

Synthese von Münzmetallsilylen in flüssigem Ammoniak

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und
Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Marion Wilfling
geb. in Wiesbaden

Mainz, 2009

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2009

Inhalt

A. Einleitung.....	1
B. Gang der Untersuchungen.....	16
B.1 Neutrale Kupfer- und Silbersilylverbindungen.....	16
B.1.1 Silbersilanide.....	16
B.1.2 Zusammenfassende Diskussion der kristallographisch bestimmten Strukturen 1 bis 3	27
B.1.3 Ammoniakaddukte der Kuper- und Silbersilanide.....	29
B.1.4 Zusammenfassende Diskussion der kristallographisch bestimmten Strukturen 4 bis 6	42
B.1.5 Zusammenfassung der dargestellten neutralen Kupfer- und Silbersilyle 1 bis 6	45
B.2 Homocuprate, -argentate und -aurate.....	47
B.2.1 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silyl)cuprat, -argentat und -aurat.....	47
B.2.2 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(dimethyltert.-butylsilyl)- silyl)cuprat, -argentat, -aurat.....	56
B.2.3 Kalium-dihypersilylcuprat, -aurat.....	65
B.2.4 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)ethylsilyl)cuprat, -argentat, -aurat.....	72
B.3 Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ und CuI bzw. AgCl im Verhältnis 3:2....	81
B.4 Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ und AuI im Verhältnis 1:1 und 3:2.....	84
B.4.1 Einleitung und Synthesebeschreibung.....	84
B.4.2 Kalium-trihypersilyldiaurat (18).....	87
B.5 Vergleich der kristallographisch bestimmten Strukturen 7 bis 18	93
B.6 Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen 7 bis 17	95
B.7 Mehrkernige anionische Goldsilylverbindungen.....	99
B.7.1 Einleitung.....	99
B.7.2 Dikalium-tetrahypersilyltetraaurat (19).....	102
B.7.3 $\text{K}_2\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$ (20) - ein vierkerniges Aurat als Produkt eines Si-Si-Bindungsmetathese.....	110
B.7.4 $\text{K}_2[(\text{HypAu})_2\text{Si}_2(\text{AuHyp})_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (21) - ein Disilenkomplex von Hypersilylgold.....	128

Inhalt

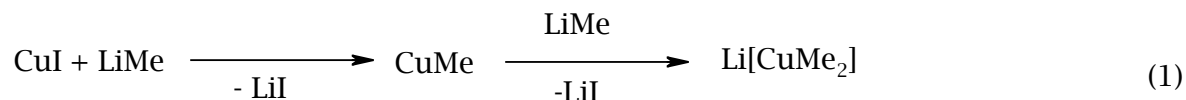
B.7.5 Dikalium-hexa(bis(trimethylsilyl)silyl)pentaaurat (22) - ein Biradikal?.....	132
B.8 Vergleich der kristallographisch bestimmten Strukturen der Gold- Komplexe 14, 18 bis 22.....	140
B.9 Bemerkung zur Bildung der Aurate 18 bis 22.....	145
C. Experimenteller Teil.....	148
C.1 Allgemeines.....	148
C.2 Synthesen und spektroskopische Daten.....	151
C.2.1 Silbersilanide.....	151
C.2.2 Ammoniakaddukte der dimeren Kupfer- und Silbersilanide..	154
C.2.3 Kalium-disilylcuprate, -argentate und -aurate.....	158
C.2.4 Kalium-trihypersilyldiaurat (18).....	168
C.2.5 Dikalium-tetrahypersilylteraurat (19).....	169
C.2.6 Dikalium-di(bis(trimethylsilyl)silyl)dihypersilyl tetraaurat (20).....	170
C.2.7 Disilenkomplex von Hypersilylgold (21).....	171
C.2.8 Dikalium-hexa(bis(trimethylsilyl)silyl)pentaaurat (22).....	171
D. Zusammenfassung und Ausblick.....	172
E. Anhang.....	181
E.1 Liste der nummerierten Verbindungen.....	181
E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen.....	182
E.3 Daten zur Einkristallstrukturanalyse.....	183
F. Literatur.....	225

A. Einleitung

A.1 Alkyl- und Arylverbindungen des Kupfers

Die Organokupferchemie beginnt 1923 mit *Reichs*^[1] Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid, einem Grignardreagenz, mit Kupferiodid, dabei konnte er Kupferphenyl isolieren. 1936 stellten *Gilman* und *Straley*^[2] Ethylkupfer auf analoge Weise aus Ethylmagnesiumiodid und Kupferiodid dar.

Ein wichtiger Meilenstein in der Geschichte der Organokupferchemie ist die erstmalige Synthese eines homoleptischen Organocuprats (Homocuprat) 1952 von *Gilman* und *Woods*^[3]. Sie entdeckten, dass das bei der Umsetzung eines Äquivalents Methyllithium mit einem Äquivalent Kupferiodid entstehende schwerlösliche Methylkupfer sich durch Zugabe eines zweiten Äquivalents Methyllithium unter Bildung des etherlöslichen Lithium-dimethylcuprats wieder auflöst [Gl. (1)].



Daher werden Cuprate der Zusammensetzung R_2CuLi als Gilman-Reagenzien bezeichnet. Das erste strukturell charakterisierte Gilman-Reagenz ist das $[\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{Cu}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ von *Eaborn* und *Smith*^[4]. Es wurde durch Reaktion von Kupferiodid mit zwei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ in THF bei -78°C erhalten. Das Anion des entstehenden Komplexes $[\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{Cu}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ weist eine lineare Koordination des Kupferkations durch zwei Organylanionen auf. Die Cu-C-Bindungslänge beträgt 202,7 pm.

Später wurden auch Cuprate mit zwei verschiedenen Resten $\text{M}[\text{RCuR}']$ dargestellt. Davon ist ein Substituent meist leicht und der andere nicht auf organische Substrate übertragbar. Derartige Reagenzien werden Heterocuprate genannt.

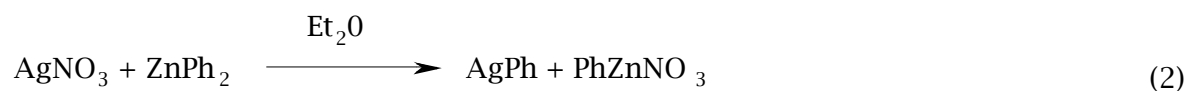
Lappert et al.^[5] setzten Kupferiodid mit Lithiummethyltrimethylsilanid, $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, in *n*-Hexan und Diethylether bei -10°C um. Sie synthetisierten und charakterisierten das erste neutrale Trimethylsilylmethylkupfer, $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu})_4$. Im Tetramer ist das Kupferkation annähernd linear durch zwei Trimethylsilylmethylanionen koordiniert und besitzt einen planaren Cu_4 -Ring. Der Cu-Cu-Abstand beträgt 242 pm und ist kürzer als die Summe der Atomradien.

Van Koten et al.^[6] stellten die ersten Aminsubstituierten Arylkupferverbindungen wie das tetramere $[\text{Cu}(\text{PhCH}_2\text{NMe}_2\text{-2-Me-5})_4]$ dar, indem sie Kupferbromid mit 2-(Dimethylamino)methylsubstituiertes Aryllithium umsetzten. Die hier strukturell charakterisierte Verbindung weist einen Cu-Cu-Abstand von 238 pm auf. Weiterhin sind zwei Kupferatome durch eine Arylgruppe verbrückt, so dass eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung vorliegt.

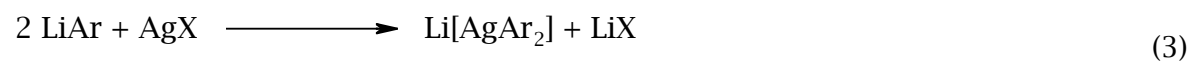
Die Organokupferverbindungen sind mittlerweile zu wichtigen Reagenzien in der organischen Synthese geworden. Inzwischen sind eine Vielzahl von ihnen mit Alkyl- und Arylliganden bekannt^[7].

A.2 Alkyl- und Arylverbindungen des Silbers

Die homologen Silberorganyle sind thermisch und photochemisch wesentlich instabiler als Kupferorganyle. Erstmals stellte *Van der Kerk*^[8] 1977 reines Phenylsilber aus Silbernitrat mit Diphenylzink als Alkylierungsmittel dar [Gl. (2)].



Organoargentate wurden auf dem gleichen Wege wie die entsprechenden Organocuprate dargestellt, indem Aryllithium mit Silberhalogeniden [Gl. (3)] oder mit Arylsilber [Gl. (4)] zu Lithium-diarylargentat umgesetzt wurde.^[9, 10] Als Lösungsmittel verwendete man meist Diethylether, da ansonsten die Umsetzung unvollständig war. Der koordinierende Diethylether konnte nicht ohne Zersetzung des Organoargentats entfernt werden.

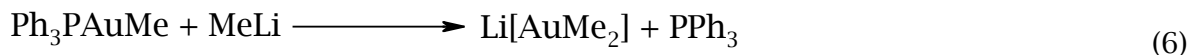


Eaborn und *Smith*^[11] gelang 1984 die Synthese und die erste strukturelle Charakterisierung eines Lithium-diorganoargentats. Die Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{Ag}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ gelang aus Silberiodid und $[\text{Li}(\text{THF})_4]\{\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ in THF bei -78°C . Das Anion weist eine lineare Koordination des Silberkations durch zwei

Organylanionen auf. Die Ag-C-Bindungen betragen 216,2 pm und 219,8 pm und sind somit um 13 pm länger als die Cu-C-Bindungen im Kupferhomologen.

A.3 Alkyl- und Arylverbindungen des Goldes

Gold(I)-organyle erhält man bevorzugt als Addukte RAuL mit weichen Donorliganden L wie PR_3 oder CNR .^[12] Die Synthese erfolgt oft als Arylierung mit Aryllithium Derivaten. *Tamaki* und *Kochi*^[13] synthetisierten 1973 Methyl(triphenylphosphan)gold [Gl. (5)] und methylierten dieses mit Methylithium. Nach der Entfernung des unkoordinierten Phosphans erhielten sie das Lithium-dimethylaurat [Gl. (6)]^[14].



Das thermisch instabile Dimethylaurat stabilisierten *Rice* und *Tobias*^[15] durch Komplexierung des Lithiumions mit dem aprotischen Polyamin PMDT¹.

A.4 Stabilisierung der Kupfer-, Silber- und Goldorganyle

Die wenig untersuchten thermisch und photochemisch instabilen neutralen Münzmetallorganyle können auf zwei Weisen stabilisiert werden durch:

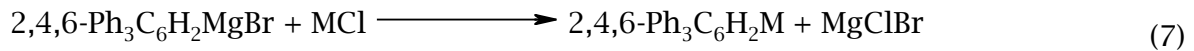
1. Voluminöse Organyle
2. Phosphoniumgruppen.

Strähle^[16] verwendete 1988 den sterisch anspruchsvollen Liganden 2,4,6-Triphenylphenyl und synthetisierte bei Raumtemperatur scheinbar luftstabile Kupfer- und Silberkomplexe, die er als Monomere beschrieb.

Hierbei setzte er eine Grignard Lösung von 2,4,6-Triphenylphenylmagnesiumbromid in THF bei -80 °C mit MCl ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) um [Gl. (7)].

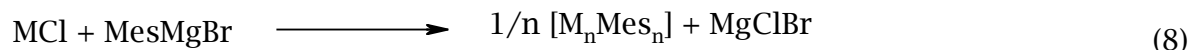
¹ PMDT = N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin.

A. Einleitung



Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass es sich bei den kristallinen Substanzen nicht um die Münzmetallverbindungen, sondern um die als Edukte eingesetzten Halogenide handelte.

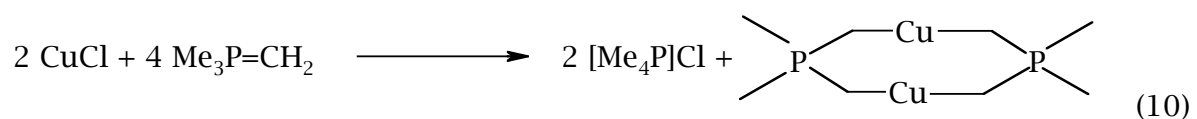
Die Verwendung der Mesitylgruppe (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) als Ligand lieferte hingegen tatsächlich lösliche, homoleptische Mesityl Derivate der Münzmetalle (M). Der Ligand beugt der Zersetzung durch α- oder β-Eliminierung vor. *Floriani et al.*^[17] synthetisierte sie durch Zugabe von Mesitylmagnesiumbromid zu einer Suspension von MCl (M = Cu, Ag) in THF und charakterisierte sie röntgenkristallographisch als Oligomere [M_nMes_n] [Gl. (8)]. Im Falle von Gold wird statt AuCl Au(CO)Cl als Edukt verwendet [Gl. (9)]. Die entstehenden Kupfer- und Goldverbindungen besitzen eine pentamere Struktur, in denen ein sternförmiges Au_nC_n-Skelett (n = 5) vorliegt. Hingegen ist die Silberverbindung ein Tetramer, in welches das Silberkation nahezu ideal linear koordiniert ist. Alle drei Verbindungen enthalten Gerüste, die alternierend aus Metall- und Kohlenstoffatomen aufgebaut sind.

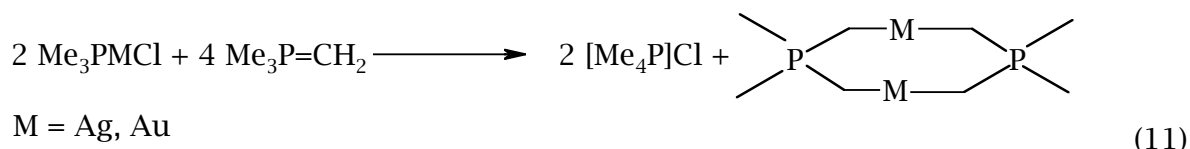


M = Cu, n = 5; M = Ag, n = 4



Bei der Verwendung von Phosphoryliden als Substituenten stellte *Schmidbauer*^[18] weit über Raumtemperatur stabile dimere Münzmetall-dimethylphosphonium-bismethylide dar, indem er 1 Äquivalent Kupferchlorid mit 2 Äquivalenten Trimethylmethylenphosphoran umsetzte [Gl. (10)]. Zur Synthese der analogen Silber- und Goldverbindungen werden Trimethylphosphansilberchlorid bzw.-goldchlorid eingesetzt [Gl. (11)].

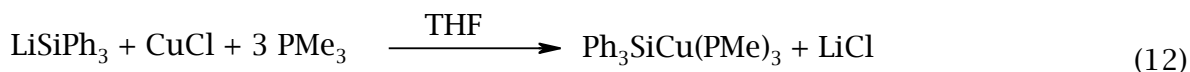




A.5 Silylverbindungen des Kupfers

In Gegensatz zu Cupraten mit organischen Liganden, sind nur wenige Verbindungen mit einer Cu-Si-Bindung bekannt. In der organischen Synthese werden derartige Reagenzien auf Grund der Empfindlichkeit gegenüber Luft, Feuchtigkeit und höheren Temperaturen in situ dargestellt. Informationen über die Struktur und die Reaktivität der Silylcuprate sind rar.

Die erste strukturell charakterisierte Silylkupferverbindung wird 1988 von *Cowley et al.*^[19] synthetisiert und charakterisiert. CuCl wird in THF mit einem Äquivalent Ph_3SiLi und drei Äquivalenten Me_3P umgesetzt. Aus Toluol wird das phosphanstabilisierte Triphenylsilylkupfer in Form gelber Kristalle erhalten [Gl. (12)].

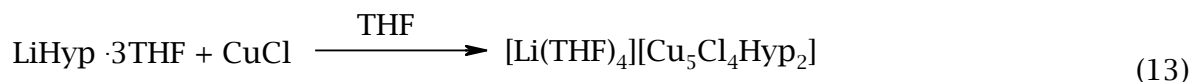


Dieses liegt im festen Zustand monomer vor. Das Kupferion ist durch drei Me_3P -Liganden und einer Ph_3Si -Gruppe annähernd tetraedrisch koordiniert.

Stalke et al.^[20] verwendeten den Hypersilylliganden² von *Gilman* und *Smith*^[21] zur Stabilisierung von Silylcupraten und nutzten hier den hohen sterischen Anspruch, die gute Löslichkeit in organischen Solventien und die elektronenschiebenden Eigenschaften aus. Zu einer Lösung von Lithiumhypersilanid in *n*-Pentan wird bei -78 °C Kupferchlorid in THF zugegeben [Gl. (13)]. Im mehrkernigen Komplex $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{Hyp}_2]$ ist das zentrale Siliziumatom durch drei Trimethylsilyl-Gruppen und zwei Kupferatome fünffach koordiniert, d.h. geht eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung ein. Weiterhin sind immer zwei Kupferatome über Chloratome verbrückt.

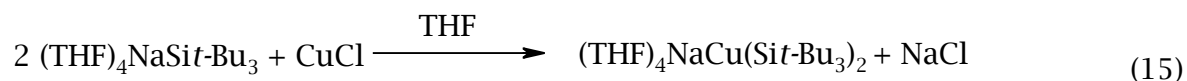
² Hypersilyl ist der von *N. Wiberg* vorgeschlagene Kurzname für Tris(trimethylsilyl)silyl = $[(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}]$ = Hyp

A. Einleitung



Kurze Zeit später veröffentlichte *Stalke et al.*^[22] ein weiteres Hypersilylcuprat $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{BrLi}(\text{THF})_3]$, welches mit Kupferbromid statt Kupferchlorid synthetisiert wurde [Gl. (14)]. Dieses enthält ein zusätzliches Äquivalent Lithiumbromid und zwei unterschiedliche Hypersilylgruppen. Das zentrale Siliziumatom der internen Hypersilylgruppe koordiniert „side on“ an eine Cu-Cu-Einheit (236,9 pm), d.h. geht zwei Drei-Zentren-Vier-Elektronen Bindungen ein, während die terminale nur an einer beteiligt ist, was zu einem Bindungslängenunterschied von 12 pm führt.

Lerner et al.^[23] stellten 2001 das erste Natriumcuprat dar, indem sie zwei Äquivalente Natrium-supersilanid³ mit ein Äquivalent Kupferchlorid in THF bei -78°C umsetzten. Eine Kristallisation aus Toluol lieferte das Natriumdisupersilylcuprat mit Ausbeuten nicht über 32 % der Theorie [Gl. (15)]. Der anionische Komplex im Solvens separierten Ionenpaar enthält eine nahezu lineare Si-Cu-Si-Einheit ($175,3^\circ$).

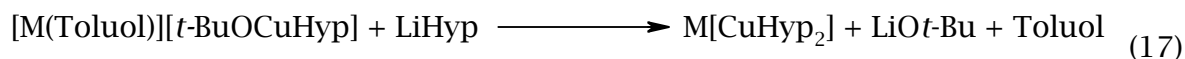
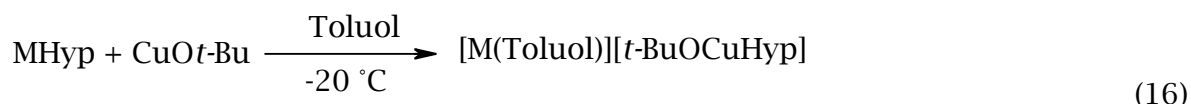


Sämtliche soweit dargestellten Silylcuprate [Gleichungen (13) - (15)] sind ohne phosphanstabilisierende Liganden nur in schlechten Ausbeuten darstellbar und erwiesen sich teilweise als sehr temperaturempfindlich. Weiterhin zeigt sich, dass die Molekülstrukturen der Verbindungen, abhängig von dem verwendeten Kupferhalogenid und vom Silylliganden, stark variierten.

Unsere Arbeitsgruppe konnte nachweisen, dass die Verwendung von Kupfer(I)-*tert*-butanolat als Quelle für Kupfer(I)-ionen statt Kupfer(I)-halogenide erfolgreicher ist.^[24] Die Umsetzung mit Hypersilylliganden der schweren Alkalimetalle führt zunächst im kristallinen Zustand stabilen heteroleptischen Alkalimetall-*tert*-butoxy(hypersilyl)cupraten [Gl. (16)]. Eine Zugabe von Lithiumhypersilanid liefert anschließend über eine Substitution des *tert*-Butoxyliganden durch den Hypersilylliganden das homoleptischen Alkalimetalldihypersilylcuprat [Gl. (17)].

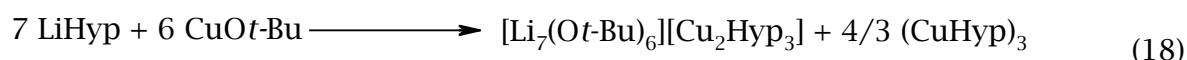
³ Supersilyl ist der Kurzname für Tris(*tert*-butyl)silyl = $t\text{-Bu}_3\text{Si}$

A. Einleitung



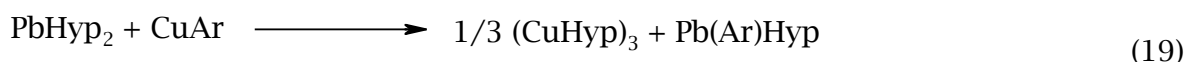
M = Na, K, Cs

Setzt man hingegen Lithiumhypersilanid mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat im schwer realisierbaren Verhältnis 7 zu 6 um, so erhält man Hypersilylkupfer und das Trihypersilyldicuprat $[\text{Li}_7(\text{Ot-Bu})_6][\text{Cu}_2\text{Hyp}_3]$ [Gl. (18)].^[25]



Dieses Trihypersilyldicuprat besitzt ein A-förmiges Si_3Cu_2 -Skelett mit zwei kurzen terminalen (231 pm) und zwei längeren internen Cu-Si-Bindungen (239 pm). Das neutrale Hypersilylkupfer ist trimer aufgebaut; jedoch legt die festgestellte Alternanz in den Bindungslängen eine Beschreibung über drei monomere Hypersilylkupfer-Einheiten nahe.

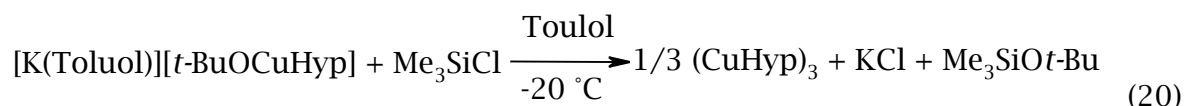
Eine weitere von *Klinkhammer* und *Niemeyer*^[26] entwickelte Synthesemethode für Hypersilylkupfer ist eine Ligandenaustauschreaktion des Carbenhomologen Dihypersilylplumbylens mit einer Arylkupferverbindung⁴ [Gl. (19)].



Zunächst findet eine Addition statt, bei der das Dihypersilylblei über das freie Elektronenpaar an das Arylkupfer bindet. Anschließend findet der Ligandenaustausch zwischen Kupfer und Blei statt und schließlich dissoziiert das umgelagerte Addukt zu Hypersilylkupfer und einem heteroleptischen Arylsilylplumbylen. Die Ausbeute an reinem Hypersilylkupfer ist jedoch sehr gering.

Zur Gewinnung größerer Mengen reinen Hypersilylkupfers eignet sich die Reaktion von Kalium-*tert*-butoxy(hypersilyl)cuprat mit einem Äquivalent Trimethylchlorsilan [Gl. (20)].^[27]

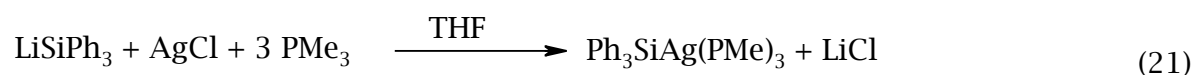
⁴ Aryl = Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Mes}_2$ -2,6



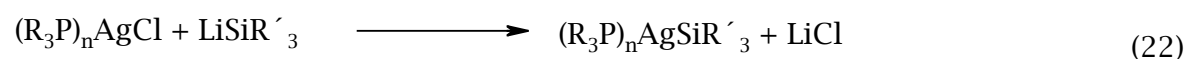
Das *tert*-Butoxyanion wird dabei durch Reaktion mit dem Elektrophil Me_3SiCl als Trimethylsilyl-*tert*-butoxyether entfernt. Nach Umkristallisation in *n*-Pentan beträgt die Ausbeute an Hypersilylkupfer 80 % der Theorie. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Darstellung der Edukte aufwendig ist. Auch müssen die Reaktionsbedingungen peinlich genau eingehalten werden, steigt die Temperatur über $-20\text{ }^\circ\text{C}$, reagieren beide Nucleophile mit SiMe_3Cl , das *tert*-Butoxy- und das Hypersilanidanion. Aus dem Reaktionsgemischen konnten neben dem gewünschten Hypersilylkupfer diverse heteroleptische Neutralkomplexe isoliert werden.

A.6 Silylverbindungen des Silbers

Berichte über Verbindungen mit einer Ag-Si-Bindung sind rar. *Cowley et al.*^[19], die 1988 auch die erste Silylkupferverbindung strukturell charakterisierten, synthetisierten analog die entsprechende Silylsilberverbindung mit einer Ausbeute von immerhin 70 % der Theorie [Gl. (21)]. Jedoch konnten keine geeigneten Kristalle von $\text{Ph}_3\text{SiAg}(\text{PMe})_3$ für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.



1990 stellten *Schubert* und *Wagner*^[28] Silber-Silyl-Komplexe mit anderen einzähnigen Phosphan-Liganden dar, indem Phosphan-Silberhalogenid-Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AgCl}$ (für $n = 1-3$) mit Triarylsilyllithium in THF bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wurden [Gl. (22)].



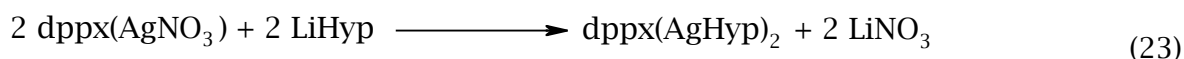
$\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$

$\text{SiR}'_3 = \text{SiPh}_2\text{Tol}, \text{SiPh}_3$

Die dargestellten Silber-Silyl-Komplexe sind besonders in Lösung sehr thermolabil, sowie licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Eine analysenreine Isolierung ist schwierig und die Ausbeuten sehr gering. An den isolierten Verbindungen konnten auch hier keine Einkristallstrukturanalysen vorgenommen werden. Verantwortlich für die Instabilität könnten die nur schwer abtrennbaren katalytisch wirksamen Lithiumsalze oder Verunreinigungen mit metallischem Silber gewesen sein.

Bei der Verwendung des sperrigen Lithiumhypersilanids anstelle des Triarylsilyllithiums entstanden keine Silber-Silyl-Komplexe. Die eingesetzten Halogenide wurden vollständig zurück gewonnen.

Um dennoch phosphanstabilisierte Hypersilylsilber-Komplexe zu gewinnen, wurden zweizählige Phosphan-Liganden eingesetzt. Dazu wurde $\text{dppx}(\text{AgNO}_3)_2$ mit Lithiumhypersilanid bei -78 °C umgesetzt [Gl. (23)]. Die entstehenden Komplexe sind im festen Zustand einige Tage bei Raumtemperatur stabil, aber zersetzen sich in Lösung schnell unter Abscheidung von elementarem Silber.



$\text{dppx} = \text{dppm}^5, \text{dppe}^6$

Von dem Komplex $\text{dppe}(\text{AgHyp})_2$ sind rudimentäre Strukturdaten bekannt. Die Ag-Si-Bindung beträgt ca. 241 pm und das Silberkation ist mit ca. 172 ° nahezu linear von Silizium und Phosphor koordiniert.

A.7 Silylverbindungen des Goldes

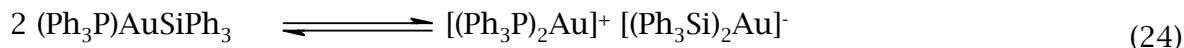
Wie bei den analogen Silberverbindungen ist auch über Komplexe mit einer Au-Si-Bindung sehr wenig bekannt. 1967 wird erstmals die Darstellung von phosphanstabilisiertem Triphenylsilylgold erwähnt. Dazu setzte Baird²⁹¹ entsprechend Gleichung (22) Triphenylphosphangoldchlorid, Ph_3PAuCl , mit Triphenylsilyllithium in THF bei 0 °C um. Er beschrieb den erhaltenen Goldkomplex als einen besonders in Lösung sehr luft- und lichtempfindlichen Feststoff.

⁵ $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$

⁶ $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

A. Einleitung

1999 griffen *Oroz et al.*^[30] das Triphenylphosphan(triphenylsilyl)gold wieder auf. Massen- und NMR-Spektroskopie bewiesen, dass im Feststoff und in der Lösung folgendes Gleichgewicht vorliegt [Gl. (24)]:



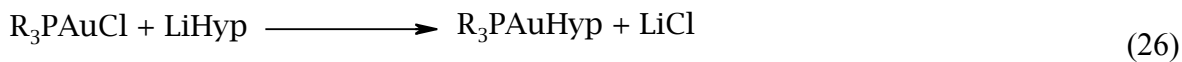
Das Salz enthält das Bis(triphenylphosphan)gold-kation und das homoleptische Bis(triphenylsilyl)gold-anion. Von dem ersten homoleptischen Silylaurat wurden keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Theil et al.^[31] synthetisierten nahezu quantitativ und analysenrein das Insertionsprodukt $[\text{Cp}_2^*(\text{Cl})\text{Si}]\text{AuPPh}_3$, indem sie zu einer farblosen Lösung von Triphenylphosphangold(I)chlorid in Toluol Decamethylsilicocen gaben [Gl. (25)]. Dabei handelt es sich um einen weitgehend licht- und feuchtigkeitsunempfindlichen Feststoff.



Kristallographische Untersuchungen ergaben, dass die Si-Au-P-Einheit mit einem Winkel von $171,3^\circ$ näherungsweise linear ist. Eine derartige Anordnung ist für alle strukturell charakterisierten Silylgoldkomplexe charakteristisch. Auch die Au-Si-Bindungslänge von 236 pm ist mit den entsprechenden Bindungslängen in anderen Silylgoldkomplexen vergleichbar.

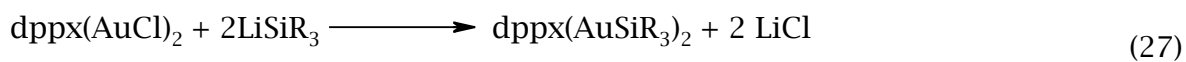
Schubert et al.^[32] synthetisierten 1989, wiederum nach der Salz-Eliminierungsmethode, phosphanstabilisierte Hypersilylgoldkomplexe. Jedoch gelang dies, im Gegenteil zu den Silberhomologen, schon mit einzähnigen Phosphanliganden [Gl. (26)].



Die hohe Reaktivität der Komplexe führte nicht nur zu präparativen Problemen, sondern erschwerte zudem ihre Isolierung. Trotzdem konnte eine Röntgenstrukturanalyse vom PPh_2Me -Derivat vorgenommen werden. Die Au-Si-Bindungslänge beträgt 235,6 pm, und das Goldkation ist mit $170,1^\circ$ nahezu linear vom Phosphan- und Hypersilylliganden koordiniert.

A. Einleitung

Die Stabilität der phosphanstabilisierten Goldhypersilyle nimmt, analog den Silberhomologen, bei Verwendung von zweizähligen Phosphanliganden zu. *Schubert et al.*^[33] setzten $\text{dppm}(\text{AuCl})_2$ und $\text{dppe}(\text{AuCl})_2$ mit Lithiumhypersilanid bzw. Triphenylsilyllithium um und erhielten so weitere Goldsilyl-Komplexe [Gl. (27)].



$\text{dppx} = \text{dppm}, \text{dppe}; \text{SiR}_3 = \text{Hyp}, \text{SiPh}_3$

An $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2$ und $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen werden. Ihre Strukturen weisen viele Ähnlichkeiten zu dem einzähligen Homologen auf. Die Au-Si-Bindungslängen unterscheiden sich maximal um 1 pm (235 pm). In $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2$ ist der P-Au-Si-Bindungswinkel mit $173,1^\circ$ wiederum nahezu linear. Die beiden Gold-Atome haben maximale Entfernung voneinander, d.h. es findet keine Au-Au-Wechselwirkung statt. Während das A-förmige $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ einen kurzen Au-Au-Abstand von 317 pm aufweist.

Es zeigt sich, dass $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ im festen Zustand stabiler als die hypersilylsubstituierten Komplexe $\text{dppx}(\text{AuHyp})_2$ ($\text{dppx} = \text{dppm}, \text{dppe}$) ist.

A.8 Flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel^[34, 35, 36]

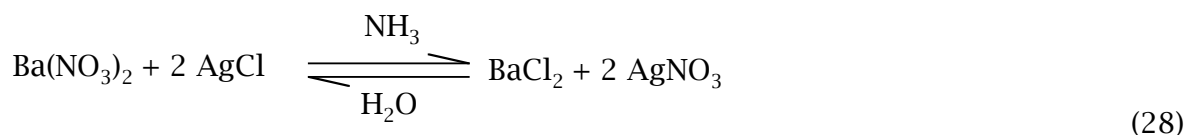
Ammoniak ist ein Lösungsmittel, das trotz des niedrigen Siedepunktes von -33°C auf Grund seiner relativ hohen Verdampfungswärme von 5,5 kcal/mol gut handhabbar ist. Wasserähnlich, besitzt es ein ausgeprägtes Lösevermögen für viele anorganische und organische Substanzen. Im Gegensatz zu Wasser, dessen Löslichkeitsverhalten größtenteils durch sein hohes Dipolmoment bestimmt wird, sind beim Ammoniak Dipolmoment *und* Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausschlaggebend. Das kleine Dipolmoment bedingt eine vergleichsweise geringe Dielektrizitätskonstante, was sich löslichkeitshemmend auf Ionenverbindungen und starke Dipole auswirkt. Löslichkeitsfördernd ist hingegen die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken sowie das freie Elektronenpaar am Stickstoff. Ammoniak ist oftmals ein wirkungsvollerer Komplexligand als Wasser und führt zur Ausbildung stabiler Metallkomplexe mit den weichen Münzmetallkationen. Des Weiteren lösen sich auf Grund der polarisierenden Wirkung, bei gleichzeitig

A. Einleitung

relativ großer Polarisierbarkeit des Ammoniakmoleküls, viele unpolare Verbindungen gut. Ammoniak besitzt wie Wasser nach Brønsted saure und basische Eigenschaften. Die schwächere Säurefunktion führt dazu, dass Reaktionen, die aufgrund zu stark basischer Edukte in wässrigem Medium nicht möglich sind, hier die Edukte unprotoniert lassen und so eine Reaktion ermöglichen. Daher kann Ammoniak zur Darstellung protolyseempfindlicher Produkte verwendet werden.

In der organischen Chemie ist flüssiger Ammoniak ein gebräuchliches Lösungsmittel. In Eliminierungsreaktionen ermöglicht es die Verwendung von stark basischen Reagenzien, wie Metallamiden oder Alkoholaten. Zusätzlich wird die Stabilität des eliminierenden Anions erhöht, und die milden Reaktionsbedingungen führen dazu, dass es auch für thermolabile Stoffe geeignet ist. Als Beispiel sei die Darstellung von Olefinen oder Acetylenen genannt. In der Claisen-Kondensation entsteht durch die Kondensation von zwei Molekülen Essigsäureethylester unter katalytischer Wirkung von metallischem Natrium oder Natriumamid ein β -Ketoester. Besonders wichtig ist Ammoniak als Medium für chemische Reduktionen, nicht zuletzt wegen der Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak. Auf diese Weise können diese äußerst starken Reduktionsmittel auch in homogener Phase eingesetzt werden. Diese weitverbreitete Technik erlaubt viele Variationen; als typisches Beispiel sei die Birch-Reduktion genannt, bei der Naphthalin zu Tetralin hydriert wird.

In der anorganischen Chemie wird Ammoniak ab und an als Medium für Metathesereaktionen verwendet, die das Löslichkeitsverhalten der beteiligten Stoffe ausnutzen. Allerdings lassen sich Fällungsreaktionen mit hoch geladenen Ionen wie Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten und Oxalaten in flüssigem Ammoniak häufig nicht durchführen, da oft keine löslichen Salze dieser Ionen bekannt sind. Die unterschiedlichen Löslichkeitstendenzen in Wasser und Ammoniak und ihre Auswirkungen, sind besonders eindrucksvoll an der Metathesereaktion gemäß Gleichung (28) zu erkennen:



Auf Grund der geringen Löslichkeit von Bariumchlorid in flüssigem Ammoniak, läuft die Reaktion hier von links nach rechts ab, während sie in Wasser wegen der geringen Löslichkeit von Silberchlorid in die Gegenrichtung abläuft.

A. Einleitung

Ein großer Teil der Reduktionen wird auch hier durch die Einwirkung von im Ammoniak gelösten Alkali- und Erdalkalimetallen, infolge der „freien“ Elektronen, bewirkt. Es bestehen dieselben Vorteile wie in der organischen Synthese. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen sind alle katalytisch wirkende Stoffe, die zur Bildung von Metallamiden führen würden (beispielsweise einige Übergangsmetalle, Metalloxide oder Luftsauerstoff) fernzuhalten. Im Vergleich zum Wassersystem werden Oxidationsreaktionen kaum durchgeführt, da im Ammoniak nur wenig starke Oxidationsmittel bekannt sind. Permanganate sind hier nur schwache Oxidationsmittel. Sehr wirksam ist die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 .

Das aus der Wasserchemie bekannte Disproportionierungsgleichgewicht des Chlors existiert auch in flüssigem Ammoniak, jedoch ist es hier ganz auf die rechte Seite verschoben. Dabei entstehen Ammoniumchlorid und Chloramin [Gl. (29)].



Das gebildete Chloramin, nur unterhalb von -75 °C in flüssigem Ammoniak beständig, reagiert sekundär mit Ammoniak zu Hydrazin wie von der Raschig-Synthese im Wassersystem bekannt [Gl. (30)].

Das in der Anorganischen und Organischen Chemie mit seinen vielen Vorteilen häufig verwendete Lösungsmittel Ammoniak besitzt auch in der Elementorganischen Synthese ein großes Potential. Von Interesse ist die Stabilität der Kaliumsilanide in flüssigem Ammoniak.

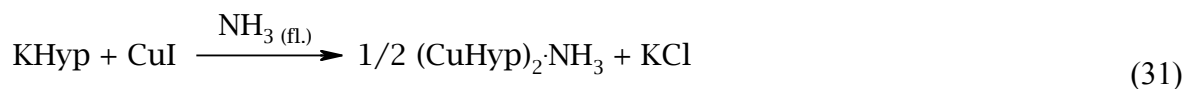
Braumann et al.^[37] bestimmten durch Gasphasenstudien an Organosilanen die nötige Energie zur Protonenabgabe, die für SiH_4 $372,8 \pm 2$ kcal/mol beträgt und damit wesentlich geringer als für Methan (416 kcal/mol) ist. Diese ist für Hypersilan, Hyp-H, mit 346 ± 3 kcal/mol bestimmt worden und somit um ca. 26 kcal/mol niedriger als für SiH_4 . Weiterhin stabilisiert jeder Trimethylsilylsubstituent mit 6 bis 14 kcal/mol das Silylanion. *Korogodsky et al.*^[38] quantifizierten den stabilisierenden Effekt für drei α -Trimethylsilylsubstituenten in Lösung. Erstmals wurde die Acidität des Hypersilylsilans in Lösung bestimmt. Der bestimmte pk-Wert für Hyp-H lautet 29,4 in Diethylether und ist damit signifikant stärker als das Kohlenstoffhomologe $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (pk = 36,8). Folglich ist das Hypersilanid eine wesentlich schwächere Base als das Kohlenstoffhomologe. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Gasphasen und theoretischen Studien

A. Einleitung

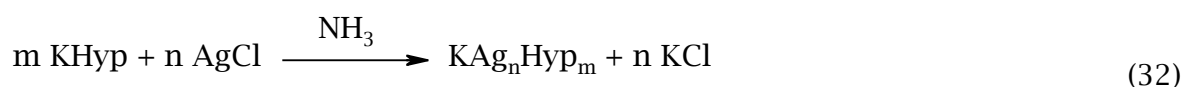
überein. Das zentrale Siliziumatom häuft negative Ladung trotz seiner geringeren Elektronegativität an ($C = 2,5$; $Si = 1,7$). Die große Polarisierbarkeit führt zu einer besseren negativen Ladungsumverteilung, d.h. mit Anzahl der Trimethylsilylsubstituenten steigt die Stabilisierung des Silylanions, während Alkylsubstituenten das Silylanion destabilisieren und die Acidität der Silane reduziert wird.

In Ammoniak sind die meisten Münzmetallhalogenide – anders als in Wasser – leicht löslich und für Umsetzungen unter homogenen Bedingungen nutzbar. In organischen Lösungsmitteln konnten zu diesem Zweck nur aufwendig darzustellende molekulare Verbindungen wie $CuOt\text{-}Bu$ verwendet werden. Mit dessen Hilfe gelang erstmals die Synthese reiner Kupfersilyle. Bisher ist aber auch diese Synthesemethode nur unter Verwendung des Hypersilylliganden und das Münzmetall Kupfer erfolgreich gewesen [Kapitel A.5].

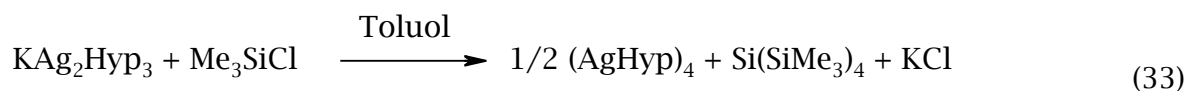
Jüngst konnte ich zeigen, dass flüssiger Ammoniak hervorragend geeignet ist, um kinetisch instabile Kupfer- *und* Silbersilyle darzustellen.^[41] Als Ausgangsverbindung dienten Kaliumhypersilanid und CuI bzw. $AgCl$, die in leicht durchzuführenden Metathesereaktionen in flüssigem Ammoniak zu Silylderivaten des Kupfers bzw. des Silbers umgesetzt werden konnten. Hypersilylkupfer fiel überraschenderweise, aber nicht als das bereits bekannte unsolvatisierte Trimer an, sondern als Ammoniakaddukt des Dimeren. Dazu wurde Kaliumhypersilanid mit CuI im Verhältnis 1:1 umgesetzt [Gl. (31)].



Beim Wechsel des Münzmetallhalogenids von CuI zu $AgCl$ konnten die in der Literatur als außerordentlich thermisch und kinetisch instabil beschriebenen Silbersilylkomplexe synthetisiert werden. Dazu wurde Kaliumhypersilanid $KHyp$ mit Silberchlorid im Verhältnis 2:1 bzw. 3:2 umgesetzt. Auf diesem Wege wurden erstmals die Hypersilylargentate $KAgHyp_2$ und KAg_2Hyp_3 analysenrein und in Ausbeuten von über 83 % der Theorie erhalten [Gl. (32)].



$$m = 2, n = 1; m = 3, n = 2$$



Durch eine weiterführende Umsetzung von Kalium-trihypersilyldiargentat mit Trimethylchlorsilan konnte schließlich Hypersilylsilber erhalten werden [Gl. (33)]. Jedoch wurden zunächst keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen.

Die Vorteile der Synthesemethode in flüssigem Ammoniak sind:

1. Verwendung der leicht zugänglichen Münzmetallhalogenide
2. Ausreichend große Reaktionsgeschwindigkeit: Reaktionszeiten maximal 45 Minuten
3. Temperaturbedingte geringe Tendenz zu thermischen Zersetzungsreaktionen ($< -33 \text{ }^\circ\text{C}$)
4. Problemlose Abtrennung der Nebenprodukte wie Kaliumchlorid

Weiterhin kann auf die Verwendung von Triorganylphosphanen, die häufig zur Stabilisierung verwendet wurden, siehe beispielweise die von Cowley et al.^[19] synthetisierten phosphanstabilisierte Triphenylsilylmetalle $\text{Ph}_3\text{SiM}(\text{PMe})_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) [Gl. (12)], verzichtet werden. Die Phosphanliganden besitzen den großen Nachteil, dass sie nur schwer oder gar nicht wieder von den Kupfer(I)-, Silber(I)-verbindungen entfernt werden können. Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass bisher keine Goldsilyle ohne stabilisierende Lewis-Basen wie Phosphane dargestellt wurden.

Die vorgestellten Reaktionen in den Gleichungen (13) bis (15) zeigen, dass die Zusammensetzung der entstehenden Silylcuprate abhängig von dem verwendeten Kupferhalogenid und dem Silylliganden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung neuer Kupfer-, Silbersilyle und die Erweiterung des Syntheseprotokolls auf entsprechende Goldkomplexe berichtet. Folgende Silylliganden werden verwendet: $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$, $-\text{Hyp}$, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu})$, $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-}i\text{-Pr}_3)$. Es wird untersucht, ob entsprechend den Umsetzungen mit Kaliumhypersilanid und Silberchlorid auch hier die gewählte Stöchiometrie einen direkten Einfluss auf die Natur der Produkte zeigt [Gl. (30)]. Zusätzlich wird die Auswirkung des unterschiedlichen sterischen Anspruches der Silylliganden und des gebundenen Münzmetalls auf die Strukturparameter der dargestellten Produkte untersucht.

B. Gang der Untersuchungen

B.1 Neutrale Kupfer- und Silbersilanide

B.1.1. Silbersilanide

B.1.1.1 Synthese von $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]\}_3$ (2)

Analog der in Gleichung (31) formulierten Umsetzung von Kaliumhypersilanid und Kupferiodid (Verhältnis 1:1) zur Darstellung von $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ ^[41] werden zu einer Lösung aus einem Äquivalent des basenfreien Kaliumsilanids $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ ^[39] bzw. $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})$ ^[40] in 20 ml flüssigem Ammoniak unter Rühren bei -45 °C ein Äquivalent Silberchlorid hinzugefügt. Nach 40 Minuten färbt sich die hellbraune Lösung rost- bis dunkelbraun. Nach der Entfernung des Reaktionsmediums bleiben ein farbloser Feststoff (Kaliumchlorid) und ein brauner leicht öliger Rückstand (1, 2) zurück. Nach Aufnahme des Rückstandes in Toluol und Filtration wird das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum entfernt [Gl. (34)].



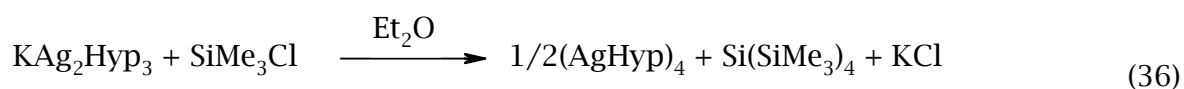
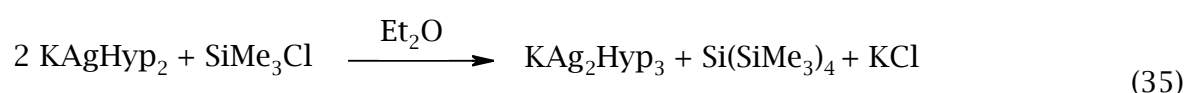
1: R = Et, n = 4; 2: R = $\text{SiMe}_2 t\text{-Bu}$, n = 3

Erstaunlicherweise werden nicht die neutralen dimeren Ammoniakate der Silbersilylverbindungen erhalten, sondern die solvensfreien cyclischen Silbersilylverbindungen $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]\}_3$ (2) mit Ausbeuten von 89 % der Theorie. Die dargestellten Verbindungen sind in vielen gängigen Lösungsmitteln leicht löslich. Mittels einer Kristallisation bei -45 °C, in wenigen mL *n*-Pentan, werden blassgelbe Kristalle erhalten, die aufgrund von anhaftenden kolloiden Metall oberflächlich braun gefärbt anfallen.

B.1.1.2 Synthese von (AgHyp)₄ (3)

Bereits während meiner Diplomarbeit^[41] setzte ich KAg₂Hyp₃ mit Me₃SiCl (Verhältnis 1:1) in Toluol um. Die spektroskopische Ausbeute von (AgHyp)₄ (3) betrug nach mehreren Tage um die 50 %. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen sollte die Reaktion optimiert werden.

Als erstes wurden unterschiedliche Lösungsmittel wie Benzol, Diethylether und eine Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan getestet. Die besten Ergebnisse liefern schließlich die Verwendung von Diethylether sowie ein 2,5-facher Überschuss an Me₃SiCl. Nach einer Woche bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen. Nach der Entfernung des überschüssigen Me₃SiCl, Aufnahme des braunen Niederschlages in Toluol, kann das Nebenprodukt KCl abfiltriert werden. Nach dem das Lösungsmittel Toluol vollständig entfernt ist, wird der Niederschlag in wenigen mL *n*-Pentan aufgenommen. Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der als nicht umgesetztes KAg₂Hyp₃ identifiziert wurde und eine dunkelbraune Lösung, die (AgHyp)₄ (3) und Si(SiMe₃)₄ enthält. Edukt und Produkt können durch Abheben der *n*-Pentan Lösung voneinander getrennt werden. Mittels Kristallisation bei -45 °C wird 3 in Form hellgelber Kristalle erhalten. Die Verwendung von KAgHyp₂ statt KAg₂Hyp₃ als Edukt zeigt, dass nach einer Woche bei Raumtemperatur KAg₂Hyp₃ als isolierbare Zwischenstufe entsteht. Bei denselben Reaktionsbedingungen bildet sich nach einer weiteren Woche das gewünschte (AgHyp)₄ (3) [Gl. (35) und (36)].



Als besonders erwähnenswert erscheint die hohe kinetische Stabilität der kristallinen Neutralkomplexe 1, 2 und 3 gegenüber der thermodynamisch favorisierten Redoxreaktion zu elementarem Silber und den erwartenden Oligosilanen aus einer oxidativen Kupplung des Silylanions.

Die in diesem Kapitel B.1.1 synthetisierten Verbindungen eignen sich hervorragend um die Auswirkungen der unterschiedlichen Silylliganden auf Strukturparameter und Aggregationsgrad zu untersuchen.

B. Gang der Untersuchungen

B.1.1.3 Einkristallstrukturanalyse von $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) und $(\text{AgHyp})_4$ (3)

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{23}\text{Si}_3\text{Ag}$	Z	16
Molmasse [g/mol]	311,40	Daten/Parameter	28617/945
Temperatur [K]	193	GOF	0,750
Kristallsystem	triklin	R1	0,0519/0,1715
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0603/0,0764
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	13,3835(8)	α	88,245(4)
b	13,4475(9)	β	83,831(4)
c	33,341(2)	γ	89,349(4)

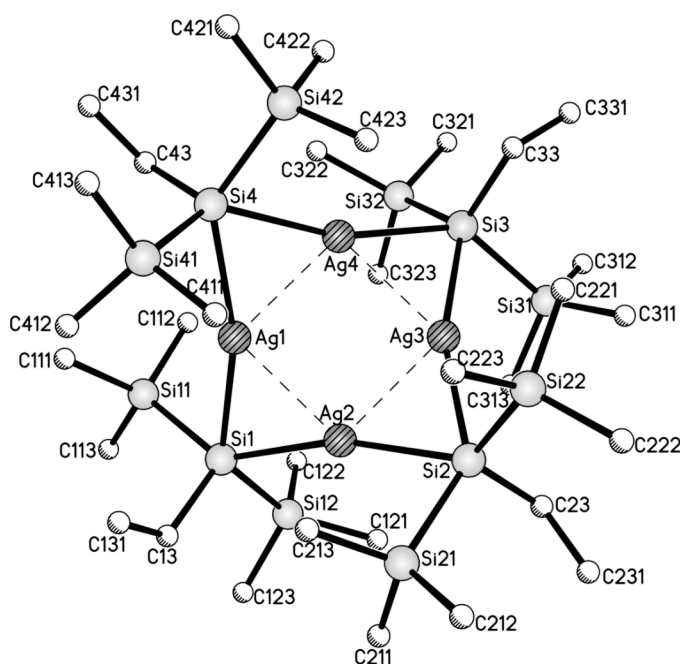
Tabelle 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{108}\text{Si}_{16}\text{Ag}_4$	Z	4
Molmasse [g/mol]	1422,14	Daten/Parameter	17622/699
Temperatur [K]	193	GOF	1,004
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0510/0,0998
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1224/0,1494
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	22,935(7)	α	90
b	13,604(4)	β	99,840(9)
c	33,576(6)	γ	90

Tabelle 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 3

Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse liegen sowohl $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) als auch $(\text{AgHyp})_4$ (3) als Tetramere vor. Der geringere sterische Anspruch der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Gruppe gegenüber der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe hat offensichtlich keinen Einfluss auf den Aggregationsgrad, auch das kleinere Mesitylsilber liegt tetramer vor.^[17] Im vermessenen Einkristall $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorhanden. Eines weist eine einfache Lagefehlordnung einer Trimethylsilylgruppe von 17,7 % auf.⁷

⁷ Hier und im Folgenden wird bei Anwesenheit mehrerer symmetrieunabhängiger Moleküle, in der Regel nur dasjenige mit der geringeren Fehlordnung berücksichtigt.

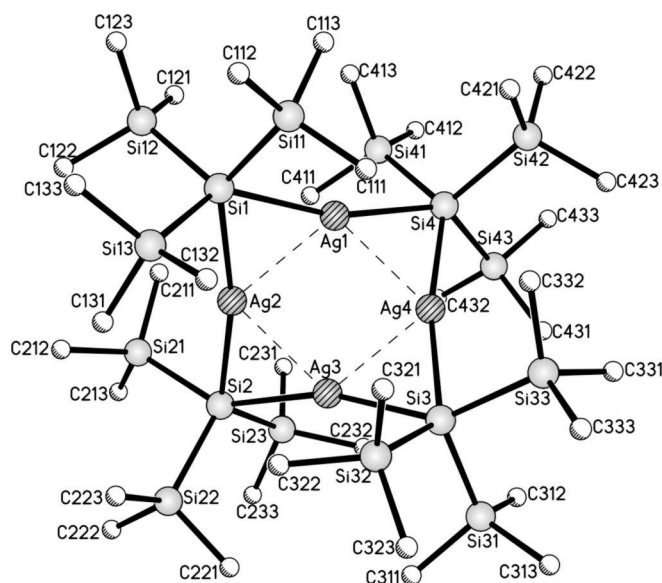


Ag-Ag	268,92(7)-270,60(7)	Ag-Si-Ag	62,08(4)-63,07(5)
Ag-Si	256,84(19)-262,45(18)	Ag-Si-Si	81,20(5)-145,89(7)
Si-Si	236,5(3)-239,1(2)	Si-Si-Si	102,12(10)-104,65(10)
Si-C _{Ethyl}	190,3(7)-191,4(6)	C-Si-Si	104,1(2)-113,8(2)
Si-Ag-Si	161,96(6)-164,63(6)		

Abbildung 1 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **1** [pm; °]

Die Verbindungen **1** und **3** besitzen als zentrales Strukturelement ein Ag_4 -Ring. Die Silberatome bilden näherungsweise ein ebenes Viereck. In $(\text{AgHyp})_4$ (**3**) weichen die Silberatome von der aufgespannten Ag_4 -Ebene maximal um 3 pm ab, während die größte Abweichung der Silberatome in Verbindung **1** 6 pm beträgt. In den cyclischen Verbindungen **1** und **3** liegt eine annähernd lineare Koordination der Silberkationen durch zwei Silylanionen vor, in **1** durch zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Anionen und in **3** durch zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Anionen. In **3** betragen die Si-Ag-Si-Bindungswinkel bezüglich der Silberatome Ag1 und Ag2 169° , während die entsprechenden Bindungswinkel für Ag3 und Ag4 um 6° kleiner sind. In **1** ist die Abweichung von der linearen Koordination der Silberatome durch zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Gruppen mit 161,9 bis $164,6^\circ$ größer. Eine ähnliche Situation wird im Mesitylsilber (169°)^[17] oder im phosphanstabilisierten $\text{dppe}(\text{AgHyp})_2$ ($171,6^\circ$)^[28] beobachtet.

B. Gang der Untersuchungen



Ag-Ag	274,51(7)-275,16(8)	Ag-Si-Ag	62,74(3)-63,00(3)
Ag-Si	258,83(15)-269,09(15)	Ag-Si-Si	81,62(7)-140,73(9)
Si-Si	238,0(2)-240,9(2)	Ag-Si-C	103,95(19)-119,1(2)
Si-Ag-Si	163,05(4)-163,73(5)	Si-Si-Si	98,48(7)-108,70(8)
Si-Ag-Si	168,82(4)-169,02(4)		

Abbildung 2 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **3** [pm; °]

In den beiden tetrameren Silbersilylverbindungen ist eine Streuung der Ag-Si-Bindungslängen zu beobachten. Die Ag-Si-Bindungslängen betragen in **1** zwischen 256,8 bis 262,5 pm, während die entsprechenden Ag-Si-Bindungen in **3** mit dem sterisch anspruchsvolleren Hypersilylrest länger sind (258,8 - 269,1). Alle hier diskutierten Ag-Si-Bindungen sind zum Teil wesentlich länger als in anderen Silbersilylverbindungen, wie beispielsweise im phosphanstabilisierten $\text{dppe}(\text{AgHyp})_2$ (240,7 pm)^[28] oder im $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ (244,7 - 258,7 pm)^[41].

Die Ag-Ag-Abstände sind kleiner als die Summe der Atomradien und betragen für **1** zwischen 268,9 bis 270,6 pm. In **3** mit dem sterisch anspruchsvolleren Hypersilylrest sind diese um ca. 5 pm größer und unterscheiden sich nur geringfügig von den Ag-Ag-Abständen im Mesitylsilber (273 pm; 275 pm)^[17].

Jede Ag-Ag-Einheit ist mit einem zentralen Siliziumatom der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Gruppe in Verbindung **1** bzw. der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe in Verbindung **3** überbrückt. In **1** liegen diese mit einem mittleren Abstand von 120,8 pm und in **3** mit 131,7 pm abwechselnd über bzw. unter der Ag_4 -Ebene [Abbildung 3].

In den beiden dargestellten Verbindungen sind jeweils zwei Trimethylsilylgruppen von der Ag_4 -Ebene weggerichtet, die Ethyl- bzw. eine Trimethylsilylgruppe nähern

B. Gang der Untersuchungen

sich dieser Ebene wieder an. Erkennbar an der deutlichen Streuung der Ag-Si-Si-Bindungswinkel (**1**: 81,20 - 145,89 °; **3**: 81,62 - 140,73 °). Die gegenüber dem idealen Tetraederwinkel (109,7 °) extrem aufgeweiteten und gestauchten Ag-Si-Si-Bindungswinkel zeigen, dass die Silylsubstituenten infolge der sterischen Wechselwirkungen und der Teilnahme an Mehrzentren-Wechselwirkungen gegen die Ag-Si-Bindungen gekippt sind. Eine ähnliche, aber weniger stark ausgeprägte Streuung beobachtet man bei den Si-Si-Si-Bindungswinkel. Diese Anordnung schirmt den Ag_4Si_4 -Ring gegenüber Luftsauerstoff ab und erklärt die erstaunliche Stabilität der cyclischen Verbindungen.

Die Si-Si- und Si-C-Bindungslängen innerhalb der Trimethylsilyl- und der Ethylgruppen liegen im erwarteten Bereich.

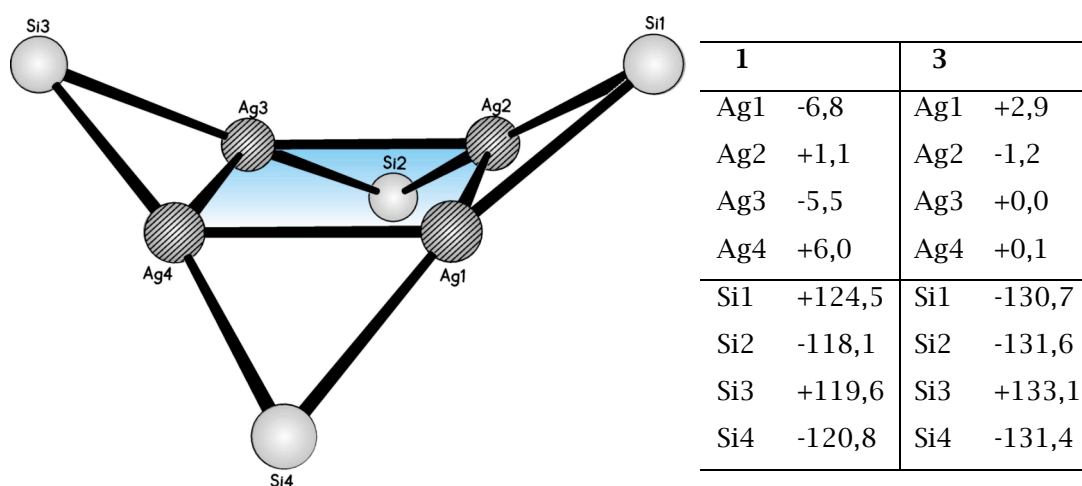


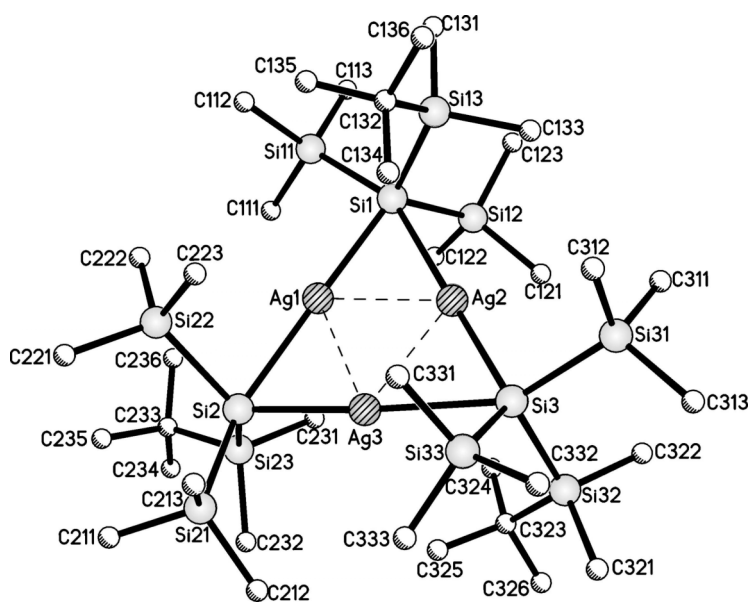
Abbildung 3 Darstellung des Ag_4Si_4 -Ring und Abstände der Atome von der Ag_4 -Ebene in pm

B.1.1.4 Einkristallstrukturanalyse von $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (2)

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{99}\text{Si}_{12}\text{Ag}_3$	Z	2
Molmasse [g/mol]	1192,84	Daten/Parameter	14854/526
Temperatur [K]	193	GOF	1,031
Kristallsystem	triklin	R1	0,0402/0,0573
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1005/0,1130
Metrik [Å, °]			
a	13,4040(8)	α	106,436(3)
b	13,6799(8)	β	94,497(3)
c	19,7874(11)	γ	116,821(2)

Tabelle 3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**

Der größere sterische Anspruch der $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ -Gruppe führt zu einem kleineren Aggregationsgrad in $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (**2**) gegenüber den tetrameren Verbindungen **1** und **3**. **2** liegt als cyclisches Trimer vor.



Ag-Ag	270,65(3)-272,73(3)	Si-Ag-Si	174,77(2)-179,22(2)
Ag-Si	252,28(8)-259,00(8)	Ag-Si-Ag	60,891(17)-62,201(18)
Ag-Si	269,26(7)-283,00(8)	Ag-Si-Si	77,87(3)-156,48(4)
Si-Si	236,61(11)-237,04(10)	Si-Si-Si	99,08(4)-121,37(5)

Abbildung 4 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **2** [pm; °]

B. Gang der Untersuchungen

Die Ag_3Si_3 -Einheit weicht im Mittel nur um 1,9 pm von der Planarität ab und kann, wie $(\text{CuHyp})_3$ ^[26], als annähernd planar betrachtet werden. Jedes Silberkation ist nahezu linear durch zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Anionen koordiniert, erkennbar an den Si-Ag-Si-Bindungswinkeln, die in einem Bereich zwischen 174,7 bis 179,2 ° liegen.

Die Ag-Si-Bindungslängen liegen insgesamt zwischen 252,3 bis 283,0 pm. Es sind kürzere Ag-Si-Bindungslängen von 252,3 bis 259,0 pm zu beobachten, die mit längeren, stärker streuenden Ag-Si-Bindungslängen (269,3 - 283,0 pm) alternieren, diese sind um ca. 14 pm länger als die entsprechenden Bindungslängen in $(\text{AgHyp})_4$ (3). Die beobachtete Alternanz der Ag-Si-Bindungslängen legt eine Beschreibung über drei quasi monomere Silbersilyleinheiten mit kurzen Ag-Si-Bindungen nahe. Ähnliche Verhältnisse findet man auch in den oligomeren cyclischen Silaniden $(\text{LiHyp})_2$ ^[42], $(\text{CuHyp})_3$ ^[26] und in dem Kupferorganyl $[\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3]_4$ ^[43].

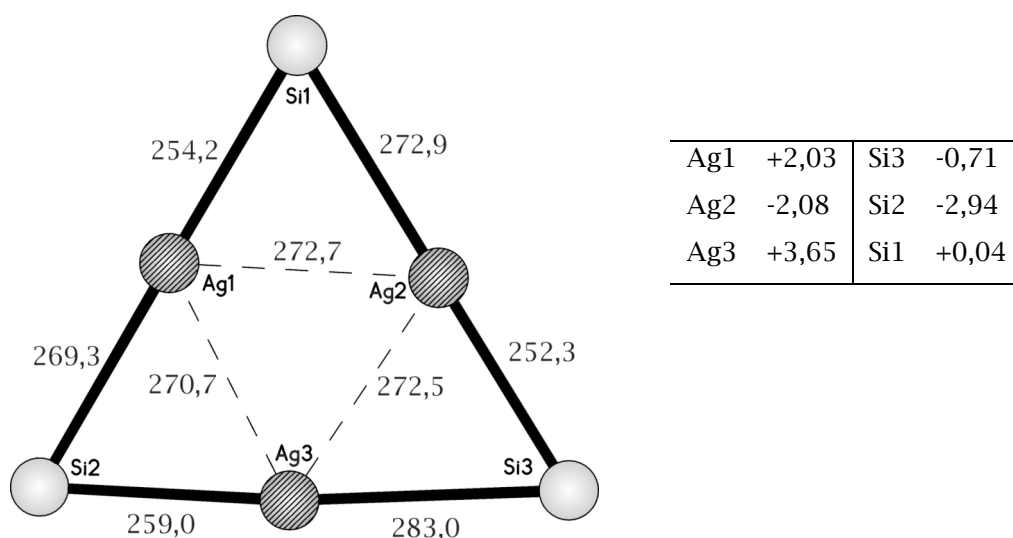


Abbildung 5 Struktur des Ag_3Si_3 -Rings von 2 mit Bindungslängen und Abweichung der beteiligten Atome von der Ag_3Si_3 -Ebene in pm

Die Ag-Ag-Abstände sind mit 270,7 bis 272,7 pm kürzer als die Summe der Atomradien und liegen im Bereich zwischen den entsprechenden Abständen in den Verbindungen 1 und 3.

Jede Ag-Ag-Einheit ist vom zentralen Siliziumatom einer $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Gruppe überbrückt.

B. Gang der Untersuchungen

Die Ag-Si-Si-Bindungswinkel weisen eine starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel auf. Einerseits eine Stauchung auf $77,9^\circ$, andererseits eine Aufweitung auf $156,5^\circ$. Eine weniger stark ausgeprägte Streuung wird auch bei den Si-Si-Si-Bindungswinkeln beobachtet ($99,1 - 121,4^\circ$).

Die Si-Si-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.

B.1.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen^[44, 45]

In der folgenden Diskussion wird nur auf die Resonanzen der Trimethylsilylgruppe eingegangen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist für Verbindung **1** ein Singulett der Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe bei 0,49 ppm zu beobachten, während diese für **2** und **3** eine chemische Verschiebung von 0,54 und 0,55 ppm aufweisen.

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR		¹ J _{Si-C} (SiMe ₃)
	(SiMe ₃) _{n=2,3}	(SiMe ₃) _n	(SiMe ₃) _n	SiSi _n	
{Ag[Si(SiMe ₃) ₂ Et]} ₄ (1)	0,49	5,6	-4,7	-81,6	43,0
(AgHyp) ₄ (3)	0,55	7,6	-3,2	-143,1	42,6
{Ag[Si(SiMe ₃) ₂ (SiMe ₂ <i>t</i> -Bu)]} ₃ (2) ⁸	0,54	8,3	-2,2	-160,5	-

Tabelle 4 Chemische Verschiebung und ¹J_{Si-C}-Kopplungen der Verbindungen **1** bis **3** in ppm bzw. Hz

Im ¹³C-NMR-Spektrum ist für die Methylgruppe des Trimethylsilylrestes der Verbindung **1** ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 5,6 ppm zu beobachten. Die entsprechenden Resonanzsignale der Verbindungen **3** und **2** besitzen eine chemische Verschiebung von 7,7 und 8,3 ppm. Es ist eine Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale zu erkennen, falls die Ethylgruppe in **1** mit einer SiMe₃- in **3** oder einer SiMe₂*t*-Bu-Gruppe in **2** ausgetauscht wird.

