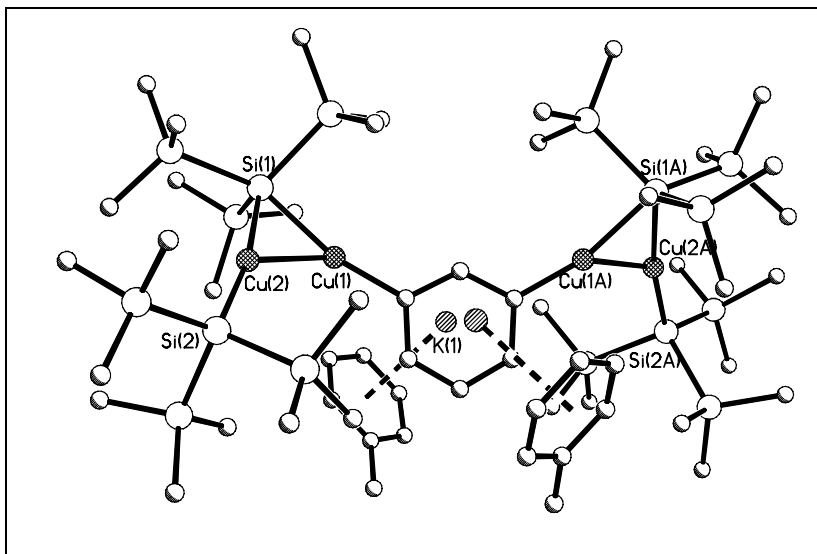
Cuprat 11 (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $I2/a$ ) liegt als symmetrisches, zweifach negatives Komplexanion vor mit zentralen  $C_6H_4$ -Ring, dessen Ladung oberhalb und unterhalb des Rings durch zwei Kaliumgegenionen ausgeglichen wird<sup>8</sup>. Das zentrale Strukturelement ist *para*-ständig über eine Cu–C-Bindung mit zwei symmetrisch gebauten  $Cu_2Si$ -Dreiringgruppen substituiert, die als  $Cu_2$ -Hyp<sub>2</sub>-Fragmente verstanden werden können. Das zweite Kupferatom trägt je eine Hypersilylgruppe, das Siliziumatom drei Trimethylsilylgruppen. In Analogie zu den bereits beschriebenen Verbindungen ist allerdings von einer 3-Zentren-2-Elektronenbindung im  $Cu_2Si$ -Dreiring auszugehen und somit von

<sup>8</sup> An diese koordiniert sind je zwei Äquivalente des Lösungsmittels Toluol, die aufgrund der  $\pi$ -Elektronendichte in den Benzolringen in Wechselwirkung mit den Kationen stehen.

einem geringeren Beitrag der Cu-Cu-Wechselwirkung. Der Substituent könnte somit auch als hypersilylverbrückter Cu<sub>2</sub>-Halbring beschrieben werden. Sowohl die Cu-Cu-, als auch die Cu-C-Abstände liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Komplex **1** (2.44 Å / 1.9–2.0 Å), und stützen den Befund. Die Ebenen der Cu<sub>2</sub>Si-Gerüste bilden mit der besten Ebene am zentralen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ring jeweils einen Winkel von 24.4°, bei gleicher Ausrichtung der Kupfer- und Siliziumatome und der substituierten Gruppen.

**Tabelle 13:** Daten zur Strukturanalyse von [K<sub>2</sub>(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)] (12).

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	825.58	Daten/Parameter	10936 / 391
Temperatur [K]	293(2)	GOF	0.976
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.0487 / 0.0926
Raumgruppe	I/2a	wR2	0.0793 / 0.0897
Metrik [Å, °]			
a	25.6717(7)	α	90
b	12.5302(4)	β	94.5470(10)
c	27.8164(12)	γ	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Si(1)–Cu(1)	2.35106(8)
Si(1)–Cu(2)	2.4062(8)
Si(2)–Cu(2)	2.2940(8)
Cu(1)–Cu(2)	2.4291(5)
Cu–C	1.927(3)
Si–Si	2.3513(12) bis 2.3540(11)
Cu(2)–Cu(1)–Si(1)	60.43(2)
Si(1)–Cu(2)–Cu(1)	61.40(2)
C(012)–Cu(1)–Si(1)	161.48(9)

Abbildung 28: Kristallstruktur von Cuprat 12.

Cuprat **12** ähnelt Cuprat **11**, auch dieses liegt als symmetrisches, zweifach negatives Komplexanion aus einem zentralen  $C_6H_4$ -Ring und zwei, jetzt aber *meta*-ständig angeordneten  $Cu_2Hyp_2$ -Fragmente. Wiederum finden sich zwei Kaliumgegenionen mit koordiniertem Toluol unter- und oberhalb der Phenylebene. Die Cu–Si-Liganden entsprechen denen in Cuprat **11** (mit einer Hypersilyl-Gruppe am Kupfer und drei Hypersilyl-Gruppen am Siliziumatom); dasselbe ist für die Bindungslängen (Cu–Cu 2.43 Å; Cu–C: 1.92 Å) zu sagen. Die Winkel der Ebenen der Iran-Gerüstatome an der Phenylringebene fallen mit  $45,8^\circ$  allerdings ungleich stärker gekippt aus als bei Cuprat **11** aus, da die an den Dreiringen substituierten Trimethylsilyl-



und Hypersilylgruppen aufgrund der *meta*-Substitution ansonsten in zu große räumliche Nähe gerieten (s. Abb. 29).

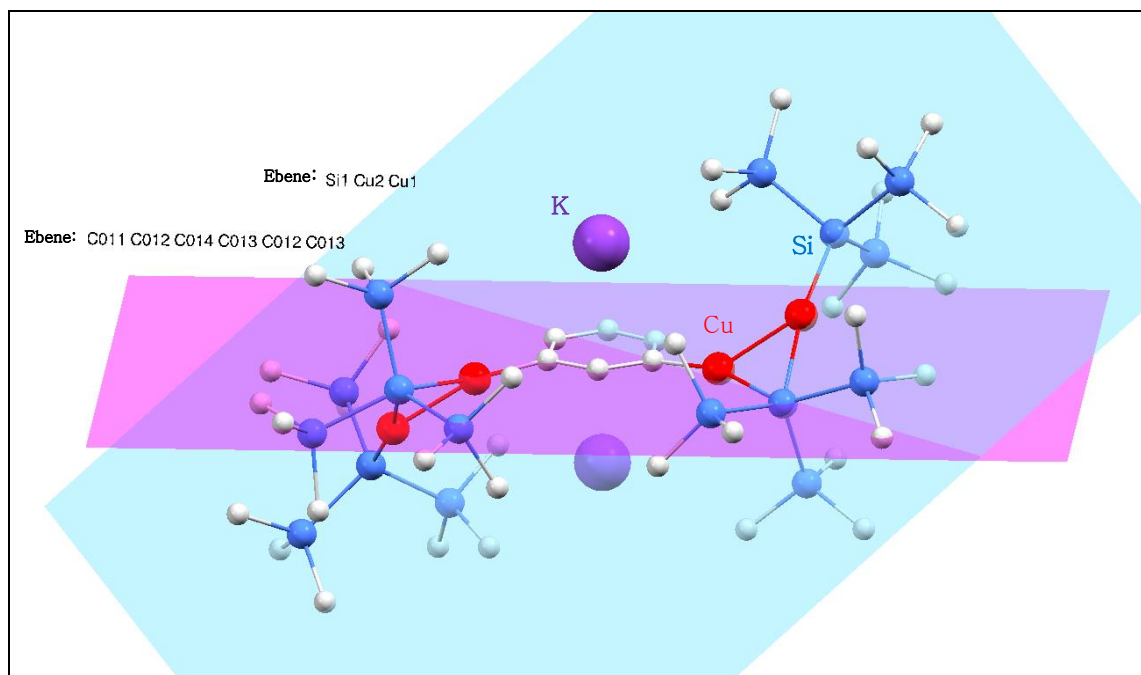


Abbildung 29: Verbindung 12 mit Ar- und Cu-Si-Ebenen.

### B.1.2.2 Umsetzungen mit 1,2-Diiodobenzol, 1,4-Diido-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 1,4-Diido-2,5-dimethylbenzol

Edukte	Primärprodukt bei Umsetzung mit CuHyp (A)
1,2-Diiodobenzol	$[(\text{CuI})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ( <b>13</b> )
1,4-Diido-2,3,5,6-tetramethylbenzol	$[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ( <b>14</b> )
1,4-Diido-2,5-dimethylbenzol	$[\text{Hyp}_2\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2]$ ( <b>15</b> )

Tabelle 14: Übersicht über eingesetzte Diiodarene und isolierte Primärprodukte nach der Umsetzung mit vier Äquivalenten CuHyp (A).

Gibt man zu einer toluolhaltigen Lösung von Kupferhypersilanid bei  $T = -40^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,2-Diodobenzol (i.F. *ortho*-Diodobenzol) bzw. 1,4-Diido-2,3,5,6-tetramethylbenzol (i.F. *para*-Diioddurol) im Verhältnis 1:4, färbt sich die Lösung im Laufe der Zeit zunehmend dunkler, mit *para*-Diioddurol und 1,4-Diido-2,5-dimethylbenzol als Edukt leicht grün; mit *ortho*-Diodobenzol als Edukt fällt außerdem ein feiner schwarzer Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt wird. Diese Reaktion ist besonders temperaturempfindlich, weswegen ausschließlich unter Kühlung gerührt und nicht auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktionslösung bei 1,4-Diido-2,5-dimethylbenzol färbt sich bei der Erwärmung auf Raumtemperatur tief schwarz. Bei  $T = -60^\circ\text{C}$  erfolgt die Kristallisation der Verbindung **13** ( $[(\text{CuI})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ) aus Toluol, bei **14** ( $[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ) und **15** ( $[\text{Hyp}_2\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2]$ ) nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum aus Pentan.

### B.1.2.2.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 13 bis 15

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
$[(\text{CuI})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ( <b>13</b> )	0.38 (s, $\text{SiMe}_3, \text{Cu-geb.}$ ) 0.49 (s, $\text{SiMe}_3$ ) 7.5 (m, Ar) 7.68 (s, Ar) 8.28 (s, Ar)	-8.01 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3, \text{Cu-geb.}$ ) -137.6, ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3, \text{Cu-geb.}$ ) -13.1 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ) -71.7 ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ )
$[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ ( <b>14</b> )	0.34 (s, $\text{SiMe}_3, \text{Cu-geb.}$ ) 0.32 (s, $\text{SiMe}_3$ ) 2.42 (s, Me)	-9.04 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3, \text{Cu-geb.}$ ) -132.7 ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3, \text{Cu-geb.}$ ) -11.3 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ) -76.9 ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ )

[Hyp <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ] (15)	0.30 (s, SiMe <sub>3</sub> )	-13.57 (SiMe <sub>3</sub> )
	2.45 (s, Me)	-77.36 (SiSiMe <sub>3</sub> )
	7.61 (m, Ar)	

Tabelle 15: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 13 bis 15 (Angaben in ppm).

Bei Umsetzungen in den Verhältnissen 1:2 und 1:1 zeigen die Spektren ebenfalls Verschiebungen im o.g. Bereich. Zusätzlich zu diesen sind – in unterschiedlichen Anteilen – auch Signale des Tris(trimethylsilyl)-phenylsilans (<sup>1</sup>H-NMR : δ = 0.29 ppm (27H) und 7.2–7.3 ppm (5H); <sup>29</sup>Si : δ = -10.75 ppm und δ = -75.19 ppm)<sup>9</sup> zu erkennen.

### B.1.2.2.2 Strukturanalyse für [(CuI)(1,2-HypC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (13), [(CuI)(1,4-HypC<sub>6</sub>Me<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (14) und ([1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>]) (15)

Tabelle 16: Daten zur Strukturanalyse von [(CuI)(1,2-HypC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (13).

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>85</sub> Cu <sub>4</sub> ISi <sub>12</sub>	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1200.15?	Daten/Parameter	11718 / 560
Temperatur [K]	120(2)	GOF	1.106
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.057 / 0.0614
Raumgruppe	C2/c	wR2	0.1535 / 0.1568
Metrik [Å, °]			
a	38.725(3)	α	90
b	13.4314(6)	β	113.308(4)
c	24.538(2)	γ	90

<sup>9</sup> s.a U. Herzog, G. Roewer, *J. Organom. Chem.* **1997**, 544, 217–223.

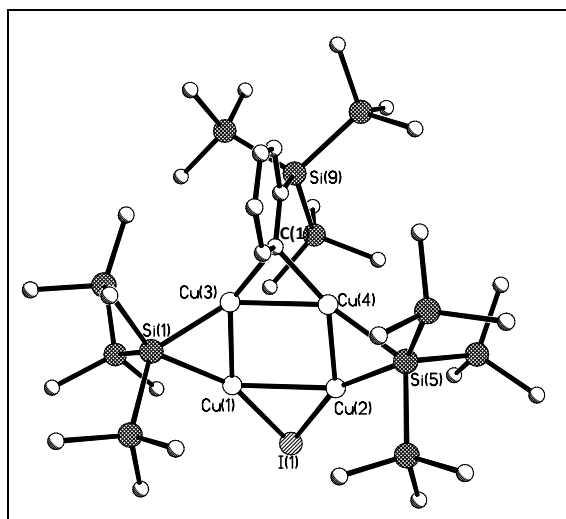


Abbildung 30 : Kristallstruktur von Komplex 13.

Ausgewählte Strukturparameter [Å, °]	
I(1)–Cu(1)	2.4757(7)
I(1)–Cu(2)	2.4657(7)
Cu(1)–Cu(2) / Cu(3)–Cu(4)	2.7043(9) / 2.5094(8)
Cu(1)–Cu(3) / Cu(2)–Cu(4)	2.3719(8) / 2.3738(8)
Cu–Si	2.3322(13) bis 2.4065(12)
Cu–C	1.995(4) und 2.000(4)
Si–Si	2.236(7) bis 2.3787 (17)
Cu(3)–Cu(1)–Cu(2)	87.69(3)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(4)	87.60(3)
Cu(2)–Cu(4)–Cu(3)	92.36(3)
Cu(4)–Cu(3)–Cu(1)	92.35(3)
C(1)–Cu(3)–Si(1)	153.81(12)
Si(1)–Cu(1)–I(1)	157.49(4)
I(1)–Cu(2)–Si(5)	156.42(4)
Si(5)–Cu(4)–C(1)	154.34(12)
Cu(3)–C(1)–Cu(4)	77.84(14)
Cu(4)–Si(5)–Cu(2)	60.10(3)
Cu(2)–I(1)–Cu(1)	66.36(2)
Cu(1)–Si(1)–Cu(3)	60.19(3)

Tabelle 17: Daten zur Strukturanalyse von  $[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$  (14).

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{93}\text{Cu}_4\text{I}\text{Si}_{12}$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1256.25	Daten/Parameter	15354 / 518
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1.074
Kristallsystem	Triklin	R1	0.0383 / 0.0624
Raumgruppe	$\overline{\text{P1}}$	wR2	0.1015 / 0.1113
Metrik [Å, °]			
a	14.7823(10)	$\alpha$	76.541(2)
b	14.8266(10)	$\beta$	69.098(2)
c	17.4891(11)	$\gamma$	65.501(2)

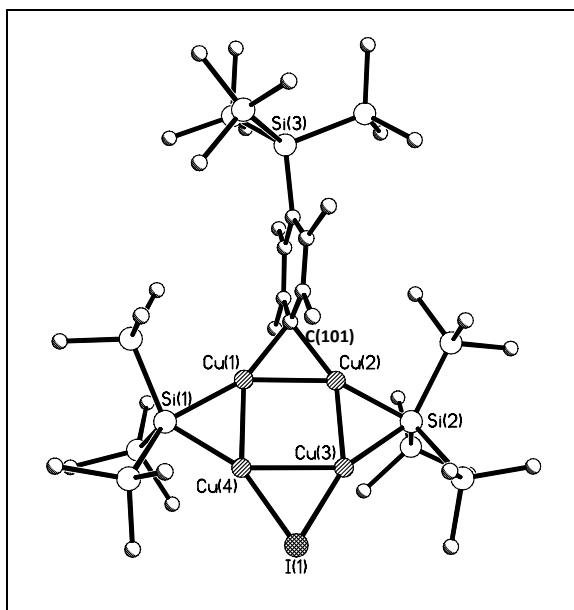


Abbildung 31: Kristallstruktur von Komplex

14.

## Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]

I(1)–Cu(4)	2,4614(5)
I(1)–Cu(3)	2,4610(4)
Cu(1)–Cu(2) / Cu(3)–Cu(4)	2,4802(5) / 2,7197(6)
Cu(1)–Cu(4) / Cu(2)–Cu(3)	2,3652(5) / 2,3576(5)
Cu–Si	2,3370(9) bis 2,3522(9)
Cu–C	1,997(3) und 1,996(3)
Si–Si	2,3419(13) bis 2,4051(11)
Cu(1)–Cu(4)–Cu(3)	87,168(17)
Cu(4)–Cu(3)–Cu(2)	87,018(17)
Cu(3)–Cu(2)–Cu(1)	93,165(18)
Cu(2)–Cu(1)–Cu(4)	92,647(18)
C(101)–Cu(1)–Si(1)	156,93(8)
Si(1)–Cu(4)–I(1)	156,68(3)
I(1)–Cu(3)–Si(2)	157,15(3)
Si(2)–Cu(2)–C(101)	155,75(8)
Cu(1)–C(101)–Cu(2)	76,79(9)
Cu(2)–Si(2)–Cu(3)	60,37(2)
Cu(3)–I(1)–Cu(4)	67,081(14)
Cu(4)–Si(1)–Cu(1)	60,52(2)

Komplex **13** (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $C2/c$ ) und Komplex **14** (triklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P1$ ) liegen wiederum als tetranukleare Neutralkomplexe mit quasi-planarem  $Cu_4$ -Grundgerüst vor, deren Kupferatome einerseits *trans*-ständig von zwei Hypersilyl-Gruppen, andererseits von einem Iod-Atom und einem Arylliganden verbrückt sind (s. Diskussion des Mechanismus in Kapitel B.5.). Bei Komplex **13** handelt es sich dabei um eine Arylgruppe, die in *ortho*-Stellung einen Hypersilyl-Substituenten trägt, bei Komplex **14** um eine in *para*-Stellung hypersilylsubstituierte Tetramethylphenyl-Gruppe. In Verbindung **15** dagegen liegt kein Komplex aus einem Iod-Kupfer-Austauschprodukt mit dem noch vorhandenem  $CuHyp$  (**A**) vor, sondern das doppelt silylsubstituierte Aren, das nach den ursprünglichen Überlegungen zur Chemie der Kupfersilyle zu erwarten war.

Das zentrale Cu<sub>4</sub>-Gerüst von Komplex **13** und **14** bildet jeweils ein Trapez. Dabei liegt bei Komplex **13** ein regelmäßiges Trapez mit 87.6° und 92.36° vor, bei Komplex **14** ist es leicht verzerrt (87.2° / 87.0°, bzw. 93.2° / 92.6°). In beiden Produkten weisen die Hypersilyl-verbrückten Kupferatome die von Komplex **1** bekannten Abstände auf (ca. 2.37 Å). Der sterische Anspruch von drei Hypersilyl-Gruppen, die infolge der *ortho*-Substitution des Phenylrings in räumlicher Nähe zum Cu<sub>4</sub>-Gerüst konzentriert sind, führt in Komplex **13** zu einem etwas größeren Abstand zwischen den arylverbrückten Kupferatomen **14** (s. Abb. 32). Die Cu-I-Abstände liegen jeweils bei ca. 2.47 Å und sind damit kürzer als in vergleichbaren μ<sub>2</sub>-I-Bindungen am Kupfer, bspw. in Tetrakupferhexaiodo(bis(2-diphenylphosphan-3-methylphosphan) (2.59–2.64 Å), das allerdings mit ca. 2.85 Å auch weitere Abstände zwischen I-verbrückten Cu-Atomen zeigt<sup>[34]</sup>.

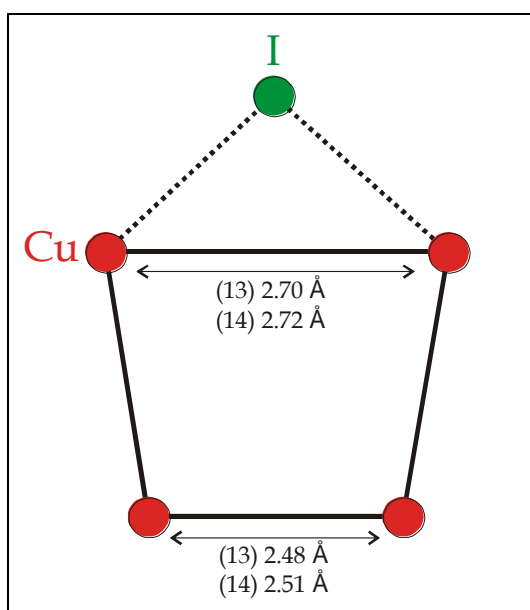


Abbildung 32: Zentrales Cu<sub>4</sub>-C-Gerüst der Verbindungen **13** und **14**.

Die sterische Konzentration dreier Hypersilyl-Gruppen führt zu einem Abstand des kupferverbrückenden Kohlenstoffatoms des Arylsubstituenten von 0.009 Å von der besten Ebene, die in der Größenordnung der Cu-

Gerüstatome ( $0.008 \text{ \AA}$ ) liegt, sodass in Komplex **13** ein zentraler planarer C-Cu-Fünfring vorliegt (s. Abb. 34). Komplex **14** zeigt dagegen die bekannte Anordnung von Hypersilyl- und Aryl-Liganden bzw. Iod-Atom unter- und oberhalb der Gerüstebene (Abb. 33). Dabei hält sich der Abstand des verbrückenden Kohlenstoffatoms mit  $0.27 \text{ \AA}$  völlig im bekannten Rahmen von (s. Komplex **1**). Die zentralen Hypersilyl-Silizium-Atome dagegen liegen infolge des gegenüber Komplex **1** durch die zusätzliche, *para*-ständig substituierte Hypersilyl-Gruppe gesteigerten sterischen Anspruches des Arylrests deutlich ebenennäher ( $0.24 \text{ \AA} - 0.27 \text{ \AA}$ ). In Komplex **13** andererseits erlauben die Abweichungen der entsprechenden Si-Zentralatome von der Kupferebene ( $0.60 \text{ \AA} / 0.68 \text{ \AA}$ ) eine weitere Abwinklung der Reste unterhalb der Kupferebene, ebenso zeigt das Iod-Atom in Komplex **13** einen dreifach größeren Abstand zu dieser Ebene ( $0.51 \text{ \AA}$ ) als in Komplex **14** ( $0.14 \text{ \AA}$ ).

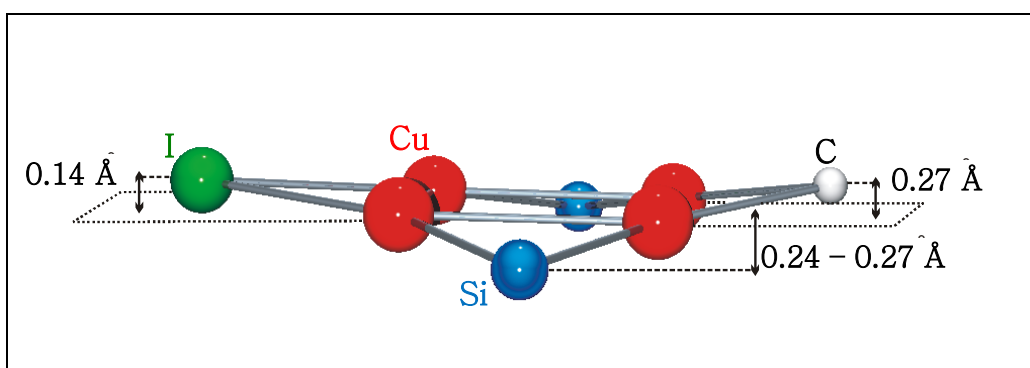


Abbildung 33: Grundgerüst von Komplex 14.

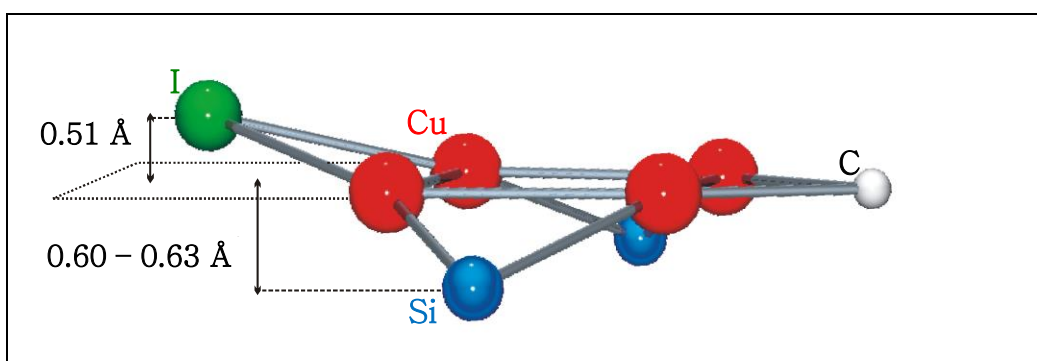
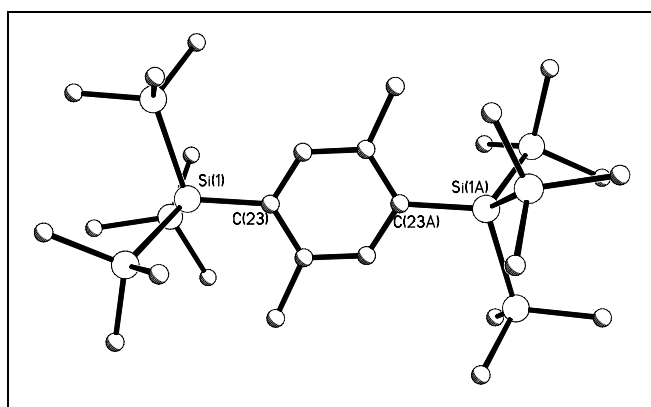


Abbildung 34: Grundgerüst von Komplex 13.

Tabelle 18: Daten zur Strukturanalyse von [1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] (15).

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>124</sub> Si <sub>16</sub>	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1198.95	Daten/Parameter	4678 / 164
Temperatur [K]	293(2)	GOF	0.628
Kristallsystem	Monoklin	R1	0.0497 / 0.2157
Raumgruppe	C2/c	wR2	0.0527 / 0.0774
Metrik [Å, °]			
a	27.469(5)	α	90
b	9.2864(18)	β	100.727(5)
c	15.574(3)	γ	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
C-Si	1.902(4)
Si-Si	2.3618(17) bis 2.3728(16)
C(23)-Si(1)-Si(11)	113.01(13)
C(21)-C(23)-Si(1)	125.0(3)
C(22)-C(23)-Si(1)	119.8(3)

Abbildung 35: Kristallstruktur von 15.

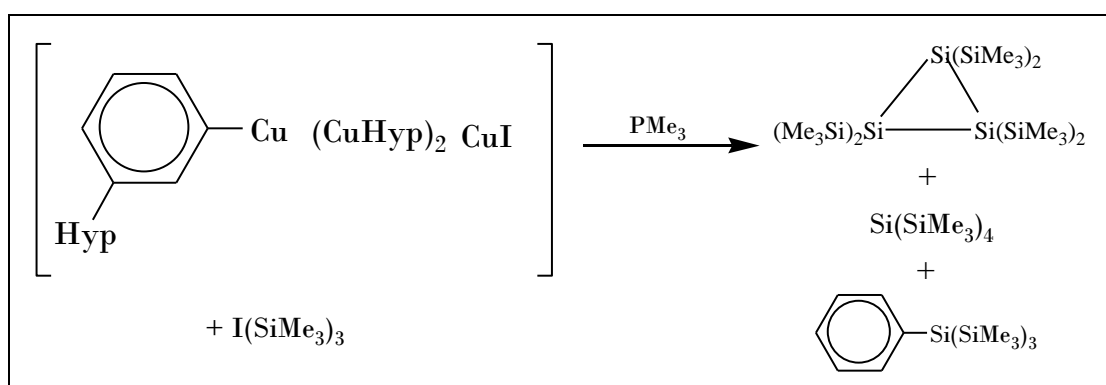
Verbindung **15** (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe C2/c) liegt im Gegensatz zu den Komplexen **13** und **14** als zweifach hypersilylsubstituierter Phenylring vor, wie das nach den ursprünglichen Überlegungen zur Chemie der Kupfersilyle zu erwarten war. Sie ähnelt damit Verbindung **10**, zeigt allerdings *para*-ständige Anordnung der Hypersilylliganden und trägt zusätzlich zwei ebenfalls *para*-ständig angeordnete Methylgruppen am zentralen Ring. Ähnlich Verbindung **10** sind auch die strukturellen Kennwerte: So liegen die C-Si-Abstände mit 1.90 Å sowie die Abstände der zentralen Siliziumatome von der Phenylebene



(0.018 Å) in derselben Größenordnung, wiederum sind zudem die Trimethylsilylgruppen der beiden Hypersilylsubstituenten jeweils gegenüberliegend angeordnet. Insgesamt zeigt das Molekül einen zentrosymmetrischen Bau bezüglich des Mittelpunkts des zentralen Phenylrings.

### B.1.2.2.3 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen

Zu den Reaktionslösungen der Komplexe **13** bzw. **14** wird unter Kühlung im dreifachen Überschuss eine Trimethylphosphanlösung tropfenweise zugegeben. Bei der Reaktion mit dem *ortho*-substituierten Derivat verstärkt sich dabei die fast schwarze Niederschlagsbildung, die Lösung selbst ist sehr dunkel gefärbt. Aus einer Lösungsmittelmischung (Toluol/Pentan) gelingt es hier nach einigen Tagen, farblose Kristalle zu isolieren. Die kristallographische Untersuchung zeigt, dass Hexakis(trimethylsilyl)trisilan entstanden ist. NMR-spektroskopisch kann außerdem noch Tetrakis(trimethylsilyl)silan, und Tris(trimethylsilyl)silylbenzol identifiziert werden (s. Abb. 38).



Schema 6: Produkte bei der Umsetzung der Reaktionslösung von **13** mit Trimethylphosphan.

Im Falle von *para*-Diioddurol als Ausgangssubstanz ist nach mehreren Stunden Rühren bei Raumtemperatur im NMR-Spektrum das Ursprungssignal der am Arenring substituierten Hypersilylgruppe (sowie **B**) zu sehen, sowie mit Trimethylphosphan komplexiertes Kupferhypersilanid (**A<sub>1</sub>**). Dagegen fehlen die Signale der kupferverbrückenden Hypersilylgruppen. Damit liegt der Ursprungskomplex nicht mehr vor. Außerdem findet sich ein Protonensignal bei 0.33 ppm (zu diesem Produkt dazugehörig die Methylprotonensignale bei 2.08 ppm) (Entsprechungen im <sup>29</sup>Si-Spektrum: -78.15 ppm und -11.77 ppm). Es könnte eine doppelte Substitution an Komplex **14** und die Bildung des ursprünglich erwarteten 1,4-bis[tris(trimethylsilyl)silyl]tetramethylbenzol (i.F. *para*-Dihypersilyldurol) stattgefunden haben; denkbar ist auch eine radikalische Eliminierung von Kupfer mit anschließender Bildung von *para*-Dihypersilyldurol<sup>10</sup>. Darauf würde das angesprochene Signal des Ursprungskomplexes hindeuten (da die chemische Umgebung der Hypersilylgruppe der im Komplex ähnlich wäre). Aufgrund des sterischen Anspruches zweier Hypersilylgruppen ist die Bildung eines einfach hypersilylsubstituierten Produkts wahrscheinlicher, dass dann *para*-ständig ein Kupferatom (inklusive koordinierten Trimethylphosphan) trüge. Da insgesamt die Reaktion, bzw. die Bildung des infragestehenden Produkts äußerst langsam verläuft, verhindert die zeitgleich stattfindende thermische Zersetzung eine vollständige Reaktion.

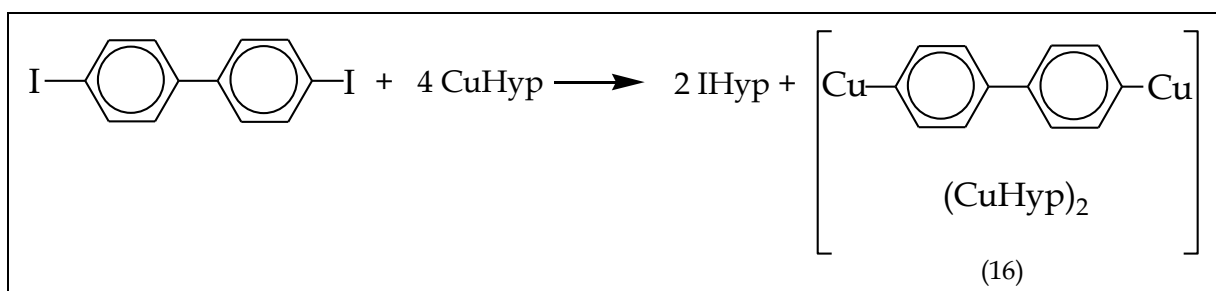
---

<sup>10</sup> Aufgrund der doch deutlichen NMR-spektroskopischen Abweichung zum *para*-hypersilylsubstituierten Benzol (**9**) ist dies jedoch weniger wahrscheinlich.

#### B.1.2.2.4 Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid (C)

Nach Zugabe von KHyp (C) zur Reaktionslösung von Komplex **14** und zweistündigem Rühren unter Kühlung wird ein Kupferspiegel beobachtet, die Lösung färbt sich tiefschwarz und ein schwarzer Niederschlag entsteht. Dieser wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum wird der Rückstand in Pentan aufgenommen und bei  $T = -60^{\circ}\text{C}$  im Kühltank gelagert. NMR-spektroskopisch sind, wie zu erwarten, Resonanzsignale des Kaliumdihypersilylcuprats (**D**) ( $^1\text{H-NMR}$ : 0.39 ppm;  $^{29}\text{Si-NMR}$ : -148.78/ -8.5 ppm) zu erkennen. Darüber hinaus ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Zugabe von Trimethylphosphan: Wieder beobachtet man Signale, die arenegebundenen Hypersilylgruppen zugeordnet werden können. Die Resonanzen der ursprünglich kupferverbrückenden Gruppen verschwinden jedoch. Der Ursprungskomplex liegt somit nicht mehr vor. Neben Kaliumdihypersilylcuprat (**D**) war hier die Bildung eines ein- oder zweikernigen Komplexes aus hypersilyltragendem Kupfer und einem *para*-ständig hypersilylsubstituiertem Durol-Ring zu erwarten. Auf den Arenanteil deutet das o.g. Signal hin; eine Reihe von anderen Signalen könnten von der oder den kupfergebundenen Hypersilylgruppe(n) herrühren, wobei ihre geringe Intensität auf eine nur kleine gebildete Menge des oder der Komplexe hindeuten würde.

## B.1.2.3 Umsetzungen mit 4,4'-Diiodobiphenyl



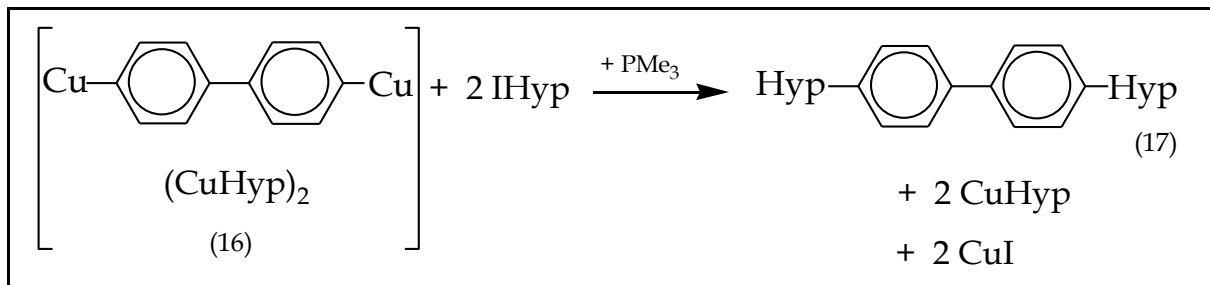
Schema 7: Theoretischer Reaktionsverlauf von 4,4'-Diiodobiphenyl mit Kupferhypersilanid (A).

Bei der Reaktion von **A** mit 4,4'-Diiodobiphenyl in Toluol im Verhältnis 1:4 ist ein Farbumschlag zu dunkelbraun zu beobachten. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Lagerung bei  $T = -45^\circ\text{C}$  bilden sich nach einigen Wochen Kristalle, die in der mittlerweile tiefschwarzen Lösung schwer erkennbar sind. Ihre Temperaturempfindlichkeit und geringe Größe vereitelt jede kristallographische Untersuchung. NMR-spektroskopische Befunde legen jedoch die Bildung des zu erwartenden Komplexes  $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)(\text{CuHyp})_2]$  (**16**) nahe: So findet sich das Protonensignal der Hypersilylgruppe bei 0.32 ppm (dazugehörig die  $^{29}\text{Si}$ -Signale bei -8.25 ppm und -144.6 ppm). Die beiden Signalgruppen der aromatischen Protonen liegen bei 7.49 ppm und 8.31 ppm (Zuordnungen sind durch das Protonenverhältnis von  $54\text{H}_{\text{Hyp}}:2 \times 4\text{H}_{\text{Ar}}$  eindeutig möglich). Wie üblich findet sich außerdem das Signal des Iodsilans (**B**). Außerdem finden sich die Signale von Kupferhypersilanid (**A**) sowie zwei weitere aromatische Protonendoublets bei 7.33 ppm und 6.98 ppm. Dies erklärt sich durch die Annahme, dass der Komplex, in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittelanteil, in einem dynamischen Gleichgewicht steht, das heißt, dass fortwährend ein kleiner Teil in seine Bestandteile CuHyp (**A**) und  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)$  zersetzt wird (s. Schema 7).

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
$[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)(\text{CuHyp})_2]$ ( <b>16</b> )	0.32 (s, $\text{SiMe}_3$ ) 7.49 (d, Ar) 8.31 (d, Ar)	-8.25 ( $\text{SiMe}_3$ ) -144.6 ( $\text{SiSiMe}_3$ )

Tabelle 19: NMR-spektroskopische Daten von Verbindung 16 (Angaben in ppm).

### B.1.2.3.1. Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen



Schema 8: Reaktionsgang bei Basenzugabe zum Biphenylkomplex (16).

Nach Zugabe von Trimethylphosphan zur Reaktionslösung von **16** wird ein Farbumschlag nach grün beobachtet; ein schwarzer Niederschlag fällt aus. Die NMR-spektroskopische Vermessung der Lösung zeigt eine ganze Reihe von Signalen, darunter auch eines für Iodsilan (**B**). Daneben finden sich die Signale des zweifach hypersilylsubstituierten 4,4'-Bis(tris(trimethylsilyl))biphenyls ( $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Hyp}_2)$ (**17**)) (s. Abb. 36):

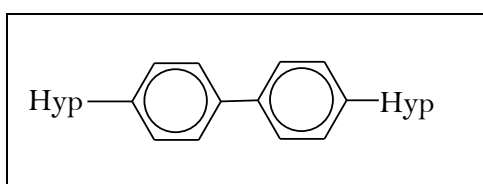


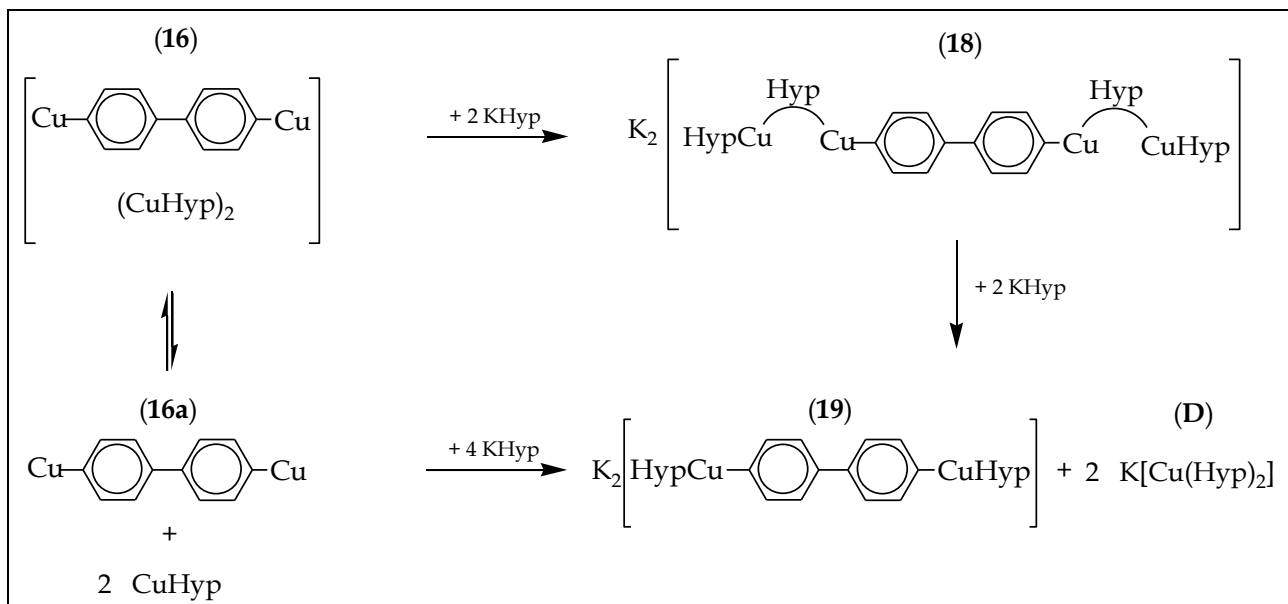
Abbildung 36: Verbindung 17.

Das Protonensignal des Hypersilylrestes liegt bei 0.32 ppm (54H) (mit entsprechenden  $^{29}\text{Si}$ -Signalen bei -76.9 ppm und -12.51 ppm); die Signale der beiden aromatischen Dubletts sind bei 7.67 ppm (4H) und 7.45 ppm (4H, und Überlagerungssignale anderer Produkte) zu finden<sup>11</sup>.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{29}\text{Si}$ -NMR
[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Hyp <sub>2</sub> ] (17)	0.32 (s, SiMe <sub>3</sub> )	-7.67 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> )
	7.67 (d, Ar)	-76.9 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
	7.45 (d, Ar)	

Tabelle 20: NMR-spektroskopische Daten von Verbindung 17 (Angaben in ppm).

### B.1.2.3.2 Reaktionen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid (C)



Schema 9: Vermuteter Reaktionsverlauf bei Kaliumhypersilanidzugabe (C) zu 16

<sup>11</sup> Die säulenchromatographische Trennung der Produkte mit Petrolether lieferte hier einfacher zu interpretierende Spektren

Nach vollständiger Reaktion von 4,4'-Diiodbiphenyl mit **A** im Verhältnis 1:4 wird unter Kühlung Kaliumhypersilanid (**C**) (in Toluol) zugegeben. Insgesamt wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Aufgrund der Signalverteilung ist anzunehmen, dass sich das zu erwartende Cuprat gebildet hat, das aus *para*-ständigem, doppelt kupfersubstituiertem Biphenyl und jeweils einer endständigen Einheit Kupferhypersilanid ( $K_2[(CuHyp)_2(Hyp_2C_{12}H_8Cu_2)]$  (**18**), s. Schema 9) besteht. So findet sich das Protonensignal der Hypersilylgruppe bei 0.64 ppm (entsprechende Siliziumsignale bei -143.55 ppm und -8.25 ppm). Außerdem sind Signale des Kaliumdihypersilylcuprats (**D**) und von Verbindung **19** ( $[K_2[(Hyp_2C_{12}H_8Cu_2)]]$ ) zu erkennen, beide entstanden aus der weiteren Reaktion von Verbindung **18** mit zwei Äquivalenten Kaliumhypersilanid (**C**). Es ist zudem anzunehmen, dass auch Verbindung **16a** (s. Schema 9), im Gleichgewicht mit **16** stehend, mit vier Äquivalenten Kupferhypersilanid (**A**) zu Verbindung **19** (+ **D**) reagiert hat. Entsprechende Signale finden sich im  $^1H$ -NMR bei 0.52 ppm (dazugehörig die Siliziumsignale bei -143.57 ppm und -8.6 ppm). Schließlich ist anzumerken, dass auch Iodsilan (**B**) weiterhin nachweisbar bleibt. Die aromatischen Signale der Phenylringe lassen sich sowohl für **18** als auch für **19** infolge von Signalüberlagerungen nicht eindeutig zuordnen, da auch eine Reihe weiterer, nicht identifizierbarer Produkte entstanden sind.

Verbindung	$^1H$ -NMR	$^{29}Si$ -NMR
$K_2[(CuHyp)_2(Hyp_2C_{12}H_8Cu_2)]$ ( <b>18</b> )	0.64 (s, SiMe <sub>3</sub> ) * <sup>7</sup>	-8,25 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -144.55 ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
$K_2[(Hyp_2C_{12}H_8Cu_2)]$ ( <b>19</b> )	0.52 (s, SiMe <sub>3</sub> ) * <sup>7</sup>	-8.6 ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) -143.57( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 21: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 18 und 19 (Angaben in ppm).

### B.1.3 Reaktionen mit 1,3,5-Triiodbenzol

Umsetzungen von 1,3,5-Triiodbenzol mit Kupferhypersilanid (**A**) wurden in verschiedenen Verhältnissen durchgeführt. Um einen potentiell sukzessiven Iodaustausch zu untersuchen wurden zwei, vier und sechs Äquivalente CuHyp (**A**) in den Reaktionen mit 1,3,5-Triiodbenzol eingesetzt. Dieses wird einer Lösung von CuHyp (**A**) in Toluol aufgeschlämmt zugegeben, löst sich im weiteren Reaktionsverlauf komplett auf, bzw. geht in Reaktion. Bei  $T = -30^{\circ}\text{C}$  wird etwa eine Stunde gerührt, die Lösung färbt sich dunkelbraun. Eine weitere Stunde wird bei Raumtemperatur gerührt. Hier ist nach und nach die Bildung eines feinen Niederschlags zu erkennen. Bei  $T = -60^{\circ}\text{C}$  wird aus Toluol, Pentan und aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen beider eine Kristallisation der Reaktionsprodukte versucht, die jedoch nicht gelingt.

#### B.1.3.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Bei den Reaktionen im Verhältnis 6:1 (CuHyp:Triiodaren) sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach vollständiger Reaktion eine Reihe breiter Signale im Bereich 0.3-0.7 ppm zu sehen (dazu gehören  $^{29}\text{Si}$ -Signale im Bereich von etwa -9 ppm für die inneren und -140 ppm für die peripheren Siliziumatome der Hypersilylgruppen). Auch bei dieser Reaktion entsteht wieder Iodsilan (**B**). Zwar lassen sich keine Einzelprodukte isolieren, dennoch ist aufgrund der NMR-spektroskopischen Ergebnisse davon auszugehen, dass auch hier ein Iod-Kupferaustausch stattgefunden hat. Allerdings liegt die Bildung mehrerer Austauschprodukte nahe. Die NMR-Spektren des abzentrifugierten Niederschlags weisen Signale in den gleichen Bereichen auf, die Einzelintensitäten unterscheiden sich von denen in der Lösung



etwas. Da der Niederschlag jedoch nicht vollständig in gängigen Lösungsmitteln zur Lösung gebracht werden konnte, sind grundsätzlich Aussagen über dessen Zusammensetzung und weitere Interpretationen der Spektren nicht möglich.

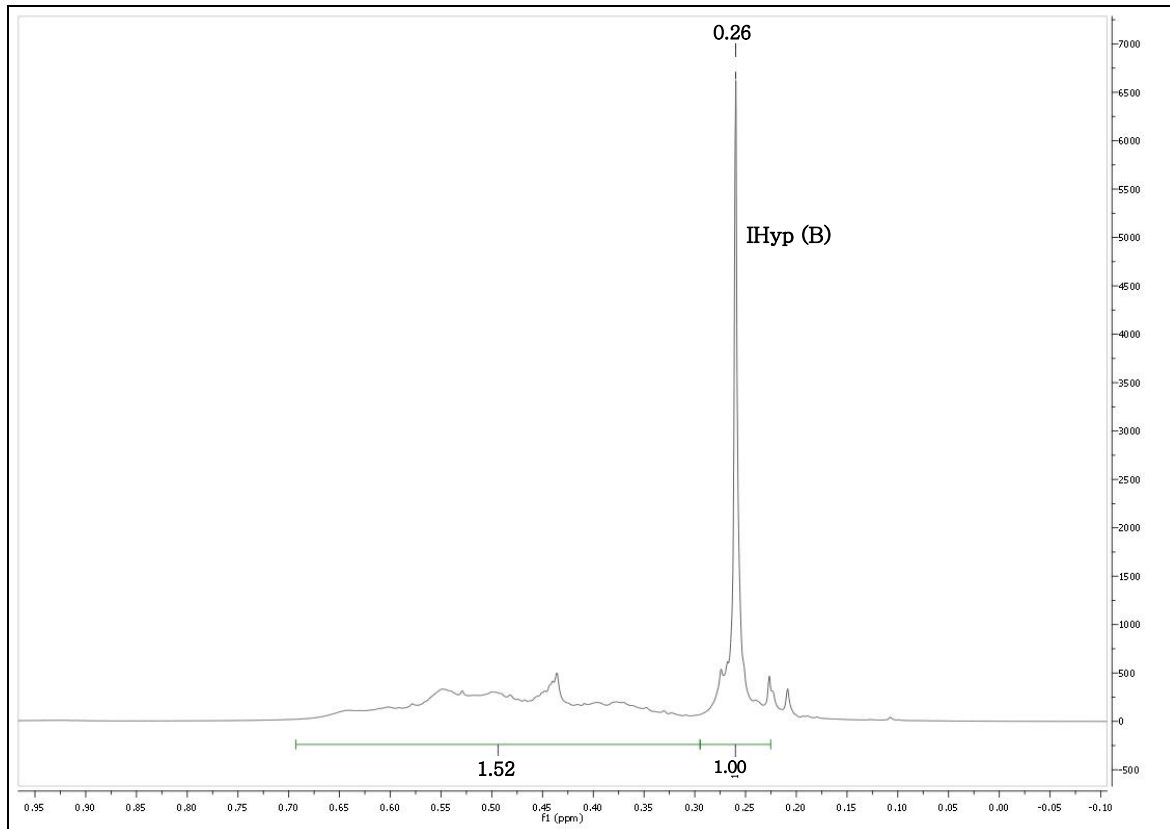


Abbildung 37:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Umsetzung von A mit 1,3,5-Triiodbenzol im Verhältnis 6:1.

Auch nach Umsetzungen im Verhältnis 4:1 und 2:1 sind NMR-spektroskopisch Verschiebungen in ähnlichen Bereichen zu beobachten. Weitere Aussagen zum Reaktionsverlauf können nicht getroffen werden, unter anderem da keine kristallographischen Ergebnisse gemessen werden konnten.

### B.1.3.2 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen

Zur Reaktionslösung der Umsetzung (CuHyp (**A**):Triiodbenzol) im Verhältnis 1:6 wird unter Kühlung  $\text{PMe}_3$  im dreifachen Überschuss zugesetzt. Zunächst wird eine Stunde unter Kühlung weitergerührt, dann nochmals  $1 \frac{1}{2}$  Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich dabei deutlich dunkler. Bei  $T = -60 \text{ }^\circ\text{C}$  fallen Kristalle aus, die kristallographisch als phosphankomplexiertes CuHyp (**A**<sub>1</sub>) identifiziert werden können. Diese werden von der Lösung abgetrennt. Toluol wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Dabei fällt ein heller Niederschlag aus, welcher nun wiederum von der Restlösung abgetrennt, in einem Mischungsverhältnis Toluol:Pentan (2:1) gelöst und zur Kristallisation bei  $T = -60 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wird. Auch nach mehreren Wochen kommt es nicht zur Bildung von Kristallen. NMR-spektroskopisch ist wiederum eine (partielle) Silylierung der Ausgangssubstanz anzunehmen, wenngleich auch nicht nur ein Produkt sondern eine Vielzahl an Reaktionsprodukten entstanden ist, so zeigen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum dennoch (bis auf **A**<sub>1</sub>) nur noch kohlenstoff- und keine kupfergebundenen Siliziumatome mehr (s. Abb. 38). Dieser Befund reiht sich in die bisherigen ein. Wie zu erwarten liegt Iodsilan (**B**) nicht mehr vor.

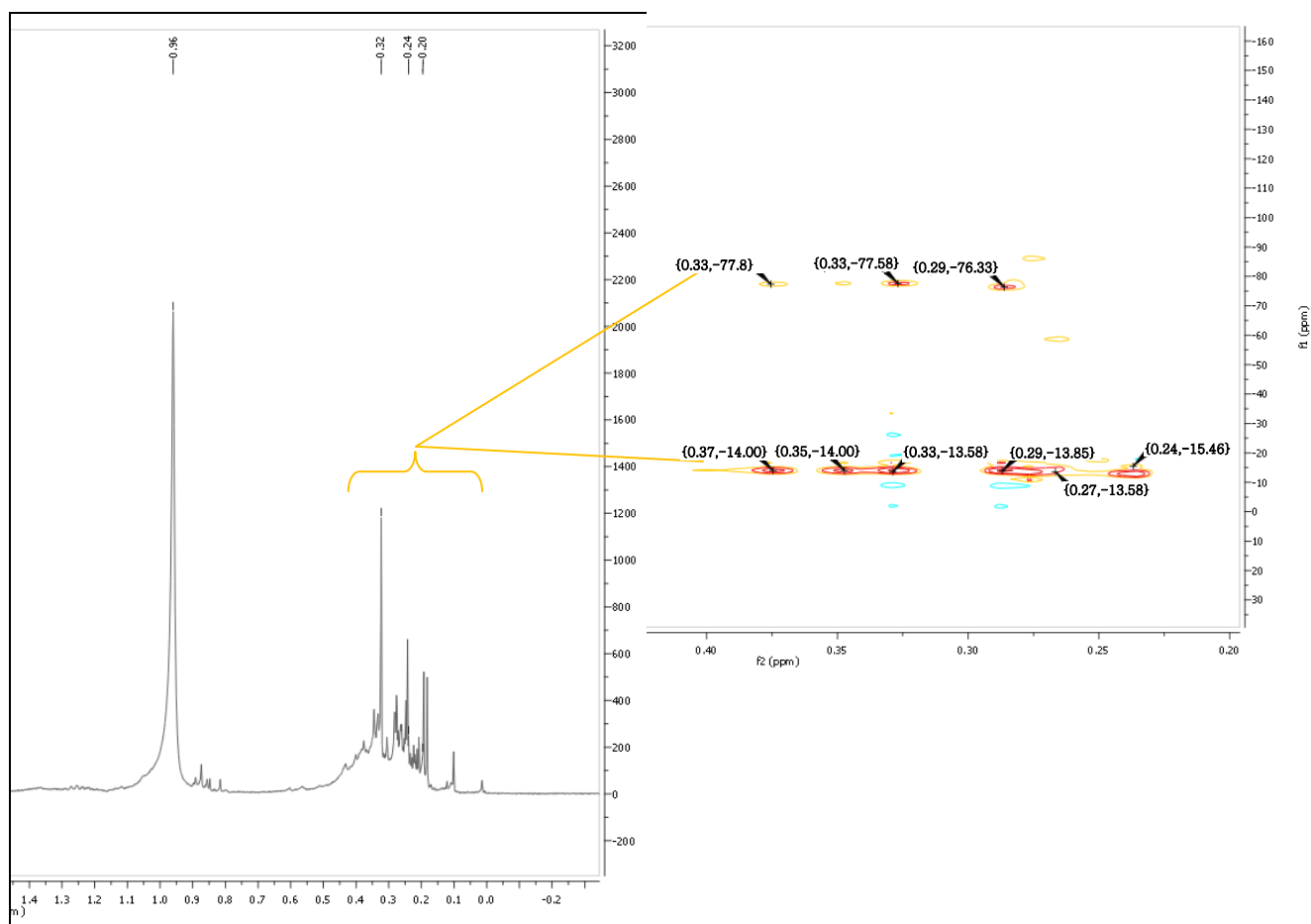


Abbildung 38:  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektren nach der Umsetzung von A mit 1,3,5-Triiodbenzol im Verhältnis 6:1 und Zugabe von  $\text{PMe}_3$ .

#### B.1.4. Variation von Base und Zugabereihenfolge bei der Reaktion der Primärprodukte mit weichen Basen

Der Versuch zur Komplexspaltung für die Produkte der Umsetzungen mit *Monoiodarenen* wurde mit unterschiedlichen Basen unternommen. Dabei erwiesen sich sowohl Spaltungen mit Trimethylphosphan als auch mit Triphenylphosphan als vergleichbar rasch und nebenreaktionsfrei. Tetrahydrofuran, Thiolan und Pyridin führten dagegen selbst nach langer Reaktionszeit nicht zu vollständiger Komplexspaltung, da Eduktsignale

NMR- spektroskopisch nachweisbar blieben. Ähnliches gilt für den Einsatz von Diphenylbutadiin, hier blieben zu den Eduktsignalen noch solche sichtbar, die nicht zugeordnet werden konnten. Ein anderer Reaktionsverlauf ergab sich bei Zugabe von Piperidin (zur Reaktionslösung von **A** mit Iodbenzol; s. Abb. 39), hier ließen sich NMR-spektroskopisch komplexiertes Kupferhypersilanid (**A**), Tris(trimethylsilyl)silan (i. F H-Silan (**E**)) nachweisen, zudem fanden sich Signale, die auf die Bildung von N-Tris(trimethylsilyl)silylpiperidin hindeuten (s. Abb. 39).

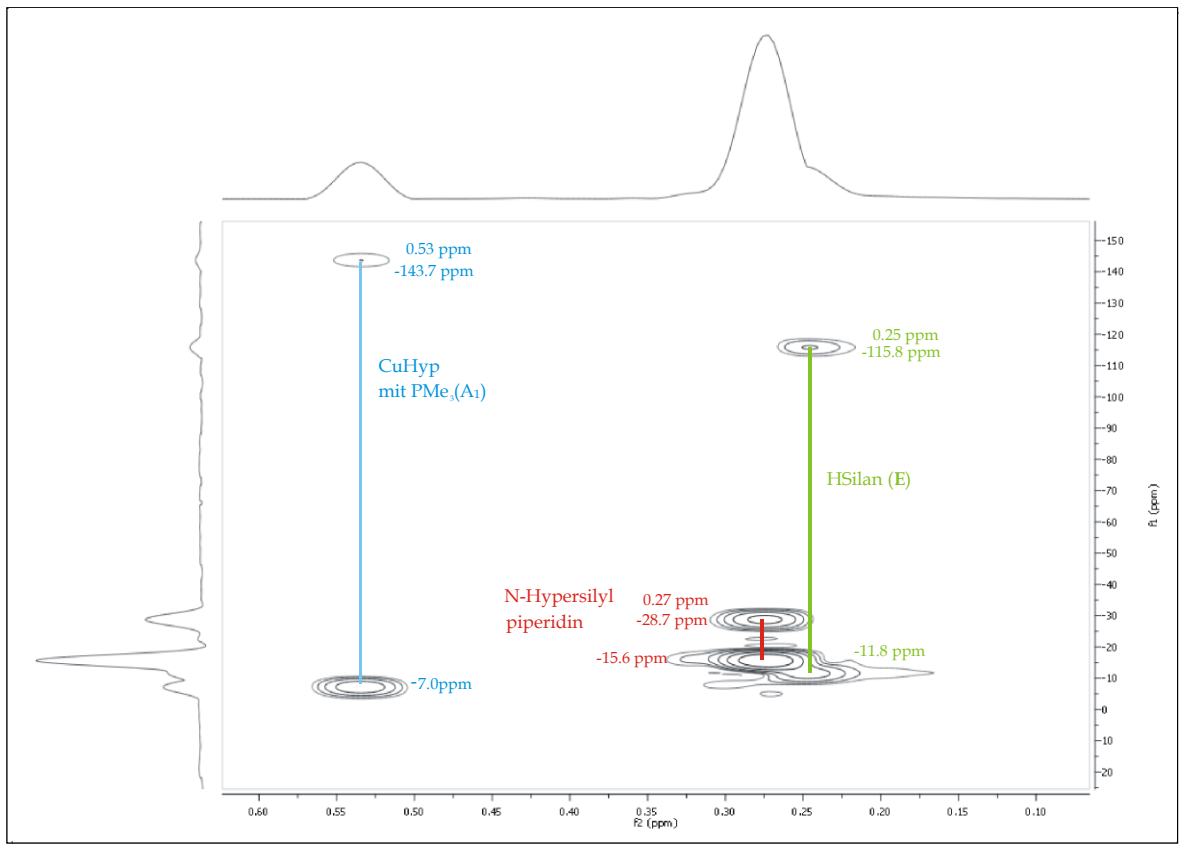
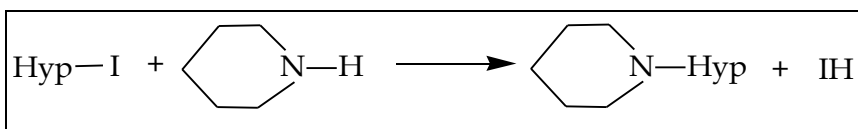


Abbildung 39:  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektren nach Zugabe von Piperidin zur Umsetzung von **A** mit Iodbenzol (2:1).



Schema 10: Bildung von N-Tris(trimethylsilyl)silylpiperidin

Für die Wahl von Pyridin und Piperidin für die Komplexspaltung bei der Umsetzung mit *Diiodarenen* ergibt sich ein ähnlich uneindeutiges Bild mit zahlreichen Nebenprodukten. Die Zugabe von Pyridin im dreifachen Überschuss zu Kupferhypersilanid (**A**) und 1,4-Diiodobenzol (in Toluol;  $T = -30^{\circ}\text{C}$ ) führt zu einem raschen Farbumschlag von dunkel- nach hellbraun. Die  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Messung zeigt eine Vielzahl an Signalen, von denen sich diejenigen der Produkte 1,4-Dihypersilylbenzol und Hypersilylbenzol, eines Dihypersilylcuprats und von Tris(trimethylsilyl)silan eindeutig zuordnen lassen. Daneben bleiben selbst nach mehrstündigem Rühren (RT) Signale des Ursprungskomplexes und von Iodsilan sichtbar.

Die Zugabe von Piperidin zu Kupferhypersilanid (**A**) und 1,4-Diiodobenzol ( $T = -40^{\circ}\text{C}$ ) führt zu einem Farbumschlag von dunkelbraun nach grün. Nach Abtrennung eines dunklen Niederschlags zeigt die NMR-spektroskopische Vermessung der zurückbleibenden Lösung eine Reihe von Signalen: Neben solchen für Tris(trimethylsilyl)silan ist im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR erneut N-Hypersilyl-piperidin nachweisbar ( $^1\text{H} = 0.28 \text{ ppm} / ^{29}\text{Si} = -28.8 \text{ ppm}$  und  $-15.9 \text{ ppm}$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des zurückbleibenden Feststoffes zeigt Signale von Piperidinhydroiodid (Piperidin+  $\text{H}^+$  /  $\text{I}^-$  [ $3.11 \text{ ppm}$  (10H) und  $2.1 \text{ ppm}$  (2H)]). Um die Vermutung zu klären, ob im Niederschlag Komplexe aus *para*-Dicupriobenzol und Kupferhypersilanid (**A**) vorhanden sind, wird der Feststoff mit zwei Äquivalenten Kaliumhypersilanid als starkem Donor versetzt. Zwar legt eine NMR-spektroskopische Vermessung der Reaktionslösung die Bildung des silylierten *para*-Dicuprioarens nahe, da es allerdings auch nach mehreren Wochen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln und -verhältnissen zu keiner Kristallisation kommt, fehlt ein röntgendiffraktometrischer Beleg für diese Annahme.

Die *Variation der Reihenfolge* der zugegebenen Edukte bei der Umsetzung von Diiodarenen unter Anwesenheit von Base zum Zwecke weiterer mechanistischer Aufklärung führte zu klaren Ergebnissen. Legt man 1,4-Diiodobenzol und Trimethylphosphan vor und versetzt die Lösung danach mit Kupferhypersilanid (**A**) im Verhältnis 1:2, verläuft die Reaktion beinahe quantitativ zu *para*-Dihypersilylbenzol (**9**) und Kupferiodid. Kehrt man dagegen die Zugabe um und lässt vorgelegtes Kupferhypersilanid (**A**) und Trimethylphosphan mit 1,4-Diiodobenzol reagieren, verläuft die Umsetzung unsauber mit vielen Nebenprodukten. Die eindeutige Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch die Zugabereihenfolge ist vermutlich auf eine anfängliche Komplexierung von Kupferhypersilanid (**A**) mit Trimethylphosphanliganden zurückzuführen, die die glatte Weiterreaktion mit dem Diiodaren verhindert.