Im ²⁹Si-NMR- bzw. ¹H-²⁹Si-HMQC-NMR-Spektrum ist ein Resonanzsignal für die peripheren Siliziumatome der Trimethylsilylgruppe der Verbindung **1** bei -4,7 ppm zu erkennen, **3** ist mit einer chemischen Verschiebung des entsprechenden Signals (-3,2 ppm) um 1,5 ppm ins Tieffeld verschoben, während **2** sogar eine chemische Verschiebung von -2,2 ppm aufweist.

Ein merklicher Unterschied der chemischen Verschiebungen ist für die zentralen Siliziumatome zu beobachten. {Ag[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂*t*-Bu)]}₃ (**2**) zeigt ein Resonanzsignal für die zentralen Siliziumatome bei -160,5 ppm, hingegen liegt das entsprechende Singulett von (AgHyp)₄ (**3**) bei -143,1 ppm entsprechend einer Tieffeldverschiebung von 17,4 ppm. Die zentralen Siliziumatome von {Ag[Si(SiMe₃)₂Et]}₄ (**1**) weisen eine chemische Verschiebung von -81,6 ppm auf; sie ist damit gegenüber dem entsprechenden Resonanzsignals der Verbindung **3** um 61,5 ppm ins Tieffeld verschoben.

⁸ Daten aus einem ¹H-²⁹Si-HMQC-NMR-Spektrum

B. Gang der Untersuchungen

Die zu beobachtende Tieffeldverschiebung ist folgendermaßen zu erklären: Der Austausch der Ethylgruppe mit einer Trimethylsilylgruppe hat einen Einfluss auf die negative Ladung des zentralen Siliziumatoms, da eine Ladungsumverteilung bewirkt wird. Ein großer Teil der negativen Ladung ist auf den zentralen Siliziumatomen lokalisiert, wodurch dieser stärker abgeschirmt wird. Zusätzlich bewirkt die geringere Gruppenelektro negativität des $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ -Restes in **2** gegenüber dem SiMe_3 -Rest in **3**, dass die zentralen Siliziumatome eine größere negative Ladung besitzen, die zu einer Hochfeldverschiebung führen.

Die $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplung in Verbindung **1** beträgt 43,0 Hz, während die entsprechende Kopplung bei $(\text{AgHyp})_4$ (**3**) mit 42,6 Hz kleiner ist. Dies wird durch den geringeren s-Charakter der Si-C-Bindung verursacht.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **3** ist zu erkennen, dass die zentralen Siliziumatome durch Kopplung zu zwei äquivalenten Ag-Kernen ein Triplet mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 liefert. Die Signale der ^{107}Ag - und ^{109}Ag -Isotopomere fallen wegen der großen Linienbreite zusammen, die mittlere $^1J_{\text{Ag-Si}}$ -Kopplungskonstante wurde zu 143,1 Hz bestimmt [Abbildung 6].

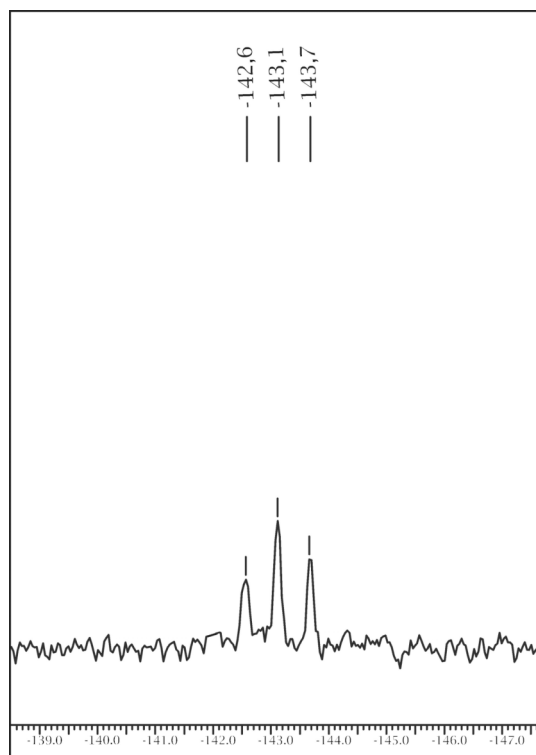


Abbildung 6 Hochfeldbereich im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3** in ppm

B.1.2 Zusammenfassende Diskussion der kristallographisch bestimmten Strukturen 1 bis 3

$\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (**1**) besitzt den gleichen Aggregationsgrad wie $(\text{AgHyp})_4$ (**3**). Beide liegen wie das organische Mesitylsilber^[17] *tetramer* vor. Der Austausch einer Trimethylsilylgruppe gegen die größere tert.-Butyldimethylsilylgruppe im Hypersilylrest bewirkt eine Verringerung des Aggregationsgrades: $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (**2**) liegt als *Trimer* vor.

Die Verbindungen **1** und **3** besitzen einen planaren Ag_4 -Ring, während **2** als cyclisches Trimer einen planaren Ag_3Si_3 -Ring besitzt.

In den neutralen cyclischen Silbersilylverbindungen **1** bis **3** ist jede Silylgruppe an zwei Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Wechselwirkungen beteiligt. Deswegen streuen die Ag-Si-Bindungslängen in **1** um 258 pm, in **2** um 263 pm und in **3** um 265 pm, dies entspricht den internen Ag-Si-Bindungslängen im $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ (258 pm)^[41]. Allerdings sind im $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2t\text{-Bu}]\}_3$ (**2**) die Drei-Zentren-Wechselwirkungen nicht symmetrisch. In **2** ist, wie im $(\text{CuHyp})_3$ ^[26], eine ausgeprägte Alternanz in den Bindungslängen zu beobachten.

Die kurzen Ag-Ag-Abstände sind in allen drei vorgestellten Verbindungen kleiner als die Summe der Atomradien (320 pm).

Die Koordination der Silberkationen mit zwei Silylanionen ist in **2** mit Si-Ag-Si-Bindungswinkel von 174,7 bis 179,2 ° nahezu linear. Hingegen liegen bei den tetrameren Verbindungen Si-Ag-Si-Bindungswinkel vor, die kleiner als 170 ° sind. Weiterhin ist eine deutliche Abweichung der Ag-Si-Si-Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel zu beobachten, die Silylsubstituenten sind infolge der sterischen Wechselwirkungen und der Teilnahme an Mehrzentren-Wechselwirkungen gegen die Ag-Si-Bindung gekippt.

Folgende Ursachen sind für diese Bindungsverhältnisse anzuführen:

1. Teilnahme an Mehrzentren-Wechselwirkungen. Jede Silylgruppe nimmt an zwei Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen teil. Dementsprechend beobachtet man Ag-Si-Bindungslängen, die den internen Abständen im $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ ähneln.
2. Die gefundene Alternanz in den Ag-Si-Bindungslängen legt hier ein Beschreibung über drei monomere Silylsilber-Einheiten nahe, die sich durch gegenseitiger Überlappung von Ag-Si- σ - und Ag-Si- σ^* -Orbitalen mehr oder weniger stark stören.

B. Gang der Untersuchungen

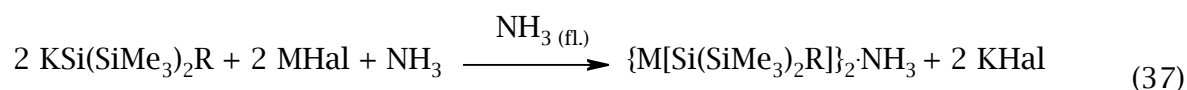
3. Eine, wenn auch geringe Ag-Ag-Bindungswechselwirkung wird durch das Mehrzentrenbindungsmodell impliziert.
4. Relativ starke Van-der-Waals-Kräfte führen zu kurzen Abständen zwischen den d^{10} -Ionen
5. Die sterisch sehr anspruchsvollen Reste stoßen sich ab, die Silberkationen werden zum Zentrum des Moleküls gedrängt.

B.1.3 Ammoniakaddukte der Kupfer- und Silbersilanide

B.1.3.1 Synthese der Ammoniakaddukte der dimeren Kupfer-, Silbersilanide

Wie gerade beschrieben, können die Verbindungen $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (**1**) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (**2**) mit guten Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Kaliumsilanide mit Silberchlorid (Verhältnis 1:1) in flüssigem Ammoniak dargestellt werden.

Setzt man in entsprechenden Synthesen Halogenide des kleineren Münzmetalls Kupfer ein oder verwendet man sterisch anspruchsvollere Silylgruppen, so sind homoleptische cyclische Oligomere des Typs $(\text{MSiR}_3)_n$ nicht mehr stabil. Anstelle dessen bilden sich erstaunlich beständige, offenkettige Ammoniakate der dimeren Kupfer- und Silbersilanide [Gl. (37)]. Die Verbindungen **4** bis **6** werden dabei als farblose, kristalline Feststoffe in Ausbeuten von über 75 % der Theorie isoliert; sie konnten spektroskopisch und kristallographisch eingehend charakterisiert werden.



4: R = *Si*-Pr₃, MHal = AgCl, **5:** MHal = CuI; **6:** R = SiMe₂t-Bu, MHal = CuI

Nicht zum gewünschten Ergebnis führte die Umsetzung von Kupferiodid mit dem Kaliumsalz des sterisch anspruchslosen Silans, das hier eingesetzt wurde, dem KSi(SiMe₃)₂Et. Bei der Zugabe von Kupferiodid zu dem basenfreien KSi(SiMe₃)₂Et in flüssigem Ammoniak findet eine schnelle Reaktion statt. Die schaumig, hellbraune Lösung färbt sich sofort nach Zugabe dunkelrot. Nach weiteren 15 Minuten sind eine farblose und dunkelrote Phase zu erkennen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben. Es wurden verschiedene Silane wie das Ethylsilan, H-Si(SiMe₃)₂Et, durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Korogodsky et al.^[38] zeigten, dass Alkylsubstituenten das Silylanion destabilisieren, weiterhin wird die Acidität der Silane reduziert. Es liegt die Vermutung nahe, dass unter Katalyse durch Kupferiodid eine Ammonolyse des Kaliumsilanids zu Kaliumamid KNH₂ und H-Si(SiMe₃)₂Et stattgefunden hat. Eine weitere Erklärung für das Misslingen der Reaktion wäre die rasche Zersetzung des entstehenden Kupferbis(trimethylsilyl)ethylsilanids. Dieser Sachverhalt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

B. Gang der Untersuchungen

B.1.3.2 Einkristallstrukturanalyse von $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**)

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{81}\text{Si}_8\text{Ag}_2\text{N}$	Z	8
Molmasse [g/mol]	896,42	Daten/Parameter	23446/844
Temperatur [K]	193	GOF	0,731
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0447/0,1499
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,0683/0,0835
Metrik [Å, °]			
a	19,3044(8)	α	90
b	19,6052(8)	β	107,580(2)
c	26,4339(10)	γ	90

Tabelle 5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**

In dem vermessenen Einkristall sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle (**4**₁ und **4**₂) von $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**) vorhanden, zwischen denen keine agostischen Wechselwirkungen auftreten. In **4** liegt ein A-förmiges Si_2NCu_2 -Grundgerüst mit einer endständigen Silylgruppe, einer verbrückenden sowie ein endständiges Ammoniakmolekül vor.

Die Abweichung der beteiligten Atome von der aufgespannten Si_2NCu_2 -Ebene beträgt in **4**₁ maximal 6,4 pm [Tabelle 6].

<u>4₁</u>		<u>4₂</u>	
Ag1	-4,37	Ag3	-1,75
Ag2	-6,37	Ag4	+3,16
N1	+3,27	N2	-1,62
Si1	+4,99	Si3	+0,54
Si2	+2,84	Si4	+0,76

Tabelle 6 Abweichung der beteiligten Atome von der aufgespannten Si_2NAg_2 -Ebene in **4** in ppm

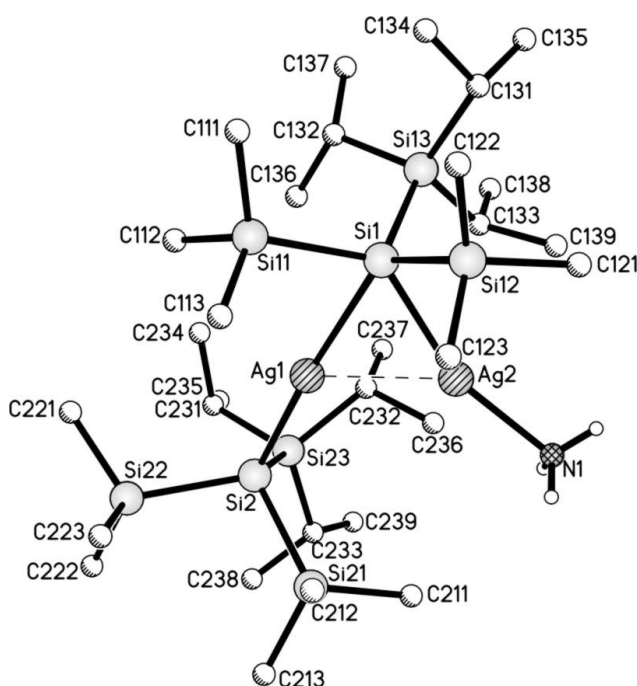
Eines der beiden Silberkationen ist durch zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Gruppen koordiniert, das zweite Silberkation ist durch zwei unterschiedliche Liganden koordiniert: Eine verbrückende $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Gruppe sowie ein terminales Ammoniakmolekül. Der Si-Ag-Si-Bindungswinkel ist mit 174,3 ° annähernd linear,

B. Gang der Untersuchungen

während der Si-Ag-N-Bindungswinkel mit $161,0^\circ$ stärker von der Linearität abweicht.

Die Ag-Si-Bindungslängen betragen in **4₁** $246,4 \pm 2$ pm und 267,8 pm. Die längere Ag-Si-Bindungslänge gehört zu dem zentralen Siliziumatom der verbrückenden Silylgruppe. Ähnliche Alternanzen sind bei den Ag-Si-Bindungslängen in $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (**2**) oder in $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ ^[41] zu beobachten.

Die Ag-N-Bindungslänge beträgt in **4₁** 219,3 pm und liegt im zu erwartenden Bereich. In den verwandten Amminaddukten $[(\text{NH}_3) \cdot \text{AgCPPA}]$ ^[50] und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{TCPA}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[46] findet man Ag-N-Abstände von 209,8 bzw. 215,0 pm [Tabelle 7].



Ag-Ag	265,52(5)	Ag2-Si1-Ag1	61,77(3)
Ag1-Si2	244,40(12)	Si1-Ag2-Ag1	62,70(3)
Ag1-Si1	267,79(11)	Ag2-Ag1-Si1	55,53(3)
Ag2-Si1	248,45(12)	Si2-Ag1-Ag2	120,16(3)
Ag2-N1	219,3(3)	N1-Ag2-Ag1	135,49(10)
Si-Si	234,19(18)-238,59(17)	Ag-Si-Si	80,61(5)-133,81(6)
Si1-Ag1-Si2	174,29(4)	Si-Si-Si	103,69(7)-113,79(6)
N1-Ag2-Si1	160,97(11)	Si13-Si1-Si2-Si23	13,3

Abbildung 7 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **4₁** [pm; °]

⁹ CPPA = 4-Chlorobenzoylbenzoesäure

¹⁰ TCPA = Tetrachlorobenzoylbenzoesäure

Der Ag-Ag-Abstand beträgt in **4**₁ 265,5 pm und ist wie in verwandten Organyl- bzw. Silylsilberkomplexen wesentlich kürzer als die Summe der Atomradien. In **1** und **3** sind längere Ag-Ag-Abstände zu beobachten. Sie sind mit $269,9 \pm 1$ pm und 275 pm vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in Mesitylsilber (273,3 und 275,5 pm)^[17]. Ein längerer Ag-Ag-Abstand von 278,3 pm ist in dem Argentat $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ mit 278,3 pm zu finden^[41], das ebenfalls ein A-förmiges Ag_2R_3 -Gerüst aufweist.

Die Ag-Si-Si-Bindungswinkel zeigen eine starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel. Einerseits eine Stauchung auf $80,6^\circ$, andererseits eine Aufweitung auf $133,8^\circ$.

Dieses Phänomen setzt sich, wenn auch weniger stark ausgeprägt, bis zu den Si-Si-Si-Bindungswinkeln fort.

Die Si-Pr₃-Gruppen liegen in einer nahezu ekliptischen Konformation vor, erkennbar an dem Diederwinkel von $13,3^\circ$. Die Si-Si-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Eine detaillierte Beschreibung und Interpretation der Bindungsverhältnisse wird in Kapitel B.1.4 gegeben.

Verbindung	Ag-N	Referenz
4 ₁	219,3	diese Arbeit
4 ₂	216,3	diese Arbeit
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{TCPA}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ¹¹	215,0; 212,5; 211,9	[41]
$[\text{Ag}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2\}(\text{NH}_3)]$	211,6	[47]
$(\text{NH}_3) \cdot \text{AgCPPA}$ ¹²	209,8	[50]

Tabelle 7 Vergleich der Ag-N-Bindungslängen in pm

In **4**₂ beträgt die mittlere Abweichung der fünf beteiligten Atome von der aufgespannten Si₂NAg₂-Ebene 1,6 pm und ist um 2,8 pm geringer als in **4**₁ [Tabelle 6].

Der Si-Ag-Si-Bindungswinkel ist mit $177,8^\circ$ nahezu linear und um $3,5^\circ$ größer als in **4**₁. Dieselbe Tendenz ist bei dem Si-Ag-N-Bindungswinkel zu beobachten. Dieser ist in **4**₂ $166,8^\circ$ groß.

Die zu beobachtende Alternanz in den Ag-Si-Bindungslängen ist auch in **4**₂ zu finden. Diese sind 245,4 und 273,3 pm lang. Dabei sind die Ag-Si-Bindungen zur

¹¹ TCPA = Tetrachlorophthalsäure

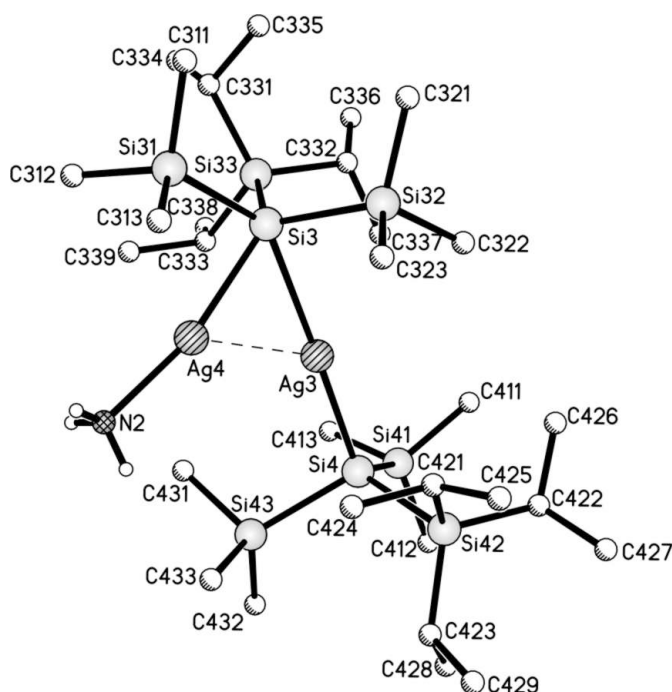
¹² CPPA = 4-Chlorobenzoylbenzoesäure

B. Gang der Untersuchungen

verbrückenden Silylgruppe in $\mathbf{4}_2$ um ca. 6 pm länger als in $\mathbf{4}_1$. Hingegen ist die Ag-N-Bindung mit 216,3 pm um ca. 3 pm kürzer im Vergleich zu $\mathbf{4}_1$.

Die Ag-Ag-Abstände sind in beiden symmetrieunabhängigen Molekülen gleich lang (265,5 pm).

Ein weiterer Unterschied ist in den Ag-Si-Si-Bindungswinkeln zu beobachten. In $\mathbf{4}_2$ sind die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel wesentlich größer. Einerseits ist eine Stauchung auf $80,4^\circ$, andererseits eine Aufweitung auf $141,0^\circ$ vorhanden. Vermutlich sind die zu beobachtenden Unterschiede auf die leicht unterschiedliche Stellung der voluminösen Si-Pr₃-Gruppen zurückführbar. Diese liegen in $\mathbf{4}_2$ in einer gauche-Konformation vor, erkennbar an dem Diederwinkel von $-37,8^\circ$.



Ag-Ag	265,52(5)	Ag4-Si3-Ag3	61,26(3)
Ag3-Si4	245,40(12)	Si3-Ag4-Ag3	64,48(3)
Ag3-Si3	273,28(12)	Ag4-Ag3-Si3	54,27(3)
Ag4-Si3	245,82(13)	Si4-Ag3-Ag4	123,71(3)
Ag4-N2	216,3(3)	N2-Ag4-Ag3	128,52(5)
Si-Si	234,96(18)-239,93(17)	Ag-Si-Si	80,42(5)-140,97(6)
Si4-Ag3-Si3	177,83(4)	Si-Si-Si	103,03(7)-116,87(7)
N2-Ag4-Si3	166,77(5)	Si33-Si3-Si4-Si42	-37,8

Abbildung 8 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von $\mathbf{4}_2$ [pm; °]

B. Gang der Untersuchungen

B.1.3.3 Einkristallstrukturanalyse von $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**) und $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**)

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{81}\text{Si}_8\text{Cu}_2\text{N}$	Z	4
Molmasse [g/mol]	807,76	Daten/Parameter	11532/451
Temperatur [K]	193	GOF	0,775
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0477/0,1201
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,0801/0,0922
Metrik [Å, °]			
a	10,8946(7)	α	90
b	17,3837(11)	β	100,992(4)
c	24,9573(15)	γ	90

Tabelle 8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{Si}_8\text{Cu}_2\text{N}$	Z	4
Molmasse [g/mol]	723,60	Daten/Parameter	8166/325
Temperatur [K]	193	GOF	0,856
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0534/0,1428
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,1138/0,1363
Metrik [Å, °]			
a	13,570(5)	α	90
b	18,058(5)	β	109,34(3)
c	18,180(5)	γ	90

Tabelle 9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**

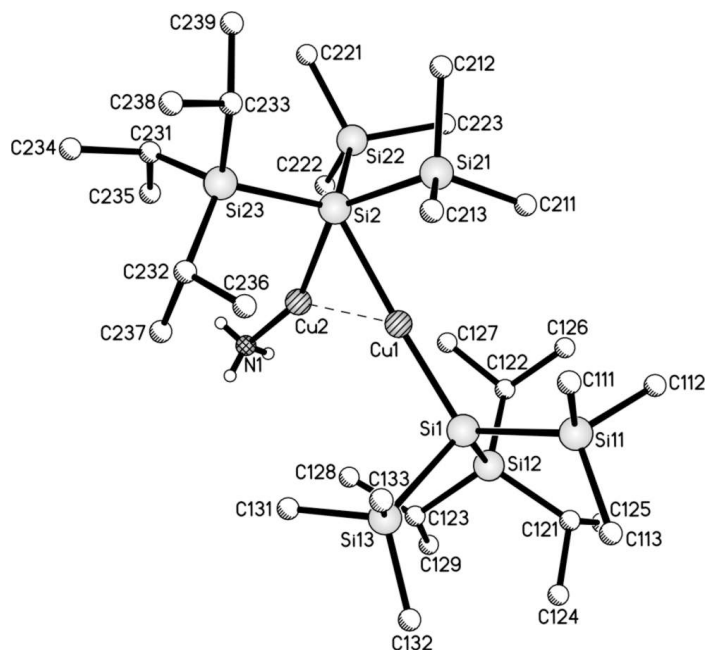
Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse lassen sich die Verbindungen **5** und **6** als Ammoniakaddukte an dimere Kupfersilanide $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2 \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2 \cdot \text{NH}_3$ beschreiben [Abbildung 9; Abbildung 10]. Ähnlich wie die verwandten Amminkomplexen $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ ^[41] sowie **4** und die Cuprate $\text{LiCu}_2\text{Hyp}_3$ ^[25] sowie $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{BrLi}(\text{THF})_3]$ ^[22], besitzen beide ein A-förmiges Si_2NCu_2 -Grundgerüst.

Die mittlere Abweichung der beteiligten Atome von der aufgespannten Si_2NCu_2 -Ebene ist gering (**5**: 1,3 pm; **6**: 2,3 pm) [Tabelle 10].

In **5** und **6** ist ein Kupferkation durch zwei Silylanionen koordiniert, in **5** durch das $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ - und in **6** durch das $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Anion. Das zweite

B. Gang der Untersuchungen

Kupferkation ist durch zwei unterschiedliche Liganden koordiniert: Einmal von der jeweiligen brückenständigen Silylgruppe und einmal durch das terminale Ammoniakmolekül.



Cu-Cu	240,44(6)	Cu2-Si2-Cu1	60,59(3)
Cu1-Si1	230,41(11)	Si2-Cu2-Cu1	62,95(3)
Cu1-Si2	245,81(11)	Cu2-Cu1-Si2	56,46(2)
Cu2-Si2	230,05(10)	Si1-Cu1-Cu2	126,85(3)
Cu2-N1	196,7(3)	N1-Cu2-Cu1	140,94(10)
Si-Si	236,62(13)-239,28(13)	Cu-Si-Si	79,22(4)-139,40(5)
Si1-Cu1-Si2	176,68(4)	Si-Si-Si	103,49(5)-114,32(5)
N1-Cu2-Si2	155,92(10)	Si12-Si1-Si2-Si23	-47,7

Abbildung 9 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **5** [pm; °]

Eine Betrachtung der jeweiligen Si-Cu-Si-Bindungswinkel zeigt, dass diese in den beiden hier diskutierten Verbindungen annähernd linear sind. Die entsprechenden Bindungswinkel betragen in **5** 176,7° und in **6** 175,9°. Wie in **4** ist eine sehr starke Abweichung von der Linearität des Si-M-N-Bindungswinkels zu beobachten; der Si-Cu-N-Bindungswinkel beträgt in **5** 155,9°, während in **6** mit dem kleineren Si(SiMe₃)₂(SiMe₂*t*-Bu)-Ligand die Abweichung von der Linearität um 5,8° geringer ausfällt.

Analog zum verwandten Silberkomplex **4** treten auch in **5** und **6** alternierend kurze und lange Cu-Si-Bindungen auf. Die Cu-Si-Bindungen sind in {Cu[Si(SiMe₃)₂(Si*i*-Pr₃)]₂·NH₃ (**5**) 230,1 und 245,8 pm lang, während die

B. Gang der Untersuchungen

entsprechenden Bindungen in $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**) um ca. 3 pm kürzer sind (238,8 pm; 242,0 pm).

Die Cu-N-Bindungen sind in **5** und **6** 196,7 und 187,3 pm lang. Somit liegen die Cu-N-Bindungslängen unter 200 pm und sind somit kürzer als in verwandten Amminorganyle, wie Beispielweise 203,3 pm in $[\text{Cu}(4\text{-pytz})(\text{NH}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^{13, [48]} oder 198,7 pm in $[\text{CuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S})(\text{NH}_3)]$ ^[49]. Eine ähnlich kurze Cu-N-Bindung wurde auch im Hypersilylderivat $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ ^[41] (194,1 pm) gefunden.

Die Cu-Cu-Abstände betragen in **5** 240,4 pm und in **6** 238,3 pm und gleichen denen in $(\text{CuHyp})_3$ (238,5 pm - 241,5 pm)^[26]. Kürzere Cu-Cu-Abstände sind mit 236,9 pm in $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{BrLi}(\text{THF})_3]$ oder in $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ (237,8 pm)^[41] zu finden. Wesentlich größere Cu-Cu-Abstände sind in den verwandten Trihypersilyldicupraten $\text{LiCu}_2\text{Hyp}_3$ und $[\text{Li}_7(\text{O}t\text{-Bu})_6][\text{Cu}_3\text{Hyp}_3]$ (245,1 pm; 252,2 pm)^[25] zu beobachten.

Die sperrigen Si-Pr₃-Gruppen haben einen Diederwinkel für Si13-Si1-Si2-Si23 von -47,7 ° und in **6** beträgt der Diederwinkel der SiMe₂t-Bu-Gruppen 162,0 °, womit eine näherungsweise gestaffelte Konformation vorliegt.

Die Cu-Si-Si-Bindungswinkel der Verbindungen **5** und **6** weisen eine deutliche Abweichung vom idealen Tetraederwinkel auf. Einerseits eine Verengung auf 78,8 °, andererseits eine Aufweitung auf 139,4 °.

Dieselbe Tendenz setzt sich weniger stark ausgeprägt bei den Si-Si-Si-Bindungswinkel fort.

Die Si-Si-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.

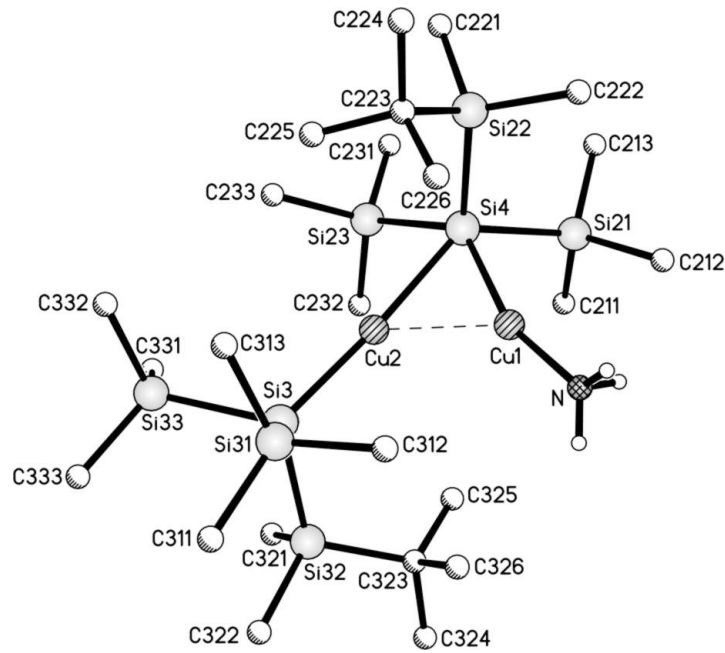
Auf eine detaillierte Beschreibung und Interpretation der Bindungsverhältnisse wird im Kapitel B.1.4 eingegangen.

5		6	
Cu1	+0,15	Cu1	+2,74
Cu2	-3,19	Cu2	+2,94
N1	+1,62	N1	-1,49
Si1	+0,23	Si3	-1,70
Si2	+1,19	Si4	-2,50

Tabelle 10 Abweichung der beteiligten Atome von der Si₂NCu₂-Ebene für **5** und **6** in pm

¹³ pytz = 3,5-di(4-pyridyl)-1,2,4-triazolate)

B. Gang der Untersuchungen



Cu-Cu	238,28(11)	Cu1-Si4-Cu2	60,70(5)
Cu2-Si3	228,79(17)	Si4-Cu1-Cu2	62,36(5)
Cu2-Si4	242,04(17)	Cu1-Cu2-Si4	56,94(5)
Cu1-Si4	228,99(18)	Si1-Cu2-Cu1	126,35(5)
Cu1-N1	187,3(3)	N1-Cu1-Cu2	135,71(17)
Si-Si	235,0(3)-237,1(2)	Cu-Si-Si	78,79(6)-135,80(8)
Si3-Cu2-Si4	175,89(6)	Si-Si-Si	103,80(9)-111,22(8)
N1-Cu1-Si4	161,74(17)	Si22-Si4-Si3-Si32	162,0

Abbildung 10 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **6** [pm; °]

B.1.3.4 Spektroskopische Untersuchungen

B.1.3.4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

In der folgenden Diskussion wird nur auf die Resonanzen der Trimethylsilylgruppe eingegangen. In den ^1H -NMR-Spektren der Ammoniakate **4** bis **6** und $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3^{[41]}$ bewegen sich die Singulettssignale der Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen in einem Bereich von 0,47 bis 0,54 ppm. Entsprechend der kristallographisch bestimmten Struktur enthalten die Ammoniakate zwei chemisch nicht äquivalente Silylgruppen, d.h. es wären jeweils zwei Signalgruppen zu erwarten gewesen. Offensichtlich findet aber ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen terminaler und verbrückender Silylgruppe statt. Die Resonanzen der Protonen der gebundenen Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Mögliche Ursachen wären neben der geringen Signalintensität eine starke Verbreiterung durch den benachbarten Quadrupolkern ^{14}N .

Verbindung	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{29}Si -NMR ¹⁴			$^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ (SiMe ₃)
	(SiMe ₃) ₂	(SiMe ₃) ₂	(SiSiMe ₂ -t-Bu/ SiSiPr ₃)	(SiSiMe ₃) ₂	(SiSi ₃)	
(4)	0,54	7,5	18,4	-6,4	-147,2	43,7
(5)	0,51	7,2	19,1	-9,1	-150,8	43,1
(6)	0,53	6,4	8,9	-7,9	-148,9	43,0
$(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3^{[41]}$	0,47	5,5	-	-7,7	-140,8	43,1

Tabelle 11 Chemische Verschiebungen und $^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ -Kopplungen der Verbindungen **4** bis **6** in ppm bzw. Hz

In den ^{13}C -NMR-Spektren ist ein systematischer Unterschied der chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylgruppe zu finden: Die Resonanz der Methylgruppe von $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3^{[41]}$ besitzt eine chemische Verschiebung von 5,5 ppm, während die entsprechenden ^{13}C -Resonanzen der Verbindungen $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**) eine chemische Verschiebung von 7,2 bzw. 7,5 ppm aufweisen. Die zu beobachtende Tieffeldverschiebung korreliert mit der steigenden Atommasse und der Anzahl der Kohlenstoffatome der benachbarten Silylgruppe.

¹⁴ Daten aus ^1H - ^{29}Si -HMQC-NMR-Spektren

B. Gang der Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen im ^1H - ^{29}Si -HMQC-NMR-Spektrum der peripheren Siliziumatome sind mit -6,4 bis -9,4 ppm, sowie mit $-149,0 \pm 1,8$ ppm der zentralen Siliziumatome im erwarteten Bereich, falls nur die verbrückende Silylgruppe von zwei positiv geladenen Metallatomen (Cu, Ag) umgeben ist. Die Resonanzen der zentralen Siliziumatome sind mit Austausch einer Trimethylsilylgruppe in $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3^{[41]}$, über der tert.-Butylsilylgruppe in **6** zu der Triisopropylsilylgruppe in **5** ins Hochfeld verschoben. Die Hochfeldverschiebung lässt sich folgendermaßen erklären: Der Silylrest besitzt in **5** und **6** gegenüber $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ eine geringere Gruppenelektro negativität. Die größere negative Ladung des zentralen Siliziumatoms führt zu einer stärkeren Abschirmung des Siliziumkerns, wodurch die Hochfeldverschiebung verursacht wird.

Die $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungen der Ammoniakate der dimeren Kupfersilyle liegen bei $43,0 \pm 0,1$ Hz, d.h. sie besitzen einen ähnlichen s-Charakter der Si-C-Bindungen. Der stärkere s-Charakter der Si-C-Bindung verursacht in $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**) eine größere $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstante als ihr Kupferhomologes, jedoch ist diese nur um 0,6 Hz größer.

B.1.3.4.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

Im Folgenden soll kurz auf die IR-Spektren der Ammoniakate **4**, **5** und **6** eingegangen werden. Die Proben wurden als Parafinölverreibung¹⁵ von Feststoffen zwischen CsI-Platten unter Argonatmosphäre vorbereitet.

An dieser Stelle werden nur die charakteristischen NH₃-Schwingungen diskutiert, die Schwingungsfrequenzen der Silylgruppen weisen keine Auffälligkeiten auf.

Verbindung	$\nu, \delta (\text{NH}_3) / \text{cm}^{-1}$	Referenz
{Ag[Si(SiMe ₃) ₂ (Si <i>i</i> -Pr ₃)] ₂ · NH ₃ (4)	3386, 3303, 3176, 1592	diese Arbeit
{Cu[Si(SiMe ₃) ₂ (Si <i>i</i> -Pr ₃)] ₂ · NH ₃ (5)	3375, 3286, 3164, 1580	diese Arbeit
{Cu[Si(SiMe ₃) ₂ (SiMe ₂ t-Bu)] ₂ · NH ₃ (6)	3357, 3280, 3172, 1604	diese Arbeit
(CuHyp) ₂ · NH ₃	3361, 3280, 3170, 1596	[41]
[CuCl(C ₁₀ H ₁₆ S)(NH ₃)]	3337, 3287, 3245, -	[49]
[(NH ₃) Ag(C ₁₄ H ₈ ClO ₃)]	3331, 3241, 3238, -	[50]
[Ag(NH ₃) ₂] ₂ SO ₄	3320, 3230, 3150, 1626	[51]
NH ₃ gasförmig	3444, 3337, 3219, 1627	[34]

Tabelle 12 Schwingungen der NH₃-Gruppe

Sehr wichtig für die Charakterisierung und Identifizierung der Ammoniakate **4** bis **6** sind die Schwingungen der NH₃-Gruppe. In Tabelle 12 sind einige Kupfer- und Silberamminverbindungen mit ihren NH₃-Schwingungen aufgelistet. Die Werte liegen durchweg zwischen 3444 und 3150 cm⁻¹ sowie zwischen 1627 und 1580 cm⁻¹. Der größte Wert in **4** bis **6** ist der asymmetrischen NH₃-Valenzschwingung zuzuordnen (3357 - 3366 cm⁻¹). Die dazugehörige symmetrische Valenzschwingung ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei den synthetisierten Ammoniakaten **4** bis **6** zwischen 3303 und 3280 cm⁻¹. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen sind im Bereich zwischen 1604 und 1580 cm⁻¹ anzusiedeln. Bei 3176 bis 3164 cm⁻¹ liegen die Oberschwingungen der asymmetrischen Deformationsschwingung.

Die asymmetrischen NH₃-Valenzschwingungen sind bei den hier beschriebenen Ammoniakaten **4**, **5** und **6** etwas zu größeren Wellenzahlen verschoben als in den literaturbekannten salzartigen Amminkomplexen und liegen somit näher bei der Schwingung des freien Ammoniakmoleküls. Die übrigen Schwingungen der NH₃-

¹⁵ Das Parafinöl für die IR-Spektroskopie stammt von der Firma Fluka

B. Gang der Untersuchungen

Gruppe der Verbindungen **4** bis **6** unterscheiden sich kaum von den in der Literatur aufgeführten Werten.

In **4** bis **6** konnte kein Zusammenhang mit strukturellen Merkmalen festgestellt werden.

B.1.4 Zusammenfassende Diskussion der kristallographisch bestimmten Strukturen 4 bis 6

Bei den Verbindungen 4 bis 6 handelt es sich nicht um die neutralen, cyclischen Kupfer- und Silbersilanide, sondern um die erstaunlich stabilen Ammoniakate der entsprechenden dimeren Kupfer- und Silbersilanide. Diese besitzen ein A-förmiges Grundgerüst wie die Dicaprate^[25] $\text{LiCu}_2\text{Hyp}_3$, $[\text{Li}_7(\text{Ot-Bu})_6][\text{Cu}_2\text{Hyp}_3]$ und das Diargentat $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ ^[41]. In diesen Metallaten sind zwei kürzere terminale und zwei deutlich längere interne M-Si-Bindungen (M = Cu, Ag) vorhanden. Bei Koordinationszahlen größer eins sind stets Mehrzentren-Wechselwirkungen zu diskutieren. Die terminalen Hypersilylliganden nehmen an jeweils einer Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung teil, während der interne Ligand an zwei solchen Mehrzentren-Wechselwirkungen partizipiert ist.

Auch bei den Ammoniakaten 4, 5 und 6 sind die zwei Lewis-sauren Kupfer-, bzw. Silberkationen mit dem Lewis-basischen Silylanion verbrückt und ein fünffach koordiniertes zentrales Siliziumatom entsteht. Anders als die Dicaprate und das Diargentat besitzen die Ammoniakate jedoch zwei unterschiedlich terminale Liganden: Ein nach *Pearson* als sehr weich einzuordnendes Silylanion und das deutlich härtere Ammoniakmolekül. Dementsprechend sind die internen M-Si-Bindungslängen (M = Cu, Ag) zum Ammoniak-gebundenen Kupfer-, bzw. Silberkation erheblich kürzer als diejenige zum Silizium-gebundenen.

Die Differenz dieser beiden M-Si-Bindungen beträgt in Verbindung 4₁ 19,3 pm (248,5 pm; 267,8 pm), hingegen ist die entsprechende Differenz in 4₂ mit 27,5 pm größer (245,8 pm; 273,3 pm). Der genannte Unterschied in den Bindungslängen ist abhängig von dem sterischen Anspruch des verwendeten Silylliganden. Er nimmt von $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (5) mit 15,8 pm (230,1 pm; 245,8 pm) zu $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (6) mit 13,0 pm (229,0 pm; 242,0 pm) und dem hier kleinsten Silylliganden $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$ ^[41] mit 12,9 pm (229,4 pm; 242,3 pm) ab. Einen ähnlichen Unterschied der internen Cu-Si-Bindungslängen sind im $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{BrLi}(\text{THF})_3]$ ^[22] mit 12,3 pm (228,3 pm; 240,6 pm) sowie im $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ ^[52] zu beobachten.

Der Si-M-N-Bindungswinkel weicht in 4₂ mit 166,8 ° bereits deutlich von der Linearität ab, in 4₁ und 6 ist diese Abweichung stärker ausgeprägt (161,0 °; 161,7 °) und findet ihr Maximum in der Kupferverbindung 5 mit 155,9 °. Ähnliche Si-Cu-L-Bindungswinkel (L = Br, I, CN) sind in den Verbindungen

B. Gang der Untersuchungen

$[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{BrLi}(\text{THF})_3]^{[22]}$, $[\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{ILi}(\text{THF})_3]^{[52]}$ und im $\text{Na}[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{Hyp}_2]\text{-THP}^{[53]}$ (158,5 °; 158,9 °; 156,0 °) zu beobachten.

Die Metall-Metall-Abstände der Ammoniakate **4** bis **6** sind kleiner als die Summe der Atomradien und ähneln denjenigen in den cyclischen Verbindungen **1** bis **3** und $(\text{CuHyp})_3$ [Tabelle 13, nächste Seite]. Als Ursache können die gleichen Gründe wie in Kapitel B.1.2 aufgeführt werden.

B. Gang der Untersuchungen

Verbindung	M-N	M-Si	M-M	Si-M-Si	Si-M-N	Referenz
{Ag[Si(SiMe ₃) ₂ (Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃)] ₂ · NH ₃ (4 ₁)	219,3	244,4 - 267,8	265,5	174,3	161,0	diese Arbeit
{Ag[Si(SiMe ₃) ₂ (Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃)] ₂ · NH ₃ (4 ₂)	216,3	245,4 - 273,3	265,5	177,8	166,8	diese Arbeit
{Cu[Si(SiMe ₃) ₂ (Si ^{<i>i</i>} -Pr ₃)] ₂ · NH ₃ (5)	196,7	230,1 - 245,8	240,4	176,7	155,9	diese Arbeit
{Cu[Si(SiMe ₃) ₂ (SiMe ₂ ^{<i>t</i>} -Bu)] ₂ · NH ₃ (6)	187,3	228,8 - 242,0	238,3	175,9	161,7	diese Arbeit
(CuHyp) ₂ · NH ₃	194,1	227,6 - 242,3	237,8	174,3	165,2	[41]
[Cu(4-pytz)(NH ₃)] · 4H ₂ O ¹⁶	203,3	-	-	-	-	[54]
[CuCl(C ₁₀ H ₁₆ S)(NH ₃)]	198,7	-	-	-	-	[54]
[Ag(NH ₃) ₂ Ag(NH ₃)TCPA] ₂ (H ₂ O) ₂ ¹⁷	211,9 - 215,0	-	-	-	-	[46]
[Ag{C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂ }(NH ₃)]	211,6	-	-	-	-	[47]
[(NH ₃) · AgCPPA] ¹⁸	209,8	-	-	-	-	[50]
LiCu ₂ Hyp ₃	-	230,3 - 241,7	245,1	166,9; 167,8	-	[25]
[Li ₇ (Ot-Bu) ₆][Cu ₂ Hyp ₃] ^[25]	-	231,3 - 239,0	252,2	155,5; 163,4	-	[25]
[K(Toluol)][Ag ₂ Hyp ₃]	-	244,7 - 258,7	278,3	160,42; 161,5	-	[41]
[Cu ₂ Hyp ₂ BrLi(THF) ₃]	-	228,3 - 240,6	236,9	170,5	-	[22]
[Cu ₂ Hyp ₂ Li(THF) ₃]	-	231,6 - 241,3	240,4	168,6	-	[52]
Na[Cu ₂ (CN)Hyp ₂]-THP	-	227,6 - 238,4	241,3	174,3	-	[53]

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungsparameter verschiedener Münzmetallkomplexe [pm; °]

¹⁶ pytz = 3,5-di(4-pyridyl)-1,2,4-triazolate)

¹⁷ TCPA = Tetrachlorophthalsäure

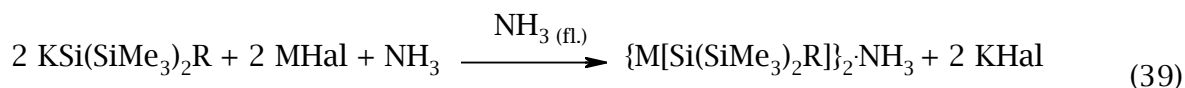
¹⁸ CPPA = 4-Chlorobenzoylbenzoesäure

B.1.5 Zusammenfassung der dargestellten neutralen Kupfer- und Silbersilyle 1 bis 6

Die 1:1 Umsetzungen von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3$ und AgCl bzw. CuI in flüssigem Ammoniak ergeben in einer Metathesereaktion die entsprechenden Ammoniakate $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**) und $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**). Anders verhält sich der kleinere $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Ligand. Dort bildet sich mit dem kleineren Kupferatom, das Ammoniakat **6**, wo hingegen mit Silber das trimere $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (**2**) entsteht.

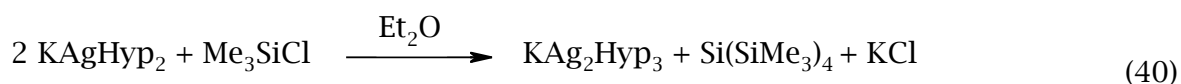


1: R = Et, n = 4; **2:** R = $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$, n = 3



4: R = Si-Pr_3 , MHal = AgCl , **5:** MHal = CuI ; **6:** R = $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$, MHal = CuI ; **7:** R = Hyp, MHal = CuI ^[41]

Mit dem Hypersilylligand konnte ebenfalls das Ammoniakaddukt des dimeren Hypersilylkupfers, $(\text{CuHyp})_2 \cdot \text{NH}_3$, gebildet werden^[41] [Gl. (38) - (39)]. In der entsprechenden Umsetzung mit Silberchlorid findet jedoch eine Redoxreaktion statt, nachweisbar durch die entstehenden Zersetzungsprodukte $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ und elementares Silber. Jedoch kann das neutrale $(\text{AgHyp})_4$ (**3**) durch die Umsetzung von Kalium-dihypersilylargentat mit Trimethylchlorsilan gebildet werden, wobei als Zwischenprodukt das Kalium-trihypersilyldiargentat entsteht. In einer Folgereaktion wird aus KAg_2Hyp_3 und Me_3SiCl das gewünschte $(\text{AgHyp})_4$ (**3**) dargestellt. Dementsprechend kann KAg_2Hyp_3 auch unmittelbar mit Trimethylchlorsilan in Diethylether umgesetzt werden [Gl. (40) - (41)].

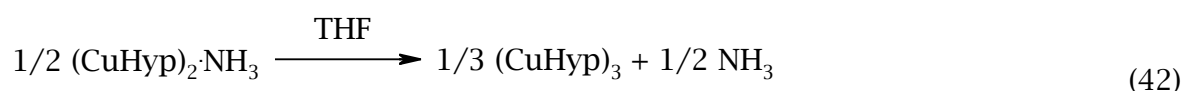


B. Gang der Untersuchungen

Der kleinste hier verwendete $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Ligand bildet in flüssigem Ammoniak mit AgCl das tetramere $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (**1**). Die Umsetzung mit Kupferiodid lieferte hingegen kein isolierbares Kupfersilyl. Es bildeten sich stattdessen laut NMR-Spektroskopie verschiedene Silane, darunter das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{EtSi-H}$.

Als Ursache für das Misslingen der Reaktion kann nach *Korogodzky et al.*^[38] die Destabilisierung der Silylanionen durch Alkylsubstituenten, sowie die reduzierte Acidität der Silane genannt werden. Weiterhin ist die Zersetzung der entstehenden neutralen Kupfersilylverbindung in Folge einer kinetischen Instabilität durch eine Redoxreaktion deutbar.

Die Vermutung liegt nahe, dass bei den 1:1 Umsetzungen in flüssigem Ammoniak nur dann die thermisch sowie kinetisch sehr stabilen Ammoniakaddukte gebildet werden, falls die neutralen ammoniakfreien Verbindungen zu instabil sind. Eine derartige Instabilität ist dann zu erwarten, wenn die Oligomerisierung zum Trimeren bzw. Tetrameren aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist. Beim kleineren Kupferatom ist dies offensichtlich bereits für größere Reste als der Hypersilylrest der Fall, das größere Silberatom toleriert auch noch den sperrigen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})$ -Substituenten. Unterstützt wird das durch die Beobachtung, dass mit Hilfe von THF aus dem Ammoniakaddukt des dimeren Hypersilylkupfers, die thermisch instabile Stammverbindung erhalten werden kann.^[41] Jedoch fanden Zersetzungsprozesse, wie die Bildung von $(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ zeigt, statt [Gl. (42)].



Bei den Ammoniakaten **4** bis **6** erwies sich hingegen kein Versuch erfolgreich, das gebundene Ammoniakmolekül ohne vollständige Zersetzung der Münzmetallsilyle zu entfernen.

B.2 Homocuprate, -argentate und -aurate

B.2.1 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silyl)cuprat, -argentat, -aurat

B.2.1.1 Synthese von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (7), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (8), $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (9)

Im Kapitel B.1 wird durch Metathesereaktionen von Kupferiodid bzw. Silberchlorid mit basenfreien $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ neutrale Silylkupferverbindungen bzw. -silberverbindungen synthetisiert. Von den Neutralkomplexen Hypersilylkupfer und Hypersilylsilber leiten sich das Homocuprat KCuHyp_2 bzw. das Homoargentat KAgHyp_2 ab. Es wird überprüft, ob durch eine Änderung der Stöchiometrie das Homocuprat $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (7), -argentat $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (8) und ein erstes phosphanfreies Goldsilyl, das Disilylaurat $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (9), in flüssigem Ammoniak darstellbar sind.

Dazu werden die eingesetzten Äquivalente des basenfreien Kaliumsilanid und Münzmetallhalogenid von 1:1 zu 2:1 verändert [Gl. (43)].



$\text{MHal} = \text{CuI}, \text{AgCl}, \text{AuI}$

Zu zwei Äquivalenten einer hellbraunen Lösung des basenfreien $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ in flüssigem Ammoniak wird ein Äquivalent Münzmetallhalogenid (Kupferiodid, Silberchlorid, Goldiodid) hinzu gegeben. Die Metathesereaktion mit Kupferiodid und Silberchlorid ist nach 30 bis 40 Minuten beendet. Es bilden sich zwei Phasen aus. Die untere ist ein dunkelrotes Öl (7, 8), während die obere Phase farblos und trüb ist.

Bei der Zugabe von Goldiodid ist eine *direkte* Veränderung der Reaktionslösung zu beobachten. Die hellbraune Lösung färbt sich sofort hellgelb und ein farbloser Niederschlag (9) fällt aus. Die Reaktion ist nach maximal 15 Minuten beendet. Die Aufarbeitung vollzieht sich bei allen drei Reaktionen in identischer Weise. Nach der Entfernung des flüssigen Ammoniaks bleiben ein farbloser (Kaliumchlorid, -iodid) und ein brauner Feststoff (7 - 9) zurück. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in Toluol. Mittels Filtration wird das entstehende Kaliumhalogenid entfernt. Das

dunkelrote Filtrat enthält das jeweilige Produkt (7 - 9). Das Lösungsmittel Toluol wird im dynamischen Hochvakuum entfernt, zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt in *n*-Pentan suspendiert und das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum entfernt. Auf diesem Wege wird das an Kalium koordinierte Toluol entfernt. Das entstehende Cuprat **7**, Argentat **8** bzw. Aurat **9** sind in *n*-Pentan unlöslich. Die in nur geringer Menge entstandenen Zersetzungsprodukte, verschiedenartige Silane (zwischen 2 - 5 %) sowie die bei der 1:1 Umsetzung entstehenden neutralen Silylverbindungen **4** und **5** (zwischen 3 - 8 %), können infolge ihrer hervorragenden Löslichkeit in *n*-Pentan leicht abgetrennt werden.

Mit Ausbeuten von über 88 % der Theorie können $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**7**), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**8**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**9**) rein isoliert sowie NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden mit einer Mischung aus *n*-Pentan und wenig Toluol bei -45 °C erhalten.

Die Verbindungen **7** bis **9** sollten sich vorzüglich dazu eignen, die Einwirkung des gebundenen Münzmetalls auf die Strukturparameter sowie auf die NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Diese variieren vor allem auf Grund von Unterschieden in Atommasse, Kovalenzradius und den elektronischen Eigenschaften des Münzmetalls (Cu, Ag, Au).

B. Gang der Untersuchungen

B.2.1.2 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (7), $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (8) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (9)

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{86}\text{Si}_8\text{CuK}$	Z	4
Molmasse [g/mol]	858,42	Daten/Parameter	12681/515
Temperatur [K]	193	GOF	1,023
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0640/0,0966
Raumgruppe	$Pna2_1$	wR2	0,1582/0,1685
Metrik [Å, °]			
a	21,3709(11)	α	90
b	10,6491(5)	β	90
c	23,0596(12)	γ	90

Tabelle 14 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **7**

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{86}\text{Si}_8\text{AgK}$	Z	8
Molmasse [g/mol]	902,75	Daten/Parameter	24088/902
Temperatur [K]	193	GOF	0,913
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0521/0,0893
Raumgruppe	$Pca2_1$	wR2	0,1070/0,1152
Metrik [Å, °]			
a	21,3734(6)	α	90
b	10,6436(3)	β	90
c	46,4935(13)	γ	90

Tabelle 15 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **8**

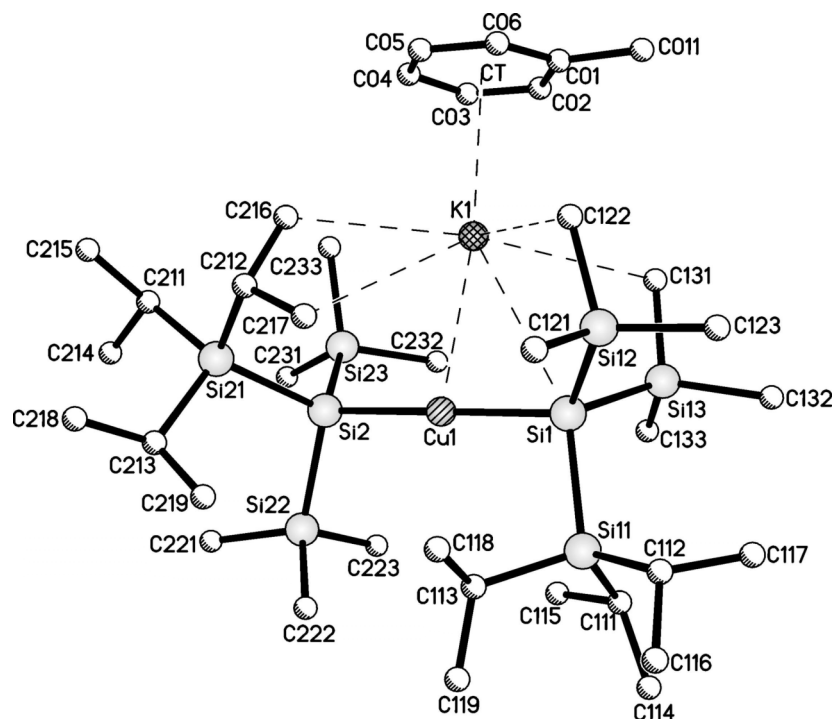
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{78}\text{Si}_8\text{AuK}$	Z	2
Molmasse [g/mol]	899,71	Daten/Parameter	8813/361
Temperatur [K]	193	GOF	0,853
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0532/0,0980
Raumgruppe	$P2_1$	wR2	0,0816/0,0912
Metrik [Å, °]			
a	9,379(4)	α	90
b	25,026(12)	β	114,932(7)
c	10,684(4)	γ	90

Tabelle 16 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**

B. Gang der Untersuchungen

Die Kristallstrukturanalyse belegt eindeutig, dass es sich bei $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (**7**) um ein homoleptisches Cuprat, das isotype Argentat $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (**8**) und Aurat $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (**9**) mit zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Liganden handelt [Abbildung 11 - Abbildung 13]. Während **7** und **8** unter den genannten Bedingungen als Toluolsolvate kristallisieren, handelt es sich bei **9** um eine solvensfreie Verbindung.

In Verbindung **7** liegt eine einfache Lagefehlordnung einer Triisopropylsilylgruppe mit 35,18 % vor. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung **8** sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorhanden zwischen denen keine agostischen Wechselwirkungen auftreten. Davon besitzt nur eines eine einfache Lagefehlordnung einer Triisopropylgruppe (44,31 %).



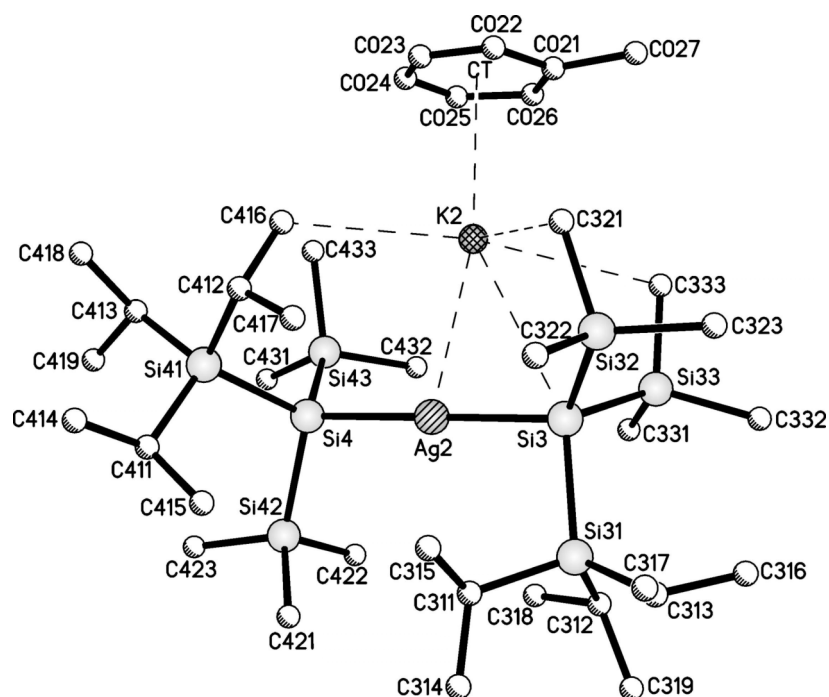
Cu1-Si1	233,98(15)	Si-Si	235,43(18)-238,0(19)
Cu1-Si2	232,41(15)	Si1-Cu1-Si2	177,10(4)
K1-Cu1	315,63(16)	Cu1-Si1-Si1?	102,10(6)-119,13(7)
K1-Si1	375,1(2)	Cu1-Si2-Si2?	108,84(7)- 113,58(14)
K1-CT	302,1	Si-Si-Si	101,08(9)-111,5(2)
K1-CH ₃	326,4(8)-340,6(11)	Si11-Si1-Si2-Si22	-25,4

Abbildung 11 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **7** [pm; °]

B. Gang der Untersuchungen

In den Verbindungen **7** bis **9** wird das zentrale Münzmetall(I)-kation ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) annähernd linear von zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Anionen koordiniert. In **7** beträgt der Si-Cu-Si-Bindungswinkel $177,1^\circ$, hingegen der entsprechende Bindungswinkel im homologen Argentat **8** $178,2^\circ$ groß ist, während im Aurat **9** die Abweichung von der Linearität bezüglich des Si-Au-Si-Bindungswinkel mit $174,8^\circ$ von den hier beschriebenen Verbindungen **7** bis **9** am stärksten ausgeprägt ist.

Die M-Si-Bindungslängen ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) betragen in **7** 232,4 und 234,0 pm, in **8** 246,1 und 247,1 pm sowie in **9** 239,6 und 240,4 pm. Die zunächst überraschende Tatsache, dass die Si-Au-Bindung um ca. 6 pm kürzer als die Si-Ag-Bindung ist, findet Parallelen bei den von *Floriani et. al.*^[17] dargestellten Mesitylverbindungen. So ist beispielsweise eine Au-C-Bindung im Mittel um 3 pm kürzer als eine Ag-C-Bindung, erklärbar durch die relativistische Bindungskontraktion.^[55] Dieselbe Tendenz wird in den zu den Anionen ähnlich aufgebauten Neutalmolekülen Dihypersilylzink, -cadmium und -quecksilber gefunden.^[42]



Ag2-Si3	247,07(14)	Si-Si	234,2(2)-236,9(2)
Ag2-Si4	246,14(14)	Si3-Ag2-Si4	178,21(5)
K1-Ag2	323,77(15)	Ag2-Si3-Si3?	99,41(6)-117,80(7)
K2-Si3	379,0(2)	Ag2-Si4-Si4?	108,40(7)-113,47(6)
K2-CT	298,4	Si-Si-Si	102,13(8)-112,93(8)
K1-CH ₃	321,5(8)-353,8(11)	Si31-Si3-Si4-Si42	-25,0

Abbildung 12 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **8** [pm; °]

In den hier vorliegenden Verbindungen ist das Kaliumkation räumlich über dem Disilylmetallatfragment lokalisiert und kommt dem jeweiligen Münzmetallatomen räumlich sehr nahe. Der K-Cu-Abstand beträgt 315,6 pm, der K-Ag-Abstand ist mit 323,8 pm deutlich länger, während der entsprechende K-Au-Abstand in **9** mit 321,4 pm wieder etwas kürzer ausfällt.

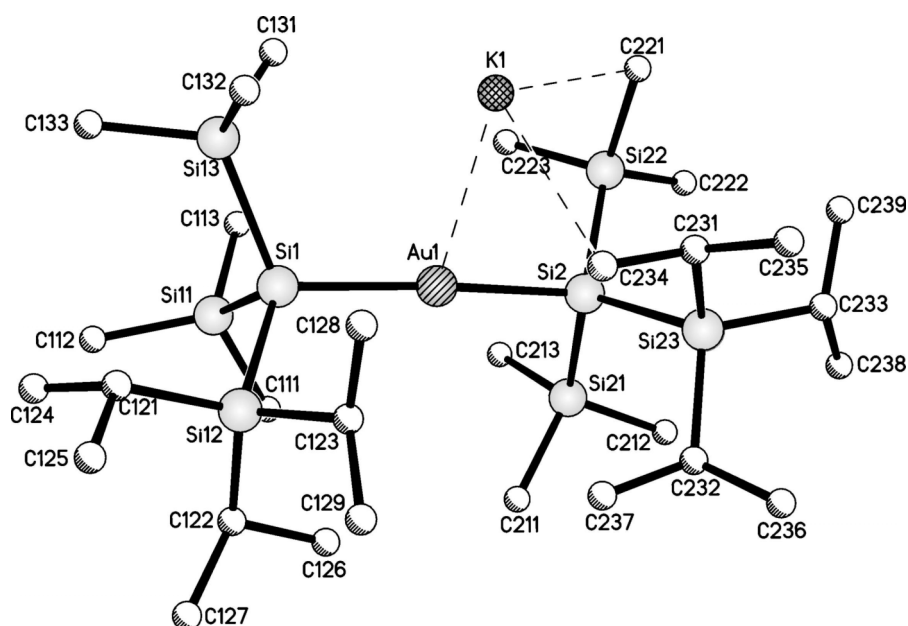
Das Kaliumkation ist in den Verbindungen **7** bis **9** anders als im KCuHyp_2 nicht über dem Zentrum des Disilylmetallatfragmentes lokalisiert, sondern entsprechend dem Natrium-dihypersilylcuprat, NaCuHyp_2 , vom Zentrum der Hantel weg zu einer Seite verschoben^[24], in **7** zu Si1 und in **8** zu Si3 sowie in **9** zu Si2. Der K-Si-Abstand beträgt in **7** 375,1 pm, während er in **8** um 3,9 pm größer ist. Zusätzlich existieren intermolekulare agostische Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und den Methylgruppen, die für **7** bis **9** im selben Bereich liegen (320,4 - 353,8 pm). Die Koordinationssphäre des Kaliumkations wird in Verbindung **7** und **8** durch eine η -Koordination eines Toluolmoleküls vervollständigt, erkennbar an den K-CT¹⁹-Abständen (in **7**: 302,1 pm; in **8**: 298,4 pm). In beiden Verbindungen ist die Methylgruppe des Toluols annähernd parallel zum Disilylmetallat-Fragment ausgerichtet.

Die zwei sperrigen Triisopropylsilylgruppen besitzen in den Verbindungen **7** bis **9** eine gauche-Konformation. Die gestaffelte Anordnung der Substituenten tritt in anderen Bisalkyl^[56] und Bissilylcupraten^[23, 24] auf, beispielsweise im $[\text{K}(\text{THP})]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2\text{Ph}]_2\}$ ^[53]. Die vorliegenden Konformationen können durch Wechselwirkungen der peripheren Gruppen mit dem Kaliumkation, sowie dem großen sterischen Anspruch der Triisopropylsilylgruppe erklärt werden. Auch die Abweichungen von der idealen Konformation werden dadurch verursacht.

Eine Betrachtung der M-Si-Si-Bindungswinkel (M = Cu, Ag, Au) zeigt Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel. Einerseits sind die entsprechenden Bindungswinkel, die in der Nachbarschaft zum koordinierenden Kaliumkation liegen, bis auf 119 ° leicht aufgeweitet, andererseits ist eine Stauchung bis auf unter 100 ° zu beobachten. Eine weniger stark ausgeprägte Streuung findet man auch bei den Si-Si-Si-Bindungswinkel. Die Erwartung, dass bei abnehmender Elektronegativität des gebundenen Münzmetalls, die Si-Si-Si-Bindungswinkel gestaucht werden, trifft im Mittel zu.

Die Si-Si-Bindungslängen der hier diskutierten Verbindungen liegen im erwarteten Bereich.

¹⁹ CT = Zentroid aus den Ringatomen des Toluolmoleküls



Au1-Si1	239,6(3)	Si1-Au1-Si2	174,84(11)
Au1-Si2	240,4(3)	Au1-Si1-Si1?	102,53(15)-113,91(13)
K1-Au1	321,4(3)	Au1-Si2-Si2?	108,44(13)-112,98(15)
K1-CH ₃	320,4(11)-347,6(12)	Si-Si-Si	102,32(16)-116,04(16)
Si-Si	233,8(4)-236,8(4)	Si12-Si1-Si2-Si23	37,9

Abbildung 13 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **9** [pm; °]

Zusammengefasst liegen **7** und **8** als monomeres, solvenskoordiniertes Kontaktionenpaar vor. Hingegen ist $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-Pr}_3)_2]\}$ (**9**) das erste strukturell charakterisierte phosphanfreie Disilylaurat. Zusätzlich liegt es monomer *und* unsolvatisiert vor. Der größte Teil der strukturell charakterisierten Kontaktionenpaare der Organyl- und Silylmetallate sind dimere oder polymere Verbindungen, in denen zwischen den einzelnen Einheiten agostische Wechselwirkungen auftreten. Das erste strukturell charakterisierte monomere unsolvatisierte Lithiumcuprat wurde 1988 durch *M. Niemeyer*⁵⁷¹ mit dem Arylliganden $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,6 beschrieben.

B.2.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den ^1H -NMR-Spektren von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**7**), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**8**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**9**) bewegen sich die Singulettsignale der Methylprotonen der zwei chemisch äquivalenten Silylgruppen im Bereich von 0,42 bis 0,47 ppm, diejenigen der Triisopropylgruppe zwischen 1,32 und 1,38 ppm.