### B.1.5 Iodarene: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte

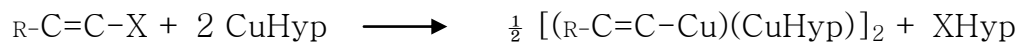
Die basenfreie Umsetzung von Kupferhypersilanid (**A**) mit iodsubstituierten Arenen führt zu einem quantitativen Iod-Kupferaustausch. Die Produkte sind monomer nicht zu isolieren, stattdessen beobachtet man die Bildung tetranuklearer Neutralkomplexe. Beim Einsatz von Diiodarenen kann es sowohl zum einfachen, als auch zum doppelten Iod-Kupfer-Austausch kommen; letzterer ist zwar bei einem Umsetzungsverhältnis von 4:1 (gegenüber einem von 2:1) begünstigt, doch sind in allen Fällen sowohl mono- als auch disubstituierte Produkte NMR-spektroskopisch nachweisbar. Bei einem doppelten Iod-Kupferaustausch beobachtet man die Bildung ringförmiger Makroaggregate, in denen jeweils zwei zentrale Cu<sub>4</sub>-Gerüsteinheiten durch einen Arylliganden verbrückt werden. Ein einfacher Austausch führt wiederum zur Bildung tetranuklearer Neutralkomplexe. Bestimmte strukturelle Gegebenheiten der aromatischen Edukte scheinen

jedoch einen doppelten Austausch nicht zu erschweren oder zu verhindern. So reagieren sowohl *ortho*-substituiertes Diiodaren als auch Diioddurol zu iodhaltigen Neutralkomplexen, in denen eine partielle Silylierung des Aromaten stattgefunden hat. Die Reaktion von 1,4-Diiodbiphenyl (**13**) mit **B** zeigt analoge Ergebnisse, wie NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, auch wenn es nicht gelungen ist, den nachgewiesenen Komplex zu isolieren.

Während basenfreie Umsetzungen also einen Iod-Kupfer-Austausch zur Folge haben, führt die Zugabe von Trimethylphosphan (und weiterer Basen) zu den erwarteten Ullmann-artigen Reaktionsverläufen und -produkten. Bei Umsetzungen mit Monoiodarenen entstehen Hypersilyl-, bei solchen mit Diiodarenen Dihypersilylarene. Die Zugabe von Kaliumhypersilanid (**C**) schließlich führt ebenfalls zur Komplexspaltung und zur Bildung von Cupraten. Schließlich ist bemerkenswert, dass Iodsilan (**B**) entgegen der Erwartungen in den meisten Fällen nur in geringem Maße mit **C** weiterreagiert hat; Versuche, **B** aus der Reaktionslösung zu entfernen, blieben erfolglos.

---

## B.2 Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkenen<sup>13</sup>



Schema 11: Reaktionsprinzip ausgewählter Vinylhalogenide bei Umsetzung mit CuHyp (A) im Verhältnis 1:2 (mit X= I, Br; R= s. Tab. 22).

Edukte	Primärprodukt bei Umsetzung mit CuHyp (A)
(E)-1-Iodopenten [C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> I]	[(e-(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )Cu) (3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> (20)
((E)-2-Iodo-vinyl)-benzol [C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> I]	[(e-(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu) (3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> (21)
((Z)-2-Iodo-vinyl)-benzol [C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> I]	[(z-(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu) (CuHyp)] <sub>2</sub> (22)
((E)-2-Bromo-vinyl)-benzol [C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Br]	[(e-(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu) (3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> (21)
(E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien [C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> ]	nicht nachweisbar

Tabelle 22: Übersicht über eingesetzte Vinylhalogenide und isolierte Primärprodukte bei der Umsetzung mit Kupferhypersilanid (A).

Unter Kühlung (bei T=-40°C bis -30°C) wird zur vorgelegten Kupferhypersilanidlösung (A) in Toluol (oder Pentan) die jeweilige Vinylhalogenidlösung im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 (mit (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien als Edukt auch 4:1) zugetropft. Je nach Edukt sind unterschiedliche Verfärbungen zu beobachten: Mit (E)-1-Iodopenten und (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien bemerkt man eine vorübergehende Gelbfärbung, bei ((Z)-2-Iodo-vinyl)-benzol ist schon beim Zutropfen eine intensive Rotfärbung zu erkennen, die im Reaktionsverlauf wieder verschwindet. Die Bildung geringer Mengen eines farblosen Niederschlags

<sup>13</sup> Im Falle der Umsetzung mit (E)-2-Iodovinylbenzol wurde auch das bromsubstituierte (E)-2-Bromovinylbenzol eingesetzt -wie erwartet mit denselben Ergebnissen.



ist bei allen Reaktionen zu erkennen; mit (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien kommt es zudem rasch zur Ausbildung eines leichten Kupferspiegels am Kolbenrand, außerdem fällt hier schnell ein schwarzer Niederschlag aus. In den meisten Fällen genügt es zur vollständigen Reaktion, die Edukte für ca. zwei Stunden unter Kühlung zu rühren, ggf. wird nochmal bei Raumtemperatur weitergerührt (i.d.R. nicht länger als eine weitere halbe Stunde). Der – auch bei längerer Lagerung unter Kühlung – entstehende schwarze Niederschlag wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt, eine Kristallisation erfolgt, nach Entfernung des Toluols, aus Pentan. Beim Einsatz von (E)-1-Iodopenten, gelingt die Isolierung von Verbindung **20**, mit ((E)-2-Iodo-vinyl)-benzol kann Verbindung **21** charakterisiert werden (diese Verbindung entsteht außerdem beim Einsatz von ((E)-2-Bromo-vinyl)-benzol) und beim Einsatz von (Z)-2-Iodo-vinyl)-benzol als Edukt kann Verbindung **22** isoliert werden.

### B.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **20** bis **22**

Die Reaktionen zu den hier aufgeführten Primärprodukten verlaufen (mit Ausnahme von (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien als Edukt) quantitativ und NMR-spektroskopisch betrachtet ohne nennenswerte Mengen an Nebenprodukten<sup>14</sup>. Die Resonanzverschiebungen der Komplexe **20** bis **22** können alle zugeordnet werden und liegen in den zu erwartenden Bereichen (s. Tabelle 23). Bemerkenswert ist die unterschiedliche Lage des Protonensignals der Hypersilylgruppe bei Komplex **21** mit 0,51 ppm und Komplex **22** mit 0,33 ppm. Über die deutlich verschiedenen

---

<sup>14</sup> Die Zusammensetzung des bei einigen Reaktionen ausgefallenen schwarzen Niederschlages war allerdings auch hier nicht zu klären.

$^3J_{\text{HH}}$ - Kopplungskonstanten der Vinylprotonen bei Komplex **21** und **22**, können cis- und trans-Isomere des Vinylbenzols auch NMR-spektroskopisch unterschieden werden. So liegt die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen in trans-Stellung bei 20 Hz, in cis-Stellung können 16 Hz ermittelt werden. Dies entspricht den literaturbekannten Größen bzw. Unterschieden cis- und transständiger Protonen gängiger Ethenderivate.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^3J_{\text{HH}}$	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{29}\text{Si}$ -NMR
[( <i>e</i> -(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )Cu) (3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> <b>(20)</b>	0,53 (s, SiMe <sub>3</sub> )		6,58 (SiMe <sub>3</sub> )	-9,22 (SiMe <sub>3</sub> )
	0,95 (t, 3H)		0,45 (CH <sub>3</sub> )	-144,41 (SiSiMe <sub>3</sub> )
	1,54 (m, 2H)		13,8 (CH)	
	2,24 (m, 2H)		22,1 (CH <sub>2</sub> )	
	6,4 (d, 1H)		42,7 (CH <sub>2</sub> )	
	7,1 (t, 1H)		139,0 (CH)	
[( <i>e</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu) (3/2 CuHyp)] <sub>2</sub> <b>(21)</b>	0,51 (SiMe <sub>3</sub> , 27H)		5,62 (SiMe <sub>3</sub> )	-8,44 (SiMe <sub>3</sub> )
	7,06 (t, <i>p</i> -CH <sub>Ar</sub> , 1H)	8	126,60 (Ar)	-142,15 (SiSiMe <sub>3</sub> )
	7,2 (m, <i>m</i> -CH <sub>Ar</sub> , 2H)	8	128,58 (Ar)	
	7,32 (d, CH, 1H)	20	128,83 (Ar)	
	7,61 (d, <i>o</i> -CH <sub>Ar</sub> , 2H)	8	135,92 (Ar)	
	8,00 (d, CH, 1H)	20	138,25 (CH)	
			157,57 (CH <sub>Cu-geb</sub> )	
[( <i>z</i> -(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Cu) (CuHyp)] <sub>2</sub> <b>(22)</b>	0,33 (SiMe <sub>3</sub> , 27H)		4,84 (SiMe <sub>3</sub> )	-9,81 (SiMe <sub>3</sub> )
	6,72 (d CH, 1H)	16	124,61 (Ar)	-143,43 (SiSiMe <sub>3</sub> )
	7,31 (m, <i>p</i> -CH <sub>Ar</sub> & <i>m</i> -CH <sub>Ar</sub> , 3H)	8	127,15 ( <i>o</i> -C)	
	7,98 (d, CH, 1H)	16	128,32 (Ar)	
	8,10 (d, <i>o</i> -CH <sub>Ar</sub> , 2H)	4	128,8 (Ar)	
			138,1 (CH)	
			160,6 (CH <sub>Cu.geb.</sub> )	

Tabelle 23 : NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 20 bis 22 (Angaben in ppm und Hz).

Bei der Reaktion von (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien mit zwei bzw. vier Äquivalenten Kupferhypersilanid (**A**) kommt es zur Bildung mehrerer Produkte. Im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum erkennt man bei der 2:1-Umsetzung die Entstehung von Iodsilan (**B**), zudem sind deutlich drei Signale unterschiedlicher Hypersilylgruppen in ähnlichem Resonanzverschiebungsbereich zu sehen:

$^1\text{H}$ -NMR	$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR
$\delta = 0,29$ ppm	$\delta = -13,73$ ppm ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) $\delta = -86,63$ ppm ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
$\delta = 0,30$ ppm	$\delta = -13,71$ ppm ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) $\delta = -86,64$ ppm ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )
$\delta = 0,31$ ppm	$\delta = -13,72$ ppm ( <u>Si</u> Me <sub>3</sub> ) $\delta = -86,62$ ppm ( <u>Si</u> SiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 24: Resonanzverschiebungen der Hypersilylgruppen in den Reaktionsprodukten der Umsetzung von **A** mit (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien im Verhältnis 2:1.

Die Lage der  $^{29}\text{Si}$ -Signale spricht jeweils für die Ausbildung neuer Si-C-Bindungen, d.h. für eine schnelle Silylierung des Eduktes ohne nachweisbare Intermediate mit Cu-Si-Bindungen. Aufgrund der Vielzahl an Signalen und deren Aufspaltungsvielfalt in ähnlichen Bereichen ist es nicht möglich, genauere Zuordnungen der restlichen Verschiebungen vorzunehmen. Auch bei der Umsetzung im Verhältnis 4:1 lassen sich keine hinreichenden Schlüsse auf die entstandenen Produkte ziehen. Hier findet sich, neben einigen schwächeren Resonanzen, **ein** Hypersilylgruppensignal bei  $\delta = 0,31$  ppm ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) mit korrespondierenden Signalen im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum bei  $\delta = -13,18$  ppm (SiMe<sub>3</sub>) und  $\delta = -86,66$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>). Weitere Zuordnungen sind auch hier nicht möglich. Die Bildung unterschiedlicher Produkte ist wahrscheinlich, da das eingesetzte Diiodoctadien aufgrund seiner Elektronenverteilung selbst als Base

fungieren kann und damit Folgereaktionen begünstigt sind; es ist anzunehmen, dass bei der Umsetzung mit Kupferhypersilanid (A) nicht ausschließlich ein einfacher Iod/Kupferaustausch stattfindet.

## B.2.2 Strukturanalysen für $[(e-(C_5H_9)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (20), $[(e-(C_8H_7)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (21) und $[(z-(C_8H_7)Cu)(CuHyp)]_2$ (22)

**Tabelle 25: Daten zur Strukturanalyse von  $[(e-(C_5H_9)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$  (20).**

Summenformel	$C_{37}H_{101}Cu_5Si_{12}$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1200.96	Daten/Parameter	37788 / 1499
Temperatur [K]	172(2)	GOF	0.992
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0.0493 / 0.1096
Raumgruppe	$Pca2_1$	wR2	0.1118 / 0.1374
Metrik [ $\text{\AA}$ , $^\circ$ ]			
a	27.2842(9)	$\alpha$	90
b	17.8802(6)	$\beta$	90
c	26.1793(9)	$\gamma$	90

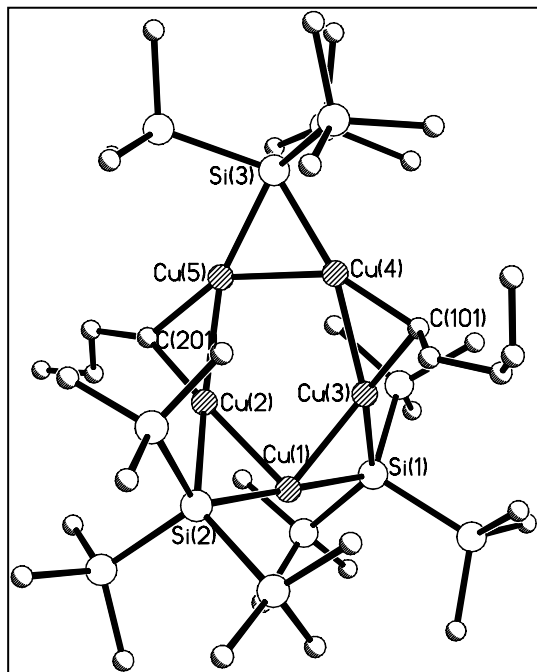


Abbildung 40: Kristallstruktur von Komplex 20

Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Cu(1)–Cu(2)	2.379(2)
Cu(2)–Cu(5)	2.500(8)
Cu(5)–Cu(4)	2.385(3)
Cu(4)–Cu(3)	2.4999(15)
Cu(3)–C(1)	2.396(2)
Cu–Si	2.367(2)–2.407(3)
Cu–C	1.974(9)–2.015(10)
Cu(5)–Cu(4)–Cu(3)	96.65(7)
Cu(4)–Cu(3)–Cu(1)	125.58(7)
Cu(3)–Cu(1)–Cu(2)	82.53(7)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(5)	127.57(10)
Cu(2)–Cu(5)–Cu(4)	94.77(8)
Si(3)–Cu(5)–C(201)	155.4(3)
C(201)–Cu(2)–Si(2)	142.1(3)
Si(2)–Cu(1)–Si(1)	179.05(15)
Si(1)–Cu(3)–C(101)	145.0(3)
C(101)–Cu(4)–Si(3)	153.6(2)
Cu(5)–Si(3)–Cu(4)	60.37(8)
Cu(4)–C(101)–Cu(3)	77.9(3)
Cu(3)–Si(1)–Cu(1)	60.23(8)
Cu(1)–Si(2)–Cu(2)	59.80(9)
Cu(2)–C(201)–Cu(5)	76.8(3)

 Tabelle 26: Daten zur Strukturanalyse von  $[(e-(C_8H_7)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$  (21).

Summenformel	$C_{48}H_{107}Cu_5Si_{12}$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1339.12	Daten/Parameter	17134 / 680
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0.795
Kristallsystem	Triklin	R1	0.0403 / 0.0937
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0.0847 / 0.0941
Metrik [Å, °]			
a	14.2372(10)	a	70.769(2)
b	15.4826(11)	$\beta$	68.143(2)
c	18.6336(13)	$\gamma$	79.912(2)

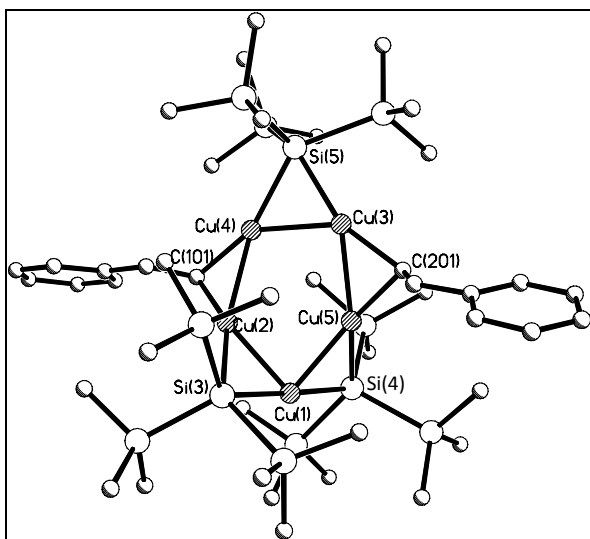


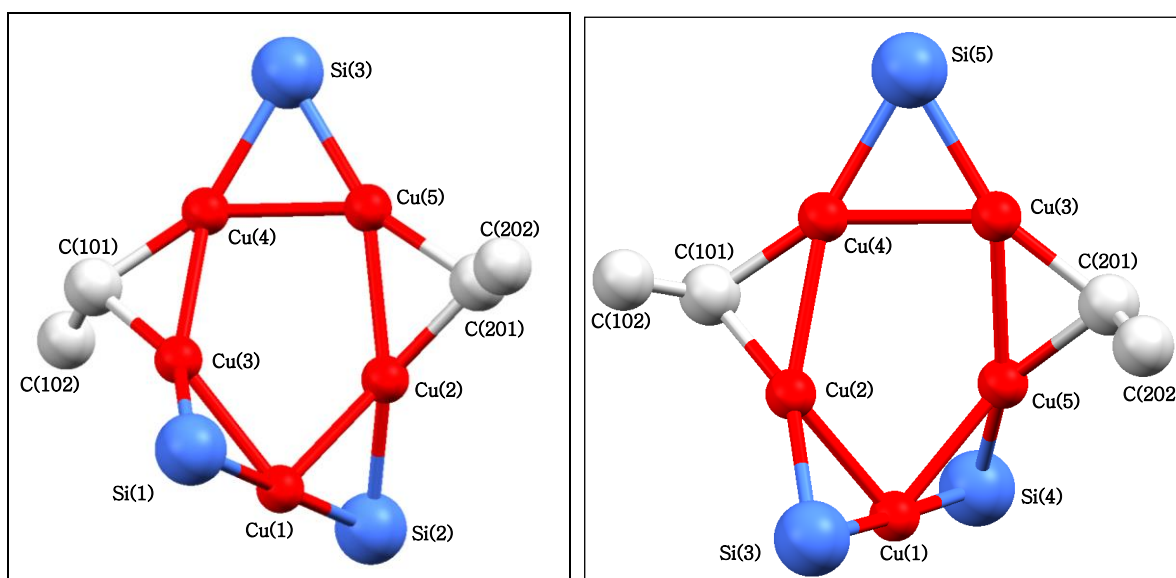
Abbildung 41: Kristallstruktur von Komplex 21.

Ausgewählte Strukturparameter [Å, °]	
Cu(1)–Cu(2)	2.3584(11)
Cu(2)–Cu(4)	2.5109(11)
Cu(4)–Cu(3)	2.3899(10)
Cu(3)–Cu(5)	2.4635(11)
Cu(5)–Cu(1)	2.3747(11)
Cu–Si	2.3441(19)–2.4040(18)
Cu–C	1.949(7)–2.002(6)
C=C <sub>Doppelbindung</sub>	1.327(8)–1.329(8)
Cu(4)–Cu(3)–Cu(5)	90.07(4)
Cu(3)–Cu(5)–Cu(1)	131.13(4)
Cu(5)–Cu(1)–Cu(2)	82.43(4)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(4)	121.68(4)
Cu(2)–Cu(4)–Cu(3)	99.63(4)
Si(5)–Cu(4)–C(101)	154.40(19)
C(101)–Cu(2)–Si(3)	152.70(19)
Si(3)–Cu(1)–Si(4)	178.14(7)
Si(4)–Cu(5)–C(201)	140.1(2)
C(201)–Cu(3)–Si(5)	158.65(19)
Cu(4)–Si(5)–Cu(3)	60.91(5)
Cu(3)–C(201)–Cu(5)	76.6(2)
Cu(5)–Si(4)–Cu(1)	59.91(5)
Cu(1)–Si(3)–Cu(2)	59.13(5)
Cu(2)–C(101)–Cu(4)	79.5(2)

Verbindung **20** (monoklines Kristallsystem; Raumgruppe  $P2_1/n$ ) lässt sich wiederum als Komplex aus dem Iod-Kupfer-Austauschprodukt und dem eingesetzten Kupferhypersilanid (**A**) beschrieben. Allerdings liegt hier ein fünfkerniger Neutralkomplex mit einem zentralen  $\text{Cu}_5$ -Gerüst und zwei Vinyl- und drei Hypersilyl-Substituenten vor. Infolge der hohen sterischen Belastung des Moleküls durch fünf räumlich benachbarte Liganden erfährt das zentrale  $\text{Cu}_5$ -Strukturelement eine sattelförmige Verzerrung (s. Abb. 42a): Eines der Cu-Gerüstatome (Cu(5)) liegt exzentrisch gegenüber der Ebene der übrigen Cu-Atome, die Zentralatome der Substituenten zeigen z.T. große Abweichungen von der besten  $\text{Cu}_4$ -Ebene<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Alternativ könnte auch von einem verzerrten  $\text{Cu}_5\text{-Si}_3\text{-C}_2$ -Zehnring gesprochen werden.

Die unter Stereoretention entstehenden Iod-Kupfer-Austauschprodukte von (E)- und (Z)-2-Iodo-Vinylbenzol bilden ebenfalls Komplexe mit **A**, allerdings mit unterschiedlichem Aufbau: Das cis-Produkt (Verbindung **22**, s.u.) liegt als tetramerer Komplex ähnlich Verbindung **1** vor. Das Produkt des trans-Isomers (Verbindung **21**: triklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) besitzt dagegen einen ähnlichen Aufbau wie Verbindung **20**, liegt also ebenfalls als fünfkerniger Neutralkomplex mit sattelförmigem  $\text{Cu}_5$ -Grundgerüst, drei Hypersilyl- und zwei Vinylliganden vor.



Abbildungen 42 a/b: Zentrales  $\text{Cu}_5\text{Si}_3\text{C}_2$ -Strukturelement der Verbindungen **20** und **21**

Tabelle 27: zusätzliche Strukturwerte für die Komplexe 20 / 21.

Verb. 20		Verb. 21	
Abstand zur Cu <sub>4</sub> -Ebene <sup>a)</sup> [Å]			
Cu(5)	0.83	Cu(4)	0.91
Si(1)	1.47	Si(4)	1.52
Si(2)	1.66	Si(3)	1.70
Si(3)	0.64	Si(5)	0.75
C(101)	0.87	C(201)	0.86
C(201)	1.36	C(101)	1.52
Si-Cu-Si-Winkel [°]			
Si(2)-Cu(1)-Si(1)	179.0	Si(4)-Cu(1)-Si(3)	178.1
Winkel der Ebenen zur Cu <sub>4</sub> -Ebene [°]			
Cu(1),Si(1),Cu(3)	45.7	Cu(1),Si(4),Cu(5)	47.4
Cu(1),Si(2),Cu(2)	52.5	Cu(1),Si(3),Cu(2)	54.4

<sup>a)</sup> Definiert durch Cu(1), Cu(2), Cu(3) und Cu(4)

In den beiden analog gebauten Komplexen **20** und **21** weisen Gerüst-atome und verbrückende Ligandendonatoratome räumlich eine analoge Orientierung bezüglich der besten Kupferebene auf (s. Abb. 42 a/b). Dabei führt die relativ höhere sterische Belastung von Verbindung **21** durch zwei Styryl-Teilliganden zu einer stärkeren Verzerrung des zentralen Cu<sub>5</sub>-Rings<sup>16</sup>, sowie zu jeweils weiteren Abstände des exzentrischen Cu-Atoms (Cu(5)<sub>Verb.20</sub>/Cu(4)<sub>Verb.21</sub>) und der Ligandenzentralatome zur besten Cu<sub>4</sub>-Ebene (s. Tab. 27). Infolgedessen fallen auch ipso-Winkel zwischen den aufgespannten SiCu<sub>2</sub>-Ebenen mit der jeweiligen Cu<sub>4</sub>-Gerüstebene (s. Tab. 27, sowie \* und \*\* in Abb. 43) in Verbindung **20** spitzer aus. Cu(1)<sub>Verb.20</sub>/Cu(1)<sub>Verb.21</sub> ist mit zwei Hypersilylliganden verbunden und wird

<sup>16</sup> Die Abweichungen der Atome innerhalb der Cu<sub>4</sub>-Ebene liegen in Verbindung **20** bei 0.07-0.13 Å, bei Verbindung **21** zwischen 0.05 und 0.11 Å.



von den zentralen Si-Atomen annähernd linear koordiniert ( $179,0^\circ / 178,1^\circ$ , s. + in Abb. 43).

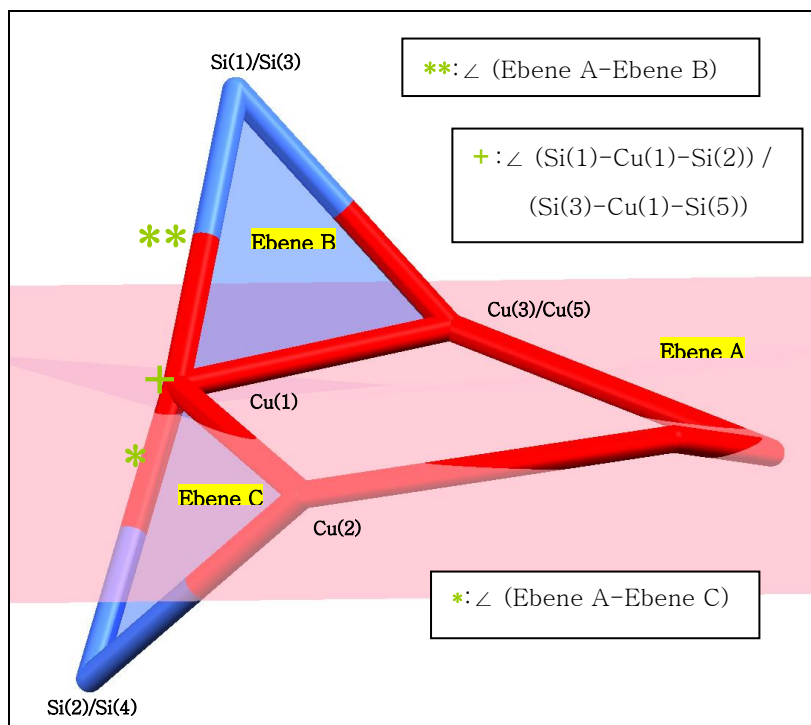


Abbildung 43: Cu-Si-C-Gerüst der Verbindungen 20 (Si(1),Si(2),Cu(3)) und 21 (Si(3),Si(4),Cu(5)) mit Cu<sub>4</sub>-Ebene.

Beide Komplexe zeigen jeweils vergleichbare Abstände zwischen Si- und C-verbrückten Kupferatomen (Verb. **20**: 2,36–2,39 Å; Verb. **21**: 2,46–2,51 Å). Die Cu-C-Abstände in beiden Verbindungen liegen mit ca. 1,95 bis 2,02 Å im erwarteten Rahmen (vgl. bspw. (CuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)<sub>3</sub>)<sup>[33]</sup>. Cu-Si-Abstände sind mit 2,34–2,40 Å relativ lang und halten sich im Rahmen des von Klett, Klinkhammer und Niemeyer 1999 beschriebenen Kupferhypersilanid-Trimers<sup>35</sup>.

Innerhalb der Vinylliganden bleiben die C-C-Einfachbindungen jeweils unter der Standardbindungslänge (1,33–1,48 Å). Doppelbindungen halten sich für Verbindung **21** im üblichen Rahmen (1,33 Å). In derselben Größenordnung liegt der Bindungsabstand C(101)-C(102) in Komplex **20**,

auffällig ist dagegen der Bindungsabstand C(201)–C(202) mit ca. 1.208 Å, der eher typisch für C–C–Dreifachbindungen ist (s. Abb. 42a/b).

**Tabelle 28: Daten zur Strukturanalyse von  $[(z\text{-C}_8\text{H}_7)\text{Cu}(\text{CuHyp})]_2$  (22).**

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{Si}_4$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	477.88	Daten/Parameter	11475 / 417
Temperatur [K]	173(2) K	GOF	0.890
Kristallsystem	Triklin	R1	0.0353 / 0.0642
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0.0686 / 0.0747
Metrik [Å, °]			
a	11.8481(6)	$\alpha$	86.887(3)
b	12.4004(6)	$\beta$	80.765(3)
c	18.6336(13)	$\gamma$	78.816(3)

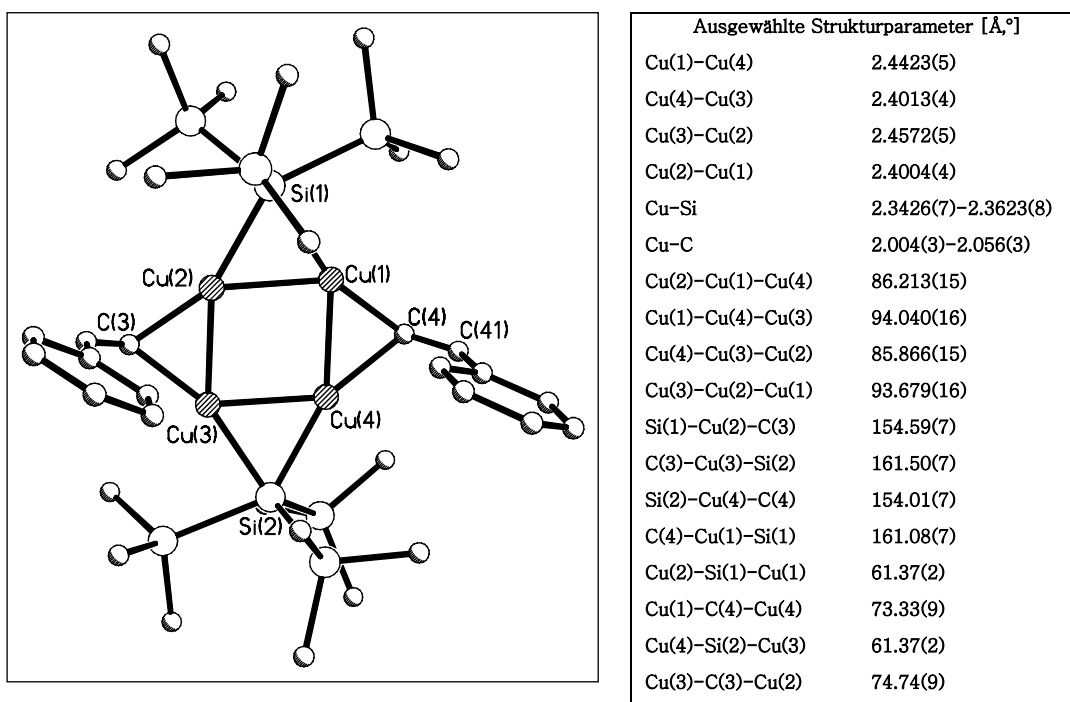


Abbildung 44: Kristallstruktur von Komplex 22.

Im Gegensatz zum pentameren trans-Isomer von (2-Iodo-vinyl)-benzol (Komplex **21**) lässt sich das cis-Produkt (Verbindung **22**: triklines Kristallsystem, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ) als vierkerniger Neutralkomplex mit einem  $\text{Cu}_4$ -Gerüst und je zwei trans-ständig angeordneten Vinylbenzol- und Hypersilylsubstituenten isolieren. Der Komplex ähnelt den Verbindungen **1** und **2**, sowie dem analogen tetrameren Alkoxid<sup>[36]</sup> und weist dementsprechend ähnliche Strukturparameter auf.

Das zentrale  $\text{Cu}_4$ -Strukturelement zeigt mit durchschnittlich 0.036 Å einen größeren Abstand der Cu-Atome von der besten Ebene als Komplex **1**, die Abweichung von einem idealen Quadrat liegt mit 85.9° bis 94.0° zwischen denen von der Verbindungen **1** & **2**. Wie Verbindung **1** (und **21**) enthält der Komplex Phenylringe. Ihre gegenüber der  $\text{Cu}_4$ -Ebene cis-ständige Unterbringung am Ende der Vinylgruppen bringt sie in Nähe der Hypersilylliganden und hat eine erhöhte sterische Belastung des Komplexes zur Folge, der infolgedessen einen höher-symmetrischen Aufbau, vergleichbar Komplex **2**, aufweist (Abb. 45, vgl. Abb. 12 & 13).

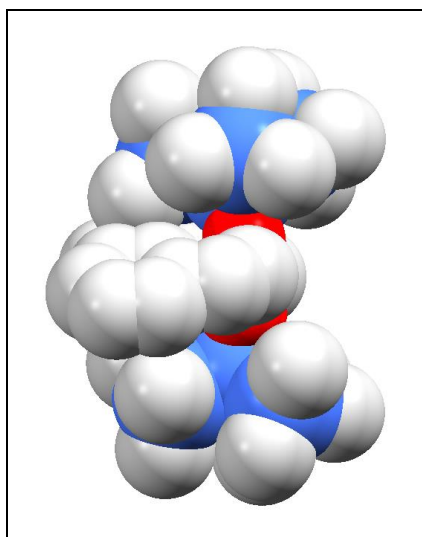


Abbildung 45: Verbindung **22** (Raummodell).

Mit 2.40–2.57 Å liegen die Cu–Cu–Abstände im Gerüstring zwischen den Werten für Verbindung **1** und dem verwandten Alkoxid  $[(\text{CH}_3)_3\text{COCu}]_4$  (2.65–2.72 Å<sup>[36]</sup>), sodass ein geringerer kovalenter Cu–Cu-Bindungsanteil als im Gerüst des Matrixkomplexes anzunehmen ist. Die Abstände Cu–C sowie Cu–Si sind mit 2.00–2.56 Å, bzw. 2.34–2.36 Å etwas länger. Wie in Verbindung **1** sind benachbarte Cu–Gerüst-atome durch die zentralen Si- und C-Atome der Substituenten oberhalb, bzw. unterhalb verbrückt, wobei der Abstand der C-Atome von der besten Cu–Ebene (0.27 Å – 0.31 Å) im Rahmen des von Verbindung **1** Bekannten liegt, während die zentralen Si-Atome infolge der sterischen Belastung des Komplexes ähnlich nah wie in Verbindung **2** liegen (0.10 Å, bzw. 0.19 Å vgl. 0.186 Å in **2**). Beide Styrylsubstituenten sind oberhalb der Cu–Ebene angeordnet. Die Ebenen der Phenylringe stehen beinahe senkrecht zur  $\text{Cu}_4$ -Ebene (86.0–89.0°), sind aber aus sterischen Gründen noch stärker als in Komplex **1** in z-Richtung gegen die Symmetrieebene des zentralen Strukturelements gedreht (Abb. 46).

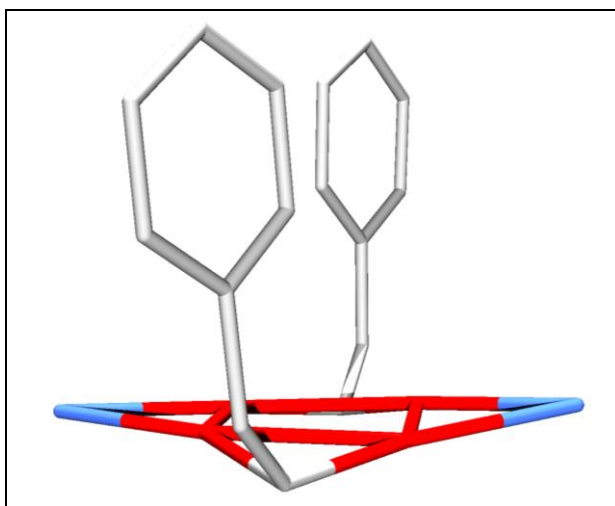
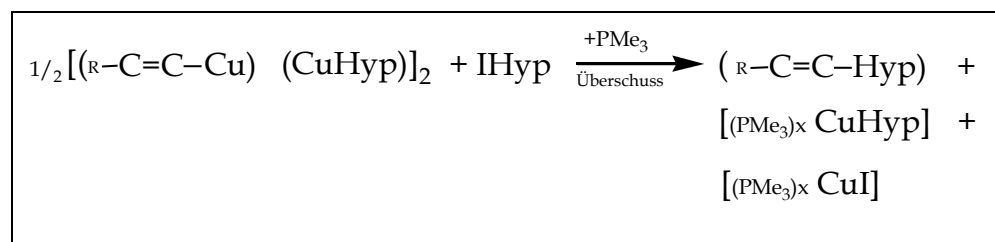


Abbildung 46: Komplex **22**, Gerüst und Vinylbenzolliganden.

### B.2.3 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen



Schema 11: Reaktion ausgewählter Vinyl iodide mit  $PMe_3$  (mit R= s. Tab. 22).

Die Zugabe einer Lösung von Trimethylphosphan in Toluol zur Reaktionslösung der Primärprodukte wurde unter Kühlung auf  $T = -40^\circ C$  bis  $T = -30^\circ C$  vorgenommen. Zur vollständigen Reaktion genügt es meistens, die Komponenten etwa ein Stunde unter Kühlung zu rühren, nur in wenigen Fällen ist eine Erwärmung auf Raumtemperatur empfehlenswert. Bei Reaktion der Primärproduktlösung von *cis*- und *trans*-2-Iodo-vinylbenzol mit **A** ist die Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten, die Reaktionslösungen färben sich im Verlauf tief dunkelbraun bis schwarz. Nach einigen Tagen entstehen farblose Kristalle, die röntgendiffraktometrisch als Kupferhypersilanid  $x PMe_3$  (**A**<sub>1</sub>) identifiziert werden können. Die Kristallisation weiterer Produkte gelingt nicht. Bei einer versuchsweise durchgeführten Sublimation zeigt die NMR-spektroskopische Vermessung der Kristalle im Sublimationsrohr, dass neben der silylierten Verbindung auch noch vorhandenes Iodsilan (**B**) resublimiert ist. Daher ist auch auf diesem Wege eine vollständige Trennung der Reaktionsprodukte schwierig. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen legen alle die Bildung der silylierten Ausgangsverbindung nahe, was nach den bisherigen Ergebnissen auch anzunehmen war. Dementsprechend ist nach Umsetzung von (E)-1-Iodhexen, mit **A** nach Basenzugabe im  $^1H$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum das silylierte Edukt, (E)-1-Tris(trimethylsilyl)hexen ( $[(e-C_5H_9)Hyp]$  (**23**)) zu identifizieren. Bei der Umsetzung von *cis*- und *trans*-2-Iodo-vinyl-benzol mit Kupferhypersilanid

(A) ist nach Basenzugabe *trans*- bzw. *cis*-2-(Tris(trimethylsilyl))-vinylbenzol NMR-spektroskopisch sichtbar ( $[(e-(C_8H_7)Hyp]$  (**24**)) bzw. **25** ( $[(z-(C_8H_7)Hyp]$ )) (s. Tabelle 29).

Gibt man nach vollständiger Reaktion von (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien mit **A** (im Verhältnis 1:4) unter Kühlung auf  $T = -30^\circ\text{C}$  einen (dreifachen) Überschuss von Trimethylphosphan, erkennt man nach einer Stunde Rühren, auch NMR-spektroskopisch, keine Veränderung. Erst nach weiteren drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur kommt es zur Reaktion. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben Kupferhypersilanid (**A**) vor allem Tetrakis(tris(trimethylsilyl))silan (**H**) zu sehen. Sowohl Iodsilan (**B**) als auch das ehemals vorhandene Signal einer kohlenstoffgebundenen Hypersilylgruppe bei  $\delta = 0,31$  ppm ( $^1\text{H}$ -NMR) und bei  $\delta = -13,2$  ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ) und  $\delta = -86,7$  ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ ) ( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR) sind nicht mehr zu erkennen.

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^3J_{\text{HH}}$	$^{29}\text{Si}$ -NMR
$[e-(C_8H_7)Hyp]$ ( <b>23</b> )	0,28 ( $\text{SiMe}_3$ ) 0,86 ( $\text{CH}_3$ ) 1,35 ( $\text{CH}_2$ ) 2,05 ( $\text{CH}_2$ ) 5,7 (CH) 6,16 (CH)		-13,9 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ) -86,8 ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ )
$[(e-(C_8H_7)Hyp]$ ( <b>24</b> )	0,29 ( $\text{SiMe}_3$ , 27H) 6,63 (d, CH, 1H) 7,01 (d, <i>o</i> - $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , 2H) 7,12 (d, CH, 1H) 7,33 (m, <i>p</i> - $\text{CH}_{\text{Ar}}$ & <i>m</i> - $\text{CH}_{\text{Ar}}$ 3H)	20 4 20 4	-13,5 ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ) -84,3 ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ )

[( <i>Z</i> -C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> )Hyp] (25)	0,23 (SiMe <sub>3</sub> , 27H)		-11,7 (SiMe <sub>3</sub> )
	6,00 (d CH, 1H)	16	-88,5 (SiSiMe <sub>3</sub> )
	7,96 (m, <i>p</i> -CH <sub>Ar</sub> & <i>m</i> - CH <sub>Ar</sub> , 3H)	8	
	7,45 (d, CH, 1H)	20	
	7,37 (d, <i>o</i> -CH <sub>Ar</sub> , 2H)	8	

Tabelle 29: NMR-spektroskopische Daten von Verb. 23–25 (Angaben in ppm und Hz).

## B.2.4 Iodalkene: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte

Die durchgeführten basenfreien Umsetzungen von Kupferhypersilanid (A) mit Iodalkenen in Abwesenheit weicher Basen haben mit Ausnahme von (E,E)-1,8-Diiodo-1,7-octadien zum Iod/Kupferaustausch und zur Bildung von oligonuklearen Komplexen geführt. Diese bestehen aus dem Hal/Cu-Austauschprodukt und weiteren Äquivalenten des eingesetzten Kupferhypersilanids (A). Ebenso kann wiederum bei Zugabe von weichen Basen die Bildung der ursprünglich erwarteten Silylierungsprodukte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Sowohl der primäre Iod/Kupferaustausch als auch der sekundäre Kupfer/Hypersilylaustausch verlaufen unter Stereoretention. Als mögliche Zwischenschritte im Reaktionsverlauf sind die Bildung einer radikalischen reaktiven Zwischenstufe an C(1) oder eines dreikernigen Intermediats denkbar, wodurch freilich die quantitative Erhaltung der relativen Konfiguration nicht vollständig zu erklären ist.

Der Iod/Kupferaustausch an 1-Iodohexen und (*Z*)-2-Iodo-vinylbenzol führt zu Primärprodukten, in denen sich die Organylkupfereinheiten aufgrund ihrer geringeren Sperrigkeit mit drei Kupferhypersilanideinheiten

zu „pentameren“ Neutralkomplexen verbinden (Verbindung **20** & **21**; s.u. auch den Komplex Verbindung **26** aus der basenfreien Umsetzung mit Iodohexin, vgl. Kap. B.3). Demgegenüber führt der sterische Anspruch von cis-substituierten Kupfer-Styryleinheiten (Verbindung **22**) wiederum zur Bildung eines tetrameren Komplexes nach dem Muster von Verbindung **1**.



### B.3 Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkinen

*Umsetzungen mit 1-Iodohexin  $[C_6H_9I]$ <sup>17</sup> und 1-Iodo-phenylacetylen  $[C_8H_5I]$ <sup>18</sup>*

Bei der Zugabe des Iodalkins (Herstellung nach Larock<sup>[37]</sup>) zur Kupferhypersilanidslösung (**A**) beobachtet man an der Eintropfstelle eine deutliche Rotfärbung, mit fortschreitender Reaktion färbt sich die Reaktionslösung tief dunkelbraun bis schwarz. Ein feiner schwarzer Niederschlag fällt aus; durch Zentrifugieren wird dieser von der Lösung getrennt, nach Entfernung des Toluols wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und die kolloiden Kupferanteile durch Abfritten über Celite aus der Lösung entfernt. Die danach dunkelbraune, klare Lösung wird bei  $T = -60^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Nach wenigen Wochen fallen Kristalle aus die als Verbindung **26** ( $(C_6H_9Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ ) bzw. Verbindung **28** ( $[C_8H_5Hyp]$ ) identifiziert werden können. NMR-spektroskopisch ist nach der Reaktion von 1-Iodhexin mit **A** auch die Bildung von Verbindung **27** ( $[C_6H_9Hyp]$ ) sichtbar.

#### B.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 26 bis 28

Bei der Reaktion von 1-Iodohexin und Kupferhypersilanid (**A**) entstehen mehrere Produkte. 1-Iodohexin reagiert zunächst mit **A** wiederum zu einem isolierbaren und kristallographisch bestimmbareren Neutralkomplex mit fünf Cu-Atomen (Verbindung **26**). Als Hauptprodukt entsteht allerdings die

---

<sup>17</sup> Darstellung aus 1-Hexin+ 1.n-BuLi 2.  $I_2$ <sup>[37]</sup>; Aufreinigung durch Destillation, Ausbeute 67%.

<sup>18</sup> Darstellung nach Larock et al.<sup>[37]</sup>.

silylierte Form des eingesetzten Alkinyledukts (Verbindung **27**), (nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur 65%, nach weiteren vier Stunden 85%). Nebenprodukt der Reaktion ist hier wiederum Iodsilan (**B**). 1-Iodo-phenylacetylen wird ebenfalls durch eine Reaktion mit CuHyp (**A**) direkt silyliert, die Reaktion verläuft NMR-spektroskopisch betrachtet quantitativ; dementsprechend findet man neben Signalen des Iodsilans (**B**) Resonanzverschiebungen für 1-Silyl-phenylacetylen (**28**) (s. Tab. 30):

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>29</sup> Si-NMR
$[(C_6H_9Cu)(3/2CuHyp)]_2$ ( <b>26</b> )	0,52 (SiMe <sub>3</sub> ) 0,8 (t, CH <sub>3</sub> , 3H); 1,35 (m, CH <sub>2</sub> , 4H) 2,08 (CH <sub>2</sub> , 2H);	14,05 (CH <sub>3</sub> ) 20,2 (CH <sub>2</sub> ) 22,4 (CH <sub>2</sub> ) 31,4 (CH <sub>2</sub> ) 1,69 (Hyp) * <sup>19</sup>	-9,0 (SiMe <sub>3</sub> ) -144,3 (SiSiMe <sub>3</sub> )
[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Hyp] ( <b>27</b> )	0,33 (SiMe <sub>3</sub> ) 0,8 (t, CH <sub>3</sub> , 3H); 1,35 (m, CH <sub>2</sub> , 4H) 2,08 (CH <sub>2</sub> , 2H);	0,98 (Hyp) 13,9 (CH <sub>3</sub> ) 20,7 (CH <sub>2</sub> ) 22,5 (CH <sub>2</sub> ) 31,8 (CH <sub>2</sub> ) 76,4 (C) 111,2 (C <sub>Hyp</sub> -geb.)	-12,5 (SiMe <sub>3</sub> ) -101,3 (SiSiMe <sub>3</sub> )
[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Hyp] ( <b>28</b> )	0,34 (s, SiMe <sub>3</sub> ) 6,92 (m, Ar, 3H); 7,43 (m, Ar, 2H);	1,1 (Hyp) 128,8 (Ar <sub>CH</sub> ) 128,9 (Ar <sub>CH</sub> ) 132,6 (Ar <sub>CH</sub> ) 125,3 (Ar) 100,7 88,4	-11,7 (SiMe <sub>3</sub> ) -101,0 (SiSiMe <sub>3</sub> )

Tabelle 30: NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 26 bis 28 (Angaben in ppm und Hz).

<sup>19</sup> Probe erlaubt keine vollständige Bestimmung der Signalintensitäten.

### B.3.2 Strukturanalysen für $[(C_6H_9Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (26) und $[C_8H_5Hyp]$ (28)

**Tabelle 31: Daten zur Strukturanalyse von  $[(C_6H_9Cu)(3/2CuHyp)]_2$  (26).**

Summenformel	$C_{39}H_{99}Cu_5Si_{12}$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1222.96	Daten/Parameter	16300 / 551
Temperatur [K]	123(2)	GOF	0.691
Kristallsystem	monoklin	R1	0.0445 / 0.1779
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0.0582 / 0.0753
Metrik [Å, °]			
a	13.793(2)	$\alpha$	90
b	26.703(4)	$\beta$	92.195(5)
c	17.649(2)	$\gamma$	90

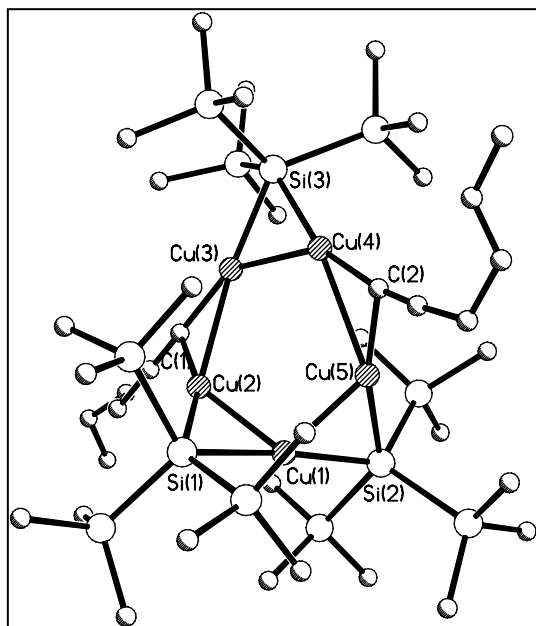


Abbildung 47: Kristallstruktur von Komplex 26.

Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
Cu(1)–Cu(2)	2.3820(8)
Cu(2)–Cu(3)	2.7580(9)
Cu(3)–Cu(4)	2.3759(8)
Cu(4)–Cu(5)	2.8616(8)
Cu(5)–Cu(1)	2.3791(9)
Cu–Si	2.3325(14)–2.3895(13)
Cu–C	1.884(5)–2.946(4)
Cu(3)–Cu(4)–Cu(5)	101.92(3)
Cu(4)–Cu(5)–Cu(1)	112.06(3)
Cu(5)–Cu(1)–Cu(2)	100.42(3)
Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)	116.46(3)
Cu(2)–Cu(3)–Cu(4)	98.93(3)
Si(3)–Cu(3)–C(1)	158.92(14)
C(1)–Cu(2)–Si(1)	159.04(14)
Si(1)–Cu(1)–Si(2)	175.02(5)
Si(2)–Cu(5)–C(2)	161.98(15)
C(2)–Cu(4)–Si(3)	158.48(15)
Cu(3)–Si(3)–Cu(4)	60.95(4)
Cu(4)–C(2)–Cu(5)	96.4(2)
Cu(5)–Si(2)–C(1)	60.49(4)
Cu(1)–Si(1)–Cu(2)	60.46(3)
Cu(2)–C(1)–Cu(3)	92.4(2)

Verbindung **26** liegt wie **20** und **22** als fünfkerniger Neutralkomplex aus dem primär gebildeten Iod-Kupfer-Austauschprodukt und eingesetztem Kupferhypersilanid (**A**) vor. Das zentrale, ringförmige Strukturelement wird wiederum aus fünf Cu-Atomen gebildet, die durch C- bzw. zentrale Si-Atome der beiden Hexinyl- und drei Hypersilylsubstituenten verbrückt sind. Wieder kann daher auch von einem zentralen  $\text{Cu}_5\text{-C}_2\text{-Si}_3$ -Zehnringgerüst gesprochen werden, dessen Einzelatome dieselbe räumliche Anordnung wie die ipso-Atome in Verbindung **20** zeigen (s. Abb. 48). Wie in diesen Verbindungen führt die hohe sterische Belastung des Komplexes zu einer stark sattelförmigen Verzerrung des zentralen Elementes mit exzentrischer Lage eines der Cu-Atome und z.T. größeren Abständen der verbrückenden Ligandenatome von der besten  $\text{Cu}_4$ -Ebene<sup>20</sup>.

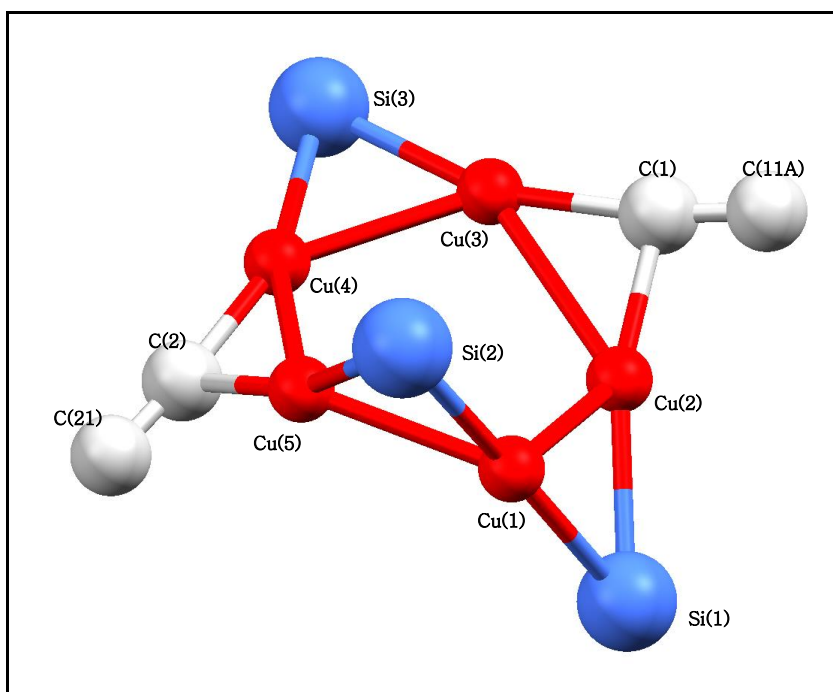


Abbildung 48: Verbindung **26**, zentrales  $\text{Cu}_5\text{Si}_3\text{C}_4$ -Strukturelement.

<sup>20</sup> Für die Atome Cu(1), Cu(2), Cu(4) und Cu(5) lässt sich eine beste Ebene mit Abweichungen von 0.04–0.07 Å berechnen, die damit etwas kleiner als bei den Komplexen **20** und **22** ausfallen.

Tabelle 32: Weitere Strukturparameter für Verbindung 26.

Verb. 26	
Abstand zur Cu <sub>4</sub> -Ebene <sup>a)</sup> [Å]	
Cu(3)	0.82
Si(2)	1.60
Si(1)	1.76
Si(3)	0.66
C(2)	0.80
C(1)	1.24
Si-Cu-Si-Winkel [°]	
Si(2)-Cu(1)-Si(1)	175.0
C=C-Cu-Winkel [°]	
C(11A)-C(1)-Cu(3)	171.4
C(21)-C(2)-Cu(4)	169.9
Winkel der Ebenen zur Cu <sub>4</sub> -Ebene [°]	
Cu(1),Si(1),Cu(2)	59.1
Cu(1),Si(2),Cu(5)	51.8

<sup>a)</sup> definiert durch Cu(1), Cu(2), Cu(4) und Cu(5)

Die Abstände des exzentrischen Cu-Atoms, sowie des daran koordinierten Si-Zentralatoms (Cu(3); Si(3)) von der besten Cu<sub>4</sub>-Ebene weichen nur geringfügig von den Werten für die ipso-Atome in Verbindung 20 ab. Die anderen beiden Si-Zentralatome (Si(2); Si(1)) liegen dagegen noch weiter von der Ebene entfernt als in Verbindung 22<sup>21</sup>, die verbrückenden C-Atome (C(2); C(1)) näher als in Verbindung 20 (S. Abb. 48 & Tab. 32). Vermutlich ist diese Anordnung Resultat der nahe des zentralen Strukturelements befindlichen Dreifachbindungen in den Alkenylliganden. Diese bilden eine Rotationsbarriere und führen zu einer fast linearen Koordination der verbrückenden C-Atome durch Kohlenstoff und Kupfer. Dagegen schließen Si(1) und Si(3) an Cu(1) einen etwas flacheren Winkel als in den Verbindungen 20 und 22 ein.

<sup>21</sup> Daraus ergeben sich etwas spitzere Winkel zwischen den besten Cu/Si/Cu-Ebenen und der Cu<sub>4</sub>-Ebene als in den Verbindungen 20 und 22.

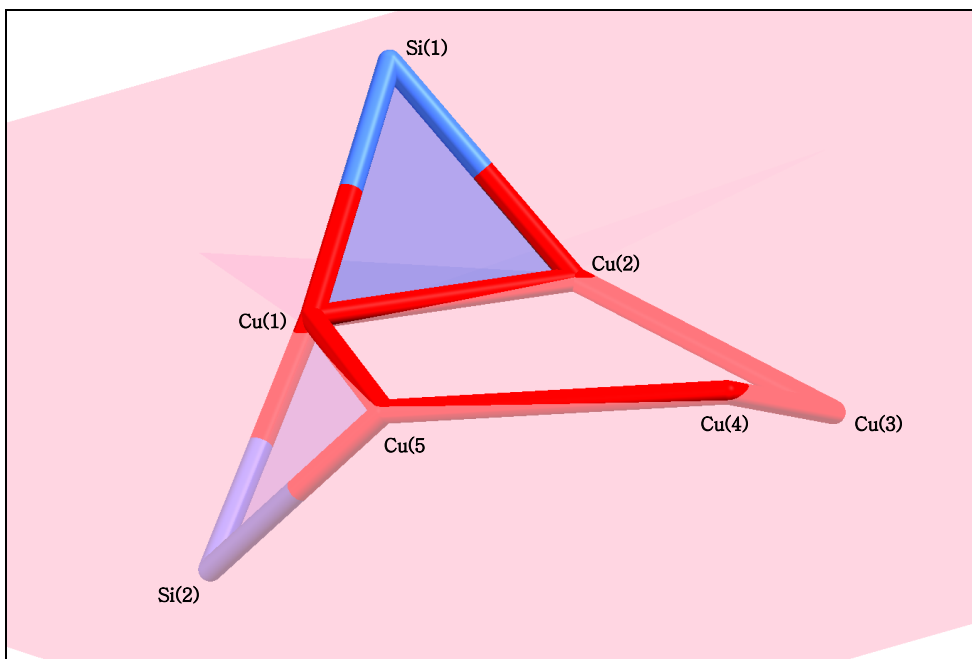


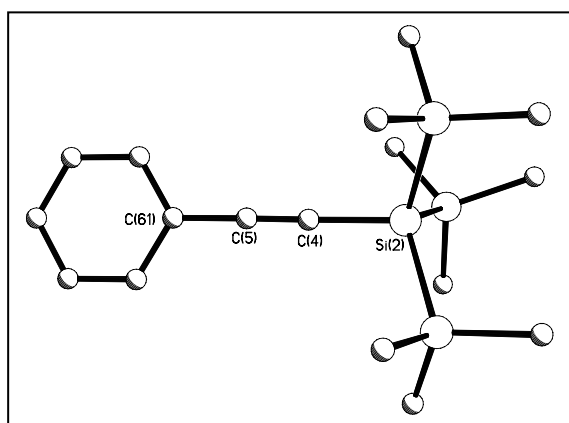
Abbildung 49: Verbindung 26, Gerüst- und Hypersilylligandenebenen.

Die Cu-Cu-Abstände im zentralen Strukturelement von Verb. **26** ähneln für die Si-verbrückte Cu-Atome mit 2.38 Å den Bindungslängen in Verb. **20** und **22**, die geringfügig kürzeren Cu-Si-Bindungen (2.33–2.38 Å) halten sich wiederum im Rahmen der Werte für Kupferhypersilanid bei Klett, Klinkhammer und Niemeyer<sup>[35]</sup>. Dagegen zeigt Komplex **26** mit 1.88–1.95 Å relativ kurze Cu-C-Abstände (vgl.  $\text{CuC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2\text{-2,6)}_3$ <sup>[35]</sup>) für kupferverbrückende C-Atome, die mit auffällig langen Cu-Cu-Abständen bei C-verbrücktem Kupfer (2.76–2.86 Å) korrespondieren.

Die Abstände einfach gebundener C-Atome in den Alkinylliganden sind mit 1.38–1.55 Å etwas größer als bei den ipso-Substituenten von Verbindung **20**, bleiben aber gleichwohl tendenziell unter Standardbindungslänge. Die Dreifachbindungen halten sich mit 1.18–1.2 Å im üblichen Bereich.

**Tabelle 33: Daten zur Strukturanalyse von [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Hyp](28).**

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> Si <sub>4</sub>	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	348.79	Daten/Parameter	11467 / 497
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1.026
Kristallsystem	monoklin	R1	0.0480 / 0.0820
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	wR2	0.1232 / 0.1442
Metrik [Å, °]			
a	19.039(4)	α	90
b	9.1580(13)	β	95.897(7)
c	27.078(5)	γ	90



Ausgewählte Strukturparameter [Å,°]	
C <sub>Ph</sub> -C <sub>Ph</sub>	1.373(4)–1.394(3)
C(5)–C(61)	1.450(3)
C(4)–C(5)	1.192(3)
C(4)–Si(2)	1.845(2)
Si–Si	2.3386(9)–2.3509(9)

**Abbildung 50: Kristallstruktur von Verbindung 28.**

Verbindung **28** (monoklines Kristallsystem, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n) liegt als einfach hypersilylsubstituiertes Phenylacetylen vor. Die C–Si-Bindungslänge (C(4)–Si(2)) zeigt mit 1.85 Å keine Besonderheiten, dasselbe gilt für die Si-Interatomabstände, sowie die Dreifachbindung C(4)–C(5). Die C-Atome des Phenylrings zeigen nur minimale Abweichung von der C<sub>6</sub>-Ebene (max. 0.002 Å).

### B.3.3 Reaktionen der Primärprodukte mit weichen Basen

Nach vollständiger Reaktion von 1-Iodohexin mit Kupferhypersilanid (**A**, 2 Äq), werden die Primärprodukte unter Kühlung mit Trimethylphosphan versetzt. Bereits unmittelbar nach Zugabe der Base verschwindet die ursprünglich rote Färbung der Reaktionslösung; in der dann dunkelbraunen Lösung ist weiterhin ein schwarzer Niederschlag zu erkennen. Dieser wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt. Nach einigen Tagen fallen farblose Kristalle aus, die als phosphankomplexiertes Kupferhypersilanid (**A<sub>1</sub>**) identifiziert werden können. Zur Kristallisation weiterer Produkte kommt es nicht. NMR-spektroskopisch sind keine Signale mehr von Komplex **26** und nur noch geringe Mengen an Iodsilan (**B**) zu erkennen. Neben Verbindung **27** findet man aber die Resonanzsignale von **A<sub>1</sub>**. Diese Ergebnisse stimmen mit den zu erwartenden überein. Der Zusatz von Base führt zu einer Aufspaltung des Primärkomplexes (**26**) und durch Reaktion mit anwesenden Iodsilan (**B**) auch hier letztendlich zur Silylierung der Alkinylverbindung (**27**) sowie der Bildung von **A<sub>1</sub>** und Kupferiodid.

### B.3.4 Iodalkine: Überblick über Reaktionsverläufe und -produkte

Die basenfreien Umsetzungen von Kupferhypersilanid (**A**) mit Iodalkinen haben ullmann-artige Reaktionsverläufe gezeigt. D.h. sie haben entweder quantitativ (für 1-Iodo-phenylacetylen, s. Verbindung **28**) oder zu einem großen Teil zu einer direkten Silylierung (s. Verbindung **27**) der Alkinedukte geführt. Als Nebenprodukt bei der Umsetzung mit 1-Iodohexin ist ein fünfkerniger Neutralkomplex entstanden, in dem sich zwei Organylkupfereinheiten mit drei Kupferhypersilanideinheiten verbinden (vgl. Komplex **20**, der durch den Iod-Kupfer-Austausch an 1-Iodopenten



entsteht). Wie für Verbindung **20** sind sowohl die Bildung einer reaktiven radikalischen Zwischenstufe als auch die eines dreikernigen Intermediats als Zwischenschritte im Reaktionsverlauf denkbar. Die im Gesamtumfang der hier berichteten Umsetzungen auffällige direkte Silylierung andererseits ist möglicherweise auf die Elektronendichte an den Dreifachbindungen der Iodalkine zurückzuführen.

## B.4 Umsetzungen des Kupferhypersilanids mit Iodalkanen

Reaktionen von Kupferhypersilanid (A) mit unterschiedlichen Mono- und Diodverbindungen erwiesen sich aus mehreren Gründen als problematisch hinsichtlich Durchführung und Ergebnisauswertung. Insgesamt war eine hohe Temperaturempfindlichkeit der Produkte und damit verbunden die schnelle Ausbildung eines Kupferspiegels am Kolbenrand selbst unter durchgängiger Kühlung auf  $T = -40^\circ$  bis  $-50^\circ\text{C}$  festzustellen. Auch bei längerer Lagerung (d.h. mehrere Tage) im Kühlschrank bei  $T = -70^\circ\text{C}$  war regelmäßig eine Neubildung des Kupferspiegel zu beobachten. Dies erschwerte die Isolierung kristallinen Materials. Zudem war die Ausbildung einer verhältnismäßig großen Menge schwarzen pulverförmigen Niederschlags zu beobachten, die damit verbundene Notwendigkeit der Abtrennung per Zentrifugierung erschwerte außerdem eine Kristallisation. In einzelnen Fällen war die Bildung von Kristallen zwar klar zu sehen, ihre geringe Größe jedoch vereitelte eine röntgendiffraktometrische Vermessung. Mit folgenden Iodalkanen wurden Versuchsreihen (in unterschiedlichen Lösungsmitteln) durchgeführt:

Mono- und Diodalkane	Umsetzungsverhältnis mit CuHyp (A)
Iodadamantan [ $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{I}$ ]	1:1; 1:2
Iodcyclohexan [ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ ]	1:2
1,4-Diiodo-butan [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{I}_2$ ]	1:2; 1:4
1,5-Diiodo-pentane [ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_2$ ]	1:2; 1:4

Tabelle 34: Übersicht eingesetzter Mono- und Diodalkane

Die NMR-spektroskopische Auswertung ergab einige Übereinstimmungen im Reaktionsablauf: Bei allen Reaktionen war die Bildung von HSilan (G) und Iodsilan (B) zu erkennen. Bei einer Umsetzung von Iodcyclohexan mit

CuHyp (**A**) (Verhältnis 1:4) konnte dieses auch kristallographisch bestimmt werden. Im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR waren bei allen Reaktionen Resonanzsignale von an Kupfer gebundenen Hypersilylgruppen zu erkennen, was den erwarteten Austausch des Iodsubstituenten gegen Kupfer und die damit einhergehende Komplexbildung nahelegt. Da in den entsprechenden Resonanzbereichen allerdings zumeist mehrere Signalgruppen zu beobachten waren, ist die Ausbildung unterschiedlicher Produkte wahrscheinlich. Eine genaue NMR-spektroskopische Zuordnung der zugehörigen Resonanzsignale der Alkylreste in den Komplexen war infolgedessen nicht eindeutig möglich.

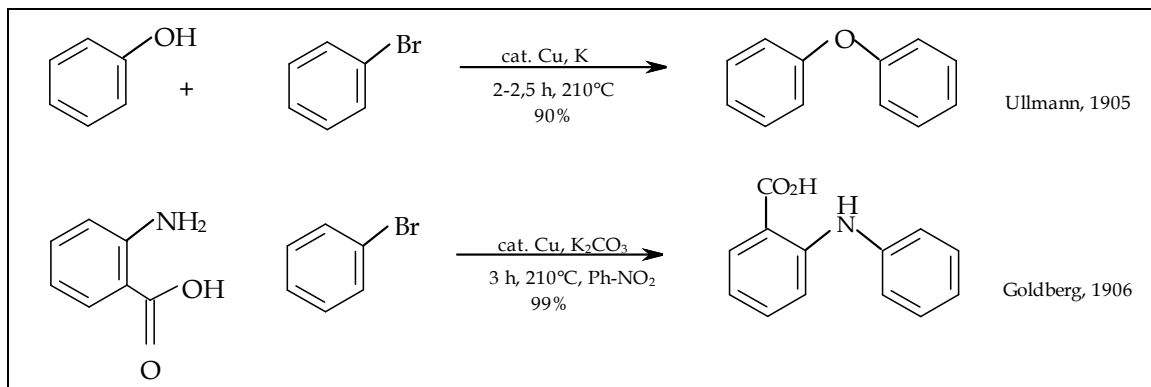
---

## B.5 Mechanistische Überlegungen

### B.5.1 Ullmann-artige Reaktionsverläufe

#### B.5.1.1 Metallorganisch katalysierte Arylkohlenstoff- und Aryl-Heteroatom-Kupplungen

Metallorganisch katalysierte Kreuzkupplungen spielen seit Jahrzehnten eine entscheidende Rolle bei der Herstellung zahlreicher Verbindungen mit Aryl-Kohlenstoff- oder Aryl-Heteroatom-Einfachbindungen und bedeutenden biologisch-pharmazeutischen, bzw. sonstigen Materialeigenschaften. Entscheidende Verbesserungen erfuhren diese Methoden durch die Einführung palladium(0)katalysierter Kupplungsverfahren (bspw. nach Heck, Sonogashira, Suzuki-Miyaura u.a.). Vorläufer dieser Methoden waren jedoch kupferkatalysierte Verfahren, ein Gebiet auf dem Fritz Ullmann und Irma Goldberg zu Beginn des 20. Jahrhunderts Pionierarbeit leisteten (s. Schema 11). Als Ullmann-*Synthese* im ursprünglichen Sinne wird die kupfervermittelte homogene und heterogene Biaryl-Synthese ausgehend von Halogenarenen und Aminen / Phenolen verstanden, bei der zwei Äquivalente eines bzw. zweier Arylhalogenide unter Bildung des entsprechenden Kupferhalogenids eine neue C-C-(bzw. C-O-, C-N-) Bindung eingehen.



Schema 11: Ullmann- & Goldberg-Protokolle.

Dieser Syntheseweg besitzt einen weiten Anwendungsbereich und wird zur Bildung einer Vielzahl von symmetrischen und asymmetrischen Biarylen verwendet. Die Biarylkupplung unter Kupfereinsatz ist Prototyp jener Protokolle, die bis heute unter dem Namen des Pioniers als ‚Ullmann‘-Chemie firmieren.

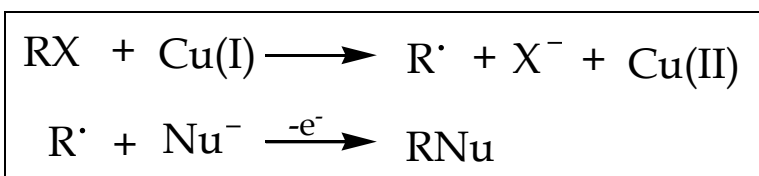
In der aktuellen Terminologie finden die Begriffe *Ullmann-Kupplung*, *Ullmann-Reaktion* und *Ullmann-Kondensation* höchst uneinheitliche Verwendung für die kupfervermittelte Ausbildung von C-C-, C-N-, C-O-, C-P- und C-Se-Bindungen. Allgemein kann der Begriff *Ullmann-Reaktion* auf die Kupplung eines Nucleophils mit einem Aryl- (Alkenyl-, Alkynyl-, Alkyl- usw.)-halogenid in Anwesenheit einer (katalytisch wirksamen oder stöchiometrisch beteiligten) Kupferspezies Anwendung finden. Die klassische Ullmann-Chemie unterliegt dabei bestimmten Einschränkungen durch extreme Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen von typischerweise 150–200°C, die notwendige Anwesenheit starker Basen und toxischer polarer Lösungsmittel), die eine geringere Zahl möglicher Substituenten und häufig nur geringe Ausbeuten zur Folge haben. Dennoch finden diese Methoden insbesondere im industriellen Maßstab weiterhin Anwendung. Mittels der eingangs angesprochenen palladiumkatalysierten Verfahren konnten in der Tat zwar viele der genannten Schwierigkeiten

umgangen werden, doch unterliegen sie ihrerseits Beschränkungen. Zudem lassen sich in vielen Fällen dort, wo die Palladiumkatalyse versagt, erfolgreich ullmannartige Lösungswege finden. Die beiden vergangenen Jahrzehnte haben daher eine Reihe von Versuchen hervorgebracht, verbesserte Ullmann-Verfahren zu entwickeln<sup>[38]</sup>, ohne dass dabei schon von einer „Renaissance“ der Ullmann-Chemie zu sprechen wäre<sup>[38:39]</sup>.

### B.5.1.2 Forschungsgeschichte zum ‚Ullmann‘-Mechanismus

Obwohl die klassische Ullmann-Chemie seit ca. 100 Jahren bekannt ist, und erst in jüngerer Zeit in der Anwendung gegenüber alternativen Reaktionswegen (bspw. Pd-katalysierten Kupplungsverfahren) an Bedeutung verloren hat, besteht keine wirkliche Einigkeit über die tatsächlichen Reaktionsverläufe.

Die Tatsache, dass Kupfer (bspw. im Gegensatz zu Palladium) problemlos ungeradzahlige Oxidationsstufen annimmt, ermöglicht Redoxprozesse unter Übertragung von einzelnen Elektronen, sodass *freie radikalische Mechanismen* als Reaktionswege vorgeschlagen worden sind<sup>[39]</sup>: Die Oxidation von Cu(I) könnte dabei zur Bildung von Halogenanion und Arylradikal führen, das mit dem Nucleophil zum angestrebten Produkt ArNu reagiert (s. Schema 12).



Schema 12: Vorgeschlagener radikalischer Mechanismus für die Ullmann-Reaktion.

Allerdings konnte eine Reihe von Untersuchungen seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Unwahrscheinlichkeit eines solchen

Mechanismus bestätigen. So wies bspw. bereits Weingarten 1964 nach, dass der Einsatz von Radikalfängern die Reaktionsumsatzrate nicht beeinflusst<sup>[40]</sup>.

Während mit einiger Berechtigung also freie radikalische Mechanismen für die klassische Ullmann-Reaktion ausgeschlossen werden, besteht noch immer keine Einigkeit über den tatsächlichen Reaktionsweg. Weingarten<sup>[40]</sup> schlug auf Grundlage kinetischer Untersuchungen einen Katalysezyklus mit Kupfer(I) als katalytisch wirksamer Spezies und einem Aryl-Kupfer(III)- $\pi$ -Komplex als Intermediat vor.

Ca. zehn Jahre später wurde die Vorstellung eines intermediären  $\pi$ -Komplexes von Cohen<sup>[41;42]</sup> verworfen, dessen mechanistischer Alternativvorschlag bis heute allgemein als plausibelste Erklärung für ullmannartige Verläufe gilt. Der von Cohen vorgestellte Zyklus führt über die oxidative Addition des Halogenaryls an eine in katalytischer Menge vorhandene Cu(I)-Spezies und ein via Halogen-Nucleophil-Austausch entstehendes Organo-Kupfer(III)-Intermediat zur Bildung der Aryl-Nucleophil-Verbindung und zur Regenerierung der Cu(I)-Spezies (s.u.).

Weitere Untersuchungen in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts vertieften unsere Kenntnisse über die tatsächlichen Verläufe: So gelang es Bowman 1982<sup>[43]</sup>, Arylradikale als Intermediate auszuschließen, während Paine (1987<sup>[44]</sup>) den Nachweis für Cu(I) als einheitliche katalytische Spezies der Ullmann-Chemie erbringen konnte.

### B.5.1.3 Synopse der vorgeschlagenen mechanistischen Alternativen

Kritische Einwände gegen verschiedene Aspekte des Cohen'schen Vorschlags wurden 1976 bereits von van Koten geäußert (u.a. die Instabilität von Aren-Kupfer(III)-Intermediaten unter den von Cohen beschriebenen Bedingungen)<sup>[45]</sup>. Van Kotens Einspruch zum Trotz geht ein überwiegender Teil jüngster Untersuchungen weiterhin von dem Vorschlag Cohens aus, der auch aufgrund seiner Analogie zu Pd(0)- und Au(I)-katalysierten Mechanismen Plausibilität gewinnt<sup>[46]</sup>; ebensowenig wird üblicherweise die Existenz von *in-situ* gebildetem intermediären Cu(III) in Frage gestellt. Während die Untersuchungen einzelner Aspekte i.d.R. mechanistische Überlegungen präsentieren, ohne sich auf einen detaillierten Mechanismus festzulegen, präsentiert die Überblicksliteratur heuristisch<sup>20</sup> zu verstehende Katalysezyklen, bei denen es sich mehrheitlich um Varianten des von Cohen<sup>[42]</sup> vorgeschlagenen Reaktionsweges handelt. Insgesamt kann von einer konsensfähigen Detailklärung noch keine Rede sein; nachfolgend seien daher die vor dem Hintergrund des heutigen Forschungsstandes denkbaren Lösungen kurz skizziert.

Unter Annahme von *Organokupfer-Intermediaten* sind zwei unterschiedliche mechanistische Wege theoretisch denkbar, die beide einen Wechsel der Oxidationsstufe des Intermediats beinhalten (Szenarien <1> und <2>). Neben diesen, gewissermaßen „Cohen'schen“ Szenarien finden sich auch mechanistische Ansätze für die Ullmann-Katalyse, die überhaupt keinen Wechsel des Oxidationsstatus am Kupfer vorsehen (Szenarien <3>

---

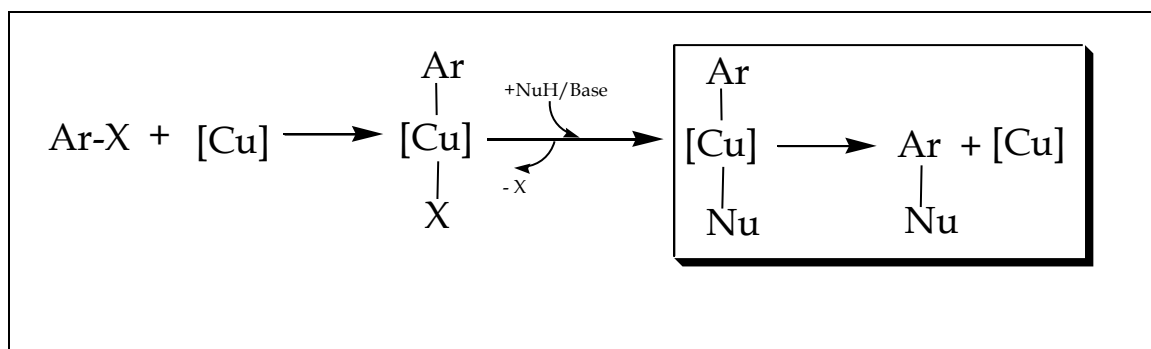
<sup>20</sup> Vgl. Beletskaya 2004 über den dort skizzierten mechanistischen Entwurf: „This is not a mechanism, but rather an approximate presentation of what may happen, based on analogies and general considerations, and not on actual mechanistic studies. Therefore, any refinements of this scheme, which may occasionally be met in the literature, are mostly speculative.“<sup>[39]</sup>



und <4>). Hier sind sowohl  $\pi$ -Komplexierung als auch  $\sigma$ -Metathese vorgeschlagen worden.

### Mechanistische Hypothese <1>

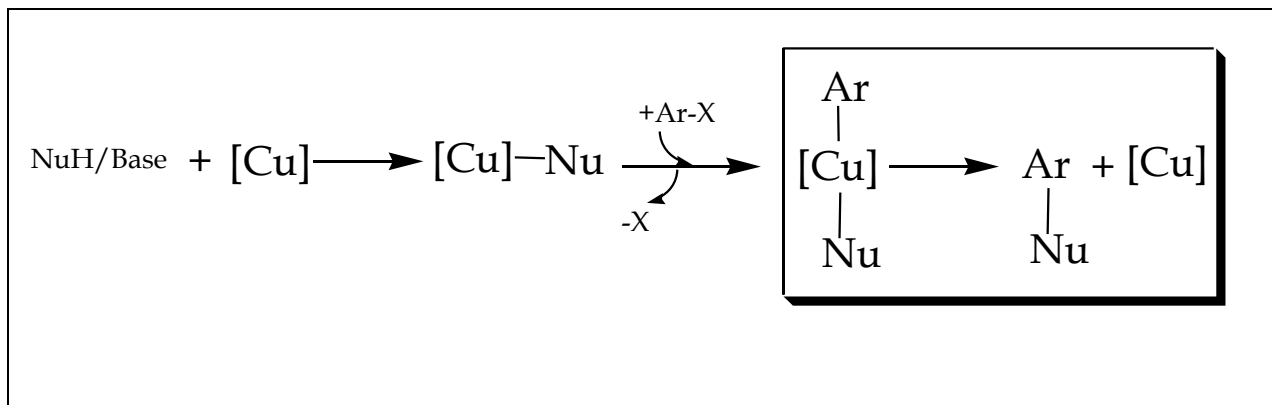
Weitgehende Akzeptanz genießen bis heute mechanistische Szenarien, die jeweils auf der Annahme intermediärer Cu(III)-Komplexe beruhen (s. Schema 13 bis 18). Dabei werden sowohl für den katalytischen Einsatz der Kupferspezies wie für die stöchiometrische Reaktionsteilnahme ähnliche Mechanismen vorgeschlagen, bei denen theoretisch jeweils zwei Reaktionspfade zum selben Intermediat denkbar sind. Ausgehend von der *katalytisch* wirkenden Kupferkomponente kommt es im ersten Fall (Schema 13) zunächst zu einer oxidativen Addition des Arylhalogenids an die aktivierte Kupferspezies; im Anschluss daran erfolgt eine nucleophile Substitution. Im abschließenden Schritt wird durch reduktive Eliminierung das Kupplungsprodukt ArNu gebildet und die katalytische Spezies regeneriert.<sup>[39]</sup>



Schema 13: Möglicher „oxidativer“ Reaktionspfad der kupferkatalysierten Arylierung von Nucleophilen.

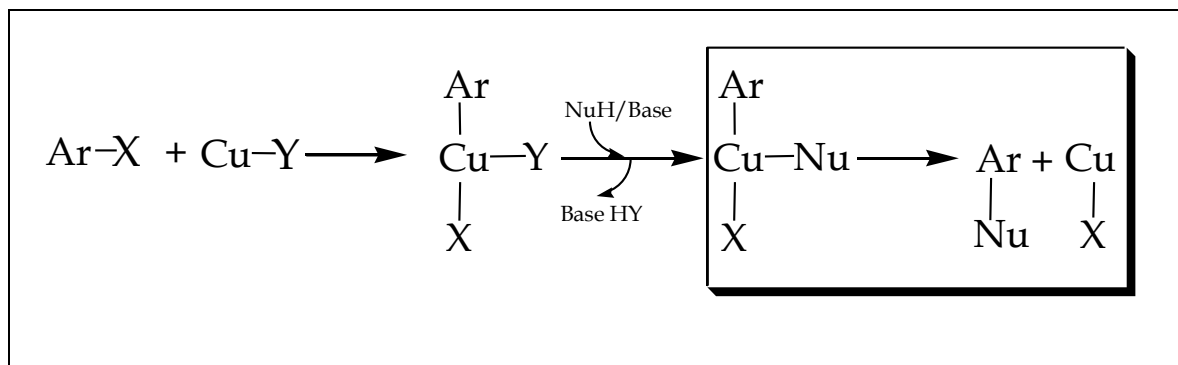
Im zweiten Falle (Schema 14) wird von einer *initialen* Metathese von NuH (unter Zugabe einer Base) mit dem eingesetzten Kupfersalz ausgegangen; erst dann erfolgt die oxidative Addition des zugegebenen Arylhalogenids an

den Kupfer-Nucleophil-Komplex. Damit liegt dasselbe Intermediat wie in Schema 13 vor, das abschließend analog durch reduktive Eliminierung zum Produkt Ar-Nu unter gleichzeitiger Regenerierung der Kupferspezies führt.



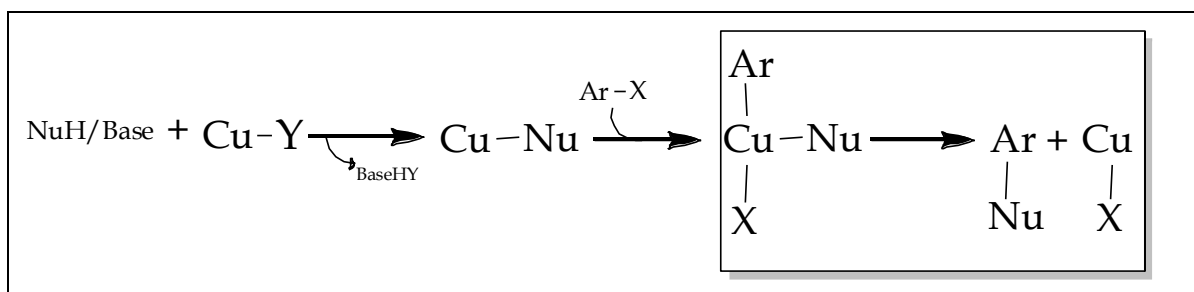
Schema 14: Möglicher „nucleophiler“ Reaktionspfad der kupferkatalysierten Arylierung von Nucleophilen.

Beide vorgeschlagenen Reaktionswege stellen dabei die katalytische Wirkung von Kupfer in den Mittelpunkt; tatsächlich führt allerdings die Anwesenheit von Kupferverbindungen in *stöchiometrischen* Mengen zu vergleichbaren Überlegungen. So verläuft die Kupplung von Arylhalogenid Ar-X und Cu-Y theoretisch auf ähnliche Weise wie die oben behandelte Arylierung unter katalytischem Kupfereinsatz<sup>[39]</sup>. Wieder sind zwei Pfade denkbar: Im ersten Falle (Schema 15) ist anzunehmen, dass sich durch oxidative Addition an Kupfer zunächst eine intermediäre, dreikernige Cu(III)-Spezies bildet; bei Zugabe von HNu + Base bzw. auch MNu folgt dann wiederum eine nucleophile Substitution. Im letzten Schritt entsteht dann ebenso im Zuge einer reduktiven Eliminierung das Endprodukt der Kupplung ArNu.



Schema 15: Möglicher „oxidativer“ Reaktionspfad der Nukleophilylierung unter Beteiligung einer Cu(I)-Spezies.

Bei einem zweiten möglichen Reaktionspfad (Schema 16) führt die Zugabe von MNu, bzw. HNu + Base zunächst zur nucleophilen Substitution an der Kupferspezies CuY. Eine anschließende oxidative Addition von Aryliodid an die entstandene Kupfer-Nucleophil-Verbindung führt wiederum zur Bildung eines dreikernigen Cu(III)-Intermediats, aus dem unter reductiver Eliminierung das Produkt ArNu entsteht.<sup>21</sup>

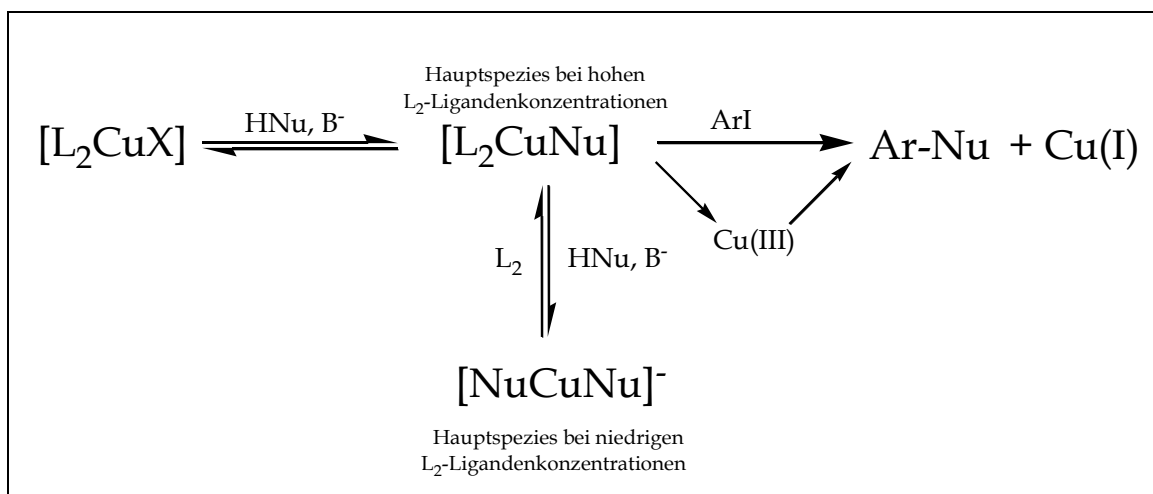


Schema 16: Möglicher „nucleophiler“ Reaktionspfad der Nukleophilylierung unter Beteiligung einer Cu(I)-Spezies.

Der überwiegende Teil neuerer Studien (vor allem mechanistische Untersuchungen zur kupferkatalysierten Arylierung von Amidinen<sup>[47]</sup>), kommt

<sup>21</sup> Die Cu(I)-Spezies CuX wird hier im letzten Reaktionsschritt regeneriert, wobei durchaus nicht Ligandengleichheit mit der aktivierten Spezies zu Eintritt in den Katalysezyklus vorliegen muss; mehrere Fälle sind im Folgenden denkbar (so kann – wenn X≠Y – zunächst die Ausgangsverbindung entstehen; falls keine aktivierte Kupferspezies vorliegt, kann nicht von einem katalytischen *Zyklus* im eigentlichen Sinne gesprochen werden)<sup>[39]</sup>.

zu dem Schluss, dass der jeweils zweite vorgeschlagene Reaktionspfad – d.h. jener mit initialer Bildung einer Nucleophil-Kupfer-Verbindung – der wahrscheinlichere ist. So postulieren Buchwald et al.<sup>[48]</sup> bei der kupferkatalysierten Amidierung von 3,5-Dimethyliodbenzol mit dem Donorliganden Cyclohexylendiamin (L<sub>2</sub>) die Bildung eines Kupfer(I)-amids als aktive Zwischenstufe. Kinetische Untersuchungen zur Ligandenkonzentration belegen, dass die Bildung dieser Zwischenstufe bei hoher Konzentration begünstigt ist und diese mit ArI zum N-arylierten Produkt weiterreagiert. Geringe Ligandenkonzentrationen dagegen begünstigen die Bildung eines Diamidocuprat-Komplexes [NuCuNu]<sup>-</sup>, welcher gegenüber ArI weniger reaktiv ist. Geschwindigkeitsbestimmend ist vermutlich die Aktivierung des Arylhalogenids<sup>[49]</sup>(Schema 17).

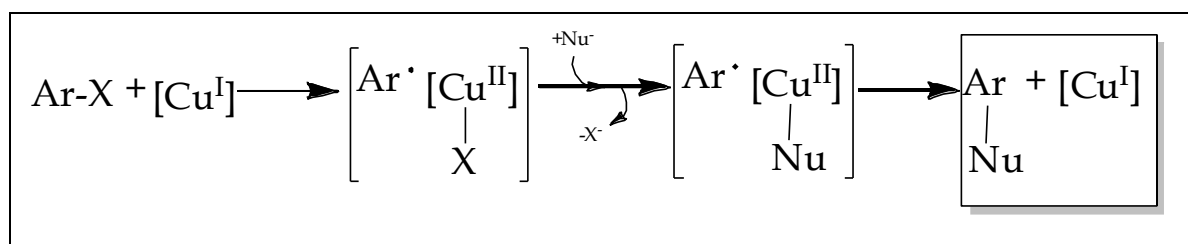


Schema 17: Vorgeschlagener Mechanismus für die kupferkatalysierte Amidierung von Aryliodiden (mit L<sub>2</sub> = Cyclohexylendiamin).

In allen skizzierten Fällen führt die Reaktion von der aktiven Cu(I)-Spezies über eine Cu(III)-Zwischenstufe zurück zur Cu(I)-Spezies.

### Mechanistische Hypothese <2>

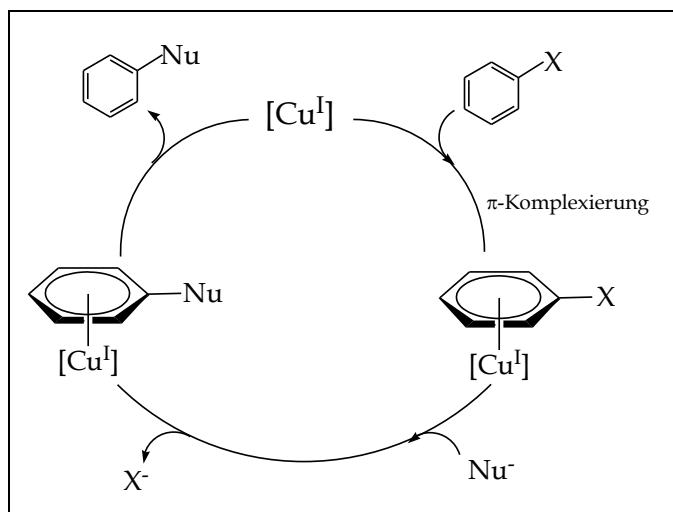
Nimmt man die von Kotten'schen Einwände gegen mögliche Organokupfer(III)-Zwischenstufen ernst (s.o.), ist dennoch ein Wechsel der Oxidationszahl bei der Kupferspezies denkbar, und zwar unter Bildung eines Cu(II)-X-Radikals; wiederum kommt es zu einem Halogen-Nucleophil-Austausch und zum Radikalaustausch unter Bildung von Ar-Nu und Rückgewinnung des Katalysators (Schema 18). Hier liegt wohlverstandenen *kein* freiradikalischer Mechanismus vor, denn die Bildung von Cu(II) erfolgt hier durch Einzelektronenübertragung (SET) *innerhalb* der Koordinationssphäre<sup>[45]</sup>. Dieser Reaktionspfad ist theoretisch denkbar, aber letztlich empirisch schwer von dem oben skizzierten, mehrheitlich von der Literatur zitierten Mechanismus zu unterscheiden.



Schema 18: Vorgeschlagener Mechanismus der Nucleophilylierung durch SET.

### Mechanistische Hypothese <3>

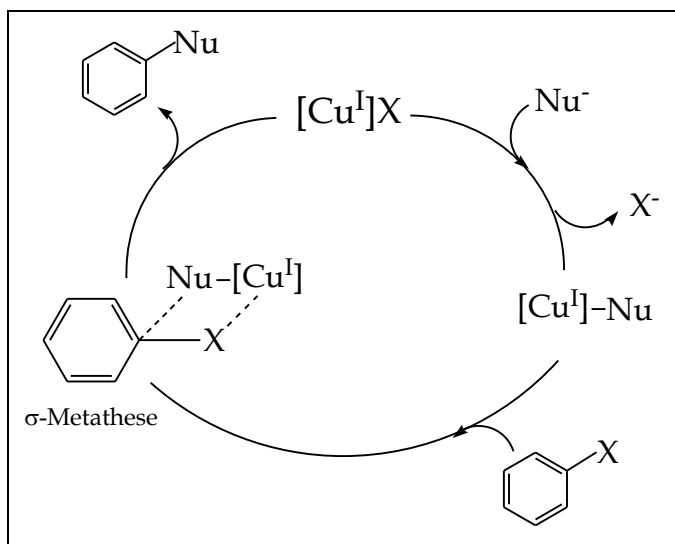
Bei einer  **$\pi$ -Komplexierung** würde der Kupferkatalysator eine koordinative Bindung zum aromatischen Ring des Halogenaryls eingehen<sup>[50]</sup>. Die Polarisierung des Rings durch den Halogensubstituenten erleichtert nicht nur die Koordinierung, sondern auch den nachfolgenden Halogen-Nucleophil-Austausch am koordinierten Ring. Die verringerte Wechselwirkung mit Kupfer führt abschließend zur Wiedergewinnung des Katalysators und Bildung des Produkts (Schema 19).



Schema 19: Hypothetischer Mechanismus der kupferkatalysierten Nukleophilylyierung via  $\pi$ -Komplexierung

#### Mechanistische Hypothese <4>

Ebenfalls denkbar ist ein  $\sigma$ -Metathese-Mechanismus, bekannt eher für  $d0$ -Metallkomplexe, die keinen Wechsel des Oxidationsstatus kennen. Für Kupfer (als  $d10$ -Übergangsmetall) könnte hier analog ein viergliedriger Komplex ohne Wechsel der Oxidationszahl vorliegen. Dabei geht die katalytische Wirkung von der aus  $Cu-X$  nach Halogen-Nucleophil-Austausch gebildeten Kupfer-Nucleophil-Verbindung aus. Die nachfolgende Kupplung der katalytischen Spezies an das Arylhalogenid führt zu einem viergliedrigen Übergangszustand. Dabei geben die durch den Halogensubstituenten bzw. den Oxidationsstatus von  $Cu$  bedingten Partialladungen die Orientierung des Komplexes vor, der über elektrostatische Wechselwirkung gebunden ist. Die Ladungsverteilung führt schließlich über einen Substituententausch zur Bildung des Produkts ( $ArNu$ ) und zur Regenerierung der katalytischen Spezies  $CuX$ .<sup>[50]</sup> Bezüglich Reaktionsrate, Reaktivität und Einfluss von Substituenten unterscheidet sich der Mechanismus nicht von einer Substitution und wird daher experimentell von dieser schwierig zu unterscheiden sein (Schema 20).

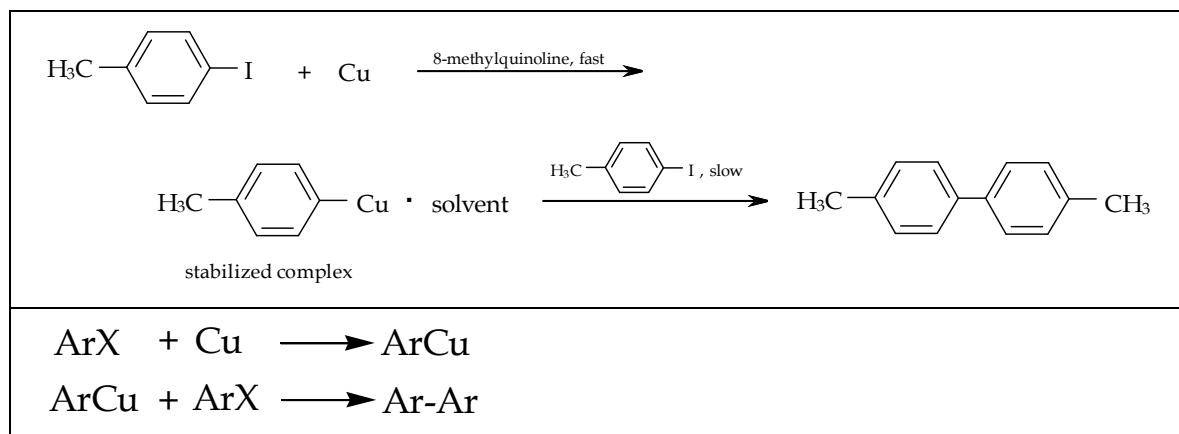


Schema 20: Hypothetischer Mechanismus der Nucleophilarylierung mittels  $\sigma$ -Metathese.

#### Exkurs: Der Mechanismus der klassische Ullmann-Biarylsynthese

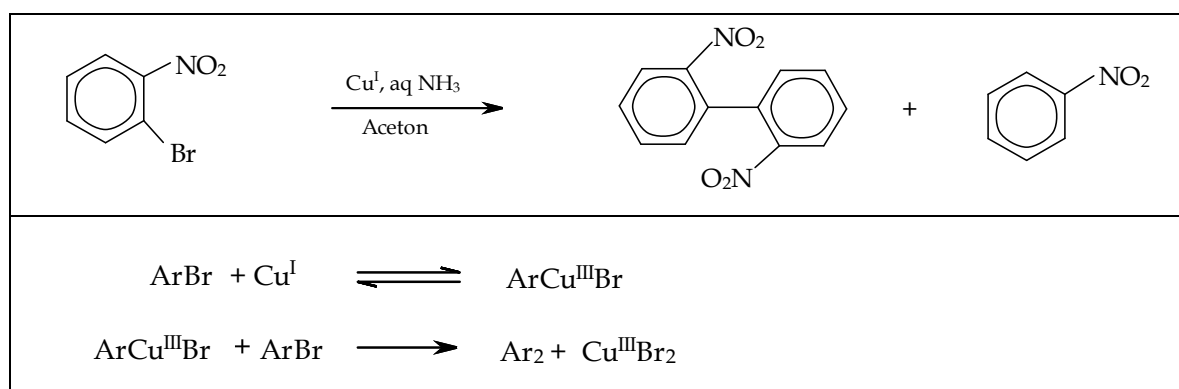
Für den Syntheseweg der klassischen Biarylkupplung ist zunächst eine intermediäre Organokupfer(I)-Verbindung angenommen worden. So ist für die Reaktion von 1-Iod-4-Methylbenzol mit Kupfer (in 8-Methylchinolin bei 190°C) die Bildung von 4-Methylphenylkupfer postuliert worden<sup>[41:51]</sup>; dieses würde in einem zweiten Schritt mit einem weiteren Äquivalent des eingesetzten Arylhalogenids zu Biaryl (und CuI)<sup>22</sup> reagieren (Schema 21):

<sup>22</sup> Bereits 1965 haben Lewin & Cohen<sup>[41]</sup> hierfür einen viergliedriger Übergangszustand („a four-centered transition state“) angenommen.



Schema 21: Hypothetischer Reaktionsweg für die kupferkatalysierte Biarylkupplung von 1-Iod-4-Methylbenzol.

Demgegenüber gehen Cohen & Cristea für die homogene Kupplung zweier Äquivalente *o*-Bromonitrobenzol zu Dinitrobiphenyl von einem intermediären Cu(III)-Komplex aus (Schema 22). Entstanden durch oxidative Addition der Ar-Br-Bindung an die Kupfer(I)-Spezies, könnte das Zwischenprodukt wiederum mit einem Äquivalent des Arylhalogenids zum Biaryl weiterreagieren, vermutlich im Zuge einer nucleophilen Substitution. Damit wäre auch die Biarylkupplung nach der bis heute weitgehend für die Ullmann-Reaktion im Allgemeinen akzeptierten Erklärung zu verstehen (s.o.).



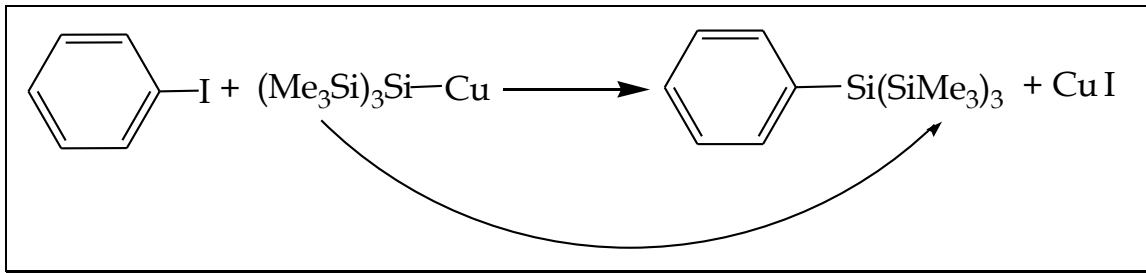
Schema 22: Hypothetischer Reaktionsgang der Dinitrobiphenylsynthese.



## B.5.2 Mechanistische Überlegungen zu den beobachteten Umsetzungen von Iodo-Organylen mit Kupferhypersilanid (A)

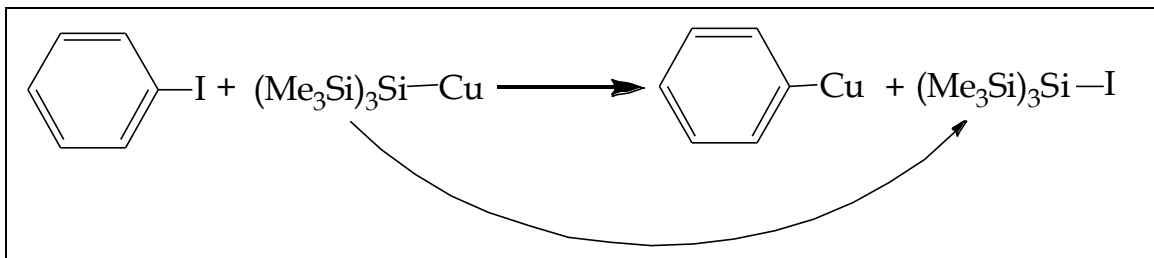
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Reaktivität von Iod-Organyle-Verbindungen mit Kupferhypersilanid (A). Zu erwarten standen Reaktionsverläufe analog zur klassischen Ullmann-Kondensationsreaktion und damit die Entstehung entsprechender Organylesilane. Tatsächlich beobachtet man in der Regel die Bildung von Cuprio-Organylen mittels Iod-Kupfer-Austausch, die sich mit weiteren Äquivalenten von A zu mehrkernigen Neutralkomplexen verbinden. Versetzt man die Reaktionslösung mit Trimethylphosphan sind die ursprünglich erwarteten Kondensationsprodukte nachweisbar, bzw. isolierbar. In wenigen Fällen kommt es allerdings zu einer partiellen oder vollständigen (Hyper)Silylierung der Edukte. Ein Vergleich der umgesetzten Edukte und Reaktionsbedingungen sollte daher Einblicke in Reaktionsgang und Mechanismus, sowie insbesondere die Bedingungen erlauben, die ullmannartige Reaktionsverläufe begünstigen.

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war die Reaktion von Monoiodbenzol mit Kupferhypersilanid (A) (in Toluol, bzw. Pentan, s. B.1.1). Analog zur oben skizzierten Ullmann-Kondensationsreaktion erwarteten wir die Kupplung von Hypersilylgruppe und Arylrest unter Abspaltung von Kupferiodid (Schema 23).



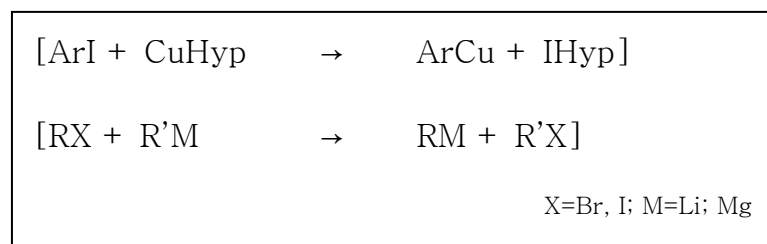
Schema 23: Erwartete Reaktion von Monoiodbenzol mit CuHyp (A).

Tatsächlich beobachtet man einen Iod-Kupferaustausch am Arylrest sowie die Bildung von Iodsilan (B) (Schema 24).



Schema 24: Empirisch nachgewiesene Reaktion von Monoiodbenzol mit CuHyp (A).

Dieser Reaktionsgang verlief damit formal analog zum Halogen-Metallaustausch mit Metyllorganylen<sup>[52]</sup>:



Schema 25: Halogen- Metallaustausch an Metallorganylen

Üblicherweise zeigen für diesen Reaktionstyp dabei wieder Aryliodide und -bromide (RX) die notwendige Reaktivität, berichtet wird ebenfalls über konfigurationserhaltende Reaktionen mit Vinylhalogeniden<sup>[53]</sup>. Andererseits ist er weitestgehend auf Lithium-(bzw. selten Magnesium)organyle (R'M)

beschränkt, insbesondere auf solche mit relativ kleinen Resten (bspw. mit  $R'=\text{Bu}$ ). Die in der vorliegenden Untersuchung eingesetzte Silylkupfer-Verbindung besitzt demgegenüber mit der Hypersilylgruppe einen sterisch äußerst anspruchsvollen Rest. Damit liegen nicht die typischen Partner für den Halogen-Metall-Austausch an Metallorganyle vor.

Die skizzierte grundlegende Umsetzung  $\text{ArX} + \text{CuHyp}$  entspricht nun in einem Punkt ohnehin nicht der klassischen Ullmann-Chemie: Diese erfordert typischerweise die Anwesenheit (starker) Basen<sup>23</sup>. Tatsächlich lässt sich unter Anwesenheit von Trimethylphosphan (u.a. weichen Basen) für die Umsetzung von Monoiodbenzol mit Kupferhypersilanid (**A**) ein ullmannanaloger Iod-Kupfer-Austausch nachweisen<sup>24</sup>, ein Befund der sich für die eingesetzten Organylhalogenide verallgemeinern lässt. Auf diese Umsetzungen sind zwei der oben angeführten mechanistischen Skizzen anwendbar, wobei die Reaktionen nicht-zyklisch und damit nicht-katalytisch verlaufen, d.h. die reaktive Kupferspezies  $\text{CuHyp}$  ist aus dem Eliminierungsprodukt  $\text{CuI}$  nicht regenerierbar<sup>25</sup>:

(1) Denkbar ist eine mechanistische Variante ohne Wechsel der Oxidationsstufe unter Annahme einer  $\sigma$ -Metathese (Schema 27): Analog zu Organokupfer-Verbindungen (vgl. Schema 20) übernehme dabei  $\text{CuHyp}$  (**A**) als Nucleophil quasi-katalytische Aufgaben und würde mit dem Aryliodid einen intermediären Komplex mit viergliedrigem Ring bilden, dessen Bindungsverhältnisse am besten über elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden könnten. Dieses Intermediat zerfiel dann unter Bildung von  $\text{ArNu}$  (mit  $\text{Nu}=\text{Hyp}$ ), sowie Kupferiodid. Letzteres entspräche der

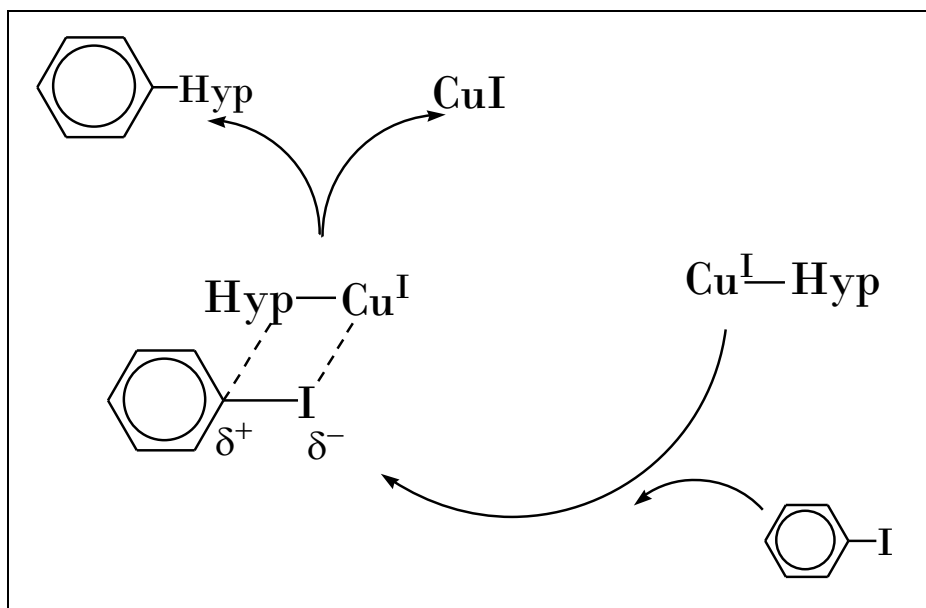
---

<sup>23</sup> Die Thermolabilität der vorgelegten Reaktanten erlaubt zudem maximal RT, während ullmannartige Umsetzungen in der Regel zusätzlich hohe Reaktionstemperaturen benötigen.

<sup>24</sup> Allerdings zeigen quantenchemische Berechnungen, dass auch basenfrei ein ullmannanaloger Iod-Kupfer-Austausch eigentlich energetisch begünstigt ist (s.u.).

<sup>25</sup> s. FN 21.

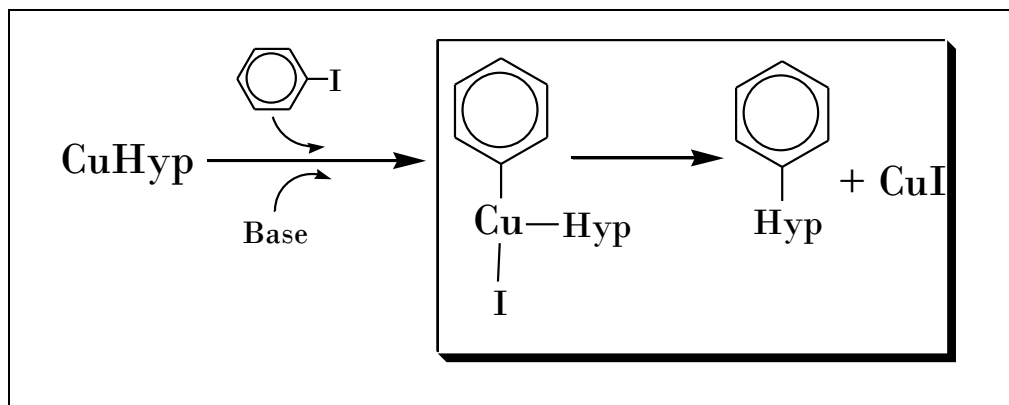
kupferhaltigen Ausgangsspezies im Metatheseszenario, wobei nochmals darauf hingewiesen sei, dass die Bildung von CuHyp durch Halogen-Nucleophil-Austausch hier nicht möglich ist<sup>26</sup>. Problematisch bleibt bei der Annahme einer Bindungsmetathese der sterische Anspruch der Hypersilylgruppe, der eine räumliche Orientierung im Sinne des vorgeschlagenen Mechanismus schwierig erscheinen lässt.



Schema 27: Hypothetischer Mechanismus der Umsetzung von CuHyp und Ar-I mittels  $\sigma$ -Metathese.

(2) Die Cu(I)-Spezies könnte einen Oxidationsstufenwechsel im Sinne des Cohen'schen Schemas vollziehen. Dabei ist anzunehmen, dass die Reaktion wie im Falle von Kohlenstoff-Nucleophilen über den „nucleophilen“ Pfad führt (s. Schema 16). Dabei wäre eine oxidative Addition von Aryliodid an CuHyp als (direkt eingesetzte) Kupfer(I)-Nucleophil-Verbindung anzunehmen, unter Bildung eines (vermutlich mehrkernigen)  $\text{ArCu(III)HypI}$ -Intermediats, aus dem im Zuge einer reduktiven Eliminierung das erwartete Arylsilanid und CuI entstünde.

<sup>26</sup> Damit läge also der Fall eines Zyklus mit nur einem Durchgang vor, vgl. Fussnote 21.



Schema 26: Hypothetischer Mechanismus der Umsetzung von CuHyp und ArI via intermediärem Cu(III)-Komplex.

Der scheinbaren Stimmigkeit der Befunde im Kontext der Ullmann-Chemie (Iod-Nukleophil-Austausch bei Basenzugabe, Iod-Kupfer-Austausch in basenfreier Umsetzung) steht allerdings eine Reihe von Beobachtungen entgegen, die es angeraten sein lassen, die beteiligten Abläufe genauer in den Blick zu nehmen:

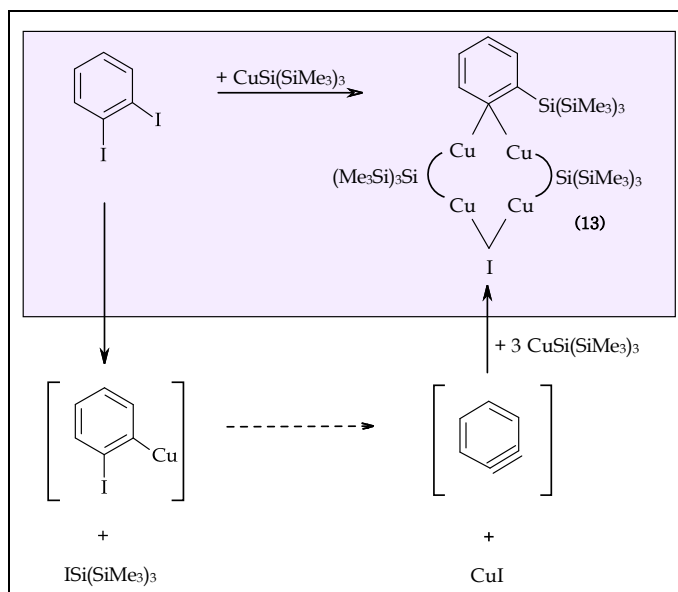
1. Umsetzungen mit Diiodarenen führen i.d.R. zu einem einfachen, bzw. doppelten Iod-Kupferaustausch (Verbindungen 5-8). Doppelt Iod-substituierte Edukte mit strukturellen Besonderheiten zeigen abweichende Produkte. Umsetzungen von 1,4-Diiodo-2,3,5,6-methylbenzol und 1,2-Diiodobenzol mit **A** liefern *einfach* silylierte Aryle, die sich mit zwei Äquivalenten von **A** und einem Iodatomb zu vierkernigen Komplexen verbinden, d.h. hier hat basenfrei ein (partieller) Iod-Hypersilyl-Austausch stattgefunden. 1,4-Diiodo-2,3-methylbenzol unterliegt in der Umsetzung mit **A** dagegen einer direkten doppelten Silylierung ohne Basenzugabe.
2. Zwar lässt sich zeigen, dass die unter Anwesenheit einer Base die erwartete ullmannartige Iod-Hypersilyl-Austauschreaktion stattfindet. Es ergeben sich allerdings wesentliche Unterschiede je nach Zugabereihenfolge: Legt man *zunächst* Kupferhypersilanid (**A**)

mit Trimethylphosphan vor, beobachtet man unsaubere Reaktionsgänge und die Bildung von Nebenprodukten. Eine Umkehrung der Zugabereihenfolge dagegen erbringt die gewünschten Ergebnisse: Es ist also möglich, zunächst eine basenfreie Umsetzung von Halogenorganen und **A** durchzuführen und durch *nachträgliche* Zugabe von  $\text{PMe}_3$  zu den primär gebildeten mehrkernigen Komplexen schlussendlich Iod-Nucleophil-Austauschprodukte zu erhalten.

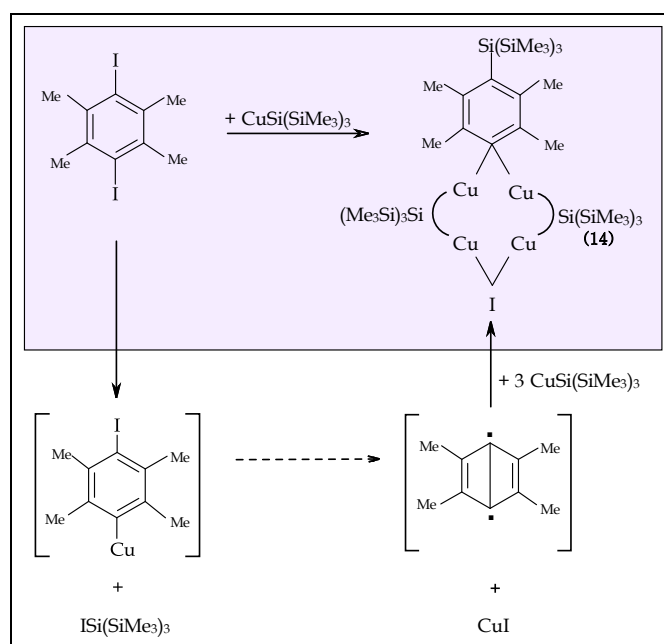
3. Für die Umsetzung von *Iodalkinen* mit **A** stellen der sonst beobachtete Iod-Kupfer-Austausch und die Bildung eines fünfkernigen Komplexes (**26**) die Ausnahme dar. Es kommt überwiegend zu einer direkten, basenfreien (Hyper-)Silylierung und zur Bildung der entsprechenden Cuprio-Alkinyle (Verbindungen **27** & **28**).
4. Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zeigen, dass ein ullmannartiger Reaktionsgang bei der Umsetzung von **A** mit Iodo-Organen energetisch eigentlich generell gegenüber einem Halogen-Kupfer-Austausch begünstigt sein sollte.

### Reaktionsverläufe für Diiodarene mit strukturellen Besonderheiten

Im Falle von *o*-Diiodbenzol und Diioddurol (Schema 27 und 28) erfolgt in einem ersten Schritt vermutlich der übliche Halogen-Metallaustausch und die Bildung eines monosubstituierten Arylkupferiodids (sowie Iodsilan (**B**)).



Schema 27: Hypothetischer Reaktionsweg für die Umsetzung 1,2- Diiodobenzol mit A und die Bildung von Komplex 13.

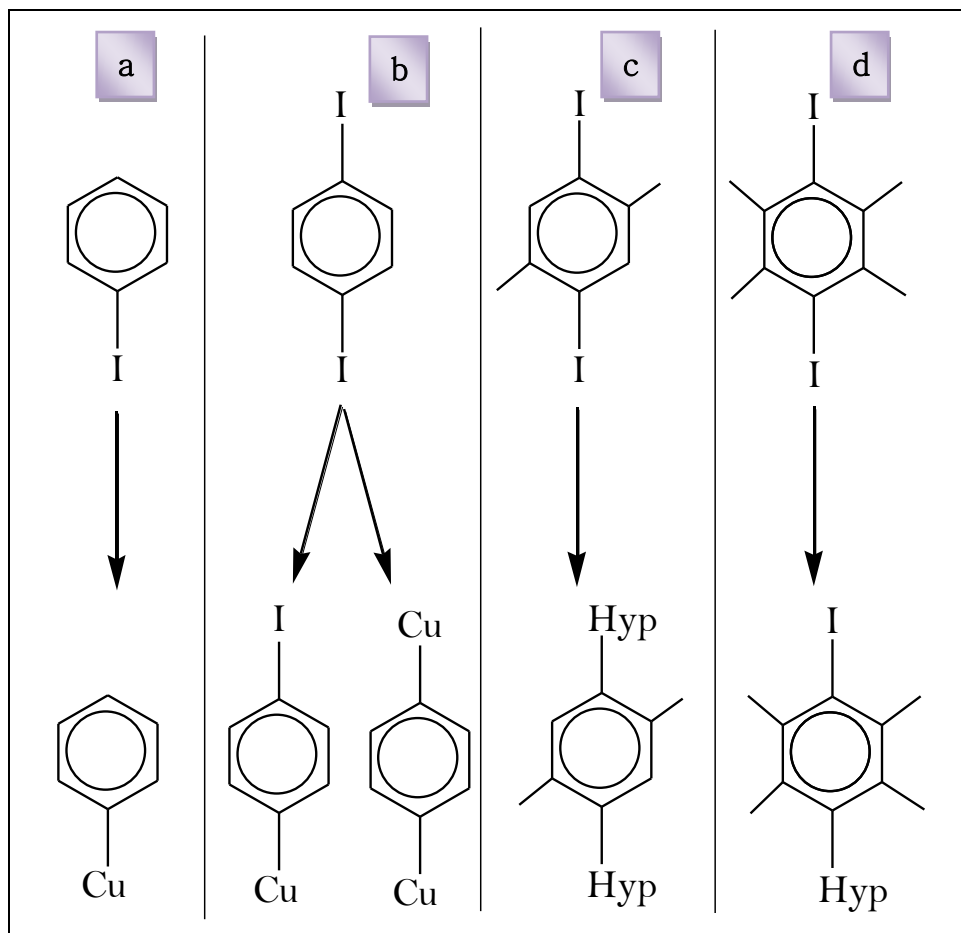


Schema 28: Hypothetischer Reaktionsweg für die Umsetzung von A mit 1,4-Diioddurol und die Bildung von Komplex 14.

Schneller als eine Zweitsubstitution vollzieht sich offensichtlich die Eliminierung von Kupferiodid und die Bildung einer *o*- bzw. *p*-Arinzwischenstufe. Das postulierte Arinintermediat addiert nachfolgend ein Äquivalent CuHyp (**A**) unter Bildung eines *o*-, bzw. *p*-Cuprio-hypersilylarens. Dieses formt mit zwei weiteren Äquivalenten von **A** und einem Äquivalent CuI den hinlänglich bekannten Typ eines tetranuklearen Neutralkomplexes mit Cu<sub>4</sub>-Gerüst und zwei verbrückenden *trans*-ständigen Hypersilyl-Substituenten. Abweichend von den bisher beschriebenen Komplexen nimmt ein Iodatome die verbrückende Funktion einer der Arylgruppen am Cu-Ring ein. Der dazu *trans*-ständig angeordnete aromatische Ligand ist *o*-, bzw. *p*-hypersilyl-substituiert.

Die Ergebnisse für 1,4-Diioddurol legten eine systematische Variation des eingesetzten Halogenarens nahe, um die Frage nach einer Verallgemeinerbarkeit der ausgeführten mechanistischen Annahmen zu klären. Dabei ließ sich allerdings kein stringent systematischer Zusammenhang zwischen dem (basenfrei) eingesetzten (Di)Iodaren und dem Auftreten eines Iod-Kupfer- oder Iod-Halogen-Austauschs etablieren (Schema 29).





Schema 29: Umsetzungen verschiedener Mono- und Diiodoarene mit A

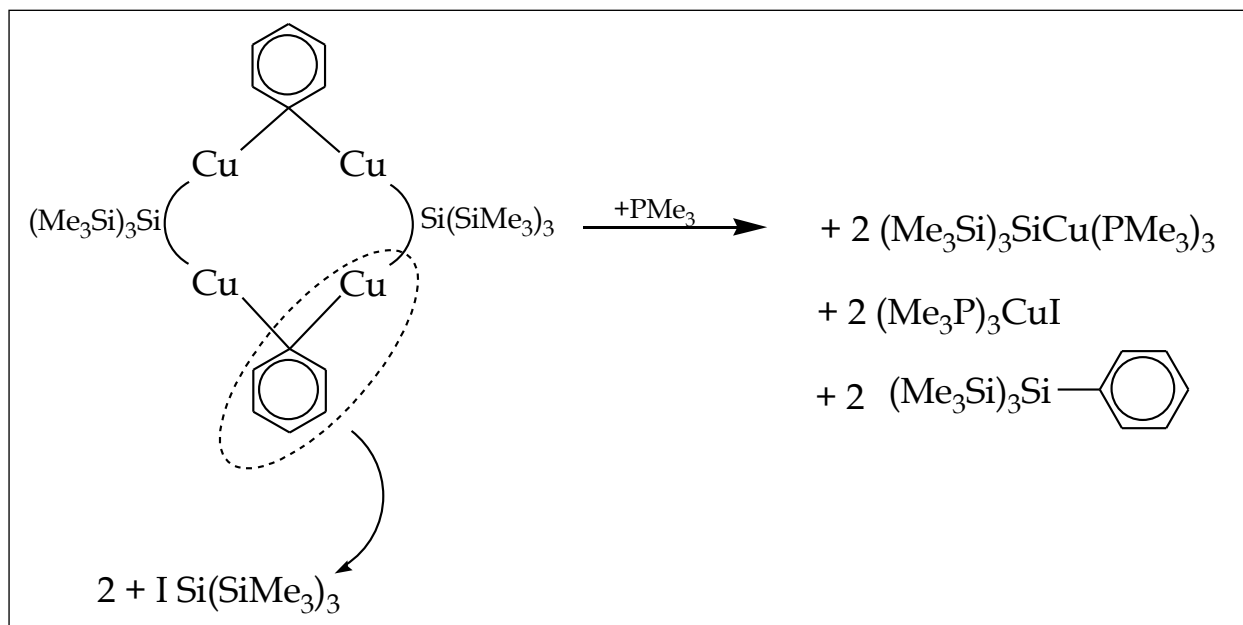
Für einfach, bzw. doppelt iodsubstituiertes Benzol (Fall **a** und **b**, s. Schema 29) erfolgte eine Eliminierung von Iodsilan (**B**) und die Bildung von Organyl(mono-/di-)kupfereinheiten. Demgegenüber kam es bei zweifach methylsubstituiertem Diiodobenzol, (Fall **c**) zur Eliminierung von Kupferiodid und zur Bildung des Silylierungsprodukts Dihypersilylbenzol. Bei der Umsetzung mit vierfach methylsubstituiertem Diiodobenzol (Fall **d**) sollte man dementsprechend ebenfalls eine direkte Dihypersilylierung erwarten, beobachtet aber wie ausgeführt nur eine einfache Silylierung<sup>27</sup>. Eliminierung von CuI, Bildung und Stabilisierung eines Arinintermediats

<sup>27</sup> Für die Umsetzung mit *o*-Diiodobenzol, die vermutlich analog zu 1,4-Diido-2,3,5,6-tetramethylbenzol erscheint eine doppelte Hypersilylierung aufgrund der gegenseitigen sterischen Hinderung zweier unmittelbar benachbarter Hypersilylgruppen ohnehin von vornherein äußerst unwahrscheinlich.

wird bei *o*-Diiodobenzol als Edukt aufgrund der direkten Nachbarschaft von Kupfer und Iod am Phenylring begünstigt. Beim Edukt 1,4-Diioddurol ist möglicherweise die erhöhte sterische Hinderung durch vier zusätzliche Methylgruppen mitverantwortlich. Welche Rolle neben auch elektronische Einflüsse (I- /M-Effekte) spielen, bleibt noch experimentell zu klären. Die Wirkung des +I-Effekts von zwei Methylgruppen wäre auch für 1,4-Diiodo-, 2,5-Dimethylbenzol zu erwarten. Der dort beobachtete doppelte Iod-Hypersilylaustausch am Aren lässt bisher weder mit den geschilderten Beobachtungen für das vierfach methylysubstituierte, bzw. methylyfreie Analoge (resp. Diioddurol und Diiodbenzol), noch mit den angeführten mechanistischen Erklärungen in einen systematischen Zusammenhang stellen und bedarf daher ebenfalls weiterer experimenteller Aufklärung.

### Elektronische Strukturen und die Rolle weicher Basen

In der Regel ließen sich nach Zugabe von Trimethylphosphan (u.a. weicher Basen) zu den Primärprodukten die zuvor entstandenen Neutralkomplexe nicht mehr nachweisen, wohl aber die erwarteten Silylierungsprodukte einer Ullmann-Kondensation, zudem lagen CuHyp (**A**) und CuI in der Lösung vor. Der Umstand, dass die Produkte ausnahmslos  $\text{PMe}_3$ -komplexiert vorliegen, sowie stöchiometrische Überlegungen führen zu dem Schluss, dass es unter Anwesenheit der Base zur *Spaltung der Komplexe* kommt, und sich danach unter Beteiligung von – nicht vollständig aus der Lösung entfernbarem – Iodsilan (**B**) die komplexierten Sekundärprodukte bilden. (Schema 30).



Schema 30: Postulierte Spaltung der primären Komplexe bei Zugabe von weichen Basen (hier  $\text{PMe}_3$ ).