Verbindung	^1H -NMR		^{13}C -NMR		^{29}Si -NMR		
	$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	$\text{Si}(\underline{\text{Si}}i\text{Pr}_3)$	$\text{Si}(\underline{\text{Si}}\text{Me}_3)_2$	$\underline{\text{Si}}\text{Si}_3$
7	0,47	1,37/1,38	7,4	15,6/21,6	19,6	-8,0	-158,8
8	0,45	1,35/1,36	7,2	15,3/21,2	20,1	-6,8	-150,5
9 ²⁰	0,42	1,32/1,33	7,0	15,8/21,2	22,1	-4,3	-91,5

Tabelle 17 Chemische Verschiebungen der Verbindungen **7** bis **9** in ppm

In den ^{13}C -NMR-Spektren besitzt die Trimethylsilylgruppe eine chemische Verschiebung von $7,2 \pm 0,2$ ppm, während die Triisopropylsilylgruppe chemische Verschiebungen von $15,6 \pm 0,3$ ppm (CH_3) und $21,4 \pm 0,2$ ppm (CH) aufweisen. Wie zu erkennen ist, sind die Unterschiede der ^1H -Resonanzen marginal, was auch auf die chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren zutrifft.

Ein merklicher Unterschied ist in den chemischen Verschiebungen der Resonanzen im ^{29}Si -NMR- bzw. ^1H - ^{29}Si -HMQC-NMR-Spektrum zu beobachten. Die Resonanzen der peripheren Siliziumatome der Trimethylsilylgruppe sind mit -8,0 bis -4,3 ppm im erwarteten Bereich, was auch auf die Triisopropylsilylgruppe zu trifft (19,6 – 22,1 ppm). Die chemische Verschiebung des zentralen Siliziumatoms vom Cuprat **7** beträgt -158,8 ppm, während im Vergleich dazu die Resonanzlage von **8** um 8,3 ppm ins Tieffeld verschoben ist (-150,5 ppm). Dieser Bereich ist typisch für Silylgruppen, die an leichteren Münzmetallen wie Cu oder Ag gebunden sind.

Die Resonanz der zwei zentralen Siliziumatome des Aurats **9** erfährt im Vergleich zu der entsprechenden chemischen Verschiebung des Argentats **8** eine Verschiebung um 59 ppm ins tiefe Feld (-91,5 ppm). Die Tieffeldverschiebung kann unter anderem durch den relativistischen Effekt^[58] erklärt werden, der eine größere Elektronegativität des Golds verursacht. Die relativistische Au(6s)-Stabilisierung behindert die Verschiebung der Elektronen vom Goldkation zur

²⁰ Daten aus ^1H - ^{29}Si -HMQC-NMR-Spektrum

B. Gang der Untersuchungen

Silylgruppe, wodurch eine Entschirmung für diese resultiert. Besonders erwähnenswert ist das Signal der zentralen Siliziumatome der Verbindung **8**. Dieses wird durch die Kopplungen zu den NMR-aktiven Silberisotopen (^{109}Ag , ^{107}Ag) in ein Multiplett aufgespalten. Man beobachtet bei -150,5 ppm zwei ineinander gestellte Dupletts. Die Kopplungskontanten betragen 136,58 Hz und 118,31 Hz. Der Quotient der beiden Werte entspricht erwartungsgemäß dem gyromagnetischen Verhältnis der Kerne ^{109}Ag und ^{107}Ag von 1,15 [Abbildung 14]. Die $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstanten steigen von 38,8 auf 42,0 Hz vom Cuprat **7** zum Aurat **9** an. Dies wird durch einen größeren s-Charakter der Si-C-Bindung verursacht [Tabelle 18].

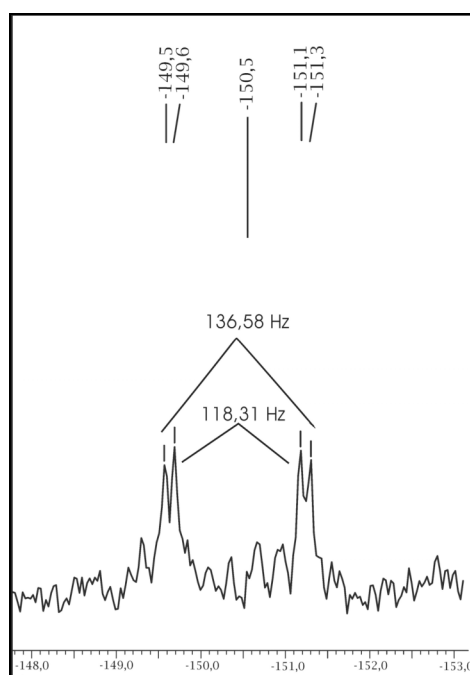


Abbildung 14 Hochfeldbereich im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **8** in ppm

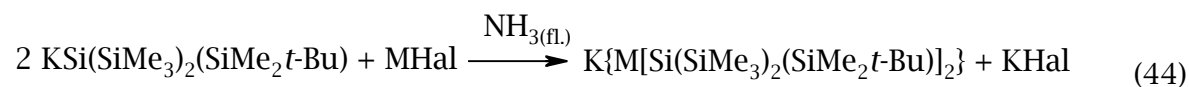
Verbindung	$^1J_{\text{Si-C}} (\text{SiMe}_3)$
7	38,8
8	41,3
9	42,0

Tabelle 18 $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **7** bis **9** in Hz

B.2.2 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(dimethyltert-butylsilyl)silyl)cuprat (10), -argentat (11), -aurat (12)

B.2.2.1 Synthese von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (10), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (11), $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (12)

Die Verbindungen $\text{K}\{\text{M}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (M = Cu (7), Ag (8), Au (9)) konnten erfolgreich durch Umsetzung von Münzmetallhalogenid und $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ in flüssigem Ammoniak rein und mit hohen Ausbeuten isoliert werden. Im Folgenden wurde der voluminöse $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Ligand durch den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Liganden ersetzt und es wurde versucht die Verbindungen $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (10), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (11) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (12) zu synthetisieren. Dazu wurde anstelle von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ das basenfreie Kaliumsilanid $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ eingesetzt [Gl. (44)].



MHal = CuI, AgCl, AuI

Zu der braunen Lösung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ in flüssigem Ammoniak wird bei -45°C das jeweilige Münzmetallhalogenid (für 10: CuI; 11: AgCl, 12: AuI) hinzugefügt. Die Reaktion ist bei Verwendung der Münzmetallhalogenide CuI und AgCl nach 30 bis 40 Minuten beendet, während mit AuI auch hier eine sehr schnelle Reaktion stattfindet. Diese wird zur vollständigen Umsetzung weitere 10 Minuten rühren gelassen. Nach beendeter Reaktion liegt eine braune Lösung mit hellbraunem Feststoff vor (Verbindung 10 - 12). Nach der Entfernung des flüssigen Ammoniaks, findet die Aufreinigung in Toluol statt. Das als Nebenprodukt entstehende Kaliumhalogenid (KCl bzw. KI) wird durch Filtration mittels einer Schutzgasfritte entfernt. Im dunkelbraunen Filtrat wird das Lösungsmittel Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des koordinierenden Toluols wird der zurückbleibende Feststoff in *n*-Pentan suspendiert, 20 Minuten rühren gelassen und wieder bis zur Trockne eingedampft. Nach insgesamt zweimaliger Durchführung sind die hellbraunen Verbindungen 10 bis 12 in *n*-Pentan unlöslich. Das Cuprat 10 und Argentat 11 enthalten vor der Aufreinigung etwa 5 % der in *n*-Pentan löslichen neutralen

B. Gang der Untersuchungen

Kupfer- **6** bzw. Silbersilylverbindung **2**. Die Aufreinigung erfolgt durch Waschen des Produktes mit *n*-Pentan. Das Aurat **12** musste nicht aufgereinigt werden, was die sehr hohe Ausbeute von 94 % der Theorie widerspiegelt.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Mischung von *n*-Pentan und wenig Toluol bei -45 °C erhalten.

Die Verbindungen **10** bis **12** eignen sich entsprechend den Verbindungen **7** bis **9** hervorragend, die Auswirkung der Münzmetalle auf die Strukturparameter sowie auf die NMR-Spektroskopie zu beobachten.

B. Gang der Untersuchungen

B.2.2.2 Einkristallstrukturanalyse von [K(Toluol)]{Cu[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (10), [K(Toluol)]{Ag[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (11) und [K(Toluol)]{Au[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (12)

Summenformel	C ₃₁ H ₇₄ Si ₈ CuK	Z	4
Molmasse [g/mol]	774,26	Daten/Parameter	14859/499
Temperatur [K]	193	GOF	1,006
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0362/0,0647
Raumgruppe	<i>Pca</i> ₂ ₁	wR2	0,0821/0,0944
Metrik [Å, °]			
a	13,1822(10)	α	90
b	16,6123(13)	β	90
c	22,0522(16)	γ	90

Tabelle 19 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **10**

Summenformel	C ₃₁ H ₇₄ Si ₈ AgK	Z	4
Molmasse [g/mol]	818,59	Daten/Parameter	14859/499
Temperatur [K]	193	GOF	0,693
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0459/0,2046
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁	wR2	0,0750/0,0979
Metrik [Å, °]			
a	13,2603(9)	α	90
b	18,3048(12)	β	101,742(4)
c	20,3970(15)	γ	90

Tabelle 20 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **11**

B. Gang der Untersuchungen

Summenformel	$C_{31}H_{74}Si_8AuK$	Z	4
Molmasse [g/mol]	907,69	Daten/Parameter	22891/807
Temperatur [K]	193	GOF	1,018
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0305/0,0629
Raumgruppe	$P2_1$	wR2	0,0685/0,0762
Metrik [Å, °]			
a	13,1703(11)	α	90
b	22,4280(18)	β	90,365(4)
c	16,2114(13)	γ	90

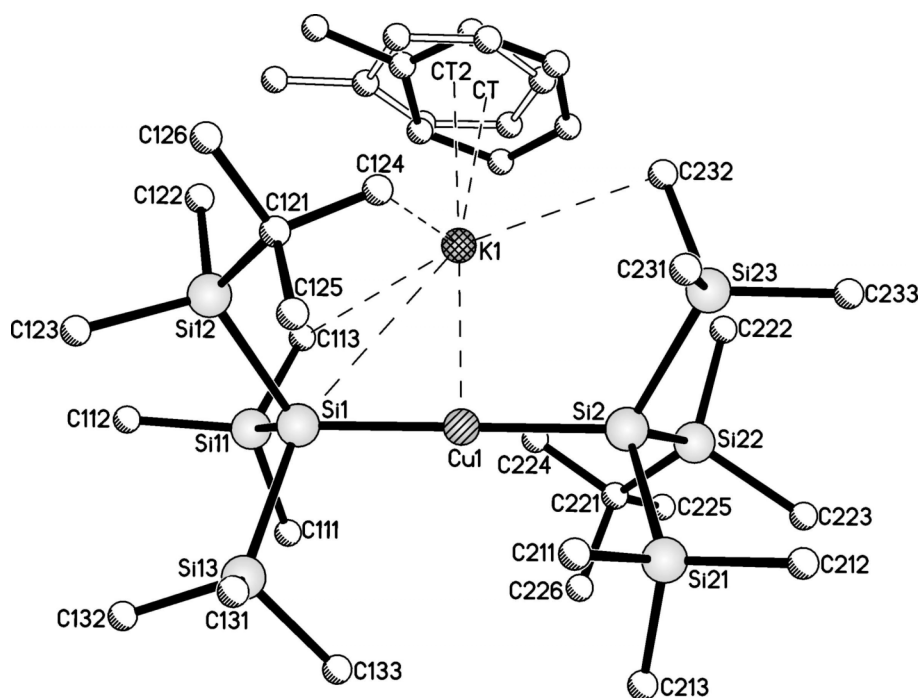
Tabelle 21 Daten zur Kristallstrukturanalyse **12**

$[K(\text{Toluol})]\{Cu[Si(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**10**), $[K(\text{Toluol})]\{Ag[Si(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**11**) und $[K(\text{Toluol})]\{Au[Si(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**12**) liegen im Kristall als monomere toluolkoordinierte Kontaktionenpaare vor.

Das homoleptische Cuprat **10** weist eine Lagefehlordnung einer Dimethyltert.-butylsilylgruppe (41,79 %) und ein fehlgeordnetes Toluolmolekül (46,30 %) auf. Wie in **10**, liegt im isotypen Argentat **11**, ein fehlgeordnetes Toluolmolekül (43,74 %) vor. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung **12** sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorhanden sind zwischen denen keine agostischen Wechselwirkungen auftreten. Davon weist eines wiederum eine einfache Lagefehlordnung einer Dimethyltert.-butylsilylgruppe (30,22 %) auf.

In den Verbindungen **10** bis **12** ist das Münzmetall(I)-kation ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) annähernd linear von zwei $Si(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Anionen koordiniert. In **10** beträgt der Si-Cu-Si-Bindungswinkel $179,6^\circ$, während im isotypen Argentat **11** die Abweichung von der Linearität des entsprechenden Bindungswinkels mit $174,9^\circ$ größer ist. Der Si-Au-Si-Bindungswinkel ist im Aurat **12** mit $174,8^\circ$ ähnlich.

In **10** sind die Cu-Si-Bindungen $229,4 \pm 0,2$ pm lang, hingegen betragen die entsprechenden Bindungslängen in **11** $245,0 \pm 0,4$ pm. In **12** sind Au-Si-Bindungslängen zu beobachten, die mit $238,7 \pm 0,4$ pm zwischen den M-Si-Bindungslängen ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) der Verbindung **10** und **11** liegen.



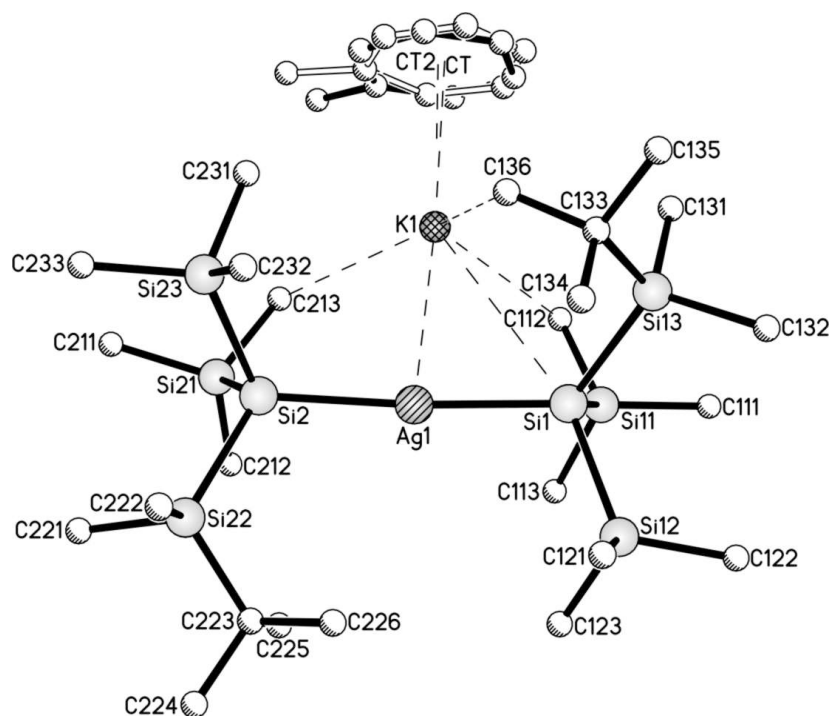
Cu1-Si1	229,26(8)	Si-Si	233,30(11)-234,94(9)
Cu1-Si2	229,61(7)	Si1-Cu1-Si2	179,55(3)
K1-Cu1	306,1	Cu1-Si1-Si1?	103,86(3)-117,09(4)
K1-Si1	369,1	Cu1-Si2-Si2?	103,51(3)-117,94(4)
K1-CT	297,9	Si-Si-Si	102,21(8)-116,05(7)
K1-CT2	290,9	Si12-Si1-Si2-Si22	128,7
K1-CH ₃	334,6-352,5		

Abbildung 15 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **10** [pm; °]

Das Kaliumkation ist räumlich über dem Disilylmetallat-Fragment lokalisiert. Der K-Cu-Abstand beträgt 306,1 pm, der K-Ag-Abstand 324,5 pm und der K-Au-Abstand liegt mit 313,1 pm zwischen den beiden erstgenannten Abständen. Die selbe Tendenz wird auch für die K-Si-Abstände beobachtet. In **10** beträgt er 369,1 pm, während im Argentat **11** der entsprechende Abstand 376,7 pm groß ist. Hingegen ist im Aurat **12** ein K-Si-Abstand von 372,2 pm zu beobachten, der um ca. 5 pm kürzer als in **11** ist. Es sind auch hier intermolekulare agostische Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und den Methylgruppen vorhanden, diese liegen in den Verbindungen **10** bis **12** im selben Bereich (325,6 - 352,5 pm). Die relativ kurzen K-M- und K-Si-Abstände zeigen, dass das Kaliumkation zu je einer Silylgruppe hin verschoben ist, in **10** zu Si1, in **11** zu Si1 und in **12** zu Si4. In den Verbindungen **10** bis **12** wird die Koordinationssphäre

B. Gang der Untersuchungen

des Kaliumkations durch eine η -Koordination eines Toluolmoleküls vervollständigt. Der Abstand zwischen Kaliumion und dem Zentroid des angebenen Aromaten (K-CT) liegt in einem Bereich von 290,0 bis 297,9 pm. Die Ph-CH₃-Bindungsachse liegt immer näherungsweise parallel zur Si-M-Si-Achse (M = Cu, Ag, Au). Die M-Si-Si-Bindungswinkel (M = Cu, Ag, Au) weisen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auf. Einerseits eine Stauchung auf 103,5° in **10**, auf 105,7° in **11** und auf 102,2° in **12**, andererseits eine Aufweitung auf 117,9° in **10**, auf 119,1° in **11** und auf 116,7° in **12**. Die leicht aufgeweiteten und gestauchten M-Si-Si-Bindungswinkel zeigen, dass die Silylsubstituenten infolge der sterischen Wechselwirkungen gegen die M-Si-Bindungen gekippt sind. Eine ähnliche, aber weniger stark ausgeprägte Streuung beobachtet man bei den Si-Si-Si-Bindungswinkeln.

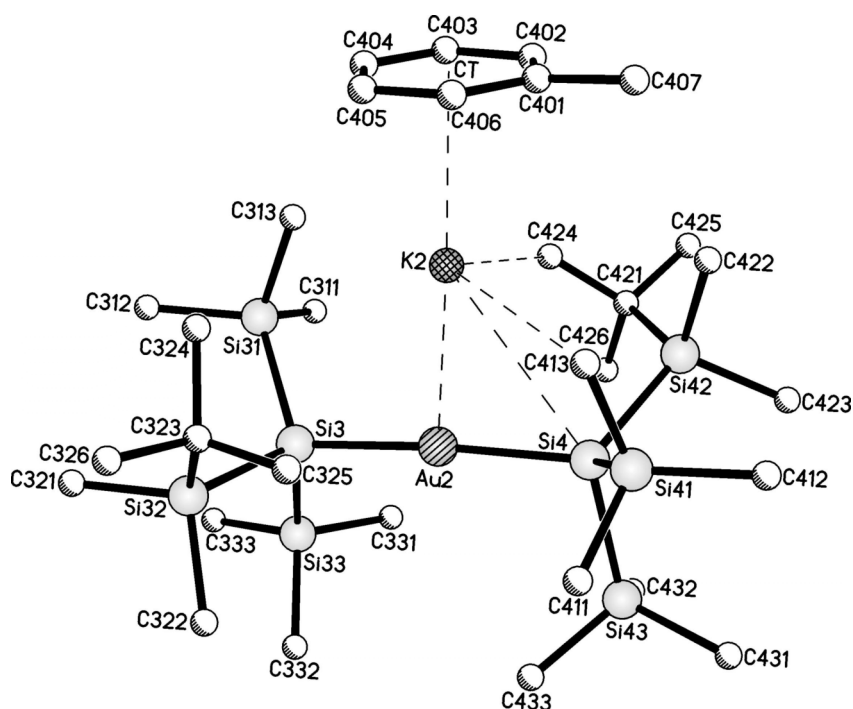


Ag1-Si1	245,33(14)	Si-Si	233,6(2)-235,24(19)
Ag1-Si2	244,64(14)	Si1-Ag1-Si2	174,88(5)
K1-Ag1	324,5	Ag1-Si1-Si1?	105,66(6)-119,13(7)
K1-Si1	376,7	Ag1-Si2-Si2?	110,65(7)-114,35(6)
K1-CT	296,0	Si-Si-Si	104,79(7)-108,83(8)
K1-CT2	297,4	Si13-Si1-Si2-Si22	122,1
K1-CH ₃	325,6-336,0	Si-Si-Si	104,79(7)-108,83(8)

Abbildung 16 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **11** [pm; °]

B. Gang der Untersuchungen

Die zwei sperrigen (SiMe₂-*t*-Bu)-Gruppen liegen in den Verbindungen **10** und **11** in einer ekliptischen Konformation vor. Die Abweichungen des Diederwinkels von den idealen 120 ° im Cuprat **10** und im Argentat **11** sind minimal (128,7 °; 122,1 °), dagegen beträgt der entsprechende Diederwinkel im isotypen Aurat **12** 148,2 °. Die vorhandenen Konformationen können durch die voluminösen Substituenten und durch Wechselwirkungen der peripheren Gruppen mit dem Kaliumkation erklärt werden.



Au2-Si3	238,3(2)	Si-Si	234,6(3)-236,6(3)
Au2-Si4	239,1(3)	Si3-Au2-Si4	174,79(7)
K2-Au2	313,08(17)	Au2-Si3-Si3?	106,12(10)-114,00(10)
K2-Si4	372,2(3)	Au2-Si4-Si4?	102,18(10)-116,66(11)
K2-CT	290,9	Si-Si-Si	103,45(11)-113,27(11)
K2-CH ₃	328,9-350,8	Si12-Si1-Si2-Si23	148,2

Abbildung 17 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **12** [pm; °]

B.2.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Verbindungen $K\{Cu[Si(SiMe_3)_2(SiMe_2t-Bu)]_2\}$ (**10**), $K\{Ag[Si(SiMe_3)_2(SiMe_2t-Bu)]_2\}$ (**11**) und $K\{Au[Si(SiMe_3)_2(SiMe_2t-Bu)]_2\}$ (**12**) konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen der $SiMe_3$ -Gruppen liegen im 1H -NMR-Spektrum bei 0,38 / 0,39 ppm, während die der $SiMe_2t-Bu$ -Gruppen bei $0,27 \pm 0,02$ ppm (CH_3) und bei $1,14 \pm 0,02$ ppm ($C(CH_3)_3$) liegen.

Verbindung	1H -NMR		^{13}C -NMR		^{29}Si -NMR		
	$(SiMe_3)_2$	$SiMe_2t-Bu$	$(SiMe_3)_2$	$SiMe_2t-Bu$	$Si(\underline{Si}Me_3)_2$	$Si(\underline{Si}Me_2t-Bu)$	$\underline{Si}Si_3$
10	0,38	0,26/1,12	6,4	1,0/19,7/28,7	-7,3	7,8	-158,6
11	0,39	0,29/1,14	6,6	1,2/18,3/28,6	-6,1	8,5	-146,2
12 ²¹	0,39	0,28/1,16	6,2	1,4/18,6/28,5	-3,3	10,8	-87,2

Tabelle 22 Chemische Verschiebungen der Verbindungen **10** bis **12** in ppm

Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der $SiMe_3$ -Gruppe bei $6,4 \pm 0,2$ ppm, während die tert.-Butylgruppe chemische Verschiebungen von $1,2 \pm 0,2$ ppm, von 18,3 bis 19,7 ppm (CH_3) und von $28,6 \pm 0,1$ ppm (tertiäres C-Atom) besitzen. Jedoch unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **10** bis **12** im 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum, wie in Tabelle 22 ersichtlich, kaum.

Die chemischen Verschiebungen der Siliziumatome sind in den Verbindungen **10** und **11** durch ein ^{29}Si -NMR-Spektrum ermittelt, während in **12** ein 1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen wurde. So weist das Signal der peripheren Siliziumatome für die Trimethylsilylgruppe mit steigender Elektronegativität des Münzmetall(I)-kations eine Tieffeldverschiebung von -7,3 in **10** auf -3,3 ppm in **12** auf. Dieselbe Tendenz wird für die chemischen Verschiebungen der peripheren Siliziumatome der $SiMe_2t-Bu$ -Gruppen gefunden. **10** ist um 3ppm gegenüber **12** ins tiefe Feld verschoben (7,8 ppm; 10,8 ppm).

Die chemische Verschiebung des zentralen Siliziumatoms von **10** liegt mit -158,6 ppm und von **11** mit -146,2 ppm im erwarteten Bereich für Silylgruppen, die an die leichteren Münzmetalle (Cu oder Ag) gebunden sind. Das Aurat **12** weist für das zentrale Siliziumatom eine chemische Verschiebung von -87,2 ppm auf.

Das Argentat **11** ist gegenüber der chemischen Verschiebung des zentralen Siliziumatoms vom Cuprat **10** um 12,4 ppm ins tiefe Feld verschoben. Das Aurat **12** erfährt im Vergleich zu der entsprechenden chemischen Verschiebung des

²¹ Daten aus 1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum

B. Gang der Untersuchungen

Argentats **11** eine Verschiebung um 59 ppm ins Tieffeld, unter anderem wird das durch den relativistischen Effekt verursacht.

Von Bedeutung ist das Signal der zentralen Siliziumatome im Agentat **11**, die durch die Kopplungen zu den zwei NMR-aktiven Silberisotopen ^{109}Ag und ^{107}Ag in ein Multiplett aufspalten. Die Kopplungskonstanten der zwei ineinander gestellten Dupletts betragen 136,80 und 118,69 Hz. Analoge Aufspaltungsmuster sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)_2]\}$ (**8**) und von $\text{KAgHyp}_2^{[41]}$ zu beobachten.

In Tabelle 23 ist erkennbar, dass die $^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstanten der Trimethylsilylgruppen vom Cuprat **10** mit 39,6 Hz zum Aurat **12** mit 41,5 Hz, entsprechend der Zunahme des s-Charakters der Si-C-Bindung, steigt.

Verbindung	$^1\text{J}_{\text{Si-C}}(\text{SiMe}_3)$
10	39,6
11	41,3
12	41,5

Tabelle 23 $^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstanten der Trimethylsilylgruppen der Verbindungen **10** bis **12** in Hz

B.2.3 Kalium-dihypersilylcuprat (13), - aurat (14)

B.2.3.1 Synthese von KCuHyp₂ (13) und KAuHyp₂ (14)

Bisher kann KCuHyp₂ nur folgendermaßen dargestellt werden: Zuerst wird Kaliumhypersilanid mit CuOt-Bu zum heteroleptischen [K(Toluol)][t-BuOCuHyp] umgesetzt [Gl. (16)]. In einer weiteren Stufe wird durch Zugabe von Lithiumhypersilanid der tert.-Butoxyligand durch den Hypersilylliganden substituiert [Gl. (17)]^[24].

Mit Hilfe der Metathesereaktion in flüssigem Ammoniak konnten die Cuprate K{Cu[Si(SiMe₃)₂(Si-Pr_{3/2})₂]} (7) und K{Cu[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (10) erfolgreich dargestellt werden. Es wird versucht KCuHyp₂ (13) *direkt* zu synthetisieren.

Dazu wurde das leicht zugängliche Kupferiodid statt CuOt-Bu verwendet und in flüssigem Ammoniak mit Kaliumhypersilanid umgesetzt. Auf demselben Wege wurde versucht das homologe KAuHyp₂ (14) zu synthetisieren und zu charakterisieren [Gl. (45)].



M = Cu, Au

Dazu wird bei -45 °C zu zwei Äquivalenten einer gelben Lösung des basenfreien KHyp, ein Äquivalent Kuperiodid bzw. Goldiodid hinzu gegeben. Bei der Zugabe von Kupferiodid färbt sich die gelbe Lösung nach 30 Minuten braun und ein heller Feststoff (13) fällt aus. Bei der analogen Umsetzung mit Goldiodid färbt sich die Reaktionslösung *sofort* dunkelbraun und ein heller Niederschlag (14) fällt aus. Es wird weitere 10 Minuten rühren gelassen. Nach beendeter Reaktion wird der flüssige Ammoniak entfernt. In beiden Umsetzungen bleiben nach der Entfernung des flüssigen Ammoniaks ein farbloser (Kaliumiodid) und ein hellbrauner Feststoff (13 und 14) übrig. Nach Aufnahme des Feststoffes in Toluol, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels, wird das an Kalium koordinierte Toluol entfernt. Es wird jeweils das in *n*-Pentan unlösliche KCuHyp₂ (13) und KAuHyp₂ (14) erhalten. Das Cuprat 13 bedarf keiner weiteren Aufreinigung und kann NMR-spektroskopisch als KCuHyp₂ (13) identifiziert werden. Vor der Aufreinigung enthält 14 etwa 4 % des in *n*-Pentan löslichen Silans Si(SiMe₃)₄. Die Aufreinigung

B. Gang der Untersuchungen

erfolgt durch Waschen mit *n*-Pentan. Die bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen **13** und **14** werden in Ausbeuten über 92 % der Theorie erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse des Aurats **14** wurden aus einer Mischung von Toluol und *n*-Pentan bei -45 °C erhalten.

B.2.3.2 Einkristallstrukturanalyse von [K(Toluol)][AuHyp₂] (14)

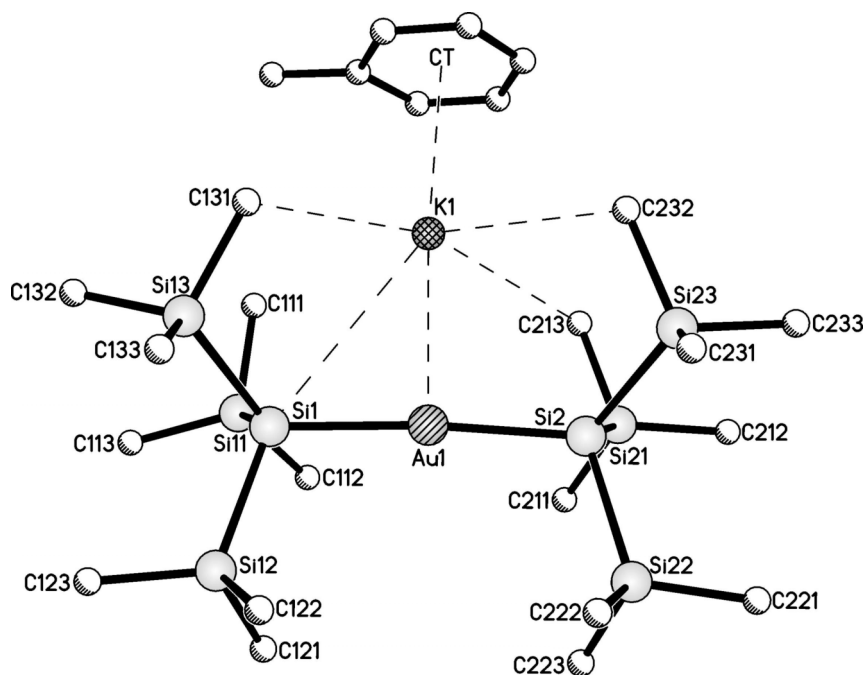
Summenformel	C ₂₅ H ₆₂ Si ₈ AuK	Z	4
Molmasse [g/mol]	823,53	Daten/Parameter	20422/733
Temperatur [K]	193	GOF	0,830
Kristallsystem	triklin	R1	0,0469/0,1191
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0750/0,0854
Metrik [Å, °]			
a	12,9877(11)	α	103,026(2)
b	18,0458(14)	β	92,346(2)
c	18,9282(16)	γ	92,114(2)

Tabelle 24 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **14**

Im Kristall liegt [K(Toluol)][AuHyp₂] (**14**) als Kontaktionenpaar vor. In der asymmetrischen Einheit sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorhanden. Im Folgenden wird auf das Molekül ohne Lagefehlordnung eingegangen.

In **14**₁ ist das Goldkation mit 172,2° annähernd linear durch zwei Hypersilylanionen koordiniert. Die Au-Si-Bindungslängen betragen 238,6 und 239,0 pm und weisen einen nur sehr geringen Unterschied zu den Au-Si-Bindungslängen der Verbindungen [K(Toluol)]{Au[Si(SiMe₃)₂(Si-Pr₃)₂]} (**9**) (2 x 240 pm) und [K(Toluol)]{Au[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂-t-Bu)₂]} (**12**) (2 x 239 pm) auf. Das Anion [AuHyp₂] ist isoelektronisch zum Dihypersilylquecksilber^[42]. Ein Vergleich der Strukturparameter zeigt, dass der größere Atomradius von Quecksilber gegenüber Gold zu einer um ca. 8 pm kürzeren Au-Si-Bindung in **14**₁ als zur korrespondierenden Hg-Si-Bindung (2 x 247 pm) führt.

Die Au-Si-Si-Bindungswinkel zeigen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel, einerseits eine sehr geringe Stauchung auf 107,9°, andererseits eine Aufweitung auf 117,6°. Dabei liegen die aufgeweiteten Au-Si-Si-Bindungswinkel in der Nachbarschaft zum koordinierenden Kaliumkation. Weiterhin stehen die Silylsubstituenten nicht gestaffelt zueinander, wie es im HgHyp₂^[42] oder im Solvens separierten [K(THP)₆][CuHyp₂]^[53] vorliegt, sondern wieder in einer nahezu ekliptischen Konformation zueinander, was der Diederwinkel Si12-Si1-Si2-Si22 mit 1,3° andeutet.



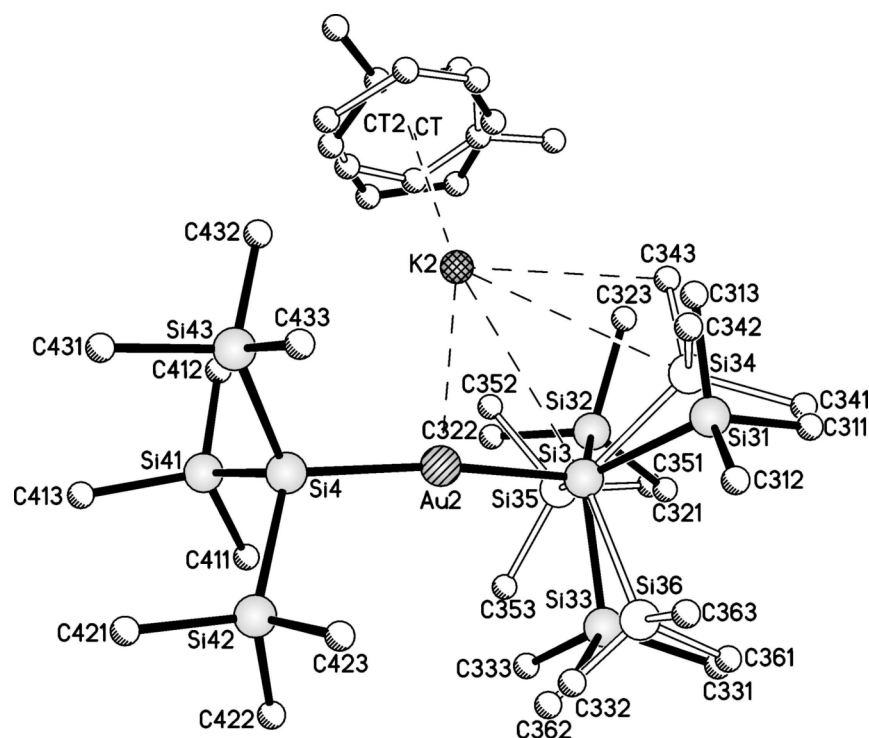
Au1-Si1	238,59(18)	Si1-Au1-Si2	172,70(6)
Au1-Si2	238,99(17)	CT-K1-Au1	176,0
K1-Au1	313,65(16)	Au1-Si1-Si1?	107,86(8)-117,59(9)
K1-Si1	393,2(2)	Au1-Si2-Si2?	109,36(9)-117,21(10)
K1-CT	295,0	Si-Si-Si	105,86(10)-108,19(11)
K1-CH ₃	342,3-346,0	Si12-Si1-Si2-Si22	1,3
Si-Si	233,5(2)-234,94(9)	Si-Si-Si	105,86(10)-108,19(11)

Abbildung 18 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **14₁** [pm; °]

Bei dem Kation handelt es sich um ein Kaliumkation mit einer η -Koordination eines Toluolmoleküls, erkennbar an dem K-CT²²-Abstand (K-CT: 295,0 pm). Die Ph-CH₃-Bindung liegt parallel zur Si1-Au1-Si2-Achse. Das Kaliumkation ist über dem Zentrum des hantelförmigen Si-Au-Si-Fragmentes lokalisiert (CT-K1-Au1: 176,0 °), woraus ein kurzer K-Si-Abstand von 393,2 pm und ein K-Au-Abstand von 313,7 pm resultiert. Es sind drei agostische Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und den Methylgruppen vorhanden (K-CH₃: 344,0 - 346,0 pm).

Die Si-Si-Bindungslängen und Si-Si-Si-Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich.

²² CT = Zentroid aus den Ringatomen des Toluolmoleküls



Au2-Si3	239,72(17)	Si3-Au2-Si4	172,24(6)
Au2-Si4	238,98(17)	CT-K2-Au2	149,9
K2-Au2	316,46(18)	CT2-K2-Au2	153,6°
K2-Si3	376,6(2)	Au2-Si3-Si3?	101,88(13)-117,69(12)
K2-CT	313;6	Au2-Si4-Si4?	106,44(9)-115,82(9)
K2-CT2	296,9	Si-Si-Si	105,73(16)-109,06(10)
K2-C343	335,3	Si43-Si4-Si3-Si32	101,1
Si-Si	229,1(4)-237,3(4)	Si43-Si4-Si3-Si34	1,1

Abbildung 19 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von 14_2 [pm; °]

In dem zweiten symmetrieunabhängigen Molekül des vermessenen Einkristalls liegt eine einfache Lagefehlordnung einer Hypersilylgruppe und das an Kalium koordinierten Toluolmoleküls mit 43,21 % vor.

In 14_2 liegt eine annähernd lineare Koordination des Goldkations durch zwei Hypersilylanionen mit $172,4^\circ$ vor, vergleichbar mit dem entsprechenden Bindungswinkel in 14_1 . Die Au-Si-Bindungslängen betragen $239,3 \pm 0,4$ pm und unterscheiden sich kaum von den Au-Si-Bindungslängen in 14_1 ($238,7 \pm 0,2$ pm).

Das Kaliumkation ist nicht wie in 14_1 oder im KCuHyp_2 ^[24] (13) über dem Zentrum der Si-Au-Si-Hantel lokalisiert, sondern entsprechend dem Natrium-dihypersilylcuprat, NaCuHyp_2 ^[24], vom Zentrum der Hantel weg zu der

B. Gang der Untersuchungen

Hypersilylgruppe mit der Lagefehlordnung (Si3) verschoben. Erkennbar an dem um 16 pm kleineren K-Si-Abstand in **14**₂ gegenüber dem K-Si-Abstand in **14**₁. Weiterhin beträgt der CT²²-K-Au-Bindungswinkel in **14**₂ 151,8 ° und ist damit um 20 ° kleiner als der entsprechende Bindungswinkel in **14**₁ (176 °). Die Lage und die agostischen Wechselwirkungen des Kaliumkations führen zu stärkeren Abweichungen des Au-Si-Si-Bindungswinkels vom idealen Tetraederwinkel gegenüber den entsprechenden Bindungswinkeln in **14**₁, einerseits zu einer Stauchung auf 101,9 °, andererseits zu einer Aufweitung auf 117,7 °. Es zeigt sich, dass die Silylsubstituenten zu den Au-Si-Bindungen gekippt sind.

Weiterhin beträgt der Diederwinkel Si43-Si4-Si3-Si32 101,1 °, während der Diederwinkel Si43-Si4-Si3-Si34 (mit der Fehlordnung von 43,21 %) 1,1 ° beträgt und eine nahezu ekliptische Konformation aufweist.

Die Ph-CH₃-Bindungsachse des Toluolmoleküls ist einmal senkrecht zur Si-Au-Si-Achse ausgerichtet und ein anderes Mal parallel zur Si-Au-Si-Achse (43,21 %).

Die Si-Si-Si-Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich. Die Si-Si-Bindungslängen streuen mit 233,2 ± 4,1 pm stärker verglichen mit 234,2 ± 0,7 pm in **14**₁.

B.2.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen der Hypersilylgruppen der Verbindung **13**, **14** und des Kalium-dihypersilylargentats^[41] liegen im ¹H-NMR-Spektrum im selben Bereich um $0,38 \pm 0,02$ ppm.

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR		¹ J _{Si-C} (SiMe ₃)
	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	SiSi ₃	
KCuHyp ₂ (13)	0,37	6,1	-7,5	-147,5	41,6
KAgHyp ₂ ^[41]	0,40	5,9	-6,1	-136,9	41,5
KAuHyp ₂ (14)	0,39	6,1	-3,3	-76,9	41,7

Tabelle 25 Chemische Verschiebungen in ppm und ¹J_{Si-C}-Kopplungskonstanten der Verbindungen KMHyp₂ (M = Cu, Ag, Au) in Hz

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt das Singulettsignal der Hypersilylgruppe bei $6,0 \pm 0,1$ ppm. Es ist zu erkennen, dass die Unterschiede der ¹H- und ¹³C-Resonanzen von KMHyp₂ (M = Cu, Ag, Au) marginal sind.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum von KCuKyp₂ (**13**) ist erwartungsgemäß ein Signal für die Trimethylsilylgruppen bei -7,5 ppm und für die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppe bei -147,5 ppm zu finden.

Die Trimethylsilylgruppen von KAuHyp₂ (**14**) besitzen im ²⁹Si-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -3,3 ppm, während die Resonanz der zentralen Siliziumatome eine chemische Verschiebung von -76,9 ppm aufweist.

Das Resonanzsignal der peripheren Siliziumatome der Hypersilylgruppe ist mit steigender Ordnungszahl des Münzmetall(I)-kations ins Tieffeld verschoben. Im KCuHyp₂ (**13**) von -7,5 auf -3,3 ppm im Aurat (**14**). Die chemische Verschiebung des zentralen Siliziumatoms in **13** liegt bei -147,5 ppm, KAgHyp₂ zeigt eine geringe Verschiebung ins Tieffeld auf (-136,9 ppm). Die zu beobachtende Tieffeldverschiebung ist bezüglich des entsprechenden Resonanzsignals von KAuHyp₂ (**14**) mit 60 ppm am stärksten ausgeprägt. Dieselbe Tendenz wird bei den Verbindungen **7** bis **12**, K{M[Si(SiMe₃)₂R]₂} beobachtet (mit R = Si-Pr₃, SiMe₂-t-Bu; M = Cu, Ag, Au).

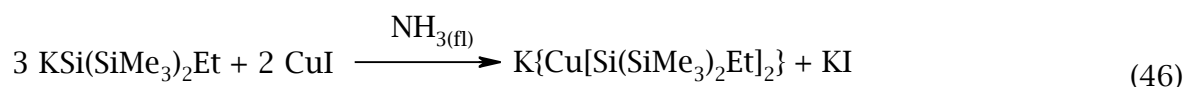
Die ¹J_{Si-C}-Kopplungskonstanten der Trimethylsilylgruppen der Verbindungen KMHyp₂ (M = Cu, Ag, Au) betragen wegen des ähnlichen s-Charakters der Si-C-Bindungen $41,6 \pm 0,1$ Hz.

B.2.4 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)ethylsilyl)cuprat, -argentat, -aurat

B.2.4.1 Synthese von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (17)

Die dargestellten homoleptischen Cuprate $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (7), $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (10) und KCuHyp_2 (13) konnten durch die Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3$) mit Kupferiodid im Verhältnis 2:1 in flüssigem Ammoniak mit guten Ausbeuten erhalten werden. Versuche $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15) durch eine analoge Synthese mit $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ darzustellen, schlugen fehl. Das erhaltene dunkle Öl zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Signalen zwischen 0,08 und 1,28 ppm auf, die nicht zugeordnet werden können.

Bei der Umsetzung von drei Äquivalenten $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ und zwei Äquivalenten Kupferiodid in flüssigem Ammoniak färbt sich die Reaktionslösung nach 30 Minuten trübe dunkelbraun. Nach der Entfernung des Reaktionsmediums bleiben ein farbloser Feststoff (KI) und ein dunkelbraunes Öl zurück, welches in Toluol aufgenommen wird. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels Toluol sowie der flüchtigen Silane im dynamischen Hochvakuum, erhält man mit einer Ausbeute von 95 % der Theorie ein dunkelrotes pyrophores Öl. Mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse kann es erstaunlicherweise als $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15) identifiziert werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden mit einer Mischung aus *n*-Pentan und wenig Toluol bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten [Gl. (46)].



$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16) kann analog der Synthese von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (8), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (11) in einer quantitativen Umsetzung von zwei Äquivalenten basenfreien $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ mit einem Äquivalent Silberchlorid nach 45 Minuten bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssigem Ammoniak in Form eines dunklen Öls erhalten werden.

Bei Verwendung des Münzmetallhalogenids Goldiodid statt Silberchlorid ist die Reaktion bei den gleichen Reaktionsbedingungen nach 10 Minuten beendet. Es konnte das Aurat $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (17) dargestellt werden.

B. Gang der Untersuchungen

Die Aufarbeitung erfolgt analog zu $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**). Die Verbindungen **16** und **17** werden in Ausbeuten über 86 % der Theorie in Form eines bei Raumtemperatur stabilen dunkelroten Öls erhalten. Die koordinierenden Toluolmoleküle können mit Hilfe von *n*-Pentan entfernt werden [Gl. (47)].



MHal = AgCl, AuI

Mittels Kristallisation in *n*-Pentan und wenig Toluol können von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Von der Verbindung $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) werden keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Ihre Charakterisierung erfolgt ausschließlich über NMR-Spektroskopie.

B.2.4.2 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15) und $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16)

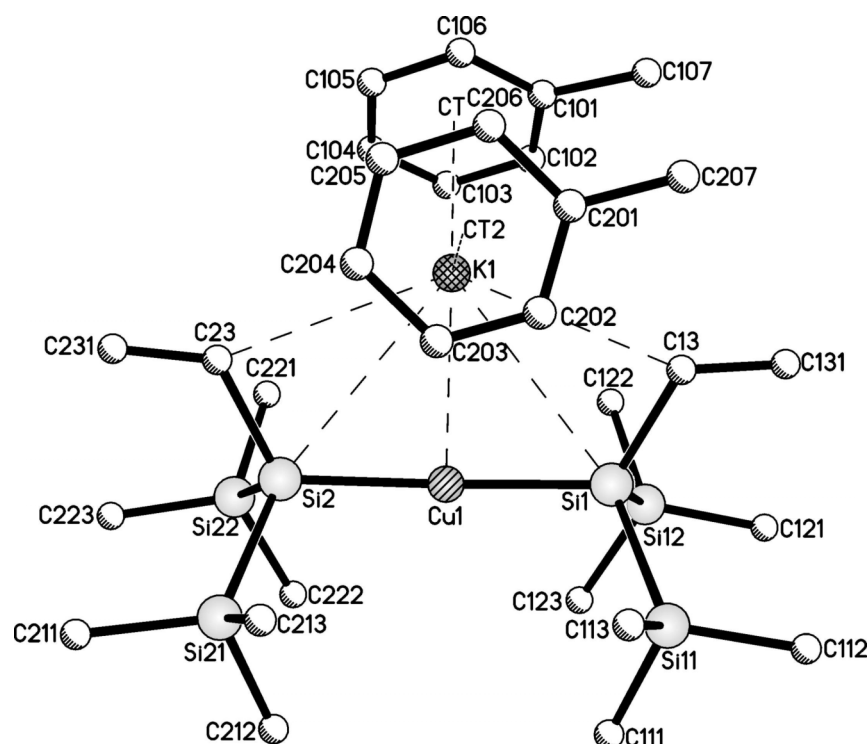
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{Si}_6\text{CuK}$	Z	8
Molmasse [g/mol]	693,98	Daten/Parameter	20470/717
Temperatur [K]	193	GOF	0,846
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0586/0,2084
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,1326/0,1865
Metrik [Å, °]			
a	12,021(3)	α	90
b	20,421(5)	β	97,910
c	36,422(8)	γ	90

Tabelle 26 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **15**

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{Si}_6\text{AgK}$	Z	2
Molmasse [g/mol]	738,31	Daten/Parameter	10670/437
Temperatur [K]	193	GOF	0,778
Kristallsystem	triklin	R1	0,0437/0,1568
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1568/0,1044
Metrik [Å, °]			
a	9,993(4)	α	92,24(3)
b	12,225(5)	β	90,80(3)
c	19,661(8)	γ	113,27(3)

Tabelle 27 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **16**

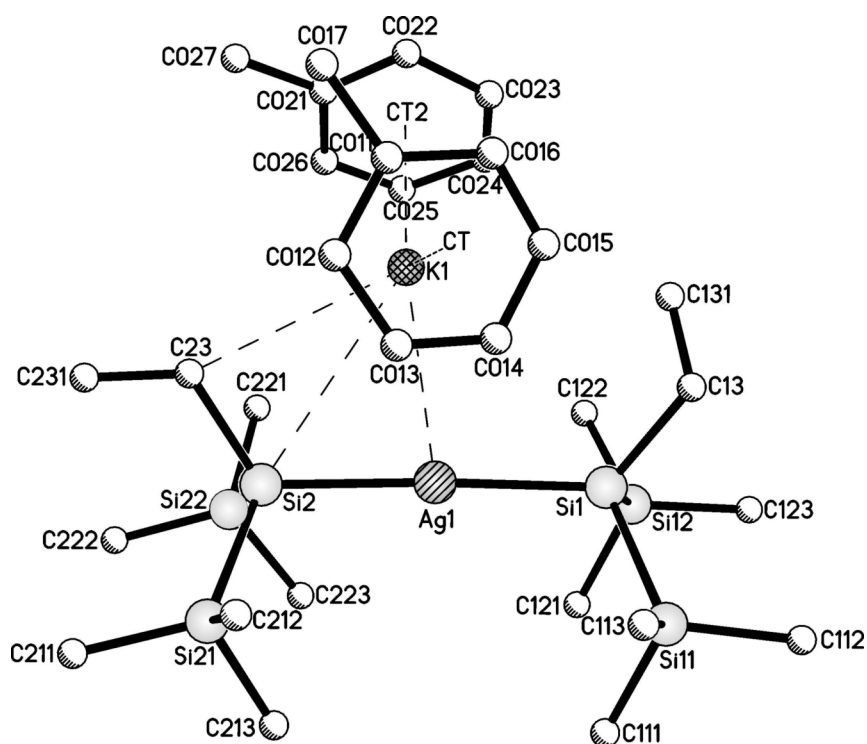
Im Kristall liegt $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**) als Kontaktionenpaar vor. In der asymmetrischen Einheit sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorhanden, zwischen denen keine agostischen Wechselwirkungen bestehen und die sich kaum voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird auf das erste Molekül eingegangen. In **15** liegt eine einfache Lagefehlordnung der Methylgruppen der zwei an die Kaliumkationen koordinierten Toluolmoleküle vor (61,18 %; 67,41 %), während in $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ **16** eine Lagefehlordnung eines koordinierten Toluolmoleküls vorhanden ist (63,25 %).



Cu1-Si1	231,14(16)	Si1-Cu1-Si2	178,18(7)
Cu1-Si2	230,43(16)	Cu1-Si1-Si1?	105,61(7)-107,56(7)
K1-Cu1	305,39(16)	Cu1-Si1-C13	117,60(19)
K1-Si1	380,5	Cu1-Si2-Si2?	107,61(7)-108,16(7)
K1-Si2	379,3	Cu1-Si2-C23	117,35(19)
K1-C?3	341,2-343,8	Si-Si-Si	107,37(8)-108,57(8)
K1-CT	296,1	C?3-Si-Si	105,8(2)-110,4(2)
K1-CT2	297,0	C13-Si1-Si2-C23	0,8
Si-Si	233,7(2)-234,5(2)	Cu1-K1-CT	120,9
Si-C?3	192,9(5)-194,0(6)	Cu1-K1-CT2	115,3
Si1-Cu1-Si2	178,18(7)	Cu1-K1-CT2	115,3

Abbildung 20 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **15** [pm; °]

Beide Verbindungen, **15** und **16**, besitzen eine annähernd lineare Koordination des zentralen Kupfer- bzw. Silberkations mit zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Anionen. Der Si-Cu-Si-Bindungswinkel beträgt $178,2^\circ$, der Si-Ag-Si-Bindungswinkel hingegen $175,9^\circ$.



Ag1-Si1	245,42(16)	Ag1-Si1-Si1?	107,78(6)-107,94(6)
Ag1-Si2	246,82(16)	Ag1-Si1-C13	123,12(16)
K1-Ag1	314,67(18)	Ag1-Si2-Si2?	105,01(6)-107,06(6)
K1-Si2	376,1	Ag1-Si2-C23	119,78(15)
K1-C23	338,0	Si-Si-Si	107,84(7)-108,13(7)
K1-CT	293,1	C?3-Si-Si	103,12(17)-109,71(16)
K1-CT2	293,3	C13-Si1-Si2-C23	7,7
Si-Si	232,00(19)-234,31(19)	Ag1-K1-CT	105,0
Si-C?3	192,3(5)-194,2(5)	Ag1-K1-CT2	122,9
Si1-Ag1-Si2	175,91(4)		

Abbildung 21 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **16** [pm; °]

In **15** sind die Cu-Si-Bindungen 230,4 und 231,1 pm lang und ähneln den Cu-Si-Bindungslängen in verwandten Cupraten wie $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]_2\}$ (**10**) und im KCuHyp_2 ^[27] ($229,4 \pm 0,2$ pm; $2 \times 229,9$ pm).

In **16** sind Ag-Si-Bindungslängen von 245,4 und 246,8 pm zu beobachten, vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in $[\text{K}(\text{Toluol})]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]_2\}$ (**11**) und $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{AgHyp}_2]$ ^[41] ($245,0 \pm 0,4$ pm; $245,8 \pm 0,6$ pm).

In **16** sind die Ag-Si-Bindungen um ca. 15 pm länger als die entsprechenden Cu-Si-Bindungen in **15**. Dies wird durch den größeren Atomradius des Silbers verursacht.

Bei dem Kation handelt es sich in **15** und **16** um ein Kaliumkation mit zwei η -koordinierten Toluolmolekülen. Der Abstand zwischen Kaliumion und dem Zentroid der angebondenen Aromaten (K-CT) betragen in **15** $296,5 \pm 0,5$ pm und in **16** $293,2 \pm 0,1$ pm. Das Kaliumkation weist kurze Abstände zu den jeweiligen Münzmetallkationen auf. In $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**) beträgt der K-Cu-Abstand 305,4 pm, während er in $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) um 9,3 pm länger ist. Im Cuprat **15** betragen die K-Si-Abstände $379,9 \pm 0,6$ pm, während der entsprechende Abstand im homologen Argentat um 3,8 pm kürzer ist. Agostische Wechselwirkungen des Kaliumkations treten zu den CH_2 -Gruppen der Ethylgruppen auf, die zu K-C-Abständen von 341,2 und 343,8 pm führen. **16** besitzt nur eine agostische Wechselwirkung zu einer CH_2 -Gruppe der Ethylgruppen mit einem K-C-Abstand von 338,0 pm.

Die Koordination des Kaliumkations mit zwei Toluolmolekülen wird durch den geringen sterischen Anspruch der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Gruppen ermöglicht. Abbildung 22 und Abbildung 23 veranschaulichen, dass die Toluolmoleküle jeweils ober- und unterhalb der von K-Si1-M1-Si2 (M = Cu, Ag) aufgespannten Ebene liegen. In **15** liegt die Ph-CH_3 -Bindungsachse näherungsweise parallel zur Si-Cu-Si-Bindungsachse, hingegen ist sie in **16** eher senkrecht zur Si-Ag-Si-Bindungsachse angeordnet.

Eine Betrachtung der M-Si-Si- bzw. M-Si-C-Bindungswinkel weisen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auf. In **15** ist eine geringe Verengung auf $105,6^\circ$ zu beobachten und in **16** auf $107,8^\circ$. Hingegen sind die M-Si-C-Bindungswinkel in **15** auf $117,6^\circ$ und in **16** auf $123,1^\circ$ aufgeweitet. Es zeigt sich, dass die Silylgruppen gegen die Si-M-Si-Bindungsachse (M = Cu, Ag) gekippt sind, während die Ethylgruppen von dieser Achse wegzeigen. Ähnliche Abweichungen im geringeren Umfang werden bei den Si-Si-Si- und Si-Si-C-Bindungswinkeln gefunden.

Beide Verbindungen liegen in einer nahezu ekliptischen Konformation vor, veranschaulicht durch die Diederwinkel C13-Si1-Si2-C23 (**15**: $0,8^\circ$; **16**: $7,7^\circ$).

Die Si-Si- und Si-C-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.

B. Gang der Untersuchungen

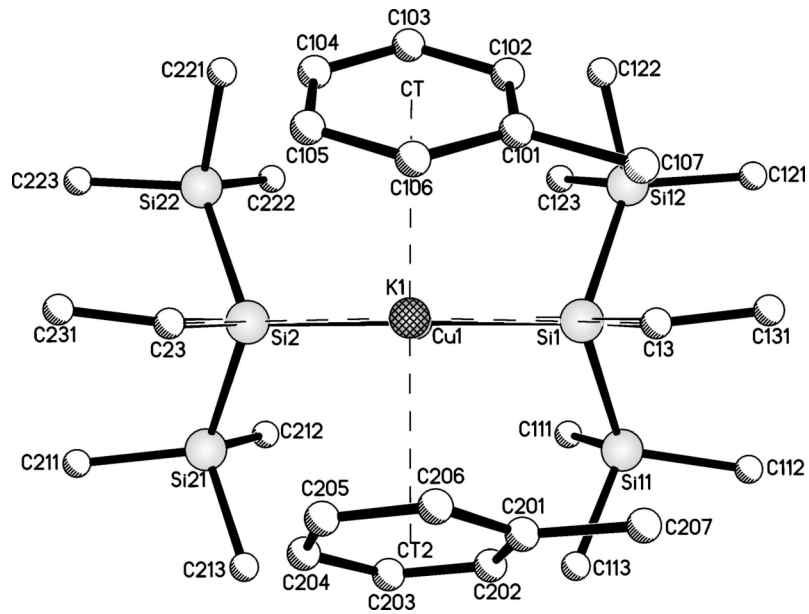


Abbildung 22 Sicht parallel zur aufgespannten Ebene von K1-Si1-Cu1-Si2

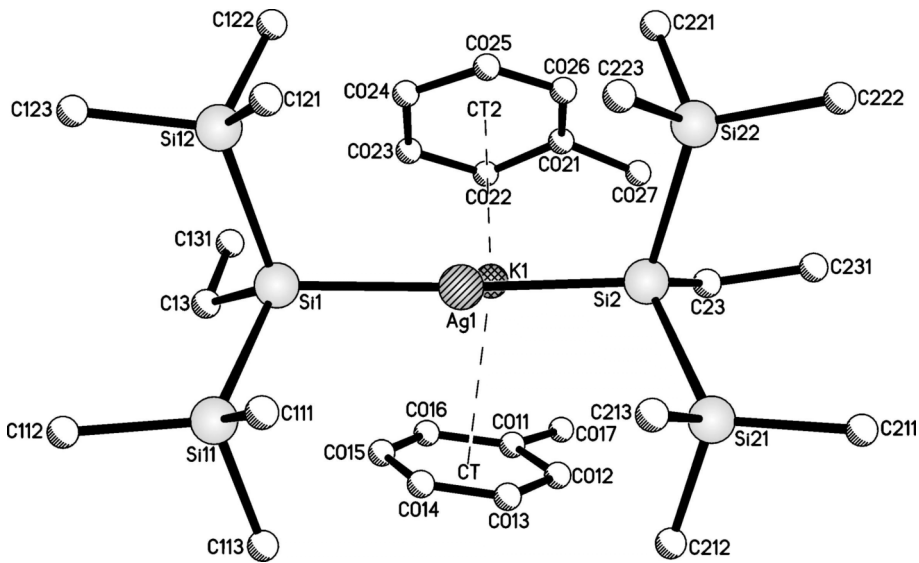


Abbildung 23 Sicht parallel zur aufgespannten Ebene von K1-Si1-Ag1-Si2

B.2.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**) und $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) zwei chemisch äquivalente Silylgruppen vor. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Singulett für die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen zu finden, während die Protonenresonanzen der Ethylgruppen erwartungsgemäß in ein Triplett (CH_3) und ein Quartett (CH_2) aufspalten.

Das Singulett der Trimethylsilylgruppen der Verbindungen **15** bis **17** hat eine chemische Verschiebung von $0,45 \pm 0,03$ ppm, das Quartett hingegen eine chemische Verschiebung von $0,84 \pm 0,05$ ppm. Das Triplett der Methylprotonen der Ethylgruppe liegt bei $1,30 \pm 0,04$ ppm.

Verbindung	^1H -NMR		^{13}C -NMR		^{29}Si -NMR	
	$(\text{SiMe}_3)_2$	CH_2CH_3	$(\text{SiMe}_3)_2$	CH_2CH_3	SiSi_2	SiSi_2
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15)	0,43	0,79/1,27	3,9	4,5/17,5	-10,2	-82,1
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16)	0,45	0,89/1,30	3,9	4,4/17,8	-9,0	-69,1
$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (17)	0,48	0,87/1,34	4,1	6,8/17,1	-5,3	-10,9

Tabelle 28 Chemische Verschiebungen der Verbindungen **15** bis **17** in ppm

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind drei Singulettssignale zuzuordnen. Die Resonanz der Trimethylsilylgruppen liegt bei $4,0 \pm 0,1$ ppm, während die Ethylgruppen eine chemische Verschiebung von 4,4 bis 6,8 ppm (CH_3) und von 17,1 bis 17,5 ppm (CH_2) besitzen.

Es ist zu erkennen, dass die Resonanzen vom vermuteten $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gut mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen der homologen Kupfer- **15** und Silberverbindungen **16** übereinstimmen.

Im ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum wird für die peripheren Siliziumatome des Cuprats **15** ein Signal bei -10,2 ppm gefunden. Das Argentat **16** ist um 1,2 ppm ins Tieffeld verschoben, während **17** eine Tieffeldverschiebung auf -5,3 ppm aufweist.

Für die zentralen Siliziumatome von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**) wird erwartungsgemäß ein Signal im Hochfeld bei -82,1 ppm gefunden; das entsprechende Signal des Argentats **16** ist um 13 ppm ins Tieffeld verschoben, die Resonanz der zentralen Siliziumatome von $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) sogar um 71,2 ppm. Im Vergleich zum homologen Argentat **16** ist für die peripheren

B. Gang der Untersuchungen

Siliziumatome von **17** eine Tieffeldverschiebung von 3,7 ppm und für die zentralen Siliziumatome sogar von 58,2 ppm zu beobachten. Die relative Tieffeldverschiebungen bezüglich $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) stimmen sehr gut mit anderen Tieffeldverschiebungen hier vorgestellter Verbindungen überein, exemplarisch genannt seien die chemischen Verschiebungen der Siliziumatome im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (**11**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (**12**). Die Resonanz der peripheren Siliziumatome der Trimethylsilylgruppen der Verbindung **12** ist um 2,8 ppm ins Tieffeld verschoben, das Signal der zentralen Siliziumatome sogar um 59 ppm.

Die im ^{29}Si -NMR-Spektrum deutlich auftretende Tieffeldverschiebung einzelner Resonanzen ist folgendermaßen zu begründen:

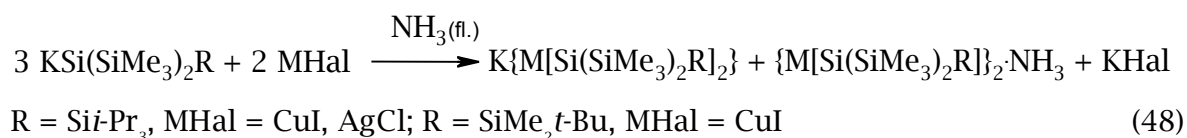
1. Der Austausch einer Trimethylsilylgruppe gegen eine Ethylgruppe verringert die negative Partiaalladung am zentralen Siliziumatom und folglich wird die Abschirmung des Siliziumkerns geringer.
2. Der Elektronentransfer vom Goldkation zur Silylgruppe ist durch die relativistische $\text{Au}(6s)$ -Stabilisierung behindert. Die geringe relativistische Verschiebung der molekularen Elektronendichte wirkt sich auf die empfindlichen NMR-Verschiebungen derart aus, dass eine Entschirmung des Siliziumkerns zu beobachten ist.

B.3 Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ und CuI bzw. AgCl im Verhältnis 3:2

B.3.1 Syntheseversuch von $\text{K}\{\text{M}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}]_3\}$

Bei der Umsetzung von KHyp mit AgCl in flüssigem Ammoniak im Verhältnis 3:2 wird über eine Metathesereaktion das homoleptische Diargentat KAg_2Hyp_3 erhalten.^[41] Im Folgenden wird untersucht, ob über den gleichen Syntheseweg Dicuplate bzw. Diargentate mit anderen Silylliganden als der Hypersilylligand darstellbar sind.

Dazu werden die basenfreien Kaliumsilanide $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si-}i\text{-Pr}_3, \text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu, Et}$) mit CuI bzw. AgCl in flüssigem Ammoniak im Verhältnis 3:2 umgesetzt. Nach der Entfernung des Reaktionsmediums, Aufnahme in Toluol, Filtration zur Abtrennung des entstehenden Kaliumhalogenids (KCl, KI) und Entfernen des koordinierten Toluols werden überraschenderweise *nicht* die Dimetallate erhalten. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten als Produkte die Metallate (entsprechend 2:1 Umsetzungen) *und* die neutralen Verbindungen (entsprechend 1:1 Umsetzungen) in unterschiedlichen Verhältnissen identifiziert werden.



Bei Verwendung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)(\text{Si-}i\text{-Pr}_3)$ und AgCl wird laut NMR-Spektroskopie das Ammoniakat $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-}i\text{-Pr}_3)]_2\} \cdot \text{NH}_3$ (**4**) und das Argentat $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-}i\text{-Pr}_3)]_2\}$ (**8**) gebildet (42 %; 58 %).

In Abbildung 24 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Umsetzung abgebildet. Das Singulett bei 0,44 und 0,53 ppm kann den Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden. Die Resonanz mit der chemischen Verschiebung von 0,44 ppm ist dem Argentat **8** zuzuordnen, hingegen ist das Singulett mit der chemischen Verschiebung von 0,53 ppm dem Ammoniakat **4** zugehörig. Bei einer chemischen Verschiebung von 1,32 und 1,34 ppm sind zwei überlagerte Signale der Methylprotonen der Triisopropylsilylgruppen der Verbindungen **4** und **8** zu erkennen.

B. Gang der Untersuchungen

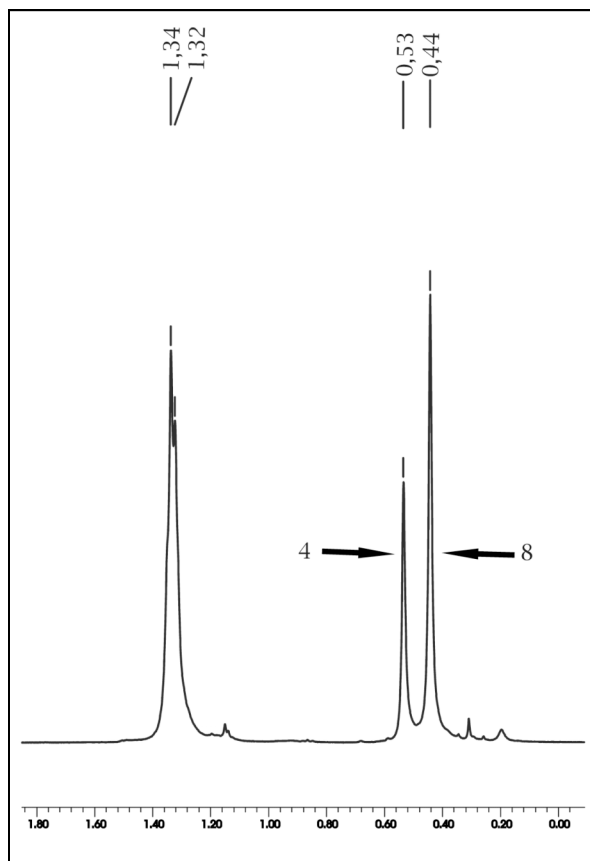


Abbildung 24 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si-Pr}_3$ und AgCl in ppm (Verhältnis der Umsetzung 3:2)

Die Verwendung von CuI statt AgCl führt zu den homologen Verbindungen **5** und **7** (34 %; 66 %).

Ähnlich verhält sich das basenfreie $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$: Mit CuI werden zu 23 % das neutrale Ammoniakat $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\} \cdot \text{NH}_3$ (**6**) und zu 77 % das homoleptische Cuprat $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (**10**) erhalten [Gl. (48)], während mit AgCl das neutrale trimere $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_3\}$ (**2**) und das Argentat $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (**11**) entstehen (24 %; 76 %). Erstaunlicherweise wird bei der Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ und AgCl analog der Umsetzung mit CuI (Kapitel B.2.4.1) zu 92 % reines $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) dargestellt [Gl. (49)].



$$\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{-Bu, Et; } n = 3, 4 \quad (49)$$

B. Gang der Untersuchungen

Eine Trennung der jeweils zwei Produkte ist durch ihr unterschiedliches Lösungsverhalten in *n*-Pentan möglich. Die Zugabe von *n*-Pentan führt zu einem unlöslichen farblosen Feststoff und einer dunkelroten Lösung. Die neutralen Verbindungen (**1**, **2**; **4** - **6**) gehen auf Grund ihrer hervorragenden Löslichkeit in *n*-Pentan in Lösung, während die toluolfreien Cuprate bzw. Argentate in *n*-Pentan unlöslich sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die voluminösen Liganden nicht in der Lage sind, das sterisch stärker belastete A-förmige Gerüst $K\{M_2[Si(SiMe_3)_2R]_3\}$ (M = Cu, Ag) zu bilden. Bei den Umsetzungen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $Si(SiMe_3)_2Et$ -Liganden ist folgendes Problem vorhanden: Mit steigender Anzahl der Silylsubstituenten wird das Silylanion stabilisiert, während Alkylsubstituenten, hier der Ethylsubstituent, das Silylanion destabilisieren.

B.4 Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ und AuI in den Verhältnissen 1:1 und 3:2

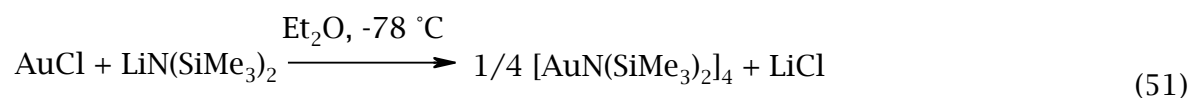
B.4.1 Einleitung und Synthesebeschreibung

Arnold et al.^[59] synthetisierten 1993 homoleptische Gold(I)-chalcogene $[\text{AuEC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (E = Te, S), indem sie in einer Metathesereaktion AuCl mit dem Lithiumsalz $\text{LiEC}(\text{SiMe}_3)_3$ umsetzten [Gl. (50)].



Die farblosen Verbindungen besitzen einen annähernd planaren achthgliedrigen Au_4E_4 -Ring mit $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Resten, die alternierend ober- und unterhalb des Au_4E_4 -Rings liegen. Die angrenzenden Goldatome sind 330 pm voneinander entfernt, während die gegenüberliegenden Goldatome im Au_4E_4 -Ring einen Abstand von 470 pm zueinander aufweisen.

Die Kombination der weichen Münzmetalle mit dem vergleichsweise harten Amido-Ligand liefert in der Regel wenig stabile Goldamide. Eine Stabilisierung kann über koordinierte Phosphane erzielt werden, die nicht ohne Zersetzung der synthetisierten Verbindungen entfernt werden können. Ein basenfreies homoleptisches Gold(I)-disilylamid, $[\text{Au}\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_4$ [Gl. (51)], wurde erstmalig von *Rees et al.*^[60] durch eine Metathesereaktion von AuCl mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in Diethylether erhalten.



Die luftunempfindliche Verbindung konnte allerdings nur mit einer maximalen Ausbeute von 19 % dargestellt werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt das Vorliegen einer tetranuklearen Verbindung, in der jedes Goldatom einfach zum verbrückenden Amidoliganden gebunden ist. Die Au-Au-Abstände betragen zwischen 301 bis 304 pm und stabilisieren auch ohne Vorhandensein einer Lewis-Base das Tetramer.

Schmidbaur et al.^[61] synthetisierten 1995 den dinuklearen μ -Trimethylsilylamido-Komplex $\{[(Et_3P)Au]_2N(SiMe_3)_2\}^+ BF_4^-$, der strukturell charakterisiert werden konnte. Das A-förmige Digoldkation ist phosphan stabilisiert und weist einen Au-Au-Abstand von 307 pm auf.

Zweikernige Goldverbindungen mit Au-Si-Bindungen sind rar, die wenigen bekannten Vertreter sind phosphan stabilisiert wie beispielsweise $dppe(AuHyp)_2$ oder $dppm(AuSiPh_3)_2$, erstmalig synthetisiert und strukturell charakterisiert von *Schubert et al.*^[33].

Die Umsetzungen von $KSi(SiMe_3)_2R$ ($R = SiPr_3, SiMe_2t-Bu, SiMe_3, Et$) mit CuI bzw. $AgCl$ lieferte im Verhältnis 1:1 in flüssigen Ammoniak die neutralen cyclischen Verbindungen **1**, **2** oder die neutralen Ammoniakate **4** bis **6**.

Der Versuch auch die entsprechenden Kalium-trisilyldicuprate bzw. -argentate in flüssigem Ammoniak darzustellen scheiterte, anstelle dessen wurden die Neutralkomplexe *und* die entsprechenden Cuprate bzw. Argentate in unterschiedlichem Verhältnis erhalten.

Im Folgenden wird untersucht, ob mit dem Austausch des Münzmetallhalogenids von CuI bzw. $AgCl$ zu AuI die Darstellung der neutralen Verbindungen und der Kalium-trisilyldiaurate ohne Verwendung stabilisierender Liganden möglich ist. Dazu wird zu einer Lösung des basenfreien Kaliumsilanids in flüssigem Ammoniak bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ AuI zugegeben (Verhältnis 1:1, 3:2). Die gelbe bis braune Lösung färbt sich *sofort* dunkel und ein heller Niederschlag fällt aus. Die Reaktion wird nach weiteren 10 Minuten beendet. Nach der Entfernung des Reaktionsmediums flüssiger Ammoniak, Aufnahme in Toluol, Filtration und vollständige Entfernung des Toluols wird ein farbloser Feststoff erhalten.

In Abbildung 25 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von $KHyp$ mit AuI im Verhältnis 1:1 abgebildet. Die Signale mit der chemischen Verschiebung von 0,26 und 0,24 ppm können den Silanen $Si(SiMe_3)_4$ (1,8 %) und $H-Si(SiMe_3)_3$ (6,5 %) zugeordnet werden. Das Singulett mit der chemischen Verschiebung von 0,39 ppm (grau unterlegter Bereich) ist der Verbindung $KAuHyp_2$ (**14**) zuzuordnen, überraschenderweise ist **14** zu 95,2 % entstanden. Weiterhin ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 0,44 ppm zu erkennen, diese Goldsilylverbindung liegt zu 1,8 % vor. Auf diese Verbindung wird im Kapitel B.4.2 näher eingegangen.

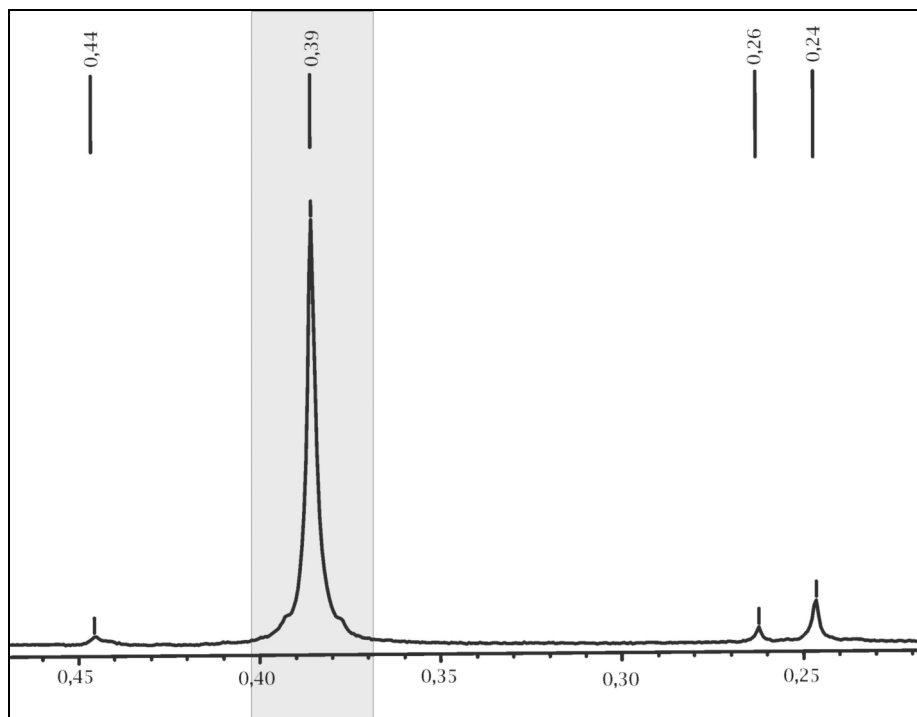


Abbildung 25 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von KHyp mit AuI im Verhältnis 1:1 in ppm

Es zeigt sich, dass durch die Umsetzung der Kaliumsilanide $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2 t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3$) in den Verhältnissen 1:1 und 3:2 laut NMR-Spektroskopie nicht das neutrale Goldsilyl bzw. das Kalium-trisilyldiaurat dargestellt werden, sondern erstaunlicherweise die entsprechenden Aurate **9**, **12** und **14** gebildet werden. Zusätzlich konnte das entsprechende Silan $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2 t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3, \text{H}$) und feines Goldpulver nachgewiesen werden [Gl. (52)].



$\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2 t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3; m = 3, n = 2; m = n = 1$

Die Aufreinigung der synthetisierten Kalium-disilylaurate erfolgt durch Waschen mit *n*-Pentan. Das homoleptische toluolfreie Aurat ist in *n*-Pentan unlöslich, während das Silan $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2 t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3, \text{H}$) in *n*-Pentan exzellent löslich ist.

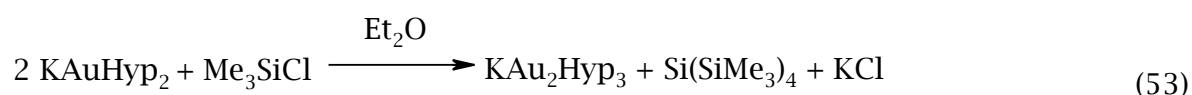
B.4.2 Kalium-trihypersilyldiaurat (18)

B.4.2.1 Synthese von KAu_2Hyp_3 (18)

Im vorigem Kapitel B.4.1 wurde versucht, das Kalium-trihypersilyldiaurat über eine Metathesereaktion von Kaliumhypersilanid und AuI in flüssigem Ammoniak darzustellen (Verhältnis 3:2). Es zeigte sich aber, dass dieser Syntheseweg nicht zum gewünschten Ergebnis führt.

In meiner Diplomarbeit^[41] setzte ich KAgHyp_2 mit Trimethylchlorsilan in Diethylether um. Das Trimethylchlorsilan wurde im Überschuss eingesetzt. Nach einer Woche konnte reines KAg_2Hyp_3 erhalten werden. Mit Hilfe dieser Synthesemethode wird jetzt versucht das Goldhomologe, KAu_2Hyp_3 (18), zu synthetisieren.

Dazu wird KAuHyp_2 (14) in Diethylether mit Trimethylchlorsilan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Verhältnis 1:4) und 16 Stunden bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluss stehen gelassen. Nach dieser Zeit fällt aus der dunkelroten Lösung ein farbloser Niederschlag (Kaliumchlorid) und Goldpulver aus. Vor der Aufreinigung wird das überschüssige Trimethylchlorsilan im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird in Toluol aufgenommen, das Kaliumchlorid abfiltriert und das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt [Gl. (53)].



Spektroskopische und kristallographische Untersuchungen zeigen, dass sich mit einer Ausbeute von 19,2 % der Theorie tatsächlich KAu_2Hyp_3 (18) gebildet hat. Die Hauptverbindung stellen jedoch die Silane $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ und $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ dar (80,8 %). Ihre Entstehung kann über die intermediäre Bildung von Hypersilylradikalen verstanden werden.

Geeignete Kristalle von 18 für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus wenig Toluol und *n*-Pentan erhalten.

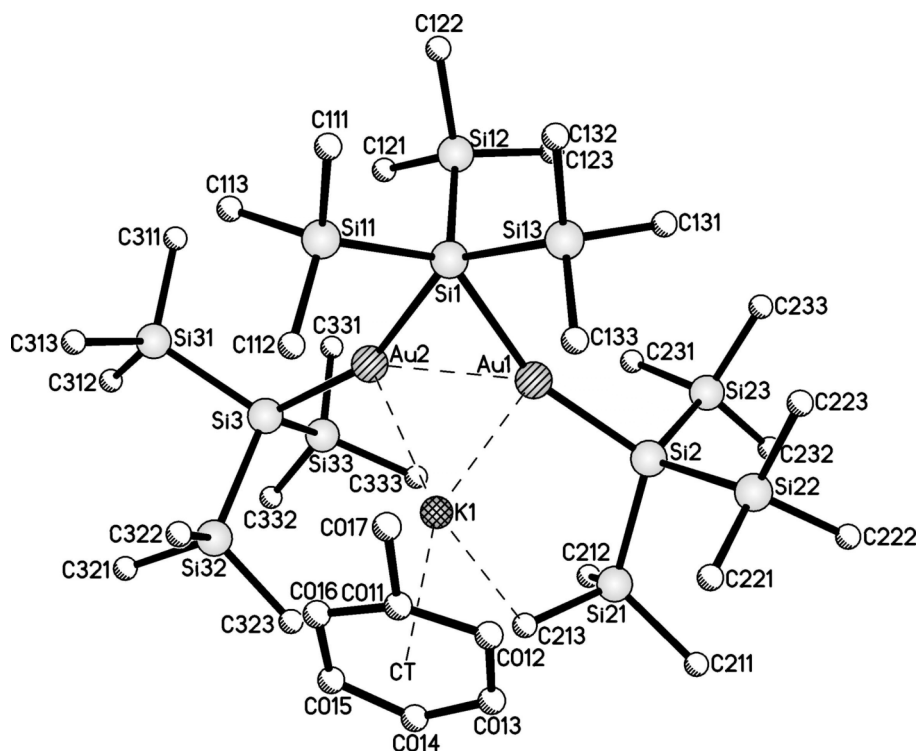
B.4.2.2 Einkristallstrukturanalyse von [K(Toluol)][Au₂Hyp₃] (18)

Summenformel	C ₃₄ H ₈₉ Si ₁₂ Au ₂ K	Z	4
Molmasse [g/mol]	1268,17	Daten/Parameter	20422/733
Temperatur [K]	193	GOF	0,704
Kristallsystem	orthrombisch	R1	0,0383/0,0775
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	wR2	0,0775/0,0644
Metrik [Å, °]			
a	13,0700(12)	α	90
b	21,0596(19)	β	90
c	21,623(2)	γ	90

Tabelle 29 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **18**

Die Kristallstrukturanalyse belegt eindeutig, dass es sich bei Verbindung **18** um das zweikernige [K(Toluol)][Au₂Hyp₃] handelt. Es liegt als Kontaktionenpaar vor und besitzt ähnlich wie das verwandte [K(Toluol)][Ag₂Hyp₃]^[41] und LiCu₂Hyp₃^[25] ein A-förmiges Si₃Au₂-Grundgerüst mit einer verbrückenden und zwei endständigen Hypersilylgruppen. Das A-förmige Grundgerüst liegt annähernd in einer Ebene, die durch zwei Goldkationen und den zentralen Siliziumatomen der drei Hypersilylgruppen aufgespannt wird. Die mittlere Abweichung von dieser Ebene beträgt ca. 4 pm [Abbildung 27]. Im LiCu₂Hyp₃ ist jedes Kupferkation nahezu linear von zwei Hypersilylanionen koordiniert, während in **18** die entsprechenden homologen Si-Au-Si-Bindungswinkel $158 \pm 0,1^\circ$ betragen.

Die Au-Si-Bindungslängen zu den beiden terminalen Hypersilylgruppen betragen $238,6 \pm 0,4$ pm, während die Au-Si-Bindungslängen zu der verbrückenden Hypersilylgruppe deutlich länger sind und um 2 pm differieren (255,7 pm; 257,6 pm). Dieselbe Tendenz in den Bindungslängen wird im homologen [K(Toluol)][Ag₂Hyp₃] gefunden. Die Ag-Si-Bindungslängen zur verbrückenden Hypersilylgruppe sind dabei nur um 2 pm länger als die entsprechenden Bindungslängen in **18**. Hingegen sind die Ag-Si-Bindungslängen zu den beiden terminalen Hypersilylgruppen um 9 pm länger als die entsprechenden Bindungen im homologen Diaurat **18**. Die Au-Si-Bindungslängen im Diaurat **18** liegen analog den Disilylauraten zwischen den Cu-Si- und Ag-Si-Bindungslängen in LiCu₂Hyp₃ und [K(Toluol)][Ag₂Hyp₃].



Au1-Si3	238,9(2)	Si-Si	234,4(3)-237,5(3)
Au2-Si2	238,2(2)	Si3-Au1-Si1	158,26(3)
Au1-Si1	257,6(2)	Si2-Au2-Si1	158,05(7)
Au2-Si1	255,7(2)	Au1-Si3-Si3?	107,66(10)-117,78(10)
Au-Au	275,3(4)	Au2-Si2-Si2?	104,23(13)-108,67(13)
K-Au1	315,8	Au1-Si1-Si1?	85,39(9)-136,95(11)
K-Au2	342,1	Au2-Si1-Si1?	86,50(8)-144,24(11)
K-C213	336,4	Si-Si-Si	102,07(11)-109,12(12)
K-CT	297,1		

Abbildung 26 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **18** [pm, °]

Analog den Ammoniakaten **4** bis **6** mit ihrem A-förmigen Grundgerüst findet man kurze Au-Au-Kontakte (275,3 pm), die deutlich kürzer als die Summe der Atomradien und in verwandten Diauraten sind. Beispielsweise ist im A-förmigen $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ der Au-Au-Abstand (316 pm) um ca. 41 pm länger als im Diaurat **18** und im μ -Trimethylsilylamido Komplex $\{[(\text{Et}_3\text{P})\text{Au}]_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^+\text{BF}_4^-$ von Schmidbauer et al.^[61] ist ein Au-Au-Kontakt von 307 pm zu beobachten.

Die Au-Si-Si-Bindungswinkel der verbrückenden Hypersilylgruppe weisen infolge der sterischen Wechselwirkungen und der Teilnahme am Mehrzentren-

B. Gang der Untersuchungen

Wechselwirkungen deutliche Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auf. Einerseits ist eine Stauchung auf $85,4^\circ$, andererseits eine Aufweitung auf $144,2^\circ$ zu beobachten. Die Si-Si-Si-Bindungswinkel sind im Mittel etwas gestauchter als der ideale Tetraederwinkel.

Bei dem Kation handelt es sich um ein Kaliumkation mit einer η -Koordination eines Toluolmoleküls. Der Abstand zwischen Kaliumion und dem Zentroid des angebundenen Aromaten (K-CT) beträgt 297,1 pm. Das Kaliumkation liegt 315 pm *über* der aufgespannten Si_3Au_2 -Ebene, vergleichbar mit dem K-Ag-Abstand im homologen Diargentat. Hingegen liegt das kleinere Lithiumkation im solvensfreien Dicuprat *in* der Si_3Cu_2 -Ebene. Es sind zwei kurze Kontakte zwischen dem Kaliumkation und den Goldkationen (315,8 pm; 342,1 pm) zu beobachten. Eine agostische Wechselwirkung zu einer Methylgruppe (336,4 pm), komplettiert die Koordinationssphäre des Kaliumkations. Es ist zu erkennen, dass das Kaliumkation zu einer der beiden Goldatome (um Au1) hin verschoben ist.

Die Si-Si-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.

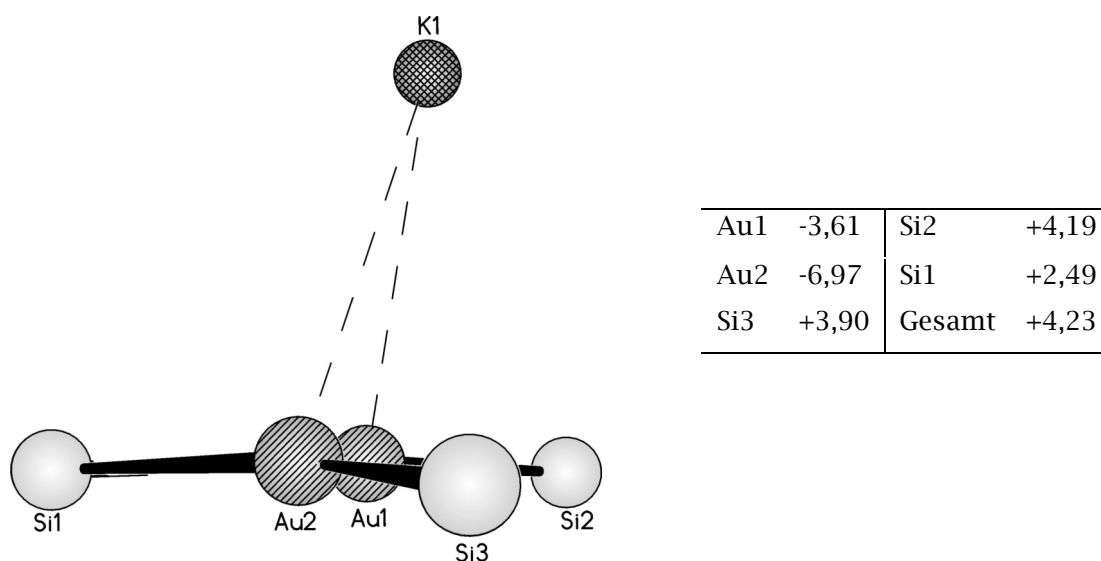


Abbildung 27 Ebenes A-förmiges Si_3Au_2 -Grundgerüst und die Abweichung der beteiligten Atome von dieser Ebene in pm

B.4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchung

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in $\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) zwei inäquivalente Hypersilylgruppen vor: Zwei terminale und eine verbrückende. In Abbildung 28 ist ein ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **18** abgebildet.

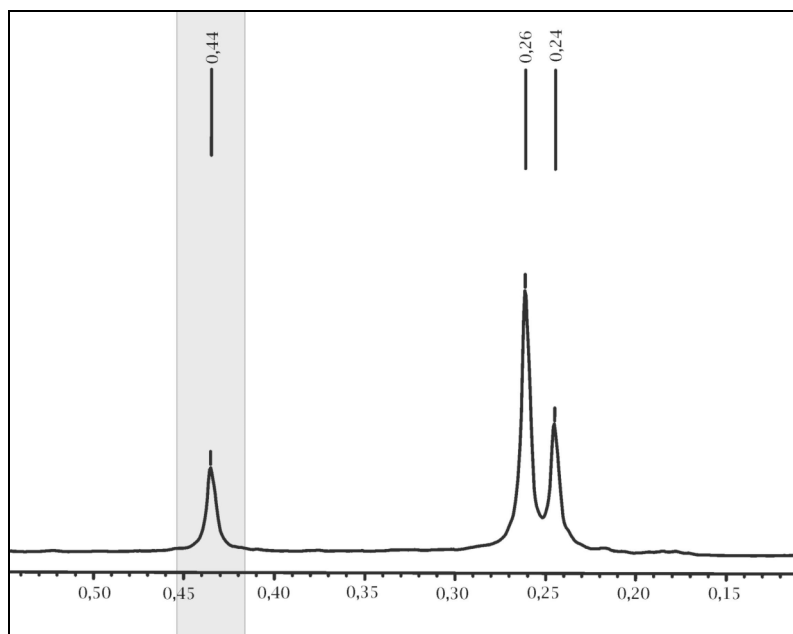


Abbildung 28 ^1H -NMR-Spektrum in ppm

Es ist ein Resonanzsignal für die Methylprotonen der Hypersilylgruppen bei 0,44 ppm zu beobachten (grau unterlegter Bereich). Folglich sind die Hypersilylgruppen des Diaurats **18** auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent. Die Signale mit einer chemischen Verschiebung von 0,26 und 0,24 ppm können den Silanen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ und $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ zugeordnet werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 6,2$ ppm ebenfalls nur *ein* Singulett auf. Beide NMR-Spektren weisen große Ähnlichkeit mit den entsprechenden NMR-Spektren der Verbindungen $\text{LiCu}_2\text{Hyp}_3$ und KAg_2Hyp_3 auf. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen ist marginal.

B. Gang der Untersuchungen

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR		Referenz
	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	<u>Si</u> Si ₃	
LiCu ₂ Hyp ₃	0,47	6,2	-	-	[25]
K[Ag ₂ Hyp ₃]	0,47	6,7	-5,2	-134,4	[41]
K[Au ₂ Hyp ₃] (18) ²³	0,44	6,2	-2,1	-81,8	diese Arbeit
K[AuHyp ₂] (14)	0,39	6,1	-3,3	-76,9	diese Arbeit

Tabelle 30 Chemische Verschiebung der Verbindung **18** und diverser Dimetallate in ppm

Im ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrum wird für die peripheren Siliziumatome *ein* Signal im Tieffeld mit einer chemischen Verschiebung von -2,1 ppm gefunden. Für die zentralen Siliziumatome wird erwartungsgemäß ein Signal im Hochfeld bei -81,8 ppm gefunden. Im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum von K[Ag₂Hyp₃] ist für die peripheren Siliziumatome der Hypersilylgruppen eine Tieffeldverschiebung von 3,1 ppm und für die zentralen Siliziumatome sogar von 52,6 ppm zu beobachten. Dies wird durch den relativistischen Effekt des Golds verursacht.

Bemerkenswert erscheint mir der geringe Unterschied in den chemischen Verschiebungen zwischen K[Au₂Hyp₃] (**18**) und K[AuHyp₂] (**14**). Das Resonanzsignal der zentralen Siliziumatome von **18** ist um ca. 5 ppm ins Hochfeld verschoben im Vergleich zum entsprechenden Resonanzsignal von **14**.

²³ Daten aus ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrum

B.5 Vergleich der kristallographisch bestimmten Strukturen 7 bis 18

In den homoleptischen einkernigen Cupraten, Argentaten und Auraten sind die jeweiligen Münzmetall(I)-kationen von zwei Silylanionen koordiniert. Die M-Si-Bindungslängen liegen für die Cuprate zwischen 229,9 bis 234,0 pm, während diese für die Argentate mit dem größeren Atomradius vom Silber in einem Bereich von 244,6 bis 247,1 pm rangieren. Die Aurate weisen Au-Si-Bindungslängen auf, die zwischen denen der Cuprate und Argentate liegen. Die ausgeprägte relativistische Bindungskontraktion führt zu Bindungslängen zwischen 238,3 und 240,4 pm. Die eben genannten Bindungslängen stimmen mit den Literatur bekannten M-Si-Bindungslängen gut überein (M = Cu, Ag, Au). Die Cu-Si-Bindungslängen im $[\text{Li}(\text{THF})][\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{Hyp}_2]^{[20]}$ betragen 233,4 pm und 234,8 pm, im $\text{dppe}(\text{AgHyp})_2^{[28]}$ ist die Ag-Si-Bindung 240,7 pm lang, während die Au-Si-Bindungslänge im $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2^{[33]}$ 235 pm beträgt. Weiterhin ist deutlich erkennbar, dass die Ag-Si-Bindungen zwischen 14 bis 17 pm länger als die Cu-Si-Bindungen sind. Die relativistische Bindungskontraktion führt zu 7 pm kürzeren Au-Si-Bindungen in den Auraten im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in den Argentaten.

Der unterschiedliche sterische Einfluss der Silylliganden beeinflusst die Cu-Si-Bindungslängen bei den Cupraten nur wenig, so dass diese vom $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3$ zum $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Anionen um 4 pm abnehmen, bei den Argentaten um 3 pm und bei den Auraten nur um 2 pm.

Der Einfluss der verwendeten Silylliganden auf die M-Si-Bindungslängen (M = Cu, Ag, Au) ist allgemein gering, während sich die Unterschiede in Atomradius und den elektronischen Eigenschaften des Münzmetalls stärker auf die Strukturparameter auswirken.

Das Kaliumkation ist stets über dem Disilylmetallat-Fragment lokalisiert. Der K-M-Abstand (M = Cu, Ag, Au) nimmt vom sterisch anspruchsvollen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}i\text{-Pr}_3$ zum kleinsten Silylliganden $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ um immerhin 8 pm ab. Das voluminöse Silylanion drängt das Kaliumkation nach außen ab. Der mittlere K-Au-Abstand liegt zwischen dem mittleren K-Cu- und K-Ag-Abstand.

Das Münzmetallkation ist annähernd linear von zwei Silylanionen koordiniert. Die Abweichung von der Linearität nimmt von den Cupraten über die Argentate zu den Auraten zu.

B. Gang der Untersuchungen

Bei den A-förmigen zweikernigen Trihypersilyldimetallaten $[\text{Li}_7(\text{O}t\text{-Bu})_6][\text{Cu}_2\text{Hyp}_3]$, $\text{K}[\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ und $\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) sind zwei kürzere terminale und zwei deutlich längere interne M-Si-Bindungen (M = Cu, Ag, Au) vorhanden. Ausschlaggebend für die Bindungslängen sind die unterschiedlichen Koordinationszahlen der zentralen Siliziumatome und die M-Si-Bindungsordnungen. Bei Koordinationszahlen größer eins sind stets Mehrzentren-Wechselwirkungen zu diskutieren. Die terminalen Hypersilylliganden nehmen an jeweils einer Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung teil, während der interne Ligand an gleich zwei solchen Mehrzentren-Wechselwirkungen partizipiert ist. Die nahezu linearen Bissilylmonometallate verfügen ebenfalls über eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung Si-M-Si (M = Cu, Ag, Au). Folglich ähneln die M-Si-Bindungslängen den terminalen im Dimetallat. Die Cu-Si-Bindung in $[\text{Li}_7(\text{O}t\text{-Bu})_6][\text{Cu}_2\text{Hyp}_3]$ rangiert mit 231,4 pm (terminal, MW) im Bereich der entsprechenden Bindungslängen der Bissilylmonocuprate **7**, **10**, **11** und **15** (229,9 - 234,0 pm). Im $\text{K}[\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ ist die terminale Ag-Si-Bindung 245,9 pm (MW) lang und unterscheidet sich maximal um 2 pm von den Ag-Si-Bindungslängen der Argentate $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}]_2\}$ (R = *Si*-Pr₃, SiMe₂-*t*-Bu, SiMe₃, Et) (244,6 - 247,1 pm). Im $\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) beträgt die terminale Au-Si-Bindungslänge 238,5 pm (MW) und ähnelt den Au-Si-Bindungslängen der Verbindungen **9**, **12** und **14** (238,3 - 240,4 pm).

Verbindung	M-Si	Si-M-Si	K-M	Referenz
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (7)	232,4; 234,0	177,1	313,6	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu})]_2\}$ (10)	229,3; 229,6	179,6	306,1	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ (13)	229,9; 230,0	176,4	305,2	[27]
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15)	230,4; 231,1	178,2	305,4	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (8)	246,1; 247,1	178,2	323,8	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu})]_2\}$ (11)	244,6; 245,6	174,9	324,5	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$	245,9; 245,4	171,7	317,8	[41]
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16)	245,4; 246,8	175,9	314,7	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (9)	239,6; 240,4	174,8	321,4	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu})]_2\}$ (12)	238,3; 239,1	174,8	313,1	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ (14)	238,6; 239,0	172,7	313,7	diese Arbeit
$[\text{Li}_7(\text{O}t\text{-Bu})_6]\{\text{Cu}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\}$	231,4; 238,7	155,5; 163,4	-	[25]
$\text{K}\{\text{Ag}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\}$	245,9; 258,3	160,4; 161,5	319,6	[41]
$\text{K}\{\text{Au}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\}$ (18)	238,5; 256,7	158,1; 158,3	315,8	diese Arbeit

Tabelle 31 Ausgewählte Strukturparameter einiger Metallate und Dimetallate in pm und °

B.6 Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen 7 bis 17

In Tabelle 32 sind die chemischen Verschiebungen und die $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bzw. ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der Cuprate $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (**7**), $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (**10**), $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ (**13**) und $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**) aufgeführt.

Verbindung	^{29}Si -NMR		$^1J_{\text{Si-C}}$	Referenz
	SiSi_n	SiSi_n		
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (7)	-8,0	-158,8	38,8	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]_2\}$ (10)	-7,3	-158,6	39,6	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ (13)	-7,5	-147,5	41,6	[27]
$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (15)	-10,2	-82,1	-	diese Arbeit

Tabelle 32 Chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bzw. ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ -Gruppe der Homocuprate in ppm und Hz

Das Resonanzsignal für die peripheren Siliziumatome hat eine chemische Verschiebung zwischen -7,3 und -10,2 ppm, während das Resonanzsignal für die zentralen Siliziumatome bei -158,8 bis -82,1 ppm liegt. $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)]_2\}$ (**7**) mit dem sterisch anspruchsvollsten Rest und der größten Anzahl an C-Atomen weist für die zwei chemisch äquivalenten zentralen Siliziumatome eine chemische Verschiebung von -158,8 ppm auf, während Verbindung **10** mit dem $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Ligand im Rahmen des Fehlers eine identische chemische Verschiebung für das zentrale Siliziumatom besitzt (-158,6 ppm).

Das Hypersilylcuprat **13** besitzt für die zentralen Siliziumatome eine chemische Verschiebung von -147,5 ppm und ist somit um 11,1 ppm gegenüber der entsprechenden Resonanzlage von **10** ins Tieffeld verschoben.

Der stärkste Tieffeldshift ist bei der Lage des Resonanzsignals der zentralen Siliziumatome der Verbindung **15** zu beobachten. Das Singulett ist gegenüber dem entsprechenden Singulett der Verbindung **13** um 64,5 ppm ins tiefere Feld verschoben (82,1 ppm). Dieser Shift wird durch Ersatz eines Silylsubstituenten durch eine Organylgruppe hervorgerufen, wodurch die negative Partialladung am zentralen Siliziumatom verringert wird.

B. Gang der Untersuchungen

In Tabelle 33 sind die chemischen Verschiebungen und die verschiedenen Kopplungskontanten im ^{29}Si -NMR-Spektrum bzw. ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der Argentate zusammengefasst.

Verbindung	^{29}Si -NMR		$^1J_{\text{Si-C}}$	$^1J_{\text{Ag-Si}}$	Referenz
	SiSi_n	$\underline{\text{SiSi}}_n$			
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]\}$ (8)	-6,8	-150,5	41,3	136,6; 118,3	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (11)	-6,1	-146,2	41,3	136,8; 118,7	diese Arbeit
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$	-6,1	-136,9	41,5	137,3; 119,1	[41]
$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16)	-9,0	-69,1	-	-	diese Arbeit

Tabelle 33 Chemische Verschiebungen und 1J -Kopplungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum bzw. ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe der Homoargentate in ppm und Hz

Die peripheren Siliziumatome der Argentate besitzen eine chemische Verschiebung zwischen -6,1 und -9,0 ppm, während die zentralen Siliziumatome ein Resonanzsignal im Bereich von -150,5 bis -69,1 ppm besitzen. Das entsprechende Singulett von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]\}$ (**8**) besitzt eine chemische Verschiebung von -150,5 ppm, hingegen ist die Resonanz bei $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**11**) um 4,3 ppm ins Tieffeld verschoben (-146,2 ppm). Die chemische Verschiebung des Resonanzsignals der zentralen Siliziumatome von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ ^[41] beträgt -136,9 ppm.

Eine extreme Tieffeldverschiebung ist wiederum für das Resonanzsignal der zentralen Siliziumatome von $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) zu beobachten. Diese ist gegenüber der chemischen Verschiebung des entsprechenden Singuletts in $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ um 67,8 ppm ins tiefere Feld verschoben (-69,1 ppm).

Weiterhin ist dieselbe Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der zentralen Siliziumatome, die bei den Cupraten und Argentaten zu finden ist, auch bei den Auraten zu erkennen.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum bzw. ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der peripheren Siliziumatome der Aurate bei -3,3 bis -5,3 ppm.

Das Aurat $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]\}$ (**9**) hat für die zentralen Siliziumatome eine chemische Verschiebung von -91,5 ppm, während das entsprechende Singulett in $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**12**) um 4,3 ppm ins Tieffeld verschoben ist (-87,2 ppm). $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$ (**14**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) haben ein

B. Gang der Untersuchungen

Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung der zentralen Siliziumatome bei -76,9 und -10,9 ppm. Folglich ist das Singulett von **17** um 66 ppm gegenüber dem Resonanzsignal der Verbindung **14** ins tiefere Feld verschoben.

Verbindung	²⁹ Si-NMR		¹ J _{Si-C}	Referenz
	SiSi _n	SiSi _n		
K{Au[Si(SiMe ₃) ₂ (SiPr ₃) ₂]} (9)	-4,3	-91,5	41,8	diese Arbeit
K{Au[Si(SiMe ₃) ₂ (SiMe ₂ t-Bu)] ₂ } (12)	-3,3	-87,2	41,5	diese Arbeit
K{Au[Si(SiMe ₃) ₃]} (14)	-3,3	-76,9	41,7	diese Arbeit
K{Au[Si(SiMe ₃) ₂ Et] ₂ } (17)	-5,3	-10,9	-	diese Arbeit

Tabelle 34 Chemische Verschiebungen und ¹J_{Si-C}-Kopplungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum bzw. ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrum der Si(SiMe₃)₂R-Gruppe der Homoaurate in ppm und Hz

Zusammengefasst zeigen die Cuprate, Argentate und Aurate eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals der zentralen Siliziumatome im ²⁹Si-NMR-Spektrum vom Si(SiMe₃)₂(SiPr₃)₂-Ligand zum Si(SiMe₃)₂Et-Ligand auf. Dies ist folgendermaßen zu begründen: Mit sinkender Gruppenelektronegativität des Silylrestes und der Anzahl an peripheren Silylgruppen wird die negative Partialladung am zentralen Siliziumatom verringert und es findet eine Entschirmung des zentralen Siliziumkerns statt. Es resultiert die beobachtete Tieffeldverschiebung.

In Tabelle 35 ist die Differenz der chemischen Verschiebungen der zentralen Siliziumatome im ²⁹Si-NMR-Spektrum dargestellt. Die Argentate zeigen eine Tieffeldverschiebung von 8,3 bis 13 ppm im Vergleich zu den Cupraten auf. Hingegen bei den Auraten gegenüber den Argentaten eine Verschiebung ins tiefe Feld von 59 ± 1 ppm zu beobachten ist.

Dies wird durch den relativistischen Effekt verursacht, der für Goldverbindungen am stärksten ausgeprägt ist. Die größere Elektronendichte und Elektronegativität des Golds behindert den Elektronentransfer vom Goldkation zur Silylgruppe. Folglich ist der Siliziumkern weniger abgeschirmt. Die Entschirmung führt zu der extremen Tieffeldverschiebung.

B. Gang der Untersuchungen

$K\{M[Si(SiMe_3)_2R]_2\}$	Ag-Cu	Au-Ag	Referenz
R = <i>Si</i> -Pr ₃	8,3	59	diese Arbeit
R = SiMe ₂ - <i>t</i> -Bu	12,4	59	diese Arbeit
R = SiMe ₃	10,6	60	diese Arbeit
R = Et	13	58,2	diese Arbeit

Tabelle 35 Differenz der chemischen Verschiebungen der zentralen Siliziumatome im ²⁹Si-NMR-Spektrum in ppm

Eine Betrachtung der ¹J_{Si-C}-Kopplungskonstanten bei den Cupraten, Argentaten und Auraten zeigt, dass die ¹J_{Si-C}-Kopplung der Cuprate von 38,8 Hz beim $K\{Cu[Si(SiMe_3)_2(Si-Pr_3)]_2\}$ (**7**) zum $K\{Cu[Si(SiMe_3)_3]_2\}$ (**13**) mit 41,6 Hz größer wird. Damit nimmt der s-Charakter der Si-C-Bindung von **7** zu **13** zu.

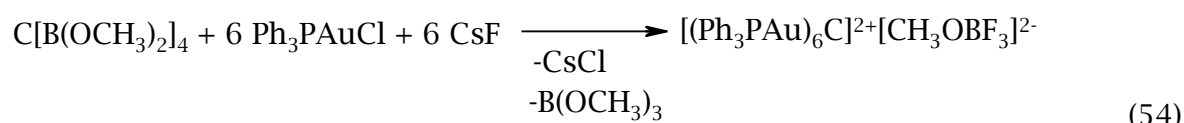
Erwartungsgemäß ähneln sich die ¹J_{Si-C}-Kopplungen der Argentate und Aurate, diese liegen bei den Argentaten bei 41,4 ± 0,1 Hz und bei den Auraten bei 41,6 ± 0,2 Hz, was durch den ähnlichen s-Charakter der Si-C-Bindung verursacht wird.

In Tabelle 33 sind die ¹J_{Ag-Si}-Kopplungen zusammengefaßt. Es ist fest zu stellen, dass die ¹⁰⁹Ag-Si-Kopplung vom $K\{Ag[Si(SiMe_3)_2(Si-Pr_3)]_2\}$ (**8**) über der entsprechenden Kopplung vom $K\{Ag[Si(SiMe_3)_2(SiMe_2-t-Bu)]_2\}$ (**11**) zum $K\{Ag[Si(SiMe_3)_3]_2\}$ zunimmt (136,6 Hz; 136,8 Hz; 137,3 Hz). Dieselbe Tendenz ist auch bei der ¹⁰⁷Ag-Si-Kopplung erkennbar. Diese steigt von Verbindung **11** mit 118,3 Hz zu $K\{Ag[Si(SiMe_3)_3]_2\}$ ^[41] mit 119,1 Hz an.

B.7 Mehrkernige anionische Goldsilylverbindungen

B.7.1 Einleitung

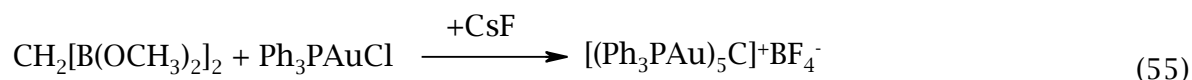
Schmidbaur et al.^[62] setzte das gut zugängliche Tetrakis(dimethylboryl)methan in THF in Gegenwart von CsF in Überschuss mit Ph_3PAuCl zu einer gelbroten Suspension um, wo das Hexakis(triphenylphosphanaurio)methan $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]^{2+}$ entstand [Gl. (54)].



In der kaum luftempfindlichen, aber feuchtigkeitsempfindlichen Substanz liegt ein leicht verzerrter Oktaeder von Goldatomen vor, dessen kristallographisches Inversionszentrum von einem Kohlenstoffatom besetzt ist. An jedes Goldatom ist ein Ph_3P -Ligand gebunden, so dass der P-Au-C-Bindungswinkel mit 175° annähernd linear ist. Dies entspricht der Koordinationschemie des einwertigen, zweifach koordinierten Golds.

Die Überlappung der Kohlenstoff- und Goldorbitale wird durch Senkung der Energieniveaus der Goldorbitale infolge einer relativistischen Massenzunahme verbessert. Dies führt zu einem Energiegewinn. Einen beträchtlichen Zugewinn an Aggregationsenergie ergibt sich durch die Ausbildung kräftiger Au-Au-Dispersions-Wechselwirkungen (MW: 300,3 pm) entlang den 12 Kanten des Oktaeders. Die Aggregationstendenz LAu^+ an $\text{C}(\text{AuL})_4$ ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}$) wird als *Aurophilie* bezeichnet.

Ein weiteres Beispiel ist die Synthese und Strukturbestimmung des Kations $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{C}]^+$, das von *Schmidbaur et al.*^[63] mit 87 % Ausbeute als BF_4^- -Salz dargestellt wurde [Gl. (55)].

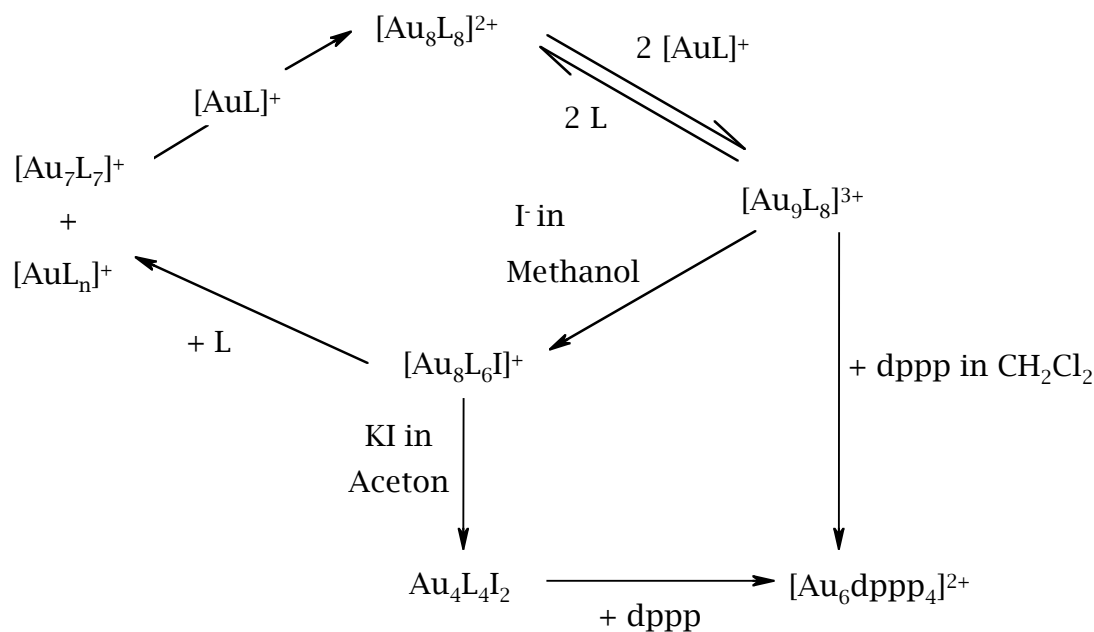


Hier besetzen die fünf Goldatome die Ecken einer Kohlenstoffzentrierten trigonalen Bipyramide, wo jedes Goldatom wieder an einem Ph_3P -Liganden gebunden ist. Die kurzen axial-äquatorialen Au-Au-Kontakte (290 pm; 298 pm)

und die längeren äquatorial-äquatorial-Kontakte (360 pm) sind verantwortlich für die Stabilität des Kations, sowie für die spontane Anlagerung von LAu^+ -Fragmenten an das Tetraauriomethan $(\text{LAu})_4\text{C}$.

Rösch et al.^[64] fanden heraus, dass die radialen Bindungen im Goldcluster die Au-5d-Population reduzieren und die Möglichkeit einer aurophilen Wechselwirkung verbessern, d.h. das Ausmaß des Aufbrechens der geschlossenen 5d-Valenzschale korreliert mit der Stärke der aurophilen Wechselwirkung. Elektronegative Liganden wie Phosphane öffnen die 5d-Schale und führen zu kurzen Au-Au-Kontakten. Der Korrelationseffekt steigert den 5d zu 6s Populationstransfer, wodurch die effektive Elektronenkonfiguration nahe an $5d^9$ ist. Letztendlich ist zu sagen, dass die Clusterkation-Stabilität eine Balance zwischen destabilisierender steigender Coulomb-Abstoßung innerhalb des Goldcluster und Stabilisierung durch elektronegative Liganden ist^[65, 66].

In der folgenden Abbildung ist die Reaktion von einigen kationischen Goldphosphanverbindungen mit Lewis-Basen dargestellt. Viele der Umwandlungsreaktionen und Addition- oder Substitutionsreaktionen benötigen zur Erklärung kleine reaktive Moleküle mit ein bis vier Goldatomen. Diese konnten jedoch bisher nicht isoliert werden^[67, 68].



$\text{L} = \text{PPh}_3$; $n = 2$ bis 4

Abbildung 29 Reaktion von kationischen Goldphosphanverbindungen mit Lewis-Basen

B. Gang der Untersuchungen

Die besondere Reaktivität von $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$) kann folgendermaßen beschrieben werden: $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ dissoziiert in Lösung unter Bildung von $[\text{AuL}]^+$ und $[\text{Au}_8\text{L}_7]^{2+}$, das eine Zwischenverbindung bei der Umwandlungsreaktion in $[\text{Au}_8\text{L}_8]^{2+}$ ist.

Die Reaktion von $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ mit Iodid in Methanol bei -60°C führt zu der Substitution von einem Phosphan-Liganden durch Iodid unter Bildung von $[\text{Au}_8\text{L}_6\text{I}]^+$. Interessanterweise ist bei Zugabe eines Liganden L ($\text{L} = \text{PPh}_3$) eine Addition unter Eliminierung von AuI zu beobachten. Dabei entstehen die neuen Verbindungen $[\text{Au}_7\text{L}_7]^+$ und $[\text{AuL}_n]^+$ ($n = 2 - 4$).

Demartin et al.^[69] zeigten, dass bei Reaktion der Ausgangsverbindung $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$ mit KI in Aceton bei 20°C $[\text{Au}_4\text{L}_4\text{I}_2]$ gebildet wird. Beide, Edukt und Produkt, reagieren bei Zugabe von dppp zu $[\text{Au}_6\text{dppp}_4]^{2+}$.

Die Goldclusterverbindung $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-I})_2]$ besitzt ein tetraedrisches Au-Skelett mit vier terminalen Phosphanliganden. Die Iodliganden sind verbrückend bezüglich des Goldtetraeders angeordnet. Man findet wieder kurze Au-Au-Kontakte zwischen 265 bis 283 pm. In $[\text{Au}_6\text{dppp}_4]^{2+}$ sind vier Goldatome tetraedrisch angeordnet und an einer Phosphangruppe gebunden. Zwei weitere Goldatome verbrücken über die Ecken des Tetraeders und sind an zwei Phosphangruppen gebunden. Die Au-Au-Abstände betragen 263 bis 292 pm.^[67]

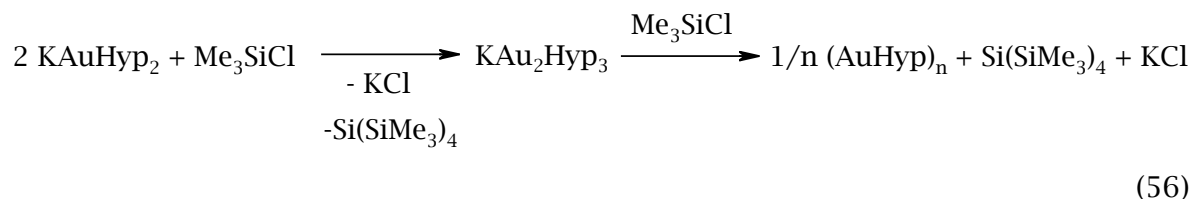
Ein weiteres Beispiel ist die dargestellte Verbindung von *Schmidbaur et al.*^[70], die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ mit $\{[(t\text{-Bu})_3\text{PAu}]_3\text{O}\}\text{BF}_4$ in THF bei -78°C umsetzten. Mit 5 % Ausbeute konnte $[(t\text{-Bu})_3\text{PAu}]_4(\text{BF}_4)_2$ isoliert und charakterisiert werden. Die luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Goldverbindung besitzt ein tetraedrisches Au-Skelett mit Au-Au-Abständen zwischen 270 bis 273 pm.

B.7.2 Dikalium-tetrahypersilyltetraaurat (19)

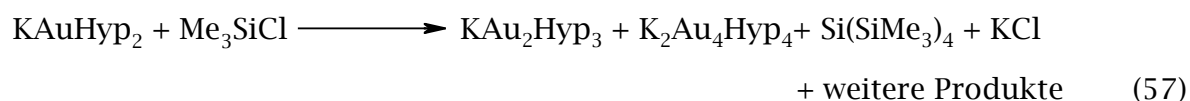
B.7.2.1 Synthese von $K_2[Au_4Hyp_4]$ (19)

Die bisherigen Versuche, neutrale Goldsilyle durch eine Metathesereaktion der Kaliumsilanide mit Goldiodid im Verhältnis 1:1 in flüssigem Ammoniak darzustellen, schlugen fehl.

Bei der analogen Umsetzung von Kaliumdihypersilylaurat mit Trimethylchlorsilan in Diethylether konnte nach einer Woche das Diargentat KAg_2Hyp_3 und nach einer weiteren Woche das neutrale tetramere $(AgHyp)_4$ (3) dargestellt werden. Mit Hilfe dieser Synthesemethode wurde ausgehend von $KAuHyp_2$ (14) das Diaurat KAu_2Hyp_3 (18) synthetisiert. Eine längere Reaktionszeit in der Umsetzung der Verbindung 14 mit Trimethylchlorsilan sollte es ermöglichen das neutrale Hypersilylgold darzustellen [Gl. (56)].



Dazu wird $KAuHyp_2$ (14) in Diethylether bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Trimethylchlorsilan im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Unter Lichtausschluss wird die Reaktionslösung eine Woche bei Raumtemperatur rühren gelassen. In diesem Zeitraum färbt sich die dunkelrote Lösung grünlich und ein farbloser Niederschlag (KCl) fällt aus. Vor der Aufreinigung wird das eventuell nicht umgesetzte Trimethylchlorsilan im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird in Toluol aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Fraktionierende Kristallisation in *n*-Pentan und Toluol bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt zunächst dunkelrote Kristalle, die röntgenkristallographisch überraschenderweise nicht als Hypersilylgold, sondern als das subvalente Aurat $[K_2(Toluol)_2][Au_4Hyp_4]$ (19) identifiziert werden können [Gl. (57)].



Weiteres Einengen der Lösung auf wenige Milliliter und mehrwöchiges Lagern bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt schließlich einen Kristallbrei, der vorwiegend aus einer großen Menge

farbloser und weiteren roten Individuen besteht, der aber auch wenige gelbe und zwei dunkelblaue Kristalle enthält. Bei den farblosen Individuen handelt es sich um Tetrakis(trimethylsilyl)silan. Die Identität der zwei weiteren kristallinen Produkte konnten mit Röntgenbeugungsexperimenten ebenfalls bestimmt werden. Es handelt sich bei ihnen um Tetraaurate, die neben dem Hypersilylanion noch das Dianion $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]^{2-}$ enthalten. Sie können auch gezielt synthetisiert werden und werden in den Folgekapiteln beschrieben.

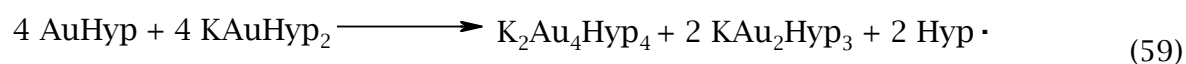
Das bei den Cupraten und Argentaten nachgewiesene Gleichgewicht^[25, 41] [Gl. (58)] lässt folgende Vermutung betreffend der Bildung des subvalenten Aurats **19** zu:



M = Cu, n = 3; M = Ag, n = 4

Bei der Spaltung mit Me_3SiCl , das als Lewis-Säure wirkt, entsteht KAu_2Hyp_3 (**18**) und in kleinen Mengen das gewünschte neutrale AuHyp .

Solange das Edukt KAuHyp_2 (**14**) noch nicht vollständig umgesetzt ist, wirkt **14** auch als Reduktionsmittel und reduziert die nicht isolierbare Zwischenstufe, das neutrale Hypersilylgold. Der gebildete Au-Tetraeder nimmt zwei Elektronen auf und das Dianion $[\text{AuHyp}]_4^{2-}$ wird gebildet. Der Ladungsausgleich erfolgt durch zwei Kaliumkationen und es entsteht $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**). In der synthetisierten Verbindung **19** besitzt das Gold formal die Oxidationsstufe +0,5. Die Gegenreaktion, d.h. die Oxidation des Silylanions liefert intermediär Hypersilylradikale, die unter den vorliegenden Bedingungen unter anderem zum Silan $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ abreagieren [Gl. (59)].



Die zwei überschüssigen Elektronen in Verbindung **19** werden laut NBO-Populationsanalyse an Dichtematrizen aus DFT-Rechnungen in einem Molekülorbital untergebracht, das aus einer Kombination der vier $\sigma^*(\text{Au-Si})$ -Fragmentorbitale hervorgegangen ist. Dieses ist vorwiegend im Zentrum des Au_4 -Tetraeders lokalisiert. Die vier radial orientierten Hypersilylgruppen schirmen das elektronenreiche Zentrum dabei so effektiv ab, dass die Verbindung sogar kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden kann.^[71]

B.7.2.2 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (19)

Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{132}\text{Si}_{16}\text{Au}_4\text{K}_2$	Z	8
Molmasse [g/mol]	2133,13	Daten/Parameter	20922/712
Temperatur [K]	193	GOF	1,033
Kristallsystem	orthorombisch	R1	0,0420/0,0709
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	wR2	0,0895/0,0883
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	25,3254(6)	α	90
b	24,0815(5)	β	90
c	30,7301(7)	γ	90

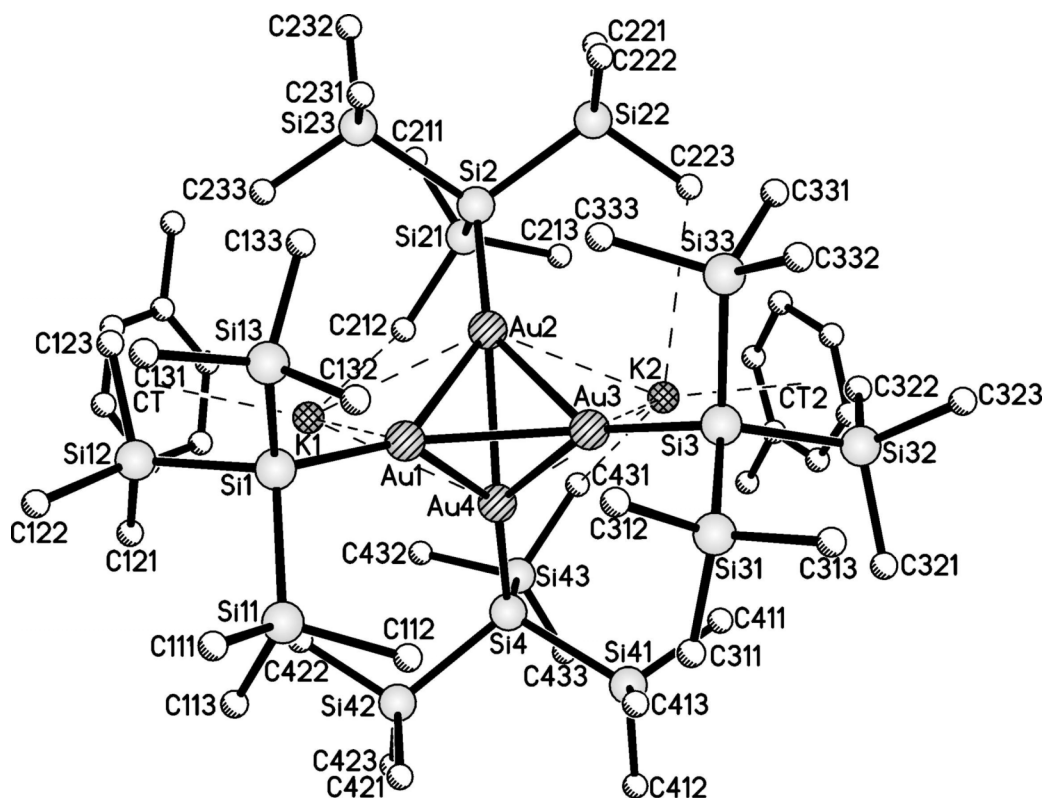
Tabelle 36 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **19**

Die Kristallstrukturanalyse belegt eindeutig, dass es sich bei den dunkelroten Kristallen um das vierkernige $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**) handelt. Dieses besitzt ein näherungsweise unverzerrtes Au_4 -Tetraederskelett mit vier terminalen Hypersilylliganden. Ähnliche Au-Tetraederskelette, jedoch mit vier terminalen PPh_3 - bzw. $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ -Liganden, werden in $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-I})_2]$ ^[69] sowie in $[(t\text{-Bu})_3\text{PAu}]_4(\text{BF}_4)_2$ ^[70] gefunden.

In **19** ist die Au-Au-Bindungslänge mit 274,6 bis 278,9 pm im Bindungslängenbereich von $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) und ist damit deutlich kürzer als die Summe der Atomradien. Diese extrem starken Au-Au-Wechselwirkungen werden auch in den verwandten Goldtetraedern in $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-I})_2]$ (265 – 283 pm) und $[(t\text{-Bu})_3\text{PAu}]_4(\text{BF}_4)_2$ (270 – 273 pm) beobachtet.

Die vier Au-Si-Bindungslängen liegen zwischen 235,1 bis 236,1 pm und ähneln den entsprechenden Bindungslängen in $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2$ und $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ (235 pm), die von *Schubert et al.*^[33] beschrieben wurden, während die Au-Si-Bindungslängen der in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten Aurate im Mittel minimal länger sind (239,2 pm), da an jeweils einer ausgeglichenen Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung teilgenommen wird.

Alle zwölf Au-Au-Au-Bindungswinkel streuen mit 59,6 bis 61,0 ° nur geringfügig um 60 °. In $[(t\text{-Bu})_3\text{PAu}]_4(\text{BF}_4)_2$ trat eine ähnliche Streuung zwischen 59,8 und 60,4 ° auf.



Au1-Si1	236,14(17)	K2-Au3	346,17(19)
Au2-Si2	235,48(18)	K2-Au4	336,15(18)
Au3-Si3	236,15(18)	K2-C223	343,6(10)
Au4-Si4	235,08(18)	K2-C431	351,0(12)
Au1-Au2	275,49(3)	K2-CT2	360,7
Au1-Au3	278,85(3)	Si-Si	233,0(3)-234,8(3)
Au1-Au4	274,58(3)	Au-Au-Au	59,628(8)-60,956(9)
Au2-Au3	275,63(3)	Au1-Si1-Si1?	108,37(10)-118,48(11)
Au2-Au4	276,57(3)	Au2-Si2-Si2?	110,20(10)-111,95(10)
Au3-Au4	275,21(3)	Au3-Si3-Si3?	104,81(9)-120,50(10)
K1-Au1	335,9(2)	Au4-Si4-Si4?	104,78(9)-117,38(10)
K1-Au2	340,3(2)	Si-Si-Si	104,63(13)-109,30(13)
K1-Au4	341,4(2)	Si1-Au1-Au2-Si2	5,6
K1-C212	332,5(11)	Si2-Au2-Au3-Si3	12,7
K1-CT	350,1	Si3-Au3-Au4-Si4	1,6
K2-Au2	337,84(18)	Si4-Au4-Au1-Si1	5,2

Abbildung 30 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **19** [pm, °]

Bei den Au-Si-Si-Bindungswinkeln ist eine Abweichung vom idealen Tetraederwinkel zu beobachten. Einerseits eine leichte Stauchung auf 104,8°,

andererseits eine Aufweitung auf $120,5^\circ$, die durch sterische Wechselwirkungen der Hypersilylliganden verursacht wird.

Die Hypersilylgruppen liegen in einer ekliptischen Konformation vor, erkennbar an den entsprechenden Diederwinkeln, wie beispielsweise Si3-Au3-Au4-Si4 mit $1,6^\circ$.

Die Si-Si-Bindungslängen und Si-Si-Si-Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich. Auf eine nähere Interpretation der Bindungsverhältnisse wird in Kapitel B.8 eingegangen.

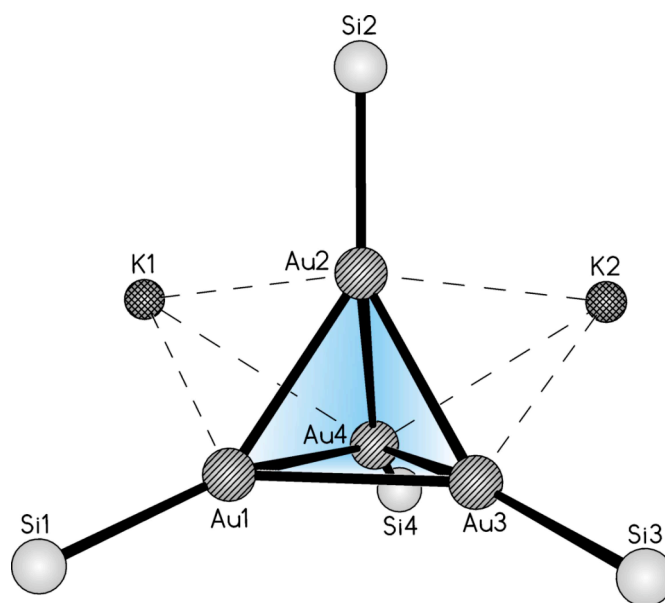


Abbildung 31 Au-Tetraederskelett

Bei den Gegenkationen handelt es sich um zwei Kaliumkationen mit jeweils einer η^6 -Koordination eines Toluolmoleküls. Die Abstände des jeweiligen Kations zum Zentroid des aromatischen Rings, K1-CT1 und K2-CT2, betragen 350,1 bzw. 360,7 pm. Jedes Kaliumkation ist an je eine Fläche des Au-Tetraeders koordiniert. Das Kaliumkation K1 weist kurze Abstände zu Au1, Au2 und Au4 auf (335,9 pm; 340,3 pm; 341,5 pm). Komplettiert wird die Koordinationssphäre von K1 durch eine agostische Wechselwirkung mit einer Methylgruppe eines Hypersilylliganden (332,5 pm). Das Kaliumkation K2 zeigt drei kurze Abstände zu Au2, Au3 und Au4 (337,8 pm; 346,2 pm, 336,2 pm), sowie zwei agostische Wechselwirkungen zu Methylgruppen der Hypersilylliganden (343,6 pm; 351,0 pm) auf. Es ist zu erkennen, dass die Kaliumkationen zu jeweils einer Hypersilylgruppe hin verschoben sind, d.h. K1 zu Si1 und K2 zu Si3.

B.7.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

In der folgenden Abbildung 32 ist ein ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von KAuHyp_2 (**14**) mit Me_3SiCl abgebildet. Das intensive Singulett mit der chemischen Verschiebung von 0,26 ppm ist den Protonen der Methylgruppen des Nebenproduktes $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (48 %) zuzuordnen. Entsprechend der Umsetzung vom Argentat KAgHyp_2 mit Me_3SiCl wird zuerst KAu_2Hyp_3 (**18**) gebildet (15,4 %), welches im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal mit der chemischen Verschiebung von 0,44 ppm besitzt.

Mittels der durch fraktionierenden Kristallisation des Reaktionsgemisches erhaltenen kristallinen Probe von $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**) konnte das Signal bei 0,40 ppm eindeutig dieser Verbindung zugeordnet werden (grau unterlegter Bereich).

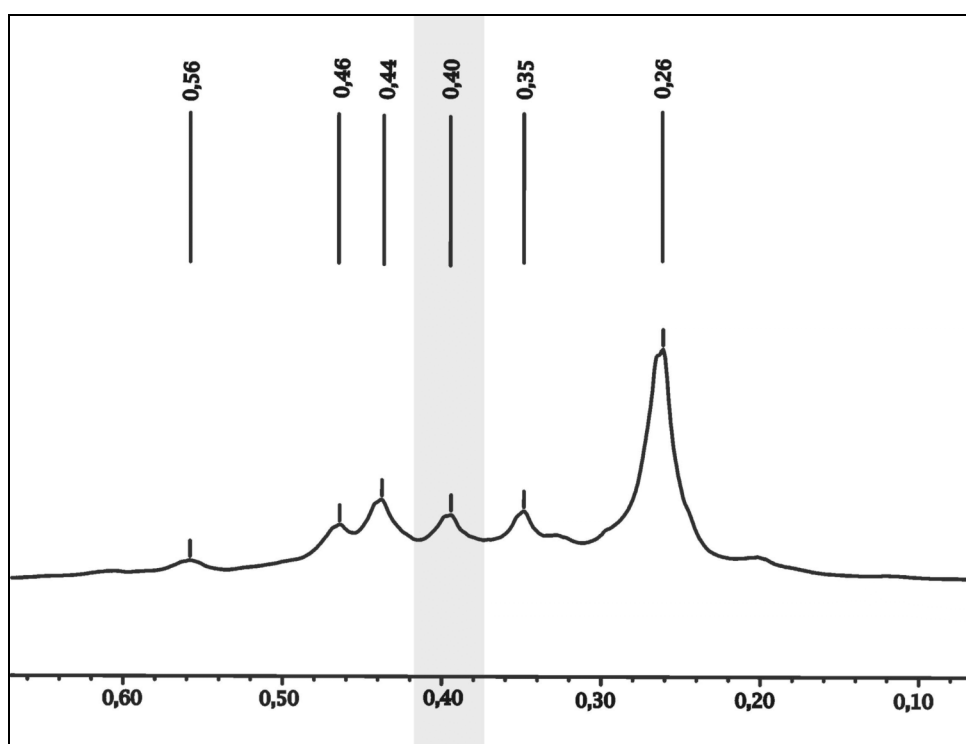


Abbildung 32 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **14** mit Me_3SiCl in ppm

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegen in **19** jedoch zwei inäquivalente Gruppen von Hypersilylsubstituenten vor: Zwei, die von je zwei Kaliumkationen umgeben sind und zwei, die je ein Kaliumkation in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft aufweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch nur *ein*

B. Gang der Untersuchungen

Resonanzsignal für die Methylprotonen der Hypersilylgruppen zu beobachten. Folglich sind die Methylprotonen der Hypersilylgruppen von **19** auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent.