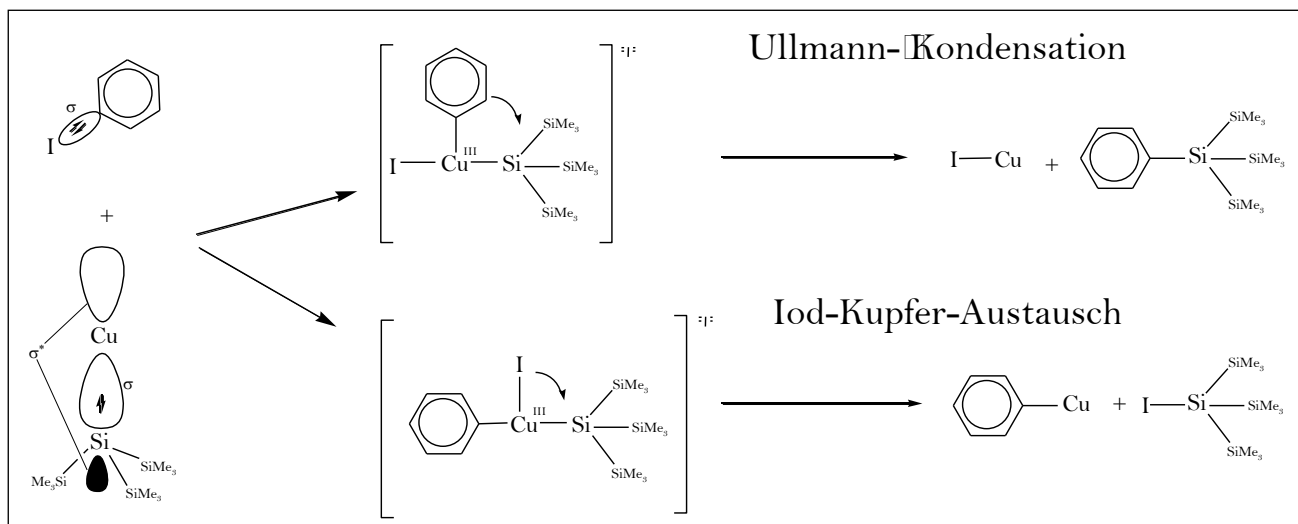
Die Erklärung für diese Komplexspaltung ist vermutlich in den elektronischen Strukturen und Bindungsverhältnissen der Reaktionspartner zu finden. Sowohl CuHyp (**A**) als auch die überwiegend gebildeten primären Cuprio-Organyle können als weiche Lewis-Säure-Basis-Paare aus Kupfer(I)-Kation und Hypersilyl-/ Organylanion verstanden werden. Durch Überlappung eines doppelt besetzten  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitals am zentralen Silicium- oder eines  $\text{sp}^n$ -Hybridorbitals am Kohlenstoffatom mit dem unbesetzten  $4s$ -Orbital am Kupfer kommt es zur Ausbildung eines bindenden  $\sigma(\text{Cu-E})$ -Molekülorbitals ( $\text{E}=\text{C},\text{Si}$ ). Diese Cu-E-Bindungen sind stark polar<sup>28</sup>, so dass in Hypersilylkupfereinheiten ein elektrophiles Zentrum am Siliciumatom besteht, das allerdings von drei Trimethylsilylgruppen sterisch abgeschirmt wird. Das nukleophile Zentrum am Kupferatom weist eine offene Koordinationsstelle mit einem

<sup>28</sup> Dementsprechende experimentelle Befunde widersprechen zwar den rechnerischen EN-Differenzen, werden aber durch quantenchemische Rechnungen gestützt.

unbesetzten  $\sigma^*(\text{Cu-Si})$ -Orbital auf, das mit elektronenreichen Bindungen, bspw. mit bindenden, besetzten  $\sigma(\text{Cu-E})$ -Molekülorbitalen, Side-one-Wechselwirkungen eingehen kann. Diese Wechselwirkungen liegen den Bindungen in trimerem Kupferhypersilanid (**A**), sowie in den hier vorliegenden mehrkernigen Komplexen zugrunde. Trimethylphosphan weist ein besetztes  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Molekülorbital am Phosphor auf. Dieses konkurriert mit den besetzten  $\sigma(\text{Cu-E})$ -Molekülorbitalen innerhalb der Komplexe um die freien Koordinationsstelle am Kupfer (d.h. das unbesetzte  $\sigma^*(\text{Cu-Si})$ -Orbital im CuHyp (**A**)), und bewirkt so Zerstörung der Komplexe. Es entstehen *monomere* Kupferorganyl-Einheiten, deren Energiehyperfläche zugunsten einer Ullmann-Kondensation strukturiert ist (s.u.). Ein erneutes Zusammentreten zu mehrkernigen Komplexen mit den (ebenfalls einkernigen) CuHyp-Einheiten ist erschwert, da diese  $\text{PMe}_3$ -komplexiert vorliegen. Vermutlich aus demselben Grund lassen sich bei Umkehrung der Zugabereihenfolge *weder* mehrkernige Komplexe noch Ullmann-Kondensationsprodukte isolieren: Die Komplexierung läuft rascher ab als der basenfrei zu beobachtende Iod-Kupfer-Austausch.

### Energetische Überlegungen

Angesichts der Bindungssituation von **A** lässt sich für die Umsetzung mit den eingesetzten Halogenorganylen eine Wechselwirkung des unbesetzten  $\sigma^*(\text{Cu-Si})$ -Molekülorbitals am Kupfer und freien Elektronenpaaren des elektronenreichen Iod-(bzw. Brom-)Atoms, bzw. dem  $\sigma(\text{C-I})$ -Molekülorbital des angreifenden Organylodids annehmen. Die Bildung der beobachteten Produkte lassen sich über intermediäre vierkernige Cu(III)-Komplexe o.ä. Übergangszustände erklären, deren relative Stabilität, bzw. Energiegehalt dabei die Natur der erhaltenen Produkte bestimmt.



**Schema 31: Wechselwirkung von CuHyp (A) mit Iodaren und postulierten  
Komplexintermediaten/Übergangszuständen**

Abb. 52 zeigt die Energiehyperfläche des Systems CuHyp (A) + PhI. Deutlich zu erkennen ist, dass zwei verschiedene Übergangszustände zu den Iod-Kupfer austauschprodukten (a), sowie Ullmann-Produkten (b) führen, sowie, dass die theoretisch erwartete Ullmann-Kondensation, bzw. ihre Ergebnisse gegenüber der Bildung von CuPh und Iodsilan (B) energetisch begünstigt ist ( $\Delta = 160.2$  KJ/mol).

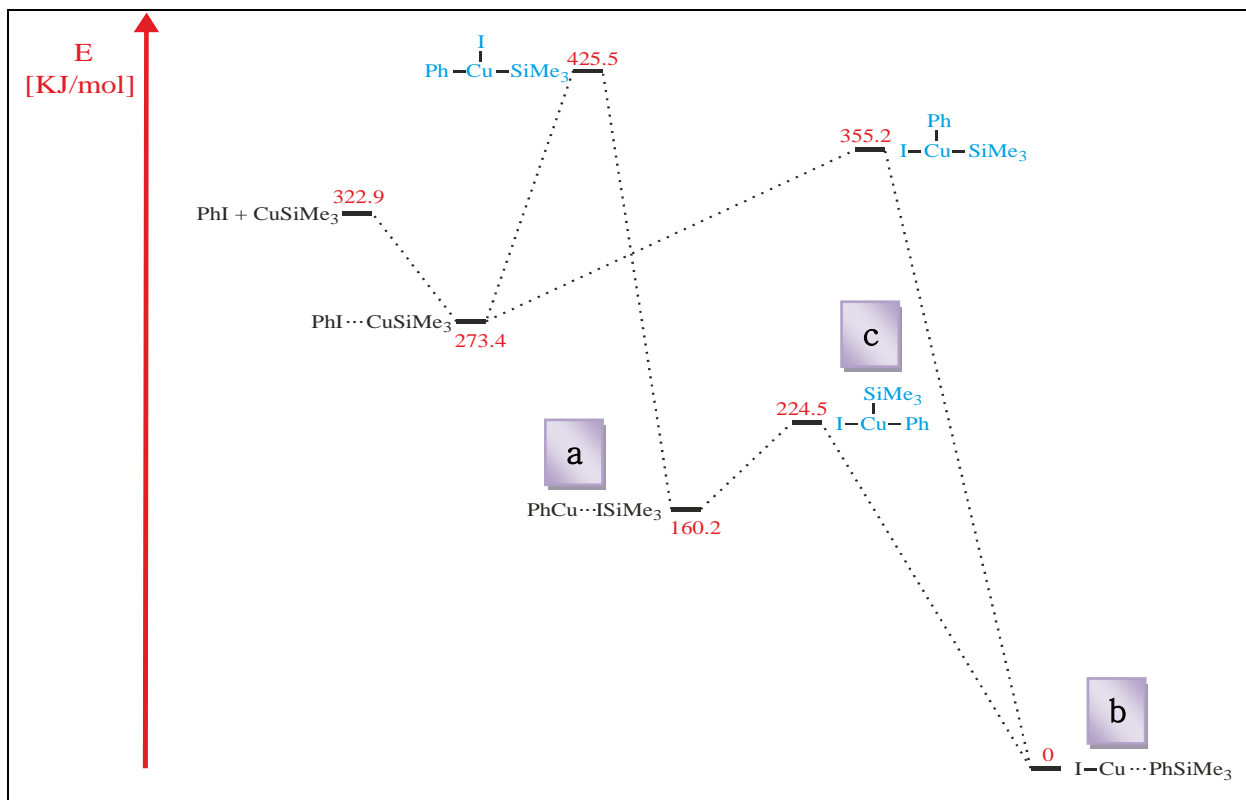


Abbildung 52: Energiehyperfläche für das System PhI + CuHyp (A) (Übergangszustände blau)

Diese quantenchemischen Berechnungen gelten für die *basenfreie* Umsetzung der Reaktionspartner. Allerdings liegt **A** in Abwesenheit von starken Lewis-Basen nicht monomer, sondern als zyklisches Trimer vor, in dem dieselben side-on-Wechselwirkungen zwischen  $\sigma^*$ - und  $\sigma$ -Molekülorbitalen an Kupfer und Silicium wie in den geschilderten Neutralkomplexen für die Bindungssituation verantwortlich sind.

Die quantenchemische Identifikation von Übergangszuständen auf der Hyperfläche der Reaktion des Trimeren mit Iodbenzol, die eine energetische Begünstigung des Iod-Kupferaustauschs ergeben, ist bisher ergebnislos geblieben. Falls die Aggregation von CuHyp (**A**) für die unterschiedlichen Reaktionsgänge verantwortlich ist, findet sich dazu eine Parallele in der Zerstörung der primär gebildeten Neutralkomplexe bei Zugabe weicher Basen, infolge derer monomere Organylkupfereinheiten freigesetzt werden, die dann mit zuvor im Iod-Kupferaustausch gebildetem

Hypersilyliodid (über vierkernige Übergangszustände, s. c in Abb. 52) zu Ullmann-Produkten weiterreagieren.

Auch bei initialer Basenzugabe würden demnach, falls die präsentierten Überlegungen zutreffen, einkernige Einheiten von CuHyp (A) aus dem Trimer freigesetzt werden, sodass im Folgenden eine Ullmann-Kondensation energetisch begünstigt ist. Allerdings werden diese rasch von der Base komplexiert. Eine Basenzugabe ohne nachfolgende Komplexbildung sollte demnach zu einem Iod-Nucleophilaustausch führen. Tatsächlich lässt sich für *Iodalkine* eine *basenfreie* Silylierung beobachten: Vermutlich fungiert die C-C-Dreifachbindung ihrerseits als *interne* weiche Base und bewirkt die Zerstörung des zyklischen CuHyp-Trimers.

Analoge Verläufe lassen sich für die basenfreie, kupferkatalysierte Bildung von Allylsilanen aus Halogenallylen anführen, von denen Vyas und Oestreich<sup>[54]</sup> berichten. Bei dem im Halogen-Nucleophil-Austausch substituierten Silylliganden handelt es sich um die (sterisch allerdings weit anspruchslosere) Me<sub>2</sub>PhSi-Gruppe; als Nucleophillieferant dient vermutlich das entsprechende Cuprat, das *in situ* aus Zn(Me<sub>2</sub>PhSi)<sub>2</sub> und CuCN gebildet wird. Die bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion verläuft ohne Basenzugabe, vermutlich übernimmt die Cyanogruppe der Kupferverbindung deren Funktion als interne weiche Lewis-Base. Damit stellt sich aufgrund der hier berichteten Befunde und den hier postulierten Erklärungen erneut die Frage nach der Rolle der Base in der Ullmann-Reaktion im Allgemeinen. Möglicherweise verhindert Basenzugabe in vielen Fällen die Aggregation von Kupfer-Nucleophil-Verbindungen und ermöglicht die Bildung von mehrkernigen Cu(III)-Intermediaten / Übergangszuständen, deren Energiegehalt und relative Stabilität – analog zu den hier beschriebenen Umsetzungen – zugunsten der Bildung von Ullmann-Kondensationsprodukten strukturiert sind.

---





## C Experimenteller Teil

### C.1 Allgemeines

Um die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen zu schützen wurden die Experimente in Schlenkgefäßen und -apparaturen durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon der Reinheit 4.8 (Vol.-%  $\geq 99,998$ ) verwendet, bei Arbeiten in der Glovebox auch Stickstoff (5.0). Alle in den Reaktionen zum Einsatz kommenden Lösungsmittel waren wasser- und sauerstofffrei.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurde mit dem Spektrometer DRX 400 der Firma Bruker Biospin durchgeführt und die Ergebnisse mittels Fourier-Transform-Methode ausgewertet. Folgende Frequenzen wurden verwendet:

Kerne	Messfrequenz [MHz]
$^1\text{H}$	400,31
$^{13}\text{C}$	100,66
$^{29}\text{Si}$	79,53

Die chemischen Verschiebungen der vermessenen Produkte sind auf die Werte des Hexadeuterobenzols ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), im  $^1\text{H}$ -NMR bei  $\delta = 7,15$  ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei  $\delta = 128,02$  ppm referenziert; Referenzsubstanz für die Verschiebungen selbst ist Trimethylsilan (TMS) mit  $\delta = 0,00$  ppm. Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren beziehen sich ebenfalls auf Tetramethylsilan ( $\delta = 0,0$  ppm) als übliche externe Referenz. Positive Vorzeichen stehen für eine Verschiebung in den Tieffeldbereich, negative für eine Hochfeldverschiebung. Üblicherweise wurden protonen-

entkoppelte Messungen durchgeführt, zu eindeutigen Zuordnung der Resonanzen wurden außerdem oftmals auch mehrdimensionale Messtechniken angewandt.

Folgende Abkürzungen werden für die Multiplizität der Resonanzsignale verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

Die Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{X,Y}$  werden in Hz angegeben.

## Kristallstrukturanalysen

Zur Präparation der sehr häufig temperaturempfindlichen Kristalle wurden diese zunächst aus dem (gekühlten) Schlenkkolben auf einen Objektträger überführt, und hier mit einem viskosen, wasserfreien Kohlenwasserstofföl (Perfluoropolyalkylether der Viskosität 7 cStokes<sup>26</sup>) bedeckt. Durch die Verwendung eines Kühlfingers auf Stickstoffbasis wurde auch hier die Kühlung des Kristalls auf erforderliche Temperaturen sichergestellt. Unter dem Mikroskop wurde ein Kristall ausgewählt, in einer passenden Glasfaser-Schleife auf den Goniometerkopf montiert und unmittelbar danach wieder durch Stickstoffstrom auf Tieftemperatur gekühlt.

Die röntgenkristallographischen Messungen wurden mit einem SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer (der Firma Bruker AXS) vorgenommen, welches mit einem CCD Detektor des Typs Bruker SMART CCD 1k. bzw. APEX II und einer Niedertemperatureinheit ausgestattet war. Als Messstrahlung wurde Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 71,073$  nm verwendet. Gelöst wurden die Kristallstrukturen nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Analysen (SHELXL-97). Die Verfeinerung der Orts- und

---

<sup>26</sup> Hersteller ABCR

Auslenkungsparameter gegen  $F^2$  erfolgte mittels des Programms SHELXTL (Version 5.1 (1998)). Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS durchgeführt. Die Gütefaktoren berechnen sich folgendermaßen:

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot (F_o)^2)^2}}$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_o - N_p}} \quad N_o: \text{Anzahl, der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe}$$

$N_p$ : Anzahl der Parameter

Die schweren Atome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert, die anisotropen Parameter sind bezogen auf den Ausdruck  $\exp(-2\pi(\mathbf{U}_{11} \cdot \mathbf{h}^2 + \dots + 2 \cdot \mathbf{U}_{23} \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*))$ . Der äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (in den Tabellen angegeben) ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Aus Platzgründen wurde auf die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren verzichtet. In den Abbildungen wurde der Übersichtlichkeit wegen auf die Darstellung von C- und Si-gebundenen Wasserstoffatome verzichtet.

## Synthesen und spektroskopische Daten

### C.2 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid (A) mit Monoiodarenen

Iodbenzol ( $n$  mol) wird in Toluol gelöst und bei  $T = -30^\circ\text{C}$  zu zwei Äquivalenten einer Kupferhypersilanidlösung ( $2n$  mol) in Toluol gegeben. Eine Stunde wird unter Kühlung gerührt, zwei weitere bei Raumtemperatur (führt man die Reaktion in Pentan durch, verlängert sich die Reaktionszeit in den meisten Fällen). Mit fortschreitender Reaktion färbt sich die anfangs hellbraune Lösung immer dunkler, zudem ist die Bildung eines feinen schwarzen Niederschlags zu beobachten. Nach vollständiger Umsetzung wird das Toluol im Hochvakuum entfernt und der feste Rückstand in Pentan aufgenommen. Der ausgefallene schwarze Niederschlag wird anschließend durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt, die überstehende Lösung eingeeengt und zur Kristallisation bei  $T = -45^\circ\text{C}$  gekühlt aufbewahrt. Nach einigen Tagen ist die Ausbildung von Kristallen (Komplex **1** und **2**) zu erkennen, die röntgendiffraktometrisch bestimmt werden können.

#### C.2.1 $[(\text{PhCu})(\text{CuHyp})]_2$ (**1**)

Die isolierbare kristalline Ausbeute beträgt 12,5% der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$  (400,31 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta = 0,26$  ppm (s,  $\text{Si}\underline{\text{Me}}_3$ ),  $\delta = 7,13$  ppm (m, Ar),  $\delta = 8,01$  ppm (d, Ar)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta = 5,23$  ppm ( $\text{Si}\underline{\text{Me}}_3$ ),  $\delta = 128,6$  ppm (Ar),  $\delta = 132,6$  ppm (Ar),  
 $\delta = 143,5$  ppm (Ar),  $\delta = 147,3$  ppm (Ar)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):

$\delta = -9,24$  ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$ ),  $\delta = -144,87$  ppm ( $\underline{\text{Si}}\text{SiMe}_3$ )

### C.2.2 [(1,4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (2)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,27 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 1,18 ppm (s, <sup>t</sup>Bu),

δ = 7,23 ppm (d, Ar), δ = 8,00 ppm (d, Ar)

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100,657 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 6,36 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = 31,15 ppm (<sup>t</sup>Bu), δ = 34,96 ppm (<sup>t</sup>Bu),

δ = 125,6 ppm (Ar), δ = 142,4 ppm (Ar), δ = 143,35 ppm (Ar),

δ = 156,0 ppm (Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -8,64 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -145,7 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.2.3 Allgemeine Vorschrift zur Reaktion der Primärprodukte mit weichen Basen

Nach vollständiger Reaktion des jeweiligen Monoiodarens mit Kupferhypersilanid (A) gibt man unter Kühlung auf T=-30°C Trimethylphosphan (oder Triphenylphosphan) in drei- bis vierfachen Überschuss hinzu. Zwei Stunden wird in der Kälte gerührt, dabei erwärmt sich das Ethanol-Kühlbad langsam auf Raumtemperatur. Man erkennt die Bildung eines feinen farblosen Niederschlags, die Reaktionslösung färbt sich deutlich heller. Im NMR erkennt man neben A<sub>1</sub> die Signale der jeweiligen silylierten Arene 3 und 4.

**C.2.3.1 [PhHyp] (3)**

$^1\text{H-NMR}$  (400,31 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,26$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 7,6$  ppm (d, Ar, 2H),

$\delta = 7,32$  ppm (m, Ar, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$  (100,657 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 1,21$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 128,4$  ppm (Ar),  $\delta = 134,3$  (Ar),

$\delta = 135,3$  (Ar),  $\delta = 137,7$  (Ar)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -13,0$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -76,9$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ )

**C.2.3.2 [1,4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Hyp] (4)**

$^1\text{H-NMR}$  (400,31 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,31$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 1,25$  ppm (s, <sup>t</sup>Bu),

$\delta = 7,52$  ppm (d, Ar),  $\delta = 7,60$  ppm (d, Ar)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$  (100,657 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 5,63$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 30,83$  ppm (<sup>t</sup>Bu),  $\delta = 136,42$  ppm (Ar),

$\delta = 136,89$  ppm (Ar),  $\delta = 127,78$  ppm (Ar),  $\delta = 125,15$  ppm (Ar)

(Signal des quartären Kohlenstoffs konnte nicht ermittelt werden)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -13,72$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -78,79$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ )

### C.3 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid mit Iodarenen

Die Diiodarenverbindung (1n mol), gelöst in Toluol, wird unter Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einer Kupferhypersilanidlösung (A) (4n mol oder 2n) gegeben (auch möglich ist die Reaktion in Pentan, dabei muss entsprechend länger gerührt, ggf. auch leicht erwärmt werden). Beim Zutropfen ist an der Eintropfstelle eine rötlich-braune Färbung der ursprünglich hellbraunen Reaktionslösung zu erkennen. Eine Stunde wird unter Kühlung gerührt, dabei erwärmt sich das Stickstoff/Ethanol-Bad auf  $T = 0^{\circ}\text{C}$ , die Lösung färbt sich dunkelbraun. Im Anschluss daran wird zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

#### C.3.1 $\left\{ \frac{1}{2} [(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2 \right\}_5$ (5)<sup>27</sup>

Schon beim Rühren unter Kühlung bemerkt man die Bildung eines farblosen Niederschlags, der sich am Kolbenglas absetzt. Nach und nach zeigt sich dann eine deutliche schwarze Niederschlagsbildung. Nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Ausgefallener Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und zur Entfernung des Iodsilans (B) mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen. Bei einer 4:1-Umsetzung fallen aus der Waschlösung fallen Kristalle aus, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden können (Verbindung 5). Die Kristalle werden von der Lösung getrennt und NMR-spektroskopisch vermessen. Eine eindeutige Signalzuordnung ist jedoch nicht restlos möglich, da vermutlich keine homogenen Kristalleinheiten vorliegen und die Substanz zudem nicht restlos in gängigen Lösungsmitteln löslich ist.

---

<sup>27</sup> Probe erlaubt keine vollständige Bestimmung aller Signalintensitäten.



$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,48$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 8,09$  ppm (Ar)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -9,33$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -150,6$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ )

### C.3.2 $\left\{\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\right\}_3$ (6)\*<sup>27</sup>

Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand vollständig in Pentan aufgenommen, über Celite abgefrittet und bei -60°C gelagert. Nach einigen Tagen sind kleine Kristalle zu erkennen, die röntgendiffraktometrisch aufgrund ihrer Fehlorderungen aber restlos zu bestimmen sind. Eine eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung der Signalintensitäten ist nicht sicher möglich, da auch hier höchstwahrscheinlich eine Oligomermischung der Kristalle vorliegt. Eine entsprechende Umsetzung im Verhältnis 2:1 wurde ebenfalls durchgeführt und ergab spektroskopische Verschiebungen in denselben Bereichen.



$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,39$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ )

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -9,67$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -148,7$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ )



### C.3.3 [(1,4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (7)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,28 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 7,49 ppm (d, Ar), δ = 7,57 ppm (d, Ar)

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100,657 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 5,14 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = 130,2 ppm (Ar), δ = 135,3 ppm (Ar),  
δ = 141,0 ppm (Ar), δ = 148,6 ppm (Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -8,60 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -143,5 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.4 [(CuI)(1,2-HypC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (13)

Auch hier fällt im Reaktionsverlauf ein feiner schwarzer Niederschlag aus und die Lösung färbt sich dunkler. Die Lösung wird bei T=-60°C gelagert. Tage später sind Kristalle am Kolbenrand zu erkennen, NMR-spektroskopisch kann die Bildung eines tetrameren Neutralkomplexes mit Cu<sub>4</sub>-Grundgerüst bestätigt werden:

[(CuI)(1,2-HypC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,38 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.), δ = 0,49 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),  
δ = 7,5 ppm (m), δ = 7,68 ppm (s, Ar), δ = 8,28 ppm (s, Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -8,01 ppm (SiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.), δ = -137,6 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.),  
δ = -13,1 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -71,7 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.5 [(CuI)(1,4-HypC<sub>6</sub>Me<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (14)

Auch hier ist neben der Reaktion in Toluol die Reaktion in Pentan durchgeführt, dabei wird das Diioddurol aufgeschlämmt zugegeben. Zwei Stunden wird unter Kühlung gerührt (T=-40°C bis -30°C) – mit Pentan länger. Die Reaktionslösung färbt sich dabei braun-grün. Die Entstehung eines Kupferspiegels ist unmittelbar zu erkennen, außerdem fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Toluol wird in der Kälte im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Aus der 4:1-Umsetzung werden nach einigen Tagen Kristalle sichtbar, die röntgendiffraktometrisch bestimmt und als Verbindung **14** identifiziert werden können.



<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,34 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.), δ = 0,32 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),

δ = 2,42 ppm (s, Me)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -9,04 ppm (SiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.), δ = -132,7 (SiSiMe<sub>3</sub>, Cu-geb.) ppm,

δ = -11,31 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -76,93 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.6 [1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] (15)

Bei der Umsetzung von 4-Diiodo-2,5-dimethylbenzol mit Kupferhypersilanid (A) färbt sich die Reaktionslösung mit der Zeit zunächst leicht grün und dann tiefschwarz; ein schwarzer Niederschlag fällt aus. Dieser wird durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und die Lösung bei T= -60°C gelagert. Nach einigen Tagen bildet sich ein

leichter Kupferspiegel am Kolbenglas aus; außerdem ist die Entstehung von Kristallen zu beobachten. Durch röntgendiffraktometrische Vermessung können diese als Verbindung **15** identifiziert werden:

[1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,30 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 2,45 ppm (s, Me),

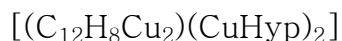
δ = 7,61 ppm (s, Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -13,57 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -77,36 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.7 [(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>)(CuHyp)<sub>2</sub>] (16)

*p*-Diiodbiphenyl wird hier aufgeschlämmt in Toluol zur CuHyp-Lösung (A) zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich nach einiger Zeit dunkelbraun. Nach Entfernung des Toluols im Hochvakuum bleibt ein zähes Öl zurück, welches zur Kristallisation mit Pentan aufgenommen wird. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingeeengt und bei T=-45°C gelagert. Aus der 4:1-Umsetzung sind nach einigen Wochen Kristalle zu erkennen, die sie umgebende Lösung ist tiefschwarz geworden. Alle Messversuche scheitern an der starken Temperaturempfindlichkeit der Kristalle, die zudem nur sehr schlecht in der Lösung zu erkennen sind. Die NMR-spektroskopische Betrachtung liegt allerdings die Bildung des erwarteten Komplexes nahe:



$^1H$ -NMR (400,13 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):

$\delta = 0,32$  ppm (s,  $\underline{SiMe_3}$ ),  $\delta = 7,49$  ppm (d, Ar),  $\delta = 8,31$  ppm (d, Ar)

$^1H$ - $^{29}Si$ -HMQC-NMR ( $C_6D_6$ , 25°C):

$\delta = -8,25$  ppm ( $\underline{SiMe_3}$ ),  $\delta = -144,6$  ppm ( $\underline{SiSiMe_3}$ )

### C.3.8 Umsetzung von CuHyp (A) mit 1,3,5-Triiodbenzol<sup>28</sup>

Die Versuchsreihe wurde in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführt, exemplarisch sei hier die Vorgehensweise beim Verhältnis 6:1 erläutert: Bei  $T = -40^\circ C$  wird zu einer Lösung von Kupferhypersilanid (6n mol) in Toluol, wird die toluolhaltige Lösung von Triiodbenzol (1n mol) zugetropft. Zwei Stunden wird unter Kühlung, danach weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbt sich von hell- zu dunkelbraun, ein leichter Kupferspiegel bildet sich beim Rühren unter Raumtemperatur recht schnell aus. Ebenso beobachtet man einen schwarzen Niederschlag, der abzentrifugiert werden kann. Die Lösung wird in der Kälte vom Toluol restlos befreit, der ölige Rückstand mit Pentan aufgenommen und bei  $T = -45^\circ C$  im Kühlschank aufbewahrt. Eine Kristallisation der Produkte gelingt nicht, eine eindeutige Zuordnung der spektroskopischen Daten ist ebenfalls nicht möglich.

---

<sup>28</sup> Die Herstellung des Triiodbenzols erfolgte nach der Vorschrift bei Michl<sup>[56]</sup>. Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol wurde durch Substitution des Halogens das Produkt in einer Ausbeute von 72% der Theorie erhalten.

### C.3.9 Umsetzungen der Primärprodukte mit weichen Basen

Zur Reaktionslösung der Umsetzungen aus dem jeweiligen Diiodarenen mit Kupferhypersilanid (**A**) wird unter Kühlung ( $T = -30^\circ\text{C}$ ) Trimethylphosphan im Überschuss hinzugegeben. Man beobachtet die Bildung eines feinen farblosen, teilweise auch die verstärkte Bildung eines schwarzen Niederschlags. Nach der Zugabe von Trimethylphosphan zur Reaktionslösung von Komplex **16** erkennt man zudem einen deutlichen Farbumschlag von braun nach grün. Kristallographisch charakterisieren lässt sich hier Verbindung **10**: [1,3-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]. Die NMR-spektroskopische Analyse legt außerdem die Bildung von Verbindung **9** ([1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]) und **17** ([C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Hyp<sub>2</sub>]) nahe.

#### C.3.9.1 [1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>\*27</sup> (**9**)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = 0,21$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 7,7$  ppm (s, Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = -12,5$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -75,8$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

#### C.3.9.2 [1,3-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (**10**)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = 0,32$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 7,8$  ppm (s, Ar, 1H),

$\delta = 7,6$  ppm (m, Ar, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100,657 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = 1,12$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 14,15$  (Ar),  $\delta = 14,73$  (Ar);

$\delta = 22,28$  ppm (Ar),  $\delta = 34,02$  ppm (Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = -13,24$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -76,95$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.9.3 [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Hyp<sub>2</sub>] (17)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,32 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 7,67 ppm (Ar),

δ = 7,45 ppm (d, Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -7,67 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -76,9 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

### C.3.10 Umsetzungen der Primärprodukte mit Kaliumhypersilanid

Nach vollständiger Reaktion der verschiedenen Diiodarenearene mit Kupferhypersilanid (A) im Verhältnis 1:4, wird unter Kühlung Kaliumhypersilanid (C) der Reaktionslösung zugesetzt (4 Äq) und nach Entfernung des Kühlbades ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung deutlich dunkler, in manchen Fällen ist die Entstehung eines Niederschlags zu beobachten, seltener die Bildung eines Kupferspiegels am Kolbenrand. Eine Kristallisation aus Pentan gelingt mit Verbindung **12** ([K<sub>2</sub>(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)]). NMR-spektroskopische Untersuchungen legen die Bildung weiterer Cuprate nahe: Verbindung **11** ([K<sub>2</sub>(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)]), **18** (K<sub>2</sub>(ArCu<sub>2</sub>Hyp<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) und **19** (K<sub>2</sub>(ArCuHyp)<sub>2</sub>).

#### C.3.10.1 [K<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)]\*<sup>27</sup> (11)

<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,6 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = 0,38 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = 7,51 ppm (m, Ar)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -8,06 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -142,5 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

δ = -8,0 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -150,0 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

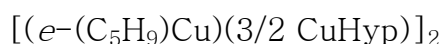
**C.3.10.2 [K<sub>2</sub>(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)] (12)**<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = 0,58$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 8,1$  ppm (s, Ar),  $\delta = 7,53$  ppm (d, Ar), $\delta = 7,32$  ppm (t, Ar),  $\delta = 0,50$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>)<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = -7,39$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -142,4$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>), $\delta = -7,62$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -141,9$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)**C.3.10.3 [K<sub>2</sub>(CuHyp)<sub>2</sub>(Hyp<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>)]\*<sup>27</sup> (18)**<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = 0,64$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>)<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = -8,25$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -144,55$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)**C.3.10.4 [K<sub>2</sub>(Hyp<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>)]\*<sup>27</sup> (19)**<sup>1</sup>H-NMR (400,31 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = 0,52$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>);<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): $\delta = -8,6$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -143,57$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

## C.4 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid (A) mit Iodalkenen

Unter Kühlung (meist bei  $T = -40^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$ ), wird zur vorgelegten Kupferhypersilanidlösung (A) in Toluol (oder Pentan) die jeweilige Vinyljodidlösung im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 bzw. 4:1 zutropft. Je nach Edukt sind im Reaktionsverlauf unterschiedliche Verfärbungen zu beobachten. In den meisten Fällen genügt es zur vollständigen Reaktion, die Reaktionskomponenten für ca. zwei Stunden unter Kühlung zu rühren, ggf. wird nochmal bei Raumtemperatur weitergerührt (i.d.R. nicht länger als eine weitere halbe Stunde). Der in vielen Fällen – auch bei längerer Lagerung unter Kühlung – entstehende schwarze Niederschlag, wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt, eine Kristallisation erfolgt, nach Entfernung des Toluols, zumeist Pentan.

### C.4.1 $[(e-(\text{C}_5\text{H}_9)\text{Cu})(3/2 \text{CuHyp})]_2$ (20)

Nach Zugabe von Kupferhypersilanid (A) zu (E)-1-Iodhexen ist beim Zutropfen unter Kühlung eine vorübergehende Gelbfärbung zu erkennen. Eine Kristallisation des Produktes erfolgt aus Pentan. Nach einigen Tagen beobachtet man die Bildung farbloser Kristalle am Kolbenrand, die röntgendiffraktometrisch bestimmt werden können:



$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):

$\delta = 0,53 \text{ ppm}$  (s, Hyp),  $\delta = 0,95 \text{ ppm}$  (t, 3H)

$\delta = 1,54 \text{ ppm}$  (m, 2H),  $\delta = 2,24 \text{ ppm}$  (m, 2H)

$\delta = 6,4 \text{ ppm}$  (d, 1H),  $\delta = 7,1 \text{ ppm}$  (t, 1H)



$^{13}\text{C}$ -NMR $\{^1\text{H}\}$  (100,657 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 6,58$  (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 0,45$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 13,8$  (CH)

$\delta = 22,1$  ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 42,7$  ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 139,0$  (CH)

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -9,22$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -144,41$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

#### C.4.2 $[(e\text{-(C}_8\text{H}_7)\text{Cu})(3/2 \text{CuHyp})]_2$ (21)

Die Reaktion wurde in Pentan durchgeführt und dabei nicht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einigen Tagen können Kristalle isoliert und als Verbindung **20** charakterisiert werden:

$[(e\text{-(C}_8\text{H}_7)\text{Cu})(3/2 \text{CuHyp})]_2$

$^1\text{H}$ -NMR (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,51$  ppm (s, Hyp),  $\delta = 7,06$  ppm (t, *p*-CH<sub>Ar</sub>, 1H)

$\delta = 7,2$  ppm (m, *m*-CH<sub>Ar</sub>, 2H),  $\delta = 7,32$  ppm (d, CH, 1H)

$\delta = 7,61$  ppm (d, *o*-CH<sub>Ar</sub>, 2H),  $\delta = 8,00$  ppm (d, CH, 1H)

$^{13}\text{C}$ -NMR $\{^1\text{H}\}$  (100,657 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 5,62$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 126,6$  ppm (Ar),  $\delta = 128,58$  ppm (Ar),

$\delta = 128,83$  ppm (Ar),  $\delta = 135,92$  ppm (Ar),  $\delta = 138,25$  ppm (CH),

$\delta = 157,57$  ppm (CH<sub>Cu-geb</sub>)

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -8,44$  ppm (SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = -142,15$  ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

#### C.4.3 $[(z\text{-(C}_8\text{H}_7)\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$ (22)

Die Reaktion wurde in Pentan durchgeführt und dabei nicht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach mehreren Wochen können Kristalle isoliert und vermessen werden (**22**):



$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,33$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ , 27H),  $\delta = 6,72$  ppm (d, CH, 1H),

$\delta = 7,31$  ppm (m,  $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$  &  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ , 3H),

$\delta = 7,98$  ppm (d, CH, 1H),  $\delta = 8,10$  ppm (d,  $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$ , 2H)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 4,84$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 124,61$  ppm (Ar),

$\delta = 127,15$  ppm ( $o\text{-C}$ ),  $\delta = 128,32$  ppm (Ar),  $\delta = 138,1$  ppm (CH),

$\delta = 160,6$  ppm ( $\text{CH}_{\text{Cu,geb}}$ )

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -9,81$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -143,43$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ );

#### C.4.4 Umsetzungen der Primärprodukte mit weichen Basen

Bei  $T = -40^\circ\text{C}$  bis  $T = -30^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von Trimethylphosphan (im drei- bis fünffachen Überschuss) zur Reaktionslösung der Primärprodukte zugetropft. Danach wird etwa eine Stunde unter Kühlung gerührt, das Erwärmen auf Raumtemperatur ist nur in wenigen Fällen erforderlich. Bei Reaktion der Primärproduktlösung von *cis*- und *trans*-2-Iodo-vinyl-benzol mit **A** ist die Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten, die Reaktionslösungen färben sich tief im Verlauf dunkelbraun bis schwarz. Nach einigen Tagen entstehen farblose Kristalle, die röntgendiffraktometrisch als **A<sub>1</sub>** identifiziert werden können. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen legen allerdings durchgängig die Bildung der silylierten Ausgangsverbindungen nahe.

#### C.4.4.1 [*e*-(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)Hyp)] (23)

[*e*-(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)Hyp)]

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,28 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 0,86 ppm (CH<sub>3</sub>),

δ = 1,35 ppm (CH<sub>2</sub>), δ = 2,05 ppm (CH<sub>2</sub>),

δ = 5,7 ppm (CH), δ = 6,16 ppm (CH)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -13,9 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -86,8 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>)

#### C.4.4.2 [*e*-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Hyp)] (24)

[*e*-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Hyp)]

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,29 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 6,63 ppm (d, CH, 1H),

δ = 7,01 ppm (d, *o*-CH<sub>Ar</sub>, 2H), δ = 7,12 ppm (d, CH, 1H),

δ = 7,33 ppm (m, *p*-CH<sub>Ar</sub> & *m*-CH<sub>Ar</sub>, 3H)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = -13,5 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -84,3 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>);

#### C.4.4.3 [*z*-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Hyp)] (25)

[*z*-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Hyp)]

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

δ = 0,23 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), δ = 6,00 ppm (d, CH, 1H),

δ = 7,96 ppm (m, *p*-CH<sub>Ar</sub> & *m*-CH<sub>Ar</sub>, 3H),

δ = 7,54 ppm (d, CH, 1H), δ = 7,37 ppm (d, *o*-CH<sub>Ar</sub>, 2H)

<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

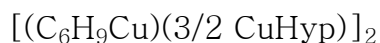
δ = -11,7 ppm (SiMe<sub>3</sub>), δ = -88,5 ppm (SiSiMe<sub>3</sub>);

## C.5 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Kupferhypersilanid (A) mit Iodalkinen

Bei der Zugabe des Acetyliodids zur Kupferhypersilanidslösung beobachtet man an der Eintropfstelle ist eine deutliche Rotfärbung, mit fortschreitender Reaktion färbt sich die Reaktionslösung tief dunkelbraun bis schwarz. Ein leichter schwarzer Niederschlag fällt aus; durch Zentrifugieren wird dieser von der Lösung getrennt, nach Entfernung des Toluols wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und die kolloiden Kupferanteile durch das Abfritten über Celite aus der Lösung entfernt. Die danach dunkelbraune, klare Lösung wird bei  $T = -60^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Nach wenigen Wochen fallen Kristalle aus die als Verbindung **26** bzw. Verbindung **28** identifiziert werden können. NMR-spektroskopisch ist bei der Reaktion von 1-Iodhexin mit **A** außerdem die Bildung von Verbindung **27** nachweisbar.

### C.5.1 $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{Cu})(3/2 \text{CuHyp})]_2^{*27}$ (**26**)

Die Kristallisation erfolgt nach vollständiger Reaktion von 1-Iodhexin<sup>29</sup> mit CuHyp (**A**) und Abtrennung des ausgefallenen Niederschlags aus Pentan:



<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):

$\delta = 0,52$  ppm (s, SiMe<sub>3</sub>),  $\delta = 0,8$  ppm (t, 3H),

$\delta = 1,35$  ppm (m, 4H),  $\delta = 2,08$  ppm (CH, 2H)

<sup>29</sup> Darstellung aus 1-Hexin + 1.n-BuLi 2. I<sub>2</sub> nach Vorschrift bei House<sup>[10]</sup>; Aufreinigung durch Destillation, Ausbeute 67%.

$^{13}\text{C}$ -NMR $\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 1,69$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 14,05$  ppm ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20,2$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  
 $\delta = 22,4$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 31,4$  ppm ( $\text{CH}_2$ )

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -9,0$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ );  $\delta = -144,3$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ );

### C.5.2 [C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Hyp] (27)

$^1\text{H}$ -NMR (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,33$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 0,8$  ppm (t, 3H),  
 $\delta = 1,35$  ppm (m, 4H),  $\delta = 2,08$  ppm (CH, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR $\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,98$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 13,9$  ppm ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20,7$  ppm (CH),  
 $\delta = 22,5$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 31,8$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 76,4$  ppm (C),  
 $\delta = 111,2$  ppm ( $\text{C}_{\text{Cu-geb.}}$ ),

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -12,5$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ );  $\delta = -101,3$  ppm ( $\text{SiSiMe}_3$ );

### C.5.3 [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Hyp] (28)

Die Kristallisation erfolgt nach vollständiger Reaktion von 1-Iodophenylacetylene [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>I]<sup>30</sup> mit CuHyp (A) aus Pentan:

[C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Hyp]

$^1\text{H}$ -NMR (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 0,34$  ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 6,92$  ppm (m, Ar, 3H),  
 $\delta = 7,43$  ppm (m, Ar, 2H)

<sup>30</sup> Darstellung nach Vorschrift bei House<sup>[10]</sup> (s. 1-Iodohexin).

$^{13}\text{C}$ -NMR $\{^1\text{H}\}$  (100,62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = 1,1$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = 128,8$  ppm ( $\text{Ar}_{\text{CH}}$ ),  $\delta = 128,9$  ppm  
( $\text{Ar}_{\text{CH}}$ ),  $\delta = 132,6$  ppm ( $\text{Ar}_{\text{CH}}$ ),  $\delta = 125,3$  ppm (Ar),  $\delta = 100,7$  ppm;  
 $\delta = 88,4$  ppm;

$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):

$\delta = -11,7$  ppm (Si $\text{Me}_3$ );  $\delta = -101,0$  ppm (Si $\text{SiMe}_3$ );

## D Zusammenfassung und Ausblick

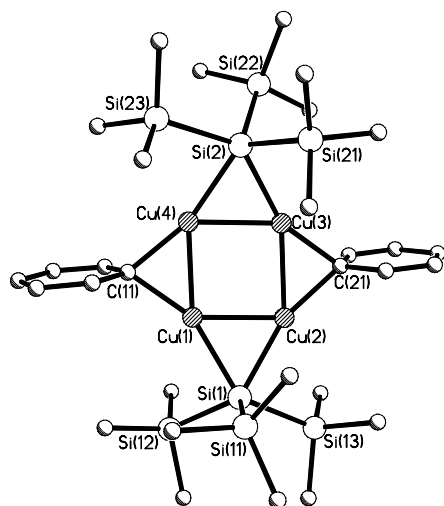
Bringt man Iodorganyle – in der vorliegenden Arbeit wurden Iodarene, Iodalkane, Iodalkene und Iodalkine verwendet – mit Kupferhypersilanid (**A**) zur Reaktion erwartet man jeweils eine Ullmann-Kondensation (das heißt den Austausch von Iod gegen Hypersilylgruppen) und die Bildung entsprechender Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylsilane. Tatsächlich war jedoch in den meisten Fällen ein quantitativer Iod-Kupfer-Austausch und die Bildung der entsprechenden Cuprio-Organyle (sowie Iodsilan) zu beobachten. Letztere bilden mit weiteren Äquivalenten Kupferhypersilanid mehrkernige Neutralkomplexe, die meist als farblose kristalline Substanzen isoliert werden können. In Abwesenheit von überschüssigem **A** bleibt nicht umgesetztes Halogenorganyl zurück.

Verzichtet man auf eine Abtrennung von Iodsilan und versetzt die Reaktionslösungen mit Trimethylphosphan (oder anderen weichen Basen) beobachtet man die nahezu quantitative Bildung der ursprünglich erwarteten Produkte einer Ullmann-Kondensation. Als Nebenprodukte können Trimethylphosphankomplexe von Kupferiodid und Kupferhypersilanid isoliert werden. In wenigen Fällen war allerdings bereits in Abwesenheit externer Basen eine direkte Silylierung der Edukte nachweisbar. Diese Beobachtungen werfen die Frage nach einer mechanistischen Klärung der untersuchten Reaktionen auf, bzw. einer näheren Bestimmung der Faktoren, die eine Ullmann-Kondensation begünstigen.

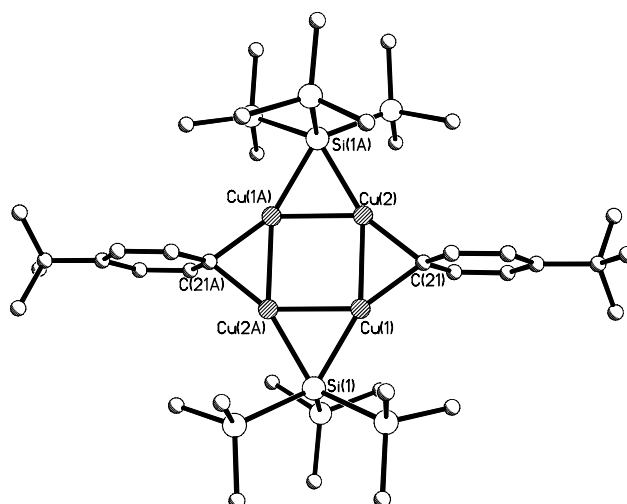
## Produkte

Iodarene:

Bei basenfreien Umsetzungen mit *Monoiodarenen* ließ sich NMR-spektroskopisch ein *quantitativer* Iod-Kupferaustausch nachweisen. Monoiodbenzol oder 1-tert-Butyl-4-Iodbenzol liefern dementsprechend die vierkernigen Neutralkomplexe **1** bzw. **2** mit ringförmigem  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Si}_2$ -Gerüst. Auch Monobrombenzol geht einen analogen Br/Cu-Austausch ein und liefert ebenfalls Komplex **1**.



Verbindung 1

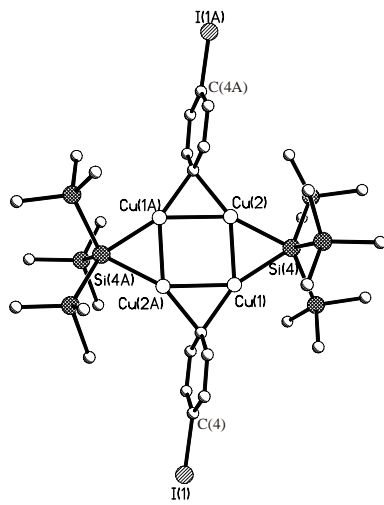


Verbindung 2

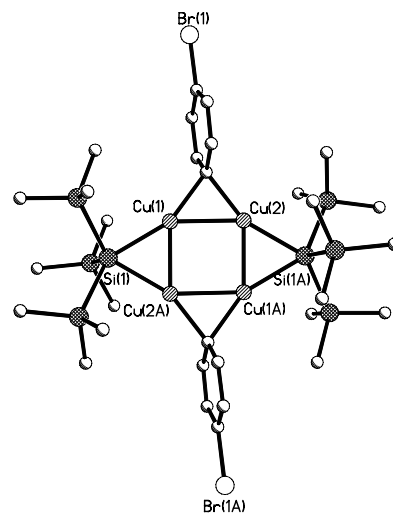
Für Umsetzungen mit *meta*- und *para*-Dihalogenarenen waren in einigen Fällen NMR-spektroskopisch sowohl einfach als auch doppelt substituierte Produkte nachweisbar<sup>1</sup>. Aus den Reaktionsgemischen von **A** mit *p*-Brom-Iodbenzol und *p*-Diiodbenzol konnten so unter anderem die monosubstituierten Verbindungen **7** und **8** isoliert werden. Auch sie enthalten wie die Komplexe **1** und **2** ein ringförmiges  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Si}_2$ -Gerüst

<sup>1</sup> Dies gilt unabhängig davon, ob 2 oder 4 Äquivalente **A** eingesetzt wurden, auch wenn sich beim Verhältnis 4:1 größere Ausbeuten für das zweifach substituierte Produkt erzielen lassen.



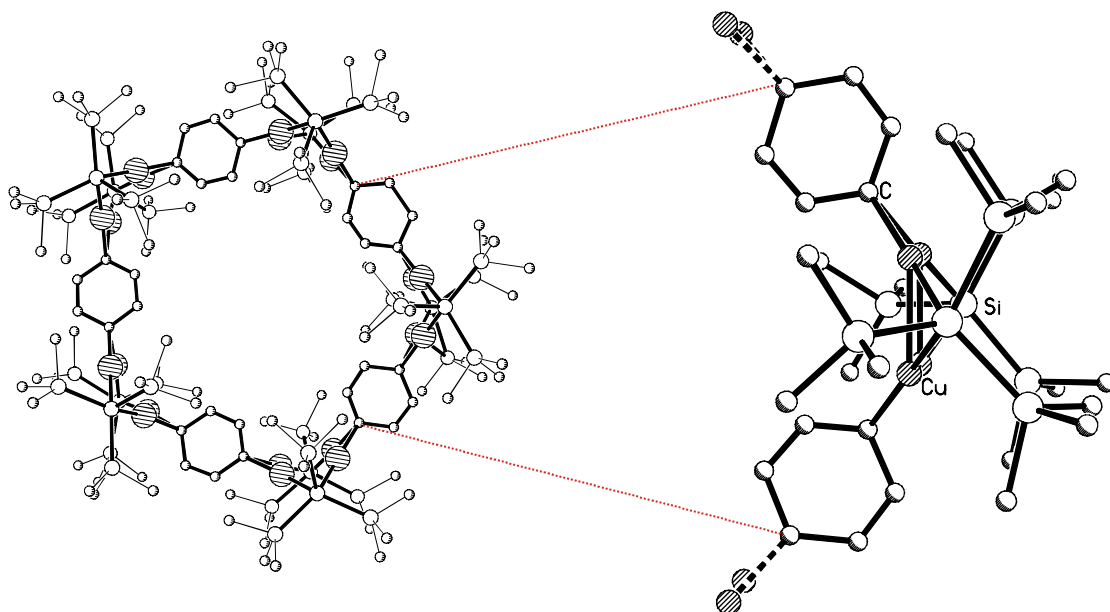


Verbindung 7

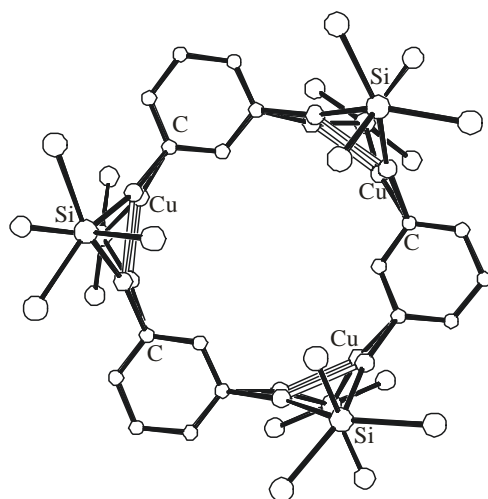


Verbindung 8

Doppelt substituierte Produkte, die aus den Reaktionen von *m*- und *p*-Diiodbenzol in kleiner Menge isoliert wurden, bilden ringförmige Makroaggregate. Sie enthalten wie die einfach substituierten Derivate  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Si}_2$ -Gerüste, die aber jetzt über gemeinsame Arylliganden verbrückt vorliegen. Die aus der Umsetzung von *p*-Diiodbenzol entstandene Verbindung 5 bildet eine pentamere Superstruktur aus, die fünf vierkernige  $\text{Cu}_4\text{C}_2\text{Si}_2$ -Einheiten und fünf verbrückende Phenylringe enthält. Aus der Umsetzung von *m*-Diiodbenzol mit **A** konnten Kristalle einer trimeren Verbindung 6 isoliert werden. Ausgeprägte Lagefehlordnungen und/oder Zwillingsbildung verhinderten hier aber leider eine zufriedenstellende Verfeinerung der Strukturparameter.



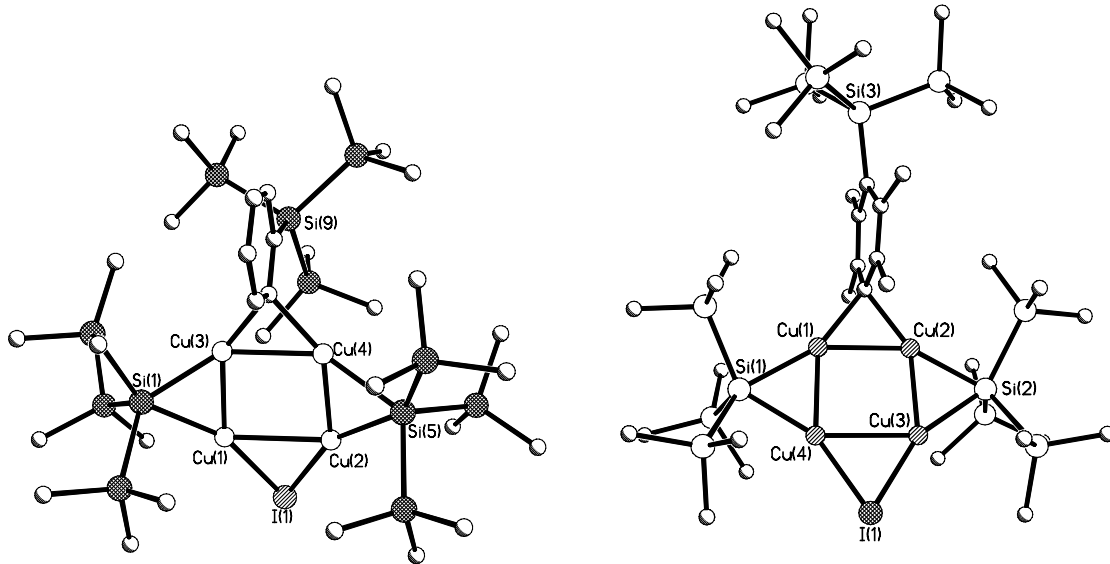
Verbindung 5



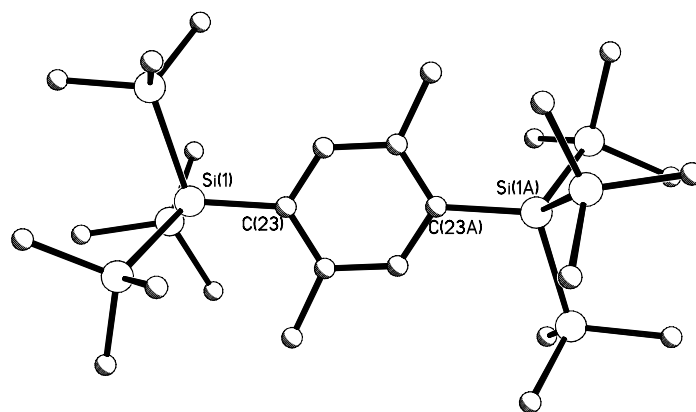
Verbindung 6

Andere diiodsubstituierte Aromaten lieferten aufgrund struktureller Besonderheiten andersartige Produkte. Im Falle von *o*-Diiodbenzol oder bei sterischer Hinderung durch weitere Substituenten wie in Diioddurol ist eine Eliminierung von CuI aus dem monosubstituierten Intermediat offensichtlich schneller als eine Zweitsubstitution, und man erhält Verbindungen, die sich formal von einem *o*- bzw. *p*-Arin ableiten lassen. Die postulierten Arin-Intermediate addieren zunächst ein weiteres Äquivalent Kupferhypersilanid.

Das so gebildete o- bzw. p-Cuprio-hypersilylaren tritt schließlich mit weiterem Kupferhypersilanid und dem eliminierten CuI erneut zu vierkernigen Neutralkomplexen zusammen. Hierbei entstehen in passabler Ausbeute die Verbindungen **13** und **14** mit zyklischem  $\text{Cu}_4\text{ICSi}$ -Gerüst.

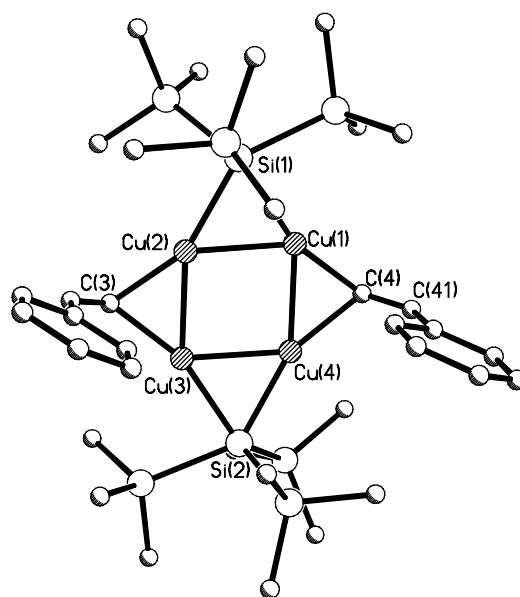
Verbindung **13**Verbindung **14**

Anders als das vierfach methylysubstituierte Diioddurol (1,4-Diido-2,3,5,6-tetramethylbenzol) reagiert das zweifach substituierte 1,4-Diido-2,5-dimethylbenzol bei Zugabe von **A** direkt zum disilylierten Produkt **15**.

Verbindung **15**

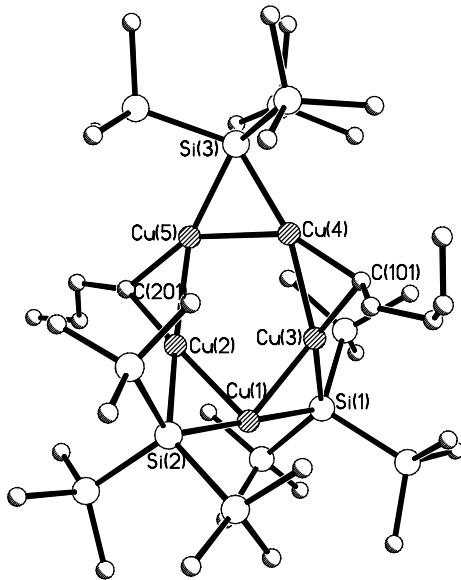
Iodalkene:

Die Befunde für die Umsetzung von *Iodalkenen* mit Kupferhypersilanid (**A**) ähneln grundsätzlich denen für Iodarene. Erneut kann spektroskopisch und durch Kristallstrukturanalysen ein primärer Iod-Kupferaustausch nachgewiesen werden, Basenzugabe führt auch hier zu einer Ullmann-Kondensation und so zur Bildung silylierter Alkene, wobei die Reaktionen jeweils unter Stereoretention ablaufen. Wieder ließen sich die Primärprodukte in Form mehrkerniger Komplexe isolieren. Für ((*Z*)-2-Cuprio-vinyl)-benzol ist die sterische Beanspruchung des Komplexes mit derjenigen in den Arylderivaten **1** und **2** vergleichbar, sodass Verbindung **22** wieder als vierkerniger Neutralkomplex mit  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{Si}_2$ -Gerüst vorliegt.

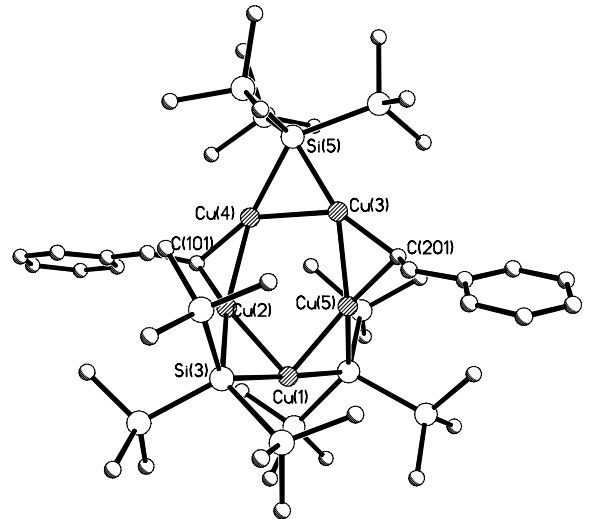


Verbindung **22**

Dagegen erlauben die „schlankeren“ Organyleinheiten für 1-Cupriohexen und (*Z*)-2-Cuprio-vinyl-benzol die Bildung der fünfkernigen Komplexe **20** und **21** mit zyklischem  $\text{Cu}_5\text{C}_2\text{Si}_3$ -Gerüst.



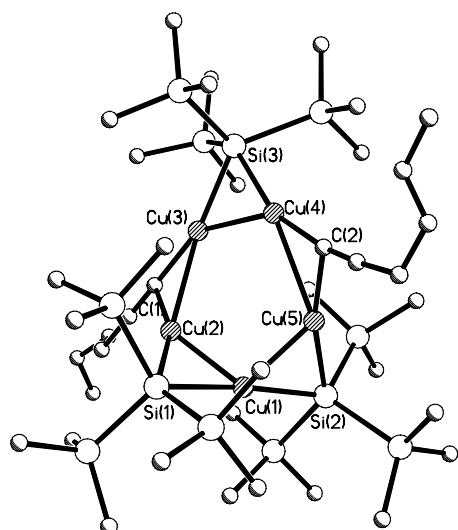
Verbindung 20



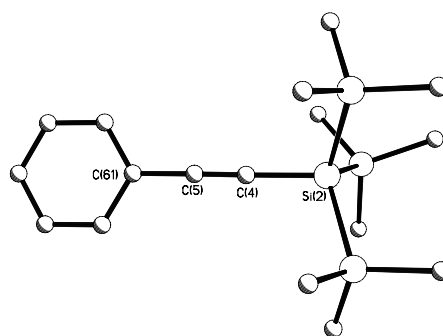
Verbindung 21

Iodalkine:

Während für Iodarene und -alkene ein Iod-Kupferaustausch die Regel ist, stellt er für die Umsetzung von *Iodalkinen* mit **A** die Ausnahme dar. So lässt sich bei der Umsetzung mit 1-Iodohexin analog zu Verbindung 20 zwar ein fünfkerniger Komplex isolieren (Verbindung 26). Allerdings entsteht 26 nur als Nebenprodukt. NMR-spektroskopisch lies sich nachweisen, dass 1-Hypersilylhexin (27) als Produkt einer Ullmann-Kondensation das Hauptprodukt darstellt. Nach Umsetzung von 1-Iod-2-phenylacetylen mit **A** lassen sich keine intermediären Alkynylkupferkomplexe mehr nachweisen. Hier konnte das Silylierungsprodukt 28 isoliert werden. Somit haben Iodalkine auch in Abwesenheit externer Basen überwiegend zur Bildung der Produkte einer Ullmann-Kondensation geführt. Eine mögliche Deutung dieses Sachverhalts kann aus der Tatsache abgeleitet werden, dass die C-C-Dreifachbindung ihrerseits als *interne* weiche Base fungieren kann.



Verbindung 26



Verbindung 28

### Elektronische Strukturen und Reaktionsweisen

Zwischen Kupfer(I)-Kation und Hypersilylanion bzw. Organyl-anion als weichen Lewis-Säure-Basis-Paaren kommt es durch Überlappung eines doppelt besetzten  $sp^3$ -Hybridorbitals am metallgebundenen Silicium- oder eines  $sp^n$ -Hybrid-Orbitals am Kohlenstoffatom mit dem unbesetzten  $4s$ -Orbital am Kupfer zur Ausbildung eines bindenden  $\sigma(\text{Cu-E})$ -Molekülorbitals ( $E = \text{C}, \text{Si}$ ). Anders als tabellierte Elektronegativitätswerte erwarten lassen, deuten quantenchemische Rechnungen und experimentelle Befunde darauf hin, dass die  $\text{Cu-E}$ -Bindungen sehr polar sind. Das elektrophile Siliciumatom der Hypersilylkupfereinheiten wird durch die sperrigen Trimethylsilylgruppen sterisch abgeschirmt, während am nukleophilen Kupferatom mit einem unbesetzten  $\sigma^*(\text{Cu-Si})$ -Orbital eine offene Koordinationsstelle bereitsteht. Diese kann mit elektronenreichen Bindungen in side-one Wechselwirkung treten. Die Bindungen in Kupferhypersilanid (A) und in den hier vorliegenden mehrkernigen Komplexen können dementsprechend über Wechselwirkungen zwischen den  $\sigma^*(\text{Cu-E})$ -Orbitalen am Kupfer und bindenden, besetzten  $\sigma(\text{Cu-E})$ -

Molekülorbitalen beschrieben werden, was in Abbildung 53 beispielhaft für einen vierkernigen  $(\text{ArCu})_2(\text{HypCu})_2$ -Komplex gezeigt wird.

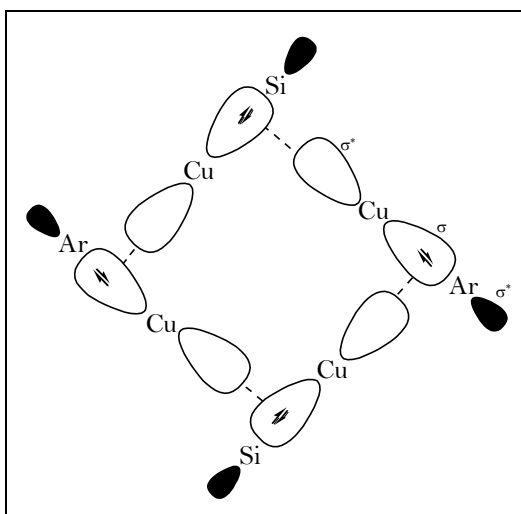


Abbildung 53: Bindungsverhältnisse in vierkernigen  $(\text{CuAr})_2(\text{CuHyp})_2$ -Komplexen

Für die grundlegenden Umsetzungen von Iodoarylen, -alkylen -alkenylen und -alkinylen ist macht die Bindungssituation von A daher eine primäre Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten  $\sigma^*(\text{Cu-Si})$ -Molekülorbital am Kupfer und freien Elektronenpaaren des elektronenreichen Iod-Atoms oder dem  $\sigma(\text{C-I})$ -Molekülorbitals des angreifenden Organyliodids wahrscheinlich. In der Folge kommt es vermutlich unter Beteiligung von (eventuell mehrkernigen)  $\text{Cu(III)}$ -Intermediaten oder über Übergangszustände ähnlicher Struktur (Abb. 54) zur Bildung der beobachteten Produkte. Die relative Stabilität der Intermediate oder der Energiegehalt der Übergangszustände bestimmt dabei die Natur der dieser Produkte.