Die Signale mit einer chemischen Verschiebung bei 0,46 und 0,35 ppm können bislang keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Auf die Substanz, der das Singulett bei 0,56 ppm zugeordnet werden kann, wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR		¹ J _{C-H}	¹ J _{Si-C}	Referenz
	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	Si(SiMe ₃) ₃	SiSi ₃			
KAuHyp ₂ (14)	0,39	6,1	-3,3	-76,9	118,8	41,7	diese Arbeit
KAu ₂ Hyp ₃ (18)	0,43	6,2	-2,1	-81,8	-	40,1	diese Arbeit
K ₂ Au ₄ Hyp ₄ (19)	0,40	5,8	-4,9	-84,6	118,8	38,8	diese Arbeit

Tabelle 37 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **14**, **18** und **19** [ppm, Hz]

Eine Betrachtung des ¹³C-NMR-Spektrums der Verbindung **19** zeigt, dass ebenfalls nur *ein* Singulett für die Hypersilylgruppen auftritt. Dieses weist eine chemische Verschiebung von 5,8 ppm auf.

Im ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektrum sind zwei Signale zu beobachten. Die peripheren Siliziumatome der Hypersilylgruppen liefern ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -4,9 ppm, während die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppen eine chemische Verschiebung von -84,6 ppm aufweisen.

Erwartungsgemäß ist der Unterschied in den chemischen Verschiebungen von **19** gegenüber KAuHyp₂ (**14**) und KAu₂Hyp₃ (**18**) in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren marginal. Im ¹H-NMR-Spektrum ist für die Methylprotonen der Hypersilylgruppen eine chemische Verschiebung von 0,41 ± 0,02 ppm und im ¹³C-NMR-Spektrum von 6,0 ± 0,2 ppm zu beobachten.

In Tabelle 37 sind die Hochfeldverschiebungen der Signale im ²⁹Si-NMR- bzw. ¹H-²⁹Si-HMQC-NMR-Spektrum der Verbindung **19** gegenüber **14** und **18** zusammengefasst. Das Signal der peripheren Siliziumatome von **19** ist im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **14** und **18** um 1,6 bzw. um 2,8 ppm ins höhere Feld verschoben. Die Resonanzlage der zentralen Siliziumatome von **19** ist gegenüber den entsprechenden Signalen von **14** und **18** nur geringfügig ins Hochfeld verschoben (4,9 ppm; 2,8 ppm), da sich die

B. Gang der Untersuchungen

Überschusselektronen der subvalenten Verbindung **19** vorwiegend *innerhalb* des Au-Tetraeders lokalisieren lassen.

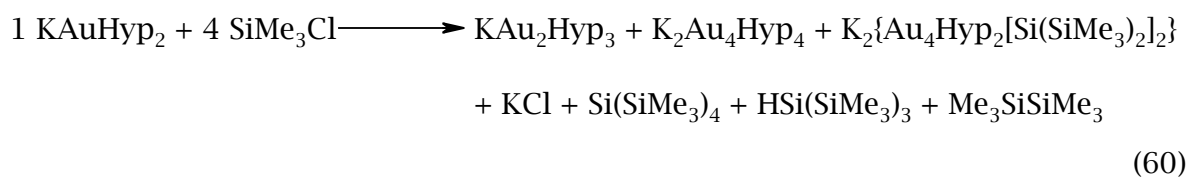
In **19** beträgt die $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstante 38,8 Hz und ist im Vergleich kleiner als in **14** mit 41,7 Hz.

B.7.3. $K_2\{Au_4Hyp_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20) - ein vierkerniges Aurat als Produkt einer Si-Si-Bindungsmetathese

B. 7.3.1 Synthese

Im vorigen Kapitel wurde ein erster Versuch beschrieben, das neutrale Hypersilylgold darzustellen. Stattdessen wurde das subvalente Aurat $[K_2(Toluol)][Au_4Hyp_4]$ (19) erhalten. Im Folgenden werden die Reaktionsbedingungen in der Umsetzung von $KAuHyp_2$ (14) mit Trimethylchlorsilan verändert und die entstehenden Reaktionsprodukte untersucht.

Dazu wird $KAuHyp_2$ (14) mit Trimethylchlorsilan in Diethylether im Verhältnis 1:4 umgesetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss rühren gelassen. In dieser Zeit fällt ein farbloser Niederschlag (KCl) aus. Die Reaktion wird beendet, indem das überschüssige Trimethylchlorsilan und das Reaktionsmedium Diethylether im dynamischen Hochvakuum entfernt werden. Der dunkle Rückstand wird in Toluol aufgenommen und mittels einer Schutzgasfritte der Stärke G4 das Kaliumchlorid abgetrennt. Das Filtrat wird im dynamischen Hochvakuum vom Lösungsmittel Toluol befreit. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, suspendiert und wieder entfernt. Dieser Vorgang wird insgesamt zweimal durchgeführt. Bei -45 °C kristallisieren aus Diethylether gelbe Kristalle aus. Durch ein Röntgenbeugungsexperiment an einem ausgesuchten Einkristall wird die Verbindung als das Tetraaurat $[K_2(Et_2O)_2]\{Au_4Hyp_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20a) identifiziert. 20a enthält zwei unterschiedliche Sorten von Silylanionen, das eingesetzte Hypersilylanion und das $[Si(SiMe_3)_2]$ -Dianion. Die spektroskopisch bestimmte Ausbeute beträgt 9,1 % [Gl. (60)].



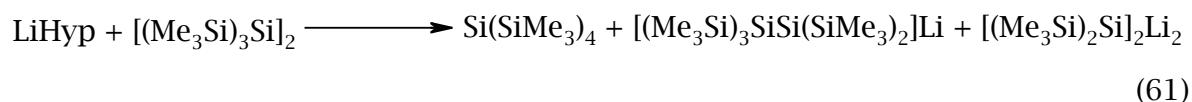
Die Bildung von $[K_2(Et_2O)_2]\{Au_4Hyp_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20a) zeigt, dass eine Silizium-Silizium-Bindungsspaltung oder -Bindungsmetathese bei Raumtemperatur

stattgefunden hat. Als Nebenprodukte können $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Außer dem Diethylethersolvat **20a** konnten auch noch ein Toluolsolvat **20b** und die unsolvatisierte Verbindung **20c** strukturell charakterisiert werden.

Diese fielen - ebenfalls als gelbe kristalline Verbindungen - in sehr kleinen Mengen bei der Synthese des Tetraaurats **19** (Kap. B.7.2.1) an.

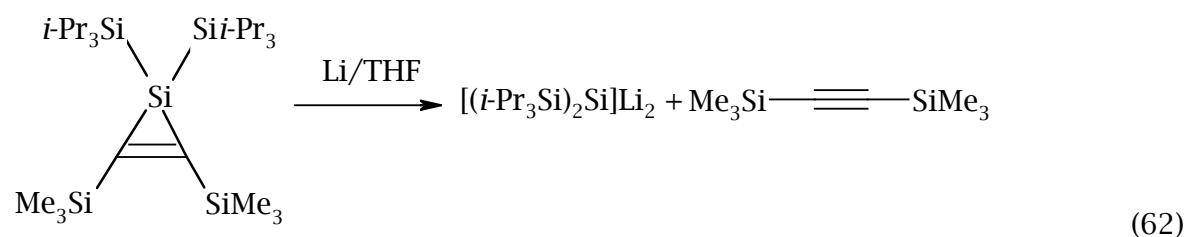
B.7.3.2 Silylanionen, -dianionen und -anionenradikale

Gilman und *Harrell*^[721] entdeckten 1967, dass bei der Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit Hexakis(trimethylsilyl)disilan in THF - neben Tetrakis(trimethylsilyl)silan - Lithiumsalze des Pentakis(trimethylsilyl)disilyl-Monoanions, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Li}$, und des Tetrakis(trimethylsilyl)disilan-1,2-diyl-Dianions, $[(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}]_2\text{Li}_2$, entstehen [Gl. (61)].



Folglich fand bei Raumtemperatur eine Silizium-Silizium-Bindungsspaltung oder -Metathese statt.

Erstmalig berichteten *Sekiguchi et al.*^[731] 1999 über die erste erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung eines Dilithiosilans, indem sie persilyliertes Silacyclopropan mit metallischem Lithium in THF umsetzten. Unter Silizium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung des dreigliedrigen Rings entstand das luft- und feuchtigkeitsempfindliche gelbe Dilithiosilan $[(i\text{-Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}]\text{Li}_2$ [Gl. (62)].



Das Dilithiosilan, $[(i\text{-Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}]\text{Li}_2$, weist eine annähernd tetraedrische Geometrie am zentralen Siliziumatom mit einer leichten Aufweitung der Si-Si-Si-Bindungswinkel infolge sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen auf. Die Si-Si-

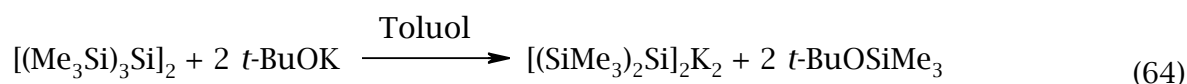
Bindungslängen betragen 233 pm und liegen im typischen Bindungslängenbereich einer Si-Si-Einfachbindung.

Eine weitere Synthesemethode zur Darstellung von silylierten Dianionen ist die Zwei-Elektronen-Reduktion von Tetrakis(triisopropylsilyl)disilen mit Lithium in THF, vorgestellt von *Kira et al.*^[74] Die Verwendung des SiMe₂*t*-Bu-Substituenten anstelle des sterisch anspruchsvolleren Si-Pr₃-Substituenten führte erstaunlicherweise zur Darstellung des korrespondierenden 1,2-Dilithiodisilans. Ermöglicht wird diese Reaktion durch das geringe zweite Reduktionspotentials der Tetrakis(trialkylsilyl)disilene im Vergleich zu den Tetraaryldisilenen [Gl. (63)].



Statt Lithium können auch Alkalimetallnaphthalide in THF zur Darstellung des 1,2-Dilithiodisilans verwendet werden.^[75]

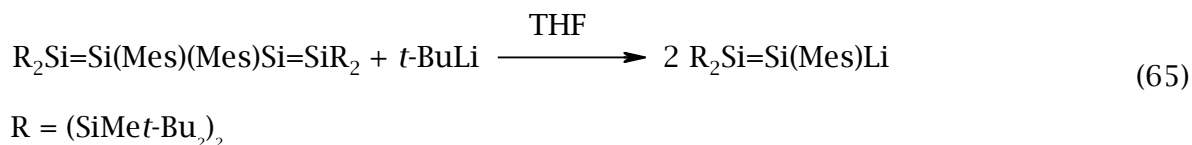
Marschner et al.^[76] isolierten und charakterisierten das 1,2-Dikalium-tetrakis(trimethylsilyl)disilan, [(SiMe₃)₂Si]₂K₂, indem sie [(Me₃Si)₃Si]₂ mit zwei Äquivalenten Kalium-tert.-butanolat in Toluol umsetzten [Gl. (64)].



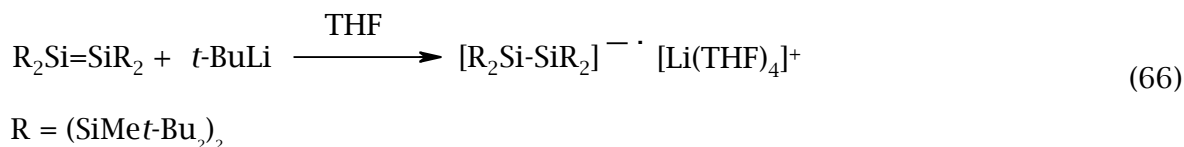
Die zentrale Si-Si-Bindung ist mit 245 pm deutlich länger als eine typische Si-Si-Bindung, während die Si-Si-Bindungen zu den peripheren Siliziumatomen mit 235 pm im erwarteten Bereich liegen.

Elektronenaffinitätsmessungen und die Bestimmung der Aciditäten zeigen, dass Silylgruppen Carbanionen und Silylanionen stabilisieren. Bei der Stabilität der Carbanionen ist die Hyperkonjugation ein bestimmender Faktor. Hingegen besitzt bei den Silylanionen die Bindung einen substantiellen p-Charakter; das zusätzliche Elektron ist hier in einem Orbital mit hohem s-Charakter lokalisiert. Dieses bindet das weitere Elektron stärker als ein Orbital, das wie bei den Carbanionen substantiellen p-Charakter besitzt, und führt damit zu einer Lokalisierung von negativer Ladung.^[77]

Sekiguchi et al.^[78] isolierten und charakterisierten in reiner Form das erste Disilen mit einem sp²-hybridisierten Silyllithium, indem sie ein Tetrasil-1,3-butadien-Derivat $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})(\text{Mes})\text{Si}=\text{Si}(\text{SiMe}t\text{-Bu}_2)_2$ mit tert.-Butyllithium in THF bei -78 °C umsetzten [Gl. (65)].

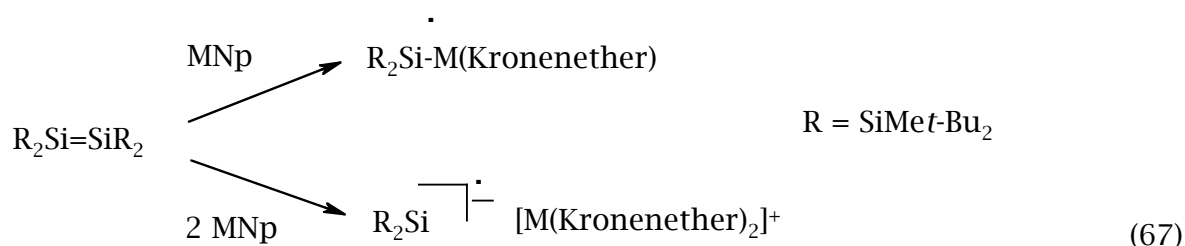


Die Bildung von $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})\text{Li}$ kann auf einen Ein-Elektronen-Transfer-Prozess mit involvierter Anionradikalbildung des Tetrasil-1,3-butadien Derivats und eines tert.-Butylradikals als Schlüsselradikalpaar, gefolgt von einer zentralen Si-Si-Bindungsspaltung angesehen werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine Si-Si-Bindungslänge von 220,9 pm. Weiterhin konnten sie ein Anionenradikal isolieren und charakterisieren, indem sie $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{SiMe}t\text{-Bu}_2)_2$ wieder mit tert.-Butyllithium in THF umsetzen [Gl. (66)].^[79]



Die Farbe der Reaktionslösung wechselte von Dunkelblau zu einem intensivem Rot, was typisch für die Bildung eines Anionradikals ist. Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wird wiederum durch einen Ein-Elektronen-Transfer-Prozess gebildet. Die zentrale Si-Si-Bindungslänge beträgt 234,5 pm und ist wegen des Verlustes des Doppelbindungscharakters länger geworden. Eine auffällige Besonderheit besteht darin, dass das eine Siliziumatom Radikal-Charakter aufweist, während das andere Anion-Charakter besitzt, erkennbar an der planaren bzw. an der pyramidalen Geometrie der zentralen Siliziumatome. Weiterhin ist der Bindungslängenunterschied von 2 pm auf die Delokalisation der negativen Ladung zurückzuführen.

2008 reduzierten *Sekiguchi et al.*^[80] das oben verwendete Disilen mit Alkalimetallnaphthaliden (M_{Np} = Li, Na, K) in THF. Spektroskopisch nachweisbar wird das entsprechende 1,2-Dianion als Intermediat gebildet. Dieses dissoziiert in Kronenether unter einer Si-Si-Bindungsspaltung in zwei Moleküle des Anionradikals [Gl. (67)].



Die Geometrie um das sp^2 -hybridisierte Siliziumradikalzentrum im Alkalimetall-silylenanionradikal ist bei beiden Verbindungen trigonal planar konfiguriert, die Si-Si-Bindungslänge beträgt jeweils 237 pm. Die Natrium- bzw. Kaliumkationen sind mit 12-Krone-4 komplexiert. Eine Verdopplung der Menge an 12-Krone-4 führt zu den entsprechenden freien Silylenanionradikalen. Der Si-Si-Si-Bindungswinkel ist - verursacht durch den verstärkt anionischen Charakter - auf 105,8 bis 107,8 ° leicht kontrahiert.

B.7.3.3 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (20a)

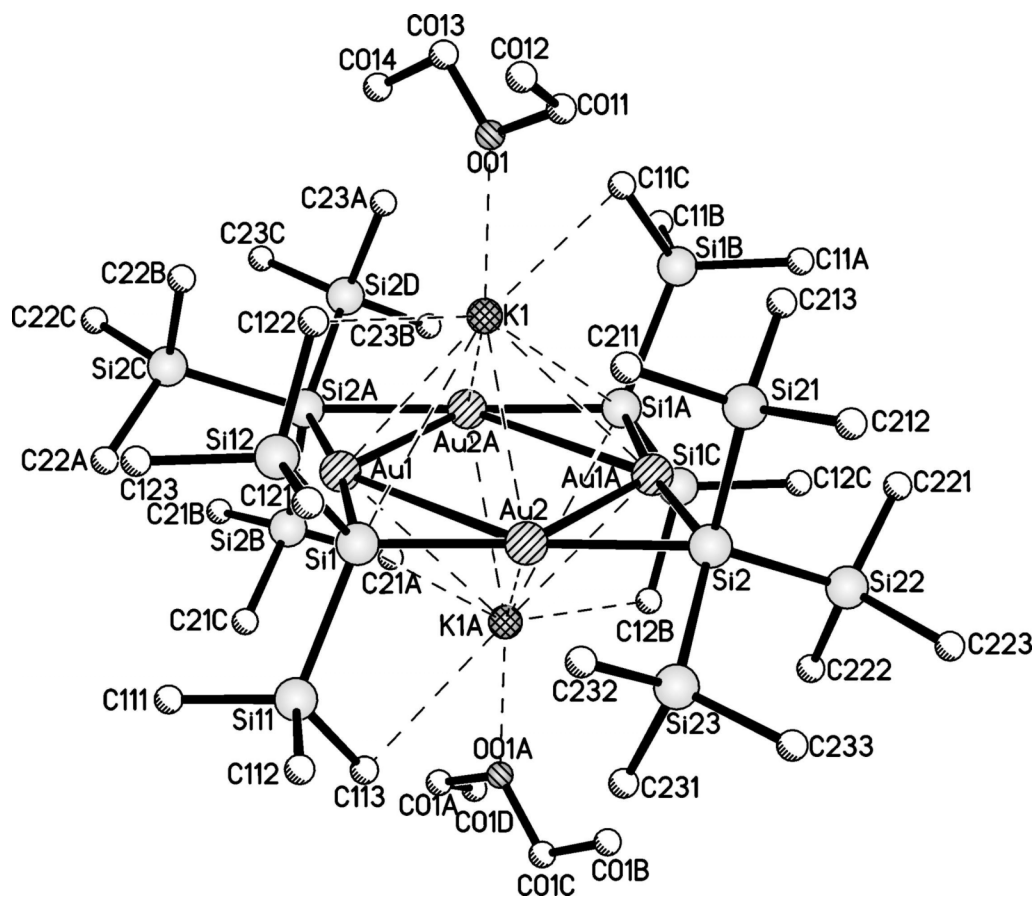
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{110}\text{Si}_{14}\text{Au}_4\text{K}_2\text{O}_2$	Z	2
Molmasse [g/mol]	1858,59	Daten/Parameter	8536/274
Temperatur [K]	193	GOF	1,073
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0466/0,0569
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,1441/0,1490
Metrik [\AA , °]			
a	13,0569(6)	α	90
b	12,8583(5)	β	90,737(3)
c	22,2867(10)	γ	90

Tabelle 38 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **20a**

Das vierkernige $[\text{K}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (**20a**) liegt als Kontaktionenaggregat vor und besitzt ein tetrameres Grundgerüst mit zwei unterschiedlichen verbrückenden Liganden, dem monoanionischen Hypersilyl- und dem dianionischen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden. Der achtgliedrige Au_4Si_4 -Ring ist annähernd eben; die mittlere Abweichung der Atome von der besten Ebene durch die acht Atome beträgt 2,5 pm [Abbildung 34].

Die Au-Si-Bindungslängen zu den brückenständigen Hypersilylgruppen betragen ähnlich wie entsprechende Abstände zur verbrückenden Hypersilylgruppe im Diaurat **18** jeweils 258,0 pm, während die entsprechenden Bindungslängen zu den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen um 21 pm kürzer sind (237,2 pm). Diese entsprechen den Au-Si-Bindungslängen im $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2$ und $\text{dppm}(\text{AuSiPh}_3)_2$ von Schubert et al.^[33] sowie den Au-Si-Bindungslängen der in dieser Arbeit dargestellten Monoaurate und im vierkernigen $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**) (MW: 239 pm; 235,5 pm) und weisen damit auf eine ähnliche Bindungsordnung hin. In $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) findet man sehr ähnliche Werte für die Abstände von verbrückenden und terminalen Substituenten von 256,7 bzw. 238,5 pm.

In **20a** findet man Au-Au-Kontakte zu benachbarten Goldkationen von 272,6 und 370,8 pm. Diese kurzen Au-Au-Kontakte werden sowohl im Diaurat **18** als auch in Verbindung **19** beobachtet (275,3 pm; 276 ± 3 pm). Die hier vorliegenden Au-Au-Abstände sind wesentlich kürzer als in anderen tetrameren Goldverbindungen, wie beispielsweise im $[\text{AuN}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ oder im $\text{Au}_4[\text{SC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[59, 60]. Die Au-Au-Abstände sind im $[\text{AuN}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ gegenüber dem entsprechenden Abstand in **20a** um bis zu 30 pm, gegenüber $\text{Au}_4[\text{SC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ sogar um bis ca. 58 pm länger.



Au1-Si1	237,2(3)	K1A-Si1	380,7(4)
Au1-Si2A	258,0(3)	K1A-Au1	342,7(3)
Au2-Si1	237,2(3)	K1A-Au2	338,5(3)
Au2-Si2	258,1(3)	K1A-C113	338,7(12)
Au1A-Si2	258,0(3)	K1A-C12B	335,5(12)
Au1-Au2A	272,60(5)	Si-Si	233,6 (4)-237,0(4)
Au1-Au2	370,8	Si1-Au1-Si2A	173,04(9)
K1-Si1A	376,5(4)	Si1-Au2-Si2	172,83(9)
K1-Au1	337,1(3)	Au1A-Si2-Si2?	85,09(11)-139,02(15)
K1-Au2	340,9(3)	Au2-Si2-Si2?	84,19(12)-137,73(15)
K1-Au2A	338,5(3)	Au?-Si1-Si1?	111,14(14)-112,12(14)
K1-C122	335,5(12)	Si-Si-Si	105,56(16)-109,75(17)
K1-C11C	338,7(12)	Si-Si-Si-Si	180,0
K1-O01	274,6(10)		

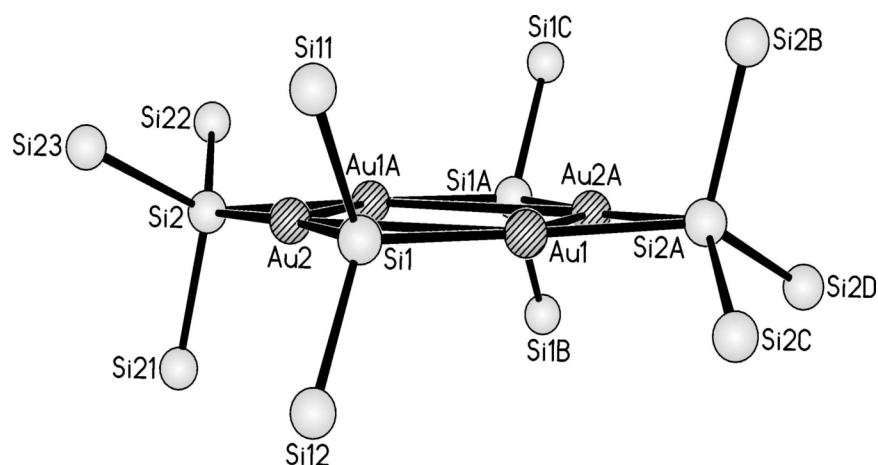
Abbildung 33 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **20a** [pm, °]

B. Gang der Untersuchungen

In Verbindung **20a** ist jedes Goldkation mit 173° nahezu linear von den Silylanionen koordiniert. Derartige annähernd lineare Koordinationen der Goldatome scheinen typisch für Goldkomplexe mit Gold in der Oxidationsstufe +1 zu sein und sind sowohl in Auraten wie $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{AuHyp}_2]$ (**14**) als auch in Neutralkomplexen wie $\text{Au}_4[\text{SC}(\text{SiMe}_3)_4]^{[59]}$ zu beobachten (173° , 177°).

Die Au-Si-Si-Bindungswinkel des Hypersilylliganden liegen zwischen $84,2$ und $139,0^\circ$, während die entsprechenden Bindungswinkel des kleineren $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden in der Nähe des idealen Tetraederwinkels liegen. Dies wird durch die höhere Koordinationszahl und stärkere sterische Wechselwirkungen des voluminöseren Hypersilylliganden verursacht.

Die Hypersilylgruppen stehen - entsprechend der kristallographischen Inversionssymmetrie des Moleküls - in einer gestaffelten Anordnung zueinander. Die Si-Si-Bindungslängen und Si-Si-Si-Bindungswinkel der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen liegen im selben Bindungslängen- und Bindungswinkelbereich wie die der Hypersilylgruppen.



Au1	+3,0	Si1	+0,3
Au2	-3,6	Si2	+0,3
Au1A	-3,0	Si1A	-0,3
Au2A	+3,6	Si2A	-0,3
gesamt		2,5	

Abbildung 34 Darstellung des Au_4Si_4 -Rings und Abweichung der Atome von der aufgespannten Au_4Si_4 -Ebene der Verbindung **20a** in pm

Die zwei Kaliumkationen, die unter- bzw. oberhalb der Au_4Si_4 -Ebene liegen, werden durch je ein Diethylether-Molekül koordiniert. Außerdem findet man kurze

B. Gang der Untersuchungen

Abstände zu drei Goldkationen (338,5 - 340,9 pm) und zu den zentralen Siliziumatomen der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden (376,5 pm). Die Koordinationssphäre der Kaliumkationen wird durch zwei agostische Wechselwirkungen zu jeweils einer Methylgruppe der zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden komplettiert.

B.7.3.4 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (20b**)**

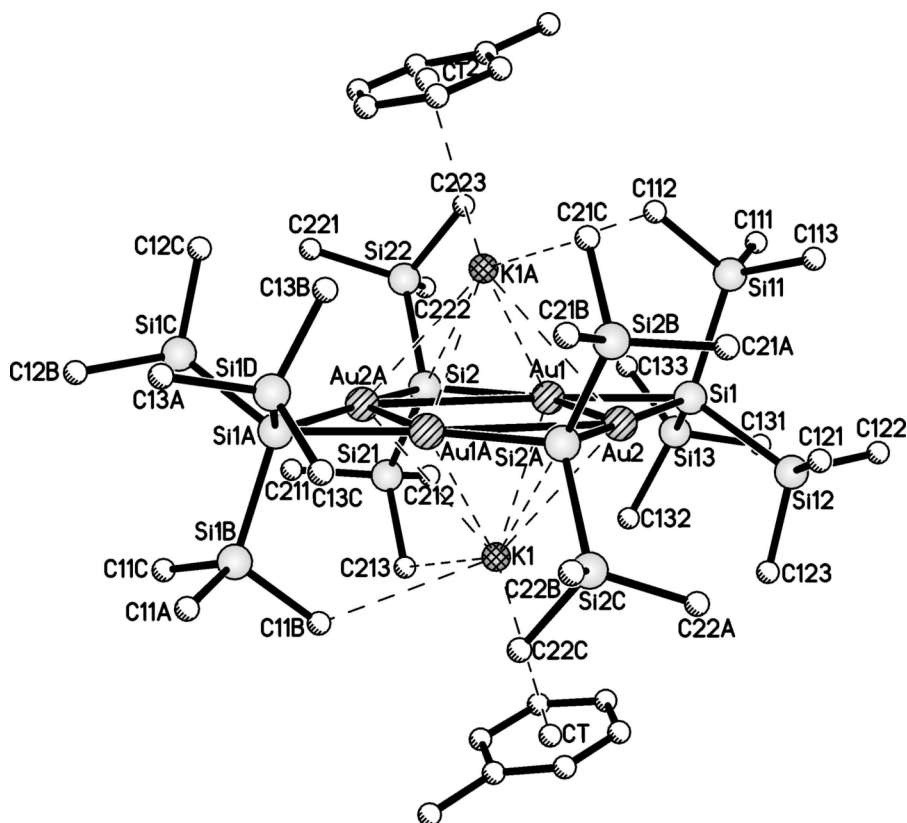
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{106}\text{Si}_{14}\text{Au}_4$	Z	2
Molmasse [g/mol]	1894,62	Daten/Parameter	8872/289
Temperatur [K]	193	GOF	0,868
Kristallsystem	triklin	R1	0,0458/0,0842
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0859/0,0945
Metrik [Å, °]			
a	13,0284(19)	α	115,069(5)
b	13,1985(10)	β	103,469(7)
c	13,3767(10)	γ	104,228(7)

Tabelle 39 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **20b**

Das Toluolsolvat **20b** enthält ein sehr ähnlich gebautes, ebenfalls inversions-symmetrisches Tetraauratanion. Die Au-Si-Bindungslängen zu den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen unterscheiden sich untereinander nur um 1 pm (237,3 pm; 238,4 pm) und sind im Rahmen des Fehlers identisch mit den entsprechenden Bindungslängen in Verbindung **20a**. Die Au-Si-Bindungslängen zu den Hypersilylgruppen differieren um ca. 7 pm (254,2 pm; 261,0 pm), entsprechen aber im Mittel der diethyletherhaltigen Verbindung **20a**.

Die Au-Au-Abstände betragen 273,6 und 366,3 pm und sind im Mittel um ca. 4 pm kürzer als die entsprechenden Abstände in **20a**. Weiterhin ist die Abweichung der Gerüstatome von der besten Ebene des Au_4Si_4 -Gerüsts etwas größer als in **20a**; vor allem die zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppe weichen von der aufgespannten Ebene um 4,5 pm ab [Tabelle 40].

Die Si-Au-Si-Bindungswinkel sind mit $171,7 \pm 1^\circ$ annähernd linear. Die Au-Si-Si-Bindungswinkel der Hypersilylgruppen weisen eine etwas stärkere Streuung zwischen $80,2^\circ$ und $141,2^\circ$ als in **20a** auf. Ähnliches trifft auf die entsprechenden Bindungswinkel des kleineren $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden zu. Die Si-Si-Bindungslängen und Si-Si-Si-Bindungswinkel der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen und der Hypersilylgruppen rangieren im erwarteten Bereich.



Au1-Si1	261,0(2)	K1-C11B	348,2(9)
Au1-Si2	237,3(2)	K1-CT	342,9
Au2-Si1	254,2(2)	Si1-Si1?	235,98(3)-238,1(3)
Au2-Si2A	238,4	Si2-Si2?	233,8(3)-235,0(3)
Au1-Au2	273,58(4)	Si2-Au1-Si1	170,72(7)
Au1-Au2A	366,3	Si2A-Au2-Si1	172,73(7)
K1-Si2A	374,4(3)	Au1-Si1-Si1?	80,15(8)-141,18(11)
K1-Au1	339,7(2)	Au2-Si1-Si1?	89,69(8)-135,33(11)
K1-Au2	331,9(2)	Au1-Si2-Si2?	111,14(11)-114,14(11)
K1-Au1A	343,5(2)	Au2A-Si2-Si2?	107,63(10)-115,73(11)
K1-Au2A	361,8(2)	Si-Si-Si	104,01(11)-109,68(11)
K1-C213	339,9(9)	Si-Si-Si-Si	180,0

Abbildung 35 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **20b** [pm, °]

Die Kalium-Gegenkationen sind ähnlich angeordnet wie in **20a**; anstelle eines σ -gebundenen Diethylether-Moleküls findet man hier eine η -Koordination je eines Toluolmoleküls. Der Abstand zwischen Kaliumion und dem Zentroid des angeordneten Aromaten (K-CT) beträgt 342,9 pm. Das Kaliumkation weist auch in **20b** kurze Abstände zu den vier Goldatomen auf, die mit 331,9 bis 361,8 pm

B. Gang der Untersuchungen

jedoch stärker streuen als in **20a**, sowie zu den zentralen Siliziumatomen der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden (374,4 pm). Die Koordinationssphäre des Kaliumkations wird durch vier agostische Wechselwirkungen vervollständigt. Im Unterschied zu **20a** werden diese sowohl zu Methylgruppen der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ - als auch zu denen der Hypersilylgruppen ausgebildet.

Au1	+4,9	Si1	-4,5
Au2	+4,9	Si2	+0,0
Au1A	-4,9	Si1A	+4,5
Au2A	-4,9	Si2A	-0,0
gesamt		3,6	

Tabelle 40 Abweichung der beteiligten Atome von der Au_4Si_4 -Ebene der Verbindung **20b** in pm

Die strukturellen Unterschiede der Verbindung **20b** gegenüber **20a** sind auf den sterischen Anspruch und den veränderten agostischen Wechselwirkungen des Kaliumkations und der koordinierenden Toluolmoleküle zurückzuführen. Weitere nennenswerte Unterschiede sind nicht zu beobachten.

B.7.3.5 Einkristallstrukturanalyse von $K_2\{Au_4Hyp_2[Si(SiMe_3)_2]\}$ (20c)

Summenformel	$C_{35}H_{102}Si_{14}Au_4K_2$	Z	2
Molmasse [g/mol]	1782,49	Daten/Parameter	8344/380
Temperatur [K]	193	GOF	0,789
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0365/0,1150
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2	0,0468/0,0572
Metrik [Å, °]			
a	16,000(2)	α	90
b	13,0659(16)	β	114,123(5)
c	18,443(2)	γ	90

Tabelle 41 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **20c**

Die unsolvatisierte Verbindung **20c** liegt anders als die Solvate **20a** und **20b** als Koordinationspolymer vor. Die einzelnen Moleküle, die denen in den Solvaten sehr ähneln, sind über intermolekulare agostische K-CH₃-Wechselwirkungen zu einem zweidimensionalen Netzwerk parallel [1 0 -1] verknüpft [Abbildung 37]. Zu je einem kurzen intermolekularen Kontakt (332 pm) kommen je Kaliumion drei längere intramolekulare Kontakte (335 - 349 pm) zu den Methylgruppen eines Hypersilylsubstituenten und zweier (Me₃Si)₂Si-Gruppen. Die vier K-Au-Kontakte streuen nur wenig (332,2 - 335,2 pm) und sind im Mittel merklich kürzer als in den beiden Solvaten.

Au1	-1,5	Si1	-0,4
Au2	-0,7	Si2	+1,0
Au1A	+1,5	Si1A	+0,4
Au2A	+0,7	Si2A	-1,0
gesamt		0,9	

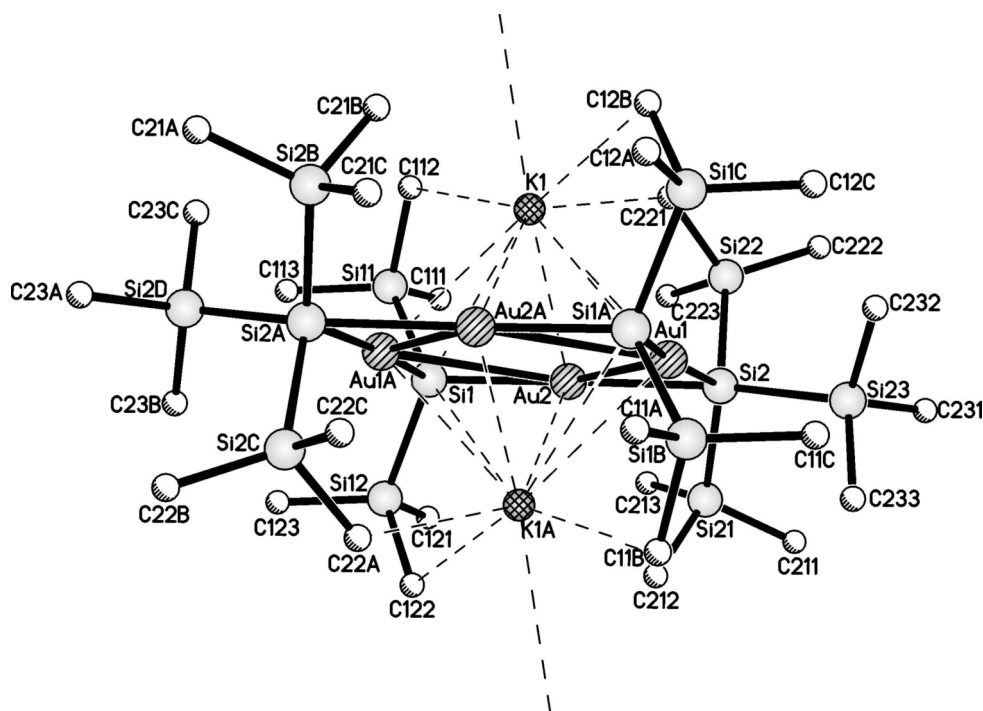
Tabelle 42 Abweichung der beteiligten Atome von der Au₄Si₄-Ebene der Verbindung **20c** in pm

In der solvensfreien Verbindung **20c** ist die Gesamtabweichung der Gerüstatome von der besten Ebene durch das Au₄Si₄-Gerüst mit 0,9 pm minimal [Tabelle 42].

Die Au-Si-Bindungslängen zu den Si(SiMe₃)₂-Gruppen betragen 237,7 pm und sind im Rahmen des Fehlers identisch mit den entsprechenden Bindungslängen in Verbindung **20a** und **20b**. Die Au-Si-Bindungen zu den Hypersilylgruppen sind

B. Gang der Untersuchungen

256,9 ± 1 pm lang und sind ein wenig kürzer als in **20a** und **20b** (258,0 pm). Die Au-Au-Abstände liegen zwischen 275,2 und 370,2 pm, während die entsprechenden Abstände in **20a** und **20b** um ca. 3 pm kürzer sind (**20a**: 272,6 pm; 370,8 pm; **20b**: 273,6 pm; 366,3 pm).



Au1-Si1A	237,7(2)	K1-C112	348,7
Au1-Si2	255,9(2)	K1-C12B	335,2
Au2-Si1	237,6(2)	K1-C12D	331,6
Au2-Si2	257,9(2)	Si1-Si1?	234,6(3)-234,9(3)
Au1-Au2	275,18(5)	Si2-Si2?	233,5(8)-237,4(9)
Au1-Au2A	370,2	Si1-Au2-Si2	173,28(7)
K1-Si1	377,3	Si1A-Au1-Si2	173,67(7)
K1-Si1A	377,3	Au1A-Si1-Si1?	112,32(9)-112,37(9)
K1-Au1	335,3	Au2-Si1-Si1?	110,70(10)-112,50(10)
K1-Au1A	335,1	Au1-Si2-Si2?	84,0(2)-127,1(3)
K1-Au2	335,0	Au2-Si2-Si2?	88,3(3)-147,4(3)
K1-Au2A	332,2	Si-Si-Si	104,6(3)-112,2(4)
K1-C221	342,6	Si-Si-Si-Si	180

Abbildung 36 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **20c** [pm, °]

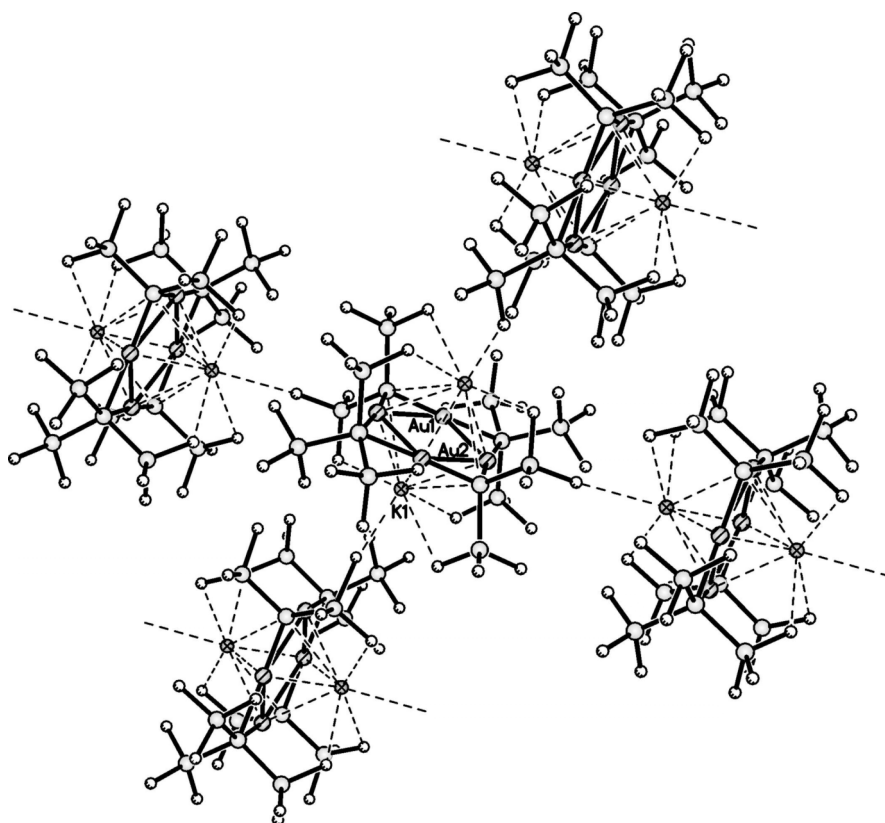


Abbildung 37 Koordinationspolymer von 20c

B.7.3.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen

In der folgenden Abbildung ist ein ^1H -NMR-Spektrum vor der Entfernung des Trimethylchlorsilans und des Reaktionsmediums Diethylether abgebildet.

Die Hauptverbindung in der Reaktionslösung liefert das Singulett mit der chemischen Verschiebung von 0,44 ppm. Dieses kann den Methylprotonen der Hypersilylgruppen des Diaurates KAu_2Hyp_3 (**18**) zugeordnet werden (36,2 %). Zusätzlich ist die Verbindung $\text{K}_2[\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**) in der Reaktionslösung vorhanden (5,4 %). Die Signale mit der chemischen Verschiebung von 0,26 und 0,25 ppm gehören zu den Methylprotonen der Silane $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ und $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (31,2 und 14,1 %). Ein weiteres Silan ist das $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$, welches eine chemische Verschiebung von 0,07 ppm besitzt. Weiterhin ist die Ausgangsverbindung Me_3SiCl noch vorhanden, erkennbar an der chemischen Verschiebung von 0,21 ppm.

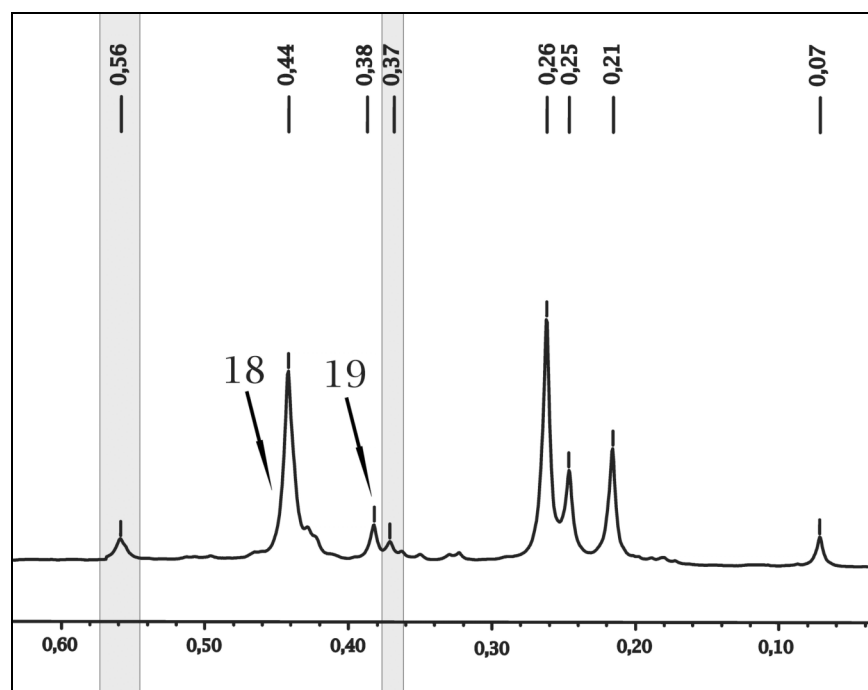


Abbildung 38 ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **14** mit Me_3SiCl im Verhältnis 1:4 in ppm

Anhand der Spektren der aus Diethylether erhaltenen Kristalle von **20a** kann eine sichere Zuordnung der zwei Singulettis im grau unterlegten Bereich bei 0,56 und 0,37 ppm zu der Verbindung $[\text{K}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$ (**20a**) gemacht werden.

B. Gang der Untersuchungen

Das Signal im Tieffeld den Methylprotonen der zwei Hypersilylgruppen und das Signal im Hochfeld den Methylprotonen der Si(SiMe₃)₂-Gruppen (9,1 %).

Verbindung ²⁴		¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR		¹ J _{Si-C}	Referenz
		(Si(SiMe ₃) _n) ₂	(Si(SiMe ₃) _n) ₂	Si(SiMe ₃) _n	Si(SiMe ₃) _n		
Si(SiMe ₃) ₂ -Gruppe 20	in	0,38	7,1	-1,2	-133,8	40,59	diese Arbeit
Si(SiMe ₃) ₃ -Gruppe 20	in	0,56	7,8	-1,2	-65,8	44,99	diese Arbeit
KAu ₂ Hyp ₃ (18)		0,43	6,2	-2,1	-81,8	40,1	diese Arbeit
[K ₂ (Toluol) ₂][Au ₄ Hyp ₄] (19)		0,40	5,8	-4,9	-84,6	38,8	diese Arbeit

Tabelle 43 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **18** bis **20** in ppm und Hz

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **20** besitzt die Si(SiMe₃)₂-Gruppe eine chemische Verschiebung von 7,1 ppm, während das Resonanzsignal der Hypersilylgruppe um 0,7 ppm ins Tieffeld verschoben ist.

Im ¹H-²⁹Si-HSQC-Spektrum sind *drei* Signale zu beobachten. Die Resonanzen der peripheren Siliziumatome der Si(SiMe₃)₂-Gruppe und der Hypersilylgruppe besitzen die selbe chemische Verschiebung von -1,2 ppm, während für die zentralen Siliziumatome *zwei* Resonanzsignale vorhanden sind. Bemerkenswert ist der erhebliche Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Zentralatome der Si(SiMe₃)₂-Gruppen und der Hypersilylgruppen. Die Resonanz der Si(SiMe₃)₂-Gruppen ist mit -133,8 ppm bei erheblich höherem Feld zu finden als diejenige der Hypersilylgruppen bei -65,8 ppm. Verursacht wird dieser Shift durch den *Dianionencharakter* der Si(SiMe₃)₂-Gruppen gegenüber des *Monoanionencharakters* der Hypersilylgruppen. Diese wesentlich höhere negative Ladungsdichte führt zu einer wesentlich stärkeren Abschirmung der zentralen Siliziumatome.

Erwähnenswert erscheint mir auch der Unterschied der chemischen Verschiebungen der zentralen Siliziumatome der Hypersilylgruppen in KAu₂Hyp₃ (**18**) und K₂Au₄Hyp₄ (**19**) verglichen mit derjenigen von **20**. In **18** und **19** sind die zentralen Siliziumatome von *einem* positiv geladenen Goldatom umgeben,

²⁴ Daten aus ¹H-²⁹Si-HSQC-NMR-Spektren

B. Gang der Untersuchungen

während in **20** alle zentralen Siliziumatome *zwei* positiv geladene Nachbarn tragen. Folglich ist hier die Abschirmung geringer, woraus eine stärkere Tieffeldverschiebung resultiert.

Eine Betrachtung der $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstanten zeigt, dass diese in den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen um 4,5 Hz kleiner im Vergleich zu den Hypersilylgruppen ist, vereinbar mit dem geringeren s-Charakter der Si-C-Bindung.

B.7.4 $K_2[(HypAu)_2Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (21) - ein Disilenkomplex von Hypersilylgold

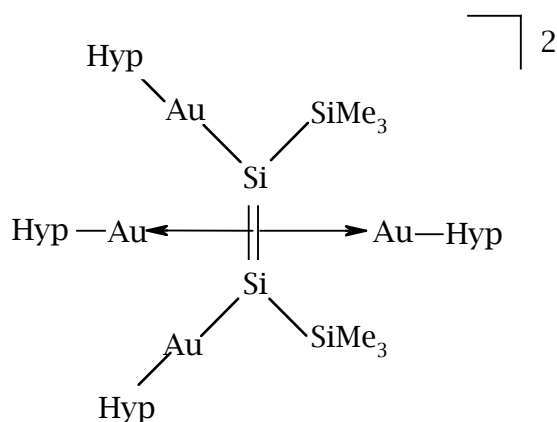


Abbildung 39 Schema der Verbindung 21

Wie eingangs beschrieben, wurden aus der Reaktion von Kalium-dihypersilylaurat (14) mit Trimethylchlorsilan mittels Kristallisation aus Toluol zwei dunkelblaue Kristalle isoliert, von denen wir leider keine spektroskopischen Daten erhalten konnten. Ein Kristall konnte aber glücklicherweise für ein Röntgenbeugungsexperiment präpariert werden.

B.7.4.1 Einkristallstrukturanalyse von $K_2[(HypAu)_2Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (21)

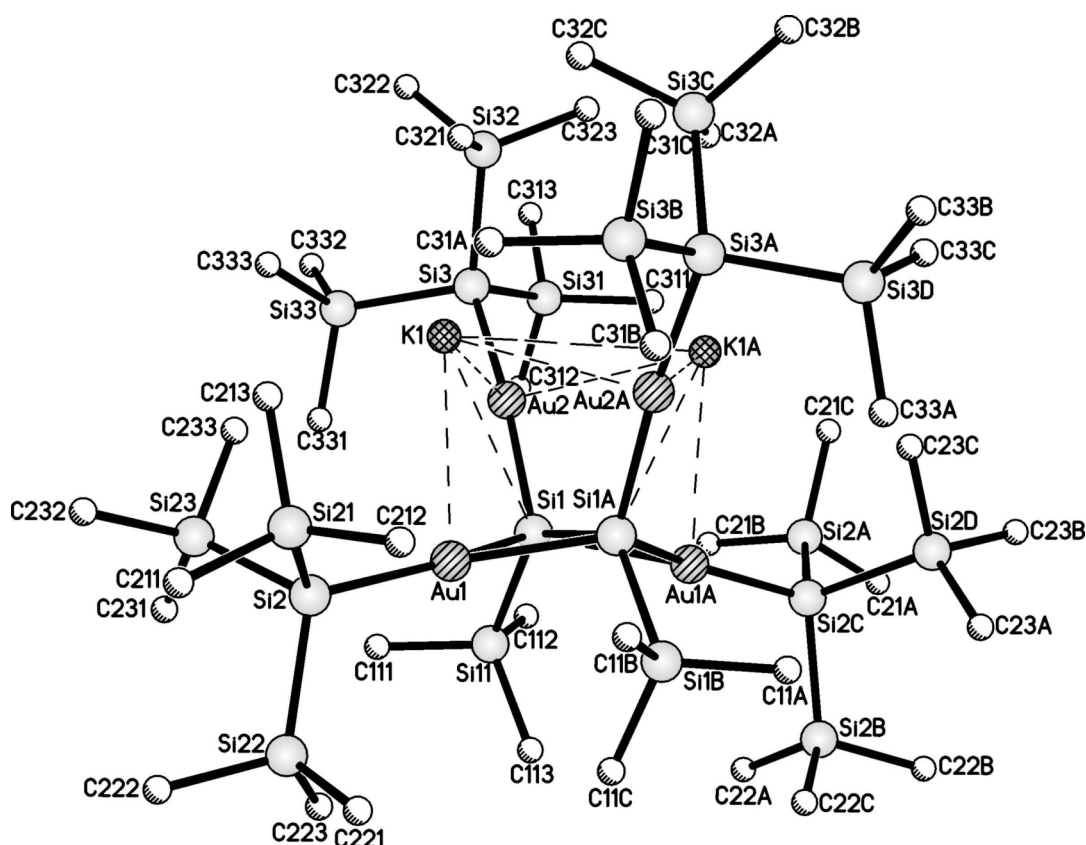
Summenformel	$C_{56}H_{142}Si_{20}Au_4K_2$	Z	4
Molmasse [g/mol]	2243,56	Daten/Parameter	11953/477
Temperatur [K]	193	GOF	0,728
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0395/0,1097
Raumgruppe	$C2/c$	wR2	0,0628/0,0737
Metrik [Å, °]			
a	23,781(2)	α	90
b	18,125(2)	β	102,850(4)
c	24,103(3)	γ	90

Tabelle 44 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 21

B. Gang der Untersuchungen

Die Analyse der erhaltenen Daten zeigt, dass diese Verbindung tatsächlich das gesuchte Hypersilylgold enthält, allerdings nicht in freier Form, sondern als Addukt an das Disilen $K_2[Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (**21'**).

Bei dem Disilen-Fragment **21'** handelt es sich um ein Z-konfiguriertes, dianionisches Derivat mit zwei Trimethylsilyl- und zwei jeweils einfach negativ geladenen Hypersilylaurato-Substituenten [Abbildung 39].



Au1-Si2	240,0(2)	Si1-Au2-Si3	170,48(8)
Au1-Si1	252,4(2)	Si2-Au1-Si1	151,79
Au1-Si1A	252,7(2)	Si2-Au1-Si1A	153,03(7)
Au2-Si1	238,7(2)	Si1-Au1-Si1A	55,12(8)
Au2-Si3	239,2(2)	Si1A-Si1-Si11	129,12(7)
K1-Au2A	333,4(2)	Au2-Si1-Si11	114,24(9)
K1-Au2	333,9(2)	Au2-Si1-Si1a	116,29(5)
K1-Au1	338,5(2)	Au1-Si2-Si2?	108,7(1)-114,8(1)
K1-Si1	391,5(2)	Au2-Si3-Si3?	103,0(1)-122,9(1)
Si1-Si1A	233,7(4)	Si-Si-Si	105,8(1)-108,7(2)
Si1-Si11	235,1(3)	Si11-Si1-Si1A-Si1B	9,5
Si2-Si2?	234,4(3)-235,8(3)	Si3-Si1-SiA-Si3A	6,5
Si3-Si3?	233,2(4)-233,7(4)		

Abbildung 40 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **21** [pm, °]
129

An die zentrale Si=Si-Doppelbindung des nahezu planaren Disilengerüsts [Abbildung 41] sind zudem zwei formal ungeladene Hypersilylgold-Moleküle koordiniert. Die Au-Si-Bindungsachse dieser Moleküle ist mit $12,7^\circ$ nahezu parallel zur Ebenennormalen des Au_4Si_4 -Gerüsts von **21'**. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von NBO-Analysen an der berechneten DFT-Dichtematrix. Ihr zufolge sind in den Bindungen zu den koordinierten AuHyp-Molekülen vorwiegend die p-Elektronen des Disilenfragmentes involviert; sie gehen starke bindende Wechselwirkungen mit den $\sigma^*(\text{Au-Si})$ -Orbitalen der AuHyp-Moleküle ein. Rückbindende Wechselwirkungen aus besetzten Orbitalen der AuHyp-Moleküle in das π^* -Orbital von **21'** spielen hingegen nur eine untergeordnete Rolle.

Die Si1-Si1a-Bindungslänge der formalen Doppelbindung ist durch diese Wechselwirkung mit 233,7 pm gegenüber einer ungestörten Si=Si-Doppelbindung, wie beispielsweise in $\text{R}_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})\text{Li}$ ($\text{R} = \text{SiMet-Bu}_2$) von *Sekigushi et al.*^[80] (220,9 pm), erwartungsgemäß stark aufgeweitet und liegt im Bereich von Si-Si-Einfachbindungen. Während die Winkelsumme an Si1 und Si1a, den zentralen Si-Atomen des Disilens, mit $359,7^\circ$ nahe am Idealwert von 360° für ein planares Gerüst liegt, weichen die Einzelwerte der Bindungswinkel an Si1 aufgrund der starken sterischen Wechselwirkungen der beiden Trimethylsilylgruppen mit $114,4$ bis $129,0^\circ$ stark von 120° ab.

Die Au-Si-Bindungen innerhalb des Disilens **21'** und die Au-Si-Bindungen in den koordinierenden Hypersilylgold-Molekülen sind mit 238,7 bis 239,2 pm ähnlich lang wie die Au-Si-Bindungen im $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{AuHyp}_2]$ (**14**), die terminalen Au-Si-Bindungen im $[\text{K}(\text{Toluol})][\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) oder die Bindungen im Phosphanaddukt $\text{dppe}(\text{AuHyp})_2$ von *Schubert et al.*^[33], während die Au-Si-Bindungen zwischen dem Disilen **21'** und den Hypersilylgold-Einheiten mit 252,6 pm (MW) deutlich länger sind und eher den internen Au-Si-Bindungen im Trihypersilyldiaurat (**18**) (256,6 pm (MW)) entsprechen.

Die Goldatome (Au2, Au2A) im Disilen-Fragment sind mit $170,5^\circ$ annähernd linear koordiniert, hingegen sind die Winkel an den dreifach-koordinierten Goldatomen der angelagerten Hypersilylgold-Moleküle mit $151,8^\circ$ (Si2-Au1-Si1) und $153,0^\circ$ (Si2-Au1-Si1a) erwartungsgemäß deutlich kleiner als 180° .

Während die zwei an das Disilen **21'** koordinierenden AuHyp-Gruppen sich gegenseitig nur wenig stören und so die Abweichung der Au-Si-Si-Winkel vom idealen Tetraederwinkel nur gering ausfällt, zeigen die Au-Si-Si-Bindungswinkel innerhalb des Disilenfragmentes mit $103,0$ bis $122,9^\circ$ wesentlich deutlichere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel.

Die Si-Si-Bindungslängen und Si-Si-Si-Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich. Auf eine nähere Interpretation der Bindungsverhältnisse wird in Kapitel B.8 eingegangen.

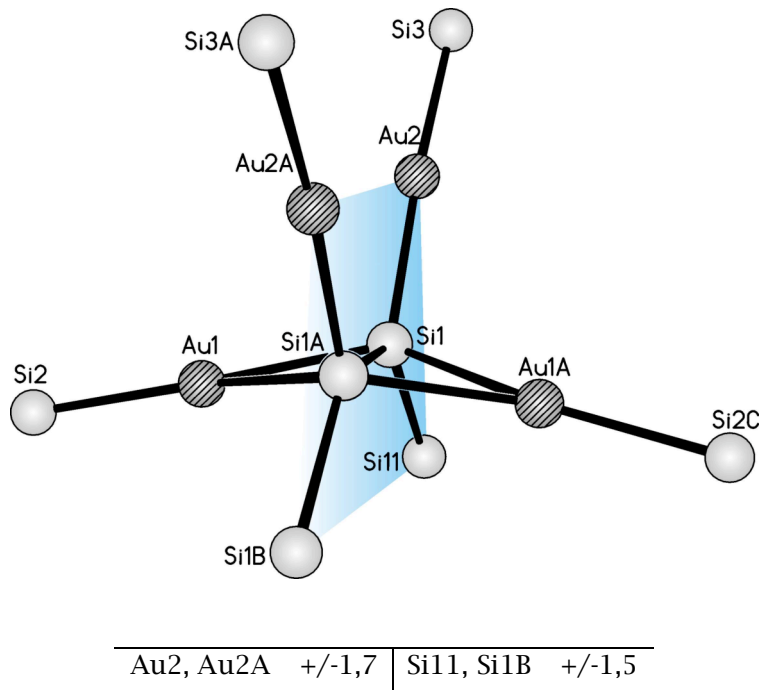


Abbildung 41 Beste Ebene durch Au_4Si_4 -Grundgerüst des Disilens **21'** und Abweichung von dieser Ebene in pm

Die beiden Kaliumkationen bilden zusammen mit dem soeben beschriebenen dianionischen Molekülgerüst ein Kontaktionen-Tripel und bilden mit den Goldatomen und den beiden zentralen Atomen der Disilen-Einheit einen verzerrten $\text{K}_2\text{Au}_4\text{Si}_2$ -Heterokubus. Neben kurzen Kontakten zu drei Goldatomen (334 - 339 pm) und zu den zentralen Siliziumatomen der Disilen-Einheit (391 pm), bilden die Kaliumkationen (relativ lange) intramolekulare agostische Wechselwirkungen zu zwei Methylgruppen der Hypersilylsubstituenten aus; die resultierenden K-C-Abstände betragen 359 bzw. 365 pm. Kurze intermolekulare Abstände zu anderen Komplexen oder zum kokristallisierten Toluol treten nicht auf.

B.7.5 Dikalium-hexakis(bis(trimethylsilyl)silyl)pentaurat (22) - ein Biradikal?

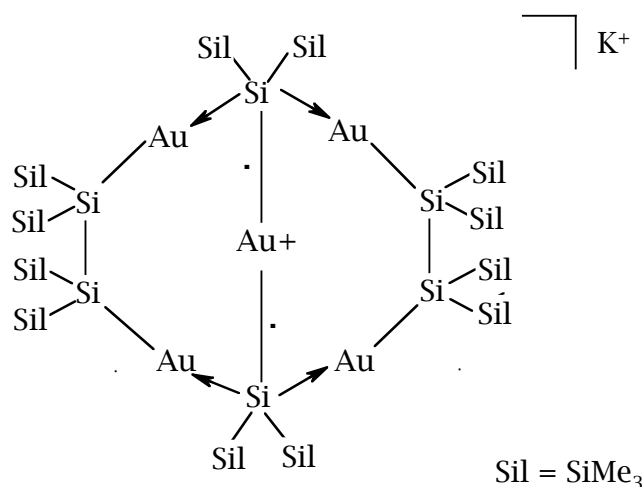


Abbildung 42 Schema der Verbindung 22

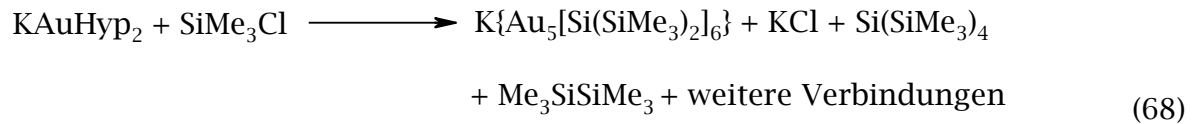
B.7.5.1 Synthese von $\text{K}\{\text{Au}_5[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_6\}$ (22)

Durch Variation der gewählten Reaktionsbedingungen konnten die Verbindungen **18** bis **21** durch Umsetzung von KAuHyp_2 (**14**) mit Me_3SiCl in Diethylether dargestellt werden. Die Nebenprodukte sind das leicht abtrennbare Kaliumchlorid und verschiedene Silane, wie beispielsweise $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ oder $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$. Letztere sind in vielen gängigen Lösungsmitteln hervorragend löslich und lassen sich durch Kristallisation nur unvollständig oder auch gar nicht abtrennen. Das stark polare Lösungsmittel Acetonitril könnte hier Abhilfe schaffen. Vorversuche zeigen, dass die relativ unpolaren Silane wie $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, $\text{H-Si}(\text{SiMe}_3)_3$ oder $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$ in Acetonitril nahezu unlöslich sind, während man erwarten kann, dass polare Kaliumaurate eine gute Löslichkeit zeigen sollten.

Zu einer Lösung von KAuHyp_2 (**14**) in Acetonitril wird bei -30 °C Me_3SiCl hinzugefügt (Verhältnis 1:1) und langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die dunkelbraune trübe Reaktionslösung färbt sich innerhalb eines Tages dunkelgrün und ein brauner Feststoff fällt aus. Anschließend wird das Lösungsmittel und das eventuell nicht umgesetzte Me_3SiCl im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende dunkle Feststoff wird in Acetonitril aufgenommen, vom Feststoff (KCl, Silane) mittels einer G4-Schutzgasfritte

B. Gang der Untersuchungen

abgetrennt und der Niederschlag mit Acetonitril gewaschen. Zur weiteren Aufreinigung wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff in *n*-Pentan gelöst, sowie von in *n*-Pentan unlöslichem Feststoff getrennt. Bei -45 °C kristallisieren aus *n*-Pentan wenige dunkelgrüne Kristalle aus, die röntgenkristallographisch als $\text{K}\{\text{Au}_5[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_6\}$ (22) identifiziert werden konnten [Gl. (68)]. Leider konnten keine aussagekräftige NMR-spektroskopische Daten der reinen Verbindung erhalten werden.

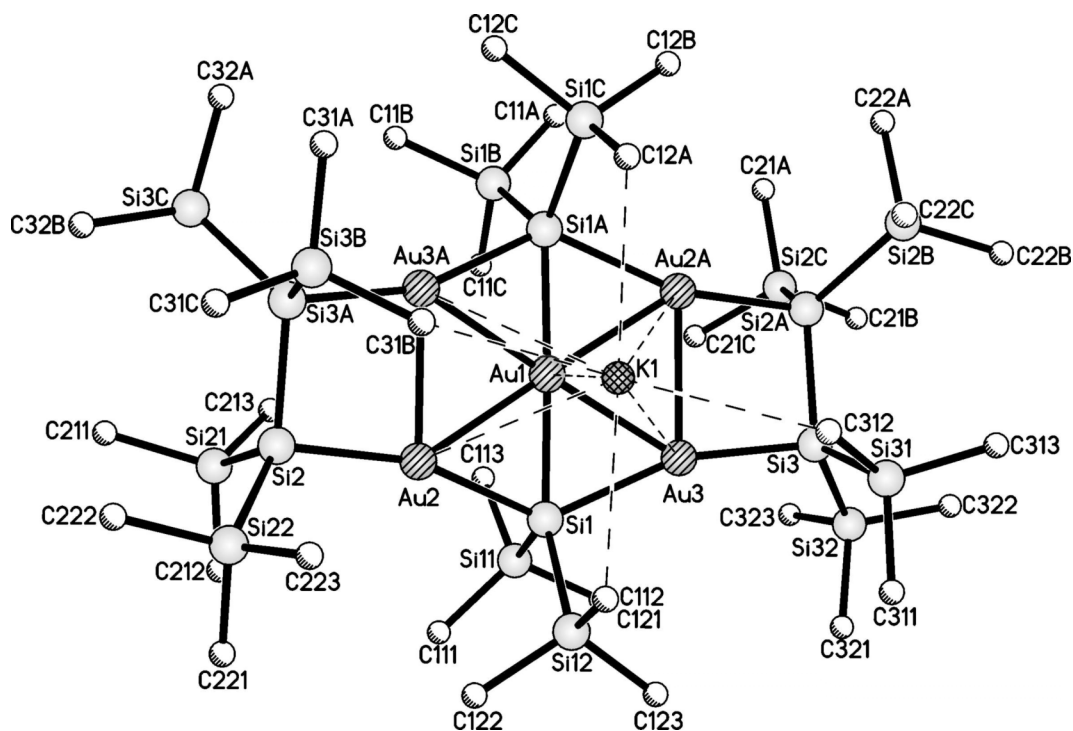


B.7.5.2 Einkristallstrukturanalyse von $K\{Au_5[Si(SiMe_3)_2]_6\}$ (22)

Summenformel	$C_{41}H_{120}Si_{18}Au_5K_1$	Z	8
Molmasse [g/mol]	2142,92	Daten/Parameter	10550/292
Temperatur [K]	193	GOF	0,71073
Kristallsystem	tetragonal	R1	0,0294/0,0599
Raumgruppe	$I4_1cd$	wR2	0,0465/0,0499
Metrik [Å, °]			
a	29,9928(6)	α	90
b	29,9928(6)	β	90
c	19,6402(4)	γ	90

Tabelle 45 Daten zur Kristallstrukturanalyse von **22**

Die Kristallstrukturanalyse belegt eindeutig, dass es sich bei den dunkelgrünen Kristallen um das fünfkernige $K\{Au_5[Si(SiMe_3)_2]_6\}$ (22) handelt. Das C_2 -symmetrische Anion $\{Au_5[Si(SiMe_3)_2]_6\}^-$ des Kontaktionenpaares enthält als Baueinheiten fünf Goldkationen und vier Silylanionen. Bei zwei anionischen Baugruppen handelt es sich eindeutig um 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)disilan-1,2-diid-Dianionen, $[(SiMe_3)_2Si]_2^{2-}$, mit den Zentralatomen Si2 und Si3. Bei den beiden anderen Silylanionen könnte es sich entweder ebenfalls um Dianionen handeln, nämlich um die bereits in der Verbindung **20** gefundenen Bis(trimethylsilyl)silandiid-Ionen, $[(Me_3Si)_2Si]^{2-}$, oder aber um Monoanionenradikale $[(Me_3Si)_2Si]^-$. Liegt die $[(Me_3Si)_2Si]$ -Baugruppe als Dianion vor, so muss um der Ladungsbilanz willen das zentrale Au1-Kation die Ladung +3 tragen. Trägt die $[(Me_3Si)_2Si]$ -Baugruppe hingegen nur eine negative Ladung, so hätte auch das zentrale Goldatom wie die anderen Goldatome der Verbindung die Ladung +1. Leider können wir ohne weitere analytische und spektroskopische Daten (z. B. aus Mössbauer-Spektroskopie oder Suszeptibilitätsmessungen) keine definitiven Aussagen hierzu treffen. EPR-Messungen an der Reaktionslösung bei -180 °C geben zwar keine Hinweise auf das Vorliegen von ungepaarten Elektronen, jedoch könnte das auch an einer zu schnellen Relaxation eventuell vorhandener Radikale liegen.



Au1-Si1	243,81(19)	K1-C121A	342,2(10)
Au1-Si1A	243,81(19)	K1-C312	349,8(8)
Au2A-Si2A	239,91(17)	K1-C312A	349,8(8)
Au2A-Si1A	254,4(2)	Si1-Si1?	233,7(3)-235,2(3)
Au3-Si3	238,80(18)	Si2-Si2?	234,4(3)-234,5(3)
Au3-Si1	251,57(19)	Si3-Si3?	234,1(3)-235,3(3)
Au1-Au3	269,85(2)	Si2-Si3A	236,5(3)
Au1-Au3A	269,85(2)	Si3-Si2A	236,5(3)
Au1-Au2	270,10(2)	Si1A-Au1-Si1	174,97(9)
Au1-Au2A	270,10(2)	Si2A-Au2A-Si1	162,23(6)
Au2-Au3A	282,57(4)	Si3-Au3-Si1	161,34(6)
Au3-Au2A	282,57(4)	Au1-Si1-Si1?	114,64(10)-134,16(10)
K1-Au1	328,8(3)	Au2-Si1-Si1?	101,2(9)-108,97(9)
K1-Au2	412,4(2)	Au3-Si1-Si1?	102,48(9)-103,77(9)
K1-Au2A	412,4(2)	Au3-Si3-Si3?	103,39(9)-112,71(9)
K1-Au3	404,4(2)	Au2-Si2-Si2?	100,89(10)-113,43(10)
K1-Au3A	404,4(2)	Si2-Si2-Si2?	110,50(10)-111,19(12)
K1-C121	342,2(10)	Si-Si-Si-Si	8,7-26,9

Abbildung 43 Molekülstruktur und ausgewählte Strukturparameter von **22** [pm; °]

NBO-Analysen an berechneten DFT-Dichtematrizen legen am ehesten eine Formulierung als reine Gold(I)-Verbindung nahe, wobei hier zur Zeit keine sichere Aussage darüber getroffen werden kann, ob der Grundzustand ein Triplett-

(Triplett-Diradikal) oder ein Singulett-Zustand (Singulett-Diradikal) ist. Auch die aufgefundenen, vergleichsweise langen Au-Si-Bindungen zum Au1-Atom sind besser mit einer Au(I)-Verbindung vereinbar. In der folgenden Strukturdiskussion wird der „neutrale“ Begriff [(Me₃Si)₂Si]-Baugruppe verwendet.

Das zentrale Goldkation Au1 ist durch zwei [(Me₃Si)₂Si]-Baugruppen annähernd linear koordiniert, der entsprechende Si1-Au1-Si1a-Bindungswinkel beträgt 175,0°. Die Au1-Si1-Bindungslänge beträgt 243,8 pm und ist um ca. 5 pm länger als die Au-Si-Bindungslängen im [K(Toluol)][AuHyp₂] (**14**) (238,8 ± 0,2 pm). Das zentrale Siliziumatom jeder [(Me₃Si)₂Si]-Baugruppe ist an je zwei weitere Goldkationen (Au2 und Au3) koordiniert und weist zu diesen wesentlich größere Abstände auf (251,6 pm; 254,4 pm). Sie ähneln den Au-Si-Bindungslängen zur verbrückenden Hypersilylgruppe im [K(Toluol)][Au₂Hyp₃] (255,7 pm; 257,6 pm) oder denen der koordinierten Hypersilylgold-Einheiten zum Disilen-Fragment **21'** im Komplex **21**. Die vier Goldkationen Au2, Au3, Au2a und Au3a werden paarweise durch je ein (verbrückendes) [(Me₃Si)₂Si]₂-Dianion koordiniert. Die Au2-Si2- bzw. Au3-Si3-Bindungslängen betragen 238,8 und 239,9 pm und liegen im selben Bindungslängenbereich wie die entsprechenden Bindungen im Aurat **14** oder in den Hypersilylgold-Molekülen im Disilen-Komplex **21**. Die Si-Au-Si-Hanteln weichen mit Si2-Au2-Si1- bzw. Si3-Au3-Si1-Bindungswinkeln von 161,8 ± 0,5° deutlich von der erwarteten linearen Konformation ab. Die gefundenen Abstandparameter legen am ehesten eine Beschreibung wie in Abbildung 42 wiedergegeben nahe, mit zwei neutralen, zweikernigen Silylgoldkomplexen, die eine zentrale Aurat-Einheit auf eine ähnliche Weise koordinieren, wie es für die Disilen-Einheit **21'** in **21** gefunden wurde.

Das zentrale Goldkation Au1 besitzt vier kurze Abstände zu anderen Goldkationen um 270,0 ± 0,1 pm. Ähnliche Au-Au-Abstände werden im [K(Toluol)][Au₂Hyp₃] (**18**) und im [(t-Bu)₃PAu]₄(BF₄)₂ von Schmidbauer et al.^[70] gefunden (275,3 pm; 270 - 273 pm). Die Au-Au-Abstände zwischen den Goldkationen in **22**, die an die [(Me₃Si)₂Si]₂-Dianionen koordinieren, betragen 282,6 pm und sind damit um ca. 13 pm länger als die genannten Abstände zu Au1.

Die Aurat-Einheit, die aus dem Au1-Atom und den beiden [(Me₃Si)₂Si]-Baugruppen besteht, besitzt ein nahezu planares Si₆Au-Gerüst; der Interplanarwinkel zwischen den beiden Ebenen um Si1 und Si1a beträgt nur 9,4°. Die zentralen Si-Atome (Si1; Si1a) weisen eine stark verzerrte trigonale-bipyramidale Koordination auf; dabei

liegen Si1, Au1 und die beiden Si-Atome Si11 und Si12 nahezu perfekt in einer Ebene, während die Goldatome Au2 und Au3 die apicalen Positionen besetzen. Allerdings beträgt der Au2-Si1-Au3-Winkel $134,2^\circ$ und weicht damit erheblich von den idealen 180° ab.

Die Au-Si-Si-Bindungswinkeln, an denen die Goldkationen Au2 und Au3 und die Disilanylgruppen um Si2 und Si3 beteiligt sind, streuen wegen der annähernd ekliptischen Stellung der Trimethylsilylgruppen und den beiden angebondenen Goldatomen mit $94,5^\circ$ und $120,3^\circ$ erwartungsgemäß stark um den Tetraederwinkel. Die Si-Si-Bindungslängen innerhalb der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen liegen mit 233,7 bis 235,3 pm im erwarteten Bereich für Einfachbindungen. Lediglich die zentrale Si-Si-Bindung der $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2$ -Dianionen ist mit 236,5 pm geringfügig länger. Die zentrale Si-Si-Bindung im verwandten Dikalium-Derivat $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{K}_2^{[76]}$ ist aufgrund angehäufter negativer Ladung auf den beiden Zentralatomen um weitere 9 pm länger als die entsprechende zentrale Si-Si-Bindung in **22**. Erklärbar durch die Koordination der zwei $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}$ -Anionenradikale. Auf eine nähere Interpretation der Bindungsverhältnisse wird in Kapitel B.8 eingegangen.

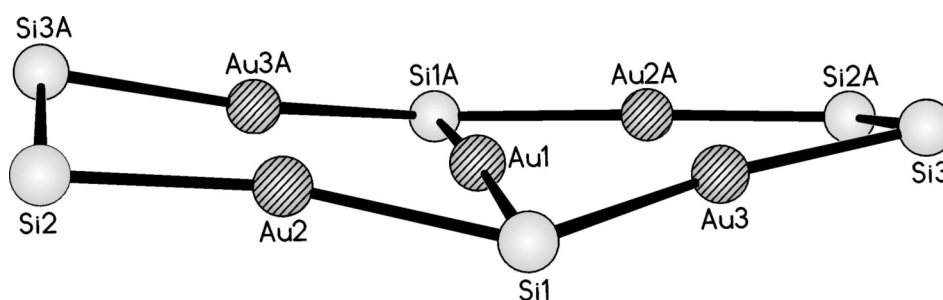


Abbildung 44 Au_5Si_6 -Grundgerüst ohne Au-Au-Wechselwirkungen von **22**

Das Kalium-Gegenkation sitzt zentral oberhalb des Au_5Si_6 -Gerüsts von **22** mit einem kurzen Kontakt zum zentralen Goldkation Au1 (328,8 pm). Die vier übrigen Goldkationen sind mit 404,4 bis 412,9 pm deutlich weiter entfernt. Die Koordination wird komplettiert durch agostische K-C-Wechselwirkungen zu je einer Methylgruppe jeder $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Baugruppe (342 pm) und zu je einer Methylgruppe jeder Disilanyleinheit (350 pm). Die nächst weiteren Kontakte sind zwei intermolekulare (357 pm) zu den $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Baugruppen eines weiteren Pentaauratmoleküls. Über diese längeren agostischen Wechselwirkungen bilden sich Molekülstapel entlang der kristallographischen c-Achse. Hohlräume benachbarter Stapel werden durch kokristallisiertes *n*-Pentan ausgefüllt.

B.7.5.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $K\{Au_5[Si(SiMe_3)_2]_6\}$ (**22**) zeigt, dass im 1H -NMR-Spektrum zwei chemisch inäquivalente $(Me_3Si)_2Si$ -Gruppen vorliegen müssten: *Vier* der $[(Me_3Si)_2Si]$ -Dianioneinheiten und *zwei* der $(Me_3Si)_2Si$ -Anionradikaleinheiten.

In der folgenden Abbildung 45 ist ein 1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von $KAuHyp_2$ (**14**) mit Me_3SiCl in Acetonitril abgebildet. Das Singulett mit der chemischen Verschiebung von 0,26 ppm ist den Protonen der Methylgruppen der Hypersilylgruppe des Nebenproduktes $Si(SiMe_3)_4$ zuzuordnen und das Signal bei 0,07 ppm den Methylprotonen des Silans $(SiMe_3)_2$.

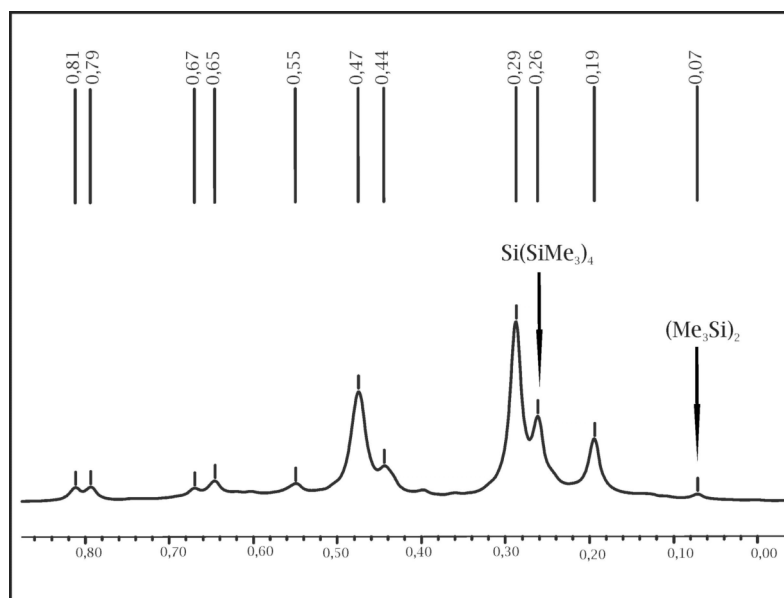


Abbildung 45 1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **14** mit Me_3SiCl in Acetonitril in ppm

In der Tabelle 46 sind die chemischen Verschiebungen der Signale im 1H -NMR-Spektrum und den dazugehörigen chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgelistet, ermittelt durch ein 1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum. Bei den Singulett mit den chemischen Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum von 0,29 bis 0,47 ppm sind zwei Signalgruppen im 1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum vorhanden. Die Signale mit den chemischen Verschiebungen im Tieffeld von -2,1 bis -12,9 ppm können den peripheren und die im Hochfeld von -61,4 bis -195,5 ppm den zentralen Siliziumatomen zugeordnet werden.

B. Gang der Untersuchungen

Die Signale mit einer chemischen Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum von 0,55 bis 0,81 ppm haben eine sehr geringe Intensität. Folglich ist im ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum jeweils nur eine Signalgruppe im Tieffeld des ^{29}Si -NMR-Spektrums beobachtet worden, die zwischen +0,1 bis -11,1 ppm liegen.

Die zentralen Siliziumatome in **22** besitzen eine stark negative Ladung, die zu einer extremen Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale im ^{29}Si -NMR-Spektrum führen können. Hingegen verursachen relativistische Effekte am Gold eine Verschiebung ins Tieffeld, so dass eine sichere Zuordnung oder Voraussage unmöglich ist.

^1H -NMR	^{29}Si -NMR	^1H -NMR	^{29}Si -NMR
0,19	+1,33	0,55	-1,2
0,29	-12,9; -71,7	0,65	-10,3
0,44	-8,1; -195,5	0,79	+0,1
0,47	-2,1; -61,4; -88,9	0,81	-11,1

Tabelle 46 Chemische Verschiebungen der Crosspeaks im ^1H - ^{29}Si -HMQC-NMR-Spektrum von **22** in ppm

B.8 Vergleich der kristallographisch bestimmten Strukturen der Gold-Komplexe 14, 18 bis 22

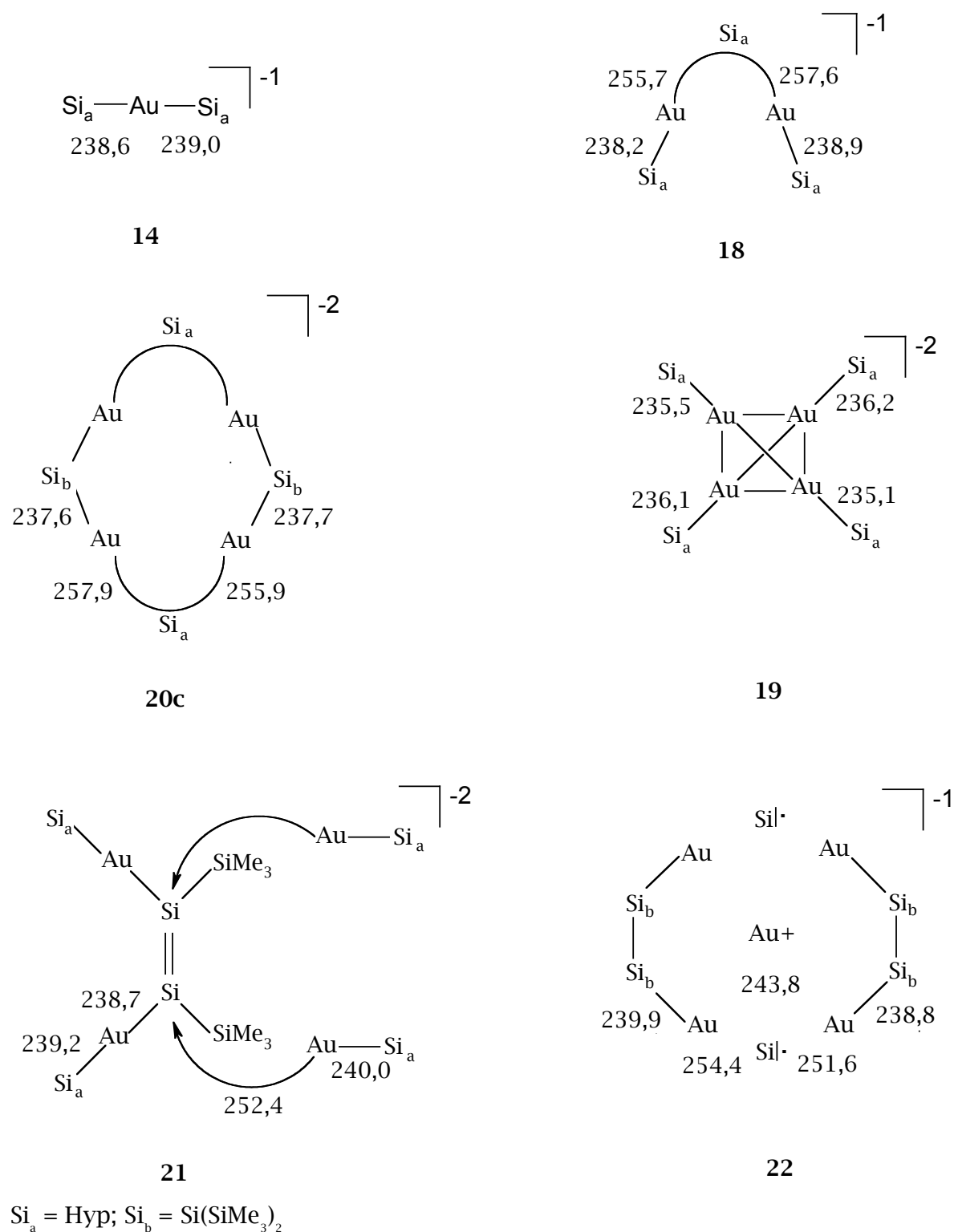


Abbildung 46 Schema der Kristallstrukturen 14, 18 bis 22, Bindungslängen in pm

Au(I)-Kationen verfügen lediglich über ein energetisch günstig liegendes leeres Valenzorbital, das 6s-Orbital, deshalb müssen bei Koordinationszahlen größer als eins stets Mehrzentren-Wechselwirkungen diskutiert werden. In den hier diskutierten Silylkomplexen des Golds wurden Au-Si-Bindungslängen zwischen 235 und 258 pm aufgefunden. NBO-Analysen zeigen Bindungsordnungen nahe 0,5, beispielsweise in KAuHyp_2 (**14**) mit kurzen Au-Si-Bindungslängen, während die Bindungsordnungen nahe 0,2 **18** mit den längsten Au-Si-Bindungen zugeordnet werden können.

Die Goldatome liegen - wenn man von Au-Au- und Au-K-Kontakten absieht - meist zweifach koordiniert vor. Für die zentralen Siliziumatome der Silylsubstituenten findet man Koordinationszahlen von vier oder fünf. Die Hypersilylgruppe ist dabei entweder an ein Goldatom terminal oder an zwei Goldatome verbrückend gebunden. Terminal und verbrückend platzierte Hypersilylgruppen besitzen unterschiedlich lange Au-Si-Bindungen (**18**). Dies ist im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Koordinationszahlen der zentralen Siliziumatome und damit verknüpfte unterschiedliche Bindungsordnungen zurückführbar.

Bei den übrigen Silylgruppen spielt auch die unterschiedliche Anzahl und Belegung der für die Au-Si-Bindung zur Verfügung stehenden Orbitale des jeweiligen Silylanions eine Rolle.

Der Hypersilylgruppe steht je Au-gebundenen Siliziumatom ein doppelt besetztes Orbital zur Verfügung. Dieselbe Situation ist auch bei den Au-gebundenen Siliziumatomen der Disilandiyl-Gruppe, $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}_2]^{2-}$, in **22** und der Disilendiylgruppe, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}_2]^{2-}$, in **21'** zu finden.

Anders verhält es sich bei den $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}$ -Gruppierungen in **20a** bis **c** und **22**. Beide verfügen an den Au-gebundenen Siliziumatomen über zwei derartige Orbitale.

In den dianionischen Silylfragmenten $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]^{2-}$ von **20a** bis **c** sind beide Orbitale doppelt belegt, in den monoanionischen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]^-$ von **22** ist eines doppelt und das andere einfach belegt.

Die Bindungswinkel der zweifach koordinierten Goldatome streuen zwischen 158 und 175 °. Die Abweichung von der idealen linearen Koordination können auf „aurophile“ Au-Au-Wechselwirkungen oder auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zurückgeführt werden.

Im π -Komplex **21** findet man für die dreifach-koordinierten Goldatome Au1 und Au1A Si-Au-Si-Bindungswinkel von 55 ° und zweimal um 152 °. Bei einer Vierfach-Koordination liegen die Bindungswinkel der an Au-gebundenen Siliziumatomen zumeist in der Nähe des Tetraederwinkels ($\sim 109,5^\circ$). Als Folge von sterischen

Wechselwirkungen werden in einzelnen Fällen Abweichungen von diesem Idealwert von bis zu 14° gefundenen (Si3 in **21**). Bei den fünffach-koordinierten Siliziumatomen treten je nach Koordinationsgeometrie (trigonal-bipyramidal; überkappt-tetraedrisch) Winkel zwischen 62 und 147° auf, wobei die Si-Si-Si-Bindungswinkel nahe am idealen Tetraederwinkel liegen.

Das Diaurat KAu_2Hyp_3 (**18**) besitzt ein A-förmiges Grundgerüst mit zwei kürzeren terminalen und zwei deutlich längeren internen Au-Si-Bindungen. Die Au-Si-Bindungslängen betragen $238,5 \pm 0,4$ pm bzw. $256,7 \pm 1,1$ pm. Verbindung **18** kann näherungsweise folgendermaßen beschrieben werden: Die terminalen Hypersilylliganden nehmen mit einem ihrer Fragment-Orbitale an jeweils einer Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung teil, während der interne Hypersilylligand mit einem Orbital an gleich zwei solcher Mehrzentren-Wechselwirkungen partizipiert ist.

Die Au-Si-Bindungslängen im nahezu linearen KAuHyp_2 (**14**) betragen $238,8 \pm 0,2$ pm und liegen im selben Bereich wie die terminalen Au-Si-Bindungslängen im A-förmigen Diaurat **18**, erklärbar dadurch, dass **14** ebenfalls über nur eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung Si-Au-Si verfügt.

Eine ähnliche Bindungssituation wird im cyclischen Dianion $\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}^{2-}$ des Aurats **20** gefunden. Das Dianion weist ein vierkerniges Grundgerüst mit zwei unterschiedlich verbrückenden Liganden auf, dem Hypersilylanion, das als Zwei-Elektronen-Donor und dem $(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}$ -Dianion, das als Vier-Elektronen-Donor fungiert. Die Hypersilylgruppe nimmt analog zur internen Hypersilylgruppe in **18** mit einem Orbital an zwei Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen teil, erkennbar an der Ähnlichkeit der entsprechenden Au-Si-Bindungslängen, die in **20** $256,9 \pm 1,0$ pm betragen. Hingegen nutzt der $(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}$ -Ligand zwei Orbitale, eines je Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung. Die entsprechenden Au-Si-Bindungen betragen $237,7$ pm. Hiermit ist die $(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe vergleichbar mit den terminalen Hypersilylgruppen in **18** oder **14**.

Im $\text{K}_2[\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**) liegt ein näherungsweise unverzerrtes Au_4 -Tetraederskelett mit vier terminalen Hypersilylliganden vor. Die Hypersilylliganden nehmen in erster Näherung an jeweils einer Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung teil. Die beiden Überschusselektronen sind in einem Molekülorbital untergebracht, das aus einer Kombination der vier $\sigma^*(\text{Au-Si})$ -Fragmentorbitale gebildet wird. Dieses schwächt die Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung derart, dass die resultierenden Au-Si-Bindungen mit $235,8 \pm 0,3$ pm nur wenig kürzer sind als die Bindungen in **14** oder die terminalen Au-Si-Bindungen in **18**.

$K_2[(HypAu)_2Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (**21**) besitzt eine Silizium-Silizium-Doppelbindung, die jeweils zwei $SiMe_3$ - und zwei $AuHyp$ -Substituenten trägt. Die $Au-Si$ -Bindungen sind $239,0 \pm 0,3$ pm lang und ähneln den $Au-Si$ -Bindungslängen in **14**, dies wird durch die Teilnahme an je einer $Si-Au-Si$ Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung verursacht.

Eine andere Bindungssituation liegt für die zwei $AuHyp$ -Gruppen vor, die an das π -System der $Si=Si$ -Bindung koordinieren. Die $Au-Si$ -Bindungslängen zu den terminalen Hypersilylgruppen ähneln denjenigen in **14** oder **18** und sind somit vereinbar mit einer stark geschwächten Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung. Eine ähnliche Situation wird in **19** gefunden. Hingegen sind die $Au-Si$ -Bindungen zu den Siliziumatomen der $Si=Si$ -Bindung mit $252,5 \pm 0,2$ pm sehr lang und somit vereinbar mit der näherungsweise erwarteten Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung.

Im $K\{Au_5[Si(SiMe_3)_2]_6\}$ (**22**) liegt eine besonders interessante Bindungssituation vor. Das zentrale Goldkation AuI ist hier durch zwei $(Me_3Si)_2Si$ -Anionradikale koordiniert. Quantenmechanische Rechnungen^[81] legen nahe, dass die zentrale $[(Me_3Si)_2Si]_2Au$ -Einheit als Aurat mit einer Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung interpretiert werden kann. Die zwei schwach gekoppelten p-Elektronen der zentralen Siliziumatome der Anionradikale bilden somit eine schwache π -Bindung über drei Zentren aus.

Das besetzte π -Orbital (teilweise auch die vier σ -Elektronen der Dreizentren-Bindung) wechselwirkt im Weiteren mit den insgesamt vier σ^* -Orbitalen von zwei Disilanyldigold-Einheiten $\{[(Me_3Si)_2Si]Au\}_2$. Die $Au-Si$ -Bindungslängen zwischen den Siliziumatomen des zentralen Aurat-Moleküls und den ankoordinierenden Disilanyldigold-Einheiten betragen $253,0 \pm 1,4$ pm. Diese ähneln denjenigen im π -Komplex **21**, wo eine ähnliche Situation vorliegt.

Die $Au-Si$ -Bindungen innerhalb der peripheren Einheit, $\{[(Me_3Si)_2Si]Au\}_2$, sind $239,4 \pm 0,6$ pm lang und vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in den an das π -System koordinierten Hypersilylgold-Molekülen in **21**.

In allen genannten Goldsilylverbindungen findet man kurze $Au-Au$ -Kontakte die in einem Bereich zwischen 269,9 bis 282,6 pm liegen und somit deutlich kürzer als die Summe der Atomradien sind. Neben echter Kovalenz im Sinne von Valenzorbital-Überlappung, die im Mehrzentrenbindungsmodell impliziert wird, können als Ursache sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden sowie relativ starke Van-der-Waals-Kräfte, die sogenannten „aurophilen

B. Gang der Untersuchungen

Wechselwirkungen“ angeführt werden. Inwieweit hier 5d/6s-Populationstransfer durch Korrelationseffekte eine Rolle spielt bleibt ungeklärt.

B.9 Bemerkungen zur Bildung der Aurate 18 bis 22

Die Bildung des Aurats $K_2Au_4Hyp_4$ (**19**) und des Hypersilylgold-Komplexes $K_2[(HypAu)_2Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (**21**) bei Umsetzungen des Monoaurates $K[AuHyp_2]$ (**14**) mit dem mäßig elektrophilen Reagenz Trimethylchlorsilan lässt vermuten, dass intermediär tatsächlich Hypersilylgold gebildet wurde. Anscheinend ist dieses in Reinsubstanz nicht oder nur schwer isolierbar. Unter anderem fungiert es als Oxidationsmittel und wird vorwiegend zum Tetraaurat $K_2[Au_4Hyp_4]$ (**19**) reduziert.

Als Redoxpartner kommen eigentlich nur die elektronenreiche Ausgangsverbindung **14** oder das nachgewiesene Intermediat der Desilylierung, das Diaurat **18** in Betracht. Die erwarteten Oxidationsprodukte des Hypersilylanions sind Hexakis(trimethylsilyl)disilan, $[(Me_3Si)Si]_2$ und Hypersilan, $(Me_3Si)_3SiH$. Allerdings können sie nicht in nennenswerter Menge nachgewiesen werden.

Anstelle dessen können neben dem erwarteten Tetrakis(trimethylsilyl)silan, $(Me_3Si)_4Si$, größere Mengen an Hexamethyldisilan, $(Me_3Si)_2$, und eine Reihe mehrkerniger Goldverbindungen nachgewiesen werden, deren Substituenten Fragmente des Hypersilylrestes enthalten: Das Radikalanion $[(Me_3Si)_2Si]^\cdot$, dessen Dimer $[(Me_3Si)_2Si-Si(SiMe_3)_2]^{2-}$ und das dianionische Disilen $[(Me_3Si)Si=Si(SiMe_3)]^{2-}$.

In der folgenden Abbildung 47 ist die formale Bildung der Aurate **18**, **20** bis **22** in einem Reaktionsschema dargestellt.

B. Gang der Untersuchungen

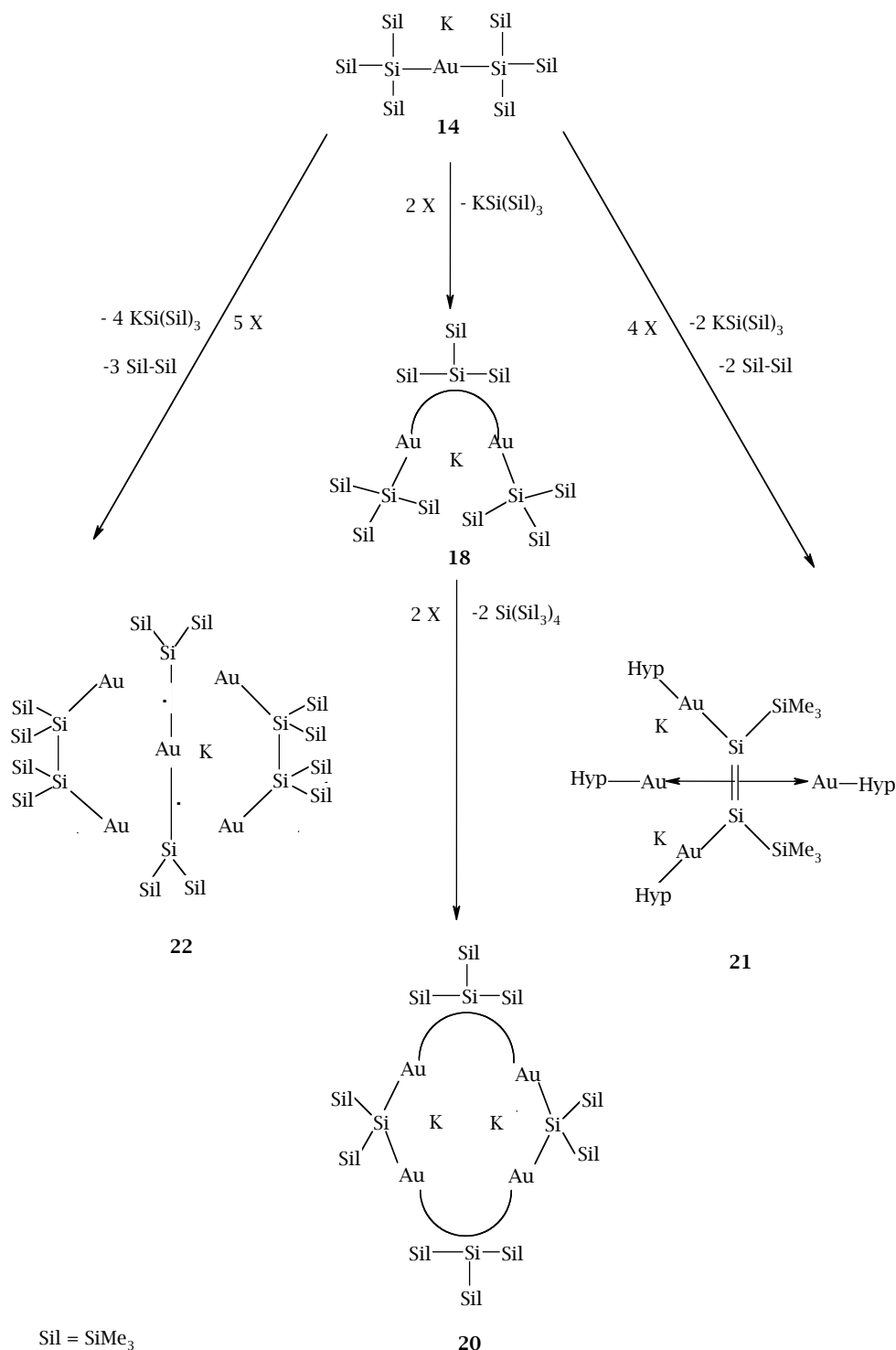


Abbildung 47 Formales Reaktionsschema für die Bildung der Aurate **18**, **20** bis **22**

Die Bildung der Goldverbindungen mit Substituenten, die Fragmente des Hypersilylrestes enthalten, lässt darauf schließen, dass in Gegenwart von Au(I) und elektrophilen Reagenzien die peripheren Si-Si-Bindungen der Silylanionen angegriffen werden. Ob das im Sinne einer goldkatalysierten inter- oder intramolekularen Si-Si-Bindungsmetathese geschieht, kann zur Zeit nicht abschließend entschieden werden. Allerdings zeigen Experimente von *Völp*, das

bei der Umsetzung von **14** mit anderen Elektrophilen als Trimethylchlorsilan wie beispielsweise Benzylchlorid oder *tert*-Butylbromid, Silylaurate mit ähnlichen ¹H- und ²⁹Si-NMR-Resonanzen entstehen.^[82] Überraschenderweise findet man auch dort größere Mengen an Hexamethyldisilan und Tetrakis(trimethylsilyl)silan.

Das lässt den Schluss zu, dass Teile des in meinen Umsetzungen gefundenen Tetrakis(trimethylsilyl)silans nicht ausschließlich durch nukleophilen Angriff von Trimethylchlorsilan auf Hypersilylanionen, sondern ebenfalls durch Si-Si-Bindungsmetathese gebildet wurden. Hiermit könnte beispielsweise auch die Herkunft der (Me₃Si)₂Si-Dianionen erklärt werden.

Abschließend sollte noch betont werden, dass analoge Prozesse und Nebenprodukte bei entsprechenden Umsetzungen der homologen Hypersilylcuprate oder -argentate niemals beobachtet wurden. Offensichtlich ist die spezielle elektronische Situation am Gold, die durch relativistische Kontraktion der 6s- und 6p-Orbitale und Expansion der 5d-Orbitale entsteht, entscheidend für die hier beobachteten Reaktionen.

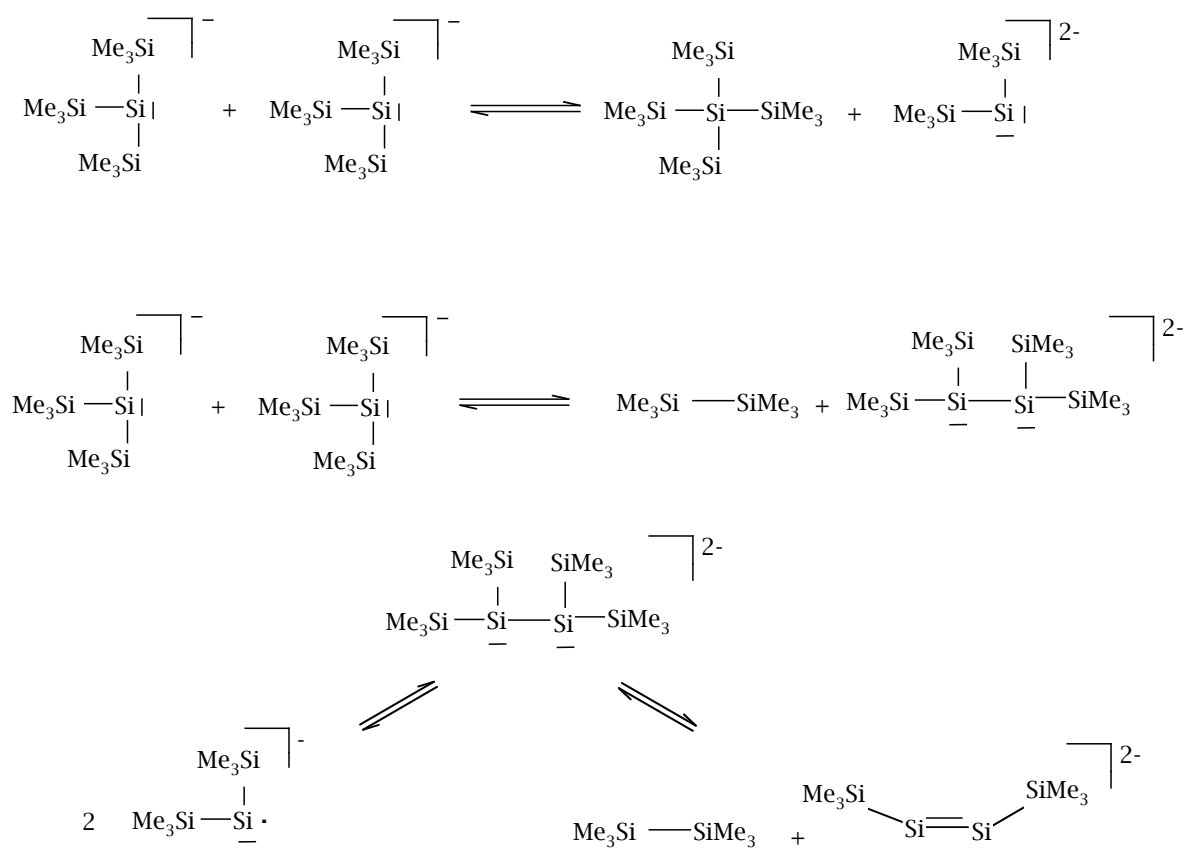


Abbildung 48 Mögliche Si-Si-Bindungsmetathesen die zur Bildung der konstituierenden Anionen der Aurate **19** bis **22** führt

C. Experimenteller Teil

C.1 Allgemeines

Alle Experimente wurden in Schlenkgefäßen in einer trockenen Argonatmosphäre mit Argon der Spezifikation 4.8 in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert. Zur Probenpräparation für spektroskopische Messungen wurde alternativ eine Glovebox mit Stickstoff als Inertgas verwendet.

C.1.1 Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden nach der Fourier-Transformationsmethode mit dem Spektrometer DRX 400 der Firma Biospin durchgeführt. Es wurden folgende Frequenzen verwendet:

^1H : 400,13 MHz

^{13}C : 100,62 MHz

^{29}Si : 79,49 MHz

Ein positives Vorzeichen steht für eine Tieffeldverschiebung. Die gemessenen chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf Signale des Hexadeuterobenzols, C_6D_6 , referenziert (^1H : $\delta = 7,15$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128,02$ ppm; bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm). Die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0,0$ ppm) als übliche Standardsubstanz. Protonenkoppelte Messungen werden mit $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet. Zur eindeutigen Zuordnung wurden auch mehrdimensionale Techniken wie die HMQC- oder HSQC-NMR-Spektroskopie verwendet.

Zur Beschreibung der Multiplizität der Resonanzsignale werden folgende Abkürzungen benutzt:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br= breite Signale

Die Kopplungskonstanten $^n\text{J}_{x-y}$ werden in Hz angegeben.

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer vom Typ 1760x der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Proben wurden als

Parafinölverreibung²⁵ von Feststoffen zwischen CsI-Platten vermessen. Die infolge der Schwingungen des Parafinöls überlagerte Banden werden nicht angegeben (3000 - 2600 cm⁻¹ und 1500 - 1300 cm⁻¹). Die Intensitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breite Bande

C.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristalle wurden in Parafinöl²⁵ für IR-Spektroskopie bei Raumtemperatur präpariert. Die empfindlichen Proben wurden mithilfe der Tieftemperatureinheit X-Temp 2 bei -10 °C bis -40 °C unter Verwendung von Perfluoropolyalkylether der Viskosität 7cStokes²⁶ für die Messung vorbereitet.

Die Messung erfolgte mit einem Bruker SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer, der mit einem CCD Detektor vom Typ Bruker SMARTCCD 1k bzw. Bruker APEX II und Niedertemperatureinheit. Als Messstrahlung diente MoK α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ nm).

Die Kristallstrukturen wurden nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur mit direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F_o^2 mit dem SHELXTL-Programmpaket^[83] gelöst. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULAPS durchgeführt. Die Gütefaktoren berechnen sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o - F_c\|}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

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

$$N_p : \text{Anzahl der Parameter}$$

Es werden jeweils die R1- und wR2-Werte für alle Reflexe und für Reflexe, bei denen $F_o > 2\sigma(F_o)$ gilt, angegeben. Die Schweratome werden anisotrop und die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Die verwendeten anisotropen

²⁵ Das Parafinöl stammt von der Firma Fluka

²⁶ Der Perfluoropolyalkylether stammt von der Firma ABCR

C. Experimenteller Teil

Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-2\delta(U_{11} \cdot h^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*))$. Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

C.2 Synthesen und spektroskopische Daten

C.2.1 Silbersilanide

C.2.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silbersilanide

Zu einer Lösung des basenfreien Kaliumsilanids, $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ (1: $\text{R} = \text{Et}$; 2: $\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{-Bu}$), in 20 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei -45 °C ein Äquivalent Silberchlorid hinzu. Nach 40 Minuten färbt sich die hellbraune Lösung rost- bis dunkelbraun, das Lösungsmittel wird bei -13 °C entfernt. Zurück bleiben ein farbloser Feststoff (Kaliumchlorid) und ein brauner leicht öliges Rückstand. Dieser wird bei -30 °C in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt, dabei wird das Produkt von flüchtigen Silanen befreit. Mittels einer Kristallisation bei -45 °C , in wenigen mL *n*-Pentan, erhält man hellbraune Kristalle.

C.2.1.2 Silber-bis(trimethylsilyl)ethylsilanid (1)

Synthesevorschrift: C.2.1.1



Ausbeute: 1,25 g (4,01 mmol, 89 %)

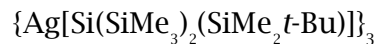
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 0,49\text{ ppm}$ (s, 72 H, SiCH_3), $1,15\text{ ppm}$ (q, 8 H, CH_2CH_3), $1,28\text{ ppm}$ (t, 12 H, CH_2CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = 4,5\text{ ppm}$ (CH_2CH_3), $5,6\text{ ppm}$ (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 43,04\text{ Hz}$), $16,5\text{ ppm}$ (CH_2CH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,61\text{ Hz}$)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 °C): $\delta = -4,7\text{ ppm}$ (SiCH_2), $-81,6\text{ ppm}$ (SiSi_2)

C.2.1.3 Silber-bis(trimethylsilyl) (tert.-butyldimethylsilyl)silanid (2)

Synthesevorschrift: C.2.1.1



Ausbeute: 2,34 g (5,87 mmol, 89 %)

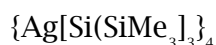
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,40$ ppm (s, 18 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2t\text{-Bu}$),
0,54 ppm (s, 54 H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,13 ppm (s, 27 H, $\text{Si}(\text{C}\text{H}_3)_2\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 2,4$ ppm ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2t\text{-Bu}$), 8,3 ppm
($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18,5 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 39,61$ Hz), 29,3 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 10,2$ ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_2t\text{-Bu}$), -2,2 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$),
-160,5 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iSi}_3$)

C.2.1.4 Hypersilylsilber (3)

Zu einer Lösung von Kalium-trihypersilyldiargentat^[41] (3,88 g, 3,89 mmol) in 15 mL Diethylether wird Trimethylchlorsilan (0,99 mL, 7,78 mmol) hinzugefügt. Nach einer Woche bei Raumtemperatur wird das überschüssige Trimethylchlorsilan im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Niederschlag wird in 25 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Der hellbraune Niederschlag wird in 10 mL *n*-Pentan gelöst und die Lösung vom Feststoff, nach einem Tag bei -45 °C, abgehoben. Mittels einer Kristallisation bei -45 °C, erhält man aus der abgehobenen Lösung für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle.



Ausbeute: 48 % spektroskopisch bestimmt

¹H-NMR (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,55$ ppm (s, 108H, SiCH₃, ¹J_{C-H} = 119,92 Hz)

¹³C-NMR{¹H} (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,6$ ppm (s, SiCH₃, ¹J_{Si-C} = 42,55 Hz)

²⁹Si-NMR{¹H} (79,49 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = -3,2$ ppm (SiMe₃), -143,1 ppm (SiSi₃)

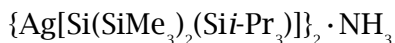
C.2.2 Ammoniakaddukte der dimeren Kupfer- und Silbersilanide

C.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ammoniakaddukte der dimeren Kupfer- und Silbersilanide

Zu einer Lösung basenfreien Kaliumsilanids, $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ (**4**, **5**: R = *Si*-Pr₃; **6**: R = SiMe₂-*t*-Bu), in 20 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei -45 °C ein Äquivalent Kupferiodid bzw. Silberchlorid hinzu. Nach 30 bzw. 40 Minuten färbt sich die hellbraune Lösung rost- bis dunkelbraun und das Lösungsmittel wird bei -13 °C entfernt. Es bleiben ein farbloser (Kaliumiodid, -chlorid) und ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird bei -30 °C in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumhalogenid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Mittels einer Kristallisation bei -45 °C, in wenigen mL *n*-Pentan, erhält man hellbraune Kristalle.

C.2.2.2 Ammoniakaddukt des dimerem Silber-bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silanids (4)

Synthesevorschrift: C.2.2.1



Ausbeute: 2,07 g (2,31 mmol, 89 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,54$ ppm (s, 36 H, SiCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 119,29$ Hz), 1,31 ppm (6H, SiCHCH_3), 1,32 ppm (s, 36H, SiCHCH_3)

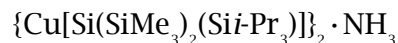
$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,5$ ppm (SiCH_3), 15,5 ppm (SiCHCH_3), 21,4 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 44,99$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 18,4$ ppm ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 45,79$ Hz), -6,4 ppm (SiMe_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 43,65$ Hz), -147,2 ppm (SiSi_3)

IR (CsI-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Parafinöl): $\nu = 3386$ (m, $\nu_{\text{as}} \text{NH}_3$), 3303 (m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}_3$), 3176 (sh, $2\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1592 (s, $\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1241 (vs, $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1151 (s), 1066 (m), 1014 (vw), 1007 (vw), 993(m), 918 (w), 880 (w), 832 (vs, ρCH_3), 677 (m, $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$), 647 (m), 626 (s, $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$)

C.2.2.3 Ammoniakaddukt des dimeren Kupfer- bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silanids (5)

Synthesevorschrift: C.2.2.1



Ausbeute: 1,59 g (1,97 mmol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,51$ ppm (s, 36 H, SiCH_3), 1,31 ppm (s, 42 H, SiCHCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,2$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 43,07$ Hz), 15,5 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,99$ Hz), 21,5 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 43,68$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 19,1$ ppm ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$), -9,1 ppm (SiMe_3), -150,8 ppm (SiSi_3)

IR (CsI-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Parafinöl): $\nu = 3375$ (w, $\nu_{\text{as}} \text{NH}_3$), 3286 (m, $\nu_{\text{s}} \text{NH}_3$), 3164 (sh, $2\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1580 (w, $\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1243 (s, $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1197 (w), 1154 (vw), 1068 (m), 1014 (vw), 1007 (vw), 993(m), 918 (w), 880 (w), 834 (vs, ρCH_3), 678 (m, $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$), 647 (m), 626 (s, $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$)

C.2.2.4 Ammoniakaddukt des dimeren Kupfer-bis(trimethylsilyl)(tert.-butyldimethylsilyl)silanids (6)

Synthesevorschrift: C.2.2.1



Ausbeute: 1,96 g (2,70 mmol, 75 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,41$ ppm (s, 12 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2t\text{-Bu}$),
0,53 ppm (s, 36 H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,20 ppm (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 1,0$ ppm ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2t\text{-Bu}$), 6,4 ppm
($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 43,04$ Hz), 18,4 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 29,0 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 8,9$ ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_2t\text{-Bu}$), -7,9 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$),
-148,9 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iSi}_3$)

IR (CsI-Platten; FT, 600-4000 cm^{-1} , Parafinöl): $\nu = 3357$ (m, $\nu_{\text{as}} \text{NH}_3$), 3280 (m,
 $\nu_{\text{s}} \text{NH}_3$), 3172 (vw, $2\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1604 (m, $\delta_{\text{as}} \text{NH}_3$), 1243 (vs, $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1209 (m), 1005 (m),
936(w), 834 (vs, ρCH_3), 750 (w, ρCH_3), 679 (m, $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$), 656 (w), 623 (m, $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$)

C.2.3 Kalium-disilylcuprate, -argentate und aurate

C.2.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kaliumdisilylcuprate und -argentate

Zu einer Lösung von zwei Äquivalenten basenfreien Kaliumsilanids, $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3, \text{SiMe}_2t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Et}$), in 20 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ein Äquivalent Kupferiodid, Silberchlorid hinzu. Nach 30 bzw. 40 Minuten färbt sich die hellbraune Lösung rost- bis dunkelbraun und das Lösungsmittel wird bei $-13\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es bleiben ein farbloser (Kaliumiodid, -chlorid) und ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumhalogenid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wird der Feststoff in wenigen mL *n*-Pentan suspendiert und die überstehende Lösung abgehoben. Übrig bleibt ein hellbrauner Feststoff.

C.2.3.2 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silyl)cuprat (7)

Synthesevorschrift: C.2.3.1



Ausbeute: 2,59 g (3,39 mmol, 90 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0,47\text{ ppm}$ (s, 36 H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $1,37\text{ ppm}$ (s, 36 H, $\text{SiCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^1J_{\text{C-H}} = 125,62\text{ Hz}$), $1,38\text{ ppm}$ (s, 6H, $\text{SiCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7,4\text{ ppm}$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 44,92\text{ Hz}$), $15,6\text{ ppm}$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 43,07\text{ Hz}$), $21,6\text{ ppm}$ ($\text{SiCH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 19,6\text{ ppm}$ ($\underline{\text{S}}i\text{-Pr}$), $-8,0\text{ ppm}$ ($\underline{\text{S}}i\text{Me}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 38,75\text{ Hz}$), $-158,8\text{ ppm}$ ($\underline{\text{S}}i\text{Si}_3$)

C.2.3.3 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silyl)argentat (8)

Synthesevorschrift: C.2.3.1



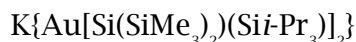
Ausbeute: 2,16 g (2,67 mmol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,45$ ppm (s, 36 H, SiCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 118,44$ Hz), 1,35 ppm (s, 36 H, SiCHCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 120,97$ Hz), 1,36 ppm (s, 6H, SiCHCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,2$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 43,07$ Hz), 15,3 ppm (SiCHCH_3), 21,2 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 41,84$ Hz)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 20,1$ ppm ($\text{Si}i\text{-Pr}$), -6,8 ppm (SiMe_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 41,32$ Hz), -150,5 ppm (SiSi_3 , $^1J_{\text{Ag-Si}} = 136,58$ Hz, $^1J_{\text{Ag-Si}} = 118,31$ Hz)

C.2.3.4 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silyl)aurat (9)



Zu einer Lösung basenfreien Kalium-bis(trimethylsilyl)(triisopropylsilyl)silanids (0,81 g, 2,17 mmol) in 15 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei -45 °C Goldiodid (0,35 g, 1,09 mmol) hinzu. Die hellbraune Lösung entfärbt sich sofort und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, es bleiben ein farbloser (Kaliumiodid) und ein dunkelbrauner Feststoff zurück. Dieser wird bei -30 °C in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumiodid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wird der Feststoff in wenigen mL *n*-Pentan suspendiert, die überstehende Lösung abgehoben. Zurück bleibt ein dunkelbrauner Feststoff.

Ausbeute: 0,82 g (0,96 mmol, 88 %)

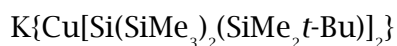
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,42$ ppm (s, 36 H, SiCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 118,47$ Hz), 1,32 ppm (s, 36 H, SiCHCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 126,91$ Hz), 1,33 ppm (s, 6H, SiCHCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,0$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 42,01$ Hz), 15,8 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,81$ Hz), 21,2 ppm (SiCHCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,25$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HSQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 22,1$ ppm ($\text{Si}i\text{-Pr}$), -4,3 ppm (SiMe_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 41,76$ Hz), -91,5 ppm (SiSi_3)

C.2.3.5 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(tert.-butyldimethylsilyl)silyl)cuprat (10)

Synthesevorschrift: C.2.3.1



Ausbeute: 1,08 g (1,58 mmol, 78 %)

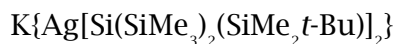
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,26$ ppm (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$), 0,38 ppm (s, 36 H, SiCH_3), 1,12 ppm (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 1,0$ ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$), 6,4 ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,61$ Hz), 19,7 ppm (SiCCH_3), 28,7 ppm (SiCCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,8$ ppm ($\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$), -7,3 ppm (SiMe_3), -158,6 ppm (SiSi_3)

C.2.3.6 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(tert.-butyldimethylsilyl)silyl)argentat (11)

Synthesevorschrift: C.2.3.1



Ausbeute: 1,77 g (2,43 mmol, 93 %)

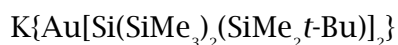
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,29$ ppm (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$, $^1J_{\text{C-H}} = 124,29$ Hz), 0,39 ppm (s, 36 H, SiCH_3), 1,14 ppm (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 1,2$ ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2t\text{-Bu}$, $^1J_{\text{Si-C}} = 41,57$ Hz), 6,6 ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 39,61$ Hz), 18,3 ppm (SiCCH_3), 28,6 ppm (SiCCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 8,5$ ppm ($\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$), -6,1 ppm (SiMe_3), -146,2 ppm (SiSi_3 , $^1J_{\text{Ag-Si}} = 136,80$ Hz, $^1J_{\text{Ag-Si}} = 118,69$ Hz)

C.2.3.7 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)(tert.-butyldimethylsilyl)silyl)aurat (12)

Zu einer Lösung basenfreien Kalium-bis(trimethylsilyl)(tert.-butyldimethylsilyl)silanids (0,87 g, 2,64 mmol) in 15 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei -45 °C Goldiodid (0,43 g, 1,32 mmol) hinzu. Die hellbraune Lösung nimmt sogleich eine trüb-schwarze Färbung ein. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, es bleiben ein farbloser Feststoff (Kaliumiodid) und ein hellbrauner Feststoff zurück. Dieser wird bei -30 °C in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumiodid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Zurück bleibt ein hellbrauner Feststoff.



Ausbeute: 1,01 g (1,24 mmol, 94 %)

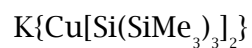
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,28$ ppm (s, 12 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2 t\text{-Bu}$, $^1J_{\text{C-H}} = 118,60$ Hz), 0,39 ppm (s, 36 H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,16 ppm (s, 18 H, $\text{Si}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2 \text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 1,4$ ppm ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2 t\text{-Bu}$, $^1J_{\text{Si-C}} = 39,81$ Hz), 6,2 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^1J_{\text{Si-C}} = 41,46$ Hz), 18,6 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$), 28,5 ppm ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HSQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 10,8$ ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_2 t\text{-Bu}$), -3,3 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iMe}_3$), -87,2 ppm ($\underline{\text{S}}\text{iSi}_3$)

C.2.3.8 Kalium-dihypersilylcuprat (13)

Synthesevorschrift: C.2.3.1



Ausbeute: 0,86 g (1,43 mmol, 97 %)

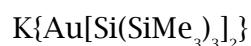
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,37$ (s, 54 H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 6,1$ ppm (SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = -7,5$ ppm (SiMe_3), $-147,5$ ppm (SiSi_3)

C.2.3.9 Kalium-dihypersilylaurat (14)

Zu einer Lösung basenfreien Kalium-hypersilanids (2,26 g, 7,89 mmol) in 20 mL flüssigem Ammoniak wird unter Rühren bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ Goldiodid (1,28 g, 3,95 mmol) hinzugegeben. Die gelbe Lösung färbt sich sofort dunkel braun. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, es bleiben ein farbloser (Kaliumiodid) und ein hellbrauner Feststoff zurück. Dieser wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumiodid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wird der Feststoff in wenigen mL *n*-Pentan suspendiert und die überstehende Lösung abgenommen. Zurück bleibt ein hellbrauner Feststoff.



Ausbeute: 2,65 g (3,62 mmol, 92 %)

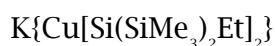
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0,39$ (s, 54 H, SiCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 118,84$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6,1$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 41,74$ Hz)

$^{29}\text{Si-NMR}\{^1\text{H}\}$ (79,49 MHz, [D6]Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -3,3$ ppm (SiMe_3), $-76,9$ ppm (SiSi_3)

C.2.3.10 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)ethylsilyl)cuprat (15)

Zu einer Lösung basenfreien Kalium-bis(trimethylsilyl)ethylsilanid (1,31 g, 5,40 mmol) in 20 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei -45 °C Kupferiodid (0,69 g, 3,60 mmol) hinzu. Nach 30 Minuten nimmt die trüb-hellbraune Lösung eine dunkelbraune Färbung ein. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bleiben ein farbloser Feststoff (Kaliumiodid) und ein dunkelbraunes Öl zurück. Dieser wird bei -30 °C in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumiodid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum weitgehend entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Dabei wird das dunkelrote Öl von flüchtigen Silanen befreit.



Ausbeute: 0,87 g (1,71 mmol, 95 %)

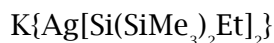
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): δ = 0,43 ppm (s, 36 H, SiCH_3), 0,79 ppm (q, 4 H, CH_2CH_3), 1,27 ppm (t, 16 H, CH_2CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): δ = 3,9 ppm (SiCH_3), 4,5 ppm (CH_2CH_3), 17,5 ppm (CH_2CH_3)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): δ = -10,2 ppm (SiCH_2), -82,1 ppm (SiSi_2)

C.2.3.11 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)ethylsilyl)argentat (16)

Zu einer Lösung basenfreien Kalium-bis(trimethylsilyl)ethylsilanid (1,16 g, 4,78 mmol) in 20 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kupferiodid (0,34 g, 2,39 mmol) hinzu. Nach 45 Minuten nimmt die trübe hellbraune Lösung eine dunkelbraune Färbung ein. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bleiben ein farbloser Feststoff (Kaliumchlorid) und ein dunkelbraunes Öl zurück. Dieser wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum weitgehend entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Dabei wird das dunkelrote Öl von flüchtigen Silanen befreit.



Ausbeute: 1,28 g (2,31 mmol, 96 %)

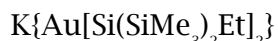
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0,45\text{ ppm}$ (s, 36 H, SiCH_3), $0,89\text{ ppm}$ (q, 4 H, CH_2CH_3), $1,30\text{ ppm}$ (t, 16 H, CH_2CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3,9\text{ ppm}$ (SiCH_3), $4,4\text{ ppm}$ (CH_2CH_3), $^1J_{\text{Si-C}} = 40,77\text{ Hz}$, $17,8\text{ ppm}$ (CH_2CH_3)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -9,0\text{ ppm}$ (SiCH_2), $-69,1\text{ ppm}$ (SiSi_2)

C.2.3.12 Kalium-di(bis(trimethylsilyl)ethylsilyl)aurat (17)

Zu einer Lösung basenfreien Kalium-bis(trimethylsilyl)ethylsilanid (1,06 g, 4,38 mmol) in 15 mL flüssigem Ammoniak gibt man unter Rühren bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kupferiodid (0,71 g, 2,19 mmol) hinzu. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und ein farbloser Feststoff (Kaliumiodid) und ein dunkelbraunes Öl bleiben zurück. Dieser wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumiodid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum weitgehend entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal in 20 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 30 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Dabei wird das dunkelrote Öl von flüchtigen Silanen befreit.



Ausbeute: 1,19 g (1,88 mmol, 86 %)

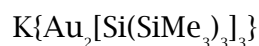
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0,48\text{ ppm}$ (s, 36 H, SiCH_3), $0,87\text{ ppm}$ (q, 4 H, CH_2CH_3), $1,34\text{ ppm}$ (t, 16 H, CH_2CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 4,1\text{ ppm}$ (SiCH_3), $6,8\text{ ppm}$ (CH_2CH_3), $17,1\text{ ppm}$ (CH_2CH_3)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -5,3\text{ ppm}$ (SiCH_2), $-10,9\text{ ppm}$ (SiSi_2)

C.2.4 Kalium-trihypersilyldiaurat (18)

Zu einer Lösung des basenfreien Kalium-dihypersilylaurat (**14**) (1,09 g, 1,49 mmol) in 20 mL Diethylether wird Trimethylchlorsilan hinzugefügt (0,76 mL, 5,98 mmol). Die Reaktionslösung wird 16 Stunden unter Lichtausschluss bei -6 °C stehen gelassen. Aus der dunkelroten Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus. Das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylchlorsilan werden im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wird in 20 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 10 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird das Produkt zweimal mit 15 mL *n*-Pentan gelöst, jeweils 20 Minuten gerührt und im dynamischen Hochvakuum getrocknet. Dabei wird das dunkelbraune Öl von flüchtigen Silanen befreit.



Spektroskopisch bestimmte Ausbeute: 15,4 %

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,43$ (s, 81 H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 6,2$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 40,10$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = -2,1$ ppm (SiMe_3), $-81,8$ ppm (SiSi_3)

C.2.5 Dikalium-tetrahypersilyltetraurat (19)

Zu einer Lösung des basenfreien Kalium-dihypersilylaurat (**14**) (0,95 g, 1,31 mmol) in 15 mL Diethylether wird Trimethylchlorsilan bei -20 °C hinzugefügt (0,17 mL, 1,31 mmol) und auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die Reaktionslösung wird 7 Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die dunkelrote Reaktionslösung färbt sich grün und ein farbloser Niederschlag (KCl) fällt aus. Das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylchlorsilan werden im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wird in 25 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Fraktionierende Kristallisation in Toluol und *n*-Pentan bei -45 °C ergeben dunkelrote Kristalle.



Spektroskopisch bestimmte Ausbeute: 12,5 %

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,40$ (s, 104 H, SiCH_3 , $^1J_{\text{C-H}} = 118,84$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 5,8$ ppm (SiCH_3 , $^1J_{\text{Si-C}} = 38,84$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = -4,9$ ppm ($\underline{\text{SiMe}}_3$), $-84,6$ ppm ($\underline{\text{SiSi}}_3$)

C.2.6 Dikalium-di(bis(trimethylsilyl)bis(hypersilyl))tetraaurat (20)

Zu einer Lösung des basenfreien Kalium-dihypersilylaurat (**14**) (1,13 g, 1,54 mmol) in 10 mL Diethylether wird Trimethylchlorsilan bei -20 °C hinzugefügt (0,62 mL, 4,87 mmol) und auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die Reaktionslösung wird 18 Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur rühren gelassen. Aus der dunkelroten Reaktionslösung fällt ein farbloser Niederschlag (KCl) fällt aus. Das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylchlorsilan werden im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wird in 25 mL Toluol aufgenommen und das Kaliumchlorid mittels einer G4-Schutzgasfritte entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 20 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird das Toluol im dynamischen Hochvakuum entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird der dunkle Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert, 20 Minuten rühren gelassen und im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Vorgang wird insgesamt zweimal durchgeführt. Fraktionierende Kristallisation in Diethylether bei -45 °C ergeben gelbe Kristalle.



Spektroskopisch bestimmte Ausbeute: 9,1 %

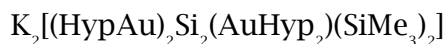
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 0,38$ ppm (s, 36 H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$), 0,56 ppm (s, 54 H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100,62 MHz, [D6]Benzol, 25 °C): $\delta = 7,1$ ppm ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$), $^1J_{\text{Si-C}} = 40,59$ Hz), 7,8 ppm ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), $^1J_{\text{Si-C}} = 44,99$ Hz)

$^1\text{H-}^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ ([D6]Benzol, 25 °C): $\delta = -1,2$ ppm ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) -65,8 ppm ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), -133,8 ppm ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$)

C.2.7 Disilenkomplex von Hypersilylgold (21)

Bei der Reaktion zur Darstellung von **19** nach C.2.5 werden mittels fraktionierender Kristallisation in Toluol und *n*-Pentan bei -45 °C dunkelblaue Kristalle erhalten.

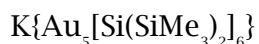


Ausbeute: -

NMR-Spektroskopie: -

C.2.8 Dikalium-hexa(bis(trimethylsilyl)silyl)pentaaurat (22)

Zu einer Lösung des basenfreien KAuHyp_2 (**14**) (1,09 g, 1,49 mmol) in 15 mL Acetonitril wird Trimethylchlorsilan bei -30 °C hinzugefügt (0,19 mL, 1,49 mmol) und langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die dunkelbraune trübe Reaktionslösung färbt sich innerhalb eines Tages dunkelgrün und ein brauner Feststoff fällt aus. Das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylchlorsilan werden im dynamischen Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wird in 20 mL Acetonitril aufgenommen und vom Feststoff mittels einer G4-Schutzgasfritte getrennt. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 10 mL Acetonitril gewaschen. Zur Kristallisation wird das Lösungsmittel entfernt, in *n*-Pentan gelöst und vom Unlöslichen durch abheben der Lösung getrennt (0,79 g). Bei -45 °C wird Verbindung **22** in Form dunkler Kristalle erhalten.



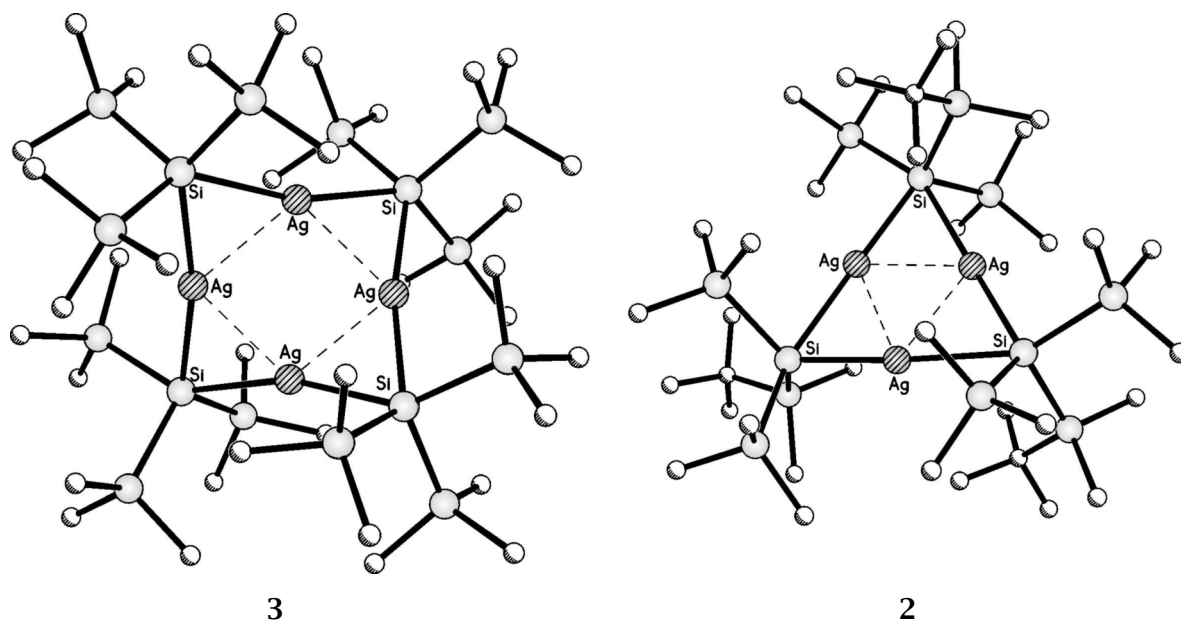
Ausbeute: -

NMR-Spektroskopie: -

D. Zusammenfassung und Ausblick

Flüssiger Ammoniak eignet sich hervorragend als Reaktionsmedium um Kupfer-, Silber- und Goldsilyle in hohen Ausbeuten darzustellen. Als Ausgangsverbindung wurden verschiedene Kaliumsilanide verwendet: $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si-Pr}_3)$, $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$, $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$. Diese lösen sich bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ gut in flüssigen Ammoniak ohne protolysiert zu werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der leicht zugänglichen Münzmetallhalogenide an Stelle der Alkoholate oder Amide. Die Abtrennung der in nur geringen Mengen gebildeten Nebenprodukte erwies sich als problemlos.