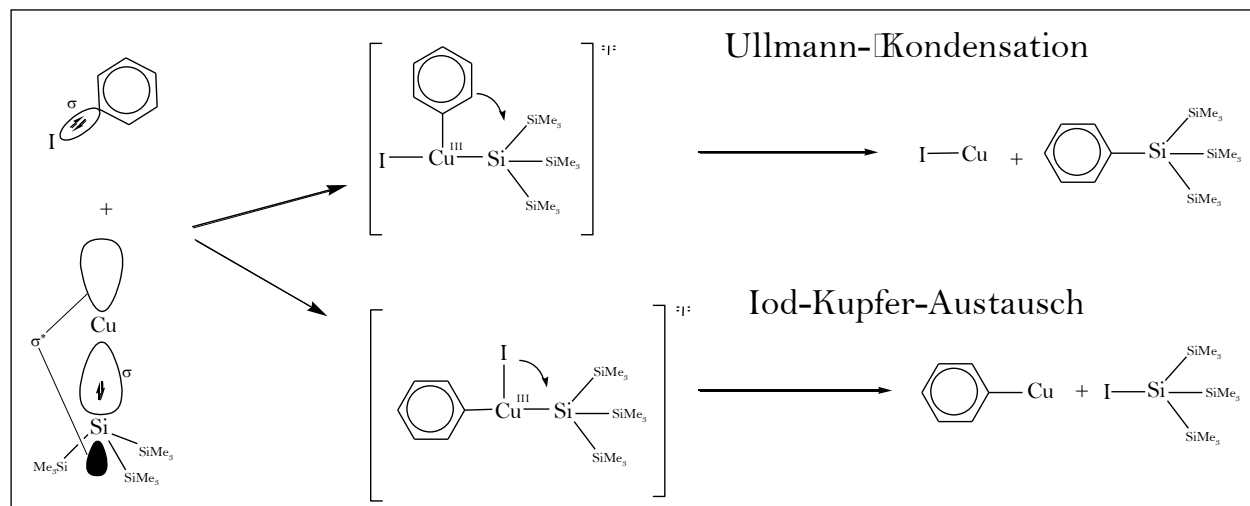


Abbildung 54: Wechselwirkung von CuHyp (A) mit Iodaren und postulierten  
Komplexintermediaten/Übergangszuständen

Die quantenchemische Inspektion der Energiehyperfläche der Reaktion von monomerem Kupferhypersilanid mit Iodbenzol zeigt, dass hier derjenige Übergangszustand, der zur Bildung der Ullmann-Kondensationsprodukte führt, energetisch deutlich günstiger liegt als derjenige, der einen Iod-Kupfer-Austausch bewirkt. In Abwesenheit von nennenswert starken Lewis-Basen liegt **A** aber nicht als Monomer sondern als zyklisches Trimer vor. Obwohl die Suche nach Übergangszuständen auf der Hyperfläche der Reaktion des Trimeren mit Iodbenzol bislang erfolglos blieb, scheint uns die Aggregation des basenfreien Kupferhypersilanids (**A**) zur Zeit die einzige Basis für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu sein. Auch die Tatsache, dass die Produkte des Iod-Kupfer-Austauschs, die ja wiederum in Form oligomerer Aggregate anfallen, erst dann im Sinne einer Ullmann-Kondensation weiterreagieren, wenn man Trimethylphosphan zu den Reaktionsmischungen gibt, passt in dieses Bild. Die Zugabe einer weichen Base wie Trimethylphosphan führt zur Zerstörung der Aggregate und zur Bildung *einkerniger* Organylkupferkomplexe, deren



Energiehyperfläche bezüglich der Reaktion mit Hypersilyliodid eindeutig zugunsten der Ullmann-Kondensation strukturiert ist.

Beim Einsatz von Diiodarenen in die Reaktion mit Kupferhypersilanid hängt die Produktverteilung – wie bereits angeführt – vermutlich von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Zweitsubstitution und einer konkurrierenden CuI-Eliminierung aus dem Primärprodukt ab. Lediglich die Reaktion von **A** mit *m*- und *p*-Diiodbenzol führt zu zweifach-cuprierten Aromaten in nennenswerten Mengen, während das *ortho*-Derivat sowie sterisch gehinderte Substrate vorwiegend Verbindungen mit silylierten Aromaten liefern. In wie weit auch elektronische Einflüsse (I-/M-Effekte) innerhalb des Arens eine Rolle spielen, muss in weiterführenden Experimenten untersucht werden.

Anders als bei Zugabe von Trimethylphosphan bleibt bei Zugabe der starken weichen Anionenbase  $\text{Hyp}^-$  zu den primär gebildeten Neutralkomplexen eine Folgereaktion im Sinne einer Ullmann-Kondensation weitestgehend aus, und man beobachtet statt dessen die Bildung von mehrkernigen Cupraten der Iod-Kupfer-Austauschprodukte. Die negativ geladene Base setzt die Nukleophilie des Kupferatoms offenbar so weit herunter, dass die Addition des Hypersilyliodids an das Kupferaryl nicht mehr möglich ist. Die anstelle dessen gebildeten Cuprate konnten im Falle der *m*- und *p*-Dicupriobenzole als Kaliumsalze aus den Reaktionsgemischen isoliert und strukturell charakterisiert werden.

## **Ausblick**

Der gefundene Halogen-Kupfer-Austausch stellt ein neues mächtiges Werkzeug zur Synthese von Kupferorganylen dar. Selbst mehrfach cuprierte Verbindungen sind prinzipiell auf diesem Wege synthetisierbar.

Ein weitgehend ungelöstes Problem ist aber leider noch die Abtrennung des als Nebenprodukt entstehenden Hypersilyliodids. Der mehrkernige Neutralkomplex aus dem gebildeten Kupferorganyl und Kupferhypersilanid lässt sich über fraktionierende Kristallisation bislang nur unvollständig aus der Lösung isolieren. In einigen Fällen war eine Auftrennung des Reaktionsgemisches gar nicht möglich und die Identität der entstandenen Produkte unklar. Möglicherweise kann eine gelpermeationchromatographische Auftrennung hier Abhilfe schaffen. Das hierzu verwendete Polymer müsste allerdings chemisch inert gegenüber den Kupferkomplexen sein und darf die Ullmann-Kondensation nicht durch Anwesenheit Lewisbasischer Gruppen befördern. Der Einsatz anderer neutraler Silylkupferverbindungen als der von Kupferhypersilanid (**A**) und die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion sollten neue Einblicke in den Reaktionsverlauf eröffnen.

---

## E Anhang

## E.1 Liste der nummerierten Verbindungen

1	$[(\text{PhCu})(\text{CuHyp})]_2$
2	$[(1,4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$
3	$[\text{PhHyp}]$
4	$[1,4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Hyp}]$
5	$\{\frac{1}{2}[(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_5$
6	$\{\frac{1}{2}[(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2\}_3$
7	$[(1,4\text{-IC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$
8	$[(1,4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$
9	$[1,4\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{H}_4]$
10	$[1,3\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{H}_4]$
11	$[\text{K}_2(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_4\text{Hyp}_4)]$
12	$[\text{K}_2(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cu}_4\text{Hyp}_4)]$
13	$[(\text{CuI})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$
14	$[(\text{CuI})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$
15	$[1,4\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2]$
16	$[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)(\text{CuHyp})_2]$
17	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Hyp}_2]$
18	$[\text{K}_2(\text{CuHyp})_2(\text{Hyp}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)]$
19	$[\text{K}_2(\text{Hyp}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)]$
20	$[(e\text{-C}_5\text{H}_9\text{Cu})(3/2 \text{ CuHyp})]_2$
21	$[(e\text{-C}_8\text{H}_7\text{Cu})(3/2 \text{ CuHyp})]_2$
22	$[(z\text{-C}_8\text{H}_7\text{Cu})(\text{CuHyp})]_2$
23	$[e\text{-C}_5\text{H}_9\text{Hyp}]$
24	$[e\text{-C}_8\text{H}_7\text{Hyp}]$

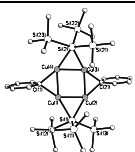
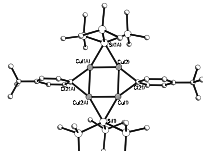
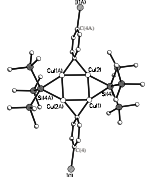
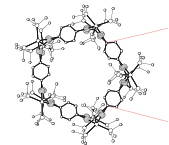
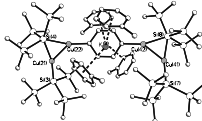
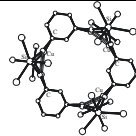
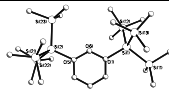
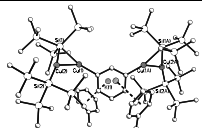
25	$[(z-(C_8H_7)Hyp)]$
26	$[(C_6H_9Cu)(3/2CuHyp)]_2$
27	$[C_6H_9Hyp]$
28	$[C_8H_5Hyp]$

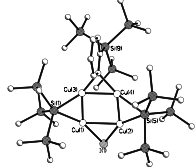
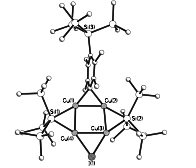
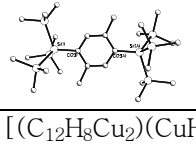
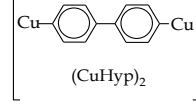
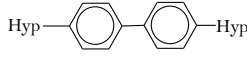
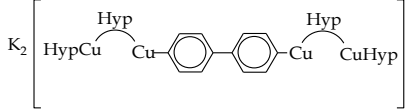
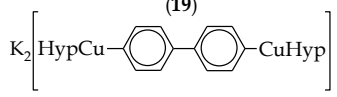
A	$CuSi(SiMe_3)_3$
A <sub>1</sub>	$[(PMe_3)_xCuSi(SiMe_3)_3]$
B	$ISi(SiMe_3)_3$
C	$KSi(SiMe_3)_3$
D	$K[Cu(Si(SiMe_3)_3)_2]$
E	$HSi(SiMe_3)_3$
F	$Si(SiMe_3)_4$

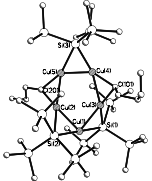
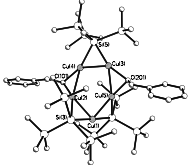
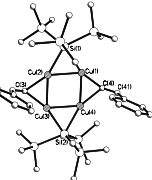
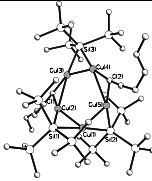
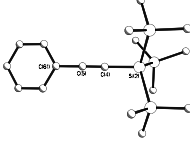
## E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

Ar	Aryl
Et	Ethyl
Hyp	Hypersilyl
Me	Methyl
m	Multipllett
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
t	Tripllett

## E.3 Synopse

Eingesetzte Iodverbindung	+ CuHyp (A)	+ PMe <sub>3</sub>	+ KHyp (C)
Monoiodbenzol	 [(PhCu)(CuHyp)] <sub>2</sub> (1)	[PhHyp] (3)	
1-tert-Butyl-4-Iodbenzol	 [(1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> (2)	[1,4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Hyp] (4)	
1,4-Diiodobenzol	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  1:2 [(1,4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (7)         </div> <div style="text-align: center;">  1:4 {½[(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub>}<sub>5</sub> (5)         </div> </div>	[1,4-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] (9)	 [K <sub>2</sub> (1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )](11)
1,3-Diiodobenzol	 {½[(1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu)(CuHyp)] <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (6)	 [1,3-Hyp <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] (10)	 [K <sub>2</sub> (1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Hyp <sub>4</sub> )] (12)

1,2-Diiodobenzol	 $[(\text{Cu})(1,2\text{-HypC}_6\text{H}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ (13)	$\text{Si}_3(\text{SiMe}_3)_6$ , PhHyp $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$	
1,4-Diido- 2,3,5,6- tetramethylbenzol	 $[(\text{Cu})(1,4\text{-HypC}_6\text{Me}_4\text{Cu})(\text{CuHyp})_2]$ (14)	$[(1,4\text{-Hyp}_2\text{C}_6\text{Me}_4)]$	
1,4-Diido-2,5- dimethylbenzol	 $[\text{Hyp}_2\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2]$ (15)		
4,4'-Diiodbiphenyl	$[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)(\text{CuHyp})_2]$ (16) 	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Hyp}_2]$ (17) 	$[\text{K}_2(\text{CuHyp})_2(\text{Hyp}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)]$ (18), $[\text{K}_2(\text{Hyp}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cu}_2)]$ (19)  
(E,E)-1,8-Diido- 1,7-octadien			

(E)-1-Iodopenten	 $[(e-(C_5H_9)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (20)	$[(e-(C_5H_9)Hyp)]$ (23)	
((E)-2-Iodo- vinyl)-benzol	 $[(e-(C_8H_7)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (21)	$[(e-(C_8H_7)Hyp)]$ (24)	
((Z)-2-Iodo- vinyl)-benzol	 $[(z-(C_8H_7)Cu)(CuHyp)]_2$ (22)	$[(z-(C_8H_7)Hyp)]$ (25)	
1-Iodohexin [C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> I]	 $[(C_6H_9Cu)(3/2CuHyp)]_2$ (26)  $[C_6H_9Hyp]$ (27)		
1-Iodo- phenylacetylen	 $[C_8H_5Hyp]$ (28)		

## E.4 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

### E.4.1 [(PhCu)(CuHyp)]<sub>2</sub>(1)

**Tabelle 35:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **1**

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	903.69 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1/n</sub>
Metrik	a = 15.5415(9) Å, α = 90° b = 15.3153(9) Å, β = 90.7771(2)°, c = 19.1861(11) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4566.3(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1.315 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.066 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1888
Messbereich	2.62 < θ < 26.00° -19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	43212 / 8974 [R(int) = 0.0907]
Vollständigkeit bis θ = 26,00°	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	8974 / 105 / 547
GOF	1.032
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0869
(alle Daten)	R1 = 0.0889, wR2 = 0.1060
Extinktionskoeffizient	0.00046(13)
max./min. Differenzelektronendichte	0.515, -0.396 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 36:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	7219(1)	6390(1)	2425(1)	33(1)
Cu(2)	7225(1)	6917(1)	3588(1)	35(1)
Cu(3)	5676(1)	7042(1)	3446(1)	35(1)
Cu(4)	5676(1)	6531(1)	2275(1)	36(1)
C(11)	6545(3)	6302(3)	1534(2)	40(1)
C(12)	6671(3)	7001(3)	1074(2)	54(1)
C(13)	6796(4)	6882(5)	377(3)	84(2)
C(14)	6794(5)	6060(6)	101(3)	105(3)
C(15)	6699(4)	5362(5)	525(3)	89(2)
C(16)	6553(3)	5464(3)	1238(3)	53(1)
C(21)	6406(3)	7481(3)	4234(2)	40(1)
C(22)	6315(3)	7055(4)	4870(2)	56(1)
C(23)	6246(4)	7510(6)	5486(3)	85(2)
C(24)	6258(4)	8403(7)	5485(4)	99(3)



C(25)	6351(4)	8849(5)	4877(4)	87(2)
C(26)	6428(3)	8399(4)	4267(3)	58(1)
Si(1)	8440(1)	6217(1)	3146(1)	31(1)
Si(11)	8404(5)	4772(6)	3425(4)	30(1)
C(111)	7449(6)	4548(8)	3959(5)	44(3)
C(112)	8355(7)	4100(6)	2616(4)	50(3)
C(113)	9400(5)	4430(6)	3934(5)	56(3)
Si(12)	9253(8)	6597(8)	2160(7)	46(2)
C(121)	9102(12)	5905(15)	1399(12)	57(5)
C(122)	10432(6)	6555(11)	2413(6)	67(4)
C(123)	8992(8)	7770(7)	1961(6)	64(3)
Si(13)	9092(5)	6986(5)	4101(6)	36(1)
C(131)	10293(6)	6841(9)	4105(6)	63(3)
C(132)	8723(14)	6558(13)	4968(12)	43(4)
C(133)	8874(7)	8182(7)	4044(6)	51(3)
Si(14)	9179(6)	6716(5)	4147(7)	45(2)
C(141)	10209(6)	6139(9)	4293(7)	70(4)
C(142)	8516(15)	6590(17)	4947(13)	67(7)
C(143)	9391(11)	7927(7)	4047(8)	80(4)
Si(15)	9363(8)	6487(8)	2216(6)	32(2)
C(151)	9576(9)	7655(6)	2075(7)	73(4)
C(152)	10402(7)	5891(8)	2354(6)	59(3)
C(153)	8881(13)	6017(16)	1376(10)	61(6)
Si(16)	8360(7)	4651(7)	3279(5)	45(2)
C(161)	9414(6)	4120(7)	3223(7)	76(4)
C(162)	7623(9)	4167(8)	2605(6)	76(4)
C(163)	7867(8)	4414(10)	4159(6)	59(4)
Si(2)	4382(1)	6641(1)	2888(1)	34(1)
Si(21)	4067(1)	5810(1)	3875(1)	47(1)
C(211)	3992(3)	6530(4)	4656(3)	58(2)
C(212)	4941(7)	4966(6)	4000(5)	59(2)
C(213)	3013(6)	5221(9)	3805(7)	89(3)
Si(22)	3561(1)	7921(1)	2910(1)	44(1)
C(221)	4038(6)	8722(4)	3540(5)	68(2)
C(222)	2449(3)	7692(5)	3212(4)	81(2)
C(223)	3467(5)	8411(5)	2019(3)	85(2)
Si(23)	3928(1)	5793(1)	1916(1)	47(1)
C(231)	4194(4)	6250(4)	1058(3)	60(2)
C(232)	4375(4)	4664(4)	1979(4)	67(2)
C(233)	2728(4)	5705(5)	1920(5)	77(2)
Si(24)	3551(7)	6783(9)	1865(4)	64(4)
C(241)	4270(40)	6550(30)	1110(20)	71(7)
C(242)	2610(20)	6000(20)	1860(40)	71(7)
C(243)	3120(30)	7913(14)	1730(30)	71(7)
Si(25)	4143(8)	5240(5)	3359(7)	62(4)
C(251)	4950(60)	5080(60)	4080(40)	71(7)
C(252)	3070(40)	5050(60)	3750(50)	71(7)
C(253)	4290(30)	4400(30)	2662(19)	71(7)
Si(26)	3716(7)	7539(7)	3723(5)	55(4)
C(261)	4130(40)	8650(20)	3590(30)	71(7)
C(262)	2524(10)	7550(40)	3590(20)	71(7)
C(263)	3940(20)	7290(30)	4663(10)	71(7)

Tabelle 17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 1

Cu(1)–C(11)	1.998(4)	Cu(2)–Si(1)–Cu(1)	60.78(3)
Cu(1)–Si(1)	2.3485(12)	Si(11)–Si(1)–Si(14)	97.9(2)
Cu(1)–Cu(2)	2.3727(7)	Si(15)–Si(1)–Si(14)	105.5(4)
Cu(1)–Cu(4)	2.4209(7)	Cu(2)–Si(1)–Si(14)	86.7(2)
Cu(2)–C(21)	1.985(4)	Cu(1)–Si(1)–Si(14)	145.7(2)
Cu(2)–Si(1)	2.3415(12)	Si(11)–Si(1)–Si(12)	116.3(3)
Cu(2)–Cu(3)	2.4255(7)	Si(15)–Si(1)–Si(12)	6.4(6)
Cu(3)–C(21)	1.994(4)	Cu(2)–Si(1)–Si(12)	128.3(3)
Cu(3)–Si(2)	2.3482(12)	Cu(1)–Si(1)–Si(12)	86.4(3)
Cu(3)–Cu(4)	2.3792(7)	Si(14)–Si(1)–Si(12)	108.3(4)

Cu(4)-C(11)	2.005(4)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	108.1(2)
Cu(4)-Si(2)	2.3497(12)	Si(15)-Si(1)-Si(13)	103.9(4)
C(11)-C(16)	1.403(6)	Cu(2)-Si(1)-Si(13)	80.3(2)
C(11)-C(12)	1.403(6)	Cu(1)-Si(1)-Si(13)	136.56(18)
C(12)-C(13)	1.367(7)	Si(14)-Si(1)-Si(13)	10.7(3)
C(13)-C(14)	1.366(9)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	105.5(4)
C(14)-C(15)	1.352(10)	Si(11)-Si(1)-Si(16)	7.7(3)
C(15)-C(16)	1.398(8)	Si(15)-Si(1)-Si(16)	106.8(3)
C(21)-C(22)	1.392(6)	Cu(2)-Si(1)-Si(16)	111.9(3)
C(21)-C(26)	1.408(7)	Cu(1)-Si(1)-Si(16)	97.5(2)
C(22)-C(23)	1.377(8)	Si(14)-Si(1)-Si(16)	105.2(3)
C(23)-C(24)	1.368(10)	Si(12)-Si(1)-Si(16)	111.0(4)
C(24)-C(25)	1.362(10)	Si(13)-Si(1)-Si(16)	115.5(3)
C(25)-C(26)	1.366(7)	C(111)-Si(11)-C(112)	109.6(6)
Si(1)-Si(11)	2.277(10)	C(111)-Si(11)-C(113)	108.7(6)
Si(1)-Si(15)	2.342(13)	C(112)-Si(11)-C(113)	107.5(6)
Si(1)-Si(14)	2.351(12)	C(111)-Si(11)-Si(1)	109.5(5)
Si(1)-Si(12)	2.362(14)	C(112)-Si(11)-Si(1)	110.0(5)
Si(1)-Si(13)	2.392(9)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111.6(5)
Si(1)-Si(16)	2.415(11)	C(121)-Si(12)-C(123)	111.7(10)
Si(11)-C(111)	1.848(10)	C(121)-Si(12)-C(122)	107.5(9)
Si(11)-C(112)	1.863(8)	C(123)-Si(12)-C(122)	106.9(8)
Si(11)-C(113)	1.893(9)	C(121)-Si(12)-Si(1)	115.8(10)
Si(12)-C(121)	1.817(18)	C(123)-Si(12)-Si(1)	106.4(7)
Si(12)-C(123)	1.879(15)	C(122)-Si(12)-Si(1)	108.2(7)
Si(12)-C(122)	1.890(14)	C(133)-Si(13)-C(131)	107.2(6)
Si(13)-C(133)	1.866(11)	C(133)-Si(13)-C(132)	109.7(8)
Si(13)-C(131)	1.880(12)	C(131)-Si(13)-C(132)	105.6(8)
Si(13)-C(132)	1.884(14)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111.4(5)
Si(14)-C(141)	1.847(10)	C(131)-Si(13)-Si(1)	110.8(5)
Si(14)-C(142)	1.870(11)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111.9(9)
Si(14)-C(143)	1.894(9)	C(141)-Si(14)-C(142)	108.2(8)
Si(15)-C(151)	1.839(11)	C(141)-Si(14)-C(143)	109.4(7)
Si(15)-C(152)	1.871(10)	C(142)-Si(14)-C(143)	106.4(9)
Si(15)-C(153)	1.908(11)	C(141)-Si(14)-Si(1)	112.4(6)
Si(16)-C(161)	1.833(11)	C(142)-Si(14)-Si(1)	111.6(11)
Si(16)-C(162)	1.869(9)	C(143)-Si(14)-Si(1)	108.7(6)
Si(16)-C(163)	1.899(10)	C(151)-Si(15)-C(152)	109.8(7)
Si(2)-Si(21)	2.3387(17)	C(151)-Si(15)-C(153)	108.2(9)
Si(2)-Si(22)	2.3395(16)	C(152)-Si(15)-C(153)	105.3(8)
Si(2)-Si(24)	2.345(4)	C(151)-Si(15)-Si(1)	113.4(6)
Si(2)-Si(25)	2.359(4)	C(152)-Si(15)-Si(1)	110.0(7)
Si(2)-Si(26)	2.361(4)	C(153)-Si(15)-Si(1)	109.8(9)
Si(2)-Si(23)	2.3719(18)	C(161)-Si(16)-C(162)	108.8(7)
Si(21)-C(211)	1.865(6)	C(161)-Si(16)-C(163)	109.8(7)
Si(21)-C(213)	1.872(7)	C(162)-Si(16)-C(163)	106.8(7)
Si(21)-C(212)	1.889(7)	C(161)-Si(16)-Si(1)	112.8(6)
Si(22)-C(222)	1.863(6)	C(162)-Si(16)-Si(1)	110.7(6)
Si(22)-C(221)	1.869(8)	C(163)-Si(16)-Si(1)	107.8(6)
Si(22)-C(223)	1.870(6)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	108.76(7)
Si(23)-C(231)	1.841(6)	Si(21)-Si(2)-Si(24)	127.5(3)
Si(23)-C(232)	1.867(6)	Si(22)-Si(2)-Si(24)	69.0(3)
Si(23)-C(233)	1.870(6)	Si(21)-Si(2)-Cu(3)	87.77(5)
Si(24)-C(241)	1.866(8)	Si(22)-Si(2)-Cu(3)	103.71(6)
Si(24)-C(243)	1.872(9)	Si(24)-Si(2)-Cu(3)	144.7(3)
Si(24)-C(242)	1.889(9)	Si(21)-Si(2)-Cu(4)	123.78(6)
Si(25)-C(252)	1.863(8)	Si(22)-Si(2)-Cu(4)	122.69(6)
Si(25)-C(251)	1.869(9)	Si(24)-Si(2)-Cu(4)	93.0(3)
Si(25)-C(253)	1.871(8)	Cu(3)-Si(2)-Cu(4)	60.85(3)
Si(26)-C(261)	1.841(8)	Si(21)-Si(2)-Si(25)	32.8(3)
Si(26)-C(262)	1.867(8)	Si(22)-Si(2)-Si(25)	131.8(3)
Si(26)-C(263)	1.870(8)	Si(24)-Si(2)-Si(25)	108.5(5)
C(11)-Cu(1)-Si(1)	155.06(13)	Cu(3)-Si(2)-Si(25)	101.7(3)
C(11)-Cu(1)-Cu(2)	145.40(12)	Cu(4)-Si(2)-Si(25)	105.4(3)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	59.46(3)	Si(21)-Si(2)-Si(26)	70.7(3)

C(11)-Cu(1)-Cu(4)	52.92(12)	Si(22)-Si(2)-Si(26)	41.9(3)
Si(1)-Cu(1)-Cu(4)	150.65(4)	Si(24)-Si(2)-Si(26)	105.8(4)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	94.17(2)	Cu(3)-Si(2)-Si(26)	85.3(3)
C(21)-Cu(2)-Si(1)	162.21(13)	Cu(4)-Si(2)-Si(26)	140.1(3)
C(21)-Cu(2)-Cu(1)	137.79(12)	Si(25)-Si(2)-Si(26)	101.4(4)
Si(1)-Cu(2)-Cu(1)	59.75(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	105.97(7)
C(21)-Cu(2)-Cu(3)	52.62(12)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	108.41(7)
Si(1)-Cu(2)-Cu(3)	143.09(4)	Si(24)-Si(2)-Si(23)	40.4(4)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	85.99(2)	Cu(3)-Si(2)-Si(23)	138.21(6)
C(21)-Cu(3)-Si(2)	155.34(12)	Cu(4)-Si(2)-Si(23)	79.31(5)
C(21)-Cu(3)-Cu(4)	145.06(11)	Si(25)-Si(2)-Si(23)	75.9(3)
Si(2)-Cu(3)-Cu(4)	59.60(3)	Si(26)-Si(2)-Si(23)	136.4(3)
C(21)-Cu(3)-Cu(2)	52.28(11)	C(211)-Si(21)-C(213)	106.2(4)
Si(2)-Cu(3)-Cu(2)	150.83(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	110.8(3)
Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	93.88(2)	C(213)-Si(21)-C(212)	107.9(4)
C(11)-Cu(4)-Si(2)	163.10(13)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110.13(19)
C(11)-Cu(4)-Cu(3)	137.36(12)	C(213)-Si(21)-Si(2)	113.4(5)
Si(2)-Cu(4)-Cu(3)	59.54(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	108.5(4)
C(11)-Cu(4)-Cu(1)	52.64(12)	C(222)-Si(22)-C(221)	106.5(4)
Si(2)-Cu(4)-Cu(1)	143.14(4)	C(222)-Si(22)-C(223)	107.4(3)
Cu(3)-Cu(4)-Cu(1)	85.95(2)	C(221)-Si(22)-C(223)	110.6(4)
C(16)-C(11)-C(12)	116.1(4)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110.9(3)
C(16)-C(11)-Cu(1)	113.7(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	110.5(3)
C(12)-C(11)-Cu(1)	114.2(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110.9(2)
C(16)-C(11)-Cu(4)	117.2(4)	C(231)-Si(23)-C(232)	108.8(3)
C(12)-C(11)-Cu(4)	114.5(3)	C(231)-Si(23)-C(233)	105.5(3)
Cu(1)-C(11)-Cu(4)	74.44(15)	C(232)-Si(23)-C(233)	107.6(3)
C(13)-C(12)-C(11)	122.5(5)	C(231)-Si(23)-Si(2)	115.3(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(6)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110.5(2)
C(15)-C(14)-C(13)	119.7(6)	C(233)-Si(23)-Si(2)	108.8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.3(6)	C(241)-Si(24)-C(243)	106.2(7)
C(15)-C(16)-C(11)	120.1(5)	C(241)-Si(24)-C(242)	110.5(7)
C(22)-C(21)-C(26)	115.6(4)	C(243)-Si(24)-C(242)	108.0(7)
C(22)-C(21)-Cu(2)	114.7(4)	C(241)-Si(24)-Si(2)	108(2)
C(26)-C(21)-Cu(2)	116.5(3)	C(243)-Si(24)-Si(2)	113.4(16)
C(22)-C(21)-Cu(3)	116.3(3)	C(242)-Si(24)-Si(2)	111(2)
C(26)-C(21)-Cu(3)	112.5(3)	C(252)-Si(25)-C(251)	106.5(7)
Cu(2)-C(21)-Cu(3)	75.10(15)	C(252)-Si(25)-C(253)	107.4(7)
C(23)-C(22)-C(21)	121.7(6)	C(251)-Si(25)-C(253)	110.5(7)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(6)	C(252)-Si(25)-Si(2)	116(4)
C(25)-C(24)-C(23)	120.3(6)	C(251)-Si(25)-Si(2)	107(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.5(7)	C(253)-Si(25)-Si(2)	109.3(17)
C(25)-C(26)-C(21)	122.7(6)	C(261)-Si(26)-C(262)	108.7(7)
Si(11)-Si(1)-Si(15)	111.6(4)	C(261)-Si(26)-C(263)	105.4(7)
Si(11)-Si(1)-Cu(2)	109.7(2)	C(262)-Si(26)-C(263)	107.5(7)
Si(15)-Si(1)-Cu(2)	134.5(3)	C(261)-Si(26)-Si(2)	107(2)
Si(11)-Si(1)-Cu(1)	103.02(19)	C(262)-Si(26)-Si(2)	111(2)
Si(15)-Si(1)-Cu(1)	91.7(3)	C(263)-Si(26)-Si(2)	117.3(16)

E. 4.2 [(1,4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (2)

Tabelle 38: Daten zur Einkristallsstrukturanalyse von 2

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	1015.90 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1/n</sub>
Metrik	a = 14.5165(3) Å, α = 90° b = 12.3376(2) Å, β = 101.86210(10)°, c = 15.7038 (3) Å, γ = 90°
Zellvolumen	2752.47 (9) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.226 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.721 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Kristallgröße	0.29 x 0.23 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.40 < θ < 27.91° -19 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	49935 / 6554 [R(int) = 0.0902]
Vollständigkeit bis θ = 26,00°	99.7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	6554 / 10 / 243
GOF	0.904
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1025
(alle Daten)	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1130
max./min. Differenzelektronendichte	0.858, -0.601 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 39: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 2.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	4786(1)	9784(1)	998(1)	45(1)
Cu(2)	5659(1)	11140(1)	352(1)	46(1)
Si(1)	3956(1)	8128(1)	915(1)	39(1)
Si(11)	3337(1)	8854(1)	2075(1)	65(1)
Si(12)	2680(1)	7288(1)	-32(1)	59(1)
Si(13)	5111(1)	6828(1)	1397(1)	76(1)
C(21)	5478(3)	11078(3)	1580(2)	45(1)
C(23)	6474(3)	11385(3)	3016(2)	54(1)
C(22)	6274(3)	10834(3)	2225(2)	48(1)
C(26)	4910(3)	11916(3)	1788(2)	48(1)
C(25)	5119(3)	12470(3)	2575(2)	50(1)
C(121)	3039(3)	6596(3)	-979(3)	68(1)
C(131)	5661(3)	6397(4)	462(3)	97(2)
C(122)	1760(3)	8317(5)	-466(3)	113(2)
C(111)	4265(3)	9351(4)	3004(2)	76(1)
C(112)	2529(4)	10003(5)	1669(4)	143(3)
C(132)	6093(4)	7477(6)	2214(3)	149(3)
C(123)	2145(5)	6215(6)	555(4)	181(4)
C(113)	2636(5)	7807(6)	2540(4)	163(4)

C(133)	4646(6)	5599(7)	1851(8)	284(7)
C(24)	5896(3)	12214(3)	3203(2)	54(1)
C(241)	6155(5)	12826(8)	4079(4)	79(3)
C(242)	5394(5)	13692(5)	4170(4)	103(2)
C(243)	7047(5)	13501(7)	4070(5)	145(4)
C(244)	6305(12)	12044(7)	4799(3)	240(9)
C(245)	6030(20)	12620(30)	4153(14)	90(40)
C(246)	5840(50)	13870(30)	4140(40)	190(50)
C(247)	7070(20)	12480(50)	4590(30)	78(17)
C(248)	5390(30)	12010(30)	4600(20)	57(13)

Tabelle 40: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 2.

Cu(1)–C(21)	2.004(3)	Cu(1)–Si(1)–Si(12)	137.71(5)
Cu(1)–Si(1)	2.3619(10)	Si(13)–Si(1)–Si(11)	111.79(6)
Cu(1)–Cu(2)#1	2.3765(5)	Cu(2)#1–Si(1)–Si(11)	134.37(5)
Cu(1)–Cu(2)	2.4415(5)	Cu(1)–Si(1)–Si(11)	84.28(4)
Cu(2)–C(21)	2.001(3)	Si(12)–Si(1)–Si(11)	106.12(5)
Cu(2)–Si(1)#1	2.3538(9)	C(112)–Si(11)–C(111)	108.5(2)
Cu(2)–Cu(1)#1	2.3765(5)	C(112)–Si(11)–C(113)	107.5(4)
Si(1)–Si(13)	2.3317(15)	C(111)–Si(11)–C(113)	106.4(2)
Si(1)–Cu(2)#1	2.3538(9)	C(112)–Si(11)–Si(1)	109.57(19)
Si(1)–Si(12)	2.3628(13)	C(111)–Si(11)–Si(1)	113.43(14)
Si(1)–Si(11)	2.3670(13)	C(113)–Si(11)–Si(1)	111.12(18)
Si(11)–C(112)	1.868(6)	C(122)–Si(12)–C(123)	108.8(4)
Si(11)–C(111)	1.873(4)	C(122)–Si(12)–C(121)	108.3(2)
Si(11)–C(113)	1.882(5)	C(123)–Si(12)–C(121)	106.2(3)
Si(12)–C(122)	1.867(5)	C(122)–Si(12)–Si(1)	109.92(17)
Si(12)–C(123)	1.869(5)	C(123)–Si(12)–Si(1)	110.60(19)
Si(12)–C(121)	1.880(4)	C(121)–Si(12)–Si(1)	112.81(14)
Si(13)–C(133)	1.861(6)	C(133)–Si(13)–C(131)	108.3(4)
Si(13)–C(131)	1.886(5)	C(133)–Si(13)–C(132)	111.6(5)
Si(13)–C(132)	1.888(6)	C(131)–Si(13)–C(132)	105.5(2)
C(21)–C(26)	1.401(5)	C(133)–Si(13)–Si(1)	113.0(2)
C(21)–C(22)	1.405(5)	C(131)–Si(13)–Si(1)	109.38(17)
C(23)–C(24)	1.391(5)	C(132)–Si(13)–Si(1)	108.73(19)
C(23)–C(22)	1.393(5)	C(26)–C(21)–C(22)	115.3(3)
C(26)–C(25)	1.390(4)	C(26)–C(21)–Cu(2)	113.3(2)
C(25)–C(24)	1.374(5)	C(22)–C(21)–Cu(2)	116.9(3)
C(24)–C(245)	1.547(19)	C(26)–C(21)–Cu(1)	115.5(3)
C(24)–C(241)	1.545(5)	C(22)–C(21)–Cu(1)	114.7(2)
C(241)–C(244)	1.468(11)	Cu(2)–C(21)–Cu(1)	75.13(10)
C(241)–C(243)	1.542(11)	C(24)–C(23)–C(22)	121.5(3)
C(241)–C(242)	1.565(8)	C(23)–C(22)–C(21)	121.8(3)
C(245)–C(248)	1.47(2)	C(25)–C(26)–C(21)	122.6(3)
C(245)–C(247)	1.54(2)	C(24)–C(25)–C(26)	121.5(3)
C(245)–C(246)	1.57(2)	C(25)–C(24)–C(23)	117.3(3)
C(21)–Cu(1)–Si(1)	156.44(9)	C(25)–C(24)–C(245)	122.6(15)
C(21)–Cu(1)–Cu(2)#1	143.89(9)	C(23)–C(24)–C(245)	118.7(15)
Si(1)–Cu(1)–Cu(2)#1	59.57(2)	C(25)–C(24)–C(241)	122.7(4)
C(21)–Cu(1)–Cu(2)	52.38(9)	C(23)–C(24)–C(241)	120.0(4)
Si(1)–Cu(1)–Cu(2)	150.69(3)	C(245)–C(24)–C(241)	13.1(14)
Cu(2)#1–Cu(1)–Cu(2)	91.545(18)	C(244)–C(241)–C(24)	109.6(6)
C(21)–Cu(2)–Si(1)#1	158.46(9)	C(244)–C(241)–C(243)	111.7(7)
C(21)–Cu(2)–Cu(1)#1	140.91(9)	C(24)–C(241)–C(243)	107.9(5)
Si(1)#1–Cu(2)–Cu(1)#1	59.91(2)	C(244)–C(241)–C(242)	111.9(7)
C(21)–Cu(2)–Cu(1)	52.49(9)	C(24)–C(241)–C(242)	111.6(4)
Si(1)#1–Cu(2)–Cu(1)	147.97(3)	C(243)–C(241)–C(242)	104.0(7)
Cu(1)#1–Cu(2)–Cu(1)	88.456(18)	C(248)–C(245)–C(24)	110(2)
Si(13)–Si(1)–Cu(2)#1	104.97(5)	C(248)–C(245)–C(247)	113(2)
Si(13)–Si(1)–Cu(1)	104.60(5)	C(24)–C(245)–C(247)	108(2)

Cu(2)#1-Si(1)-Cu(1)	60.52(2)	C(248)-C(245)-C(246)	113(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	108.73(6)	C(24)-C(245)-C(246)	108(2)
Cu(2)#1-Si(1)-Si(12)	85.92(4)	C(247)-C(245)-C(246)	105(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+2, -z

### E.4.3 $\{ \frac{1}{2} [(1,4-C_6H_4Cu)(CuHyp)]_2 \}_5$ (5)

**Tabelle 41:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5**.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	825.58 g/mol
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/m
Metrik	a = 36.768 (2) Å, α = 90° b = 25.2799 (18) Å, β = 111.616(4) °, c = 29.8763 (16) Å, γ = 90°
Zellvolumen	25991(3) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	20, 1.809 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.809 mm <sup>-1</sup>
F(000)	8600
Messbereich	5.10 < θ < 15.09° -26 ≤ h ≤ 26, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	52346 / 5288 [R(int) = 0.2018]
Vollständigkeit bis θ = 15,09°	95.0 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	5288 / 1758 / 530
GOF	1.238
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1011, wR2 = 0.2457
(alle Daten)	R1 = 0.1791, wR2 = 0.2681
max/min. Differenzelektronendichte	0.332, -0.278 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 42:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	4318(1)	2171(2)	2901(1)	177(2)
Cu(2)	3687(1)	2476(2)	2804(1)	160(2)
Cu(3)	3517(1)	2510(2)	1941(1)	168(2)
Cu(4)	4150(1)	2213(2)	2035(1)	188(2)
Cu(5)	5751(1)	2998(2)	2248(2)	195(2)
Cu(6)	6114(1)	3785(2)	2303(1)	192(2)
Cu(7)	5930(1)	2997(2)	3118(1)	186(2)
Cu(8)	6292(1)	3780(2)	3163(1)	180(2)
Cu(9)	2610(2)	4532(2)	1861(1)	219(3)
Cu(0)	2789(1)	4527(2)	2717(1)	178(2)

Si(2)	4046(3)	1990(4)	3482(3)	197(5)
Si(21)	4345(3)	2644(4)	4055(3)	350(10)
C(211)	4197(12)	3353(6)	3920(15)	566(9)
C(212)	4374(13)	2594(18)	4692(6)	566(9)
C(213)	4881(4)	2782(18)	4240(16)	566(9)
Si(22)	4411(5)	1224(5)	3671(6)	469(14)
C(221)	4871(7)	1143(16)	3568(14)	566(9)
C(222)	4558(12)	937(16)	4283(9)	566(9)
C(223)	4182(11)	582(11)	3362(15)	566(9)
Si(23)	3431(3)	1857(8)	3508(6)	650(30)
C(231)	3386(11)	1542(19)	4046(12)	566(9)
C(232)	3042(9)	1539(18)	3001(13)	566(9)
C(233)	3110(10)	2449(14)	3500(20)	566(9)
Si(1)	3626(3)	2052(5)	1329(3)	208(6)
Si(11)	3701(5)	2634(7)	767(5)	420(14)
C(111)	4167(8)	2986(17)	872(16)	566(9)
C(112)	3335(11)	3162(14)	521(17)	566(9)
C(113)	3639(15)	2393(18)	143(9)	566(9)
Si(12)	3919(5)	1245(6)	1342(6)	419(13)
C(121)	3925(14)	751(14)	1811(14)	566(9)
C(122)	3757(14)	809(15)	806(12)	566(9)
C(123)	4452(7)	1165(18)	1435(19)	566(9)
Si(13)	2957(3)	1933(7)	1087(4)	321(9)
C(131)	2695(11)	1710(20)	463(9)	566(9)
C(132)	2732(10)	1540(17)	1446(14)	566(9)
C(133)	2634(10)	2522(13)	1085(19)	566(9)
Si(3)	6399(3)	3232(5)	3795(3)	189(5)
Si(31)	6075(4)	3668(6)	4234(6)	386(11)
C(311)	6218(13)	3570(20)	4887(8)	566(9)
C(312)	5538(6)	3590(20)	4043(16)	566(9)
C(313)	6036(15)	4412(9)	4228(19)	566(9)
Si(32)	7036(4)	3502(9)	4049(6)	680(30)
C(321)	7211(11)	3959(17)	3683(15)	566(9)
C(322)	7327(11)	3680(20)	4671(10)	566(9)
C(323)	7425(9)	2979(15)	4065(19)	566(9)
Si(33)	6364(5)	2336(6)	3952(5)	356(11)
C(331)	6644(13)	2089(15)	4566(10)	566(9)
C(332)	6416(14)	1811(12)	3555(14)	566(9)
C(333)	5876(9)	2067(16)	3948(18)	566(9)
Si(4)	5995(3)	3177(5)	1665(3)	228(6)
Si(41)	5575(5)	3639(7)	1025(6)	480(16)
C(411)	5553(14)	4375(9)	1030(17)	566(9)
C(412)	5050(7)	3463(19)	809(16)	566(9)
C(413)	5579(14)	3580(20)	398(9)	566(9)
Si(42)	5780(5)	2295(6)	1481(7)	600(20)
C(421)	5289(8)	2078(16)	1420(19)	566(9)
C(422)	5863(15)	1989(16)	958(13)	566(9)
C(423)	6041(13)	1730(12)	1878(15)	566(9)
Si(43)	6628(4)	3195(9)	1709(6)	670(30)
C(431)	6891(11)	2547(12)	1790(20)	566(9)
C(432)	7009(10)	3633(17)	2105(16)	566(9)
C(433)	6770(11)	3380(20)	1174(12)	566(9)
C(11)	4678(7)	2399(10)	2565(9)	130(11)
C(12)	4975(8)	2010(10)	2590(10)	183(14)
C(13)	5327(8)	2170(11)	2642(10)	173(14)
C(14)	5405(7)	2724(12)	2594(10)	149(12)
C(15)	5103(8)	3105(10)	2591(9)	153(12)
C(16)	4758(8)	2907(10)	2526(9)	138(12)
C(21)	3338(7)	3031(10)	2343(10)	135(11)
C(22)	2938(7)	3030(11)	2313(9)	134(11)
C(23)	2724(7)	3457(11)	2259(9)	127(11)
C(24)	2924(7)	3965(11)	2314(9)	114(10)
C(25)	3338(8)	3950(11)	2380(9)	139(11)
C(26)	3520(7)	3500(12)	2386(9)	145(12)
C(32)	6567(8)	4672(10)	2811(10)	185(15)

C(31)	6211(9)	4387(12)	2721(12)	162(12)
C(36)	5927(6)	4746(9)	2697(8)	124(11)
Si(6)	2213(5)	4941(8)	1172(5)	268(13)
Si(61)	2559(6)	4821(11)	664(7)	350(20)
C(611)	2295(13)	4770(30)	10(9)	566(9)
C(612)	2930(14)	4290(20)	770(20)	566(9)
C(613)	2919(15)	5340(20)	630(20)	566(9)
Si(62)	1742(6)	4294(9)	1050(9)	274(18)
C(621)	1821(15)	3633(13)	830(30)	566(9)
C(622)	1229(8)	4430(20)	670(20)	566(9)
C(623)	1590(17)	4030(30)	1550(17)	566(9)
Si(63)	1925(7)	5771(9)	1025(9)	500(40)
C(631)	1548(17)	5910(20)	430(15)	566(9)
C(632)	2236(14)	6372(13)	1110(30)	566(9)
C(633)	1642(18)	6050(20)	1390(20)	566(9)
Si(5)	2723(4)	4918(7)	3358(5)	177(9)
Si(51)	3351(5)	4853(10)	3912(6)	276(16)
C(511)	3466(14)	5000(40)	4555(9)	566(9)
C(512)	3648(13)	4251(17)	3930(30)	566(9)
C(513)	3751(10)	5290(20)	3850(20)	566(9)
Si(52)	2388(6)	4165(8)	3414(6)	312(19)
C(521)	2216(16)	4090(20)	3928(14)	566(9)
C(522)	2598(16)	3502(11)	3390(30)	566(9)
C(523)	1914(12)	3970(20)	2934(17)	566(9)
Si(53)	2464(7)	5668(8)	3578(12)	570(50)
C(531)	2321(19)	5670(20)	4115(18)	566(9)
C(532)	2750(16)	6294(13)	3660(30)	566(9)
C(533)	2016(14)	6010(20)	3160(20)	566(9)

**Tabelle 43:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **5**.

Cu(1)-C(11)	2.01(2)	Cu(1)-Si(2)-Si(21)	101.0(5)
Cu(1)-Si(2)	2.334(11)	Cu(2)-Si(2)-Si(21)	103.8(5)
Cu(1)-Cu(2)	2.363(6)	C(212)-Si(21)-C(211)	101.0(15)
Cu(1)-Cu(4)	2.439(5)	C(212)-Si(21)-C(213)	91.9(14)
Cu(2)-C(21)	2.06(2)	C(211)-Si(21)-C(213)	94.7(14)
Cu(2)-Si(2)	2.339(11)	C(212)-Si(21)-Si(2)	122.4(13)
Cu(2)-Cu(3)	2.429(5)	C(211)-Si(21)-Si(2)	119.2(12)
Cu(3)-C(21)	2.04(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	121.2(14)
Cu(3)-Si(1)	2.318(10)	C(221)-Si(22)-C(222)	98.9(11)
Cu(3)-Cu(4)	2.365(6)	C(221)-Si(22)-C(223)	95.7(11)
Cu(4)-C(11)	2.08(2)	C(222)-Si(22)-C(223)	94.0(10)
Cu(4)-Si(1)	2.337(10)	C(221)-Si(22)-Si(2)	122.9(14)
Cu(5)-C(14)	2.02(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	120.6(14)
Cu(5)-Si(4)	2.267(11)	C(223)-Si(22)-Si(2)	118.4(13)
Cu(5)-Cu(6)	2.369(8)	C(231)-Si(23)-C(232)	104.1(16)
Cu(5)-Cu(7)	2.447(6)	C(231)-Si(23)-C(233)	96.4(15)
Cu(5)-Si(42)	2.929(18)	C(232)-Si(23)-C(233)	91.7(14)
Cu(6)-C(31)	1.92(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	118.5(13)
Cu(6)-Si(4)	2.365(12)	C(232)-Si(23)-Si(2)	121.0(14)
Cu(6)-Cu(8)	2.416(6)	C(233)-Si(23)-Si(2)	119.6(14)
Cu(7)-C(14)	2.13(3)	Si(12)-Si(1)-Cu(3)	129.8(6)
Cu(7)-Si(3)	2.226(10)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	113.7(7)
Cu(7)-Cu(8)	2.364(7)	Cu(3)-Si(1)-Si(11)	110.6(6)
Cu(8)-C(31)	1.98(3)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	109.1(7)
Cu(8)-Si(3)	2.263(11)	Cu(3)-Si(1)-Si(13)	81.4(4)
Cu(9)-C(24)	2.03(2)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	103.9(6)
Cu(9)-Si(6)	2.308(17)	Si(12)-Si(1)-Cu(4)	84.7(5)
Cu(9)-Cu(9)#1	2.368(10)	Cu(3)-Si(1)-Cu(4)	61.1(3)
Cu(9)-Cu(0)	2.408(6)	Si(11)-Si(1)-Cu(4)	105.9(6)
Cu(9)-Si(6)#1	2.455(18)	Si(13)-Si(1)-Cu(4)	138.3(5)
Cu(0)-C(24)	2.03(2)	C(111)-Si(11)-C(112)	102.7(15)
Cu(0)-Si(5)	2.242(15)	C(111)-Si(11)-C(113)	96.0(15)
Cu(0)-Cu(0)#1	2.393(9)	C(112)-Si(11)-C(113)	91.3(14)



Cu(0)-Si(5)#1	2.453(16)	C(111)-Si(11)-Si(1)	121.3(13)
Si(2)-Si(22)	2.310(11)	C(112)-Si(11)-Si(1)	119.4(14)
Si(2)-Si(23)	2.315(11)	C(113)-Si(11)-Si(1)	120.2(14)
Si(2)-Si(21)	2.355(10)	C(122)-Si(12)-C(121)	99.5(15)
Si(21)-C(212)	1.875(5)	C(122)-Si(12)-C(123)	93.7(15)
Si(21)-C(211)	1.876(5)	C(121)-Si(12)-C(123)	94.6(15)
Si(21)-C(213)	1.881(5)	C(122)-Si(12)-Si(1)	120.3(13)
Si(22)-C(221)	1.837(16)	C(121)-Si(12)-Si(1)	119.2(14)
Si(22)-C(222)	1.864(17)	C(123)-Si(12)-Si(1)	123.5(15)
Si(22)-C(223)	1.909(17)	C(131)-Si(13)-C(132)	104.0(15)
Si(23)-C(231)	1.851(17)	C(131)-Si(13)-C(133)	97.2(15)
Si(23)-C(232)	1.861(17)	C(132)-Si(13)-C(133)	90.9(14)
Si(23)-C(233)	1.897(18)	C(131)-Si(13)-Si(1)	117.9(13)
Si(1)-Si(12)	2.300(12)	C(132)-Si(13)-Si(1)	122.0(13)
Si(1)-Si(11)	2.318(12)	C(133)-Si(13)-Si(1)	119.3(13)
Si(1)-Si(13)	2.327(11)	Cu(7)-Si(3)-Cu(8)	63.6(3)
Si(11)-C(111)	1.857(16)	Cu(7)-Si(3)-Si(32)	138.8(6)
Si(11)-C(112)	1.854(17)	Cu(8)-Si(3)-Si(32)	87.2(6)
Si(11)-C(113)	1.899(17)	Cu(7)-Si(3)-Si(33)	81.0(5)
Si(12)-C(122)	1.859(17)	Cu(8)-Si(3)-Si(33)	139.4(6)
Si(12)-C(121)	1.872(17)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	110.1(7)
Si(12)-C(123)	1.890(17)	Cu(7)-Si(3)-Si(31)	104.6(5)
Si(13)-C(131)	1.855(17)	Cu(8)-Si(3)-Si(31)	101.9(6)
Si(13)-C(132)	1.855(17)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	109.6(7)
Si(13)-C(133)	1.903(17)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	105.8(6)
Si(3)-Si(32)	2.297(12)	C(311)-Si(31)-C(312)	100.7(16)
Si(3)-Si(33)	2.325(12)	C(311)-Si(31)-C(313)	97.7(15)
Si(3)-Si(31)	2.335(12)	C(312)-Si(31)-C(313)	92.1(15)
Si(31)-C(311)	1.849(17)	C(311)-Si(31)-Si(3)	121.3(14)
Si(31)-C(312)	1.862(17)	C(312)-Si(31)-Si(3)	118.1(14)
Si(31)-C(313)	1.884(17)	C(313)-Si(31)-Si(3)	121.2(15)
Si(32)-C(322)	1.842(17)	C(322)-Si(32)-C(321)	104.3(16)
Si(32)-C(321)	1.855(17)	C(322)-Si(32)-C(323)	88.6(14)
Si(32)-C(323)	1.936(18)	C(321)-Si(32)-C(323)	91.9(14)
Si(33)-C(332)	1.836(17)	C(322)-Si(32)-Si(3)	124.6(14)
Si(33)-C(331)	1.866(17)	C(321)-Si(32)-Si(3)	121.0(13)
Si(33)-C(333)	1.915(17)	C(323)-Si(32)-Si(3)	117.6(14)
Si(4)-Si(43)	2.287(12)	C(332)-Si(33)-C(331)	104.2(15)
Si(4)-Si(41)	2.307(12)	C(332)-Si(33)-C(333)	92.8(15)
Si(4)-Si(42)	2.364(12)	C(331)-Si(33)-C(333)	94.6(15)
Si(41)-C(411)	1.863(17)	C(332)-Si(33)-Si(3)	123.3(14)
Si(41)-C(412)	1.861(17)	C(331)-Si(33)-Si(3)	118.3(13)
Si(41)-C(413)	1.882(17)	C(333)-Si(33)-Si(3)	117.5(14)
Si(42)-C(421)	1.835(17)	Cu(5)-Si(4)-Si(43)	129.1(6)
Si(42)-C(422)	1.864(17)	Cu(5)-Si(4)-Si(41)	114.1(7)
Si(42)-C(423)	1.890(18)	Si(43)-Si(4)-Si(41)	114.0(8)
Si(43)-C(432)	1.848(17)	Cu(5)-Si(4)-Si(42)	78.5(6)
Si(43)-C(431)	1.874(17)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	106.4(7)
Si(43)-C(433)	1.901(18)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	102.3(7)
C(11)-C(16)	1.33(2)	Cu(5)-Si(4)-Cu(6)	61.5(3)
C(11)-C(12)	1.45(2)	Si(43)-Si(4)-Cu(6)	92.6(6)
C(12)-C(13)	1.31(2)	Si(41)-Si(4)-Cu(6)	102.7(6)
C(13)-C(14)	1.45(3)	Si(42)-Si(4)-Cu(6)	138.7(7)
C(14)-C(15)	1.47(2)	C(411)-Si(41)-C(412)	101.4(16)
C(15)-C(16)	1.31(2)	C(411)-Si(41)-C(413)	95.6(15)
C(21)-C(26)	1.35(2)	C(412)-Si(41)-C(413)	90.4(15)
C(21)-C(22)	1.44(2)	C(411)-Si(41)-Si(4)	121.1(14)
C(22)-C(23)	1.31(2)	C(412)-Si(41)-Si(4)	118.4(14)
C(23)-C(24)	1.46(2)	C(413)-Si(41)-Si(4)	123.5(15)
C(24)-C(25)	1.47(2)	C(421)-Si(42)-C(422)	103.7(16)
C(25)-C(26)	1.32(2)	C(421)-Si(42)-C(423)	95.8(15)
C(32)-C(31)	1.43(2)	C(422)-Si(42)-C(423)	90.9(15)
C(32)-C(32)#1	1.66(5)	C(421)-Si(42)-Si(4)	122.8(14)
C(31)-C(36)	1.37(2)	C(422)-Si(42)-Si(4)	116.6(14)
C(36)-C(36)#1	1.29(4)	C(423)-Si(42)-Si(4)	120.9(14)

Si(6)-Si(61)	2.316(13)	C(421)-Si(42)-Cu(5)	87.4(15)
Si(6)-Si(62)	2.317(13)	C(422)-Si(42)-Cu(5)	165.9(14)
Si(6)-Si(63)	2.320(13)	C(423)-Si(42)-Cu(5)	96.8(16)
Si(6)-Cu(9)#1	2.455(18)	Si(4)-Si(42)-Cu(5)	49.3(4)
Si(61)-C(611)	1.855(17)	C(432)-Si(43)-C(431)	101.6(15)
Si(61)-C(612)	1.859(18)	C(432)-Si(43)-C(433)	91.5(15)
Si(61)-C(613)	1.901(18)	C(431)-Si(43)-C(433)	92.2(15)
Si(62)-C(621)	1.862(17)	C(432)-Si(43)-Si(4)	125.0(14)
Si(62)-C(622)	1.858(18)	C(431)-Si(43)-Si(4)	117.2(14)
Si(62)-C(623)	1.889(18)	C(433)-Si(43)-Si(4)	122.1(14)
Si(63)-C(631)	1.863(17)	C(16)-C(11)-C(12)	118(2)
Si(63)-C(632)	1.863(18)	C(16)-C(11)-Cu(1)	122(2)
Si(63)-C(633)	1.885(18)	C(12)-C(11)-Cu(1)	113(2)
Si(5)-Si(52)	2.306(13)	C(16)-C(11)-Cu(4)	109(2)
Si(5)-Si(53)	2.318(14)	C(12)-C(11)-Cu(4)	111.8(19)
Si(5)-Si(51)	2.323(13)	Cu(1)-C(11)-Cu(4)	73.3(8)
Si(5)-Cu(0)#1	2.453(16)	C(13)-C(12)-C(11)	119(2)
Si(51)-C(511)	1.854(17)	C(12)-C(13)-C(14)	121(2)
Si(51)-C(512)	1.861(18)	C(13)-C(14)-C(15)	117(2)
Si(51)-C(513)	1.907(18)	C(13)-C(14)-Cu(5)	124(2)
Si(52)-C(521)	1.864(17)	C(15)-C(14)-Cu(5)	112(2)
Si(52)-C(522)	1.859(18)	C(13)-C(14)-Cu(7)	114(2)
Si(52)-C(523)	1.891(18)	C(15)-C(14)-Cu(7)	106.3(19)
Si(53)-C(531)	1.854(18)	Cu(5)-C(14)-Cu(7)	72.2(8)
Si(53)-C(532)	1.870(18)	C(16)-C(15)-C(14)	116(2)
Si(53)-C(533)	1.888(18)	C(15)-C(16)-C(11)	126(2)
		C(26)-C(21)-C(22)	118(2)
C(11)-Cu(1)-Si(2)	163.6(8)	C(26)-C(21)-Cu(3)	112(2)
C(11)-Cu(1)-Cu(2)	129.5(8)	C(22)-C(21)-Cu(3)	119.7(19)
Si(2)-Cu(1)-Cu(2)	59.7(3)	C(26)-C(21)-Cu(2)	111(2)
C(11)-Cu(1)-Cu(4)	54.8(7)	C(22)-C(21)-Cu(2)	115(2)
Si(2)-Cu(1)-Cu(4)	141.4(3)	Cu(3)-C(21)-Cu(2)	72.6(8)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	89.09(19)	C(23)-C(22)-C(21)	124(2)
C(21)-Cu(2)-Si(2)	164.2(8)	C(22)-C(23)-C(24)	117(2)
C(21)-Cu(2)-Cu(1)	131.0(8)	C(23)-C(24)-C(25)	117(2)
Si(2)-Cu(2)-Cu(1)	59.5(3)	C(23)-C(24)-Cu(9)	113.6(19)
C(21)-Cu(2)-Cu(3)	53.3(7)	C(25)-C(24)-Cu(9)	115.3(19)
Si(2)-Cu(2)-Cu(3)	142.5(3)	C(23)-C(24)-Cu(0)	117.5(19)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	90.95(18)	C(25)-C(24)-Cu(0)	113.4(19)
C(21)-Cu(3)-Si(1)	165.6(8)	Cu(9)-C(24)-Cu(0)	72.7(8)
C(21)-Cu(3)-Cu(4)	130.0(7)	C(26)-C(25)-C(24)	122(2)
Si(1)-Cu(3)-Cu(4)	59.9(3)	C(25)-C(26)-C(21)	122(2)
C(21)-Cu(3)-Cu(2)	54.2(7)	C(31)-C(32)-C(32)#1	120.2(16)
Si(1)-Cu(3)-Cu(2)	140.2(4)	C(36)-C(31)-C(32)	108(2)
Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	89.29(19)	C(36)-C(31)-Cu(6)	122(2)
C(11)-Cu(4)-Si(1)	167.6(8)	C(32)-C(31)-Cu(6)	118(2)
C(11)-Cu(4)-Cu(3)	129.3(7)	C(36)-C(31)-Cu(8)	119(2)
Si(1)-Cu(4)-Cu(3)	59.1(3)	C(32)-C(31)-Cu(8)	111(2)
C(11)-Cu(4)-Cu(1)	52.0(7)	Cu(6)-C(31)-Cu(8)	76.6(11)
Si(1)-Cu(4)-Cu(1)	140.4(3)	C(36)#1-C(36)-C(31)	131.6(16)
Cu(3)-Cu(4)-Cu(1)	90.67(18)	Cu(9)-Si(6)-Si(61)	101.8(8)
C(14)-Cu(5)-Si(4)	162.0(9)	Cu(9)-Si(6)-Si(62)	91.5(8)
C(14)-Cu(5)-Cu(6)	133.8(9)	Si(61)-Si(6)-Si(62)	110.9(10)
Si(4)-Cu(5)-Cu(6)	61.3(3)	Cu(9)-Si(6)-Si(63)	132.6(10)
C(14)-Cu(5)-Cu(7)	55.9(8)	Si(61)-Si(6)-Si(63)	108.3(9)
Si(4)-Cu(5)-Cu(7)	141.7(3)	Si(62)-Si(6)-Si(63)	110.0(9)
Cu(6)-Cu(5)-Cu(7)	89.6(2)	Cu(9)-Si(6)-Cu(9)#1	59.5(4)
C(14)-Cu(5)-Si(42)	113.3(9)	Si(61)-Si(6)-Cu(9)#1	108.6(8)
Si(4)-Cu(5)-Si(42)	52.2(4)	Si(62)-Si(6)-Cu(9)#1	134.9(9)
Cu(6)-Cu(5)-Si(42)	112.9(4)	Si(63)-Si(6)-Cu(9)#1	76.4(8)
Cu(7)-Cu(5)-Si(42)	139.4(5)	C(611)-Si(61)-C(612)	102.3(17)
C(31)-Cu(6)-Si(4)	167.8(11)	C(611)-Si(61)-C(613)	95.9(16)
C(31)-Cu(6)-Cu(5)	133.0(10)	C(612)-Si(61)-C(613)	91.5(15)
Si(4)-Cu(6)-Cu(5)	57.2(3)	C(611)-Si(61)-Si(6)	119.7(15)
C(31)-Cu(6)-Cu(8)	52.7(10)	C(612)-Si(61)-Si(6)	121.3(16)