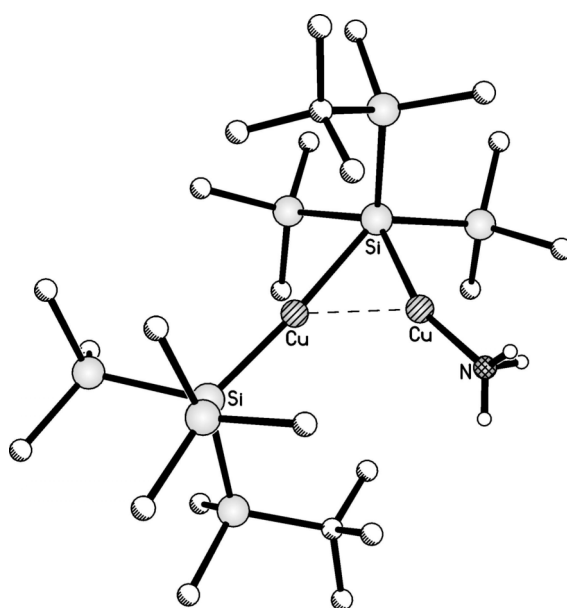
Die neutralen cyclischen Silbersilylverbindungen $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$ (1) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_3$ (2) lassen sich in einer Metathesereaktion in flüssigem Ammoniak, ausgehend von den entsprechenden Kaliumsilaniden und Silberchlorid im Verhältnis 1:1, in hohen Ausbeuten darstellen. Nicht so das neutrale $(\text{AgHyp})_4$ (3), dass am besten durch Umsetzung von KAg_2Hyp_3 mit Me_3SiCl im 2,5-fachen Überschuss in Diethylether nach einer Woche bei Raumtemperatur erhalten wird.



Die Verbindungen 1 und 3 liegen als Tetramere mit einem planaren Ag_4 -Ring vor, während 2 als Trimer einen ebenfalls planaren Ag_3Si_3 -Ring besitzt. Der kleinere Oligomerisationsgrad von 2 ist auf den größeren sterischen Anspruch der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Gruppe zurückzuführen.

D. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ mit Kupferiodid wird in flüssigem Ammoniak kein neutrales cyclisches Kupfersilyl, sondern erstaunlicherweise das offenkettige Ammoniakat des dimeren Kupfersilyls $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**6**) gebildet. Das sterisch anspruchsvolle Kaliumsilanid $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ reagiert mit Kupferiodid und Silberchlorid ebenfalls zu Ammoniakaten, nämlich den Verbindungen $\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**5**) und $\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$ (**4**). Diese besitzen ein A-förmiges Grundgerüst mit zwei unterschiedlich terminalen Liganden: Ein nach Pearson als sehr weich einzuordnendes Silylanion und das deutlich härtere Ammoniakmolekül.



6

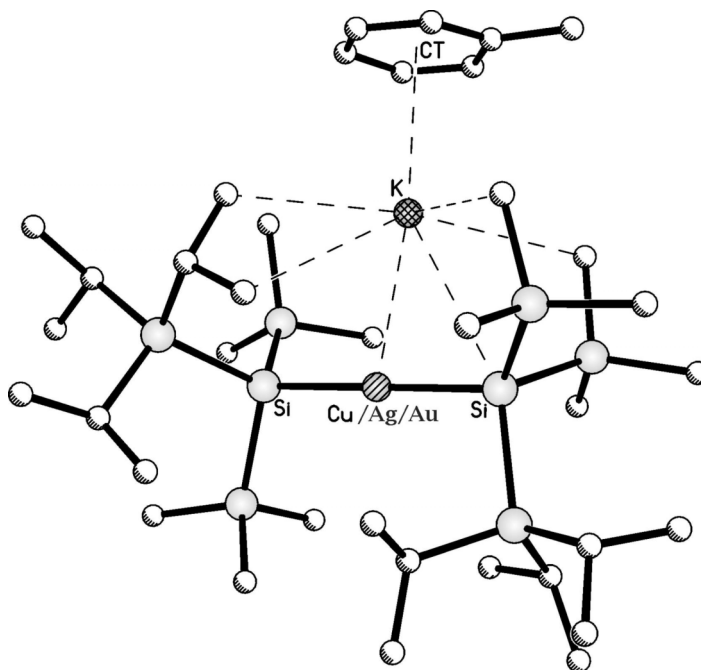
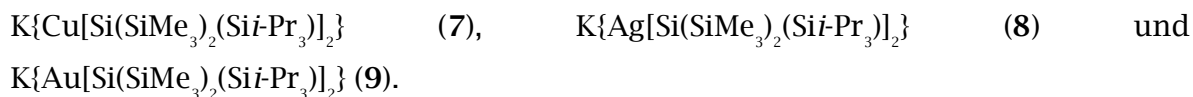
Bemerkenswert erscheint die Stabilität der neutralen Verbindungen **1** bis **6** gegenüber thermischen Zersetzungsreaktionen oder Luftsauerstoff.

Von den neutralen Kupfer- bzw. Silbersilylen leiten sich die entsprechenden einkernigen Homocuprate und -argentate ab. Diese können in hohen Ausbeuten durch Änderung der eingesetzten Äquivalente des basenfreien Kaliumsilanids und Kupferiodid bzw. Silberchlorid von 1:1 zu 2:1 in flüssigem Ammoniak dargestellt werden.

Bei Verwendung von Goldiodid werden erstmalig phosphanfreie Silylkomplexe des Golds, die Bissilylaurate $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiR}_3)_2]\}_2$ synthetisiert und charakterisiert.

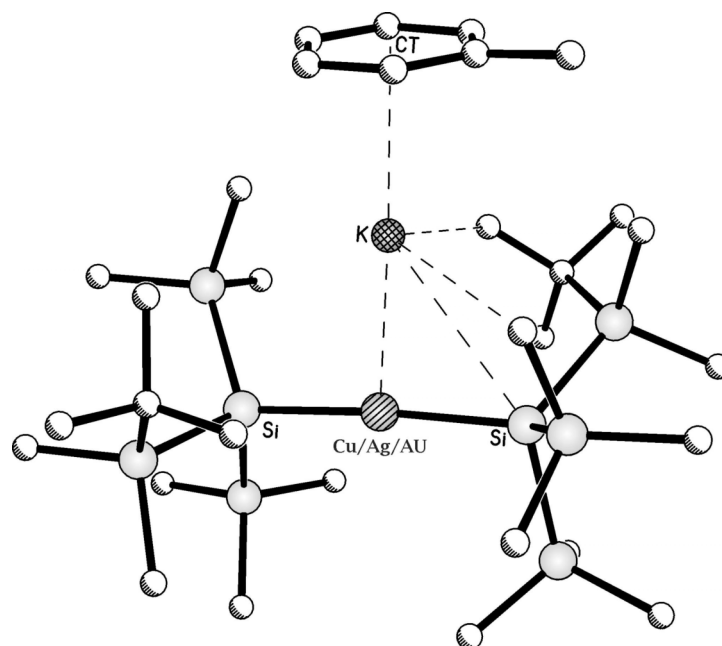
D. Zusammenfassung und Ausblick

Während die Reaktion mit den Münzmetallhalogeniden Kupferiodid und Silberchlorid erst nach max. 45 Minuten abgeschlossen ist, findet mit Goldiodid eine sehr schnelle Reaktion statt. Das sterisch anspruchsvollste der eingesetzten Kaliumsilanide ist $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$. Es liefert folgende homologe Reihe:



7 bis 9

In den Verbindungen 7 bis 9 wird das zentrale Münzmetall(I)-kation annähernd linear von zwei $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)$ -Anionen koordiniert. Die zunächst überraschende Tatsache, dass die Au-Si-Bindungslänge zwischen der entsprechenden Cu-Si- und Ag-Si-Bindungslänge liegt, findet Parallelen bei den von *Floriani et al.* dargestellten Mesitylverbindungen^[17] und ist Folge von der Lanthanoidenkontraktion und eines skalaren relativistischen Effekts: der Kontraktion der 6s-Orbitale. Mit dem weniger voluminösen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})$ -Liganden sind die entsprechenden Cuprate, Argentate und Aurate in ähnlich hohen Ausbeuten zugänglich.

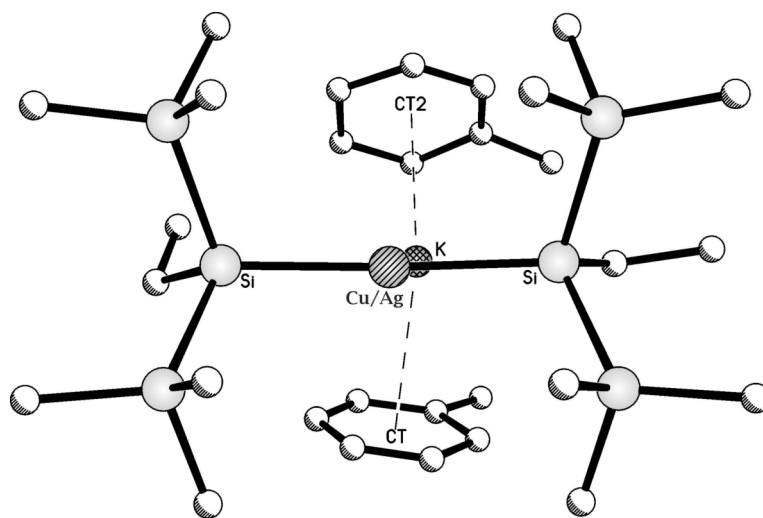


10 bis 12

Die Verbindungen $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**10**), $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**11**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2]\}$ (**12**) unterscheiden sich in ihren Molekülstrukturen und den Strukturparameter, bis auf den Austausch der $\text{Si}i\text{-Pr}_3$ -Gruppe gegen die $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ -Gruppe, wenig von den Verbindungen **7 bis 9**.

Der Hypersilylligand eignet sich ebenso hervorragend um das schon bekannte $\text{K}[\text{CuHyp}_2]$ (**13**) auf diesem Wege darzustellen. Die aufwendige Darstellung des Kupfer-tert.-butanolates und die weitere Reaktion zum heteroleptischen $[\text{K}(\text{Toluol})][t\text{-BuOCuHyp}]$, sowie die Substitution des tert.-Butoxy liganden mit dem Hypersilylliganden entfallen. Auch das Goldhomologe $\text{K}[\text{AuHyp}_2]$ (**14**) wird mit einer Ausbeute von 92 % erhalten und ähnelt den Auraten **9** und **12**.

Unerwartet läuft die Synthese von $\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**15**), dieses kann nicht wie $\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**16**) und $\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (**17**) durch Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ mit einem Äquivalent Münzmetallhalogenid erhalten werden. Um gute Ausbeuten zu erzielen muss das Verhältnis von 2:1 auf 3:2 verändert werden. Die Kristallstrukturanalyse von **15** und **16** ergab, dass das Kaliumkation eine Koordination mit zwei Toluolmolekülen eingeht, ermöglicht durch den geringen sterischen Anspruch der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}$ -Gruppe. Die Toluolmoleküle liegen jeweils ober- und unterhalb der von K-Si-M-Si ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$) aufgespannten Ebene.



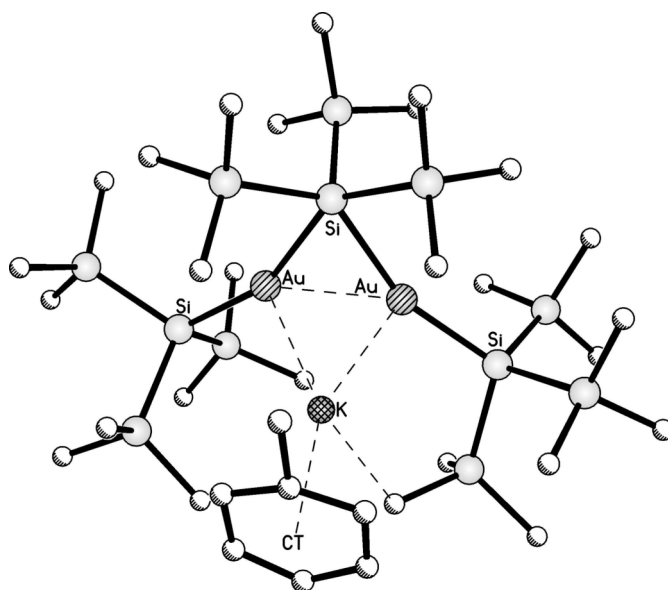
15 und 16

Insgesamt ist die Auswirkung des Silylliganden auf die Strukturparameter gering, während die Unterschiede in Atomradius und elektronischen Eigenschaften des Münzmetallkations sich stärker auswirken. Oft ändert sich nur die Konformation des Gerüsts, und die Stellung der verschiedenen Substituenten passt sich den Gegebenheiten an.

Jüngst konnte von mir^[41] gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von KHyp und Silberchlorid in flüssigem Ammoniak im Verhältnis 2:3 das Diargentat KAg_2Hyp_3 gebildet wird. Bei der entsprechenden Umsetzung der hier verwendeten Kaliumsilanide mit Kupferiodid bzw. Silberchlorid werden jedoch nicht die erwarteten Dimetallate erhalten, sondern Mischungen aus den Monometallaten und den neutralen oligomeren Verbindungen. Besonders auffällig ist die Umsetzung mit Goldiodid; hier bildet sich unabhängig vom stöchiometrischen Verhältniss der Edukte ausschließlich das Monoaurat.

Die Darstellung des Diaurates $\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) erfolgt durch Reaktion von $\text{K}[\text{AuHyp}_2]$ (**14**) mit vier Äquivalenten Trimethylchlorsilan in Diethylether. Nach 16 Stunden bei 6 °C wird das gewünschte Produkt rein und in guten Ausbeute erhalten.

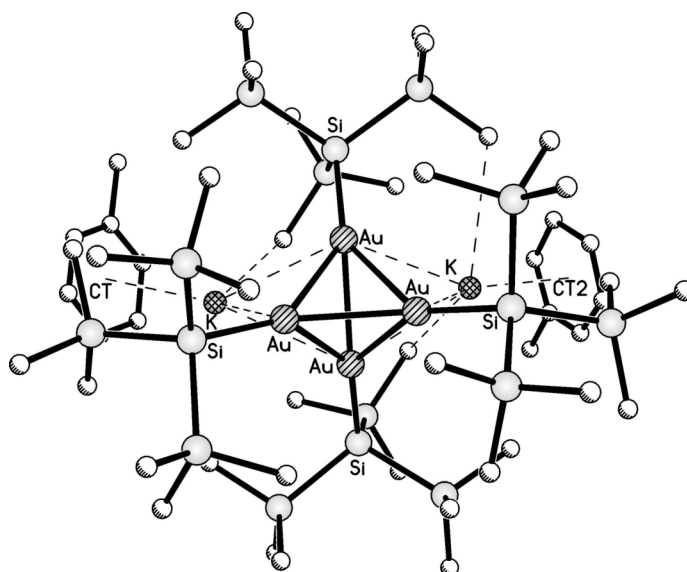
Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass **18** als Kontaktionenpaar vorliegt. Es besitzt ähnlich wie das $\text{K}[\text{Ag}_2\text{Hyp}_3]$ ein A-förmiges Grundgerüst mit einer verbrückenden und zwei endständigen Hypersilylgruppen. An das Kation ist ein Toluolmolekül koordiniert.



18

Eine Umsetzung von $\text{K}[\text{AuHyp}_2]$ (**14**) mit Trimethylchlorsilan im Verhältnis 1:1 ergibt nach einer Woche bei Raumtemperatur nicht das erwartete neutrale Hypersilylgold, sondern neben großen Mengen an Tetrakis(trimethylsilyl)silan geringe Mengen des kristallinen dunkelroten $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$ (**19**). Von besonderer Bedeutung ist die formale Reduktion am Gold, d.h. die Oxidationsstufe ändert sich von +1 zu +0,5.

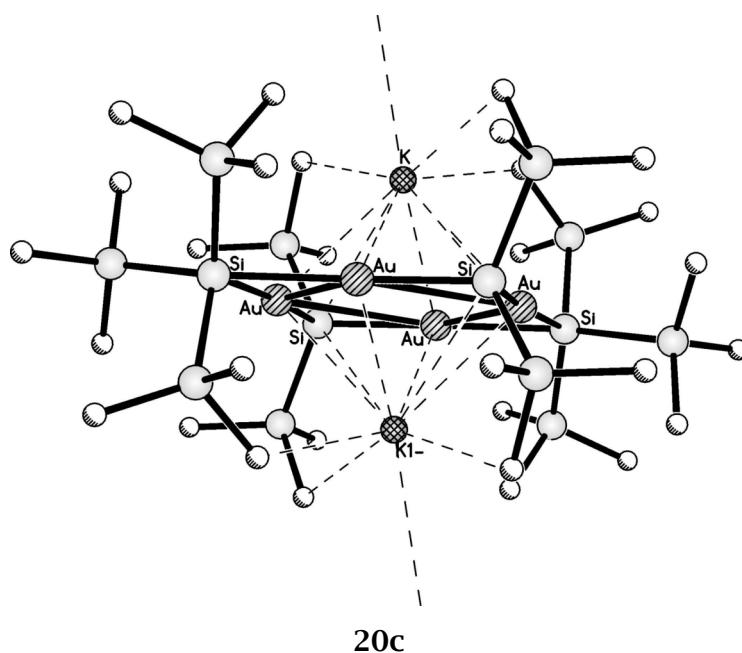
Das subvalente Aurat **19** enthält ein fast unverzerrtes Au_4 -Tetraederskelett mit vier terminalen Hypersilylliganden. Diese schirmen den Au-Tetraeder und die über zwei Tetraederflächen sitzenden Kaliumionen ab und erklären so die erstaunliche Stabilität der Verbindung gegen Oxidation und Hydrolyse.



19

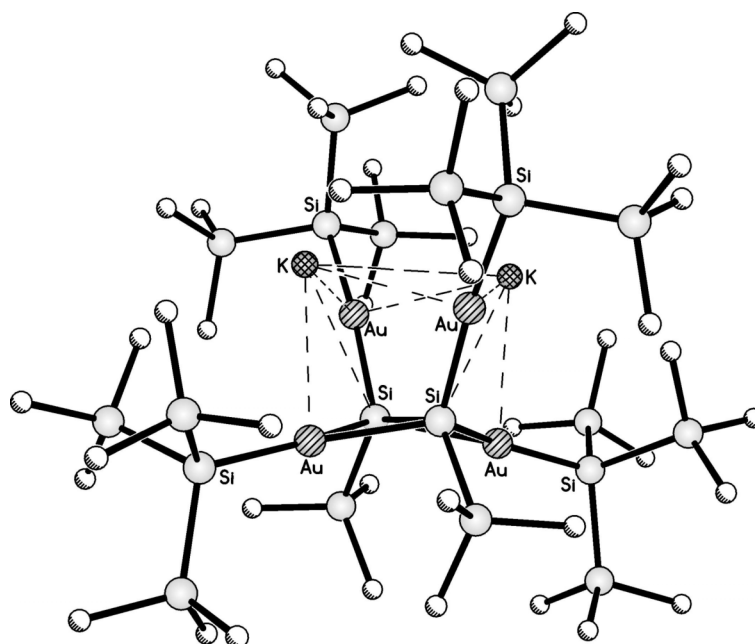
D. Zusammenfassung und Ausblick

Überraschenderweise werden weitere Reaktionsprodukte erhalten, wenn die Reaktionslösung zur Darstellung von $\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$ (**18**) statt 16 Stunden bei 6 °C, 18 Stunden bei Raumtemperatur röhrengelassen wird. NMR-spektroskopisch können neben verschiedenen Silanen, die Aurate **18** und **19** nachgewiesen werden. Zusätzlich kann das gelbe $[\text{K}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (**20a**) identifiziert werden. Die Entstehung von **20** zeigt, dass eine Silizium-Silizium-Bindungsspaltung bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Verbindung **20** besitzt ein nahezu ebenen Au_4Si_4 -Ring mit zwei unterschiedlichen verbrückenden Liganden, monoanionischen Hypersilyl- und dianionischen $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden. Im solvensfreien Derivat **20c** entsteht über intermolekulare $\text{K}-\text{CH}_3$ -Wechselwirkungen ein Koordinationspolymer.



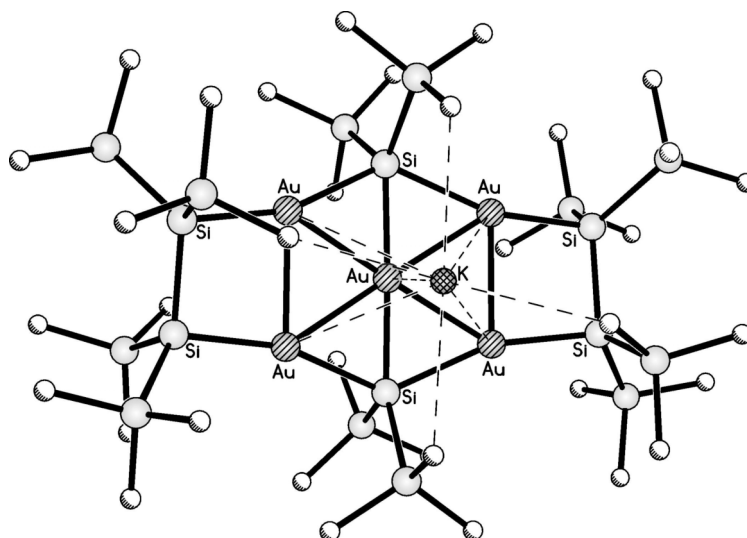
Aus einer *n*-Pentan/Toluol-Lösung der Verbindung **19** konnten über fraktionierende Kristallisation das farblose Diaurat **18**, das gelbe $[\text{K}_2(\text{Toluol})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (**20b**) und wenige Kristalle des dunkelblauen $\text{K}_2[(\text{HypAu})_2\text{Si}_2(\text{AuHyp})_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (**21**) gewonnen und kristallographisch identifiziert werden.

Die Bildung von **21** ist auf eine Si-Si-Bindungsspaltung unter Ausbildung einer Si=Si-Bindung zurückzuführen. Zwei Moleküle des bei der Spaltung von $\text{K}[\text{AuHyp}_2]$ (**14**) mit Trimethylchlorsilan entstehenden, jedoch in Substanz nicht isolierbaren, AuHyp koordinieren in Form eines π -Komplexes an die Si=Si-Bindung.



21

Eine Änderung des Lösungsmittels von Diethylether zu Acetonitril führt bei der Umsetzung von KAuHyp_2 (14) mit Trimethylchlorsilan im Verhältnis 1:1 nach einem Tag bei Raumtemperatur zu der sehr interessanten Verbindung $\text{K}[\text{Au}_5(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2)_6]$ (22). Diese ist über eine homolytische Si-Si-Bindungsspaltung an Hypersilylanionen unter formaler Bildung von Bis(trimethylsilyl)silyl-Radikalanionen, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]^\cdot$, deren dianionischen Dimeren, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si-Si}(\text{SiMe}_3)_2]^{2-}$ sowie Hexamethyldisilan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2$, erklärbar.



22

D. Zusammenfassung und Ausblick

Auffällig sind die kurzen Au-Au-Kontakte in den isolierten Goldsilylverbindungen. Diese liegen zwischen 269,9 und 282,6 pm und sind deutlich kürzer als die Summe der Atomradien. Als Ursache sind neben relativ starken Van-der-Waals-Wechselwirkungen („Aurophilie“) auch gewisse kovalente Au-Au-Beiträge im Rahmen von Au_n - und Au_nSi_m -Mehrzentrenbindungen anzuführen. Auch sterische Ursachen sind nicht auszuschließen.

Die Umsetzungen von $K[AuHyp_2]$ (**14**) mit Trimethylchlorsilan führen zu einer Vielzahl neuer anionischer Goldsilylkomplexe, die weiteren Untersuchungen bedürfen. Die dargestellten Aurate, die sterisch anspruchsvollere Silylsubstituenten als den Hypersilylsubstituenten besitzen, könnten mit Trimethylchlorsilan oder anderen Elektrophilen umgesetzt werden.

Es könnten sich weitere strukturell interessante anionische Goldsilyle ergeben und den Mechanismus deren Bildung erhellen.

E. Anhang

E.1 Liste der nummerierten Verbindungen

1	$\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]\}_4$
2	$\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]\}_3$
3	$(\text{AgHyp})_4$
4	$\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$
5	$\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]\}_2 \cdot \text{NH}_3$
6	$\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]\}_2 \cdot \text{NH}_3$
7	$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$
8	$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$
9	$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}i\text{-Pr}_3)]_2\}$
10	$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]_2\}$
11	$\text{KAg}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]_2$
12	$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2 t\text{-Bu})]_2\}$
13	$\text{K}[\text{CuHyp}_2]$
14	$\text{K}[\text{AuHyp}_2]$
15	$\text{K}\{\text{Cu}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$
16	$\text{K}\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$
17	$\text{K}\{\text{Au}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$
18	$\text{K}[\text{Au}_2\text{Hyp}_3]$
19	$[\text{K}_2(\text{Toluol})_2][\text{Au}_4\text{Hyp}_4]$
20a	$[\text{K}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$
20b	$[\text{K}_2(\text{Toluol})_2]\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$
20c	$\text{K}_2\{\text{Au}_4\text{Hyp}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$
21	$\text{K}_2[(\text{HypAu})_2\text{Si}_2(\text{AuHyp}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$
21'	$\text{K}_2[\text{Si}_2(\text{AuHyp})_2(\text{SiMe}_3)_2]$
22	$\text{K}\{\text{Au}_5[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_6\}$

E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

Ar	Aryl
CPPA	4-Chlorobenzylbenzoesäure
Cp ₂ *Si	Decamethylsilocen
CT	Zentroid aus den Ringatomen des Toluolmoleküls
DME	Dimethoxymethan
dppe	Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂
dppm	Ph ₂ P(CH ₂) ₁ PPh ₂
dppp	Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂
Et	Ethyl
Hyp	Hypersilyl, Si(SiMe ₃) ₃
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
max	Maximum
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minimum
MNp	Alkalimetallnaphthalide
MW	Mittelwert
Ph	Phenyl
PMDT	N,N,N',N',N'- Pentamethyldiethylentriamin
Pytz	3, 5-Di(4-pyridyl-1, 2 ,4-triazolat)
RT	Raumtempertur
sh	Schulter
Sil	SiMe ₃
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCPA	Tetraclorobenzoylbenzoesäure
THF	Tetrahydrofuran

E.3 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

E.3.1 {Ag[Si(SiMe₃)₂Et]}₄ (1)

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Metrik in Tabelle 1, $V = 5962,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $F(000) = 2560$, $\rho_{\text{ber}} = 1,388 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,555 \text{ mm}^{-1}$, $2,27^\circ < 2\theta < 28,02^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq +17$, $-42 \leq l \leq +43$, Kristallgröße: $0,20 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1717$, 126197 gemessene Reflexe, davon 28617 symmetrieunabhängig, 945 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,940 / +0,787 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 47 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **1**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
Ag(1)	7300(1)	3744(1)	3405(1)	34(1)
Ag(2)	8967(1)	4242(1)	3744(1)	33(1)
Ag(3)	8877(1)	2533(1)	4186(1)	32(1)
Ag(4)	7139(1)	2106(1)	3891(1)	32(1)
Si(1)	7659(1)	5567(1)	3544(1)	34(1)
Si(11)	5889(2)	5740(2)	3520(1)	42(1)
C(111)	5483(5)	5433(5)	3019(2)	51(2)
C(112)	5168(5)	4934(5)	3916(2)	55(2)
C(113)	5481(5)	7064(6)	3602(2)	76(3)
Si(12)	7903(2)	6414(2)	4139(1)	39(1)
C(121)	9031(5)	6008(5)	4392(2)	54(2)
C(122)	6817(5)	6285(6)	4532(2)	67(3)
C(123)	8074(6)	7751(5)	3998(2)	85(3)
C(13)	8300(6)	6389(5)	3120(2)	55(2)
C(131)	8364(7)	6062(8)	2715(3)	136(5)
Si(2)	10597(1)	3324(1)	3932(1)	29(1)
Si(21)	11358(1)	4377(2)	3403(1)	38(1)
C(211)	11280(5)	5709(5)	3558(2)	64(2)
C(212)	12719(5)	4075(6)	3267(2)	63(3)
C(213)	10743(5)	4279(6)	2930(2)	61(2)
Si(22)	11204(1)	1724(2)	3750(1)	38(1)
C(221)	10498(5)	667(5)	4025(2)	58(2)
C(222)	12550(4)	1514(5)	3850(2)	60(2)
C(223)	11116(6)	1553(6)	3201(2)	73(3)
C(23)	11108(4)	3734(5)	4413(2)	35(2)

E. Anhang

C(231)	12240(5)	3937(6)	4384(2)	63(3)
Si(3)	7470(1)	1576(1)	4627(1)	28(1)
Si(31)	8352(1)	2177(2)	5156(1)	36(1)
C(312)	7702(5)	1888(6)	5669(2)	64(2)
C(311)	9635(4)	1547(5)	5139(2)	49(2)
C(313)	8541(5)	3555(5)	5115(2)	47(2)
Si(32)	5795(1)	2100(2)	4828(1)	36(1)
C(321)	5214(5)	1394(5)	5291(2)	51(2)
C(322)	4887(4)	1982(5)	4441(2)	50(2)
C(323)	5838(5)	3450(5)	4941(2)	54(2)
C(33)	7648(5)	164(5)	4632(2)	40(2)
C(331)	7476(5)	-410(5)	5031(2)	51(2)
Si(4)	6532(1)	2139(1)	3168(1)	30(1)
Si(41)	7422(2)	2510(2)	2526(1)	40(1)
C(411)	8786(5)	2420(6)	2571(2)	84(3)
C(412)	7126(6)	3781(6)	2339(2)	87(3)
C(413)	7137(6)	1672(6)	2117(2)	88(3)
Si(42)	6764(2)	405(2)	3271(1)	39(1)
C(421)	6404(6)	-356(5)	2848(2)	67(3)
C(422)	5925(5)	-40(5)	3729(2)	55(2)
C(423)	8118(5)	111(5)	3334(2)	65(2)
C(43)	5119(4)	2368(5)	3165(2)	39(2)
C(431)	4618(5)	1870(7)	2838(2)	96(4)

Molekül 2

Ag(5)	3830(1)	6269(1)	1263(1)	35(1)
Ag(6)	2261(1)	6320(1)	820(1)	33(1)
Ag(7)	1730(1)	8137(1)	1091(1)	32(1)
Ag(8)	3221(1)	8039(1)	1569(1)	33(1)
Si(5)	2930(1)	4640(1)	1096(1)	31(1)
Si(51)	3781(2)	3966(2)	1635(1)	46(1)
C(512)	3624(5)	4725(5)	2096(2)	65(3)
C(511)	3339(6)	2677(5)	1807(2)	77(3)
C(513)	5170(5)	3867(7)	1458(2)	93(3)
Si(52)	1235(2)	4148(2)	1263(1)	39(1)
C(521)	322(4)	4815(5)	954(2)	46(2)
C(522)	862(5)	4399(6)	1804(2)	70(3)
C(523)	1053(5)	2776(5)	1191(2)	70(3)
C(53)	3519(5)	3994(5)	625(2)	42(2)
C(531)	3635(6)	2850(6)	654(2)	81(3)
Si(6)	1468(1)	7641(1)	363(1)	28(1)
Si(61)	2247(1)	6628(2)	-157(1)	36(1)
C(611)	3608(4)	6436(5)	-108(2)	50(2)
C(612)	1634(5)	5377(5)	-135(2)	49(2)

E. Anhang

C(613)	2147(5)	7183(6)	-680(2)	68(3)
Si(62)	2033(1)	9256(2)	151(1)	37(1)
C(623)	1802(5)	10228(5)	539(2)	48(2)
C(622)	1455(5)	9749(5)	-297(2)	50(2)
C(621)	3423(5)	9181(5)	21(2)	63(2)
C(63)	32(4)	7500(5)	362(2)	36(2)
C(631)	-388(5)	7540(5)	-47(2)	54(2)
Si(7)	1549(1)	8890(1)	1814(1)	30(1)
Si(71)	-170(1)	8636(2)	1737(1)	43(1)
C(711)	-408(5)	7295(5)	1641(2)	67(3)
C(712)	-1046(5)	8986(6)	2185(2)	85(3)
C(713)	-513(5)	9442(6)	1307(2)	72(3)
Si(72)	1773(2)	8159(2)	2456(1)	49(1)
C(721)	831(6)	8522(6)	2879(2)	95(3)
C(722)	1642(8)	6778(6)	2407(3)	137(5)
C(723)	2997(7)	8409(10)	2623(3)	194(7)
C(73)	1729(5)	10286(5)	1807(2)	38(2)
C(731)	1080(6)	10871(6)	2110(2)	86(3)
Si(8)	5096(1)	7601(2)	1444(1)	36(1)
Si(81)	6150(2)	7197(3)	845(1)	39(1)
C(811)	5860(8)	5977(8)	638(3)	64(4)
C(812)	6094(7)	8147(7)	431(2)	79(4)
C(813)	7491(6)	7124(9)	958(3)	87(5)
C(83)	5684(13)	7222(14)	1932(5)	102(8)
C(831)	6485(8)	7546(9)	2062(4)	87(5)
Si(82)	5217(1)	9374(2)	1413(1)	41(1)
C(821)	6548(5)	9784(5)	1315(2)	59(2)
C(822)	4715(5)	9928(5)	1901(2)	54(2)
C(823)	4507(5)	9986(6)	1016(2)	73(3)
Si(84)	6271(11)	6774(13)	996(5)	55(6)
C(841)	5730(40)	6170(40)	574(13)	83
C(842)	7290(30)	7610(30)	753(12)	83
C(843)	6940(30)	5770(20)	1263(11)	83
C(85)	5640(20)	6980(30)	1900(6)	15(7)
C(851)	6220(19)	6226(19)	1897(8)	80(12)

E.3.2 {Ag[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₃ (2)

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Metrik in Tabelle 3, $V = 3014,3 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1248$, $\rho_{\text{ber}} = 1,314 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,226 \text{ mm}^{-1}$, $2,29^\circ < 2\theta < 28,44^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq +18$, $-26 \leq l \leq +26$, Kristallgröße: $0,86 \times 0,85 \times 0,62 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1015$, 56885 gemessene Reflexe, davon 14854 symmetrieunabhängig, 526 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $+0,4187 / +0,5194 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 48 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 2

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ag(1)	8242(1)	3996(1)	2078(1)	30(1)
Ag(2)	9511(1)	6368(1)	2772(1)	32(1)
Ag(3)	10486(1)	4993(1)	2752(1)	30(1)
Si(3)	11608(1)	7463(1)	3431(1)	25(1)
Si(2)	9331(1)	2749(1)	2052(1)	25(1)
Si(33)	12278(1)	6905(1)	4319(1)	30(1)
Si(13)	6810(1)	6133(1)	3121(1)	34(1)
Si(1)	7235(1)	5187(1)	2076(1)	28(1)
Si(12)	7730(1)	6384(1)	1360(1)	38(1)
Si(32)	13023(1)	8214(1)	2790(1)	31(1)
Si(31)	11678(1)	9192(1)	4213(1)	34(1)
Si(23)	9409(1)	2285(1)	811(1)	30(1)
Si(22)	7689(1)	1570(1)	2415(1)	40(1)
Si(21)	10726(1)	2433(1)	2632(1)	36(1)
Si(11)	5466(1)	3557(1)	1306(1)	40(1)
C(323)	12834(3)	7092(3)	1885(2)	35(1)
C(325)	12753(3)	5986(3)	1974(2)	39(1)
C(233)	8245(3)	781(3)	142(2)	37(1)
C(232)	10847(3)	2413(3)	734(2)	44(1)
C(231)	9351(4)	3449(3)	507(2)	49(1)
C(332)	13423(3)	8151(3)	5115(2)	47(1)
C(331)	11018(3)	6024(3)	4649(2)	40(1)
C(321)	14496(3)	8806(3)	3369(2)	48(1)
C(313)	13211(3)	10399(3)	4662(2)	47(1)
C(312)	10935(3)	8927(3)	4965(2)	48(1)
C(311)	11034(3)	9855(3)	3731(2)	51(1)
C(213)	10758(4)	2750(4)	3626(2)	54(1)
C(212)	12235(3)	3308(4)	2544(2)	50(1)
C(234)	8615(3)	535(4)	-582(2)	52(1)
C(132)	6817(3)	5568(4)	3902(2)	47(1)
C(131)	5381(3)	6033(4)	2873(2)	53(1)
C(121)	9251(3)	7633(4)	1701(3)	60(1)

E. Anhang

C(211)	10365(4)	861(4)	2204(2)	55(1)
C(111)	5716(4)	2614(3)	521(2)	53(1)
C(324)	11743(4)	6743(4)	1351(2)	51(1)
C(322)	12986(4)	9459(3)	2578(2)	52(1)
C(134)	7988(3)	5704(4)	4165(2)	52(1)
C(235)	8084(4)	-187(3)	433(2)	52(1)
C(333)	12934(3)	5975(4)	3956(2)	52(1)
C(236)	7104(3)	763(4)	-22(2)	54(1)
C(122)	7595(4)	5490(4)	405(2)	60(1)
C(133)	7905(4)	7740(3)	3478(2)	56(1)
C(112)	4591(3)	2606(4)	1795(2)	61(1)
C(326)	13893(4)	7638(4)	1566(2)	63(1)
C(113)	4517(3)	4029(4)	905(3)	69(1)
C(123)	6788(4)	7056(4)	1319(3)	59(1)
C(221)	7650(4)	261(4)	2562(3)	62(1)
C(135)	5916(4)	4286(5)	3676(3)	73(1)
C(222)	6276(3)	985(5)	1789(3)	78(2)
C(223)	7731(5)	2540(4)	3313(3)	85(2)
C(136)	6566(6)	6291(6)	4550(3)	95(2)

E.3.3 {Ag[Si(SiMe₃)₃]₄ (3)}

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$, Metrik in Tabelle 2, $V = 7150 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2944$, $\rho_{\text{ber}} = 1,321 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,370 \text{ mm}^{-1}$, $2,31^\circ < 2\theta < 28,49^\circ$, $-29 \leq h \leq 30$, $-18 \leq k \leq +16$, $-31 \leq l \leq +30$, Kristallgröße: $0,30 \times 0,30 \times 0,30 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1266$, 76697 gemessene Reflexe, davon 17622 symmetrieunabhängig, 699 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-1,025 / +2,969 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 49 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **3**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
Ag(1)	2506(1)	2372(1)	1197(1)	24(1)
Ag(2)	3210(1)	3734(1)	771(1)	23(1)
Ag(3)	2482(1)	5067(1)	1182(1)	24(1)
Ag(4)	1772(1)	3712(1)	1603(1)	24(1)
Si(1)	3672(1)	2114(1)	1236(1)	22(1)
Si(2)	2930(1)	5364(1)	210(1)	21(1)
Si(3)	2035(1)	5348(1)	2155(1)	23(1)
Si(4)	1340(1)	2071(1)	1156(1)	24(1)
Si(11)	3577(1)	1135(1)	2066(1)	31(1)
Si(12)	4029(1)	1104(1)	537(1)	37(1)
Si(13)	4524(1)	3055(1)	1659(1)	37(1)
Si(21)	3342(1)	4604(1)	-563(1)	26(1)
Si(22)	3496(1)	6845(1)	363(1)	30(1)
Si(23)	1955(1)	5766(1)	-290(1)	32(1)
Si(31)	1440(1)	6791(1)	1980(1)	31(1)
Si(32)	3003(1)	5833(1)	2636(1)	34(1)
Si(33)	1655(1)	4579(1)	2943(1)	30(1)
Si(42)	1032(1)	997(1)	1855(1)	33(1)
Si(41)	1472(1)	1128(1)	324(1)	30(1)
Si(43)	443(1)	2923(1)	751(1)	36(1)
C(111)	3182(2)	1861(4)	2578(2)	40(1)
C(112)	4314(3)	726(5)	2492(3)	65(2)
C(113)	3149(3)	-31(4)	1866(3)	58(2)
C(121)	3419(3)	534(5)	-5(3)	58(2)
C(122)	4513(3)	1836(5)	102(3)	57(2)
C(123)	4500(3)	64(5)	895(3)	65(2)
C(131)	4668(3)	4155(5)	1215(3)	62(2)
C(132)	4451(3)	3520(6)	2401(3)	67(2)
C(133)	5238(2)	2308(6)	1722(4)	76(3)
C(211)	3083(3)	3296(4)	-705(3)	40(1)
C(212)	4187(2)	4606(4)	-413(3)	41(1)

E. Anhang

C(213)	3131(3)	5291(4)	-1267(2)	43(2)
C(221)	3075(3)	7792(4)	718(3)	51(2)
C(222)	3641(3)	7412(4)	-341(3)	49(2)
C(223)	4259(2)	6695(5)	826(3)	45(2)
C(231)	1639(3)	4753(5)	-797(3)	50(2)
C(232)	1404(2)	5979(5)	218(3)	43(2)
C(233)	1955(3)	6916(5)	-731(3)	57(2)
C(311)	1848(3)	7744(4)	1615(3)	52(2)
C(312)	687(2)	6576(5)	1517(3)	49(2)
C(313)	1273(3)	7372(4)	2672(3)	47(2)
C(321)	3356(3)	4880(6)	3175(3)	61(2)
C(322)	3541(2)	6041(5)	2109(3)	48(2)
C(323)	2971(3)	7019(5)	3040(3)	61(2)
C(331)	816(3)	4518(5)	2806(3)	52(2)
C(332)	1953(3)	3301(4)	3088(3)	44(2)
C(333)	1853(3)	5302(4)	3638(2)	46(2)
C(411)	1835(2)	1899(4)	-191(2)	40(1)
C(412)	754(3)	657(5)	-108(3)	56(2)
C(413)	1949(3)	14(4)	515(3)	52(2)
C(421)	1668(3)	462(5)	2383(3)	52(2)
C(422)	590(3)	-67(4)	1487(3)	46(2)
C(423)	534(3)	1660(5)	2301(3)	54(2)
C(431)	237(3)	3947(5)	1221(3)	64(2)
C(432)	504(3)	3467(5)	23(3)	58(2)
C(433)	-228(2)	2064(5)	663(3)	52(2)

Molekül 2

Ag(6)	1791(3)	1262(5)	1847(3)	30(2)
Ag(7)	2508(3)	-84(5)	1435(4)	39(2)
Ag(8)	2521(5)	2617(8)	1425(4)	42(3)
Ag(5)	3204(4)	1272(6)	1009(5)	61(3)
Si(6)	2024(5)	-374(8)	2402(5)	40(2)
Si(61)	1681(6)	439(10)	3190(7)	48(2)
C(61A)	1924(18)	-270(20)	3891(6)	73
C(61B)	1971(17)	1738(14)	3308(15)	73
C(61C)	852(6)	560(30)	3073(13)	73
Si(62)	1512(6)	-1895(9)	2224(7)	48(2)
C(62A)	1360(20)	-2510(20)	2911(9)	73
C(62B)	768(11)	-1720(17)	1728(19)	73
C(62C)	1942(13)	-2802(18)	1850(20)	73
Si(63)	2987(4)	-844(11)	2903(7)	48(2)
C(63A)	3003(9)	-2060(20)	3290(20)	73
C(63B)	3529(9)	-930(50)	2388(12)	73
C(63C)	3286(14)	60(30)	3510(20)	73

E. Anhang

Si(7)	1318(4)	2844(8)	1393(5)	40(2)
Si(71)	478(6)	1932(10)	932(6)	48(2)
C(71A)	-214(6)	2700(20)	900(20)	73
C(71B)	536(14)	1540(30)	162(10)	73
C(71C)	369(16)	760(20)	1327(15)	73
Si(72)	1007(7)	3959(11)	2070(5)	48(2)
C(72A)	579(17)	3345(17)	2592(13)	73
C(72B)	1668(10)	4600(30)	2528(16)	73
C(72C)	520(19)	4960(20)	1688(9)	73
Si(73)	1446(7)	3871(11)	585(6)	48(2)
C(73A)	733(9)	4300(40)	131(16)	73
C(73B)	1880(20)	5000(20)	837(10)	73
C(73C)	1840(30)	3190(20)	39(15)	73
Si(5)	2942(5)	-355(9)	441(5)	40(2)
Si(51)	3412(6)	379(11)	-292(8)	48(2)
C(51A)	3230(20)	-350(30)	-992(9)	73
C(51B)	3167(18)	1692(16)	-460(18)	73
C(51C)	4240(7)	440(40)	-76(15)	73
Si(52)	1978(4)	-880(12)	4(8)	48(2)
C(52A)	1983(9)	-2050(20)	-420(20)	73
C(52B)	1491(10)	-1100(40)	577(12)	73
C(52C)	1591(11)	70(20)	-510(20)	73
Si(53)	3503(6)	-1852(11)	572(8)	48(2)
C(53A)	3710(20)	-2350(30)	-121(11)	73
C(53B)	4211(15)	-1680(20)	1100(20)	73
C(53C)	3067(14)	-2899(18)	850(30)	73
Si(8)	3677(6)	2908(11)	1459(7)	40(2)
Si(81)	3585(9)	3868(15)	2297(8)	48(2)
C(81A)	4344(12)	4110(50)	2739(18)	73
C(81B)	3220(30)	5100(30)	2105(12)	73
C(81C)	3120(30)	3250(30)	2785(18)	73
Si(82)	4033(10)	3935(15)	766(7)	48(2)
C(82A)	4530(30)	4950(30)	1114(13)	73
C(82B)	4480(30)	3200(20)	290(20)	73
C(82C)	3407(14)	4530(50)	250(20)	73
Si(83)	4528(9)	1957(14)	1872(9)	48(2)
C(83A)	5253(7)	2590(30)	1860(40)	73
C(83B)	4510(20)	1630(50)	2650(14)	73
C(83C)	4590(30)	770(30)	1440(20)	73

E.3.4 {Ag[Si(SiMe₃)₂(Si^{*i*}-Pr₃)]₂ · NH₃ (4)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$, Metrik in Tabelle 5, $V = 9537,1 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 3792$, $\rho_{\text{ber}} = 1,249 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,041 \text{ mm}^{-1}$, $2,31^\circ < 2\theta < 28,24^\circ$, $-25 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq +26$, $-35 \leq l \leq +35$, Kristallgröße: $0,60 \times 0,40 \times 0,20 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1112$, 63530 gemessene Reflexe, davon 23446 symmetrieunabhängig, 844 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,843 / +0,725 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 50 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
Ag(1)	2037(1)	2494(1)	2434(1)	31(1)
Ag(2)	2417(1)	3620(1)	2027(1)	45(1)
N(1)	2824(3)	4630(2)	2333(2)	80(2)
Si(1)	2132(1)	2596(1)	1447(1)	24(1)
Si(11)	1240(1)	1724(1)	1308(1)	30(1)
C(111)	1094(3)	1279(2)	655(2)	46(1)
C(112)	1476(3)	1011(2)	1815(2)	49(2)
C(113)	365(2)	2095(3)	1336(2)	53(2)
Si(12)	1603(1)	3414(1)	775(1)	30(1)
C(121)	2256(3)	4112(2)	744(2)	49(2)
C(122)	1262(3)	3060(2)	88(2)	48(2)
C(123)	811(3)	3851(2)	911(2)	58(2)
Si(13)	3286(1)	2203(1)	1412(1)	25(1)
C(131)	3359(2)	2303(2)	714(2)	32(1)
C(132)	3373(2)	1274(2)	1618(2)	31(1)
C(135)	4133(2)	2269(3)	660(2)	48(2)
C(134)	2857(3)	1802(2)	331(2)	41(1)
C(133)	3998(2)	2738(2)	1912(2)	32(1)
C(139)	3999(3)	3477(2)	1715(2)	51(2)
C(137)	3996(2)	875(2)	1498(2)	41(1)
C(136)	3423(2)	1187(2)	2212(2)	39(1)
C(138)	4780(2)	2468(3)	2081(2)	54(2)
Si(2)	2064(1)	2465(1)	3364(1)	29(1)
Si(21)	1625(1)	3551(1)	3503(1)	41(1)
C(211)	2295(3)	4261(2)	3552(2)	63(2)
C(212)	824(3)	3773(3)	2919(2)	73(2)
C(213)	1326(3)	3626(3)	4113(2)	66(2)
Si(22)	1252(1)	1709(1)	3574(1)	40(1)
C(221)	1350(3)	808(2)	3353(2)	59(2)
C(222)	1325(3)	1651(3)	4295(2)	59(2)

E. Anhang

C(223)	291(2)	1981(3)	3214(2)	54(2)
Si(23)	3286(1)	2291(1)	3892(1)	30(1)
C(231)	3415(2)	1339(2)	4055(2)	37(1)
C(232)	3868(2)	2537(2)	3449(2)	36(1)
C(233)	3523(3)	2837(3)	4516(2)	45(1)
C(236)	3834(3)	3305(2)	3334(2)	42(1)
C(238)	3127(3)	2606(3)	4903(2)	59(2)
C(234)	3335(3)	913(2)	3556(2)	48(2)
C(237)	4658(2)	2288(3)	3612(2)	51(2)
C(235)	4117(3)	1137(3)	4484(2)	56(2)
C(239)	4332(3)	2950(3)	4800(2)	68(2)

Molekül 2

Ag(3)	2561(1)	4831(1)	7495(1)	34(1)
Ag(4)	3025(1)	3745(1)	8103(1)	51(1)
N(2)	3176(1)	2714(2)	7864(1)	111(2)
Si(3)	2894(1)	4794(1)	8576(1)	26(1)
Si(31)	3470(1)	4080(1)	9318(1)	41(1)
C(311)	3725(3)	4524(3)	9982(2)	68(2)
C(312)	2894(3)	3330(2)	9370(2)	57(2)
C(313)	4347(3)	3710(3)	9271(2)	86(3)
Si(32)	3718(1)	5696(1)	8639(1)	47(1)
C(321)	3920(3)	6204(3)	9273(2)	92(3)
C(322)	3400(3)	6330(2)	8087(2)	60(2)
C(323)	4582(3)	5322(3)	8585(2)	87(3)
Si(33)	1706(1)	5088(1)	8590(1)	27(1)
C(335)	2086(3)	5573(2)	9644(2)	45(1)
C(331)	1662(2)	4995(2)	9294(2)	30(1)
C(334)	903(2)	4921(2)	9362(2)	46(2)
C(332)	1500(3)	6009(2)	8361(2)	38(1)
C(333)	1059(2)	4479(2)	8107(2)	37(1)
C(339)	1190(3)	3727(2)	8287(2)	54(2)
C(338)	249(3)	4650(3)	7971(2)	65(2)
C(336)	855(3)	6355(3)	8479(2)	60(2)
C(337)	1394(3)	6076(2)	7754(2)	54(2)
Si(4)	2291(1)	4826(1)	6526(1)	30(1)
Si(41)	1231(1)	5416(1)	6060(1)	43(1)
C(411)	1242(3)	6329(2)	6268(2)	60(2)
C(412)	1022(3)	5437(3)	5322(2)	64(2)
C(413)	432(3)	5017(3)	6209(2)	68(2)
Si(42)	3330(1)	5195(1)	6302(1)	33(1)
C(421)	4144(2)	5088(2)	6933(2)	40(1)
C(422)	3211(2)	6140(2)	6127(2)	38(1)
C(423)	3471(3)	4678(3)	5727(2)	47(1)

C(429)	4216(3)	4746(3)	5635(2)	73(2)
C(428)	2857(3)	4814(3)	5207(2)	67(2)
C(426)	3213(3)	6576(2)	6613(2)	54(2)
C(427)	3732(3)	6455(3)	5861(2)	59(2)
C(424)	4268(3)	4324(3)	7072(2)	61(2)
C(425)	4840(3)	5444(3)	6948(2)	65(2)
Si(43)	1981(1)	3678(1)	6309(1)	46(1)
C(431)	1422(3)	3369(3)	6735(2)	61(2)
C(432)	1419(4)	3513(3)	5603(2)	94(3)
C(433)	2772(3)	3088(3)	6437(2)	77(2)

E.3.5 {Cu[Si(SiMe₃)₂(Si^{*i*}-Pr₃)]₂ · NH₃ (5)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$, Metrik in Tabelle 8, $V = 4639,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1752$, $\rho_{\text{ber}} = 1,156 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,143 \text{ mm}^{-1}$, $2,49^\circ < 2\theta < 28,34^\circ$, $-17 \leq h \leq 14$, $-23 \leq k \leq +22$, $-31 \leq l \leq +33$, Kristallgröße: $0,45 \times 0,28 \times 0,20 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1670$, 55344 gemessene Reflexe, davon 11532 symmetrieunabhängig, 451 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,373 / +0,431 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 51 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 5

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	9536(1)	1031(1)	2358(1)	24(1)
Cu(2)	9043(1)	271(1)	3094(1)	30(1)
Si(1)	8512(1)	1017(1)	1461(1)	21(1)
Si(11)	9180(1)	1925(1)	867(1)	28(1)
C(111)	10922(3)	2024(2)	997(2)	44(1)
C(112)	8603(4)	2939(2)	933(2)	43(1)
C(113)	8713(4)	1662(2)	126(2)	46(1)
Si(12)	6313(1)	1139(1)	1397(1)	23(1)
C(121)	5546(3)	1585(2)	717(1)	30(1)
C(122)	5937(3)	1808(2)	1952(2)	31(1)
C(124)	5484(4)	1014(2)	249(2)	41(1)
C(123)	5605(3)	146(2)	1455(1)	28(1)
C(125)	4257(3)	1953(2)	693(2)	44(1)
C(126)	6497(4)	2607(2)	1904(2)	45(1)
C(128)	6133(4)	-263(2)	1990(2)	43(1)
C(127)	6329(4)	1539(2)	2543(2)	48(1)
C(129)	4168(4)	121(2)	1353(2)	49(1)
Si(13)	9040(1)	-182(1)	1116(1)	28(1)

E. Anhang

C(131)	8961(4)	-989(2)	1610(2)	45(1)
C(132)	8096(4)	-515(2)	446(2)	47(1)
C(133)	10707(3)	-131(2)	1019(2)	40(1)
Si(2)	10704(1)	1106(1)	3302(1)	21(1)
Si(21)	11658(1)	2123(1)	2888(1)	28(1)
C(211)	10485(4)	2790(2)	2486(2)	37(1)
C(212)	12679(4)	2709(2)	3427(2)	49(1)
C(213)	12683(3)	1768(2)	2420(2)	43(1)
Si(22)	9797(1)	1745(1)	3973(1)	28(1)
C(221)	10878(4)	1805(2)	4654(2)	40(1)
C(222)	8304(4)	1286(2)	4082(2)	41(1)
C(223)	9314(4)	2754(2)	3752(2)	48(1)
Si(23)	12285(1)	189(1)	3663(1)	24(1)
C(231)	12007(3)	-262(2)	4324(1)	31(1)
C(232)	12340(3)	-596(2)	3140(1)	29(1)
C(233)	13900(3)	664(2)	3806(2)	35(1)
C(236)	12509(4)	-272(2)	2591(2)	43(1)
C(237)	11216(4)	-1144(2)	3057(2)	38(1)
C(234)	12884(4)	-951(2)	4497(2)	50(1)
C(238)	15007(4)	143(2)	3769(2)	56(1)
C(235)	10664(4)	-493(2)	4343(2)	41(1)
C(239)	14158(4)	1111(2)	4348(2)	52(1)
N(1)	7807(3)	-480(2)	3250(1)	43(1)

E.3.6 {Cu[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂ · NH₃ (6)}

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$, Metrik in Tabelle 9, $V = 4204 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1560$, $\rho_{\text{ber}} = 1,143 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,254 \text{ mm}^{-1}$, $2,37^\circ < 2\theta < 26,00^\circ$, $-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq +22$, $-22 \leq l \leq +22$, Kristallgröße: $0,57 \times 0,19 \times 0,05 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1470$, 28950 gemessene Reflexe, davon 8166 symmetrieunabhängig, 352 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,797 / +0,709 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 52 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	1593(1)	3153(1)	3167(1)	44(1)
Si(23)	1206(1)	5283(1)	2035(1)	36(1)
Cu(2)	2410(1)	3837(1)	2407(1)	33(1)
Si(4)	726(1)	4164(1)	2500(1)	28(1)
Si(22)	-759(1)	3630(1)	1566(1)	34(1)
Si(21)	223(1)	4519(1)	3580(1)	44(1)
Si(31)	3901(1)	2298(1)	1880(1)	46(1)
Si(3)	3959(1)	3554(1)	2229(1)	36(1)
Si(32)	5408(1)	3780(1)	3365(1)	46(1)
Si(33)	4359(1)	4222(1)	1248(1)	48(1)
N	1899(4)	2290(3)	3771(3)	53(1)
C(233)	1378(5)	5164(4)	1060(3)	48(2)
C(332)	3419(5)	4015(4)	251(3)	63(2)
C(223)	-403(4)	2962(3)	883(3)	37(2)
C(226)	150(5)	2270(4)	1328(4)	59(2)
C(222)	-1515(4)	3085(4)	2081(3)	51(2)
C(225)	314(4)	3322(3)	478(3)	45(2)
C(313)	2987(5)	2147(4)	873(3)	61(2)
C(312)	3367(5)	1691(4)	2486(4)	62(2)
C(325)	4247(5)	4094(5)	4365(4)	80(3)
C(232)	2434(5)	5678(4)	2734(3)	61(2)
C(323)	5111(5)	3601(4)	4295(3)	49(2)
C(221)	-1642(4)	4370(3)	975(3)	48(2)
C(231)	134(5)	5996(4)	1875(4)	56(2)
C(331)	4301(5)	5250(4)	1374(4)	64(2)
C(311)	5185(5)	1894(4)	1902(4)	81(2)
C(224)	-1403(5)	2712(4)	238(4)	71(2)
C(324)	6108(5)	3733(4)	5011(3)	63(2)
C(211)	1231(5)	5118(4)	4264(4)	70(2)
C(322)	6600(5)	3237(5)	3404(4)	81(3)
C(212)	57(5)	3692(4)	4154(4)	64(2)

E. Anhang

C(321)	5794(6)	4786(4)	3408(4)	90(3)
C(213)	-1038(5)	5043(4)	3286(4)	62(2)
C(333)	5690(5)	3996(5)	1196(5)	97(3)
C(326)	4748(7)	2794(5)	4305(4)	89(3)

E.3.7 [K(Toluol)]₂[Cu[Si(SiMe₃)₂(Si^{*i*}-Pr)₂]₂] (7)

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $Pna2_1$, Metrik in Tabelle 14, $V = 5247,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1872$, $\rho_{\text{ber}} = 1,086 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,700 \text{ mm}^{-1}$, $2,31^\circ < 2\theta < 28,05^\circ$, $-25 \leq h \leq 28$, $-14 \leq k \leq +13$, $-30 \leq l \leq +30$, Kristallgröße: $0,5 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0501$, 28505 gemessene Reflexe, davon 12681 symmetrieunabhängig, 515 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,455 / +0,720 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 53 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	6211(1)	6458(1)	7400(1)	39(1)
Si(1)	6604(1)	6671(1)	8341(1)	35(1)
Si(11)	5966(1)	8305(1)	8724(1)	42(1)
Si(12)	7663(1)	7204(2)	8471(1)	45(1)
Si(2)	5789(1)	6162(1)	6480(1)	38(1)
Si(24)	6388(4)	7140(9)	5752(4)	37(3)
C(241)	6166(8)	6817(18)	4970(6)	59(5)
C(244)	6197(15)	5400(20)	4825(10)	114(10)
C(245)	5535(9)	7290(40)	4764(11)	142(13)
C(242)	7204(6)	6503(16)	5899(7)	44(4)
C(246)	7504(7)	7029(18)	6428(7)	53(4)
C(247)	7655(8)	6720(20)	5388(8)	85(7)
C(243)	6338(12)	8924(14)	5861(7)	67(6)
C(248)	6408(15)	9410(18)	6476(8)	90(9)
C(249)	6730(16)	9646(17)	5474(10)	101(11)
Si(21)	6386(2)	7097(5)	5731(3)	45(2)
C(211)	6423(5)	6178(14)	5018(5)	73(3)
C(214)	5777(6)	6140(20)	4721(6)	112(7)
C(215)	6919(6)	6549(17)	4590(6)	122(6)
C(212)	7247(4)	7307(11)	5937(4)	55(2)
C(216)	7550(5)	6071(11)	6023(5)	72(3)
C(217)	7377(7)	8040(20)	6491(8)	140(7)
C(213)	6061(5)	8751(10)	5568(7)	80(4)
C(218)	6391(9)	9474(18)	5091(10)	157(9)

E. Anhang

C(219)	5992(11)	9518(14)	6082(10)	157(9)
Si(22)	4741(1)	6841(2)	6485(1)	60(1)
C(221)	4325(3)	6841(9)	5755(4)	97(3)
C(222)	4616(4)	8404(8)	6775(4)	89(3)
C(223)	4297(4)	5733(13)	6973(5)	134(4)
Si(23)	5663(1)	3987(2)	6297(1)	71(1)
C(231)	4999(4)	3535(7)	5801(5)	104(3)
C(232)	5477(5)	3201(8)	7002(4)	113(4)
C(233)	6386(4)	3200(7)	6005(5)	117(4)
Si(13)	6472(1)	4810(2)	8884(1)	50(1)
K(1)	7266(1)	4408(2)	7257(1)	82(1)
C(111)	5228(2)	7563(6)	9030(3)	61(2)
C(121)	7881(3)	8773(6)	8170(3)	65(2)
C(112)	6378(3)	9261(6)	9311(3)	58(2)
C(114)	4800(3)	8382(7)	9402(4)	76(2)
C(113)	5764(3)	9330(6)	8078(3)	59(2)
C(122)	8202(3)	6086(7)	8063(4)	87(3)
C(01)	8518(3)	2527(7)	7528(4)	77(2)
C(117)	6454(3)	8500(7)	9873(3)	70(2)
C(02)	8015(4)	1764(6)	7359(5)	85(2)
C(05)	8542(3)	3347(9)	6555(4)	78(2)
C(118)	6346(3)	10039(7)	7844(4)	80(2)
C(123)	7938(3)	7238(11)	9252(3)	114(4)
C(011)	8767(4)	2446(11)	8119(4)	114(3)
C(131)	7000(4)	3539(6)	8616(4)	94(3)
C(06)	8753(3)	3311(7)	7118(4)	79(2)
C(132)	6635(4)	4942(8)	9695(3)	91(3)
C(03)	7801(4)	1783(8)	6801(5)	98(3)
C(04)	8066(4)	2529(9)	6401(4)	93(3)
C(115)	4850(3)	6909(6)	8533(4)	74(2)
C(119)	5210(3)	10234(7)	8142(4)	80(2)
C(133)	5674(3)	4116(7)	8825(4)	80(2)
C(116)	6109(4)	10562(8)	9449(4)	91(2)

E.3.8 [K(Toluol)]{Ag[Si(SiMe₃)₂(Si^{*i*}-Pr₃)₂]} (8)

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe *Pca*2₁, Metrik in Tabelle 15, *V* = 10576,8 Å³, *Z* = 8, *F*(000) = 3888, $\rho_{\text{ber}} = 1,134 \text{ g/cm}^3$, *T* = 193 K, $\mu = 0,663 \text{ mm}^{-1}$, $2,31^\circ < 2\theta < 28,28^\circ$, $-23 \leq h \leq 28$, $-14 \leq k \leq +14$, $-56 \leq l \leq +56$, Kristallgröße: 0,89 x 046 x 0,32 mm³, *R*(int) = 0,0704, 59612 gemessene Reflexe, davon 24088 symmetrieunabhängig, 902 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte -1,021 / +0,493 eÅ³.