Si(4)-Cu(6)-Cu(8)	139.2(4)	C(613)-Si(61)-Si(6)	120.1(16)
Cu(5)-Cu(6)-Cu(8)	90.3(2)	C(621)-Si(62)-C(622)	101.9(17)
C(14)-Cu(7)-Si(3)	165.1(8)	C(621)-Si(62)-C(623)	95.5(16)
C(14)-Cu(7)-Cu(8)	131.3(8)	C(622)-Si(62)-C(623)	91.9(15)
Si(3)-Cu(7)-Cu(8)	59.0(3)	C(621)-Si(62)-Si(6)	119.1(15)
C(14)-Cu(7)-Cu(5)	51.9(8)	C(622)-Si(62)-Si(6)	120.2(15)
Si(3)-Cu(7)-Cu(5)	142.9(4)	C(623)-Si(62)-Si(6)	122.4(16)
Cu(8)-Cu(7)-Cu(5)	89.7(2)	C(631)-Si(63)-C(632)	101.2(17)
C(31)-Cu(8)-Si(3)	166.8(10)	C(631)-Si(63)-C(633)	95.7(16)
C(31)-Cu(8)-Cu(7)	131.5(9)	C(632)-Si(63)-C(633)	92.4(16)
Si(3)-Cu(8)-Cu(7)	57.5(3)	C(631)-Si(63)-Si(6)	119.2(15)
C(31)-Cu(8)-Cu(6)	50.7(9)	C(632)-Si(63)-Si(6)	119.6(15)
Si(3)-Cu(8)-Cu(6)	142.4(4)	C(633)-Si(63)-Si(6)	122.9(17)
Cu(7)-Cu(8)-Cu(6)	90.4(2)	Cu(0)-Si(5)-Si(52)	85.3(7)
C(24)-Cu(9)-Si(6)	160.9(9)	Cu(0)-Si(5)-Si(53)	141.4(11)
C(24)-Cu(9)-Cu(9)#1	134.9(8)	Si(52)-Si(5)-Si(53)	111.8(9)
Si(6)-Cu(9)-Cu(9)#1	63.3(5)	Cu(0)-Si(5)-Si(51)	101.4(8)
C(24)-Cu(9)-Cu(0)	53.7(7)	Si(52)-Si(5)-Si(51)	108.2(9)
Si(6)-Cu(9)-Cu(0)	143.2(5)	Si(53)-Si(5)-Si(51)	105.1(9)
Cu(9)#1-Cu(9)-Cu(0)	90.30(16)	Cu(0)-Si(5)-Cu(0)#1	61.1(4)
C(24)-Cu(9)-Si(6)#1	166.7(9)	Si(52)-Si(5)-Cu(0)#1	136.9(7)
Si(6)-Cu(9)-Si(6)#1	6.2(8)	Si(53)-Si(5)-Cu(0)#1	85.2(11)
Cu(9)#1-Cu(9)-Si(6)#1	57.1(4)	Si(51)-Si(5)-Cu(0)#1	104.5(7)
Cu(0)-Cu(9)-Si(6)#1	138.9(4)	C(511)-Si(51)-C(512)	102.2(17)
C(24)-Cu(0)-Si(5)	159.4(9)	C(511)-Si(51)-C(513)	95.1(16)
C(24)-Cu(0)-Cu(0)#1	134.3(8)	C(512)-Si(51)-C(513)	90.8(15)
Si(5)-Cu(0)-Cu(0)#1	63.8(5)	C(511)-Si(51)-Si(5)	122.0(15)
C(24)-Cu(0)-Cu(9)	53.6(7)	C(512)-Si(51)-Si(5)	120.4(15)
Si(5)-Cu(0)-Cu(9)	146.5(5)	C(513)-Si(51)-Si(5)	119.5(15)
Cu(0)#1-Cu(0)-Cu(9)	89.70(16)	C(521)-Si(52)-C(522)	102.1(17)
C(24)-Cu(0)-Si(5)#1	166.7(8)	C(521)-Si(52)-C(523)	96.3(16)
Si(5)-Cu(0)-Si(5)#1	8.7(7)	C(522)-Si(52)-C(523)	91.3(15)
Cu(0)#1-Cu(0)-Si(5)#1	55.1(4)	C(521)-Si(52)-Si(5)	119.1(15)
Cu(9)-Cu(0)-Si(5)#1	139.6(4)	C(522)-Si(52)-Si(5)	120.1(15)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	111.1(6)	C(523)-Si(52)-Si(5)	122.2(16)
Si(22)-Si(2)-Cu(1)	88.9(6)	C(531)-Si(53)-C(532)	101.7(17)
Si(23)-Si(2)-Cu(1)	137.2(6)	C(531)-Si(53)-C(533)	97.3(16)
Si(22)-Si(2)-Cu(2)	138.9(6)	C(532)-Si(53)-C(533)	91.3(15)
Si(23)-Si(2)-Cu(2)	81.2(5)	C(531)-Si(53)-Si(5)	121.3(16)
Cu(1)-Si(2)-Cu(2)	60.7(3)	C(532)-Si(53)-Si(5)	117.4(15)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	109.2(5)	C(533)-Si(53)-Si(5)	122.0(17)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	106.8(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+1,z

E.4.4 [(1,4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (7)

Tabelle 44: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 7.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	1155.49 g/mol
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbca
Metrik	a = 15.3202(8) Å, α = 90° b = 14.7138 (17) Å, β = 90° c = 24.6593 (11) Å, γ = 90°

Zellvolumen	558.7(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	1, 1.467 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.814 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2472
Kristallgrösse	0.43 x 0.39 x 0.21 mm
Messbereich	2.53 < $\theta$ < 25.99° -17 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 18, -30 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	36317 / 5452 [R(int) = 0.1144]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.99^\circ$	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	5452 / 40 / 282
GOF	1.134
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0707, wR2 = 0.1361
(alle Daten)	R1 = 0.1187, wR2 = 0.1588
max./min. Differenzelektronendichte	1.480, -1.768 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 45:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
I(1)	3781(1)	8405(1)	-5309(1)	62(1)
Cu(1)	639(1)	5490(1)	-4494(1)	38(1)
Cu(2)	-576(1)	4481(1)	-4501(1)	40(1)
Si(4)	145(2)	4840(2)	-3669(1)	36(1)
Si(5)	1088(2)	3607(2)	-3473(1)	45(1)
Si(6)	-1224(13)	4560(20)	-3240(9)	57(4)
C(61)	-1070(30)	4220(20)	-2534(10)	58(8)
C(62)	-1970(30)	3880(30)	-3539(13)	140(20)
C(63)	-1770(40)	5870(20)	-3180(20)	200(30)
Si(6A)	-1208(19)	4690(30)	-3178(12)	66(6)
C(64)	-1050(50)	4530(40)	-2450(14)	110(20)
C(65)	-1990(40)	5480(20)	-3290(20)	136(19)
C(66)	-1700(30)	3420(20)	-3438(18)	76(11)
Si(7)	803(2)	6151(2)	-3268(1)	57(1)
C(1)	1421(6)	6220(8)	-4998(4)	48(3)
C(2)	2275(7)	5936(7)	-5005(5)	54(3)
C(3)	2968(7)	6549(7)	-5074(4)	56(3)
C(4)	2767(7)	7457(8)	-5156(4)	52(3)
C(5)	1921(8)	7758(8)	-5157(4)	62(3)
C(6)	1249(7)	7121(7)	-5075(4)	51(3)
C(51)	599(9)	2494(8)	-3723(6)	77(4)
C(52)	1298(9)	3475(9)	-2721(4)	75(4)
C(53)	2178(8)	3771(8)	-3813(5)	66(3)
C(71)	663(11)	6125(10)	-2514(5)	95(5)
C(72)	379(12)	7260(9)	-3532(6)	102(6)
C(73)	2039(10)	6165(10)	-3394(6)	96(5)
C(01)	4850(60)	4970(30)	-3987(17)	190(30)
C(02)	5060(50)	5120(60)	-4519(15)	280(50)
C(03)	4750(20)	4740(40)	-4987(14)	160(30)
C(04)	5130(60)	5160(70)	-5420(20)	540(110)
C(05)	4830(60)	5280(40)	-5940(20)	240(40)

**Tabelle 46:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **7**.

I(1)-C(4)	2.122(9)	Cu(1)-Si(4)-Cu(2)	60.04(7)
Cu(1)-C(1)	2.032(10)	Si(6)-Si(4)-Cu(2)	86.4(6)
Cu(1)-Si(4)	2.372(3)	Si(5)-Si(4)-Si(7)	106.02(15)
Cu(1)-Cu(2)	2.3809(15)	Cu(1)-Si(4)-Si(7)	83.99(12)
Cu(1)-Cu(2)#1	2.4809(15)	Si(6)-Si(4)-Si(7)	109.0(8)
Cu(2)-C(1)#1	2.066(10)	Cu(2)-Si(4)-Si(7)	136.82(14)
Cu(2)-Si(4)	2.388(3)	Si(5)-Si(4)-Si(6A)	110.6(8)
Cu(2)-Cu(1)#1	2.4809(15)	Cu(1)-Si(4)-Si(6A)	137.9(7)
Si(4)-Si(5)	2.369(4)	Si(6)-Si(4)-Si(6A)	5.8(17)
Si(4)-Si(6)	2.38(2)	Cu(2)-Si(4)-Si(6A)	90.8(7)
Si(4)-Si(7)	2.391(4)	Si(7)-Si(4)-Si(6A)	103.2(9)
Si(4)-Si(6A)	2.41(3)	C(53)-Si(5)-C(52)	107.4(6)
Si(5)-C(53)	1.885(12)	C(53)-Si(5)-C(51)	108.3(6)
Si(5)-C(52)	1.893(11)	C(52)-Si(5)-C(51)	107.2(6)
Si(5)-C(51)	1.903(12)	C(53)-Si(5)-Si(4)	110.6(4)
Si(6)-C(62)	1.69(4)	C(52)-Si(5)-Si(4)	112.5(4)
Si(6)-C(61)	1.828(14)	C(51)-Si(5)-Si(4)	110.7(4)
Si(6)-C(63)	2.11(5)	C(62)-Si(6)-C(61)	109.9(19)
Si(6A)-C(65)	1.69(4)	C(62)-Si(6)-C(63)	108.0(15)
Si(6A)-C(64)	1.828(14)	C(61)-Si(6)-C(63)	103(2)
Si(6A)-C(66)	2.11(5)	C(62)-Si(6)-Si(4)	120.1(19)
Si(7)-C(71)	1.871(13)	C(61)-Si(6)-Si(4)	110.8(16)
Si(7)-C(72)	1.873(14)	C(63)-Si(6)-Si(4)	103.1(18)
Si(7)-C(73)	1.918(16)	C(65)-Si(6A)-C(64)	110(2)
C(1)-C(6)	1.364(14)	C(65)-Si(6A)-C(66)	108.0(15)
C(1)-C(2)	1.374(14)	C(64)-Si(6A)-C(66)	103(2)
C(1)-Cu(2)#1	2.066(10)	C(65)-Si(6A)-Si(4)	118(2)
C(2)-C(3)	1.404(13)	C(64)-Si(6A)-Si(4)	113(2)
C(3)-C(4)	1.385(15)	C(66)-Si(6A)-Si(4)	104(2)
C(4)-C(5)	1.370(16)	C(71)-Si(7)-C(72)	108.8(7)
C(5)-C(6)	1.407(13)	C(71)-Si(7)-C(73)	105.9(7)
C(01)-C(02)	1.37(4)	C(72)-Si(7)-C(73)	106.1(8)
C(02)-C(03)	1.37(4)	C(71)-Si(7)-Si(4)	110.3(5)
C(03)-C(04)	1.37(4)	C(72)-Si(7)-Si(4)	114.4(5)
C(04)-C(05)	1.37(4)	C(73)-Si(7)-Si(4)	111.0(5)
C(1)-Cu(1)-Si(4)	157.7(3)	C(6)-C(1)-C(2)	118.5(10)
C(1)-Cu(1)-Cu(2)	141.8(3)	C(6)-C(1)-Cu(1)	119.0(8)
Si(4)-Cu(1)-Cu(2)	60.31(8)	C(2)-C(1)-Cu(1)	114.0(8)
C(1)-Cu(1)-Cu(2)#1	53.4(3)	C(6)-C(1)-Cu(2)#1	106.3(7)
Si(4)-Cu(1)-Cu(2)#1	148.33(9)	C(2)-C(1)-Cu(2)#1	115.9(8)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(2)#1	88.46(5)	Cu(1)-C(1)-Cu(2)#1	74.5(3)
C(1)#1-Cu(2)-Cu(1)	143.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	121.8(11)
C(1)#1-Cu(2)-Si(4)	156.1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.9(10)
Cu(1)-Cu(2)-Si(4)	59.65(7)	C(5)-C(4)-C(3)	121.6(10)
C(1)#1-Cu(2)-Cu(1)#1	52.1(3)	C(5)-C(4)-I(1)	118.6(8)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(1)#1	91.54(5)	C(3)-C(4)-I(1)	119.8(8)
Si(4)-Cu(2)-Cu(1)#1	150.72(9)	C(4)-C(5)-C(6)	118.4(10)
Si(5)-Si(4)-Cu(1)	106.81(12)	C(1)-C(6)-C(5)	121.7(11)
Si(5)-Si(4)-Si(6)	108.3(6)	C(01)-C(02)-C(03)	132(8)
Cu(1)-Si(4)-Si(6)	136.9(4)	C(02)-C(03)-C(04)	109(7)
Si(5)-Si(4)-Cu(2)	106.72(12)	C(05)-C(04)-C(03)	131(8)

E.4.5 [(1,4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (8)

Tabelle 47: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 8.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	1061.59 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbc <sub>a</sub>
Metrik	a = 24.379 (3) Å, α = 90° b = 15.1278 (16) Å, β = 90° c = 14.5340 (9) Å, γ = 90°
Zellvolumen	5360.2(10) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	4, 1.430 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.419 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2360
Kristallgröße	0.64 x 0.62 x 0.31 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.63 < θ < 73.42° -30 ≤ h ≤ 0, -18 ≤ k ≤ 0, -18 ≤ l ≤ 0
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	5380 / 5380 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis θ = 73.42°	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	5380 / 93 / 263
GOF	1.097
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1980
(alle Daten)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.2012
max./min. Differenzelektronendichte	1.531, -0.954 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 48: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 8.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Br(1)	5262(1)	8905(1)	8127(1)	43(1)
Cu(1)	5511(1)	5630(1)	5436(1)	26(1)
Cu(2)	4509(1)	5687(1)	5456(1)	25(1)
Si(1)	6331(1)	4859(1)	5110(1)	25(1)
Si(2)	6724(1)	4169(1)	3796(1)	37(1)
C(21)	6608(3)	2950(5)	3805(5)	58(2)
C(22)	6447(3)	4600(6)	2692(4)	60(2)
C(23)	7487(3)	4322(6)	3769(6)	64(2)
Si(3)	6771(1)	6244(1)	5290(2)	45(1)
C(31)	6672(6)	6945(9)	4281(9)	112(4)
C(32)	7519(3)	6092(6)	5485(8)	80(3)
C(33)	6535(3)	6858(6)	6356(8)	84(3)
Si(4)	6525(1)	3941(1)	6382(1)	32(1)
C(41)	7276(3)	3695(5)	6498(5)	53(2)
C(42)	6282(3)	4452(5)	7471(4)	49(2)
C(43)	6161(3)	2858(4)	6249(4)	44(1)
C(1)	5025(2)	6512(3)	6124(4)	29(1)
C(2)	5024(2)	7386(4)	5781(4)	33(1)
C(3)	5084(2)	8104(4)	6356(4)	36(1)

C(4)	5164(2)	7945(3)	7294(4)	29(1)
C(5)	5168(2)	7107(4)	7642(4)	33(1)
C(6)	5095(2)	6397(3)	7031(4)	31(1)
C(11L)	6087(6)	4827(14)	10064(11)	70(5)
C(1L)	5477(6)	4916(19)	10014(16)	37(3)
C(2L)	5242(6)	5440(20)	9350(20)	38(4)
C(3L)	4680(6)	5540(30)	9290(20)	40(4)
C(4L)	4345(6)	5120(20)	9926(19)	44(4)
C(5L)	4579(6)	4590(30)	10590(20)	43(4)
C(6L)	5141(5)	4490(20)	10637(17)	36(3)

Tabelle 49: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 8.

Br(1)-C(4)	1.906(5)	Cu(2)#1-Si(1)-Cu(1)	60.51(4)
Cu(1)-C(1)	2.047(5)	Si(4)-Si(1)-Cu(1)	107.65(6)
Cu(1)-Si(1)	2.3631(14)	Cu(2)#1-Si(1)-Si(3)	137.93(8)
Cu(1)-Cu(2)#1	2.3773(10)	Si(4)-Si(1)-Si(3)	110.07(8)
Cu(1)-Cu(2)	2.4451(10)	Cu(1)-Si(1)-Si(3)	85.66(6)
Cu(2)-C(1)	2.021(5)	Cu(2)#1-Si(1)-Si(2)	85.17(6)
Cu(2)-Si(1)#1	2.3556(14)	Si(4)-Si(1)-Si(2)	106.85(7)
Cu(2)-Cu(1)#1	2.3773(10)	Cu(1)-Si(1)-Si(2)	135.94(7)
Si(1)-Cu(2)#1	2.3556(14)	Si(3)-Si(1)-Si(2)	107.14(8)
Si(1)-Si(4)	2.361(2)	C(22)-Si(2)-C(21)	107.3(4)
Si(1)-Si(3)	2.369(2)	C(22)-Si(2)-C(23)	107.4(4)
Si(1)-Si(2)	2.3776(19)	C(21)-Si(2)-C(23)	105.9(4)
Si(2)-C(22)	1.859(7)	C(22)-Si(2)-Si(1)	113.1(2)
Si(2)-C(21)	1.865(8)	C(21)-Si(2)-Si(1)	111.5(2)
Si(2)-C(23)	1.875(7)	C(23)-Si(2)-Si(1)	111.2(3)
Si(3)-C(31)	1.825(13)	C(31)-Si(3)-C(32)	109.0(6)
Si(3)-C(32)	1.860(8)	C(31)-Si(3)-C(33)	109.4(6)
Si(3)-C(33)	1.896(9)	C(32)-Si(3)-C(33)	103.5(4)
Si(4)-C(42)	1.859(7)	C(31)-Si(3)-Si(1)	111.4(5)
Si(4)-C(43)	1.873(6)	C(32)-Si(3)-Si(1)	110.6(3)
Si(4)-C(41)	1.874(6)	C(33)-Si(3)-Si(1)	112.7(3)
C(1)-C(6)	1.340(8)	C(42)-Si(4)-C(43)	107.5(3)
C(1)-C(2)	1.412(7)	C(42)-Si(4)-C(41)	108.5(3)
C(2)-C(3)	1.378(8)	C(43)-Si(4)-C(41)	107.4(3)
C(3)-C(4)	1.398(8)	C(42)-Si(4)-Si(1)	111.0(2)
C(4)-C(5)	1.366(7)	C(43)-Si(4)-Si(1)	109.8(2)
C(5)-C(6)	1.406(7)	C(41)-Si(4)-Si(1)	112.5(2)
C(11L)-C(1L)	1.495(19)	C(6)-C(1)-C(2)	118.0(5)
C(1L)-C(2L)	1.381(7)	C(6)-C(1)-Cu(2)	118.1(4)
C(1L)-C(6L)	1.381(7)	C(2)-C(1)-Cu(2)	114.0(4)
C(2L)-C(3L)	1.380(7)	C(6)-C(1)-Cu(1)	108.7(4)
C(3L)-C(4L)	1.381(7)	C(2)-C(1)-Cu(1)	116.0(4)
C(4L)-C(5L)	1.380(7)	Cu(2)-C(1)-Cu(1)	73.89(19)
C(5L)-C(6L)	1.380(7)	C(3)-C(2)-C(1)	121.5(5)
C(1)-Cu(1)-Si(1)	155.51(14)	C(2)-C(3)-C(4)	118.1(5)
C(1)-Cu(1)-Cu(2)#1	143.30(13)	C(5)-C(4)-C(3)	121.5(5)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)#1	59.59(4)	C(5)-C(4)-Br(1)	118.1(4)
C(1)-Cu(1)-Cu(2)	52.58(13)	C(3)-C(4)-Br(1)	120.4(4)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	149.95(5)	C(4)-C(5)-C(6)	118.3(5)
Cu(2)#1-Cu(1)-Cu(2)	90.94(3)	C(1)-C(6)-C(5)	122.5(5)
C(1)-Cu(2)-Si(1)#1	157.72(14)	C(2L)-C(1L)-C(6L)	119.0(7)
C(1)-Cu(2)-Cu(1)#1	142.38(14)	C(2L)-C(1L)-C(11L)	119.9(10)
Si(1)#1-Cu(2)-Cu(1)#1	59.90(4)	C(6L)-C(1L)-C(11L)	121.1(10)
C(1)-Cu(2)-Cu(1)	53.53(14)	C(3L)-C(2L)-C(1L)	120.6(7)
Si(1)#1-Cu(2)-Cu(1)	148.40(5)	C(2L)-C(3L)-C(4L)	120.2(7)
Cu(1)#1-Cu(2)-Cu(1)	89.06(3)	C(5L)-C(4L)-C(3L)	119.2(7)
Cu(2)#1-Si(1)-Si(4)	103.98(6)	C(4L)-C(5L)-C(6L)	120.5(7)
		C(5L)-C(6L)-C(1L)	120.4(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z+1

E.4.6 [1,3-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (10)

Tabelle 50: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 10.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>58</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	1061.59 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	trikin, $P\bar{1}$
Metrik	a = 9.2609(15) Å, α = 64.395(5)° b = 14.484(2) Å, β = 83.474(5)° c = 16.120(3) Å, γ = 75.695(5)°
Zellvolumen	1889.4(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.004 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.296 mm <sup>-1</sup>
F(000)	628
Messbereich	1.40 < θ < 30.12° -12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	47213 / 10735 [R(int) = 0.0436]
Vollständigkeit bis θ = 30.12°	96.4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	10735 / 0 / 290
GOF	0.962
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0576
(alle Daten)	R1 = 0.0963, wR2 = 0.0658
max/min. Differenzelektronendichte	0.328, -0.334 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 51: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 10.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	8898(1)	3123(1)	2350(1)	21(1)
Si(13)	8021(1)	3682(1)	863(1)	30(1)
Si(12)	7027(1)	2572(1)	3450(1)	31(1)
Si(11)	10942(1)	1671(1)	2645(1)	37(1)
C(131)	6822(2)	5052(2)	441(1)	41(1)
C(121)	5166(2)	3501(2)	3063(2)	49(1)
C(132)	6881(3)	2780(2)	850(2)	52(1)
C(122)	6773(2)	1228(2)	3657(2)	52(1)
C(123)	7539(3)	2550(2)	4546(2)	70(1)
C(111)	12692(2)	1976(2)	1984(2)	53(1)
C(133)	9651(3)	3665(2)	60(1)	54(1)
C(112)	10364(3)	740(2)	2287(2)	70(1)
C(113)	11445(3)	1003(2)	3880(2)	75(1)
Si(2)	7361(1)	7204(1)	2499(1)	21(1)
Si(23)	4855(1)	7105(1)	2539(1)	27(1)
Si(22)	7830(1)	7390(1)	3819(1)	37(1)
Si(21)	7813(1)	8657(1)	1161(1)	30(1)
C(231)	4384(2)	6829(2)	1581(1)	43(1)
C(232)	4399(2)	6078(2)	3674(1)	46(1)
C(233)	3656(2)	8413(2)	2388(2)	49(1)



C(211)	6907(2)	8730(2)	144(1)	50(1)
C(221)	6319(3)	8384(2)	4040(2)	62(1)
C(212)	9858(2)	8522(2)	919(2)	55(1)
C(213)	7041(3)	9911(2)	1288(2)	54(1)
C(222)	7963(3)	6082(2)	4827(2)	79(1)
C(223)	9611(3)	7809(2)	3710(2)	71(1)
C(1)	9447(2)	4249(1)	2466(1)	22(1)
C(2)	10926(2)	4225(1)	2556(1)	28(1)
C(3)	11337(2)	5058(1)	2625(1)	32(1)
C(4)	10250(2)	5929(1)	2595(1)	28(1)
C(5)	8756(2)	5982(1)	2516(1)	21(1)
C(6)	8382(2)	5143(1)	2445(1)	23(1)

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 10.

Si(1)-C(1)	1.9094(18)	C(123)-Si(12)-C(122)	109.93(11)
Si(1)-Si(13)	2.3463(8)	C(121)-Si(12)-C(122)	106.26(10)
Si(1)-Si(12)	2.3552(8)	C(123)-Si(12)-Si(1)	108.17(8)
Si(1)-Si(11)	2.3681(8)	C(121)-Si(12)-Si(1)	111.03(7)
Si(13)-C(133)	1.876(2)	C(122)-Si(12)-Si(1)	112.52(7)
Si(13)-C(132)	1.880(2)	C(113)-Si(11)-C(111)	106.63(11)
Si(13)-C(131)	1.8829(19)	C(113)-Si(11)-C(112)	109.96(13)
Si(12)-C(123)	1.866(2)	C(111)-Si(11)-C(112)	106.14(11)
Si(12)-C(121)	1.883(2)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111.52(8)
Si(12)-C(122)	1.898(2)	C(111)-Si(11)-Si(1)	115.56(7)
Si(11)-C(113)	1.855(2)	C(112)-Si(11)-Si(1)	106.86(8)
Si(11)-C(111)	1.874(2)	C(5)-Si(2)-Si(23)	113.98(6)
Si(11)-C(112)	1.880(2)	C(5)-Si(2)-Si(22)	106.43(6)
Si(2)-C(5)	1.9068(17)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	108.52(3)
Si(2)-Si(23)	2.3524(8)	C(5)-Si(2)-Si(21)	108.09(6)
Si(2)-Si(22)	2.3566(8)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	109.69(3)
Si(2)-Si(21)	2.3584(8)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	110.06(3)
Si(23)-C(231)	1.8723(19)	C(231)-Si(23)-C(233)	106.75(10)
Si(23)-C(233)	1.873(2)	C(231)-Si(23)-C(232)	109.68(10)
Si(23)-C(232)	1.877(2)	C(233)-Si(23)-C(232)	109.07(10)
Si(22)-C(223)	1.860(2)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112.74(7)
Si(22)-C(221)	1.869(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	108.08(7)
Si(22)-C(222)	1.875(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110.39(7)
Si(21)-C(212)	1.869(2)	C(223)-Si(22)-C(221)	107.41(11)
Si(21)-C(213)	1.871(2)	C(223)-Si(22)-C(222)	108.61(13)
Si(21)-C(211)	1.876(2)	C(221)-Si(22)-C(222)	109.23(12)
C(1)-C(2)	1.385(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111.56(8)
C(1)-C(6)	1.411(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111.97(8)
C(2)-C(3)	1.402(2)	C(222)-Si(22)-Si(2)	108.00(9)
C(3)-C(4)	1.392(2)	C(212)-Si(21)-C(213)	109.22(11)
C(4)-C(5)	1.385(2)	C(212)-Si(21)-C(211)	107.89(11)
C(5)-C(6)	1.394(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	108.30(10)
		C(212)-Si(21)-Si(2)	110.33(7)
C(1)-Si(1)-Si(13)	110.16(6)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110.94(8)
C(1)-Si(1)-Si(12)	108.14(6)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110.09(7)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	110.35(3)	C(2)-C(1)-C(6)	117.20(16)
C(1)-Si(1)-Si(11)	111.38(6)	C(2)-C(1)-Si(1)	120.75(13)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	108.83(3)	C(6)-C(1)-Si(1)	122.04(13)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	107.95(3)	C(1)-C(2)-C(3)	120.95(17)
C(133)-Si(13)-C(132)	108.72(11)	C(4)-C(3)-C(2)	119.91(17)
C(133)-Si(13)-C(131)	109.10(10)	C(5)-C(4)-C(3)	121.11(17)
C(132)-Si(13)-C(131)	108.36(10)	C(4)-C(5)-C(6)	117.64(16)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109.15(8)	C(4)-C(5)-Si(2)	117.55(13)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110.39(7)	C(6)-C(5)-Si(2)	124.81(13)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111.08(7)	C(5)-C(6)-C(1)	123.16(16)
C(123)-Si(12)-C(121)	108.88(11)		

E.4.7 [K<sub>2</sub>(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)] (11)

Tabelle 53: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 11.

Summenformel	C <sub>91</sub> H <sub>167</sub> Cu <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>
Molmasse	2043.38 g/mol
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub>
Metrik	a = 22.0070(14) Å, α = 90° b = 25.0685(15) Å, β = 108.656 (3)° c = 34.621(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen	18096.3(19) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	6, 1.125 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.959 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6548
Messbereich	2.36 < θ < 28.03° -28 ≤ h ≤ 28, -32 ≤ k ≤ 33, -45 ≤ l ≤ 44
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	178325 / 84020 [R(int) = 0.1493]
Vollständigkeit bis θ = 28.03°	98.4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	84020 / 1813 / 3072
GOF	0.720
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.0952
(alle Daten)	R1 = 0.2612, wR2 = 0.1327
max/min. Differenzelektronendichte	0.639, -0.337 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 54: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 11.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(42)	9764(1)	4133(1)	3639(1)	52(1)
Cu(22)	8336(1)	2966(1)	1785(1)	56(1)
Cu(21)	8567(1)	2162(1)	1459(1)	55(1)
Si(7)	10064(1)	3128(1)	4706(1)	77(1)
Si(8)	10208(1)	4784(1)	4147(1)	56(1)
Si(81)	10843(2)	4973(2)	4812(1)	67(2)
Si(82)	9245(2)	5274(2)	4051(1)	56(1)
Si(83)	10756(2)	5253(2)	3744(1)	67(2)
C(811)	11508(7)	4505(6)	5014(5)	87(6)
C(812)	11156(7)	5685(5)	4865(5)	81(6)
C(813)	10359(7)	4901(6)	5168(4)	65(5)
C(821)	8735(7)	4871(7)	4283(5)	55(6)
C(822)	8784(7)	5347(5)	3502(3)	58(4)
C(823)	9367(7)	5950(5)	4277(4)	73(5)
C(831)	10436(10)	5082(9)	3197(4)	93(9)
C(832)	10747(8)	5994(5)	3794(5)	76(5)
C(833)	11645(6)	5028(6)	3931(5)	95(6)
Si(84)	11294(3)	4839(3)	4559(2)	84(3)

Si(85)	10037(4)	5392(2)	3652(2)	82(3)
Si(86)	9594(4)	5024(3)	4568(2)	105(3)
C(841)	11593(9)	4272(7)	4900(5)	68(7)
C(842)	11450(10)	5479(6)	4855(6)	84(8)
C(843)	11823(10)	4840(9)	4231(6)	112(9)
C(851)	10318(12)	5225(11)	3216(6)	80(11)
C(852)	10366(10)	6077(6)	3856(6)	94(8)
C(853)	9135(7)	5486(8)	3420(6)	84(8)
C(861)	8765(10)	4755(13)	4352(9)	127(17)
C(862)	9546(11)	5772(6)	4631(7)	102(8)
C(863)	9893(13)	4747(10)	5116(5)	153(13)
Si(71)	8989(1)	2879(1)	4475(1)	77(1)
Si(72)	10361(2)	3087(2)	5421(1)	130(2)
Si(73)	10609(2)	2446(2)	4508(1)	154(2)
K(3)	7963(1)	3333(1)	2966(1)	76(1)
K(4)	10141(1)	3697(1)	2477(1)	66(1)
C(41)	9334(3)	3810(3)	3101(2)	45(2)
C(42)	9393(3)	3256(3)	3028(2)	47(2)
C(43)	9093(4)	3025(3)	2646(3)	56(2)
C(44)	8720(4)	3311(3)	2291(3)	52(2)
C(45)	8673(3)	3866(3)	2387(2)	46(2)
C(46)	8966(3)	4105(3)	2759(2)	47(2)
C(321)	8733(4)	316(3)	1148(3)	91(3)
C(331)	10478(4)	2112(4)	1240(3)	105(4)
C(311)	9730(5)	1500(4)	2671(3)	111(4)
C(332)	11054(4)	1587(4)	2085(3)	124(5)
C(333)	10293(4)	2612(3)	2004(3)	86(3)
C(312)	9886(5)	439(4)	2314(3)	112(4)
C(313)	8577(5)	863(4)	2208(3)	126(4)
C(322)	10159(4)	460(4)	1302(3)	97(4)
C(323)	9249(5)	1049(4)	641(3)	113(4)
C(431)	6876(4)	3539(4)	1628(2)	79(3)
C(421)	6279(4)	2143(4)	487(3)	115(4)
C(432)	7686(4)	4097(3)	1170(3)	79(3)
C(411)	7516(5)	3307(5)	168(3)	138(5)
C(433)	6382(4)	3612(3)	732(3)	92(3)
C(422)	7314(5)	1377(3)	900(3)	116(4)
C(412)	8869(5)	3156(6)	747(3)	165(6)
C(423)	6548(5)	1940(4)	1360(4)	136(5)
C(413)	8116(7)	2204(5)	295(3)	178(6)
C(711)	8820(5)	2151(4)	4541(3)	119(4)
C(712)	8614(4)	3060(4)	3928(3)	101(4)
C(713)	8538(5)	3270(4)	4751(3)	128(4)
C(731)	10203(7)	2256(4)	3957(3)	169(7)
C(721)	10065(6)	2474(4)	5604(3)	150(5)
C(722)	10061(9)	3658(5)	5655(4)	243(10)
C(723)	11228(6)	3104(8)	5658(4)	292(13)
C(732)	10663(8)	1804(5)	4813(4)	237(10)
C(733)	11429(6)	2671(8)	4544(5)	289(13)

Tabelle 55: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 11.

Cu(42)-C(41)	1.972(7)	C(841)-Si(84)-C(842)	110.3(9)
Cu(42)-Si(8)	2.369(2)	C(843)-Si(84)-C(842)	106.9(9)
Cu(42)-Cu(41)	2.4411(14)	C(841)-Si(84)-Si(8)	115.4(7)
Cu(22)-C(44)	1.894(8)	C(843)-Si(84)-Si(8)	109.8(7)
Cu(22)-Si(4)	2.369(2)	C(842)-Si(84)-Si(8)	110.7(7)
Cu(22)-Cu(21)	2.4409(14)	C(851)-Si(85)-C(852)	108.6(10)
Cu(41)-Si(7)	2.289(3)	C(851)-Si(85)-C(853)	104.9(10)
Cu(41)-Si(8)	2.378(3)	C(852)-Si(85)-C(853)	105.4(9)
Cu(21)-Si(3)	2.299(3)	C(851)-Si(85)-Si(8)	116.9(9)
Cu(21)-Si(4)	2.381(3)	C(852)-Si(85)-Si(8)	112.4(7)
Si(3)-Si(33)	2.328(4)	C(853)-Si(85)-Si(8)	107.8(7)
Si(3)-Si(32)	2.345(4)	C(861)-Si(86)-C(862)	108.7(12)

Si(3)-Si(31)	2.366(4)	C(861)-Si(86)-C(863)	104.3(11)
Si(4)-Si(43)	2.349(3)	C(862)-Si(86)-C(863)	105.0(10)
Si(4)-Si(42)	2.352(4)	C(861)-Si(86)-Si(8)	109.8(10)
Si(4)-Si(41)	2.368(4)	C(862)-Si(86)-Si(8)	112.8(7)
Si(7)-Si(73)	2.317(5)	C(863)-Si(86)-Si(8)	115.7(9)
Si(7)-Si(71)	2.327(4)	C(713)-Si(71)-C(712)	105.0(5)
Si(7)-Si(72)	2.351(4)	C(713)-Si(71)-C(711)	106.8(5)
Si(31)-C(311)	1.846(9)	C(712)-Si(71)-C(711)	108.5(5)
Si(31)-C(313)	1.845(10)	C(713)-Si(71)-Si(7)	109.4(4)
Si(31)-C(312)	1.892(9)	C(712)-Si(71)-Si(7)	110.8(3)
Si(32)-C(323)	1.852(9)	C(711)-Si(71)-Si(7)	115.8(4)
Si(32)-C(321)	1.862(9)	C(723)-Si(72)-C(721)	107.3(6)
Si(32)-C(322)	1.875(9)	C(723)-Si(72)-C(722)	104.6(8)
Si(33)-C(333)	1.894(8)	C(721)-Si(72)-C(722)	106.0(5)
Si(33)-C(332)	1.896(9)	C(723)-Si(72)-Si(7)	111.8(5)
Si(33)-C(331)	1.911(9)	C(721)-Si(72)-Si(7)	112.7(4)
Si(41)-C(411)	1.848(9)	C(722)-Si(72)-Si(7)	114.0(4)
Si(41)-C(412)	1.859(11)	C(733)-Si(73)-C(731)	106.3(7)
Si(41)-C(413)	1.905(11)	C(733)-Si(73)-C(732)	109.4(7)
Si(42)-C(421)	1.814(8)	C(731)-Si(73)-C(732)	105.7(6)
Si(42)-C(422)	1.868(9)	C(733)-Si(73)-Si(7)	109.9(6)
Si(42)-C(423)	1.866(11)	C(731)-Si(73)-Si(7)	111.3(4)
Si(43)-C(433)	1.867(8)	C(732)-Si(73)-Si(7)	113.9(4)
Si(43)-C(431)	1.872(8)	C(42)-K(3)-C(43)	26.07(18)
Si(43)-C(432)	1.888(8)	C(42)-K(3)-C(41)	26.42(17)
Si(8)-Si(85)	2.233(6)	C(43)-K(3)-C(41)	46.46(19)
Si(8)-Si(81)	2.328(4)	C(42)-K(3)-C(46)	44.75(18)
Si(8)-Si(84)	2.364(6)	C(43)-K(3)-C(46)	51.9(2)
Si(8)-Si(86)	2.361(7)	C(41)-K(3)-C(46)	25.79(17)
Si(8)-Si(82)	2.380(5)	C(42)-K(3)-C(45)	51.67(19)
Si(8)-Si(83)	2.421(5)	C(43)-K(3)-C(45)	43.8(2)
Si(81)-C(811)	1.830(12)	C(41)-K(3)-C(45)	45.24(18)
Si(81)-C(813)	1.876(12)	C(46)-K(3)-C(45)	24.91(16)
Si(81)-C(812)	1.900(12)	C(42)-K(3)-C(06C)	117.5(3)
Si(82)-C(823)	1.850(11)	C(43)-K(3)-C(06C)	95.0(3)
Si(82)-C(822)	1.856(11)	C(41)-K(3)-C(06C)	141.5(3)
Si(82)-C(821)	1.872(13)	C(46)-K(3)-C(06C)	134.5(3)
Si(83)-C(831)	1.848(14)	C(45)-K(3)-C(06C)	109.8(3)
Si(83)-C(832)	1.868(12)	C(42)-K(3)-C(07E)	151.8(3)
Si(83)-C(833)	1.937(12)	C(43)-K(3)-C(07E)	140.3(3)
Si(84)-C(841)	1.829(13)	C(41)-K(3)-C(07E)	129.3(3)
Si(84)-C(843)	1.867(15)	C(46)-K(3)-C(07E)	107.3(3)
Si(84)-C(842)	1.873(13)	C(45)-K(3)-C(07E)	101.7(3)
Si(85)-C(851)	1.854(15)	C(06C)-K(3)-C(07E)	77.4(3)
Si(85)-C(852)	1.907(14)	C(42)-K(3)-C(712)	79.0(2)
Si(85)-C(853)	1.903(14)	C(43)-K(3)-C(712)	99.8(2)
Si(86)-C(861)	1.864(16)	C(41)-K(3)-C(712)	80.7(2)
Si(86)-C(862)	1.894(14)	C(46)-K(3)-C(712)	104.4(2)
Si(86)-C(863)	1.926(15)	C(45)-K(3)-C(712)	125.9(2)
Si(71)-C(713)	1.862(9)	C(06C)-K(3)-C(712)	112.4(3)
Si(71)-C(712)	1.866(9)	C(07E)-K(3)-C(712)	119.2(3)
Si(71)-C(711)	1.890(9)	C(42)-K(3)-C(06D)	93.4(3)
Si(72)-C(723)	1.821(12)	C(43)-K(3)-C(06D)	72.2(3)
Si(72)-C(721)	1.858(10)	C(41)-K(3)-C(06D)	118.3(3)
Si(72)-C(722)	1.867(13)	C(46)-K(3)-C(06D)	118.9(3)
Si(73)-C(733)	1.854(14)	C(45)-K(3)-C(06D)	97.3(2)
Si(73)-C(731)	1.891(12)	C(06C)-K(3)-C(06D)	24.30(14)
Si(73)-C(732)	1.909(11)	C(07E)-K(3)-C(06D)	100.3(4)
K(3)-C(42)	3.091(8)	C(712)-K(3)-C(06D)	107.6(3)
K(3)-C(43)	3.126(8)	C(42)-K(3)-C(44)	46.4(2)
K(3)-C(41)	3.138(7)	C(43)-K(3)-C(44)	25.71(18)
K(3)-C(46)	3.184(8)	C(41)-K(3)-C(44)	55.16(19)
K(3)-C(45)	3.201(8)	C(46)-K(3)-C(44)	45.74(19)
K(3)-C(06C)	3.222(17)	C(45)-K(3)-C(44)	25.71(16)
K(3)-C(07E)	3.222(13)	C(06C)-K(3)-C(44)	90.3(3)

K(3)-C(712)	3.250(9)	C(07E)-K(3)-C(44)	114.7(3)
K(3)-C(06D)	3.267(19)	C(712)-K(3)-C(44)	124.7(2)
K(3)-C(44)	3.274(8)	C(06D)-K(3)-C(44)	73.3(2)
K(3)-C(07C)	3.306(11)	C(42)-K(3)-C(07C)	116.8(2)
K(3)-C(07D)	3.336(11)	C(43)-K(3)-C(07C)	125.4(2)
K(4)-C(43)	3.060(8)	C(41)-K(3)-C(07C)	90.8(2)
K(4)-C(42)	3.097(8)	C(46)-K(3)-C(07C)	74.9(2)
K(4)-C(44)	3.137(8)	C(45)-K(3)-C(07C)	82.9(2)
K(4)-C(45)	3.173(7)	C(06C)-K(3)-C(07C)	118.0(3)
K(4)-C(08D)	3.178(19)	C(07E)-K(3)-C(07C)	40.99(18)
K(4)-C(46)	3.209(8)	C(712)-K(3)-C(07C)	104.9(3)
K(4)-C(41)	3.220(8)	C(06D)-K(3)-C(07C)	139.1(4)
K(4)-C(08C)	3.238(16)	C(44)-K(3)-C(07C)	107.0(2)
K(4)-C(05C)	3.26(3)	C(42)-K(3)-C(07D)	128.3(3)
K(4)-C(333)	3.247(8)	C(43)-K(3)-C(07D)	124.5(3)
K(4)-C(05D)	3.267(15)	C(41)-K(3)-C(07D)	105.6(3)
K(4)-C(05A)	3.323(14)	C(46)-K(3)-C(07D)	83.6(3)
C(41)-C(46)	1.412(9)	C(45)-K(3)-C(07D)	81.5(2)
C(41)-C(42)	1.424(9)	C(06C)-K(3)-C(07D)	96.0(3)
C(42)-C(43)	1.402(9)	C(07E)-K(3)-C(07D)	23.86(14)
C(43)-C(44)	1.431(10)	C(712)-K(3)-C(07D)	124.8(3)
C(44)-C(45)	1.442(9)	C(06D)-K(3)-C(07D)	115.5(3)
C(45)-C(46)	1.377(9)	C(44)-K(3)-C(07D)	100.1(2)
C(41)-Cu(42)-Si(8)	160.6(2)	C(07C)-K(3)-C(07D)	23.73(13)
C(41)-Cu(42)-Cu(41)	139.9(2)	C(43)-K(4)-C(42)	26.33(18)
Si(8)-Cu(42)-Cu(41)	59.23(7)	C(43)-K(4)-C(44)	26.67(18)
C(44)-Cu(22)-Si(4)	165.6(3)	C(42)-K(4)-C(44)	47.5(2)
C(44)-Cu(22)-Cu(21)	135.0(3)	C(43)-K(4)-C(45)	44.5(2)
Si(4)-Cu(22)-Cu(21)	59.33(7)	C(42)-K(4)-C(45)	51.89(19)
Si(7)-Cu(41)-Si(8)	166.26(11)	C(44)-K(4)-C(45)	26.42(17)
Si(7)-Cu(41)-Cu(42)	133.38(9)	C(43)-K(4)-C(08D)	96.5(3)
Si(8)-Cu(41)-Cu(42)	58.87(6)	C(42)-K(4)-C(08D)	74.2(3)
Cu(21)-Si(3)-Si(33)	106.90(12)	C(44)-K(4)-C(08D)	121.5(3)
Cu(21)-Si(3)-Si(32)	123.14(12)	C(45)-K(4)-C(08D)	119.4(3)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	105.75(15)	C(43)-K(4)-C(46)	52.2(2)
Cu(21)-Si(3)-Si(31)	110.39(13)	C(42)-K(4)-C(46)	44.51(19)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	106.41(14)	C(44)-K(4)-C(46)	46.61(19)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	103.15(14)	C(45)-K(4)-C(46)	24.92(15)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	107.99(14)	C(08D)-K(4)-C(46)	97.2(2)
Si(43)-Si(4)-Cu(22)	83.24(10)	C(43)-K(4)-C(41)	46.26(19)
Si(42)-Si(4)-Cu(22)	125.84(13)	C(42)-K(4)-C(41)	25.97(17)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	104.37(14)	C(44)-K(4)-C(41)	55.71(19)
Si(42)-Si(4)-Si(41)	107.98(14)	C(45)-K(4)-C(41)	44.85(18)
Cu(22)-Si(4)-Si(41)	120.41(13)	C(08D)-K(4)-C(41)	74.6(3)
Si(43)-Si(4)-Cu(21)	145.05(12)	C(46)-K(4)-C(41)	25.37(16)
Si(42)-Si(4)-Cu(21)	94.56(11)	C(43)-K(4)-C(08C)	121.0(3)
Cu(22)-Si(4)-Cu(21)	61.83(6)	C(42)-K(4)-C(08C)	98.4(3)
Si(41)-Si(4)-Cu(21)	93.10(12)	C(44)-K(4)-C(08C)	145.9(3)
Cu(41)-Si(7)-Si(73)	109.41(15)	C(45)-K(4)-C(08C)	137.6(3)
Cu(41)-Si(7)-Si(71)	106.02(13)	C(08D)-K(4)-C(08C)	24.55(15)
Si(73)-Si(7)-Si(71)	105.44(19)	C(46)-K(4)-C(08C)	112.9(3)
Cu(41)-Si(7)-Si(72)	123.07(16)	C(41)-K(4)-C(08C)	94.5(3)
Si(73)-Si(7)-Si(72)	106.52(18)	C(43)-K(4)-C(05C)	149.7(4)
Si(71)-Si(7)-Si(72)	105.06(16)	C(42)-K(4)-C(05C)	142.3(3)
C(311)-Si(31)-C(313)	108.3(5)	C(44)-K(4)-C(05C)	125.8(3)
C(311)-Si(31)-C(312)	106.7(4)	C(45)-K(4)-C(05C)	105.2(4)
C(313)-Si(31)-C(312)	105.8(5)	C(08D)-K(4)-C(05C)	101.5(4)
C(311)-Si(31)-Si(3)	111.4(3)	C(46)-K(4)-C(05C)	101.0(4)
C(313)-Si(31)-Si(3)	110.7(4)	C(41)-K(4)-C(05C)	116.3(3)
C(312)-Si(31)-Si(3)	113.6(4)	C(08C)-K(4)-C(05C)	80.0(4)
C(323)-Si(32)-C(321)	108.1(4)	C(43)-K(4)-C(333)	80.9(2)
C(323)-Si(32)-C(322)	102.9(5)	C(42)-K(4)-C(333)	100.0(2)
C(321)-Si(32)-C(322)	108.4(4)	C(44)-K(4)-C(333)	84.0(2)
C(323)-Si(32)-Si(3)	112.4(3)	C(45)-K(4)-C(333)	109.2(2)
C(321)-Si(32)-Si(3)	110.9(3)	C(08D)-K(4)-C(333)	104.9(3)

C(322)-Si(32)-Si(3)	113.7(3)	C(46)-K(4)-C(333)	130.1(2)
C(333)-Si(33)-C(332)	106.1(4)	C(41)-K(4)-C(333)	125.5(2)
C(333)-Si(33)-C(331)	107.4(5)	C(08C)-K(4)-C(333)	105.0(3)
C(332)-Si(33)-C(331)	108.2(5)	C(05C)-K(4)-C(333)	117.0(3)
C(333)-Si(33)-Si(3)	109.1(3)	C(43)-K(4)-C(05D)	125.5(3)
C(332)-Si(33)-Si(3)	115.8(3)	C(42)-K(4)-C(05D)	124.3(3)
C(331)-Si(33)-Si(3)	109.8(3)	C(44)-K(4)-C(05D)	102.1(4)
C(411)-Si(41)-C(412)	109.8(6)	C(45)-K(4)-C(05D)	81.1(3)
C(411)-Si(41)-C(413)	107.9(5)	C(08D)-K(4)-C(05D)	116.1(5)
C(412)-Si(41)-C(413)	107.6(6)	C(46)-K(4)-C(05D)	80.0(3)
C(411)-Si(41)-Si(4)	112.3(4)	C(41)-K(4)-C(05D)	100.1(3)
C(412)-Si(41)-Si(4)	108.0(4)	C(08C)-K(4)-C(05D)	99.1(4)
C(413)-Si(41)-Si(4)	111.1(4)	C(05C)-K(4)-C(05D)	24.18(15)
C(421)-Si(42)-C(422)	107.7(5)	C(333)-K(4)-C(05D)	125.2(3)
C(421)-Si(42)-C(423)	105.7(5)	C(43)-K(4)-C(05A)	136.6(3)
C(422)-Si(42)-C(423)	107.7(5)	C(42)-K(4)-C(05A)	159.8(3)
C(421)-Si(42)-Si(4)	113.0(3)	C(44)-K(4)-C(05A)	112.8(3)
C(422)-Si(42)-Si(4)	111.5(3)	C(45)-K(4)-C(05A)	109.0(3)
C(423)-Si(42)-Si(4)	110.9(3)	C(08D)-K(4)-C(05A)	125.7(3)
C(433)-Si(43)-C(431)	104.0(4)	C(46)-K(4)-C(05A)	121.6(3)
C(433)-Si(43)-C(432)	108.0(4)	C(41)-K(4)-C(05A)	146.0(3)
C(431)-Si(43)-C(432)	109.8(4)	C(08C)-K(4)-C(05A)	101.3(4)
C(433)-Si(43)-Si(4)	113.6(3)	C(05C)-K(4)-C(05A)	39.8(2)
C(431)-Si(43)-Si(4)	112.9(3)	C(333)-K(4)-C(05A)	79.1(3)
C(432)-Si(43)-Si(4)	108.4(3)	C(05D)-K(4)-C(05A)	48.0(2)
Si(85)-Si(8)-Si(81)	121.3(2)	C(46)-C(41)-C(42)	114.9(7)
Si(85)-Si(8)-Si(84)	108.2(3)	C(46)-C(41)-Cu(42)	123.4(6)
Si(81)-Si(8)-Si(84)	38.7(2)	C(42)-C(41)-Cu(42)	121.6(6)
Si(85)-Si(8)-Si(86)	108.1(3)	C(46)-C(41)-K(3)	78.9(4)
Si(81)-Si(8)-Si(86)	67.5(2)	C(42)-C(41)-K(3)	74.9(4)
Si(84)-Si(8)-Si(86)	106.2(3)	Cu(42)-C(41)-K(3)	116.5(3)
Si(85)-Si(8)-Cu(42)	88.43(18)	C(46)-C(41)-K(4)	76.9(4)
Si(81)-Si(8)-Cu(42)	148.11(16)	C(42)-C(41)-K(4)	72.2(4)
Si(84)-Si(8)-Cu(42)	125.9(2)	Cu(42)-C(41)-K(4)	118.0(3)
Si(86)-Si(8)-Cu(42)	116.9(2)	K(3)-C(41)-K(4)	125.2(2)
Si(85)-Si(8)-Cu(41)	150.31(19)	C(43)-C(42)-C(41)	121.9(7)
Si(81)-Si(8)-Cu(41)	87.92(13)	C(43)-C(42)-K(4)	75.4(5)
Si(84)-Si(8)-Cu(41)	91.34(18)	C(41)-C(42)-K(4)	81.9(4)
Si(86)-Si(8)-Cu(41)	86.58(18)	C(43)-C(42)-K(3)	78.4(4)
Cu(42)-Si(8)-Cu(41)	61.90(6)	C(41)-C(42)-K(3)	78.7(4)
Si(85)-Si(8)-Si(82)	67.5(2)	K(4)-C(42)-K(3)	131.7(3)
Si(81)-Si(8)-Si(82)	105.01(18)	C(42)-C(43)-C(44)	124.8(7)
Si(84)-Si(8)-Si(82)	137.5(2)	C(42)-C(43)-K(4)	78.3(4)
Si(86)-Si(8)-Si(82)	45.1(2)	C(44)-C(43)-K(4)	79.7(5)
Cu(42)-Si(8)-Si(82)	96.57(12)	C(42)-C(43)-K(3)	75.6(4)
Cu(41)-Si(8)-Si(82)	112.59(14)	C(44)-C(43)-K(3)	82.9(5)
Si(85)-Si(8)-Si(83)	38.6(2)	K(4)-C(43)-K(3)	131.7(3)
Si(81)-Si(8)-Si(83)	102.67(18)	C(43)-C(44)-C(45)	110.5(7)
Si(84)-Si(8)-Si(83)	74.1(2)	C(43)-C(44)-Cu(22)	121.9(6)
Si(86)-Si(8)-Si(83)	136.2(2)	C(45)-C(44)-Cu(22)	127.6(6)
Cu(42)-Si(8)-Si(83)	93.99(13)	C(43)-C(44)-K(4)	73.7(5)
Cu(41)-Si(8)-Si(83)	136.96(16)	C(45)-C(44)-K(4)	78.2(4)
Si(82)-Si(8)-Si(83)	104.75(18)	Cu(22)-C(44)-K(4)	116.8(3)
C(811)-Si(81)-C(813)	103.9(7)	C(43)-C(44)-K(3)	71.4(4)
C(811)-Si(81)-C(812)	110.1(7)	C(45)-C(44)-K(3)	74.3(4)
C(813)-Si(81)-C(812)	107.0(7)	Cu(22)-C(44)-K(3)	119.2(3)
C(811)-Si(81)-Si(8)	113.6(6)	K(4)-C(44)-K(3)	123.4(3)
C(813)-Si(81)-Si(8)	110.0(5)	C(46)-C(45)-C(44)	125.9(7)
C(812)-Si(81)-Si(8)	111.7(5)	C(46)-C(45)-K(4)	79.0(4)
C(823)-Si(82)-C(822)	107.6(6)	C(44)-C(45)-K(4)	75.4(4)
C(823)-Si(82)-C(821)	109.8(7)	C(46)-C(45)-K(3)	76.9(4)
C(822)-Si(82)-C(821)	106.6(7)	C(44)-C(45)-K(3)	80.0(4)
C(823)-Si(82)-Si(8)	114.3(5)	K(4)-C(45)-K(3)	124.6(2)
C(822)-Si(82)-Si(8)	111.4(5)	C(45)-C(46)-C(41)	122.0(7)
C(821)-Si(82)-Si(8)	106.9(6)	C(45)-C(46)-K(3)	78.2(4)

C(831)–Si(83)–C(832)	108.4(8)	C(41)–C(46)–K(3)	75.3(4)
C(831)–Si(83)–C(833)	106.7(8)	C(45)–C(46)–K(4)	76.1(4)
C(832)–Si(83)–C(833)	107.4(7)	C(41)–C(46)–K(4)	77.8(4)
C(831)–Si(83)–Si(8)	112.4(7)	K(3)–C(46)–K(4)	124.0(2)
C(832)–Si(83)–Si(8)	114.0(5)	Si(33)–C(333)–K(4)	175.3(5)
C(833)–Si(83)–Si(8)	107.5(5)	Si(71)–C(712)–K(3)	178.0(5)
C(841)–Si(84)–C(843)	103.1(10)		

### E.4.8 [K<sub>2</sub>(1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>Hyp<sub>4</sub>)] (12)

**Tabelle 56:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **12**.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
Molmasse	835.58 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	moniklin, I/2a
Metrik	a = 25.6717(7) Å, α = 90° b = 12.5302(4) Å, β = 94.5470(10)° c = 27.8164(12) Å, γ = 90°
Zellvolumen	8919.6(5) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.179 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.278 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3368
Messbereich	2.29 < θ < 28.18° -34 ≤ h ≤ 33, -16 ≤ k ≤ 16, -36 ≤ l ≤ 36
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	100040 / 10936 [R(int) = 0.1142]
Vollständigkeit bis θ = 28.18°	99.6 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	10936 / 0 / 391
GOF	0.976
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0793
(alle Daten)	R1 = 0.0926, wR2 = 0.0897
max./min. Differenzelektronendichte	0.756, -0.511 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 57:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung **12**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K(1)	3478(1)	1875(1)	527(1)	48(1)
Cu(1)	1907(1)	707(1)	869(1)	29(1)
Cu(2)	1075(1)	810(1)	1225(1)	26(1)
Si(1)	1698(1)	-578(1)	1438(1)	24(1)
Si(11)	2381(1)	-139(1)	2018(1)	40(1)
C(113)	2287(1)	1283(3)	2185(1)	47(1)
C(112)	3038(2)	-293(4)	1787(2)	84(2)
C(111)	2399(2)	-882(3)	2614(2)	69(1)
Si(12)	1027(1)	-1182(1)	1899(1)	33(1)

C(121)	420(1)	-1500(3)	1503(1)	50(1)
C(123)	1218(2)	-2452(3)	2228(1)	58(1)
C(122)	879(1)	-161(3)	2365(1)	46(1)
Si(13)	1864(1)	-1937(1)	886(1)	31(1)
C(131)	2566(1)	-1963(3)	747(1)	44(1)
C(133)	1682(2)	-3327(3)	1063(2)	60(1)
C(132)	1458(1)	-1630(3)	308(1)	52(1)
Si(2)	421(1)	2060(1)	1145(1)	24(1)
Si(21)	687(1)	3549(1)	1613(1)	34(1)
C(211)	337(1)	4830(3)	1450(1)	51(1)
C(213)	1403(1)	3810(3)	1572(2)	59(1)
C(212)	591(2)	3288(3)	2266(1)	62(1)
Si(22)	324(1)	2707(1)	355(1)	30(1)
C(221)	-272(1)	3544(3)	188(1)	45(1)
C(222)	902(1)	3566(3)	232(1)	44(1)
C(223)	311(2)	1558(3)	-84(1)	51(1)
Si(23)	-421(1)	1601(1)	1349(1)	26(1)
C(231)	-749(1)	632(3)	904(1)	44(1)
C(232)	-406(1)	910(3)	1948(1)	39(1)
C(233)	-869(1)	2779(3)	1372(1)	44(1)
C(011)	2500	943(3)	0	25(1)
C(012)	2266(1)	1454(2)	388(1)	27(1)
C(013)	2285(1)	2580(2)	372(1)	30(1)
C(014)	2500	3137(3)	0	35(1)
C(023)	3867(2)	4176(3)	1091(1)	49(1)
C(021)	3144(2)	3422(3)	1470(1)	56(1)
C(024)	4175(2)	3346(3)	1278(1)	54(1)
C(022)	3336(2)	4231(3)	1182(2)	58(1)
C(026)	3465(2)	2625(4)	1649(1)	63(1)
C(025)	3979(2)	2561(3)	1547(1)	59(1)
C(027)	3002(2)	5114(4)	1000(2)	92(2)

Tabelle 58: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 12.