Tabelle 54 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **8**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
K(1)	8840(1)	2110(2)	5490(1)	80(1)
Ag(1)	7697(1)	4048(1)	5570(1)	37(1)
Si(1)	8115(1)	4297(1)	6062(1)	31(1)
Si(2)	7229(1)	3672(1)	5093(1)	41(1)
Si(11)	9170(1)	4849(2)	6126(1)	42(1)
C(111)	9400(3)	6377(6)	5946(1)	69(2)
C(112)	9436(3)	5012(7)	6516(1)	67(2)
C(113)	9712(3)	3660(8)	5954(2)	119(5)
Si(12)	7981(1)	2408(1)	6318(1)	44(1)
C(121)	8496(4)	1133(6)	6162(2)	84(3)
C(122)	7178(3)	1741(6)	6289(2)	80(3)
C(123)	8166(4)	2479(7)	6714(2)	92(3)
Si(13)	7467(1)	5925(1)	6247(1)	32(1)
C(131)	7873(3)	6866(5)	6545(1)	46(1)
C(132)	6723(2)	5178(5)	6391(1)	43(1)
C(133)	7264(3)	6975(5)	5921(1)	49(1)
C(134)	6348(3)	4535(6)	6146(1)	56(2)
C(138)	7935(3)	6069(6)	6816(1)	58(2)
C(135)	6294(3)	6025(6)	6571(1)	60(2)
C(136)	7847(3)	7659(6)	5812(1)	71(2)
C(137)	6733(3)	7911(6)	5958(2)	79(2)
C(139)	7597(3)	8154(6)	6611(1)	70(2)
Si(21)	7697(1)	4855(2)	4724(1)	63(1)
C(21A)	7327(7)	4459(15)	4363(2)	131(9)
C(21B)	7588(7)	6618(7)	4795(3)	135(10)
C(21C)	8576(3)	4579(12)	4684(3)	94(6)
C(21D)	7562(12)	3231(19)	4233(4)	158(11)
C(21E)	7420(30)	5530(20)	4147(4)	480(50)
C(21F)	7591(12)	7363(12)	4519(4)	170(12)

E. Anhang

C(21G)	7988(14)	7206(15)	5005(5)	217(16)
C(21H)	8923(6)	4510(20)	4965(3)	124(9)
C(21I)	8909(5)	5497(15)	4494(3)	83(5)
C(211)	7649(4)	4149(10)	4353(2)	73(4)
C(212)	7321(5)	6489(7)	4731(2)	75(4)
C(213)	8556(4)	5060(10)	4823(3)	115(6)
C(214)	6989(5)	3823(11)	4255(2)	71(4)
C(215)	7954(12)	5010(30)	4128(3)	283(18)
C(216)	7357(6)	7072(10)	5027(2)	87(4)
C(217)	6697(7)	6645(17)	4621(4)	210(12)
C(218)	8903(5)	3839(11)	4856(3)	79(4)
C(219)	8684(8)	5830(20)	5084(5)	264(17)
Si(22)	6163(1)	4080(2)	5145(1)	70(1)
C(221)	5678(4)	4002(10)	4808(2)	128(5)
C(222)	5845(5)	2859(11)	5413(2)	153(6)
C(223)	5995(4)	5654(10)	5303(2)	113(4)
Si(23)	7228(1)	1499(2)	5002(1)	82(1)
C(231)	7214(7)	623(8)	5345(2)	172(8)
C(232)	6573(4)	861(7)	4774(2)	101(3)
C(233)	7981(6)	927(10)	4813(3)	199(11)
C(011)	10022(4)	169(7)	5618(2)	81(2)
C(017)	10264(4)	35(10)	5916(2)	119(3)
C(012)	10285(3)	1049(7)	5437(2)	76(2)
C(013)	10083(5)	1142(11)	5157(2)	121(4)
C(014)	9644(7)	406(13)	5060(3)	172(8)
C(015)	9388(6)	-463(11)	5217(3)	175(9)
C(016)	9539(4)	-589(7)	5513(3)	117(4)

Molekül 2

K(2)	4139(1)	3252(2)	8017(1)	86(1)
Ag(2)	5224(1)	1140(1)	8065(1)	33(1)
Si(3)	4802(1)	943(1)	8558(1)	35(1)
Si(4)	5668(1)	1385(1)	7580(1)	31(1)
Si(31)	5471(1)	-651(1)	8736(1)	43(1)
C(311)	5674(3)	-1725(5)	8423(1)	54(2)
C(312)	6206(3)	168(7)	8852(1)	61(2)
C(315)	5113(4)	-2304(6)	8269(1)	75(2)
C(316)	5092(5)	-800(8)	9327(1)	95(3)
C(318)	6563(3)	746(7)	8599(2)	83(3)
C(314)	6162(4)	-2744(7)	8482(2)	86(3)
C(317)	4788(10)	-2543(12)	9016(2)	277(13)
C(313)	5192(4)	-1639(7)	9050(1)	81(2)
C(319)	6647(4)	-574(8)	9052(2)	97(3)
Si(32)	3744(1)	414(2)	8609(1)	48(1)

E. Anhang

C(321)	3216(3)	1471(7)	8380(2)	84(3)
C(322)	3541(4)	-1231(7)	8462(2)	87(3)
C(323)	3445(3)	516(10)	8991(2)	104(4)
Si(33)	4925(1)	2796(2)	8827(1)	60(1)
C(331)	5684(4)	3589(7)	8755(2)	99(3)
C(332)	4880(4)	2656(8)	9230(2)	105(3)
C(333)	4314(5)	3976(7)	8733(2)	124(5)
Si(41)	5074(1)	381(1)	7218(1)	37(1)
C(411)	5389(3)	-1254(6)	7153(2)	82(3)
C(412)	4208(2)	247(6)	7329(1)	54(2)
C(413)	5077(3)	1282(7)	6864(1)	74(2)
C(414)	5018(4)	-2032(8)	6938(2)	118(4)
C(415)	5456(5)	-2008(7)	7432(2)	136(5)
C(416)	3925(3)	1530(7)	7373(2)	96(3)
C(417)	4070(4)	-506(9)	7582(2)	112(4)
C(418)	4561(4)	977(9)	6656(2)	109(3)
C(419)	5689(4)	1269(12)	6709(2)	169(8)
Si(42)	6717(1)	715(2)	7591(1)	44(1)
C(421)	6839(4)	-903(6)	7743(2)	84(3)
C(422)	7164(3)	1802(7)	7833(2)	73(2)
C(423)	7127(3)	697(7)	7235(1)	79(3)
Si(43)	5773(1)	3557(2)	7493(1)	51(1)
C(431)	6423(4)	4037(6)	7239(2)	81(3)
C(432)	5956(4)	4385(6)	7839(2)	84(3)
C(433)	5038(4)	4324(6)	7345(2)	83(2)
C(021)	2903(4)	5051(7)	8130(2)	83(2)
C(027)	2607(5)	5155(13)	8419(2)	158(5)
C(022)	2654(4)	4253(7)	7923(2)	74(2)
C(023)	2909(4)	4286(7)	7654(2)	82(2)
C(024)	3350(4)	5065(9)	7573(2)	108(3)
C(025)	3596(5)	5800(9)	7752(2)	109(3)
C(026)	3404(4)	5864(6)	8044(2)	116(4)

E.3.8 K{Au[Si(SiMe₃)₂(Si-Pr)₃]₂} (9)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1$, Metrik in Tabelle 16, $V = 22174,1 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 936$, $\rho_{\text{ber}} = 1,314 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 3,555 \text{ mm}^{-1}$, $2,10^\circ < 2\theta < 28,06^\circ$, $-11 \leq h \leq 12$, $-30 \leq k \leq +33$, $-13 \leq l \leq +14$, Kristallgröße: ? x ? x ? mm³, $R(\text{int}) = 0,1480$, 29894 gemessene Reflexe, davon 8813 symmetrieunabhängig, 361 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-2,127 / +1,760 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 55 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **9**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	3760(1)	695(1)	7492(1)	23(1)
Si(11)	2168(4)	-496(2)	8519(4)	31(1)
Si(12)	1281(4)	-340(2)	4639(3)	23(1)
Si(21)	2085(4)	1819(2)	8728(4)	32(1)
Si(1)	3177(3)	-231(1)	6944(3)	24(1)
Si(2)	4177(3)	1622(1)	8132(3)	26(1)
Si(22)	6366(3)	1689(1)	10255(3)	29(1)
K(1)	7221(2)	674(2)	7568(2)	59(1)
Si(23)	4196(3)	2173(1)	6351(3)	31(1)
Si(13)	5402(3)	-765(1)	7470(3)	31(1)
C(221)	8279(11)	1647(5)	10115(10)	40(3)
C(121)	1393(14)	-1035(4)	3954(11)	35(3)
C(122)	-709(11)	-212(4)	4606(10)	32(3)
C(222)	6476(12)	2314(4)	11275(10)	45(3)
C(231)	5535(12)	1862(5)	5623(11)	38(3)
C(131)	6998(12)	-541(5)	9173(10)	49(4)
C(223)	6421(12)	1119(5)	11405(10)	50(3)
C(211)	135(12)	1601(5)	7405(11)	50(3)
C(232)	2076(11)	2243(4)	5002(10)	35(3)
C(212)	1783(14)	2547(5)	9048(13)	52(4)
C(233)	5029(13)	2875(5)	6898(12)	40(3)
C(126)	-844(12)	364(4)	4994(10)	42(3)
C(127)	-2195(11)	-364(4)	3324(10)	41(3)
C(234)	4974(13)	1326(5)	4877(11)	45(3)
C(124)	872(12)	-1453(4)	4712(10)	44(3)
C(128)	3311(12)	94(4)	3513(10)	43(3)
C(125)	499(12)	-1102(4)	2373(10)	49(3)
C(123)	1751(11)	180(4)	3604(9)	31(3)
C(111)	610(12)	-15(4)	8454(10)	41(3)
C(132)	6302(12)	-723(5)	6200(11)	49(3)
C(129)	489(13)	307(4)	2136(9)	48(3)
C(112)	1243(15)	-1174(5)	8310(12)	53(4)

E. Anhang

C(213)	2393(13)	1451(5)	10339(11)	58(4)
C(235)	6051(14)	2219(5)	4725(12)	64(4)
C(113)	3754(13)	-446(5)	10309(10)	56(4)
C(238)	4019(14)	3202(5)	7426(14)	69(4)
C(239)	6706(12)	2881(4)	7905(11)	53(4)
C(236)	1889(16)	2645(5)	3833(14)	72(5)
C(237)	1233(16)	1734(6)	4351(14)	56(5)
C(133)	5103(16)	-1484(5)	7665(13)	58(4)

E.3.10 [K(Toluol)]{Cu[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (10)

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $Pca2_1$, Metrik in Tabelle 19, $V = 4829,1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1680$, $\rho_{\text{ber}} = 1,065 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,755 \text{ mm}^{-1}$, $2,45^\circ < 2\theta < 30,95^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-22 \leq k \leq +23$, $-30 \leq l \leq +31$, Kristallgröße: $0,60 \times 0,60 \times 0,40 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0358$, 61487 gemessene Reflexe, davon 14859 symmetrieunabhängig, 499 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,324 / +0,376 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 56 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **10**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K(1)	2274(1)	2504(1)	3995(1)	73(1)
Cu(1)	-41(1)	2492(1)	4100(1)	34(1)
Si(1)	211(1)	2730(1)	5114(1)	37(1)
Si(11)	1047(1)	3929(1)	5378(1)	57(1)
C(111)	301(2)	4833(2)	5130(2)	82(1)
C(112)	1302(3)	4042(3)	6210(2)	106(1)
C(113)	2323(2)	4024(2)	4990(2)	85(1)
Si(12)	1049(1)	1713(1)	5659(1)	63(1)
C(121)	932(3)	683(2)	5278(2)	82(1)
C(122)	2461(3)	1927(2)	5695(2)	101(1)
C(123)	586(4)	1624(3)	6468(1)	121(2)
C(124)	1419(3)	692(2)	4652(2)	94(1)
C(125)	-207(3)	462(2)	5213(2)	106(1)
C(126)	1486(4)	41(2)	5671(2)	130(2)
Si(13)	-1428(1)	2931(1)	5495(1)	65(1)
C(131)	-2171(2)	1969(2)	5581(2)	77(1)
C(132)	-1489(4)	3464(3)	6244(2)	139(2)
C(133)	-2141(3)	3568(2)	4920(2)	113(2)
Si(2)	-292(1)	2264(1)	3086(1)	44(1)
Si(22)	262(2)	3317(2)	2467(1)	74(1)

E. Anhang

C(221)	295(4)	4318(3)	2889(3)	83(2)
C(224)	1068(9)	4309(8)	3398(4)	89(3)
C(225)	582(7)	5008(5)	2447(4)	136(4)
C(226)	-753(5)	4489(4)	3190(5)	137(4)
C(222)	1587(5)	3138(5)	2177(4)	111(3)
C(223)	-604(9)	3470(8)	1782(4)	133(5)
Si(24)	-235(2)	3478(1)	2488(1)	48(1)
C(241)	1006(4)	4031(3)	2641(3)	68(2)
C(244)	1046(13)	4327(9)	3290(4)	82(4)
C(245)	1157(7)	4755(5)	2209(5)	88(3)
C(246)	1888(5)	3426(5)	2533(5)	89(3)
C(242)	-1264(6)	4238(5)	2665(5)	86(2)
C(243)	-299(13)	3280(13)	1631(4)	109(5)
Si(21)	-2025(1)	1945(1)	3025(1)	70(1)
C(211)	-2359(3)	1245(3)	3659(2)	95(1)
C(212)	-2435(3)	1432(3)	2305(2)	114(2)
C(213)	-2842(3)	2885(3)	3108(3)	134(2)
Si(23)	504(1)	1151(1)	2649(1)	69(1)
C(231)	-35(3)	185(2)	2963(2)	95(1)
C(232)	1911(3)	1091(2)	2825(2)	103(1)
C(233)	382(4)	1101(3)	1792(2)	126(2)
C(01)	4765(6)	2456(5)	4263(4)	90(3)
C(011)	5101(8)	2235(9)	4861(5)	151(5)
C(02)	4641(6)	1872(5)	3830(4)	91(3)
C(03)	4360(14)	2058(7)	3250(4)	110(3)
C(04)	4209(9)	2841(8)	3102(5)	129(4)
C(05)	4257(11)	3428(7)	3528(7)	140(5)
C(06)	4550(20)	3235(5)	4106(6)	111(5)
C(01B)	4664(7)	2612(5)	4515(6)	83(3)
C(012)	4921(8)	2802(9)	5134(6)	129(5)
C(02B)	4630(20)	3201(5)	4082(5)	79(4)
C(03B)	4418(11)	3020(10)	3490(4)	123(5)
C(04B)	4310(20)	2237(10)	3331(9)	178(10)
C(05B)	4299(9)	1644(8)	3754(9)	180(9)
C(06B)	4535(7)	1825(5)	4344(8)	140(6)

E.3.11 [K(Toluol)]{Ag[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (11)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$, Metrik in Tabelle 20, $V = 4847,3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1752$, $\rho_{\text{ber}} = 1,122 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,717 \text{ mm}^{-1}$, $2,32^\circ < 2\theta < 28,40^\circ$, $-16 \leq h \leq 17$, $-24 \leq k \leq +24$, $-27 \leq l \leq +27$, Kristallgröße: $0,20 \times 0,14 \times 0,14 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1980$, 47632 gemessene Reflexe, davon 11915 symmetrieunabhängig, 478 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,357 / +0,460 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 57 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **11**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K(1)	7462(1)	2743(1)	9288(1)	78(1)
C(011)	8680(30)	4150(14)	10068(15)	97(6)
C(017)	8130(20)	4816(12)	10040(18)	157(11)
C(012)	8660(20)	3639(15)	10572(12)	84(6)
C(013)	9279(17)	3023(12)	10628(9)	81(6)
C(014)	9860(20)	2877(13)	10180(14)	85(6)
C(015)	9840(30)	3328(17)	9659(15)	86(6)
C(016)	9270(30)	3970(15)	9600(14)	87(6)
C(021)	8829(15)	4243(8)	9796(10)	75(4)
C(027)	8512(15)	4946(7)	9541(14)	149(8)
C(022)	9514(18)	3823(10)	9519(9)	72(4)
C(023)	9880(20)	3163(12)	9804(12)	87(5)
C(024)	9600(20)	2913(11)	10359(12)	99(6)
C(025)	8920(20)	3292(13)	10626(10)	106(7)
C(026)	8556(19)	3965(13)	10373(11)	98(6)
Ag(1)	5388(1)	1859(1)	8616(1)	40(1)
Si(1)	6662(1)	985(1)	8369(1)	41(1)
Si(11)	7622(1)	1463(1)	7622(1)	62(1)
Si(12)	5709(1)	28(1)	7782(1)	48(1)
Si(13)	7874(1)	484(1)	9259(1)	51(1)
C(111)	8585(5)	821(3)	7396(3)	117(4)
C(112)	8353(4)	2310(3)	7945(3)	78(2)
C(113)	6747(5)	1778(4)	6819(3)	148(5)
C(121)	4923(4)	-446(3)	8305(2)	86(3)
C(122)	6486(4)	-681(3)	7454(3)	86(3)
C(123)	4774(4)	382(3)	7042(2)	65(2)
C(131)	9146(4)	992(3)	9384(3)	78(2)
C(132)	8193(4)	-495(3)	9111(3)	76(2)
C(133)	7429(4)	539(3)	10091(3)	60(2)
C(134)	6432(4)	103(3)	10028(3)	83(2)
C(135)	8245(4)	201(3)	10655(3)	86(2)

E. Anhang

C(136)	7233(4)	1318(3)	10286(2)	74(2)
Si(2)	4239(1)	2813(1)	8878(1)	40(1)
Si(21)	4582(1)	3928(1)	8410(1)	64(1)
Si(22)	2483(1)	2548(1)	8535(1)	53(1)
Si(23)	4477(1)	3020(1)	10031(1)	56(1)
C(211)	4018(5)	4748(3)	8734(3)	126(4)
C(212)	4189(5)	3964(4)	7490(3)	130(4)
C(213)	6015(4)	4082(3)	8590(3)	113(3)
C(221)	1691(4)	3396(3)	8374(3)	84(2)
C(222)	1997(4)	2040(3)	9218(3)	72(2)
C(223)	2200(4)	1947(4)	7769(3)	78(2)
C(224)	1040(4)	1885(4)	7498(3)	123(3)
C(225)	2677(5)	2269(4)	7208(3)	116(4)
C(226)	2644(5)	1188(4)	7929(3)	103(3)
C(231)	5814(4)	3357(3)	10377(2)	83(2)
C(232)	4347(5)	2159(3)	10508(3)	88(3)
C(233)	3585(5)	3703(3)	10281(3)	101(3)

E.3.12 [K(Toluol)]{Au[Si(SiMe₃)₂(SiMe₂t-Bu)]₂} (12)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1$, Metrik in Tabelle 21, $V = 4788,5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1880$, $\rho_{\text{ber}} = 1,259 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 3,377 \text{ mm}^{-1}$, $0,91^\circ < 2\theta < 22,99^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-29 \leq k \leq +29$, $-21 \leq l \leq +21$, Kristallgröße: $0,40 \times 0,26 \times 0,20 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0786$, 195030 gemessene Reflexe, davon 22891 symmetrieunabhängig, 807 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,556 / +1,351 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 58 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **12**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	4988(1)	1545(1)	2516(1)	28(1)
K(1)	2645(1)	1370(1)	2521(1)	76(1)
Si(1)	5137(2)	484(1)	2661(1)	34(1)
Si(11)	4343(2)	60(1)	3804(1)	43(1)
Si(12)	4627(2)	-61(1)	1482(1)	41(1)
Si(13)	6878(2)	362(1)	2937(1)	48(1)
Si(2)	5012(2)	2604(1)	2328(1)	43(1)
Si(21)	4041(2)	2919(1)	1189(2)	61(1)
Si(22)	6686(2)	2827(1)	1941(2)	64(1)
Si(23)	4798(3)	3114(1)	3596(2)	38(1)
C(231)	4753(18)	3964(6)	3448(13)	81(5)

E. Anhang

C(232)	5839(9)	2958(7)	4353(7)	69(4)
C(233)	3563(9)	2871(6)	4103(6)	58(3)
C(234)	2716(10)	2859(8)	3500(8)	74(4)
C(235)	3630(20)	2235(7)	4448(13)	77(5)
C(236)	3282(11)	3302(9)	4819(7)	82(5)
Si(24)	4007(7)	3130(3)	3295(5)	65(3)
C(241)	2583(15)	3158(15)	3030(20)	103(11)
C(242)	4390(40)	3924(11)	3450(30)	127(19)
C(243)	4147(17)	2749(11)	4335(10)	70(6)
C(244)	5240(20)	2635(18)	4512(19)	120(12)
C(245)	3620(60)	2140(16)	4330(30)	101(12)
C(246)	3700(30)	3118(19)	5069(16)	111(12)
C(111)	4902(7)	376(4)	4798(4)	61(2)
C(112)	4486(7)	-780(3)	3839(5)	67(2)
C(113)	2947(6)	199(4)	3839(5)	69(3)
C(121)	4555(6)	412(4)	516(5)	53(2)
C(122)	3345(6)	-406(4)	1623(5)	70(3)
C(123)	5509(6)	-693(3)	1260(5)	66(2)
C(124)	3715(7)	906(4)	589(5)	64(3)
C(125)	5561(7)	734(4)	380(5)	69(3)
C(126)	4270(7)	29(4)	-248(4)	75(3)
C(131)	7311(7)	1001(4)	3649(5)	67(2)
C(132)	7656(6)	437(4)	1969(5)	77(3)
C(133)	7236(6)	-355(4)	3441(6)	73(3)
C(211)	4656(7)	2682(5)	201(5)	77(3)
C(212)	2726(6)	2600(5)	1123(6)	88(3)
C(213)	3882(8)	3745(4)	1122(7)	102(4)
C(221)	6822(7)	3551(4)	1382(6)	89(3)
C(222)	7596(8)	2852(5)	2828(6)	107(4)
C(223)	7152(7)	2218(5)	1260(5)	90(3)
C(301)	518(11)	859(8)	2043(10)	300(20)
C(302)	463(8)	816(7)	2897(7)	99(4)
C(303)	312(10)	1374(8)	3225(9)	138(6)
C(304)	308(11)	1886(8)	2757(12)	228(13)
C(305)	410(30)	1920(10)	1964(15)	580(50)
C(306)	552(18)	1365(10)	1585(9)	272(19)
C(307)	644(10)	313(8)	1719(11)	226(10)
Au(2)	9993(1)	-3536(1)	2518(1)	28(1)
K(2)	12361(1)	-3413(1)	2530(1)	64(1)
Si(4)	10038(1)	-2486(1)	2269(1)	29(1)
Si(3)	9787(2)	-4574(1)	2787(1)	33(1)
Si(31)	10772(2)	-4928(1)	3902(1)	45(1)
Si(32)	9994(2)	-5138(1)	1567(1)	45(1)
Si(33)	8112(2)	-4693(1)	3242(1)	48(1)

E. Anhang

Si(41)	10853(2)	-2171(1)	1061(1)	43(1)
Si(42)	10716(2)	-1897(1)	3337(1)	45(1)
Si(43)	8321(2)	-2267(1)	2010(1)	49(1)
C(311)	10213(7)	-4668(5)	4891(4)	68(3)
C(312)	10859(8)	-5765(4)	3946(6)	89(3)
C(313)	12115(6)	-4625(5)	3938(4)	74(3)
C(321)	9990(7)	-5973(4)	1744(5)	71(2)
C(322)	8897(7)	-4982(5)	817(5)	80(3)
C(323)	11191(7)	-4915(3)	996(5)	56(2)
C(324)	12114(6)	-4964(4)	1648(5)	73(3)
C(325)	11107(8)	-4297(4)	628(5)	76(3)
C(326)	11426(7)	-5359(4)	299(4)	71(3)
C(331)	7801(7)	-4079(4)	3971(5)	70(3)
C(332)	7140(6)	-4654(4)	2383(5)	76(3)
C(333)	7848(6)	-5423(4)	3783(5)	70(3)
C(401)	14625(6)	-2784(4)	2460(6)	68(3)
C(402)	14462(7)	-2860(4)	3293(5)	72(3)
C(403)	14416(6)	-3448(4)	3572(5)	76(3)
C(404)	14493(7)	-3932(4)	3058(6)	63(2)
C(405)	14611(7)	-3854(4)	2251(7)	80(3)
C(406)	14697(7)	-3271(5)	1949(6)	66(2)
C(407)	14763(6)	-2172(3)	2139(5)	77(2)
C(411)	10202(7)	-2474(5)	122(4)	63(3)
C(412)	10916(7)	-1338(4)	933(5)	69(3)
C(413)	12178(6)	-2447(4)	1011(4)	61(2)
C(421)	10712(6)	-2298(4)	4378(5)	58(2)
C(422)	12085(6)	-1716(4)	3127(5)	77(3)
C(423)	10058(8)	-1151(3)	3414(5)	85(3)
C(424)	11355(7)	-2841(4)	4365(5)	67(3)
C(425)	11101(7)	-1861(5)	5052(4)	90(3)
C(426)	9614(7)	-2459(5)	4591(5)	85(3)
C(431)	8095(7)	-1540(4)	1422(5)	73(3)
C(432)	7584(6)	-2226(4)	3002(5)	78(3)
C(433)	7749(7)	-2870(4)	1367(6)	71(3)

E.3.13 [K(Toluol)]{Au[Si(SiMe₃)₂]} (14)

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Metrik in Tabelle 24, $V = 4313,6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1688$, $\rho_{\text{ber}} = 1,268 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 3,742 \text{ mm}^{-1}$, $2,30^\circ < 2\theta < 27,97^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-23 \leq k \leq +23$, $-24 \leq l \leq +24$, Kristallgröße: $0,31 \times 0,27 \times 0,21 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0846$, 60319 gemessene Reflexe, davon 20422 symmetrieunabhängig, 733 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,796 / +1,065 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 59 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **14**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
K(1)	2270(1)	3119(1)	766(1)	90(1)
Au(1)	3960(1)	2306(1)	1504(1)	44(1)
Si(1)	2723(1)	1301(1)	1535(1)	45(1)
Si(11)	2232(2)	650(1)	350(1)	63(1)
C(111)	1335(6)	1219(4)	-86(4)	101(3)
C(112)	3377(6)	493(5)	-224(4)	115(3)
C(113)	1575(6)	-299(4)	281(4)	101(3)
Si(12)	3544(2)	417(1)	2073(1)	62(1)
C(121)	4573(6)	-16(4)	1474(4)	91(3)
C(122)	4206(6)	915(4)	2959(4)	103(3)
C(123)	2658(6)	-357(4)	2243(4)	105(3)
Si(13)	1217(2)	1628(1)	2141(1)	59(1)
C(131)	753(6)	2569(4)	2012(4)	86(3)
C(132)	107(5)	931(4)	1843(4)	101(3)
C(133)	1475(6)	1755(5)	3155(3)	103(3)
Si(2)	5296(1)	3194(1)	1357(1)	55(1)
Si(21)	5534(2)	3077(1)	120(1)	78(1)
C(211)	5815(8)	2107(5)	-358(5)	150(4)
C(212)	6546(7)	3710(5)	-125(5)	136(4)
C(213)	4289(8)	3277(8)	-336(5)	218(7)
Si(22)	6830(2)	2863(1)	1868(1)	77(1)
C(221)	7941(6)	3528(5)	1844(5)	143(4)
C(222)	6689(8)	2837(7)	2812(5)	211(7)
C(223)	7212(8)	1917(5)	1382(6)	172(5)
Si(23)	5064(2)	4483(1)	1853(1)	87(1)
C(231)	5272(7)	4724(5)	2862(4)	129(4)
C(232)	3698(7)	4739(5)	1623(6)	151(5)
C(233)	5951(7)	5156(4)	1527(6)	155(4)

E. Anhang

Molekül 2				
Si(3)	-2260(1)	-1359(1)	3677(1)	46(1)
Si(34)	-2892(5)	-589(4)	4668(3)	64(2)
C(341)	-3510(20)	280(15)	4520(19)	95(12)
C(342)	-1884(17)	-284(19)	5416(11)	102(9)
C(343)	-3921(13)	-1103(10)	5057(9)	102(6)
Si(35)	-3570(4)	-2062(3)	2943(3)	67(2)
C(351)	-4770(20)	-1548(18)	2810(30)	143(14)
C(352)	-3990(30)	-2895(12)	3300(20)	116(13)
C(353)	-3174(15)	-2488(11)	1985(7)	123(8)
Si(36)	-1432(4)	-577(3)	2988(3)	55(2)
C(361)	-2380(20)	-60(20)	2520(20)	102(12)
C(362)	-682(15)	-1173(11)	2267(9)	80(6)
C(363)	-497(13)	122(8)	3621(8)	91(6)
Si(31)	-2351(4)	-232(2)	4572(2)	63(1)
C(311)	-3420(16)	360(10)	4395(14)	73(6)
C(312)	-1131(9)	347(7)	4598(8)	99(5)
C(313)	-2482(18)	-416(14)	5485(8)	133(9)
Si(32)	-3984(3)	-1863(2)	3426(2)	58(1)
C(321)	-4759(17)	-1386(12)	2827(19)	97(7)
C(322)	-3986(16)	-2887(8)	3022(14)	94(8)
C(323)	-4722(10)	-1778(7)	4296(7)	96(5)
Si(33)	-1767(4)	-1023(3)	2638(3)	72(1)
C(331)	-2337(17)	-143(16)	2438(18)	93(8)
C(332)	-328(9)	-825(12)	2727(10)	134(7)
C(333)	-2072(15)	-1878(8)	1846(6)	141(7)
K(2)	-2432(2)	-2584(1)	5040(1)	122(1)
Au(2)	-968(1)	-2224(1)	3852(1)	47(1)
Si(4)	333(1)	-3127(1)	3851(1)	53(1)
Si(41)	-396(2)	-4301(1)	3224(1)	63(1)
C(411)	-984(6)	-4209(4)	2323(3)	91(3)
C(412)	-1467(7)	-4605(5)	3727(4)	125(4)
C(413)	517(7)	-5100(4)	3012(5)	126(4)
Si(42)	1737(2)	-2837(1)	3214(1)	71(1)
C(421)	2850(6)	-3485(5)	3221(5)	121(3)
C(422)	1399(7)	-2907(6)	2238(4)	141(4)
C(423)	2231(7)	-1853(5)	3602(5)	147(4)
Si(43)	972(2)	-3235(1)	4990(1)	83(1)
C(431)	1863(6)	-4026(5)	4965(4)	110(3)
C(432)	-88(8)	-3457(6)	5571(4)	175(5)
C(433)	1644(11)	-2330(5)	5497(6)	276(10)
C(011)	820(7)	3401(6)	-579(5)	107(3)
C(012)	1502(9)	4024(8)	-425(6)	133(4)

E. Anhang

C(013)	1458(10)	4559(7)	175(8)	142(5)
C(014)	782(10)	4516(7)	653(7)	132(4)
C(015)	107(7)	3904(7)	559(5)	105(3)
C(016)	109(7)	3317(6)	-98(6)	96(3)
C(017)	-658(8)	2656(6)	-285(6)	182(5)
C(021)	-4125(15)	-3156(11)	6200(10)	84(9)
C(022)	-4731(15)	-3061(12)	5663(11)	88(8)
C(023)	-4890(12)	-3525(8)	4938(7)	86(5)
C(024)	-4125(15)	-4146(10)	4797(10)	115(7)
C(025)	-3414(14)	-4203(10)	5381(10)	78(6)
C(026)	-3470(10)	-3721(8)	6068(7)	62(4)
C(027)	-2789(11)	-3820(8)	6600(8)	104(5)
C(031)	-4455(16)	-3793(14)	4980(11)	84(7)
C(032)	-3703(19)	-4169(13)	5149(13)	81(8)
C(033)	-2962(16)	-4033(11)	5742(12)	103(8)
C(034)	-3168(16)	-3309(13)	6324(11)	119(9)
C(035)	-4109(19)	-2983(14)	6165(12)	74(11)
C(036)	-4720(20)	-3214(17)	5495(15)	116(16)
C(037)	-5480(20)	-2727(17)	5445(16)	249(17)

E.3.14 [K(Toluol)₂]{Cu[Si(SiMe₃)₂Et]₂} (15)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$, Metrik in Tabelle 26, $V = 8856 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 2992$, $\rho_{\text{ber}} = 1,041 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,765 \text{ mm}^{-1}$, $2,29^\circ < 2\theta < 27,86^\circ$, $-15 \leq h \leq 12$, $-26 \leq k \leq +26$, $-47 \leq l \leq +47$, Kristallgröße: $0,35 \times 0,20 \times 0,20 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1950$, 89668 gemessene Reflexe, davon 20470 symmetrieunabhängig, 717 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,529 / +0,630 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 60 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 15

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Molekül 1				
K(1)	2512(1)	2726(1)	1480(1)	62(1)
C(101)	157(6)	2060(2)	1579(3)	106(3)
C(102)	617(6)	2095(5)	1944(3)	108(3)
C(103)	774(8)	2685(7)	2130(3)	129(4)
C(104)	492(8)	3232(6)	1940(4)	130(4)
C(105)	9(7)	3236(5)	1572(4)	130(4)
C(106)	-163(7)	2638(5)	1388(3)	114(3)

E. Anhang

C(107)	74(11)	1374(7)	1406(4)	133(6)
C(108)	-139(16)	3940(8)	1429(5)	119(9)
C(201)	2488(8)	2083(3)	644(2)	84(2)
C(202)	3576(8)	2272(5)	757(2)	98(3)
C(203)	3858(10)	2892(7)	789(3)	134(4)
C(204)	3064(14)	3368(5)	711(2)	126(4)
C(205)	1990(10)	3210(5)	611(2)	118(3)
C(206)	1655(8)	2565(4)	572(2)	98(3)
C(207)	2199(9)	1398(4)	605(3)	177(5)
Cu(1)	4704(1)	2749(1)	2014(1)	50(1)
Si(1)	4731(1)	1618(1)	2003(1)	48(1)
Si(11)	6482(1)	1332(1)	1835(1)	70(1)
C(111)	7626(5)	1679(4)	2173(2)	112(3)
C(112)	6773(6)	438(4)	1802(3)	170(4)
C(113)	6639(7)	1690(5)	1369(2)	178(4)
Si(12)	4655(1)	1251(1)	2607(1)	56(1)
C(121)	4918(6)	354(3)	2706(2)	113(3)
C(122)	3223(5)	1438(3)	2732(2)	100(2)
C(123)	5734(6)	1695(4)	2946(2)	114(3)
C(13)	3539(5)	1179(3)	1688(2)	77(2)
C(131)	3459(6)	465(3)	1711(2)	114(3)
Si(2)	4630(1)	3877(1)	2010(1)	48(1)
Si(21)	6334(1)	4262(1)	1849(1)	63(1)
C(211)	6511(6)	5192(3)	1840(2)	111(3)
C(212)	7516(5)	3924(3)	2181(2)	100(2)
C(213)	6545(6)	3972(3)	1376(2)	103(2)
Si(22)	4516(1)	4233(1)	2615(1)	67(1)
C(221)	3083(6)	4007(4)	2743(2)	114(3)
C(222)	5621(6)	3817(4)	2954(2)	124(3)
C(223)	4697(6)	5135(3)	2710(2)	124(3)
C(23)	3379(5)	4285(3)	1700(2)	79(2)
C(231)	3215(6)	4987(3)	1730(2)	119(3)

Molekül 2

K(2)	4981(1)	7490(1)	1020(1)	62(1)
C(301)	5022(8)	8157(3)	1853(2)	88(2)
C(302)	3920(7)	7985(5)	1740(2)	89(2)
C(303)	3620(9)	7358(6)	1713(2)	120(3)
C(304)	4373(12)	6868(4)	1788(2)	117(3)
C(305)	5486(10)	7028(5)	1895(2)	114(3)
C(306)	5849(7)	7661(4)	1931(2)	87(2)
C(307)	5410(8)	8852(4)	1887(2)	161(4)
C(401)	7369(5)	8144(5)	912(3)	102(3)
C(402)	6887(6)	8099(5)	546(3)	103(3)

E. Anhang

C(403)	6714(7)	7509(6)	373(3)	120(3)
C(404)	6994(8)	6950(5)	564(4)	138(4)
C(405)	7482(8)	6972(5)	933(4)	143(5)
C(406)	7680(6)	7577(6)	1115(3)	118(4)
C(407)	7505(9)	8835(6)	1087(3)	124(5)
C(408)	7600(20)	6255(9)	1069(7)	136(11)
Cu(2)	2794(1)	7492(1)	484(1)	51(1)
Si(3)	2802(1)	6361(1)	493(1)	47(1)
Si(31)	1080(1)	5990(1)	650(1)	59(1)
C(311)	-98(5)	6314(3)	300(2)	92(2)
C(312)	899(5)	5063(3)	668(2)	97(2)
C(313)	824(6)	6305(3)	1112(2)	104(2)
Si(32)	2916(1)	6013(1)	-113(1)	61(1)
C(321)	4384(6)	6175(3)	-215(2)	111(3)
C(322)	2622(6)	5124(3)	-225(2)	109(3)
C(323)	1899(7)	6494(4)	-451(2)	129(3)
C(33)	4036(5)	5935(3)	803(2)	82(2)
C(331)	4143(6)	5234(3)	767(2)	119(3)
Si(4)	2830(1)	8622(1)	489(1)	50(1)
Si(41)	2921(1)	8995(1)	-114(1)	62(1)
C(411)	1766(5)	8606(3)	-446(2)	100(2)
C(412)	4316(5)	8739(3)	-255(2)	106(2)
C(413)	2798(7)	9909(3)	-199(2)	123(3)
Si(42)	1087(2)	8924(1)	656(1)	73(1)
C(43)	4027(5)	9048(3)	809(2)	75(2)
C(431)	4114(6)	9774(3)	793(2)	110(3)
C(421)	-77(5)	8521(4)	344(2)	117(3)
C(422)	976(7)	8633(6)	1137(2)	213(6)
C(423)	753(6)	9817(4)	657(3)	189(5)

E.3.15 $[\text{K}(\text{Toluol})_2]\{\text{Ag}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Et}]_2\}$ (16)

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Metrik in Tabelle 27, $V = 2203,7 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 784$, $\rho_{\text{ber}} = 1,113 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,731 \text{ mm}^{-1}$, $1,04^\circ < 2\theta < 28,49^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq +16$, $-25 \leq l \leq +26$, Kristallgröße: $0,35 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1554$, 54727 gemessene Reflexe, davon 10670 symmetrieunabhängig, 437 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,498 / +0,739 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 61 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **16**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K(1)	5784(1)	3937(1)	7523(1)	85(1)
Ag(1)	7758(1)	6669(1)	7456(1)	50(1)
Si(1)	7910(1)	6848(1)	6218(1)	50(1)
Si(11)	7368(1)	8462(1)	5950(1)	65(1)
Si(12)	10319(1)	7278(1)	5928(1)	61(1)
C(13)	6696(5)	5597(4)	5571(2)	81(2)
C(111)	8641(5)	9869(4)	6421(3)	98(2)
C(112)	7431(7)	8737(5)	5009(3)	123(3)
C(113)	5471(5)	8215(5)	6201(3)	119(3)
C(121)	11608(5)	8683(4)	6400(3)	91(2)
C(122)	10902(5)	6071(5)	6178(3)	120(3)
C(123)	10658(6)	7457(5)	4998(3)	114(2)
C(131)	6732(6)	4461(5)	5627(3)	116(2)
Si(2)	7787(1)	6594(1)	8709(1)	50(1)
Si(21)	7134(2)	8118(1)	9139(1)	75(1)
Si(22)	10230(1)	7074(1)	9027(1)	60(1)
C(23)	6662(5)	5130(4)	9129(2)	77(1)
C(211)	7263(8)	8424(6)	10086(3)	144(3)
C(212)	5218(5)	7841(5)	8876(3)	117(2)
C(213)	8354(6)	9525(5)	8766(4)	132(3)
C(221)	10689(5)	5774(4)	8768(3)	99(2)
C(222)	10803(6)	7444(5)	9950(3)	108(2)
C(223)	11433(5)	8357(5)	8560(3)	121(3)
C(231)	6890(6)	5126(6)	9885(3)	128(3)
C(011)	2214(6)	2704(7)	7604(4)	110(2)
C(012)	2635(9)	3772(11)	7999(5)	158(5)
C(013)	3199(12)	4816(13)	7659(7)	227(9)
C(014)	3370(9)	4799(8)	7014(7)	174(5)
C(015)	2961(7)	3757(9)	6643(4)	130(3)
C(016)	2392(6)	2699(6)	6922(3)	98(2)
C(017)	1584(10)	1648(9)	7963(5)	261(9)

E. Anhang

C(021)	6299(16)	1606(19)	7991(8)	129(6)
C(022)	5511(17)	1220(20)	7361(8)	135(5)
C(023)	6248(17)	1760(20)	6776(8)	129(4)
C(024)	7659(14)	2535(11)	6821(6)	107(3)
C(025)	8282(14)	2874(13)	7469(7)	108(4)
C(026)	7664(17)	2470(30)	8037(7)	97(4)
C(027)	5501(17)	1193(13)	8599(8)	229(8)
C(031)	7575(17)	2370(18)	7333(10)	89(5)
C(032)	7370(30)	2220(50)	8031(10)	102(7)
C(033)	5910(30)	1650(30)	8194(12)	126(6)
C(034)	4840(20)	1050(20)	7733(13)	149(7)
C(035)	5160(20)	1230(30)	7058(12)	134(7)
C(036)	6500(20)	1780(40)	6851(10)	107(7)
C(037)	8999(15)	3120(17)	7138(11)	114(7)

E.3.16 [K(Toluol)]₂[Au₂[Si(SiMe₃)₃]₃] (18)

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Metrik in Tabelle 29, $V = 5951,7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2552$, $\rho_{\text{ber}} = 1,415 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 5,257 \text{ mm}^{-1}$, $2,44^\circ < 2\theta < 27,91^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-27 \leq k \leq +26$, $-22 \leq l \leq +28$, Kristallgröße: $0,6 \times 0,4 \times 0,3 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1173$, 55526 gemessene Reflexe, davon 14061 symmetrieunabhängig, 464 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,573 / +0,934 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 62 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **18**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K(1)	7505(2)	10571(1)	1725(1)	81(1)
Au(1)	8417(1)	9189(1)	1505(1)	29(1)
Au(2)	9875(1)	10090(1)	1235(1)	32(1)
Si(1)	6932(2)	8657(1)	1123(1)	32(1)
Si(11)	6104(2)	9212(1)	309(1)	45(1)
C(111)	4703(6)	9048(4)	218(3)	55(2)
C(112)	6231(7)	10086(4)	451(4)	68(3)
C(113)	6684(7)	9020(5)	-475(3)	82(3)
Si(12)	5567(2)	8476(1)	1823(1)	43(1)
C(121)	4951(6)	9279(4)	1997(3)	57(2)
C(122)	4605(5)	7912(4)	1481(4)	58(2)
C(123)	5882(7)	8108(5)	2593(4)	67(3)
Si(13)	7461(2)	7684(1)	706(1)	54(1)
C(131)	7754(8)	7100(4)	1337(4)	93(4)

E. Anhang

C(132)	6524(9)	7298(4)	180(4)	89(3)
C(133)	8646(8)	7832(5)	222(5)	103(4)
Si(2)	10474(2)	10782(1)	441(1)	39(1)
Si(21)	12169(2)	11173(1)	462(1)	45(1)
C(212)	12545(7)	11443(4)	-339(4)	65(3)
C(211)	12304(7)	11868(4)	998(4)	65(3)
C(213)	13154(6)	10561(4)	672(4)	65(3)
Si(22)	10367(2)	10182(1)	-469(1)	64(1)
C(221)	11431(9)	9601(5)	-517(4)	103(4)
C(222)	10380(8)	10648(5)	-1199(3)	98(4)
C(223)	9147(8)	9722(6)	-441(4)	118(5)
Si(23)	9461(2)	11693(1)	328(1)	55(1)
C(231)	9993(7)	12304(4)	-217(4)	74(3)
C(232)	9306(7)	12102(4)	1102(4)	74(3)
C(233)	8137(7)	11487(5)	32(4)	92(4)
Si(3)	9920(2)	9443(1)	2235(1)	32(1)
Si(31)	10627(2)	10356(1)	2705(1)	48(1)
C(311)	10969(8)	10229(5)	3543(4)	91(4)
C(312)	11821(8)	10622(5)	2323(4)	97(4)
C(313)	9677(9)	11022(4)	2700(4)	100(4)
Si(32)	8893(2)	8975(1)	3018(1)	47(1)
C(321)	7705(7)	9476(4)	3140(4)	62(3)
C(322)	8533(8)	8146(4)	2821(4)	69(3)
C(323)	9535(7)	8906(5)	3794(3)	79(3)
Si(33)	11269(2)	8733(1)	2017(1)	42(1)
C(331)	12046(6)	9032(5)	1354(4)	80(3)
C(332)	12118(7)	8630(4)	2706(4)	66(3)
C(333)	10781(8)	7930(4)	1776(5)	86(4)
C(011)	6480(12)	11554(7)	2662(7)	47(5)
C(012)	6909(13)	11931(8)	2212(8)	53(5)
C(013)	6406(12)	11938(8)	1646(7)	56(5)
C(014)	5573(12)	11579(7)	1452(8)	62(5)
C(015)	5209(13)	11225(7)	1908(7)	65(6)
C(016)	5623(13)	11162(9)	2524(8)	67(6)
C(017)	5030(30)	10892(18)	2952(13)	300(20)
C(021)	6058(17)	11219(11)	2850(9)	74(8)
C(022)	6938(18)	11509(13)	2985(11)	105(10)
C(023)	7200(20)	11852(14)	2452(12)	106(11)
C(024)	6702(16)	11978(11)	1901(12)	69(7)
C(025)	5764(16)	11691(10)	1845(10)	65(7)
C(026)	5383(14)	11308(10)	2342(9)	54(7)
C(027)	4500(20)	10985(15)	2293(13)	159(16)

E.3.17 [K₂(Toluol)₂]{Au₄[Si(SiMe₃)₄]} (19)

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe *Pbca*₁, Metrik in Tabelle 36, V = 187451,5 Å³, Z = 8, F(000) = 8416, ρ_{ber} = 1,512 g/cm³, T = 193 K, μ = 6,565 mm⁻¹, 6,84° < 2θ < 27,50°, -32 ≤ h ≤ 32, -31 ≤ k ≤ +31, -39 ≤ l ≤ +37, Kristallgröße: ? x ? x ? mm³, R(int) = 0,1091, 129265 gemessene Reflexe, davon 20922 symmetrieunabhängig, 712 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte -1,529 / +1,500 eÅ⁻³.

Tabelle 63 Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) von Verbindung **19**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	9492(1)	3073(1)	1233(1)	31(1)
Au(2)	10224(1)	2425(1)	1658(1)	29(1)
Au(3)	9362(1)	1925(1)	1276(1)	29(1)
Au(4)	10138(1)	2383(1)	762(1)	28(1)
Si(1)	9033(1)	3927(1)	1207(1)	42(1)
Si(11)	8525(1)	3945(1)	572(1)	58(1)
Si(12)	9525(1)	4752(1)	1185(1)	70(1)
Si(13)	8476(1)	4004(1)	1814(1)	68(1)
C(121)	10009(5)	4786(5)	718(5)	105(4)
C(112)	8303(5)	3229(5)	425(4)	90(3)
C(111)	7921(6)	4398(6)	625(4)	106(4)
C(122)	9088(5)	5369(4)	1078(5)	94(4)
Si(2)	10848(1)	2398(1)	2227(1)	36(1)
Si(21)	11710(1)	2348(1)	1954(1)	47(1)
C(213)	11909(4)	1628(4)	1803(3)	65(2)
C(212)	11754(4)	2777(4)	1438(3)	67(3)
C(211)	12224(4)	2615(5)	2335(4)	90(3)
Si(22)	10731(1)	1625(1)	2675(1)	45(1)
C(223)	10611(4)	997(4)	2323(3)	68(3)
C(222)	10148(4)	1698(4)	3046(3)	63(2)
C(221)	11330(4)	1489(5)	3018(3)	69(3)
Si(23)	10770(1)	3191(1)	2663(1)	55(1)
C(232)	11228(5)	3189(5)	3143(3)	87(3)
C(231)	10085(5)	3251(6)	2885(5)	111(4)
Si(3)	8710(1)	1241(1)	1397(1)	36(1)
Si(31)	7927(1)	1473(1)	1034(1)	47(1)
Si(32)	8878(1)	312(1)	1232(1)	56(1)
Si(33)	8547(1)	1273(1)	2145(1)	51(1)
C(313)	7403(4)	926(4)	1087(4)	73(3)
C(312)	7642(4)	2122(4)	1264(3)	70(3)
C(323)	8413(5)	-176(4)	1519(4)	85(3)

E. Anhang

C(322)	9562(5)	122(5)	1393(5)	108(4)
C(333)	8617(5)	2014(4)	2329(4)	83(3)
C(332)	7876(4)	1013(5)	2308(4)	85(3)
C(311)	8050(4)	1574(5)	440(3)	73(3)
C(331)	9028(4)	842(5)	2465(3)	77(3)
C(321)	8805(6)	166(5)	640(4)	107(4)
Si(4)	10536(1)	2245(1)	79(1)	33(1)
Si(41)	10060(1)	1517(1)	-237(1)	49(1)
Si(42)	10437(1)	3023(1)	-365(1)	52(1)
Si(43)	11432(1)	2023(1)	70(1)	50(1)
C(421)	10898(5)	3007(4)	-846(3)	78(3)
C(432)	11855(4)	2660(4)	133(3)	70(3)
C(433)	11641(4)	1648(5)	-441(4)	83(3)
C(413)	9337(4)	1625(5)	-143(4)	85(3)
C(412)	10200(5)	1434(5)	-836(3)	85(3)
C(431)	11593(4)	1559(4)	545(4)	78(3)
C(411)	10226(5)	849(4)	49(4)	86(3)
K(1)	10731(1)	3559(1)	1145(1)	75(1)
K(2)	10530(1)	1182(1)	1216(1)	63(1)
C(131)	8224(5)	4724(4)	1919(4)	83(3)
C(422)	10588(5)	3658(4)	-29(3)	80(3)
C(423)	9748(5)	3101(5)	-576(4)	101(4)
C(021)	11724(6)	84(5)	778(5)	93(4)
C(022)	11862(5)	207(5)	1192(6)	90(4)
C(024)	11018(8)	-123(6)	1439(7)	114(5)
C(025)	10914(7)	-224(6)	1013(8)	113(5)
C(012)	12172(7)	4139(8)	1223(15)	160(12)
C(026)	11259(8)	-110(6)	695(6)	113(5)
C(113)	8902(7)	4220(6)	87(4)	113(5)
C(016)	11523(8)	4605(10)	785(7)	124(6)
C(123)	9897(7)	4873(6)	1706(5)	131(6)
C(023)	11526(9)	106(6)	1552(5)	117(5)
C(132)	7867(8)	3565(6)	1734(6)	143(7)
C(133)	8827(8)	3766(7)	2315(4)	135(6)
C(015)	11383(8)	4898(7)	1143(11)	144(7)
C(033)	8181(7)	2041(17)	-836(6)	144(8)
C(032)	8196(7)	2592(15)	-873(7)	134(7)
C(013)	11987(10)	4452(12)	1565(8)	140(7)
C(233)	10909(9)	3817(5)	2322(4)	139(7)
C(011)	11899(10)	4218(8)	815(12)	164(10)
C(014)	11631(10)	4815(10)	1524(8)	143(6)
C(036)	8757(8)	2430(20)	-1483(6)	168(11)
C(031)	8486(10)	2795(9)	-1225(13)	154(9)
C(027)	12119(10)	174(9)	407(7)	175(9)

E. Anhang

C(035)	8697(11)	1865(15)	-1412(9)	155(8)
C(034)	8431(9)	1698(9)	-1107(11)	139(7)
C(017)	12299(14)	4349(17)	2003(11)	310(30)
C(037)	8462(16)	3434(12)	-1200(14)	310(30)

E.3.18 $[K_2(Et_2O)_2]\{Au_4[Si(SiMe_3)_3]_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20a)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1n$, Metrik in Tabelle 38, $V = 3715,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1808$, $\rho_{\text{ber}} = 1,661 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 8,236 \text{ mm}^{-1}$, $1,72^\circ < 2\theta < 28,09^\circ$, $-16 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq +16$, $-6 \leq l \leq +29$, Kristallgröße: $? \times ? \times ? \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0000$, 8536 gemessene Reflexe, davon 8536 symmetrieunabhängig, 274 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-2,288 / +1,313 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 64 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **20a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	1234(1)	1253(1)	4915(1)	28(1)
Au(2)	-88(1)	-259(1)	6014(1)	28(1)
K(1)	1371(2)	-1360(2)	5011(1)	43(1)
Si(2)	-1386(2)	-1705(2)	6199(1)	29(1)
Si(1)	1199(2)	1031(2)	5969(1)	29(1)
Si(21)	-396(2)	-3213(2)	6367(1)	36(1)
Si(11)	766(2)	2581(2)	6430(1)	36(1)
Si(12)	2788(2)	473(3)	6455(1)	39(1)
Si(22)	-3112(3)	-2154(3)	5848(2)	48(1)
Si(23)	-1462(3)	-842(3)	7132(1)	41(1)
O(01)	2741(7)	-2986(8)	5051(5)	61(2)
C(221)	-3213(11)	-3100(12)	5211(7)	64(4)
C(121)	2718(12)	58(11)	7255(6)	58(4)
C(111)	1656(12)	3685(10)	6268(6)	57(3)
C(112)	803(12)	2464(11)	7268(5)	58(4)
C(122)	3286(9)	-705(12)	6082(6)	55(3)
C(211)	974(9)	-2838(12)	6629(6)	54(3)
C(123)	3829(12)	1505(14)	6471(8)	79(5)
C(212)	-806(11)	-4097(11)	6967(6)	56(3)
C(231)	-2000(14)	495(11)	6979(7)	66(4)
C(213)	-411(12)	-3985(11)	5648(6)	57(4)
C(232)	-179(13)	-706(14)	7582(6)	67(4)
C(011)	2591(10)	-3878(12)	5414(7)	61(4)
C(233)	-2286(15)	-1504(14)	7654(7)	79(5)
C(222)	-3830(13)	-971(16)	5541(10)	107(8)

E. Anhang

C(014)	3619(13)	-2206(18)	4323(8)	102(7)
C(013)	3498(14)	-3138(17)	4658(10)	97(7)
C(113)	-583(9)	3005(9)	6138(6)	46(3)
C(012)	3390(13)	-4069(14)	5915(8)	78(5)
C(223)	-3834(14)	-2730(20)	6448(7)	137(12)

E.3.19 $[K_2(Toluol)_2]\{Au_4[Si(SiMe_3)_3]_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20b)

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Metrik in Tabelle 39, $V = 1864,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 920$, $\rho_{\text{ber}} = 1,687 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 8,205 \text{ mm}^{-1}$, $2,50^\circ < 2\theta < 27,88^\circ$, $-16 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq +17$, $-17 \leq l \leq +17$, Kristallgröße: $0,4 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1540$, 38759 gemessene Reflexe, davon 8872 symmetrieunabhängig, 289 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-2,765 / +2,652 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 65 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **20b**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C(01)	420(10)	-3165(11)	4097(13)	83(4)
C(02)	631(12)	-4182(12)	3673(12)	103(5)
C(03)	1176(10)	-4499(10)	4395(13)	85(4)
C(04)	1544(9)	-3846(9)	5588(12)	64(3)
C(05)	1352(9)	-2782(9)	6064(11)	71(3)
C(06)	773(10)	-2468(10)	5279(15)	80(4)
C(07)	2138(11)	-4210(13)	6408(14)	130(6)
K(1)	3440(2)	-1409(2)	5238(2)	47(1)
Au(1)	3770(1)	807(1)	4532(1)	29(1)
Si(1)	2549(2)	-408(2)	2240(2)	28(1)
Si(11)	3430(2)	591(2)	1374(2)	35(1)
C(111)	2773(8)	1632(8)	1161(10)	64(3)
C(112)	5006(7)	1495(8)	2321(8)	58(3)
C(113)	3362(9)	-515(8)	-128(8)	71(3)
Si(12)	1293(2)	-2405(2)	657(2)	40(1)
C(121)	2045(7)	-3362(7)	-52(8)	50(2)
C(122)	245(8)	-2420(8)	-603(9)	78(4)
C(123)	413(10)	-3193(8)	1240(11)	95(4)
Si(13)	1302(2)	485(2)	2962(2)	36(1)
C(131)	-52(7)	62(8)	1716(8)	55(2)
C(132)	809(8)	-79(8)	3916(8)	53(2)
C(133)	1967(8)	2196(7)	3841(8)	49(2)
Au(2)	3912(1)	-1263(1)	2960(1)	29(1)
Si(2)	4809(2)	2177(2)	6614(2)	29(1)

E. Anhang

Si(21)	3708(2)	2233(2)	7775(2)	41(1)
C(211)	4637(9)	3160(9)	9397(9)	76(3)
C(212)	2562(9)	2816(9)	7530(10)	69(3)
C(213)	2923(9)	640(8)	7448(9)	66(3)
Si(22)	5678(2)	4170(2)	7026(2)	42(1)
C(221)	6988(8)	5110(8)	8435(10)	81(4)
C(222)	4676(8)	4978(7)	7179(9)	60(3)
C(223)	6070(12)	4194(8)	5765(11)	110(5)

E.3.20 $K_2\{Au_4[Si(SiMe_3)_3]_2[Si(SiMe_3)_2]_2\}$ (20c)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$, Metrik in Tabelle 41, $V = 3519,0 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1724$, $\rho_{\text{ber}} = 1,682 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 8,690 \text{ mm}^{-1}$, $2,42^\circ < 2\theta < 27,90^\circ$, $-21 \leq h \leq 20$, $-17 \leq k \leq +12$, $-24 \leq l \leq +23$, Kristallgröße: $? \times ? \times ? \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1052$, 39251 gemessene Reflexe, davon 8344 symmetrieunabhängig, 380 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-1,257 / +0,914 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 66 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **20c**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	4188(1)	5256(1)	776(1)	35(1)
Au(2)	3895(1)	3753(1)	-347(1)	35(1)
K(1)	6059(1)	3895(1)	1015(1)	48(1)
Si(1)	4681(1)	3435(1)	-1173(1)	35(1)
Si(11)	5324(2)	1789(2)	-989(1)	47(1)
C(111)	4463(5)	789(5)	-1106(5)	74(3)
C(112)	6254(5)	1689(5)	31(4)	74(3)
C(113)	5850(5)	1481(6)	-1701(4)	79(3)
Si(12)	3679(2)	3564(2)	-2518(1)	48(1)
C(121)	2728(5)	2609(5)	-2802(4)	80(3)
C(122)	3114(5)	4850(5)	-2752(4)	88(3)
C(123)	4258(5)	3365(7)	-3210(4)	97(3)
Si(2)	2931(1)	3907(2)	479(1)	45(1)
Si(24)	2879(9)	4598(8)	1651(6)	88(4)
C(241)	2820(20)	6007(11)	1693(17)	128(10)
C(242)	3937(14)	4110(20)	2500(10)	137(11)
C(243)	1874(17)	4120(20)	1850(20)	123(13)
Si(25)	1517(8)	4232(9)	-558(7)	85(4)
C(251)	1430(20)	3740(30)	-1509(12)	191(13)
C(252)	1294(16)	5636(12)	-590(20)	203(15)
C(253)	565(19)	3590(20)	-370(20)	110(12)

E. Anhang

Si(26)	3181(10)	2160(7)	772(7)	81(4)
C(261)	2613(19)	1689(17)	1396(15)	93(10)
C(262)	4424(13)	1830(20)	1266(13)	103(10)
C(263)	2688(17)	1392(16)	-186(13)	139(13)
Si(21)	1597(7)	3711(7)	-717(5)	90(3)
C(211)	495(15)	3750(20)	-611(19)	128(10)
C(212)	1584(12)	4771(15)	-1389(10)	128(8)
C(213)	1570(14)	2487(13)	-1242(12)	176(10)
Si(22)	3432(9)	2353(7)	1140(8)	135(5)
C(221)	4691(11)	2310(20)	1535(16)	233(17)
C(222)	2980(20)	1960(20)	1863(15)	220(16)
C(223)	3120(20)	1253(16)	377(15)	247(14)
Si(23)	2460(6)	4943(8)	1288(6)	101(3)
C(231)	1526(14)	4338(19)	1481(16)	129(10)
C(232)	3441(13)	5190(20)	2274(9)	183(11)
C(233)	1977(13)	6168(10)	764(14)	157(9)
C(01)	-1430(30)	10970(20)	-550(30)	150(19)
C(02)	-400(30)	10900(20)	-200(30)	180(20)
C(03)	-200(20)	9760(20)	-70(60)	200(30)
C(04)	830(20)	9690(30)	180(20)	190(30)
C(05)	1070(20)	8620(30)	510(40)	180(20)

E.3.21 $K_2[(HypAu)_2Si_2(AuHyp)_2(SiMe_3)_2]$ (21)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $C2/c$, Metrik in Tabelle 44, $V = 10129 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 4448$, $\rho_{\text{ber}} = 1,471 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 6,122 \text{ mm}^{-1}$, $2,39^\circ < 2\theta < 28,01^\circ$, $-29 \leq h \leq 30$, $-23 \leq k \leq +23$, $-31 \leq l \leq +30$, Kristallgröße: $0,4 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1213$, 50182 gemessene Reflexe, davon 11953 symmetrieunabhängig, 477 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,170 / +1,220 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 67 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **21**

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Au(1)	901(1)	5410(1)	2418(1)	40(1)
Au(2)	257(1)	6829(1)	3447(1)	40(1)
K(1)	976(1)	7274(1)	2452(1)	61(1)
Si(1)	156(1)	5651(1)	2996(1)	39(1)
Si(21)	2151(1)	5666(2)	1560(1)	67(1)
Si(3)	389(1)	7898(1)	4048(1)	50(1)
Si(22)	2005(1)	3847(2)	2293(1)	65(1)

E. Anhang

Si(31)	-332(2)	7892(2)	4567(1)	81(1)
Si(2)	1868(1)	5121(1)	2342(1)	53(1)
Si(23)	2515(1)	5569(2)	3156(1)	71(1)
Si(32)	417(1)	9091(2)	3693(1)	72(1)
Si(33)	1275(2)	7682(2)	4664(1)	89(1)
C(111)	1054(5)	4603(6)	4005(5)	93(4)
C(211)	2837(5)	5240(7)	1455(6)	127(5)
C(321)	743(5)	9059(6)	3053(4)	88(4)
C(322)	879(6)	9711(6)	4247(5)	106(4)
C(112)	-130(6)	4875(6)	4170(4)	102(4)
C(311)	-1063(5)	7867(8)	4067(6)	127(5)
Si(11)	292(1)	4648(1)	3630(1)	53(1)
C(113)	59(5)	3733(5)	3300(4)	84(3)
C(212)	1598(6)	5577(7)	881(5)	121(5)
C(221)	1677(6)	3496(6)	1560(5)	113(5)
C(331)	1366(6)	6659(6)	4818(5)	108(5)
C(312)	-270(7)	7059(7)	5045(5)	127(5)
C(323)	-320(5)	9506(6)	3478(5)	105(4)
C(222)	2802(4)	3580(6)	2460(5)	90(4)
C(231)	2619(6)	4938(7)	3765(5)	122(5)
C(313)	-324(6)	8757(7)	5017(5)	127(5)
C(332)	1356(6)	8157(7)	5366(5)	124(5)
C(213)	2288(6)	6666(6)	1684(6)	108(4)
C(223)	1682(5)	3359(5)	2816(5)	93(4)
C(232)	3253(5)	5754(7)	3051(5)	110(4)
C(333)	1869(5)	8004(7)	4317(6)	120(5)
C(233)	2232(6)	6465(6)	3351(5)	122(5)
C(01)	2102(11)	1541(14)	4916(10)	91(7)
C(02)	2900(10)	2231(14)	5367(9)	69(6)
C(03)	2360(14)	2121(16)	4968(14)	116(10)
C(04)	2388(12)	3162(14)	4730(11)	81(7)
C(05)	1826(13)	2225(17)	4519(12)	114(9)
C(011)	-155(15)	1658(17)	3196(14)	132(11)
C(012)	479(13)	1617(15)	3272(13)	116(9)
C(013)	4622(12)	6668(14)	2681(14)	101(8)
C(014)	341(11)	1639(14)	2743(14)	102(8)

E.3.22 K₂{Au₅[Si(SiMe₃)₆]} (22)

Tetragonales Kristallsystem, Raumgruppe $I4_1cd$, Metrik in Tabelle 45, $V = 17667,7 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 8256$, $\rho_{\text{ber}} = 1,611 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 8,589 \text{ mm}^{-1}$, $1,36^\circ < 2\theta < 27,92^\circ$, $-39 \leq h \leq 39$, $-39 \leq k \leq +39$, $-25 \leq l \leq +25$, Kristallgröße: $0,4 \times 0,4 \times 0,3 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1335$, 192481 gemessene Reflexe, davon 10568 symmetrieunabhängig, 202 Parameter, min./max. Differenzelektronendichte $-0,799 / +0,903 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 68 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 22

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(22)	3440(1)	-1415(1)	1231(1)	61(1)
K(1)	5000	0	419(1)	104(1)
Au(1)	5000	0	2093(1)	35(1)
Au(2)	4261(1)	-512(1)	2008(1)	41(1)
Au(3)	4875(1)	887(1)	1958(1)	39(1)
Si(1)	4259(1)	331(1)	2148(1)	43(1)
Si(11)	4014(1)	508(1)	3253(1)	62(1)
Si(12)	3724(1)	525(1)	1333(1)	64(1)
C(111)	3447(3)	293(4)	3432(5)	140(5)
C(112)	4005(3)	1118(3)	3370(4)	98(3)
C(113)	4408(3)	267(3)	3898(4)	103(3)
C(121)	3934(3)	406(4)	462(4)	111(4)
C(122)	3206(3)	190(3)	1472(4)	99(3)
C(123)	3584(3)	1134(3)	1381(5)	131(4)
Si(2)	4030(1)	-1278(1)	1987(1)	45(1)
Si(21)	3826(1)	-1384(1)	3127(1)	65(1)
C(212)	3302(3)	-1110(4)	3330(5)	120(4)
C(211)	3740(3)	-1988(3)	3326(4)	97(3)
C(213)	4255(3)	-1134(3)	3681(4)	73(3)
C(221)	2909(2)	-1174(3)	1563(4)	88(3)
C(222)	3349(3)	-2027(3)	1150(5)	101(3)
C(223)	3541(3)	-1155(3)	380(4)	97(3)
Si(3)	5256(1)	1571(1)	1739(1)	40(1)
Si(31)	5137(1)	1687(1)	569(1)	50(1)
C(311)	4568(3)	1901(3)	379(4)	88(3)
C(312)	5194(3)	1135(3)	133(4)	70(2)
C(313)	5515(3)	2094(3)	193(4)	98(3)
Si(32)	4971(1)	2167(1)	2373(1)	57(1)
C(321)	4374(3)	2274(3)	2122(4)	95(3)
C(322)	5325(3)	2675(2)	2177(4)	94(3)
C(323)	4947(3)	2069(3)	3306(4)	71(2)

E. Anhang

C(01)	2625(13)	-2874(11)	4469(16)	314(12)
C(02)	2255(10)	-3141(12)	4144(16)	292(10)
C(03)	2177(9)	-3193(13)	3399(17)	291(10)
C(04)	2494(12)	-3246(12)	2821(14)	287(10)
C(05)	2935(12)	-3013(13)	2727(15)	285(12)

F. Literatur

- [1] R. Reich, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1923**, 177, 322
- [2] H. Gilman, J. M. Straley, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, 55, 821
- [3] H. Gilman, R.G. Jones, L. A. Jones, *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1630
- [4] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Org. Chem.* **1984**, 263, C23-C25
- [5] 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.* **1973**, 475
- [6] a) G. van Koten, A. J. leusink, J. G. Noltes, *Chem. Comm.* **1970**, 1107; b) G. van Koten, A. J. leusink, J. G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 227-230; c) J. M. Guss, R. Mason, I. Søtofte, G. van Koten, J. G. Noltes; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 446
- [7] P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker in *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, edited by R. J. K. Taylor, Oxford University Press, Oxford **1994**, 89
- [8] H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Org. Chem.* **1978**, 241
- [9] A.J. Leusink, G. van Koten, J.W. Marsman, J. G. Noltes, *J. Org. Chem.* **1973**, 55, 419
- [10] J. Blenkins, H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Org. Chem.* **1979**, 168, 251
- [11] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 870
- [12] R. Usón, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 70, 1-50
- [13] A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. C. S. Dalton* **1973**, 2620

- [14] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 8440
- [15] G. W. Rice, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.* **1976**, Vol. 15, No. 2, 489
- [16] R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1988**, 27, No. 3, 436
- [17] a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1156 b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1087 c) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1304 d) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, 8, 1067-1079
- [18] a) H. Schmidbaur, J. Adlkofer, W. Buchner, *Angew. Chem.* **1973**, Nr. 10, 448 b) H. Schmidbaur, R. Franke, *Angew. Chem.* **1973**, Nr. 10, 449
- [19] A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, Nr. 10, 1396
- [20] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, Nr. 1, 90
- [21] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 245-253
- [22] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1729-1731
- [23] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **2001**, 20, 575-577
- [24] K. W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417-3424
- [25] K. W. Klinkhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1217-1223
- [26] K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, J. Klett, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, No. 9, 2531-2536
- [27] K. W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417-3424
- [28] K. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2101-2107

- [29] M. C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1982**, 29, 367-373
- [30] M. M. Oroz; A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforschung, B: Chem. Sci.* **1999**, 54 b, 30-37
- [31] M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Journal Organomet. Chem.* **2002**, 662, 34-42
- [32] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 223-230
- [33] H. Piana; H. Wagner, U. Schubert, *Chem Ber.* **1991**, 124, 63-67
- [34] J. Jander, *Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak-Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak* **1966**, Band 1, Teilband 1, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig
- [35] H. Smith, *Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak-Organic Reactions in liquid Ammonia* **1963**, Band 1, Teilband 2, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig
- [36] J. Jander, Ch. Lafrenz, *Wasserähnliche Lösungsmittel* **1968**, Verlag Chemie
- [37] E. A. Brinkmann, S. Berger, J. I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8304-8310
- [38] G. Korogodzky, M. Bendikov, D.Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, 21, 3157-3161
- [39] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221-226
- [40] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, 21, 1023-1030
- [41] M. Wilfling, *Diplomarbeit* **2005**, Mainz
- [42] K. W. Klinkhammer, *Habilitationsschrift* **1998**, Stuttgart
- [43] J. A. J. Jarvis, A. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1977**, 999
- [44] C. Marschner, *Eur. J. Chem.* **1998**, 221-226
- [45] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, No.9, 1418-1431

- [46] D.R. Whitcomb, M. Rajeswaran, *Inorganica Chimica Acta* **2007**
- [47] G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3565-3570
- [48] J. - P. Zhang, Y. - Y. Lin, X. - C. Huang, X. - M. Chen, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 2, 519-523
- [49] G. Gröger, F. Olbrich, P. Schulte, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 251-258
- [50] D. R. Whitcomb, R. D. Rogers, *Polyhedron* **1997**, 16, 5, 863-868
- [51] A. L. Geddes, G. L. Bottger, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 802-807
- [52] S. Förster, *Examensarbeit* **2005**, Mainz
- [53] J. Klett, *Dissertation* **2006**, Mainz
- [54] J. - P. Zhang, Y. - Y. Lin, X. - C. Huang, X. - M. Chen, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 2, 519-523
- [55] P. Schwertfeger, M. Dolg, W.H. Eugen Schwarz, G. A. Bowmaker, P.. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91 (3), 1762-1774
- [56] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, 26, 3269-3271
- [57] M. Niemeyer, *Organometallics* **1998**, 17, 4649-4656
- [58] a) P. Schwertfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3593-3607 b) P. Schwerfeger, *Heteroatom Chemistry* **2002**, 13, 6, 578-584
- [59] P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32,5126-5131
- [60] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, No. 17, 3082-3084
- [61] K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 817-822
- [62] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, 100, Nr. 11, 1602-1604

- [63] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur *Angew. Chem.* **1989**, 101, Nr. 4, 464-466
- [64] N. Rösch, A. Gerling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, 101, No. 10, 1410-1412
- [65] J. Li, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630-2634
- [66] O. D. Häberlein, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8241-8248
- [67] J. W. A. van der Verlden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4321-4324
- [68] J. W. A. van der Verlden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, , *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 146-151
- [69] F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, R. Ruggeri, M. J. Sansoni, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 222
- [70] E. Zeller, H. Beruda; H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3203-3204
- [71] K. W. Klinkhammer, persönliche Mitteilungen
- [72] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 67-76
- [73] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10231-10232
- [74] M. Kira, T. Iwamoto, D. Yin, T. Maruyama, H. Sakurai, *Chemistry Letters* **2001**, 910-911
- [75] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chemistry Letters* **2005**, Vol.34, No.11, 1654
- [76] R. Fischer, T. Konopa, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2004**, 23, 1899-1907
- [77] E. A. Brinkmann, S. Berger. J. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8304-8310

- [78] M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, 23, 3088-3090
- [79] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9626-9629
- [80] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2008**, 27, 1358-1360
- [81] K.W.Klinkhammer, persönliche Mitteilungen
- [82] R. Völp, *Diplomarbeit* **2008**, Mainz
- [83] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.1, Bruker AXS, Madison, **1998**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.