Cu(1)-C(012)	1.927(3)	Si(11)-Si(1)-Cu(2)	116.43(4)
Cu(1)-Si(1)	2.3506(8)	Si(12)-Si(1)-Cu(2)	82.25(3)
Cu(1)-Cu(2)	2.4291(5)	Si(13)-Si(1)-Cu(2)	120.84(4)
Cu(2)-Si(2)	2.2940(8)	C(112)-Si(11)-C(113)	108.96(18)
Cu(2)-Si(1)	2.4062(8)	C(112)-Si(11)-C(111)	106.9(2)
Si(1)-Si(11)	2.3513(12)	C(113)-Si(11)-C(111)	104.25(18)
Si(1)-Si(12)	2.3533(11)	C(112)-Si(11)-Si(1)	112.62(15)
Si(1)-Si(13)	2.3540(11)	C(113)-Si(11)-Si(1)	106.89(12)
Si(11)-C(112)	1.861(4)	C(111)-Si(11)-Si(1)	116.71(13)
Si(11)-C(113)	1.862(3)	C(121)-Si(12)-C(122)	110.22(16)
Si(11)-C(111)	1.899(4)	C(121)-Si(12)-C(123)	106.19(18)
Si(12)-C(121)	1.880(4)	C(122)-Si(12)-C(123)	107.38(17)
Si(12)-C(122)	1.881(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110.97(12)
Si(12)-C(123)	1.881(3)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110.65(12)
Si(13)-C(131)	1.876(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111.28(12)
Si(13)-C(133)	1.879(4)	C(131)-Si(13)-C(133)	107.50(17)
Si(13)-C(132)	1.885(3)	C(131)-Si(13)-C(132)	107.58(16)
Si(2)-Si(22)	2.3356(11)	C(133)-Si(13)-Si(1)	115.99(12)
Si(2)-Si(21)	2.3465(12)	C(132)-Si(13)-Si(1)	107.10(12)
Si(2)-Si(23)	2.3490(11)	Cu(2)-Si(2)-Si(22)	110.56(4)
Si(21)-C(211)	1.877(3)	Cu(2)-Si(2)-Si(21)	108.05(4)
Si(21)-C(213)	1.880(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	104.48(4)
Si(21)-C(212)	1.880(4)	Cu(2)-Si(2)-Si(23)	119.34(4)
Si(22)-C(221)	1.883(3)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	106.36(4)
Si(22)-C(222)	1.887(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	107.03(4)
Si(22)-C(223)	1.888(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	106.78(17)
Si(23)-C(232)	1.873(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	106.58(17)
Si(23)-C(233)	1.875(3)	C(213)-Si(21)-C(212)	107.00(19)
Si(23)-C(231)	1.885(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	115.65(12)
C(011)-C(012)	1.427(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110.34(13)



C(011)-C(012)#1	1.427(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110.06(12)
C(012)-C(013)	1.413(4)	C(221)-Si(22)-C(222)	105.80(15)
C(013)-C(014)	1.396(3)	C(221)-Si(22)-C(223)	107.00(16)
C(014)-C(013)#1	1.396(3)	C(222)-Si(22)-C(223)	106.88(16)
C(023)-C(024)	1.384(5)	C(221)-Si(22)-Si(2)	116.75(11)
C(023)-C(022)	1.407(5)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110.09(11)
C(021)-C(026)	1.363(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109.82(11)
C(021)-C(022)	1.407(5)	C(232)-Si(23)-C(233)	107.66(14)
C(024)-C(025)	1.356(5)	C(232)-Si(23)-C(231)	105.23(15)
C(022)-C(027)	1.465(5)	C(233)-Si(23)-C(231)	106.63(16)
C(026)-C(025)	1.373(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111.92(11)
		C(233)-Si(23)-Si(2)	113.20(11)
		C(231)-Si(23)-Si(2)	111.72(11)
C(012)-Cu(1)-Si(1)	161.48(9)	C(012)-C(011)-C(012)#1	126.6(4)
C(012)-Cu(1)-Cu(2)	137.92(9)	C(013)-C(012)-C(011)	114.0(3)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	60.43(2)	C(013)-C(012)-Cu(1)	121.8(2)
Si(2)-Cu(2)-Si(1)	170.06(3)	C(011)-C(012)-Cu(1)	124.0(2)
Si(2)-Cu(2)-Cu(1)	131.13(3)	C(014)-C(013)-C(012)	122.6(3)
Si(1)-Cu(2)-Cu(1)	58.17(2)	C(013)#1-C(014)-C(013)	120.1(4)
Cu(1)-Si(1)-Si(11)	96.01(4)	C(024)-C(023)-C(022)	120.2(4)
Cu(1)-Si(1)-Si(12)	143.47(4)	C(026)-C(021)-C(022)	120.4(4)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	103.90(5)	C(025)-C(024)-C(023)	121.7(4)
Cu(1)-Si(1)-Si(13)	89.59(3)	C(021)-C(022)-C(023)	117.1(4)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	116.99(5)	C(021)-C(022)-C(027)	121.3(4)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	107.48(4)	C(023)-C(022)-C(027)	121.6(4)
Cu(1)-Si(1)-Cu(2)	61.40(2)	C(021)-C(026)-C(025)	122.0(4)
C(133)-Si(13)-C(132)	106.32(18)	C(024)-C(025)-C(026)	118.5(4)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111.91(11)		

### E.4.9 [(CuI)(1,2-HypC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (13)

**Tabelle 59:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **13**.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>85</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>
Molmasse	1200.15 g/mol
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	moniklin, C2/c
Metrik	a = 38.725(3) Å, α = 90° b = 13.4314(6) Å, β = 113.308(4)° c = 24.538(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen	11721.0(16) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1.360 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	8.275 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4960
Kristallgröße	0.60 x 0.48 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.48 < θ < 72.97° -48 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	11718 / 11718 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis θ = 72.97°	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>2</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	11718 / 201 / 560
GOF	1.106
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1535

(alle Daten)  $R1 = 0.0614$ ,  $wR2 = 0.1568$   
 max/min. Differenzelektronendichte  $1.518, -2.282 \text{ eÅ}^{-3}$

**Tabelle 60:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **13**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
I(1)	4324(1)	4094(1)	3896(1)	22(1)
Cu(1)	4176(1)	5895(1)	3824(1)	18(1)
Cu(2)	3752(1)	4499(1)	4061(1)	18(1)
Cu(3)	3857(1)	7107(1)	4153(1)	13(1)
Cu(4)	3457(1)	5815(1)	4360(1)	12(1)
Si(1)	4205(1)	7572(1)	3579(1)	16(1)
Si(2)	4867(1)	7717(1)	3986(1)	25(1)
C(21)	5026(2)	8268(5)	3417(3)	49(2)
C(22)	5089(2)	6463(5)	4207(3)	42(1)
C(23)	5052(2)	8514(4)	4665(2)	35(1)
Si(3)	3945(1)	9191(1)	3526(1)	23(1)
C(31)	4236(2)	10098(4)	3307(3)	40(1)
C(32)	3936(2)	9646(4)	4241(2)	31(1)
C(33)	3449(2)	9245(4)	2950(2)	36(1)
Si(4)	4029(1)	7087(1)	2578(1)	35(1)
C(41)	4050(2)	8135(5)	2087(2)	53(2)
C(42)	4355(2)	6084(5)	2519(3)	54(2)
C(43)	3536(2)	6602(6)	2276(3)	59(2)
Si(5)	3167(1)	4204(1)	4094(1)	15(1)
Si(6)	2595(1)	4974(1)	3940(1)	19(1)
C(61)	2630(3)	5865(5)	4554(5)	26(2)
C(62)	2238(2)	4018(6)	3935(4)	32(2)
C(63)	2424(2)	5652(5)	3207(3)	27(1)
Si(7)	3043(1)	3338(1)	3192(1)	21(1)
C(71)	3085(3)	4177(7)	2629(3)	36(2)
C(72)	3377(2)	2266(5)	3287(3)	33(2)
C(73)	2555(2)	2803(6)	2879(3)	38(2)
Si(8)	3283(1)	2929(1)	4820(1)	25(1)
C(81)	3779(2)	2529(6)	5089(4)	40(2)
C(82)	3184(2)	3388(6)	5475(3)	40(2)
C(83)	2966(3)	1834(6)	4516(3)	41(2)
Si(6A)	2754(2)	4665(5)	4573(2)	24(1)
C(61A)	2643(13)	6032(14)	4500(20)	33(5)
C(62A)	2287(5)	4030(20)	4183(12)	35(5)
C(63A)	2972(6)	4241(17)	5368(7)	33(4)
Si(7A)	2752(2)	4313(5)	3049(3)	30(1)
C(71A)	3028(9)	4410(30)	2590(13)	35(5)
C(72A)	2456(7)	5478(15)	2862(12)	44(4)
C(73A)	2443(7)	3190(15)	2818(12)	36(4)
Si(8A)	3342(2)	2609(5)	4270(4)	49(2)
C(81A)	3787(7)	2430(30)	4942(12)	43(5)
C(82A)	3450(9)	2040(20)	3635(12)	57(5)
C(83A)	2971(8)	1760(20)	4317(15)	50(5)
Si(9)	3894(1)	7511(1)	5781(1)	12(1)
Si(10)	4303(1)	6160(1)	5908(1)	16(1)
C(101)	4043(2)	4963(4)	5862(2)	29(1)
C(102)	4526(1)	6137(4)	5357(2)	24(1)
C(103)	4698(1)	6245(4)	6664(2)	28(1)
Si(11)	4277(1)	8929(1)	6105(1)	24(1)
C(111)	4664(2)	8902(5)	5833(3)	46(2)
C(112)	3995(2)	10089(4)	5835(2)	38(1)
C(113)	4503(2)	8983(4)	6938(2)	43(2)
Si(12)	3599(1)	7340(1)	6453(1)	30(1)
C(121)	3467(2)	8574(7)	6671(3)	63(2)
C(122)	3919(2)	6732(6)	7156(2)	42(2)
C(123)	3157(2)	6590(7)	6112(3)	63(3)
C(1)	3454(1)	7293(3)	4459(2)	11(1)

C(2)	3509(1)	7766(3)	5011(2)	11(1)
C(3)	3255(1)	8520(3)	5008(2)	18(1)
C(4)	2962(1)	8831(4)	4493(2)	24(1)
C(5)	2908(1)	8391(4)	3959(2)	21(1)
C(6)	3145(1)	7634(3)	3946(2)	13(1)

**Tabelle 61:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **13**.

I(1)–Cu(2)	2.4657(7)	C(32)–Si(3)–C(33)	107.5(3)
I(1)–Cu(1)	2.4757(7)	C(31)–Si(3)–C(33)	108.0(3)
Cu(1)–Si(1)	2.3450(13)	C(32)–Si(3)–Si(1)	114.34(17)
Cu(1)–Cu(3)	2.3719(8)	C(31)–Si(3)–Si(1)	108.6(2)
Cu(1)–Cu(2)	2.7043(9)	C(33)–Si(3)–Si(1)	111.16(19)
Cu(2)–Si(5)	2.3322(13)	C(43)–Si(4)–C(41)	107.8(3)
Cu(2)–Cu(4)	2.3738(8)	C(43)–Si(4)–C(42)	109.2(4)
Cu(3)–C(1)	1.995(4)	C(41)–Si(4)–C(42)	106.5(3)
Cu(3)–Si(1)	2.3850(12)	C(43)–Si(4)–Si(1)	109.7(2)
Cu(3)–Cu(4)	2.5094(8)	C(41)–Si(4)–Si(1)	113.1(2)
Cu(4)–C(1)	2.000(4)	C(42)–Si(4)–Si(1)	110.4(2)
Cu(4)–Si(5)	2.4065(12)	Si(8A)–Si(5)–Cu(2)	86.9(2)
Si(1)–Si(2)	2.3610(17)	Si(8A)–Si(5)–Si(6)	130.6(2)
Si(1)–Si(4)	2.3667(16)	Cu(2)–Si(5)–Si(6)	142.24(7)
Si(1)–Si(3)	2.3787(17)	Si(8A)–Si(5)–Si(7)	69.2(2)
Si(2)–C(23)	1.868(5)	Cu(2)–Si(5)–Si(7)	83.80(6)
Si(2)–C(22)	1.872(6)	Si(6)–Si(5)–Si(7)	103.70(7)
Si(2)–C(21)	1.888(6)	Si(8A)–Si(5)–Si(8)	38.2(3)
Si(3)–C(32)	1.869(5)	Cu(2)–Si(5)–Si(8)	104.44(7)
Si(3)–C(31)	1.879(6)	Si(6)–Si(5)–Si(8)	109.04(7)
Si(3)–C(33)	1.881(6)	Si(7)–Si(5)–Si(8)	104.73(7)
Si(4)–C(43)	1.869(7)	Si(8A)–Si(5)–Cu(4)	137.39(19)
Si(4)–C(41)	1.875(6)	Cu(2)–Si(5)–Cu(4)	60.10(3)
Si(4)–C(42)	1.892(8)	Si(6)–Si(5)–Cu(4)	87.46(6)
Si(5)–Si(8A)	2.236(7)	Si(7)–Si(5)–Cu(4)	126.44(6)
Si(5)–Si(6)	2.3349(19)	Si(8)–Si(5)–Cu(4)	120.89(6)
Si(5)–Si(7)	2.3751(18)	Si(8A)–Si(5)–Si(6A)	111.1(3)
Si(5)–Si(8)	2.3811(19)	Cu(2)–Si(5)–Si(6A)	144.47(15)
Si(5)–Si(6A)	2.410(6)	Si(6)–Si(5)–Si(6A)	36.48(14)
Si(5)–Si(7A)	2.431(6)	Si(7)–Si(5)–Si(6A)	130.70(15)
Si(6)–C(62)	1.885(6)	Si(8)–Si(5)–Si(6A)	77.58(15)
Si(6)–C(61)	1.886(9)	Cu(4)–Si(5)–Si(6A)	87.95(15)
Si(6)–C(63)	1.887(6)	Si(8A)–Si(5)–Si(7A)	106.5(3)
Si(7)–C(71)	1.838(7)	Cu(2)–Si(5)–Si(7A)	101.49(15)
Si(7)–C(73)	1.880(7)	Si(6)–Si(5)–Si(7A)	67.29(16)
Si(7)–C(72)	1.888(7)	Si(7)–Si(5)–Si(7A)	40.67(17)
Si(8)–C(81)	1.846(8)	Si(8)–Si(5)–Si(7A)	133.02(17)
Si(8)–C(83)	1.873(6)	Cu(4)–Si(5)–Si(7A)	105.95(16)
Si(8)–C(82)	1.898(7)	Si(6A)–Si(5)–Si(7A)	102.1(2)
Si(6A)–C(61A)	1.878(18)	C(62)–Si(6)–C(61)	104.9(3)
Si(6A)–C(62A)	1.881(16)	C(62)–Si(6)–C(63)	110.0(3)
Si(6A)–C(63A)	1.881(15)	C(61)–Si(6)–C(63)	110.0(4)
Si(7A)–C(71A)	1.838(16)	C(62)–Si(6)–Si(5)	110.2(2)
Si(7A)–C(73A)	1.869(15)	C(61)–Si(6)–Si(5)	112.9(3)
Si(7A)–C(72A)	1.886(16)	C(63)–Si(6)–Si(5)	108.7(2)
Si(8A)–C(81A)	1.871(16)	C(71)–Si(7)–C(73)	107.5(4)
Si(8A)–C(83A)	1.876(16)	C(71)–Si(7)–C(72)	107.5(4)
Si(8A)–C(82A)	1.926(17)	C(73)–Si(7)–C(72)	106.8(3)
Si(9)–C(2)	1.919(4)	C(71)–Si(7)–Si(5)	110.8(3)
Si(9)–Si(10)	2.3458(15)	C(73)–Si(7)–Si(5)	111.6(2)
Si(9)–Si(11)	2.3509(16)	C(72)–Si(7)–Si(5)	112.5(2)
Si(9)–Si(12)	2.3603(16)	C(81)–Si(8)–C(83)	109.8(4)
Si(10)–C(102)	1.872(5)	C(81)–Si(8)–C(82)	108.8(4)
Si(10)–C(101)	1.877(5)	C(83)–Si(8)–C(82)	105.7(4)
Si(10)–C(103)	1.883(5)	C(81)–Si(8)–Si(5)	109.8(3)
Si(11)–C(112)	1.867(5)	C(83)–Si(8)–Si(5)	111.5(3)

Si(11)-C(111)	1.868(7)	C(82)-Si(8)-Si(5)	111.0(3)
Si(11)-C(113)	1.881(6)	C(61A)-Si(6A)-C(62A)	104.8(14)
Si(12)-C(122)	1.868(5)	C(61A)-Si(6A)-C(63A)	112.4(16)
Si(12)-C(121)	1.873(8)	C(62A)-Si(6A)-C(63A)	109.7(11)
Si(12)-C(123)	1.873(7)	C(61A)-Si(6A)-Si(5)	112.4(13)
C(1)-C(6)	1.425(5)	C(62A)-Si(6A)-Si(5)	109.0(9)
C(1)-C(2)	1.436(5)	C(63A)-Si(6A)-Si(5)	108.5(8)
C(2)-C(3)	1.410(6)	C(71A)-Si(7A)-C(73A)	109.3(13)
C(3)-C(4)	1.386(6)	C(71A)-Si(7A)-C(72A)	103.5(12)
C(4)-C(5)	1.378(7)	C(73A)-Si(7A)-C(72A)	110.0(11)
C(5)-C(6)	1.379(6)	C(71A)-Si(7A)-Si(5)	110.4(11)
		C(73A)-Si(7A)-Si(5)	110.4(9)
Cu(2)-I(1)-Cu(1)	66.36(2)	C(72A)-Si(7A)-Si(5)	113.0(9)
Si(1)-Cu(1)-Cu(3)	60.74(3)	C(81A)-Si(8A)-C(83A)	109.2(14)
Si(1)-Cu(1)-I(1)	157.49(4)	C(81A)-Si(8A)-C(82A)	104.0(13)
Cu(3)-Cu(1)-I(1)	141.58(3)	C(83A)-Si(8A)-C(82A)	102.8(13)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	144.63(4)	C(81A)-Si(8A)-Si(5)	113.3(12)
Cu(3)-Cu(1)-Cu(2)	87.69(3)	C(83A)-Si(8A)-Si(5)	114.6(11)
I(1)-Cu(1)-Cu(2)	56.64(2)	C(82A)-Si(8A)-Si(5)	111.8(10)
Si(5)-Cu(2)-Cu(4)	61.50(3)	C(2)-Si(9)-Si(10)	119.36(13)
Si(5)-Cu(2)-I(1)	156.42(4)	C(2)-Si(9)-Si(11)	109.19(13)
Cu(4)-Cu(2)-I(1)	142.08(3)	Si(10)-Si(9)-Si(11)	106.24(6)
Si(5)-Cu(2)-Cu(1)	143.76(4)	C(2)-Si(9)-Si(12)	107.58(13)
Cu(4)-Cu(2)-Cu(1)	87.60(3)	Si(10)-Si(9)-Si(12)	108.67(6)
I(1)-Cu(2)-Cu(1)	57.00(2)	Si(11)-Si(9)-Si(12)	104.90(6)
C(1)-Cu(3)-Cu(1)	143.51(12)	C(102)-Si(10)-C(101)	109.4(2)
C(1)-Cu(3)-Si(1)	153.81(12)	C(102)-Si(10)-C(103)	106.6(2)
Cu(1)-Cu(3)-Si(1)	59.07(3)	C(101)-Si(10)-C(103)	108.5(2)
C(1)-Cu(3)-Cu(4)	51.18(12)	C(102)-Si(10)-Si(9)	113.38(16)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(4)	92.35(3)	C(101)-Si(10)-Si(9)	109.63(17)
Si(1)-Cu(3)-Cu(4)	147.04(4)	C(103)-Si(10)-Si(9)	109.07(17)
C(1)-Cu(4)-Cu(2)	143.34(12)	C(112)-Si(11)-C(111)	109.3(3)
C(1)-Cu(4)-Si(5)	154.34(12)	C(112)-Si(11)-C(113)	108.0(3)
Cu(2)-Cu(4)-Si(5)	58.40(3)	C(111)-Si(11)-C(113)	107.2(3)
C(1)-Cu(4)-Cu(3)	50.99(11)	C(112)-Si(11)-Si(9)	110.76(19)
Cu(2)-Cu(4)-Cu(3)	92.36(3)	C(111)-Si(11)-Si(9)	110.6(2)
Si(5)-Cu(4)-Cu(3)	145.70(4)	C(113)-Si(11)-Si(9)	111.0(2)
Cu(1)-Si(1)-Si(2)	97.17(6)	C(122)-Si(12)-C(121)	106.2(3)
Cu(1)-Si(1)-Si(4)	88.75(6)	C(122)-Si(12)-C(123)	109.4(3)
Si(2)-Si(1)-Si(4)	106.30(7)	C(121)-Si(12)-C(123)	107.5(4)
Cu(1)-Si(1)-Si(3)	146.11(6)	C(122)-Si(12)-Si(9)	111.11(19)
Si(2)-Si(1)-Si(3)	108.23(6)	C(121)-Si(12)-Si(9)	112.1(3)
Si(4)-Si(1)-Si(3)	104.64(7)	C(123)-Si(12)-Si(9)	110.4(2)
Cu(1)-Si(1)-Cu(3)	60.19(3)	C(6)-C(1)-C(2)	116.7(4)
Si(2)-Si(1)-Cu(3)	122.98(6)	C(6)-C(1)-Cu(3)	102.5(3)
Si(4)-Si(1)-Cu(3)	122.87(6)	C(2)-C(1)-Cu(3)	124.4(3)
Si(3)-Si(1)-Cu(3)	86.84(5)	C(6)-C(1)-Cu(4)	104.8(3)
C(23)-Si(2)-C(22)	106.6(3)	C(2)-C(1)-Cu(4)	123.2(3)
C(23)-Si(2)-C(21)	108.3(3)	Cu(3)-C(1)-Cu(4)	77.84(14)
C(22)-Si(2)-C(21)	108.6(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.1(3)
C(23)-Si(2)-Si(1)	113.22(19)	C(3)-C(2)-Si(9)	113.8(3)
C(22)-Si(2)-Si(1)	110.24(19)	C(1)-C(2)-Si(9)	128.1(3)
C(21)-Si(2)-Si(1)	109.8(2)	C(4)-C(3)-C(2)	122.7(4)
C(32)-Si(3)-C(31)	107.0(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.9(4)
		C(4)-C(5)-C(6)	119.1(4)
		C(5)-C(6)-C(1)	123.5(4)

E.4.10 [(CuI)(1,4-HypC<sub>6</sub>Me<sub>4</sub>Cu)(CuHyp)<sub>2</sub>] (14)

Tabelle 62: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 14.

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>93</sub> Cu <sub>4</sub> ISi <sub>12</sub>
Molmasse	1256.25 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 14.7823(10) Å, $\alpha$ = 76.541(2)° b = 14.8266(10) Å, $\beta$ = 69.098 (2)° c = 17.4891 (11) Å, $\gamma$ = 65.501(2)°
Zellvolumen	3242.2(4) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.287 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.014 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1304
Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.30 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.29 < $\theta$ < 27.84° -19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	63327 / 15354 [R(int) = 0.0694]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.84^\circ$	99.6 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	15354 / 0 / 518
GOF	1.074
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1015
(alle Daten)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1113
max./min. Differenzelektronendichte	1.692, -1.655 eÅ <sup>-3</sup>

Tabelle 63: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung 14.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
I(1)	-28(1)	4657(1)	1266(1)	71(1)
Cu(1)	1641(1)	1472(1)	2263(1)	33(1)
Cu(2)	2591(1)	2475(1)	2337(1)	32(1)
Cu(4)	409(1)	2874(1)	1752(1)	44(1)
Cu(3)	1461(1)	3967(1)	1826(1)	45(1)
Si(1)	174(1)	1344(1)	2130(1)	31(1)
Si(11)	-1224(1)	1624(1)	3343(1)	39(1)
Si(12)	-524(1)	1814(1)	1003(1)	41(1)
Si(13)	1176(1)	-388(1)	2109(1)	51(1)
C(111)	-2235(3)	1193(3)	3312(3)	64(1)
C(112)	-768(4)	950(4)	4265(3)	81(1)
C(113)	-1854(4)	2972(3)	3483(3)	78(1)
C(121)	469(3)	1965(4)	25(2)	74(1)
C(123)	-994(3)	873(4)	890(3)	68(1)

C(122)	-1685(3)	3008(3)	1147(3)	62(1)
C(131)	1920(3)	-940(3)	2877(3)	67(1)
C(132)	262(3)	-1073(3)	2370(4)	86(2)
C(133)	2124(3)	-652(4)	1059(3)	84(2)
Si(2)	2753(1)	3988(1)	2303(1)	31(1)
Si(21)	2810(1)	5290(1)	1225(1)	43(1)
Si(22)	4506(1)	3062(1)	2305(1)	42(1)
Si(23)	1802(1)	4657(1)	3565(1)	58(1)
C(221)	4684(3)	1906(3)	3038(3)	57(1)
C(211)	3213(3)	4809(3)	211(2)	64(1)
C(222)	4980(3)	3863(3)	2632(3)	63(1)
C(212)	1520(3)	6348(3)	1352(3)	64(1)
C(231)	2178(3)	3749(4)	4428(2)	76(1)
C(223)	5366(3)	2698(4)	1253(3)	77(1)
C(213)	3769(4)	5835(4)	1195(3)	87(2)
C(232)	409(4)	4947(6)	3733(3)	153(4)
C(233)	1979(7)	5829(5)	3601(4)	161(4)
Si(3)	5745(1)	-2063(1)	2907(1)	24(1)
Si(33)	6160(1)	-2982(1)	1784(1)	33(1)
Si(31)	7144(1)	-1768(1)	3009(1)	39(1)
Si(32)	5305(1)	-3212(1)	4039(1)	43(1)
C(331)	7312(2)	-2907(3)	897(2)	45(1)
C(332)	4964(3)	-2530(3)	1437(2)	53(1)
C(321)	4942(3)	-2942(3)	5130(2)	63(1)
C(333)	6505(3)	-4360(3)	2058(2)	54(1)
C(322)	6529(4)	-4353(3)	3967(3)	75(1)
C(311)	7454(3)	-775(4)	2213(3)	68(1)
C(312)	6772(4)	-1301(4)	4018(2)	73(1)
C(323)	4224(4)	-3488(4)	3952(3)	76(1)
C(313)	8338(3)	-2905(4)	2911(4)	101(2)
C(101)	3010(2)	996(2)	2483(2)	27(1)
C(104)	4673(2)	-751(2)	2770(2)	24(1)
C(102)	3024(2)	561(2)	3283(2)	27(1)
C(103)	3852(2)	-317(2)	3425(2)	26(1)
C(106)	3891(2)	583(2)	1822(2)	28(1)
C(10B)	3816(3)	-717(2)	4305(2)	43(1)
C(10A)	2124(2)	1029(2)	4010(2)	40(1)
C(105)	4737(2)	-256(2)	1970(2)	26(1)
C(10C)	5710(2)	-556(2)	1250(2)	37(1)
C(10D)	3918(3)	1044(2)	948(2)	41(1)

Tabelle 64: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 14.

I(1)-Cu(3)	2.4610(4)	Cu(1)-Si(1)-Si(12)	131.20(4)
I(1)-Cu(4)	2.4614(5)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	106.23(5)
Cu(1)-C(101)	1.997(3)	C(113)-Si(11)-C(111)	107.8(2)
Cu(1)-Si(1)	2.3491(8)	C(113)-Si(11)-C(112)	107.9(2)
Cu(1)-Cu(4)	2.3652(5)	C(111)-Si(11)-C(112)	108.6(2)
Cu(1)-Cu(2)	2.4802(5)	C(113)-Si(11)-Si(1)	110.45(14)
Cu(2)-C(101)	1.996(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111.10(13)
Cu(2)-Si(2)	2.3370(9)	C(112)-Si(11)-Si(1)	110.90(16)
Cu(2)-Cu(3)	2.3576(5)	C(121)-Si(12)-C(123)	107.5(2)
Cu(4)-Si(1)	2.3443(9)	C(121)-Si(12)-C(122)	109.3(2)
Cu(4)-Cu(3)	2.7197(6)	C(123)-Si(12)-C(122)	105.6(2)
Cu(3)-Si(2)	2.3522(9)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110.75(14)
Si(1)-Si(11)	2.3484(12)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112.41(14)
Si(1)-Si(13)	2.3747(12)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111.00(12)
Si(1)-Si(12)	2.3765(12)	C(131)-Si(13)-C(133)	108.0(2)
Si(11)-C(113)	1.857(4)	C(131)-Si(13)-C(132)	105.2(2)
Si(11)-C(111)	1.874(4)	C(133)-Si(13)-C(132)	109.7(2)
Si(11)-C(112)	1.876(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	115.55(13)
Si(12)-C(121)	1.852(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110.01(16)
Si(12)-C(123)	1.870(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	108.24(13)
Si(12)-C(122)	1.877(4)	Cu(2)-Si(2)-Si(23)	110.39(5)

Si(13)-C(131)	1.865(4)	Cu(2)-Si(2)-Cu(3)	60.37(2)
Si(13)-C(133)	1.880(5)	Si(23)-Si(2)-Cu(3)	103.12(4)
Si(13)-C(132)	1.883(4)	Cu(2)-Si(2)-Si(21)	130.01(4)
Si(2)-Si(23)	2.3419(13)	Si(23)-Si(2)-Si(21)	109.86(5)
Si(2)-Si(21)	2.3700(12)	Cu(3)-Si(2)-Si(21)	82.62(4)
Si(2)-Si(22)	2.3784(12)	Cu(2)-Si(2)-Si(22)	87.76(4)
Si(21)-C(211)	1.867(4)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	108.79(5)
Si(21)-C(212)	1.878(4)	Cu(3)-Si(2)-Si(22)	141.23(4)
Si(21)-C(213)	1.882(4)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	105.94(5)
Si(22)-C(221)	1.870(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	108.74(19)
Si(22)-C(223)	1.875(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	108.1(2)
Si(22)-C(232)	1.877(4)	C(212)-Si(21)-C(213)	106.3(2)
Si(23)-C(222)	1.846(6)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110.20(14)
Si(23)-C(231)	1.853(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	112.15(14)
Si(23)-C(233)	1.879(7)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111.17(15)
Si(3)-C(104)	1.962(3)	C(221)-Si(22)-C(223)	108.0(2)
Si(3)-Si(31)	2.3557(10)	C(221)-Si(22)-C(222)	106.30(18)
Si(3)-Si(32)	2.3818(11)	C(223)-Si(22)-C(222)	108.5(2)
Si(3)-Si(33)	2.4051(11)	C(221)-Si(22)-Si(2)	114.19(12)
Si(33)-C(331)	1.873(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111.20(15)
Si(33)-C(333)	1.875(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	108.48(14)
Si(33)-C(332)	1.880(3)	C(232)-Si(23)-C(231)	107.4(3)
Si(31)-C(313)	1.855(4)	C(232)-Si(23)-C(233)	108.6(4)
Si(31)-C(312)	1.861(4)	C(231)-Si(23)-C(233)	108.4(3)
Si(31)-C(311)	1.862(4)	C(232)-Si(23)-Si(2)	108.73(19)
Si(32)-C(323)	1.867(4)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111.18(15)
Si(32)-C(321)	1.881(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	112.4(2)
Si(32)-C(322)	1.884(4)	C(104)-Si(3)-Si(31)	106.41(8)
C(101)-C(102)	1.401(4)	C(104)-Si(3)-Si(32)	118.58(8)
C(101)-C(106)	1.415(4)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	108.37(4)
C(104)-C(103)	1.379(4)	C(104)-Si(3)-Si(33)	108.78(8)
C(104)-C(105)	1.411(4)	Si(31)-Si(3)-Si(33)	115.04(4)
C(102)-C(103)	1.413(4)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	99.98(4)
C(102)-C(10A)	1.519(4)	C(331)-Si(33)-C(333)	102.55(16)
C(103)-C(10B)	1.505(4)	C(331)-Si(33)-C(332)	110.84(17)
C(106)-C(105)	1.402(4)	C(333)-Si(33)-C(332)	105.99(18)
C(106)-C(10D)	1.516(4)	C(331)-Si(33)-Si(3)	115.15(11)
C(105)-C(10C)	1.513(4)	C(333)-Si(33)-Si(3)	114.53(12)
		C(332)-Si(33)-Si(3)	107.43(11)
Cu(3)-I(1)-Cu(4)	67.081(14)	C(313)-Si(31)-C(312)	108.9(2)
C(101)-Cu(1)-Si(1)	156.93(8)	C(313)-Si(31)-C(311)	108.5(3)
C(101)-Cu(1)-Cu(4)	143.20(8)	C(312)-Si(31)-C(311)	105.9(2)
Si(1)-Cu(1)-Cu(4)	59.64(2)	C(313)-Si(31)-Si(3)	112.29(16)
C(101)-Cu(1)-Cu(2)	51.59(8)	C(312)-Si(31)-Si(3)	109.36(14)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	151.26(3)	C(311)-Si(31)-Si(3)	111.64(13)
Cu(4)-Cu(1)-Cu(2)	92.647(18)	C(323)-Si(32)-C(321)	107.0(2)
C(101)-Cu(2)-Si(2)	155.75(8)	C(323)-Si(32)-C(322)	112.1(2)
C(101)-Cu(2)-Cu(3)	143.65(7)	C(321)-Si(32)-C(322)	101.66(18)
Si(2)-Cu(2)-Cu(3)	60.14(2)	C(323)-Si(32)-Si(3)	109.09(15)
C(101)-Cu(2)-Cu(1)	51.61(7)	C(321)-Si(32)-Si(3)	121.20(14)
Si(2)-Cu(2)-Cu(1)	152.58(3)	C(322)-Si(32)-Si(3)	105.66(15)
Cu(3)-Cu(2)-Cu(1)	93.165(18)	C(102)-C(101)-C(106)	118.1(2)
Si(1)-Cu(4)-Cu(1)	59.84(2)	C(102)-C(101)-Cu(2)	114.51(19)
Si(1)-Cu(4)-I(1)	156.68(3)	C(106)-C(101)-Cu(2)	109.20(19)
Cu(1)-Cu(4)-I(1)	143.43(2)	C(102)-C(101)-Cu(1)	115.73(19)
Si(1)-Cu(4)-Cu(3)	146.19(3)	C(106)-C(101)-Cu(1)	115.30(18)
Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	87.168(17)	Cu(2)-C(101)-Cu(1)	76.79(9)
I(1)-Cu(4)-Cu(3)	56.453(13)	C(103)-C(104)-C(105)	119.5(2)
Si(2)-Cu(3)-Cu(2)	59.50(2)	C(103)-C(104)-Si(3)	122.11(19)
Si(2)-Cu(3)-I(1)	157.15(3)	C(105)-C(104)-Si(3)	118.38(19)
Cu(2)-Cu(3)-I(1)	143.32(2)	C(101)-C(102)-C(103)	121.2(2)
Si(2)-Cu(3)-Cu(4)	145.88(3)	C(101)-C(102)-C(10A)	119.4(2)
Cu(2)-Cu(3)-Cu(4)	87.018(17)	C(103)-C(102)-C(10A)	119.4(2)
I(1)-Cu(3)-Cu(4)	56.466(13)	C(104)-C(103)-C(102)	120.0(2)
Cu(4)-Si(1)-Si(11)	103.22(4)	C(104)-C(103)-C(10B)	122.4(2)

Cu(4)-Si(1)-Cu(1)	60.52(2)	C(102)-C(103)-C(10B)	117.5(2)
Si(11)-Si(1)-Cu(1)	112.49(4)	C(105)-C(106)-C(101)	120.4(2)
Cu(4)-Si(1)-Si(13)	139.59(4)	C(105)-C(106)-C(10D)	119.8(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	109.59(5)	C(101)-C(106)-C(10D)	119.8(2)
Cu(1)-Si(1)-Si(13)	85.06(3)	C(106)-C(105)-C(104)	120.1(2)
Cu(4)-Si(1)-Si(12)	84.77(4)	C(106)-C(105)-C(10C)	116.9(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	107.88(4)	C(104)-C(105)-C(10C)	122.9(2)

### E.4.11 [1,4-Hyp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] (15)

**Tabelle 65:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **15**.

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>124</sub> Si <sub>6</sub>
Molmasse	1198.95 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	moniklin, C2/c
Metrik	a = 27.469(5) Å, α = 90° b = 9.2864(18) Å, β = 100.727(5)° c = 15.574(13) Å, γ = 90°
Zellvolumen	3903.3(13) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.020 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.289 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1320
Messbereich	1.51 < θ < 27.98° -36 ≤ h ≤ 36, -11 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	1454 / 4678 [R(int) = 0.2097]
Vollständigkeit bis θ = 27.98°	99.4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	4678 / 0 / 164
GOF	0.628
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0527
(alle Daten)	R1 = 0.2157, wR2 = 0.0774
max./min. Differenzelektronendichte	0.277, -0.238 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 66:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung **15**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	1056(1)	1564(1)	992(1)	26(1)
Si(11)	1004(1)	2574(1)	2364(1)	32(1)
Si(12)	1753(1)	15(1)	1126(1)	31(1)
Si(13)	1219(1)	3508(1)	97(1)	28(1)
C(21)	285(2)	-686(4)	725(3)	28(1)
C(21A)	563(2)	-1529(4)	1506(3)	50(1)
C(22)	167(2)	1254(4)	-269(3)	29(1)
C(23)	461(1)	634(4)	449(3)	23(1)
C(111)	1639(1)	3052(4)	2954(3)	45(1)



C(112)	627(2)	4275(4)	2184(3)	55(2)
C(113)	714(2)	1343(4)	3086(2)	50(1)
C(121)	1665(2)	-1258(4)	181(3)	58(2)
C(122)	2328(2)	1060(4)	1089(3)	46(1)
C(123)	1886(2)	-1031(4)	2171(3)	54(2)
C(131)	703(2)	4860(4)	-182(2)	38(1)
C(132)	1774(2)	4567(4)	689(3)	41(1)
C(133)	1350(2)	2778(4)	-957(2)	42(1)

Tabelle 67: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 15.

Si(1)-C(23)	1.902(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	115.34(13)
Si(1)-Si(11)	2.3618(17)	C(132)-Si(13)-Si(1)	109.26(14)
Si(1)-Si(12)	2.3718(17)	C(22)#1-C(21)-C(23)	119.3(4)
Si(1)-Si(13)	2.3728(16)	C(22)#1-C(21)-C(21A)	118.1(4)
Si(11)-C(111)	1.867(4)	C(23)-C(21)-C(21A)	122.6(4)
Si(11)-C(113)	1.881(4)	C(21)-C(21A)-H(21A)	109.5
Si(11)-C(112)	1.881(4)	C(21)-C(21A)-H(21B)	109.5
Si(12)-C(122)	1.865(4)	H(21A)-C(21A)-H(21B)	109.5
Si(12)-C(121)	1.868(4)	C(21)-C(21A)-H(21C)	109.5
Si(12)-C(123)	1.873(4)	H(21A)-C(21A)-H(21C)	109.5
Si(13)-C(133)	1.873(4)	H(21B)-C(21A)-H(21C)	109.5
Si(13)-C(131)	1.882(4)	C(23)-C(22)-C(21)#1	125.5(4)
Si(13)-C(132)	1.903(4)	C(23)-C(22)-H(22J)	117.3
C(21)-C(22)#1	1.412(5)	C(21)#1-C(22)-H(22J)	117.3
C(21)-C(23)	1.414(5)	C(22)-C(23)-C(21)	115.2(4)
C(21)-C(21A)	1.527(5)	C(22)-C(23)-Si(1)	119.8(3)
C(21A)-H(21A)	0.9600	C(21)-C(23)-Si(1)	125.0(3)
C(21A)-H(21B)	0.9600	Si(11)-C(111)-H(11A)	109.5
C(21A)-H(21C)	0.9600	Si(11)-C(111)-H(11B)	109.5
C(22)-C(23)	1.378(5)	H(11A)-C(111)-H(11B)	109.5
C(22)-C(21)#1	1.412(5)	Si(11)-C(111)-H(11C)	109.5
C(22)-H(22J)	0.9300	H(11A)-C(111)-H(11C)	109.5
C(111)-H(11A)	0.9600	H(11B)-C(111)-H(11C)	109.5
C(111)-H(11B)	0.9600	Si(11)-C(112)-H(11D)	109.5
C(111)-H(11C)	0.9600	Si(11)-C(112)-H(11E)	109.5
C(112)-H(11D)	0.9600	H(11D)-C(112)-H(11E)	109.5
C(112)-H(11E)	0.9600	Si(11)-C(112)-H(11F)	109.5
C(112)-H(11F)	0.9600	H(11D)-C(112)-H(11F)	109.5
C(113)-H(11G)	0.9600	H(11E)-C(112)-H(11F)	109.5
C(113)-H(11H)	0.9600	Si(11)-C(113)-H(11G)	109.5
C(113)-H(11I)	0.9600	Si(11)-C(113)-H(11H)	109.5
C(121)-H(12A)	0.9600	H(11G)-C(113)-H(11H)	109.5
C(121)-H(12B)	0.9600	Si(11)-C(113)-H(11I)	109.5
C(121)-H(12C)	0.9600	H(11G)-C(113)-H(11I)	109.5
C(122)-H(12D)	0.9600	H(11H)-C(113)-H(11I)	109.5
C(122)-H(12E)	0.9600	Si(12)-C(121)-H(12A)	109.5
C(122)-H(12F)	0.9600	Si(12)-C(121)-H(12B)	109.5
C(123)-H(12G)	0.9600	H(12A)-C(121)-H(12B)	109.5
C(123)-H(12H)	0.9600	Si(12)-C(121)-H(12C)	109.5
C(123)-H(12I)	0.9600	H(12A)-C(121)-H(12C)	109.5
C(131)-H(13A)	0.9600	H(12B)-C(121)-H(12C)	109.5
C(131)-H(13B)	0.9600	Si(12)-C(122)-H(12D)	109.5
C(131)-H(13C)	0.9600	Si(12)-C(122)-H(12E)	109.5
C(132)-H(13D)	0.9600	H(12D)-C(122)-H(12E)	109.5
C(132)-H(13E)	0.9600	Si(12)-C(122)-H(12F)	109.5
C(132)-H(13F)	0.9600	H(12D)-C(122)-H(12F)	109.5
C(133)-H(13G)	0.9600	H(12E)-C(122)-H(12F)	109.5
C(133)-H(13H)	0.9600	Si(12)-C(123)-H(12G)	109.5
C(133)-H(13I)	0.9600	Si(12)-C(123)-H(12H)	109.5
		H(12G)-C(123)-H(12H)	109.5
C(23)-Si(1)-Si(11)	113.01(13)	Si(12)-C(123)-H(12I)	109.5
C(23)-Si(1)-Si(12)	112.07(13)	H(12G)-C(123)-H(12I)	109.5
Si(11)-Si(1)-Si(12)	110.21(7)	H(12H)-C(123)-H(12I)	109.5

C(23)-Si(1)-Si(13)	108.90(13)	Si(13)-C(131)-H(13A)	109.5
Si(11)-Si(1)-Si(13)	106.21(6)	Si(13)-C(131)-H(13B)	109.5
Si(12)-Si(1)-Si(13)	106.02(6)	H(13A)-C(131)-H(13B)	109.5
C(111)-Si(11)-C(113)	108.09(18)	Si(13)-C(131)-H(13C)	109.5
C(111)-Si(11)-C(112)	108.1(2)	H(13A)-C(131)-H(13C)	109.5
C(113)-Si(11)-C(112)	108.48(19)	H(13B)-C(131)-H(13C)	109.5
C(111)-Si(11)-Si(1)	109.33(14)	Si(13)-C(132)-H(13D)	109.5
C(113)-Si(11)-Si(1)	113.81(14)	Si(13)-C(132)-H(13E)	109.5
C(112)-Si(11)-Si(1)	108.84(14)	H(13D)-C(132)-H(13E)	109.5
C(122)-Si(12)-C(121)	106.89(19)	Si(13)-C(132)-H(13F)	109.5
C(122)-Si(12)-C(123)	105.5(2)	H(13D)-C(132)-H(13F)	109.5
C(121)-Si(12)-C(123)	109.4(2)	H(13E)-C(132)-H(13F)	109.5
C(122)-Si(12)-Si(1)	110.88(14)	Si(13)-C(133)-H(13G)	109.5
C(121)-Si(12)-Si(1)	109.35(15)	Si(13)-C(133)-H(13H)	109.5
C(123)-Si(12)-Si(1)	114.53(14)	H(13G)-C(133)-H(13H)	109.5
C(133)-Si(13)-C(131)	107.34(18)	Si(13)-C(133)-H(13I)	109.5
C(133)-Si(13)-C(132)	110.11(17)	H(13G)-C(133)-H(13I)	109.5
C(131)-Si(13)-C(132)	105.53(18)	H(13H)-C(133)-H(13I)	109.5
C(133)-Si(13)-Si(1)	109.15(13)		

#### E. 4.12 [ $(e-(C_5H_9)Cu)(3/2 CuHyp)]_2$ (20)

**Tabelle 68:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **20**.

Summenformel	$C_{37}H_{101}Cu_5Si_{12}$
Molmasse	1200.96 g/mol
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorombisch, $Pca2_1$
Metrik	$a = 27.2842(9)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.8802(6)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 26.1793(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$12771.5(7)$ Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	8, 1.249 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$1.886$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	5088
Kristallgröße	$0.48 \times 0.43 \times 0.37$ mm <sup>3</sup>
Messbereich	$2.28 < \theta < 30.40^\circ$ $-38 \leq h \leq 38, -22 \leq k \leq 25, -37 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	146940 / 37788 [R(int) = 0.0780]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.40^\circ$	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2$
Daten / Restriktionen / Parameter	37788 / 399 / 1499
GOF	0.992
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0493, wR2 = 0.1118$
(alle Daten)	$R1 = 0.1096, wR2 = 0.1374$
max./min. Differenzelektronendichte	$0.640, -0.486$ eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 69:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **20**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	6304(1)	4857(1)	2113(1)	29(1)
Cu(2)	6602(1)	4409(1)	2910(1)	33(1)
Cu(3)	7014(1)	5641(1)	2166(1)	30(1)
Cu(4)	7715(1)	5465(1)	2769(1)	30(1)
Cu(5)	7245(1)	4986(2)	3464(1)	34(1)
Si(1)	6245(1)	6184(1)	1972(1)	27(1)
Si(11)	6250(1)	6559(2)	1106(1)	37(1)
Si(12)	5423(1)	6065(2)	2240(1)	35(1)
Si(13)	6536(1)	7208(1)	2458(1)	37(1)
Si(2)	6350(1)	3547(2)	2260(1)	28(1)
Si(21)	5612(1)	2994(2)	2547(1)	40(1)
Si(22)	6360(1)	3421(2)	1358(2)	37(1)
Si(23)	7012(1)	2806(1)	2557(1)	40(1)
Si(3)	8054(1)	5431(1)	3601(1)	27(1)
Si(31)	8809(1)	5145(2)	3193(2)	37(1)
Si(32)	8018(1)	4647(2)	4335(1)	41(1)
Si(33)	8106(1)	6682(2)	3870(1)	45(1)
C(111)	6846(3)	6283(6)	812(4)	45(2)
C(112)	6178(5)	7599(6)	1035(6)	61(4)
C(113)	5737(3)	6107(7)	719(4)	50(3)
C(121)	5136(4)	5177(6)	1993(7)	61(3)
C(122)	5031(4)	6848(7)	1991(5)	51(3)
C(123)	5393(4)	6055(7)	2954(5)	51(3)
C(131)	6067(4)	7978(6)	2497(5)	63(3)
C(132)	7117(4)	7599(5)	2169(5)	49(2)
C(133)	6675(4)	6940(6)	3132(4)	47(2)
C(211)	5105(4)	3041(7)	2073(5)	52(3)
C(212)	5701(5)	1973(6)	2698(6)	76(4)
C(213)	5398(4)	3486(7)	3149(5)	62(3)
C(221)	6222(5)	2445(7)	1150(6)	65(4)
C(222)	6977(4)	3699(7)	1090(5)	50(3)
C(223)	5894(4)	4035(7)	1063(4)	56(3)
C(231)	7070(5)	1903(6)	2183(6)	77(4)
C(232)	6950(5)	2560(7)	3253(5)	71(3)
C(233)	7613(3)	3312(6)	2492(5)	56(3)
C(311)	9317(5)	5097(11)	3652(7)	74(6)
C(312)	8974(4)	5918(6)	2729(5)	49(3)
C(313)	8791(4)	4236(6)	2845(5)	51(3)
C(321)	8011(5)	3644(7)	4144(6)	74(4)
C(322)	7461(5)	4854(6)	4756(5)	44(3)
C(323)	8581(6)	4754(12)	4758(7)	109(7)
C(331)	7579(5)	6899(6)	4309(5)	68(3)
C(332)	8689(5)	6893(7)	4229(6)	92(5)
C(333)	8086(4)	7350(7)	3300(5)	64(3)
C(101)	7735(3)	5679(5)	2030(4)	30(2)
C(102)	7839(3)	5175(6)	1681(4)	38(2)
C(103)	8081(4)	5279(7)	1173(4)	59(3)
C(104)	8473(6)	4751(10)	1004(6)	93(5)
C(105)	8886(8)	4828(10)	1305(9)	118(8)
C(201)	6592(3)	4565(5)	3672(4)	35(2)
C(202)	6336(4)	5027(5)	3878(6)	44(3)
C(203)	6040(5)	4965(5)	4382(5)	49(4)
C(204)	5546(4)	5296(9)	4352(6)	68(3)
C(205)	5232(5)	5206(9)	4819(7)	79(5)
Cu(6)	11193(1)	-55(1)	5527(1)	30(1)
Cu(7)	10901(1)	-510(1)	4734(1)	34(1)
Cu(8)	10473(1)	693(1)	5491(1)	33(1)
Cu(9)	9775(1)	521(1)	4890(1)	31(1)

Cu(10)	10246(1)	78(2)	4188(1)	36(1)
Si(4)	11169(1)	-1368(1)	5375(1)	28(1)
Si(41)	10531(1)	-2122(1)	5049(1)	44(1)
Si(42)	11128(1)	-1521(2)	6271(1)	37(1)
Si(43)	11911(1)	-1921(2)	5102(1)	39(1)
Si(5)	11236(1)	1258(2)	5676(1)	28(1)
Si(51)	11231(1)	1612(2)	6543(1)	38(1)
Si(52)	10922(1)	2292(1)	5204(1)	37(1)
Si(53)	12057(1)	1149(2)	5406(1)	37(1)
Si(6)	9435(1)	494(1)	4062(1)	29(1)
Si(61)	8693(1)	140(2)	4470(2)	43(1)
Si(62)	9471(1)	-221(2)	3304(1)	47(1)
Si(63)	9334(1)	1752(2)	3811(1)	52(1)
C(411)	10495(4)	-3038(6)	5411(5)	62(3)
C(412)	10617(5)	-2362(8)	4360(5)	74(4)
C(413)	9919(4)	-1658(7)	5116(7)	72(4)
C(421)	11285(5)	-2509(6)	6475(6)	59(3)
C(422)	10496(4)	-1283(7)	6518(5)	59(3)
C(423)	11588(5)	-892(7)	6597(5)	66(3)
C(431)	12400(4)	-1869(7)	5593(7)	66(4)
C(432)	12124(4)	-1445(7)	4506(4)	56(3)
C(433)	11829(4)	-2948(6)	4966(6)	80(4)
C(511)	11304(7)	2644(7)	6627(6)	70(4)
C(512)	10630(4)	1307(7)	6817(4)	51(3)
C(513)	11740(4)	1212(6)	6912(4)	52(3)
C(521)	10339(4)	2663(6)	5492(5)	56(3)
C(522)	10806(4)	2037(6)	4522(4)	53(3)
C(523)	11372(4)	3095(5)	5201(5)	54(3)
C(531)	12438(5)	1952(8)	5640(6)	63(4)
C(532)	12094(3)	1089(7)	4695(4)	51(3)
C(533)	12345(4)	266(7)	5663(6)	58(3)
C(611)	8166(4)	29(12)	3987(6)	72(5)
C(612)	8501(4)	899(7)	4937(5)	57(3)
C(613)	8740(4)	-771(7)	4815(6)	60(3)
C(621)	8964(6)	28(11)	2877(6)	109(8)
C(622)	10025(7)	-36(10)	2916(6)	68(4)
C(623)	9435(5)	-1245(7)	3476(6)	79(4)
C(631)	9810(5)	2015(7)	3340(6)	82(4)
C(632)	8704(5)	1922(8)	3527(6)	89(5)
C(633)	9375(5)	2407(7)	4377(6)	81(4)
C(401)	9733(9)	652(13)	5679(9)	35(6)
C(402)	9641(7)	143(12)	5953(7)	23(4)
C(403)	9238(7)	219(12)	6352(8)	47(5)
C(404)	8793(8)	-267(13)	6289(8)	52(5)
C(405)	8455(7)	-176(11)	6759(7)	46(5)
C(406)	9752(6)	776(10)	5599(7)	16(4)
C(407)	9636(7)	371(13)	5923(7)	38(6)
C(408)	9433(7)	396(11)	6484(7)	47(5)
C(409)	9049(8)	-159(13)	6655(10)	60(6)
C(410)	8580(9)	-76(13)	6303(11)	55(6)
C(301)	10891(3)	-365(6)	3981(4)	41(2)
C(302)	11138(7)	95(10)	3754(7)	45(3)
C(303)	11448(5)	20(7)	3274(6)	53(4)
C(304)	11963(4)	330(10)	3304(6)	78(4)
C(305)	12260(7)	209(14)	2806(9)	111(8)

Tabelle 70: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 20.

Cu(1)-Si(2)	2.377(3)	Si(22)-Si(2)-Cu(2)	139.87(15)
Cu(1)-Cu(2)	2.379(2)	Cu(1)-Si(2)-Cu(2)	59.80(9)
Cu(1)-Cu(3)	2.396(2)	C(211)-Si(21)-C(212)	106.2(6)
Cu(1)-Si(1)	2.407(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	107.8(6)
Cu(2)-C(201)	2.015(10)	C(212)-Si(21)-C(213)	108.3(6)
Cu(2)-Si(2)	2.395(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113.7(4)

Cu(2)-Cu(5)	2.500(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111.2(4)
Cu(3)-C(101)	2.001(8)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109.4(4)
Cu(3)-Si(1)	2.368(2)	C(223)-Si(22)-C(221)	107.1(6)
Cu(3)-Cu(4)	2.4999(15)	C(223)-Si(22)-C(222)	107.5(5)
Cu(4)-C(101)	1.974(9)	C(221)-Si(22)-C(222)	108.5(6)
Cu(4)-Si(3)	2.367(2)	C(223)-Si(22)-Si(2)	110.6(4)
Cu(4)-Cu(5)	2.385(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112.2(5)
Cu(5)-C(201)	2.008(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110.8(4)
Cu(5)-Si(3)	2.375(4)	C(233)-Si(23)-C(232)	106.2(6)
Si(1)-Si(12)	2.359(3)	C(233)-Si(23)-C(231)	107.0(6)
Si(1)-Si(11)	2.365(4)	C(232)-Si(23)-C(231)	108.0(6)
Si(1)-Si(13)	2.368(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111.5(3)
Si(11)-C(111)	1.866(9)	C(232)-Si(23)-Si(2)	112.2(4)
Si(11)-C(112)	1.880(11)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111.7(4)
Si(11)-C(113)	1.906(11)	Si(33)-Si(3)-Cu(4)	105.93(12)
Si(12)-C(123)	1.872(12)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	106.75(15)
Si(12)-C(122)	1.879(10)	Cu(4)-Si(3)-Si(31)	86.05(13)
Si(12)-C(121)	1.885(12)	Si(33)-Si(3)-Cu(5)	114.78(14)
Si(13)-C(133)	1.866(11)	Cu(4)-Si(3)-Cu(5)	60.37(8)
Si(13)-C(131)	1.882(10)	Si(31)-Si(3)-Cu(5)	131.79(15)
Si(13)-C(132)	1.891(9)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	108.73(15)
Si(2)-Si(21)	2.365(4)	Cu(4)-Si(3)-Si(32)	137.86(13)
Si(2)-Si(23)	2.372(4)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	105.80(15)
Si(2)-Si(22)	2.372(5)	Cu(5)-Si(3)-Si(32)	83.47(12)
Si(21)-C(211)	1.860(12)	C(311)-Si(31)-C(313)	107.4(7)
Si(21)-C(212)	1.883(11)	C(311)-Si(31)-C(312)	106.0(7)
Si(21)-C(213)	1.897(13)	C(313)-Si(31)-C(312)	109.2(6)
Si(22)-C(223)	1.851(11)	C(311)-Si(31)-Si(3)	111.7(6)
Si(22)-C(221)	1.868(11)	C(313)-Si(31)-Si(3)	112.6(4)
Si(22)-C(222)	1.891(10)	C(312)-Si(31)-Si(3)	109.7(4)
Si(23)-C(233)	1.880(10)	C(321)-Si(32)-C(323)	105.3(8)
Si(23)-C(232)	1.882(12)	C(321)-Si(32)-C(322)	109.4(5)
Si(23)-C(231)	1.893(12)	C(323)-Si(32)-C(322)	106.6(8)
Si(3)-Si(33)	2.350(4)	C(321)-Si(32)-Si(3)	110.5(5)
Si(3)-Si(31)	2.374(4)	C(323)-Si(32)-Si(3)	112.1(5)
Si(3)-Si(32)	2.381(4)	C(322)-Si(32)-Si(3)	112.5(4)
Si(31)-C(311)	1.838(16)	C(331)-Si(33)-C(332)	107.4(7)
Si(31)-C(313)	1.865(12)	C(331)-Si(33)-C(333)	109.2(6)
Si(31)-C(312)	1.894(11)	C(332)-Si(33)-C(333)	106.7(6)
Si(32)-C(321)	1.862(13)	C(331)-Si(33)-Si(3)	109.5(4)
Si(32)-C(323)	1.901(15)	C(332)-Si(33)-Si(3)	112.9(4)
Si(32)-C(322)	1.913(13)	C(333)-Si(33)-Si(3)	111.0(4)
Si(33)-C(331)	1.880(12)	C(102)-C(101)-Cu(4)	123.7(7)
Si(33)-C(332)	1.887(12)	C(102)-C(101)-Cu(3)	108.2(6)
Si(33)-C(333)	1.913(13)	Cu(4)-C(101)-Cu(3)	77.9(3)
C(101)-C(102)	1.313(13)	C(101)-C(102)-C(103)	128.9(9)
C(102)-C(103)	1.495(14)	C(102)-C(103)-C(104)	120.0(12)
C(103)-C(104)	1.496(15)	C(105)-C(104)-C(103)	110.6(15)
C(104)-C(105)	1.38(2)	C(202)-C(201)-Cu(5)	112.1(8)
C(201)-C(202)	1.208(14)	C(202)-C(201)-Cu(2)	122.9(10)
C(202)-C(203)	1.554(18)	Cu(5)-C(201)-Cu(2)	76.8(3)
C(203)-C(204)	1.473(16)	C(201)-C(202)-C(203)	129.1(10)
C(204)-C(205)	1.499(19)	C(204)-C(203)-C(202)	113.8(12)
Cu(6)-Cu(7)	2.369(2)	C(203)-C(204)-C(205)	115.8(13)
Cu(6)-Cu(8)	2.378(2)	Cu(7)-Cu(6)-Cu(8)	83.12(7)
Cu(6)-Si(5)	2.382(3)	Cu(7)-Cu(6)-Si(5)	119.90(12)
Cu(6)-Si(4)	2.383(3)	Cu(8)-Cu(6)-Si(5)	59.57(9)
Cu(7)-C(301)	1.989(10)	Cu(7)-Cu(6)-Si(4)	60.36(9)
Cu(7)-Si(4)	2.389(3)	Cu(8)-Cu(6)-Si(4)	121.68(11)
Cu(7)-Cu(10)	2.518(3)	Si(5)-Cu(6)-Si(4)	178.68(13)
Cu(8)-Si(5)	2.364(3)	C(301)-Cu(7)-Cu(6)	146.0(3)
Cu(8)-Cu(9)	2.4910(15)	C(301)-Cu(7)-Si(4)	141.6(3)
Cu(9)-Si(6)	2.357(3)	Cu(6)-Cu(7)-Si(4)	60.10(9)
Cu(9)-Cu(10)	2.379(3)	C(301)-Cu(7)-Cu(10)	51.2(3)
Cu(10)-C(301)	2.005(10)	Cu(6)-Cu(7)-Cu(10)	126.41(10)

Cu(10)-Si(6)	2.359(3)	Si(4)-Cu(7)-Cu(10)	152.17(9)
Si(4)-Si(41)	2.362(4)	Si(5)-Cu(8)-Cu(6)	60.29(9)
Si(4)-Si(43)	2.362(3)	Si(5)-Cu(8)-Cu(9)	148.89(9)
Si(4)-Si(42)	2.364(4)	Cu(6)-Cu(8)-Cu(9)	125.99(7)
Si(41)-C(412)	1.867(13)	Si(6)-Cu(9)-Cu(10)	59.73(8)
Si(41)-C(413)	1.873(11)	Si(6)-Cu(9)-Cu(8)	152.19(8)
Si(41)-C(411)	1.894(11)	Cu(10)-Cu(9)-Cu(8)	96.65(6)
Si(42)-C(422)	1.891(10)	C(301)-Cu(10)-Si(6)	155.7(3)
Si(42)-C(423)	1.889(12)	C(301)-Cu(10)-Cu(9)	144.6(3)
Si(42)-C(421)	1.894(11)	Si(6)-Cu(10)-Cu(9)	59.67(9)
Si(43)-C(431)	1.858(15)	C(301)-Cu(10)-Cu(7)	50.6(3)
Si(43)-C(432)	1.869(11)	Si(6)-Cu(10)-Cu(7)	151.26(11)
Si(43)-C(433)	1.883(11)	Cu(9)-Cu(10)-Cu(7)	94.81(8)
Si(5)-Si(51)	2.356(4)	Si(41)-Si(4)-Si(43)	106.42(14)
Si(5)-Si(53)	2.357(3)	Si(41)-Si(4)-Si(42)	104.90(15)
Si(5)-Si(52)	2.384(4)	Si(43)-Si(4)-Si(42)	107.00(14)
Si(51)-C(513)	1.837(11)	Si(41)-Si(4)-Cu(6)	130.03(14)
Si(51)-C(511)	1.868(12)	Si(43)-Si(4)-Cu(6)	116.14(13)
Si(51)-C(512)	1.872(11)	Si(42)-Si(4)-Cu(6)	87.08(13)
Si(52)-C(522)	1.868(12)	Si(41)-Si(4)-Cu(7)	83.52(12)
Si(52)-C(521)	1.882(11)	Si(43)-Si(4)-Cu(7)	108.61(13)
Si(52)-C(523)	1.889(10)	Si(42)-Si(4)-Cu(7)	139.17(14)
Si(53)-C(532)	1.868(11)	Cu(6)-Si(4)-Cu(7)	59.53(8)
Si(53)-C(531)	1.875(11)	C(412)-Si(41)-C(413)	107.7(7)
Si(53)-C(533)	1.886(11)	C(412)-Si(41)-C(411)	106.9(6)
Si(6)-Si(63)	2.361(4)	C(413)-Si(41)-C(411)	106.8(6)
Si(6)-Si(62)	2.361(4)	C(412)-Si(41)-Si(4)	112.8(4)
Si(6)-Si(61)	2.374(4)	C(413)-Si(41)-Si(4)	111.7(4)
Si(61)-C(613)	1.866(12)	C(411)-Si(41)-Si(4)	110.6(4)
Si(61)-C(612)	1.900(12)	C(422)-Si(42)-C(423)	108.4(6)
Si(61)-C(611)	1.925(13)	C(422)-Si(42)-C(421)	108.6(5)
Si(62)-C(621)	1.832(15)	C(423)-Si(42)-C(421)	106.2(6)
Si(62)-C(622)	1.851(17)	C(422)-Si(42)-Si(4)	110.9(4)
Si(62)-C(623)	1.889(14)	C(423)-Si(42)-Si(4)	110.3(4)
Si(63)-C(631)	1.852(13)	C(421)-Si(42)-Si(4)	112.2(5)
Si(63)-C(633)	1.891(14)	C(431)-Si(43)-C(432)	109.4(6)
Si(63)-C(632)	1.897(12)	C(431)-Si(43)-C(433)	105.4(6)
C(401)-C(402)	1.19(2)	C(432)-Si(43)-C(433)	108.9(6)
C(402)-C(403)	1.522(19)	C(431)-Si(43)-Si(4)	112.6(5)
C(403)-C(404)	1.50(2)	C(432)-Si(43)-Si(4)	109.1(4)
C(404)-C(405)	1.54(2)	C(433)-Si(43)-Si(4)	111.4(4)
C(406)-C(407)	1.16(2)	Si(51)-Si(5)-Si(53)	108.45(15)
C(407)-C(408)	1.571(19)	Si(51)-Si(5)-Cu(8)	107.91(14)
C(408)-C(409)	1.51(2)	Si(53)-Si(5)-Cu(8)	137.75(14)
C(409)-C(410)	1.58(2)	Si(51)-Si(5)-Cu(6)	114.99(15)
C(301)-C(302)	1.218(16)	Si(53)-Si(5)-Cu(6)	85.23(12)
C(302)-C(303)	1.521(18)	Cu(8)-Si(5)-Cu(6)	60.14(8)
C(303)-C(304)	1.511(15)	Si(51)-Si(5)-Si(52)	106.80(15)
C(304)-C(305)	1.55(2)	Si(53)-Si(5)-Si(52)	104.47(14)
Si(2)-Cu(1)-Cu(2)	60.49(9)	Cu(8)-Si(5)-Si(52)	84.72(11)
Si(2)-Cu(1)-Cu(3)	121.61(11)	Cu(6)-Si(5)-Si(52)	131.41(15)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(3)	82.53(7)	C(513)-Si(51)-C(511)	104.1(6)
Si(2)-Cu(1)-Si(1)	179.05(15)	C(513)-Si(51)-C(512)	110.3(5)
Cu(2)-Cu(1)-Si(1)	119.30(11)	C(511)-Si(51)-C(512)	109.6(6)
Cu(3)-Cu(1)-Si(1)	59.08(7)	C(513)-Si(51)-Si(5)	113.4(4)
C(201)-Cu(2)-Cu(1)	144.9(3)	C(511)-Si(51)-Si(5)	112.2(5)
C(201)-Cu(2)-Si(2)	142.1(3)	C(512)-Si(51)-Si(5)	107.2(4)
Cu(1)-Cu(2)-Si(2)	59.71(8)	C(522)-Si(52)-C(521)	109.1(6)
C(201)-Cu(2)-Cu(5)	51.5(3)	C(522)-Si(52)-C(523)	106.9(5)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(5)	127.57(10)	C(521)-Si(52)-C(523)	106.4(5)
Si(2)-Cu(2)-Cu(5)	151.50(10)	C(522)-Si(52)-Si(5)	111.5(4)
C(101)-Cu(3)-Si(1)	145.0(3)	C(521)-Si(52)-Si(5)	111.7(4)
C(101)-Cu(3)-Cu(1)	143.6(3)	C(523)-Si(52)-Si(5)	111.0(4)
Si(1)-Cu(3)-Cu(1)	60.69(8)	C(532)-Si(53)-C(531)	109.9(6)
C(101)-Cu(3)-Cu(4)	50.6(3)	C(532)-Si(53)-C(533)	106.6(6)

Si(1)-Cu(3)-Cu(4)	149.88(9)	C(531)-Si(53)-C(533)	107.1(6)
Cu(1)-Cu(3)-Cu(4)	125.58(7)	C(532)-Si(53)-Si(5)	110.8(3)
C(101)-Cu(4)-Si(3)	153.6(2)	C(531)-Si(53)-Si(5)	111.4(5)
C(101)-Cu(4)-Cu(5)	146.4(3)	C(533)-Si(53)-Si(5)	110.9(4)
Si(3)-Cu(4)-Cu(5)	59.98(8)	Cu(9)-Si(6)-Cu(10)	60.60(8)
C(101)-Cu(4)-Cu(3)	51.5(2)	Cu(9)-Si(6)-Si(63)	106.38(13)
Si(3)-Cu(4)-Cu(3)	152.12(8)	Cu(10)-Si(6)-Si(63)	116.67(14)
Cu(5)-Cu(4)-Cu(3)	96.65(7)	Cu(9)-Si(6)-Si(62)	140.07(14)
C(201)-Cu(5)-Si(3)	155.4(3)	Cu(10)-Si(6)-Si(62)	84.68(13)
C(201)-Cu(5)-Cu(4)	144.9(3)	Si(63)-Si(6)-Si(62)	106.66(16)
Si(3)-Cu(5)-Cu(4)	59.65(9)	Cu(9)-Si(6)-Si(61)	85.79(13)
C(201)-Cu(5)-Cu(2)	51.7(3)	Cu(10)-Si(6)-Si(61)	130.75(15)
Si(3)-Cu(5)-Cu(2)	151.49(12)	Si(63)-Si(6)-Si(61)	106.29(14)
Cu(4)-Cu(5)-Cu(2)	94.77(8)	Si(62)-Si(6)-Si(61)	105.65(15)
Si(12)-Si(1)-Cu(3)	137.88(13)	C(613)-Si(61)-C(612)	109.4(6)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	108.44(14)	C(613)-Si(61)-C(611)	106.3(7)
Cu(3)-Si(1)-Si(11)	108.48(12)	C(612)-Si(61)-C(611)	106.9(7)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	103.18(14)	C(613)-Si(61)-Si(6)	113.1(4)
Cu(3)-Si(1)-Si(13)	84.54(11)	C(612)-Si(61)-Si(6)	109.5(4)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	107.12(14)	C(611)-Si(61)-Si(6)	111.6(5)
Si(12)-Si(1)-Cu(1)	85.94(11)	C(621)-Si(62)-C(622)	103.8(8)
Cu(3)-Si(1)-Cu(1)	60.23(8)	C(621)-Si(62)-C(623)	110.0(8)
Si(11)-Si(1)-Cu(1)	115.22(15)	C(622)-Si(62)-C(623)	110.2(7)
Si(13)-Si(1)-Cu(1)	131.15(14)	C(621)-Si(62)-Si(6)	110.5(5)
C(111)-Si(11)-C(112)	108.1(6)	C(622)-Si(62)-Si(6)	113.5(6)
C(111)-Si(11)-C(113)	108.0(5)	C(623)-Si(62)-Si(6)	108.8(4)
C(112)-Si(11)-C(113)	106.9(6)	C(631)-Si(63)-C(633)	108.8(7)
C(111)-Si(11)-Si(1)	109.0(4)	C(631)-Si(63)-C(632)	109.5(7)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112.0(5)	C(633)-Si(63)-C(632)	105.1(7)
C(113)-Si(11)-Si(1)	112.6(4)	C(631)-Si(63)-Si(6)	110.2(5)
C(123)-Si(12)-C(122)	109.1(5)	C(633)-Si(63)-Si(6)	111.4(5)
C(123)-Si(12)-C(121)	108.4(6)	C(632)-Si(63)-Si(6)	111.5(5)
C(122)-Si(12)-C(121)	105.8(6)	C(401)-C(402)-C(403)	120(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	109.9(3)	C(404)-C(403)-C(402)	117.3(17)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111.8(4)	C(403)-C(404)-C(405)	109.5(16)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111.6(4)	C(406)-C(407)-C(408)	140(2)
C(133)-Si(13)-C(131)	106.0(5)	C(409)-C(408)-C(407)	120.2(18)
C(133)-Si(13)-C(132)	107.6(5)	C(408)-C(409)-C(410)	109.0(17)
C(131)-Si(13)-C(132)	108.7(5)	C(302)-C(301)-Cu(7)	124.3(13)
C(133)-Si(13)-Si(1)	112.1(3)	C(302)-C(301)-Cu(10)	110.6(10)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111.5(4)	Cu(7)-C(301)-Cu(10)	78.2(4)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110.6(4)	C(301)-C(302)-C(303)	130.6(15)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	108.13(14)	C(304)-C(303)-C(302)	116.1(13)
Si(21)-Si(2)-Si(22)	106.63(16)	C(303)-C(304)-C(305)	113.0(15)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	105.29(16)	Si(02)-Cu(01)-Cu(02)	60.4(2)
Si(21)-Si(2)-Cu(1)	114.73(14)	Si(02)-Cu(01)-Cu(03)	121.7(4)
Si(23)-Si(2)-Cu(1)	130.10(14)	Cu(02)-Cu(01)-Cu(03)	82.3(3)
Si(22)-Si(2)-Cu(1)	86.13(13)	Si(02)-Cu(01)-Si(01)	178.4(6)
Si(21)-Si(2)-Cu(2)	106.71(13)	Cu(02)-Cu(01)-Si(01)	118.8(4)
Si(23)-Si(2)-Cu(2)	84.76(12)	Cu(03)-Cu(01)-Si(01)	59.0(2)

### E.4.13 [(e-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Cu)(3/2 CuHyp)]<sub>2</sub> (21)

Tabelle 71: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von 21.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
Molmasse	477.88 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Metrik	$a = 11.8481(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 86.887(3)^\circ$ $b = 12.4004(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 80.765(3)^\circ$ $c = 16.9447(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 78.816(3)^\circ$
Zellvolumen	$2409.9(2) \text{ \AA}^3$
Z, Röntgenographische Dichte	4, $1.317 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$1.961 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1000
Messbereich	$2.30 < \theta < 27.87^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	48411 / 11475 [R(int) = 0.0721]
Vollständigkeit bis $\theta = 27.87^\circ$	99.7 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2$
Daten / Restriktionen / Parameter	11475 / 0 / 417
GOF	0.890
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0353$ , $wR2 = 0.0686$
(alle Daten)	$R1 = 0.0642$ , $wR2 = 0.0747$
max./min. Differenzelektronendichte	$0.867$ , $-0.366 \text{ e\AA}^{-3}$

**Tabelle 72:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **21**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	7582(1)	3106(1)	2851(1)	27(1)
Cu(2)	6050(1)	2060(1)	3012(1)	26(1)
Cu(3)	4498(1)	3693(1)	3232(1)	26(1)
Cu(4)	6035(1)	4734(1)	2986(1)	27(1)
Si(13)	9902(1)	1555(1)	2771(1)	32(1)
Si(23)	2146(1)	5232(1)	3480(1)	34(1)
Si(2)	4061(1)	5615(1)	3131(1)	23(1)
Si(22)	4148(1)	6448(1)	1847(1)	33(1)
Si(1)	8011(1)	1182(1)	2734(1)	23(1)
Si(21)	4219(1)	6907(1)	4059(1)	29(1)
Si(12)	7799(1)	-186(1)	3748(1)	34(1)
Si(11)	8112(1)	455(1)	1464(1)	36(1)
C(3)	4312(2)	2122(2)	3410(2)	28(1)
C(31)	3953(2)	1520(2)	2989(2)	28(1)
C(4)	7783(2)	4683(2)	2969(2)	28(1)
C(121)	6248(2)	-145(2)	4207(2)	46(1)
C(211)	3596(3)	8330(2)	3723(2)	46(1)
C(421)	8311(3)	5386(2)	1580(2)	41(1)
C(221)	5370(3)	7233(3)	1672(2)	50(1)
C(231)	1912(3)	4356(3)	4407(2)	47(1)
C(122)	8383(3)	-1583(2)	3327(2)	58(1)
C(321)	3990(2)	1482(2)	2109(2)	30(1)
C(222)	4431(3)	5360(3)	1077(2)	49(1)
C(322)	4278(3)	2341(2)	1603(2)	41(1)
C(326)	3723(2)	584(2)	1751(2)	37(1)
C(232)	1724(3)	4572(3)	2631(2)	49(1)
C(212)	3451(3)	6616(3)	5085(2)	54(1)
C(132)	10913(2)	182(2)	2830(2)	49(1)
C(41)	8255(2)	5268(2)	2463(2)	37(1)
C(133)	10008(3)	2334(3)	3668(2)	46(1)



C(325)	3736(3)	553(3)	940(2)	51(1)
C(213)	5772(3)	6880(3)	4168(2)	55(1)
C(426)	8752(3)	6253(3)	1154(2)	62(1)
C(424)	8374(4)	5671(4)	-77(2)	83(1)
C(422)	7914(3)	4663(3)	1144(2)	47(1)
C(131)	10450(2)	2297(2)	1838(2)	42(1)
C(323)	4288(3)	2323(3)	787(2)	59(1)
C(113)	6925(3)	-356(3)	1473(2)	63(1)
C(223)	2776(3)	7426(3)	1679(2)	55(1)
C(112)	9527(3)	-495(3)	1129(2)	54(1)
C(425)	8765(4)	6400(4)	348(3)	83(1)
C(111)	7922(3)	1603(3)	700(2)	59(1)
C(423)	7951(3)	4799(3)	319(2)	65(1)
C(324)	4019(3)	1421(3)	455(2)	63(1)
C(123)	8571(3)	-26(3)	4604(2)	65(1)
C(233)	1113(3)	6582(3)	3673(2)	58(1)

**Tabelle 73:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von Verbindung **21**.

Cu(1)-C(4)	2.040(3)	C(133)-Si(13)-C(132)	106.36(15)
Cu(1)-Si(1)	2.3527(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111.54(10)
Cu(1)-Cu(2)	2.4004(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	114.30(10)
Cu(1)-Cu(4)	2.4423(5)	C(132)-Si(13)-Si(1)	106.98(10)
Cu(2)-C(3)	2.050(3)	C(232)-Si(23)-C(231)	108.81(14)
Cu(2)-Si(1)	2.3509(8)	C(232)-Si(23)-C(233)	107.94(15)
Cu(2)-Cu(3)	2.4572(5)	C(231)-Si(23)-C(233)	106.42(15)
Cu(3)-C(3)	2.004(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110.52(10)
Cu(3)-Si(2)	2.3426(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	115.20(10)
Cu(3)-Cu(4)	2.4013(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	107.66(11)
Cu(4)-C(4)	2.056(3)	Cu(3)-Si(2)-Si(22)	118.30(4)
Cu(4)-Si(2)	2.3623(8)	Cu(3)-Si(2)-Si(21)	128.39(4)
Si(13)-C(131)	1.874(3)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	109.15(4)
Si(13)-C(133)	1.878(3)	Cu(3)-Si(2)-Cu(4)	61.38(2)
Si(13)-C(132)	1.890(3)	Si(22)-Si(2)-Cu(4)	96.32(3)
Si(13)-Si(1)	2.3849(10)	Si(21)-Si(2)-Cu(4)	95.61(3)
Si(23)-C(232)	1.873(3)	Cu(3)-Si(2)-Si(23)	80.03(3)
Si(23)-C(231)	1.875(3)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	106.41(4)
Si(23)-C(233)	1.882(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	105.72(4)
Si(23)-Si(2)	2.3833(11)	Cu(4)-Si(2)-Si(23)	141.15(4)
Si(2)-Si(22)	2.3529(10)	C(221)-Si(22)-C(222)	108.61(15)
Si(2)-Si(21)	2.3578(10)	C(221)-Si(22)-C(223)	107.84(15)
Si(22)-C(221)	1.873(3)	C(222)-Si(22)-C(223)	107.27(15)
Si(22)-C(222)	1.873(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	109.45(11)
Si(22)-C(223)	1.881(3)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109.43(10)
Si(1)-Si(11)	2.3548(11)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114.10(11)
Si(1)-Si(12)	2.3667(10)	Cu(2)-Si(1)-Cu(1)	61.37(2)
Si(21)-C(211)	1.872(3)	Cu(2)-Si(1)-Si(11)	102.31(3)
Si(21)-C(213)	1.873(3)	Cu(1)-Si(1)-Si(11)	118.03(4)
Si(21)-C(212)	1.879(3)	Cu(2)-Si(1)-Si(12)	93.56(3)
Si(12)-C(121)	1.869(3)	Cu(1)-Si(1)-Si(12)	128.57(4)
Si(12)-C(122)	1.871(3)	Si(11)-Si(1)-Si(12)	110.55(4)
Si(12)-C(123)	1.873(3)	Cu(2)-Si(1)-Si(13)	139.25(4)
Si(11)-C(112)	1.876(3)	Cu(1)-Si(1)-Si(13)	79.28(3)
Si(11)-C(111)	1.877(3)	Si(11)-Si(1)-Si(13)	105.42(4)
Si(11)-C(113)	1.879(3)	Si(12)-Si(1)-Si(13)	103.81(4)
C(3)-C(31)	1.235(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	107.56(15)
C(31)-C(321)	1.488(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	109.27(15)
C(4)-C(41)	1.229(4)	C(213)-Si(21)-C(212)	106.28(16)
C(421)-C(422)	1.385(4)	C(211)-Si(21)-Si(2)	110.20(10)
C(421)-C(426)	1.401(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111.75(10)
C(421)-C(41)	1.487(4)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111.62(10)
C(321)-C(322)	1.391(4)	C(121)-Si(12)-C(122)	107.80(14)
C(321)-C(326)	1.407(4)	C(121)-Si(12)-C(123)	104.99(15)
C(322)-C(323)	1.382(4)	C(122)-Si(12)-C(123)	108.54(17)

C(326)-C(325)	1.374(4)	C(121)-Si(12)-Si(1)	112.73(10)
C(325)-C(324)	1.378(4)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110.08(11)
C(426)-C(425)	1.366(5)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112.44(11)
C(424)-C(425)	1.375(6)	C(112)-Si(11)-C(111)	108.11(16)
C(424)-C(423)	1.377(5)	C(112)-Si(11)-C(113)	106.88(15)
C(422)-C(423)	1.393(4)	C(111)-Si(11)-C(113)	108.39(17)
C(323)-C(324)	1.391(4)	C(112)-Si(11)-Si(1)	113.22(11)
		C(111)-Si(11)-Si(1)	109.80(11)
C(4)-Cu(1)-Si(1)	161.02(7)	C(113)-Si(11)-Si(1)	110.28(12)
C(4)-Cu(1)-Cu(2)	139.02(7)	C(31)-C(3)-Cu(3)	130.1(2)
Si(1)-Cu(1)-Cu(2)	59.28(2)	C(31)-C(3)-Cu(2)	108.13(19)
C(4)-Cu(1)-Cu(4)	53.70(7)	Cu(3)-C(3)-Cu(2)	74.62(9)
Si(1)-Cu(1)-Cu(4)	145.22(2)	C(3)-C(31)-C(321)	132.3(3)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	86.216(15)	C(41)-C(4)-Cu(1)	127.6(2)
C(3)-Cu(2)-Si(1)	154.54(7)	C(41)-C(4)-Cu(4)	116.7(2)
C(3)-Cu(2)-Cu(1)	143.97(8)	Cu(1)-C(4)-Cu(4)	73.21(9)
Si(1)-Cu(2)-Cu(1)	59.35(2)	C(422)-C(421)-C(426)	117.0(3)
C(3)-Cu(2)-Cu(3)	51.83(7)	C(422)-C(421)-C(41)	122.0(3)
Si(1)-Cu(2)-Cu(3)	153.01(2)	C(426)-C(421)-C(41)	121.0(3)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	93.679(15)	C(322)-C(321)-C(326)	116.9(3)
C(3)-Cu(3)-Si(2)	161.44(8)	C(322)-C(321)-C(31)	121.4(2)
C(3)-Cu(3)-Cu(4)	138.73(7)	C(326)-C(321)-C(31)	121.7(3)
Si(2)-Cu(3)-Cu(4)	59.72(2)	C(323)-C(322)-C(321)	121.7(3)
C(3)-Cu(3)-Cu(2)	53.55(7)	C(325)-C(326)-C(321)	122.0(3)
Si(2)-Cu(3)-Cu(2)	144.92(2)	C(4)-C(41)-C(421)	132.8(3)
Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	85.866(15)	C(326)-C(325)-C(324)	119.7(3)
C(4)-Cu(4)-Si(2)	153.97(8)	C(425)-C(426)-C(421)	121.8(4)
C(4)-Cu(4)-Cu(3)	145.16(8)	C(425)-C(424)-C(423)	119.3(4)
Si(2)-Cu(4)-Cu(3)	58.91(2)	C(421)-C(422)-C(423)	121.2(3)
C(4)-Cu(4)-Cu(1)	53.09(7)	C(322)-C(323)-C(324)	119.8(3)
Si(2)-Cu(4)-Cu(1)	152.72(2)	C(426)-C(425)-C(424)	120.5(4)
Cu(3)-Cu(4)-Cu(1)	94.036(15)	C(424)-C(423)-C(422)	120.2(4)
C(131)-Si(13)-C(133)	109.38(14)	C(325)-C(324)-C(323)	120.0(3)
C(131)-Si(13)-C(132)	107.93(14)		

E.4.14 [(*z*-(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)Cu)(CuHyp)]<sub>2</sub> (22)

Tabelle 74: Daten zur Einkristallsstrukturanalyse von 22.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>107</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>12</sub>
Molmasse	1339.12 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Metrik	a = 14.2372 (7) Å, α = 70.769(2)° b = 15.4826(11) Å, β = 68.143(2)° c = 18.6336(13) Å, γ = 79.912(2)°
Zellvolumen	3592(4) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	2, 1.238 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.683 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1416
Messbereich	1.23 < θ < 27.92° -18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe / symmetrieunaabhängige	50409 / 17134 [R(int) = 0.0719]

Vollständigkeit bis $\Theta = 27.92^\circ$	99.5 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^z$
Daten / Restriktionen / Parameter	17134 / 111 / 680
GOF	0.795
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0847
(alle Daten)	R1 = 0.0937, wR2 = 0.0941
max./min. Differenzelektronendichte	0.956, -0.484 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 75:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **22**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	19118(1)	-8901(1)	-7546(1)	43(1)
Cu(2)	18645(1)	-7724(1)	-6912(1)	43(1)
Cu(3)	16929(1)	-6627(1)	-8118(1)	41(1)
Cu(4)	17000(1)	-6784(1)	-6819(1)	42(1)
Cu(5)	17832(1)	-8141(1)	-8096(1)	44(1)
Si(3)	20390(1)	-8017(1)	-7605(1)	38(1)
Si(31)	20518(1)	-6402(1)	-8078(1)	46(1)
Si(33)	21161(1)	-8559(2)	-6600(1)	53(1)
Si(4)	17813(1)	-9739(1)	-7486(1)	40(1)
Si(44)	16507(12)	-9944(12)	-6239(9)	40(5)
C(441)	15650(70)	-8900(50)	-6170(60)	64(10)
C(442)	15720(50)	-10930(40)	-5960(40)	64(10)
C(443)	17090(50)	-10210(50)	-5430(30)	64(10)
Si(45)	16994(14)	-9788(13)	-8420(10)	48(6)
C(451)	17820(60)	-9280(70)	-9480(30)	64(10)
C(452)	15790(40)	-9040(40)	-8250(40)	64(10)
C(453)	16750(50)	-11000(30)	-8230(50)	64(10)
Si(46)	18911(14)	-11007(12)	-7471(11)	54(6)
C(461)	19780(50)	-11000(50)	-8510(20)	64(10)
C(462)	18260(50)	-12130(30)	-7020(40)	64(10)
C(463)	19740(70)	-11040(70)	-6860(60)	64(10)
Si(41)	16036(2)	-9556(2)	-6934(1)	54(1)
Si(42)	18195(2)	-10369(1)	-8556(1)	46(1)
Si(43)	18276(2)	-10871(2)	-6438(1)	60(1)
C(411)	15470(6)	-9086(7)	-7747(6)	85(3)
C(412)	15631(9)	-8794(7)	-6262(8)	78(3)
C(431)	19679(9)	-11037(9)	-6689(7)	78(3)
C(421)	17366(7)	-11329(6)	-8278(5)	80(3)
C(413)	15444(7)	-10671(6)	-6293(5)	81(3)
C(423)	19557(5)	-10808(5)	-8855(5)	56(2)
C(433)	17699(7)	-10518(7)	-5487(5)	89(3)
C(432)	17863(8)	-12033(5)	-6281(6)	102(4)
C(422)	17969(7)	-9474(7)	-9454(4)	58(3)
Si(5)	15896(1)	-5653(1)	-7364(1)	41(1)
Si(51)	16557(1)	-4286(1)	-7534(1)	57(1)
Si(52)	15156(2)	-5335(2)	-8385(1)	66(1)
Si(53)	14517(2)	-6006(1)	-6124(1)	61(1)
Si(32)	21437(1)	-8508(1)	-8743(1)	48(1)
C(531)	14928(6)	-6666(5)	-5233(4)	75(2)
C(101)	17502(5)	-7547(5)	-5957(4)	49(2)
C(212)	17913(5)	-7060(5)	-10775(4)	61(2)
C(211)	18595(5)	-6868(4)	-10489(3)	44(2)
C(331)	22551(5)	-8464(6)	-7037(5)	81(3)
C(321)	22609(5)	-7854(5)	-9309(4)	76(2)
C(202)	18335(5)	-6892(4)	-9635(4)	46(2)
C(311)	21789(5)	-6060(5)	-8212(5)	73(2)
C(216)	19560(5)	-6667(4)	-11017(4)	51(2)

C(511)	15634(6)	-3267(5)	-7664(6)	111(4)
C(521)	16033(7)	-4743(6)	-9379(5)	98(3)
C(201)	17506(5)	-7186(4)	-9014(4)	44(2)
C(512)	17719(5)	-4059(5)	-8447(4)	72(2)
C(322)	21861(5)	-9749(4)	-8451(4)	67(2)
C(532)	13619(5)	-6720(5)	-6175(5)	81(3)
C(323)	20759(5)	-8319(5)	-9477(4)	63(2)
C(533)	13829(6)	-4931(5)	-5903(5)	89(3)
C(312)	19568(5)	-5811(4)	-7355(4)	63(2)
C(522)	13965(6)	-4568(6)	-8131(6)	105(3)
C(332)	20964(6)	-9802(5)	-6038(4)	81(2)
C(215)	19849(6)	-6672(5)	-11812(4)	62(2)
C(523)	14761(5)	-6380(5)	-8468(5)	75(2)
C(112)	17979(7)	-7114(6)	-4274(5)	81(3)
C(102)	17732(5)	-7199(5)	-5484(4)	54(2)
C(116)	16871(6)	-8169(6)	-4098(5)	85(3)
C(111)	17523(5)	-7497(5)	-4611(4)	52(2)
C(513)	16907(6)	-4376(5)	-6636(5)	79(2)
C(313)	20289(6)	-5909(5)	-9061(4)	68(2)
C(214)	19173(7)	-6870(5)	-12087(4)	69(2)
C(333)	20612(6)	-7900(6)	-5851(4)	89(3)
C(115)	16674(7)	-8448(7)	-3261(5)	98(3)
C(213)	18201(6)	-7052(6)	-11575(4)	74(2)
C(113)	17788(8)	-7385(7)	-3446(5)	96(3)
C(114)	17134(6)	-8045(6)	-2935(4)	80(3)
C(001)	24352(6)	-11573(6)	-9554(4)	320(30)
C(002)	25109(6)	-10499(6)	-10222(4)	234(11)
C(003)	24988(6)	-9799(6)	-10105(4)	225(10)
C(004)	25244(6)	-8929(6)	-10598(4)	228(11)
C(005)	25524(6)	-8424(6)	-10456(4)	245(12)
C(011)	9100(40)	-5010(30)	-3890(20)	440(20)
C(012)	10210(40)	-5110(30)	-4440(30)	450(20)
C(013)	10410(40)	-5140(40)	-5190(30)	450(20)
C(014)	9870(50)	-4360(40)	-5450(30)	450(20)
C(015)	9060(40)	-4400(30)	-5780(30)	450(20)

Tabelle 76: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 22.

Cu(1)-Cu(2)	2.3584(11)	C(331)-Si(33)-C(333)	109.4(4)
Cu(1)-Cu(5)	2.3747(11)	C(331)-Si(33)-C(332)	105.7(4)
Cu(1)-Si(4)	2.3972(18)	C(333)-Si(33)-C(332)	107.6(4)
Cu(1)-Si(3)	2.4040(18)	C(331)-Si(33)-Si(3)	111.8(2)
Cu(2)-C(101)	1.976(6)	C(333)-Si(33)-Si(3)	109.7(3)
Cu(2)-Si(3)	2.3757(18)	C(332)-Si(33)-Si(3)	112.5(3)
Cu(2)-Cu(4)	2.5109(11)	Si(46)-Si(4)-Si(44)	110.1(6)
Cu(3)-C(201)	1.973(6)	Si(46)-Si(4)-Si(42)	63.7(5)
Cu(3)-Si(5)	2.3441(19)	Si(44)-Si(4)-Si(42)	132.9(4)
Cu(3)-Cu(4)	2.3899(10)	Si(46)-Si(4)-Si(41)	132.3(5)
Cu(3)-Cu(5)	2.4635(11)	Si(44)-Si(4)-Si(41)	39.3(4)
Cu(4)-C(101)	1.949(7)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	107.61(10)
Cu(4)-Si(5)	2.3705(19)	Si(46)-Si(4)-Cu(5)	139.3(5)
Cu(5)-C(201)	2.002(6)	Si(44)-Si(4)-Cu(5)	105.4(4)
Cu(5)-Si(4)	2.3581(18)	Si(42)-Si(4)-Cu(5)	104.77(8)
Si(3)-Si(33)	2.364(2)	Si(41)-Si(4)-Cu(5)	88.16(8)
Si(3)-Si(32)	2.368(2)	Si(46)-Si(4)-Si(43)	47.1(5)
Si(3)-Si(31)	2.377(2)	Si(44)-Si(4)-Si(43)	67.9(5)
Si(31)-C(313)	1.865(7)	Si(42)-Si(4)-Si(43)	107.53(10)
Si(31)-C(312)	1.873(7)	Si(41)-Si(4)-Si(43)	103.93(10)
Si(31)-C(311)	1.880(7)	Cu(5)-Si(4)-Si(43)	139.83(10)
Si(33)-C(331)	1.850(7)	Si(46)-Si(4)-Cu(1)	88.9(5)
Si(33)-C(333)	1.856(7)	Si(44)-Si(4)-Cu(1)	110.5(4)
Si(33)-C(332)	1.876(8)	Si(42)-Si(4)-Cu(1)	115.76(8)
Si(4)-Si(46)	2.285(17)	Si(41)-Si(4)-Cu(1)	130.81(9)
Si(4)-Si(44)	2.337(15)	Cu(5)-Si(4)-Cu(1)	59.91(5)

Si(4)-Si(42)	2.347(2)	Si(43)-Si(4)-Cu(1)	84.59(8)
Si(4)-Si(41)	2.354(3)	Si(46)-Si(4)-Si(45)	102.8(7)
Si(4)-Si(43)	2.371(3)	Si(44)-Si(4)-Si(45)	104.6(6)
Si(4)-Si(45)	2.454(17)	Si(42)-Si(4)-Si(45)	42.8(4)
Si(44)-C(441)	1.85(3)	Si(41)-Si(4)-Si(45)	68.5(4)
Si(44)-C(442)	1.87(3)	Cu(5)-Si(4)-Si(45)	86.7(4)
Si(44)-C(443)	1.88(3)	Si(43)-Si(4)-Si(45)	133.5(4)
Si(45)-C(453)	1.86(3)	Cu(1)-Si(4)-Si(45)	136.4(4)
Si(45)-C(451)	1.87(3)	C(441)-Si(44)-C(442)	108(3)
Si(45)-C(452)	1.87(3)	C(441)-Si(44)-C(443)	107(3)
Si(46)-C(461)	1.88(3)	C(442)-Si(44)-C(443)	106(3)
Si(46)-C(463)	1.89(3)	C(441)-Si(44)-Si(4)	113(3)
Si(46)-C(462)	1.90(3)	C(442)-Si(44)-Si(4)	114(3)
Si(41)-C(411)	1.857(9)	C(443)-Si(44)-Si(4)	108(2)
Si(41)-C(412)	1.868(11)	C(453)-Si(45)-C(451)	112(3)
Si(41)-C(413)	1.876(7)	C(453)-Si(45)-C(452)	112(3)
Si(42)-C(423)	1.875(7)	C(451)-Si(45)-C(452)	106(3)
Si(42)-C(421)	1.877(7)	C(453)-Si(45)-Si(4)	109(2)
Si(42)-C(422)	1.880(8)	C(451)-Si(45)-Si(4)	110(3)
Si(43)-C(431)	1.865(12)	C(452)-Si(45)-Si(4)	108(2)
Si(43)-C(433)	1.873(8)	C(461)-Si(46)-C(463)	107(3)
Si(43)-C(432)	1.889(8)	C(461)-Si(46)-C(462)	106(3)
Si(5)-Si(51)	2.345(2)	C(463)-Si(46)-C(462)	107(3)
Si(5)-Si(53)	2.379(3)	C(461)-Si(46)-Si(4)	112(2)
Si(5)-Si(52)	2.381(3)	C(463)-Si(46)-Si(4)	110(3)
Si(51)-C(512)	1.862(7)	C(462)-Si(46)-Si(4)	114(2)
Si(51)-C(513)	1.874(8)	C(411)-Si(41)-C(412)	109.4(5)
Si(51)-C(511)	1.879(8)	C(411)-Si(41)-C(413)	106.5(4)
Si(52)-C(521)	1.842(8)	C(412)-Si(41)-C(413)	105.7(5)
Si(52)-C(523)	1.872(7)	C(411)-Si(41)-Si(4)	110.8(3)
Si(52)-C(522)	1.892(8)	C(412)-Si(41)-Si(4)	112.0(4)
Si(53)-C(533)	1.865(8)	C(413)-Si(41)-Si(4)	112.3(3)
Si(53)-C(532)	1.877(7)	C(423)-Si(42)-C(421)	109.1(4)
Si(53)-C(531)	1.881(7)	C(423)-Si(42)-C(422)	108.9(4)
Si(32)-C(322)	1.871(6)	C(421)-Si(42)-C(422)	106.8(4)
Si(32)-C(321)	1.871(7)	C(423)-Si(42)-Si(4)	110.0(3)
Si(32)-C(323)	1.873(7)	C(421)-Si(42)-Si(4)	111.7(3)
C(101)-C(102)	1.327(8)	C(422)-Si(42)-Si(4)	110.2(3)
C(212)-C(211)	1.382(9)	C(431)-Si(43)-C(433)	109.4(5)
C(212)-C(213)	1.387(9)	C(431)-Si(43)-C(432)	104.4(5)
C(211)-C(216)	1.377(8)	C(433)-Si(43)-C(432)	110.8(5)
C(211)-C(202)	1.481(8)	C(431)-Si(43)-Si(4)	111.9(4)
C(202)-C(201)	1.329(8)	C(433)-Si(43)-Si(4)	109.0(3)
C(216)-C(215)	1.384(9)	C(432)-Si(43)-Si(4)	111.4(3)
C(215)-C(214)	1.363(10)	Cu(3)-Si(5)-Si(51)	117.67(9)
C(112)-C(111)	1.361(9)	Cu(3)-Si(5)-Cu(4)	60.91(5)
C(112)-C(113)	1.389(10)	Si(51)-Si(5)-Cu(4)	102.44(8)
C(102)-C(111)	1.464(8)	Cu(3)-Si(5)-Si(53)	129.36(9)
C(116)-C(111)	1.372(9)	Si(51)-Si(5)-Si(53)	109.33(10)
C(116)-C(115)	1.404(10)	Cu(4)-Si(5)-Si(53)	92.39(8)
C(214)-C(213)	1.372(10)	Cu(3)-Si(5)-Si(52)	79.51(8)
C(115)-C(114)	1.371(11)	Si(51)-Si(5)-Si(52)	106.42(10)
C(113)-C(114)	1.360(11)	Cu(4)-Si(5)-Si(52)	138.66(10)
C(001)-C(002)	1.9356	Si(53)-Si(5)-Si(52)	104.98(10)
C(002)-C(003)	1.1463	C(512)-Si(51)-C(513)	108.3(3)
C(003)-C(004)	1.3779	C(512)-Si(51)-C(511)	107.6(4)
C(004)-C(005)	1.0791	C(513)-Si(51)-C(511)	108.1(4)
C(011)-C(012)	1.55(3)	C(512)-Si(51)-Si(5)	110.1(3)
C(012)-C(013)	1.33(3)	C(513)-Si(51)-Si(5)	110.1(2)
C(013)-C(014)	1.35(3)	C(511)-Si(51)-Si(5)	112.5(3)
C(014)-C(015)	1.51(3)	C(521)-Si(52)-C(523)	108.4(4)
		C(521)-Si(52)-C(522)	108.6(4)
Cu(2)-Cu(1)-Cu(5)	82.43(4)	C(523)-Si(52)-C(522)	106.3(4)
Cu(2)-Cu(1)-Si(4)	118.57(6)	C(521)-Si(52)-Si(5)	110.9(3)
Cu(5)-Cu(1)-Si(4)	59.23(5)	C(523)-Si(52)-Si(5)	113.7(2)

Cu(2)-Cu(1)-Si(3)	59.84(5)	C(522)-Si(52)-Si(5)	108.8(3)
Cu(5)-Cu(1)-Si(3)	119.15(5)	C(533)-Si(53)-C(532)	109.6(4)
Si(4)-Cu(1)-Si(3)	178.14(7)	C(533)-Si(53)-C(531)	106.4(4)
C(101)-Cu(2)-Cu(1)	132.7(2)	C(532)-Si(53)-C(531)	107.2(4)
C(101)-Cu(2)-Si(3)	152.70(19)	C(533)-Si(53)-Si(5)	110.2(3)
Cu(1)-Cu(2)-Si(3)	61.03(5)	C(532)-Si(53)-Si(5)	110.2(3)
C(101)-Cu(2)-Cu(4)	49.8(2)	C(531)-Si(53)-Si(5)	113.1(2)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(4)	121.68(4)	C(322)-Si(32)-C(321)	106.9(3)
Si(3)-Cu(2)-Cu(4)	151.51(6)	C(322)-Si(32)-C(323)	108.5(3)
C(201)-Cu(3)-Si(5)	158.65(19)	C(321)-Si(32)-C(323)	106.3(3)
C(201)-Cu(3)-Cu(4)	141.19(19)	C(322)-Si(32)-Si(3)	112.0(2)
Si(5)-Cu(3)-Cu(4)	60.09(5)	C(321)-Si(32)-Si(3)	111.9(3)
C(201)-Cu(3)-Cu(5)	52.24(18)	C(323)-Si(32)-Si(3)	111.0(2)
Si(5)-Cu(3)-Cu(5)	146.92(6)	C(102)-C(101)-Cu(4)	122.4(6)
Cu(4)-Cu(3)-Cu(5)	90.07(4)	C(102)-C(101)-Cu(2)	115.3(5)
C(101)-Cu(4)-Si(5)	154.40(19)	Cu(4)-C(101)-Cu(2)	79.5(2)
C(101)-Cu(4)-Cu(3)	145.37(19)	C(211)-C(212)-C(213)	120.5(7)
Si(5)-Cu(4)-Cu(3)	59.00(5)	C(216)-C(211)-C(212)	118.3(6)
C(101)-Cu(4)-Cu(2)	50.69(18)	C(216)-C(211)-C(202)	119.0(6)
Si(5)-Cu(4)-Cu(2)	153.61(5)	C(212)-C(211)-C(202)	122.7(6)
Cu(3)-Cu(4)-Cu(2)	99.63(4)	C(201)-C(202)-C(211)	128.3(6)
C(201)-Cu(5)-Si(4)	140.1(2)	C(211)-C(216)-C(215)	121.1(7)
C(201)-Cu(5)-Cu(1)	146.25(19)	C(202)-C(201)-Cu(3)	121.9(5)
Si(4)-Cu(5)-Cu(1)	60.86(5)	C(202)-C(201)-Cu(5)	112.1(5)
C(201)-Cu(5)-Cu(3)	51.17(18)	Cu(3)-C(201)-Cu(5)	76.6(2)
Si(4)-Cu(5)-Cu(3)	147.47(6)	C(214)-C(215)-C(216)	120.2(7)
Cu(1)-Cu(5)-Cu(3)	131.13(4)	C(111)-C(112)-C(113)	121.6(8)
Si(33)-Si(3)-Si(32)	108.46(10)	C(101)-C(102)-C(111)	131.5(7)
Si(33)-Si(3)-Cu(2)	105.70(8)	C(111)-C(116)-C(115)	121.7(8)
Si(32)-Si(3)-Cu(2)	139.81(9)	C(112)-C(111)-C(116)	117.1(7)
Si(33)-Si(3)-Si(31)	105.96(9)	C(112)-C(111)-C(102)	120.7(7)
Si(32)-Si(3)-Si(31)	103.22(9)	C(116)-C(111)-C(102)	122.1(7)
Cu(2)-Si(3)-Si(31)	86.89(7)	C(215)-C(214)-C(213)	119.6(7)
Si(33)-Si(3)-Cu(1)	118.62(8)	C(114)-C(115)-C(116)	120.1(8)
Si(32)-Si(3)-Cu(1)	85.87(7)	C(214)-C(213)-C(212)	120.3(7)
Cu(2)-Si(3)-Cu(1)	59.13(5)	C(114)-C(113)-C(112)	121.5(8)
Si(31)-Si(3)-Cu(1)	128.95(9)	C(113)-C(114)-C(115)	118.0(7)
C(313)-Si(31)-C(312)	106.9(3)	C(003)-C(002)-C(001)	127.2
C(313)-Si(31)-C(311)	108.3(3)	C(002)-C(003)-C(004)	133.2
C(312)-Si(31)-C(311)	105.5(3)	C(005)-C(004)-C(003)	126.2
C(313)-Si(31)-Si(3)	111.2(2)	C(013)-C(012)-C(011)	120(4)
C(312)-Si(31)-Si(3)	112.0(2)	C(012)-C(013)-C(014)	99(3)
C(311)-Si(31)-Si(3)	112.6(3)	C(013)-C(014)-C(015)	121(4)

#### E.4.15 [(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Cu)(3/2 CuHyp)]<sub>2</sub> (26)

**Tabelle 77:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **26**.

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>99</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>12</sub>
Molmasse	1222.96 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Metrik	a = 13.793(2) Å, α = 90° b = 26.703(4) Å, β = 92.195(5)° c = 17.649(2) Å, γ = 90°
Zellvolumen	6495.6(15) Å <sup>3</sup>

Z, Röntgenographische Dichte	4, 1.251 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.855 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2584
Messbereich	2.31 < $\Theta$ < 28.49°
	-18 ≤ h ≤ 18, -35 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	58723 / 16300 [R(int) = 0.0719]
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.49^\circ$	99.0 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	16300 / 132 / 551
GOF	0.691
Gütefaktoren [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.05842
(alle Daten)	R1 = 0.1779, wR2 = 0.0753
max./min. Differenzelektronendichte	0.406, -0.368 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 78:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von Verbindung **26**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	9976(1)	8311(1)	7368(1)	41(1)
Cu(3)	8028(1)	9600(1)	7468(1)	40(1)
Cu(5)	8515(1)	8131(1)	7989(1)	49(1)
Cu(2)	9623(1)	9129(1)	6896(1)	50(1)
Cu(4)	7068(1)	8883(1)	7707(1)	43(1)
Si(2)	9991(1)	8075(1)	8674(1)	43(1)
Si(1)	10080(1)	8500(1)	6053(1)	37(1)
Si(33)	5357(1)	9307(1)	8620(1)	49(1)
Si(32)	6844(1)	10464(1)	8250(1)	53(1)
Si(23)	9215(1)	8496(1)	9657(1)	48(1)
Si(12)	11571(1)	8753(1)	5568(1)	51(1)
Si(3)	6380(1)	9682(1)	7727(1)	37(1)
Si(11)	8807(1)	8811(1)	5256(1)	46(1)
Si(22)	11532(1)	8451(1)	8672(1)	67(1)
Si(31)	5504(1)	9805(1)	6572(1)	50(1)
Si(21)	10194(1)	7232(1)	9054(1)	60(1)
Si(13)	9955(1)	7622(1)	5923(1)	56(1)
C(111)	8937(3)	9498(2)	5079(2)	62(2)
C(112)	7611(3)	8709(2)	5679(2)	59(2)
C(113)	8773(3)	8500(2)	4305(2)	62(2)
C(121)	12016(3)	9337(2)	6052(3)	69(2)
C(122)	11446(4)	8878(2)	4525(2)	81(2)
C(123)	12548(3)	8271(2)	5703(3)	77(2)
C(131)	10802(4)	7286(2)	6600(3)	84(2)
C(132)	8691(4)	7402(2)	6092(3)	81(2)
C(133)	10280(4)	7419(2)	4951(2)	81(2)
C(211)	11264(4)	6920(2)	8635(3)	101(2)
C(212)	10378(4)	7184(2)	10109(2)	73(2)
C(213)	9102(4)	6864(2)	8764(3)	86(2)
C(221)	11450(4)	9151(2)	8711(3)	95(2)
C(222)	12297(3)	8237(2)	9507(2)	80(2)
C(223)	12197(3)	8275(2)	7807(2)	108(2)
C(231)	10046(3)	8587(2)	10511(2)	62(2)
C(232)	8133(3)	8131(2)	9955(2)	60(2)
C(233)	8804(3)	9135(2)	9356(2)	57(2)
C(311)	5000(4)	9202(2)	6213(2)	73(2)
C(312)	6316(4)	10073(2)	5860(2)	77(2)
C(313)	4467(4)	10246(2)	6655(3)	84(2)

C(321)	7497(4)	10854(2)	7577(3)	94(2)
C(322)	7650(5)	10392(2)	9114(3)	120(3)
C(323)	5784(4)	10840(2)	8505(3)	123(3)
C(331)	4833(4)	8705(2)	8299(3)	105(2)
C(332)	4288(4)	9708(2)	8787(3)	108(2)
C(333)	6005(4)	9190(2)	9536(2)	98(2)
C(1)	9306(4)	9791(2)	7261(2)	38(1)
C(11A)	10104(14)	9958(8)	7203(18)	41(5)
C(12A)	11057(11)	10217(6)	7242(8)	61(5)
C(13A)	11160(20)	10609(10)	7833(19)	92(8)
C(14A)	11982(19)	10967(12)	7820(20)	92(8)
C(15A)	12817(17)	10965(9)	8376(18)	117(10)
C(11B)	9868(14)	10124(6)	7254(16)	52(5)
C(12B)	10577(10)	10546(6)	7225(7)	82(5)
C(13B)	11374(17)	10471(7)	7792(15)	67(5)
C(14B)	12333(18)	10845(11)	7752(19)	111(8)
C(15B)	12600(20)	10829(10)	8419(12)	178(11)
C(2)	7132(3)	8175(2)	7736(3)	49(1)
C(21)	7028(4)	7737(2)	7717(3)	74(2)
C(22)	6796(4)	7203(2)	7656(4)	118(3)
C(23)	5782(5)	7108(2)	7660(5)	139(3)
C(24)	5075(6)	7370(2)	7309(5)	150(4)
C(25)	4094(5)	7280(2)	7267(4)	161(4)

**Tabelle 79:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **26**.

Cu(1)–Cu(5)	2.3791(9)	Cu(5)–Si(2)–Si(23)	86.56(6)
Cu(1)–Cu(2)	2.3820(8)	Si(22)–Si(2)–Si(23)	103.50(7)
Cu(1)–Si(1)	2.3840(13)	Cu(5)–Si(2)–Si(21)	107.41(7)
Cu(1)–Si(2)	2.3895(13)	Si(22)–Si(2)–Si(21)	108.06(8)
Cu(3)–C(1)	1.884(5)	Si(23)–Si(2)–Si(21)	107.34(7)
Cu(3)–Si(3)	2.3470(15)	Cu(5)–Si(2)–Cu(1)	60.49(4)
Cu(3)–Cu(4)	2.3759(8)	Si(22)–Si(2)–Cu(1)	81.96(5)
Cu(3)–Cu(2)	2.7580(9)	Si(23)–Si(2)–Cu(1)	126.66(7)
Cu(5)–C(2)	1.946(4)	Si(21)–Si(2)–Cu(1)	121.39(7)
Cu(5)–Si(2)	2.3325(14)	Cu(2)–Si(1)–Si(12)	106.53(6)
Cu(5)–C(21)	2.339(6)	Cu(2)–Si(1)–Si(13)	138.79(7)
Cu(5)–Cu(4)	2.8616(8)	Si(12)–Si(1)–Si(13)	108.13(7)
Cu(2)–C(1)	1.937(5)	Cu(2)–Si(1)–Si(11)	85.04(5)
Cu(2)–Si(1)	2.3466(13)	Si(12)–Si(1)–Si(11)	108.77(7)
Cu(2)–C(11A)	2.37(2)	Si(13)–Si(1)–Si(11)	103.99(7)
Cu(4)–C(2)	1.891(5)	Cu(2)–Si(1)–Cu(1)	60.46(3)
Cu(4)–Si(3)	2.3376(14)	Si(12)–Si(1)–Cu(1)	120.05(6)
Si(2)–Si(22)	2.350(2)	Si(13)–Si(1)–Cu(1)	82.97(5)
Si(2)–Si(23)	2.3571(19)	Si(11)–Si(1)–Cu(1)	125.71(7)
Si(2)–Si(21)	2.3625(19)	C(331)–Si(33)–C(333)	107.0(3)
Si(1)–Si(12)	2.3566(19)	C(331)–Si(33)–C(332)	104.4(3)
Si(1)–Si(13)	2.3607(18)	C(333)–Si(33)–C(332)	108.7(3)
Si(1)–Si(11)	2.3593(18)	C(331)–Si(33)–Si(3)	113.58(17)
Si(33)–C(331)	1.844(5)	C(333)–Si(33)–Si(3)	111.86(17)
Si(33)–C(333)	1.844(5)	C(332)–Si(33)–Si(3)	110.95(17)
Si(33)–C(332)	1.855(5)	C(321)–Si(32)–C(323)	105.3(3)
Si(33)–Si(3)	2.3759(19)	C(321)–Si(32)–C(322)	107.2(3)
Si(32)–C(321)	1.840(5)	C(323)–Si(32)–C(322)	108.1(3)
Si(32)–C(323)	1.843(5)	C(321)–Si(32)–Si(3)	112.32(17)
Si(32)–C(322)	1.863(5)	C(323)–Si(32)–Si(3)	111.77(17)
Si(32)–Si(3)	2.3612(18)	C(322)–Si(32)–Si(3)	111.81(16)
Si(23)–C(233)	1.868(4)	C(233)–Si(23)–C(231)	106.2(2)
Si(23)–C(231)	1.873(4)	C(233)–Si(23)–C(232)	108.6(2)
Si(23)–C(232)	1.875(4)	C(231)–Si(23)–C(232)	108.1(2)
Si(12)–C(123)	1.873(5)	C(233)–Si(23)–Si(2)	111.58(15)
Si(12)–C(121)	1.871(4)	C(231)–Si(23)–Si(2)	111.90(16)
Si(12)–C(122)	1.871(4)	C(232)–Si(23)–Si(2)	110.34(15)
Si(3)–Si(31)	2.3530(17)	C(123)–Si(12)–C(121)	107.1(2)



Si(11)-C(112)	1.857(4)	C(123)-Si(12)-C(122)	106.7(2)
Si(11)-C(111)	1.871(4)	C(121)-Si(12)-C(122)	108.5(2)
Si(11)-C(113)	1.872(4)	C(123)-Si(12)-Si(1)	112.92(16)
Si(22)-C(223)	1.871(5)	C(121)-Si(12)-Si(1)	110.43(16)
Si(22)-C(222)	1.869(4)	C(122)-Si(12)-Si(1)	111.09(17)
Si(22)-C(221)	1.875(5)	Cu(4)-Si(3)-Cu(3)	60.95(4)
Si(31)-C(312)	1.857(5)	Cu(4)-Si(3)-Si(31)	107.97(6)
Si(31)-C(311)	1.857(4)	Cu(3)-Si(3)-Si(31)	108.20(6)
Si(31)-C(313)	1.862(4)	Cu(4)-Si(3)-Si(32)	135.23(7)
Si(21)-C(213)	1.853(5)	Cu(3)-Si(3)-Si(32)	84.78(6)
Si(21)-C(211)	1.871(5)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	109.74(7)
Si(21)-C(212)	1.874(4)	Cu(4)-Si(3)-Si(33)	82.94(5)
Si(13)-C(131)	1.868(4)	Cu(3)-Si(3)-Si(33)	133.98(7)
Si(13)-C(133)	1.870(4)	Si(31)-Si(3)-Si(33)	109.59(7)
Si(13)-C(132)	1.874(5)	Si(32)-Si(3)-Si(33)	105.85(7)
C(1)-C(11B)	1.179(19)	C(112)-Si(11)-C(111)	107.7(2)
C(1)-C(11A)	1.20(2)	C(112)-Si(11)-C(113)	107.6(2)
C(11A)-C(12A)	1.486(18)	C(111)-Si(11)-C(113)	106.6(2)
C(12A)-C(13A)	1.480(18)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111.14(14)
C(13A)-C(14A)	1.487(18)	C(111)-Si(11)-Si(1)	111.80(15)
C(14A)-C(15A)	1.482(18)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111.78(16)
C(11B)-C(12B)	1.496(19)	C(223)-Si(22)-C(222)	106.7(2)
C(12B)-C(13B)	1.47(2)	C(223)-Si(22)-C(221)	108.2(2)
C(13B)-C(14B)	1.66(2)	C(222)-Si(22)-C(221)	108.0(2)
C(14B)-C(15B)	1.22(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	111.49(18)
C(2)-C(21)	1.181(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110.58(17)
C(21)-C(22)	1.465(6)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111.73(18)
C(22)-C(23)	1.421(7)	C(312)-Si(31)-C(311)	109.4(2)
C(23)-C(24)	1.334(8)	C(312)-Si(31)-C(313)	107.1(2)
C(24)-C(25)	1.374(8)	C(311)-Si(31)-C(313)	107.3(2)
		C(312)-Si(31)-Si(3)	109.70(16)
Cu(5)-Cu(1)-Cu(2)	100.42(3)	C(311)-Si(31)-Si(3)	110.35(15)
Cu(5)-Cu(1)-Si(1)	125.08(4)	C(313)-Si(31)-Si(3)	112.91(16)
Cu(2)-Cu(1)-Si(1)	58.99(3)	C(213)-Si(21)-C(211)	107.5(2)
Cu(5)-Cu(1)-Si(2)	58.57(4)	C(213)-Si(21)-C(212)	108.4(2)
Cu(2)-Cu(1)-Si(2)	124.96(4)	C(211)-Si(21)-C(212)	106.5(2)
Si(1)-Cu(1)-Si(2)	175.02(5)	C(213)-Si(21)-Si(2)	109.91(16)
C(1)-Cu(3)-Si(3)	158.92(14)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113.51(18)
C(1)-Cu(3)-Cu(4)	141.70(14)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110.90(16)
Si(3)-Cu(3)-Cu(4)	59.33(4)	C(131)-Si(13)-C(133)	106.4(2)
C(1)-Cu(3)-Cu(2)	44.55(14)	C(131)-Si(13)-C(132)	108.1(2)
Si(3)-Cu(3)-Cu(2)	155.00(4)	C(133)-Si(13)-C(132)	108.2(2)
Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	98.93(3)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111.89(15)
C(2)-Cu(5)-Si(2)	161.98(15)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110.94(16)
C(2)-Cu(5)-C(21)	30.25(15)	C(132)-Si(13)-Si(1)	111.15(17)
Si(2)-Cu(5)-C(21)	144.96(13)	C(11B)-C(1)-C(11A)	27.1(11)
C(2)-Cu(5)-Cu(1)	136.25(14)	C(11B)-C(1)-Cu(3)	145.7(10)
Si(2)-Cu(5)-Cu(1)	60.94(4)	C(11A)-C(1)-Cu(3)	171.3(12)
C(21)-Cu(5)-Cu(1)	138.45(14)	C(11B)-C(1)-Cu(2)	121.8(10)
C(2)-Cu(5)-Cu(4)	41.06(13)	C(11A)-C(1)-Cu(2)	95.3(10)
Si(2)-Cu(5)-Cu(4)	136.39(4)	Cu(3)-C(1)-Cu(2)	92.4(2)
C(21)-Cu(5)-Cu(4)	71.30(12)	C(1)-C(11A)-C(12A)	171(2)
Cu(1)-Cu(5)-Cu(4)	112.06(3)	C(1)-C(11A)-Cu(2)	54.5(9)
C(1)-Cu(2)-Si(1)	159.04(14)	C(12A)-C(11A)-Cu(2)	133.3(11)
C(1)-Cu(2)-C(11A)	30.2(5)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	114.9(19)
Si(1)-Cu(2)-C(11A)	137.3(6)	C(14A)-C(13A)-C(12A)	120(3)
C(1)-Cu(2)-Cu(1)	140.06(13)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	124(3)
Si(1)-Cu(2)-Cu(1)	60.54(4)	C(1)-C(11B)-C(12B)	179(3)
C(11A)-Cu(2)-Cu(1)	136.5(7)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	110.3(15)
C(1)-Cu(2)-Cu(3)	43.04(15)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	117.6(18)
Si(1)-Cu(2)-Cu(3)	142.75(4)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	99(3)
C(11A)-Cu(2)-Cu(3)	73.2(5)	C(21)-C(2)-Cu(4)	169.9(5)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	116.46(3)	C(21)-C(2)-Cu(5)	93.6(4)
C(2)-Cu(4)-Si(3)	158.48(15)	Cu(4)-C(2)-Cu(5)	96.4(2)
C(2)-Cu(4)-Cu(3)	141.65(14)	C(2)-C(21)-C(22)	173.9(6)

Si(3)-Cu(4)-Cu(3)	59.72(4)	C(2)-C(21)-Cu(5)	56.2(3)
C(2)-Cu(4)-Cu(5)	42.53(14)	C(22)-C(21)-Cu(5)	129.8(4)
Si(3)-Cu(4)-Cu(5)	156.80(4)	C(23)-C(22)-C(21)	112.6(5)
Cu(3)-Cu(4)-Cu(5)	101.92(3)	C(24)-C(23)-C(22)	127.3(7)
Cu(5)-Si(2)-Si(22)	137.99(7)	C(25)-C(24)-C(23)	129.3(8)

### E.4.16 [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Hyp] (28)

**Tabelle 80:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **28**.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> Si <sub>4</sub>
Molmasse	348.79 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Metrik	a = 19.039(4) Å, α = 90° b = 9.1580(13) Å, β = 95.897(7) ° c = 27.078(5) Å, γ = 90°
Zellvolumen	4696.3(14) Å <sup>3</sup>
Z, Röntgenographische Dichte	8, 0.987 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.248 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1520
Kristallgröße	0.76 x 0.71 x 0.48 mm
Messbereich	2.35 < θ < 28.38° -22 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe / symmetrieunabhängige	53251 / 11467 [R(int) = 0.0512]
Vollständigkeit bis θ = 28.38°	97.4 %
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F <sub>o</sub> <sup>z</sup>
Daten / Restriktionen / Parameter	11467 / 165 / 497
GOF	1.026
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1232
(alle Daten)	R1 = 0.0820, wR2 = 0.1442
max./min. Differenzelektronendichte	0.685, -0.549 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 81:** Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von Verbindung **28**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	1118(1)	7581(1)	1326(1)	41(1)
Si(14)	-115(2)	8121(3)	1163(2)	54(1)
C(141)	-654(4)	7213(10)	1618(5)	86(3)
C(142)	-290(15)	10146(14)	1209(10)	71(4)
C(143)	-418(7)	7507(14)	518(4)	126(5)
Si(15)	1386(10)	5214(14)	1109(6)	52(3)
C(151)	956(10)	3890(30)	1503(10)	73(5)
C(152)	2353(9)	4970(30)	1205(13)	64(4)
C(153)	1050(20)	4830(40)	445(8)	82(5)
Si(16)	1420(7)	8065(12)	2186(3)	51(2)

C(161)	2407(6)	8070(17)	2313(6)	94(4)
C(162)	1089(13)	9972(18)	2275(9)	64(4)
C(163)	1033(9)	6787(17)	2610(5)	112(5)
Si(11)	1493(5)	5210(6)	1123(3)	45(1)
C(111)	2482(5)	5177(16)	1172(7)	67(2)
C(112)	1179(4)	3841(13)	1568(5)	74(2)
C(113)	1146(10)	4680(20)	482(4)	89(3)
Si(12)	10(1)	8209(2)	933(1)	57(1)
C(121)	-227(8)	10054(9)	1135(5)	90(2)
C(122)	30(2)	8236(6)	244(2)	86(2)
C(123)	-653(2)	6854(7)	1105(3)	119(2)
Si(13)	1292(3)	8032(5)	2170(2)	48(1)
C(131)	1232(6)	10037(8)	2303(4)	64(2)
C(132)	604(3)	7021(6)	2485(2)	82(2)
C(133)	2183(3)	7395(8)	2428(3)	87(2)
C(1)	1696(1)	8888(2)	1035(1)	48(1)
C(2)	2064(1)	9752(2)	862(1)	50(1)
C(31)	2526(1)	10772(2)	644(1)	51(1)
C(32)	3191(1)	11066(3)	870(1)	70(1)
C(33)	3634(2)	12030(3)	643(2)	91(1)
C(36)	2302(2)	11457(3)	196(1)	68(1)
C(34)	3385(2)	12686(3)	196(2)	93(1)
C(35)	2729(2)	12410(3)	-19(1)	90(1)
Si(2)	4066(1)	12451(1)	-1534(1)	39(1)
Si(21)	5237(1)	13119(1)	-1293(1)	58(1)
C(211)	5360(1)	15086(3)	-1442(1)	73(1)
C(212)	5843(1)	11998(3)	-1652(2)	96(1)
C(213)	5469(2)	12880(6)	-615(1)	154(2)
Si(22)	3767(1)	12799(1)	-2389(1)	45(1)
C(221)	4362(2)	11727(3)	-2763(1)	80(1)
C(222)	2838(1)	12208(3)	-2560(1)	76(1)
C(223)	3853(1)	14777(3)	-2543(1)	64(1)
Si(23)	3753(1)	10118(1)	-1268(1)	48(1)
C(231)	2773(1)	10062(3)	-1264(1)	60(1)
C(232)	4195(2)	9724(3)	-631(1)	77(1)
C(233)	4027(2)	8696(3)	-1706(1)	81(1)
C(4)	3515(1)	13787(2)	-1240(1)	43(1)
C(5)	3156(1)	14665(2)	-1060(1)	42(1)
C(61)	2717(1)	15692(2)	-823(1)	42(1)
C(66)	2018(1)	15903(2)	-1004(1)	50(1)
C(65)	1599(1)	16857(3)	-768(1)	61(1)
C(64)	1874(1)	17608(3)	-350(1)	62(1)
C(62)	2990(1)	16460(2)	-402(1)	51(1)
C(63)	2568(1)	17414(3)	-169(1)	62(1)

Tabelle 82: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 28.

Si(1)-C(1)	1.855(2)	C(141)-Si(14)-C(142)	106.2(9)
Si(1)-Si(13)	2.314(4)	C(143)-Si(14)-Si(1)	108.3(4)
Si(1)-Si(15)	2.317(12)	C(141)-Si(14)-Si(1)	112.3(3)
Si(1)-Si(12)	2.3342(16)	C(142)-Si(14)-Si(1)	111.5(9)
Si(1)-Si(11)	2.368(5)	C(152)-Si(15)-C(151)	109.4(9)
Si(1)-Si(16)	2.383(9)	C(152)-Si(15)-C(153)	110.7(12)
Si(1)-Si(14)	2.395(3)	C(151)-Si(15)-C(153)	107.5(13)
Si(14)-C(143)	1.867(9)	C(152)-Si(15)-Si(1)	108.5(12)
Si(14)-C(141)	1.878(9)	C(151)-Si(15)-Si(1)	110.0(11)
Si(14)-C(142)	1.891(13)	C(153)-Si(15)-Si(1)	110.6(13)
Si(15)-C(152)	1.847(13)	C(163)-Si(16)-C(161)	110.2(8)
Si(15)-C(151)	1.860(14)	C(163)-Si(16)-C(162)	110.4(10)
Si(15)-C(153)	1.880(14)	C(161)-Si(16)-C(162)	108.5(10)
Si(16)-C(163)	1.846(12)	C(163)-Si(16)-Si(1)	114.7(7)
Si(16)-C(161)	1.875(11)	C(161)-Si(16)-Si(1)	108.4(7)
Si(16)-C(162)	1.881(13)	C(162)-Si(16)-Si(1)	104.3(9)
Si(11)-C(113)	1.859(8)	C(113)-Si(11)-C(111)	108.6(6)

Si(11)-C(111)	1.875(6)	C(113)-Si(11)-C(112)	108.6(7)
Si(11)-C(112)	1.878(7)	C(111)-Si(11)-C(112)	109.1(4)
Si(12)-C(121)	1.846(8)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111.8(6)
Si(12)-C(123)	1.864(5)	C(111)-Si(11)-Si(1)	108.8(6)
Si(12)-C(122)	1.868(4)	C(112)-Si(11)-Si(1)	109.9(5)
Si(13)-C(133)	1.861(6)	C(121)-Si(12)-C(123)	110.0(5)
Si(13)-C(131)	1.876(8)	C(121)-Si(12)-C(122)	108.3(5)
Si(13)-C(132)	1.878(6)	C(123)-Si(12)-C(122)	110.0(3)
C(1)-C(2)	1.186(3)	C(121)-Si(12)-Si(1)	109.1(5)
C(2)-C(31)	1.449(3)	C(123)-Si(12)-Si(1)	108.98(18)
C(31)-C(32)	1.376(4)	C(122)-Si(12)-Si(1)	110.38(15)
C(31)-C(36)	1.392(3)	C(133)-Si(13)-C(131)	107.8(5)
C(32)-C(33)	1.407(4)	C(133)-Si(13)-C(132)	109.1(3)
C(33)-C(34)	1.389(5)	C(131)-Si(13)-C(132)	109.7(4)
C(36)-C(35)	1.363(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	110.3(3)
C(34)-C(35)	1.348(5)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111.0(4)
Si(2)-C(4)	1.845(2)	C(132)-Si(13)-Si(1)	109.0(3)
Si(2)-Si(21)	2.3386(9)	C(2)-C(1)-Si(1)	177.97(19)
Si(2)-Si(22)	2.3482(9)	C(1)-C(2)-C(31)	178.3(2)
Si(2)-Si(23)	2.3509(9)	C(32)-C(31)-C(36)	119.1(2)
Si(21)-C(213)	1.855(3)	C(32)-C(31)-C(2)	120.9(2)
Si(21)-C(211)	1.866(3)	C(36)-C(31)-C(2)	119.5(3)
Si(21)-C(212)	1.888(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.2(3)
Si(22)-C(222)	1.863(3)	C(35)-C(36)-C(31)	121.2(3)
Si(22)-C(223)	1.869(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.8(3)
Si(22)-C(221)	1.871(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.2(3)
Si(23)-C(231)	1.868(2)	C(4)-Si(2)-Si(21)	105.89(7)
Si(23)-C(233)	1.870(3)	C(4)-Si(2)-Si(22)	104.17(7)
Si(23)-C(232)	1.876(3)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	111.58(3)
C(4)-C(5)	1.192(3)	C(4)-Si(2)-Si(23)	107.26(7)
C(5)-C(61)	1.450(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	114.61(3)
C(61)-C(66)	1.384(3)	Si(22)-Si(2)-Si(23)	112.45(3)
C(61)-C(62)	1.394(3)	C(213)-Si(21)-C(211)	107.78(18)
C(66)-C(65)	1.384(3)	C(213)-Si(21)-C(212)	110.4(2)
C(65)-C(64)	1.380(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	108.41(14)
C(64)-C(63)	1.373(4)	C(213)-Si(21)-Si(2)	111.68(12)
C(62)-C(63)	1.382(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	109.26(9)
C(1)-Si(1)-Si(13)	105.85(15)	C(212)-Si(21)-Si(2)	109.20(10)
C(1)-Si(1)-Si(15)	109.9(5)	C(222)-Si(22)-C(223)	109.21(13)
Si(13)-Si(1)-Si(15)	113.9(5)	C(222)-Si(22)-C(221)	108.98(15)
C(1)-Si(1)-Si(12)	101.25(9)	C(223)-Si(22)-C(221)	108.43(13)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	115.93(15)	C(222)-Si(22)-Si(2)	109.49(9)
Si(15)-Si(1)-Si(12)	109.1(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	109.44(8)
C(1)-Si(1)-Si(11)	106.7(2)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111.25(9)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	112.1(2)	C(231)-Si(23)-C(233)	109.24(13)
Si(15)-Si(1)-Si(11)	4.8(7)	C(231)-Si(23)-C(232)	110.00(12)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	113.6(2)	C(233)-Si(23)-C(232)	108.68(14)
C(1)-Si(1)-Si(16)	101.6(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	108.18(8)
Si(13)-Si(1)-Si(16)	5.8(4)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110.05(10)
Si(15)-Si(1)-Si(16)	112.6(5)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110.67(9)
Si(12)-Si(1)-Si(16)	121.1(3)	C(5)-C(4)-Si(2)	178.56(18)
Si(11)-Si(1)-Si(16)	110.4(3)	C(4)-C(5)-C(61)	177.6(2)
C(1)-Si(1)-Si(14)	113.67(14)	C(66)-C(61)-C(62)	118.87(19)
Si(13)-Si(1)-Si(14)	100.57(18)	C(66)-C(61)-C(5)	120.74(19)
Si(15)-Si(1)-Si(14)	112.5(5)	C(62)-C(61)-C(5)	120.37(19)
Si(12)-Si(1)-Si(14)	16.80(9)	C(61)-C(66)-C(65)	120.3(2)
Si(11)-Si(1)-Si(14)	117.3(2)	C(64)-C(65)-C(66)	120.3(2)
Si(16)-Si(1)-Si(14)	106.0(3)	C(63)-C(64)-C(65)	120.0(2)
C(143)-Si(14)-C(141)	110.1(6)	C(63)-C(62)-C(61)	120.5(2)
C(143)-Si(14)-C(142)	108.5(9)	C(64)-C(63)-C(62)	120.1(2)

## F Literatur

- [1] N. Krause: Modern Organocopper Chemistry, Wiley-VCH GmbH, Weinheim 2002
- [2] C. Elschenbroich: Organometallchemie, 5.Auflage, B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2005
- [3] G. Buckton, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *109*, 225.
- [4] R.C. Böttger, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *109*, 351.
- [5] R. Reich, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1923**, *177*, 322.
- [6] H. Gilman, J.M. Staley, *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas* **1936**, *55*, 821.
- [7] A. Caincross, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2186.
- [8] A. Caincross, H. Omura, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 248.
- [9] M.S. Kharasch, P.O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308.
- [10] H.O. House, W.L. Respess, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128-3141.
- [11] H. Gilman, R.G. Jones, L.A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630.
- [12] a) M.F. Lappert, R. Pearce; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 24; b) J.A. Jarvis, B.T. Kilbourn, R. Pearce, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **173**, 475.

- [13] P. Knochel, M.J. Rozema, C.E. Tucker, *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, edited by R. J. K. Taylor, Oxford University Press, Oxford **1994**, 89.
- [14] B. Teclé, A.F.M. Rahman, J.P. Oliver, *J. of Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 267.
- [15] A.H. Cowley, T.M. Elkins, R.A. Jones, C.M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 10, 1396.
- [16] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1, 90.
- [17] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc.* **1993**, 1729.
- [18] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **2001**, *20*, 575–577
- [19] K.W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417–3424.
- [20] J. Klett, K.W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531–2536.
- [21] K.W. Klinkhammer, *Z. Anorgan. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1217–1223.
- [22] M. Wilfling, Dissertation **2009**.
- [23] J. Klett, Dissertation **2009** (<http://ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2006/1144/>).
- [24] M. Häser, Staatsexamensarbeit **2004** (unpub.).
- [25] W. Harnischmacher, R. Hopper, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 590.

- [26] St. H. Bertz, *J. Am. Soc.* **2007**, *129*, 7208–7209.
- [27] K.M. Merz, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [28] F.A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066.
- [29] M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, , 24–25.
- [30] A.J. Jarvis / R. Pearce / M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Pap.* **1977**, 999–1003.
- [31] Th. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1975**, *109*, 3142–3146.
- [32] P.G. Edwards et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2071–2073.
- [33] M. Niemeyer, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4649–4656.
- [34] N. Mézailles et al., *J. Org. Chem.*, **1997**, *541*, 277–283.
- [35] J. Klett, K.W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531–2536.
- [36] Th. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1975**, *109*, 3142–3146.
- [37] R.C. Larock et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5274–5284.
- [38] K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Synlett* **2003**, *15*, 2428–2439.
- [39] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Coord. Chem. Reviews* **2004**, *248*, 2337–2364.
- [40] H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3624–3626.
- [41] A. Lewin, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4531–4536.

- [42] T. Cohen, J. Wood, A.G. Dietz, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3555–3558.
- [43] W.R. Bowman, H. Heaney, P.H.G. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5821–5824.
- [44] A.J. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1496–1502.
- [45] G. van Koten, G., J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 223–226.
- [46] S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255–7265.
- [47] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088–7105.
- [48] E.R. Strieter, D.G. Blackmond, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4120.
- [49] S.-L. Zhang, L. Liu, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Organometallics* **2007**, *26*, 4546.
- [50] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433–1456.
- [51] P.E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9–21.
- [52] M. Smith, J. March: March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 5. Ausg., John Wiley & Sons, Inc., New York u.a., **2001**.
- [53] T. Sugita, Y. Sakabe, T. Sasahara, M. Tsukada, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57(8)*, 2319–2320.
- [54] D.J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 568–570.



[55] P.B. Armentrout , R. Georgiadis, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1573–1581.

[56] J. Michl et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *119*, 3907– 3917.