

Oligosilyl- und Stannylderivate des Kupfers

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Jan Klett

geb. in Schorndorf

Mainz, 2006

Inhaltsverzeichnis:

| | | |
|-------|--|-----|
| A | Einleitung | 1 |
| B | Gang der Untersuchungen | 5 |
| B.1 | Übersicht | 5 |
| B.1.1 | Silanide der Alkalimetalle | 5 |
| B.1.2 | Silanide und Stannanide des Kupfers | 6 |
| B.2 | Synthesen und begleitende Untersuchungen | 7 |
| B.2.1 | Benzyltris(trimethylsilyl)silan | 7 |
| B.2.2 | Benzylbis(trimethylsilyl)silanide der Alkalimetalle | 10 |
| B.2.3 | Benzylbis(trimethylsilyl)silanide des Kupfers | 26 |
| B.2.4 | Phenylbis(trimethylsilyl)silanide des Lithiums und Kupfers | 44 |
| B.2.5 | Bis(hypersilyl)cuprate des Natriums und Kaliums | 51 |
| B.2.6 | Cyano-hypersilyl-cuprate | 56 |
| B.2.7 | Tris(trimethylsilyl)stannanide des Kupfers | 75 |
| C | Experimenteller Teil | 83 |
| C.1 | Allgemeines | 83 |
| C.2 | Synthesen und spektroskopische Daten | 84 |
| C.2.1 | Benzyltris(trimethylsilyl)silan | 83 |
| C.2.2 | Benzylbis(trimethylsilyl)silanide der Alkalimetalle | 85 |
| C.2.3 | Benzylbis(trimethylsilyl)silanide des Kupfers | 92 |
| C.2.4 | Phenylbis(trimethylsilyl)silanide des Lithiums und Kupfers | 101 |
| C.2.5 | Bis(hypersilyl)cuprate des Natriums und Kaliums | 104 |
| C.2.6 | Cyano-hypersilyl-cuprate | 107 |
| C.2.7 | Tris(trimethylsilyl)stannanide des Kupfers | 119 |
| C.3 | Tabellen ausgewählter Strukturparameter | 124 |
| D | Zusammenfassung | 129 |
| E | Anhang | 135 |
| F | Literatur | 137 |

A Einleitung

A.1 Silylverbindungen der Alkalimetalle

Erste Silylverbindungen der Alkalimetalle wurden von *Gilman* und *Wu*¹ hergestellt. Dies erreichten sie durch reduktive Spaltung einer Si-Si-Bindung. Dazu wurde Hexaphenyldisilan mit Kalium in Ether umgesetzt.

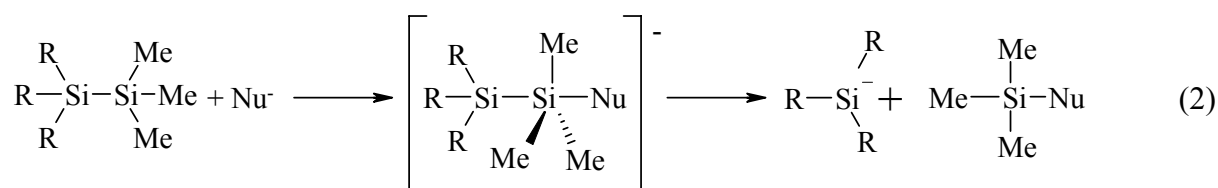


Auch Trialkylsilylverbindungen ($\text{R}_3\text{Si-M}$; $\text{R} = \text{Me, Et, usw.}$) der Alkalimetalle können auf diese Weise erhalten werden, allerdings muss die Reaktion in Gegenwart starker Komplexbildner wie Kronenether oder HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) durchgeführt werden.²

Diese einfachen Silylverbindungen der Alkalimetalle neigen jedoch dazu, Lösungsmittel unter Deprotonierung oder Reduktion anzugreifen. Dies gilt für Diethylether und Tetrahydrofuran, aber auch für so wenig azide Lösungsmittel wie Toluol oder Benzol. In inerten Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ist wiederum die Löslichkeit zu gering, um die Verbindungen in Synthesen einzusetzen.

Durch die Verwendung sperriger Organylreste wie *tert*-Butylgruppen lassen sich Triorganylsilanide erhalten, die eine bessere Handhabbarkeit und höhere Stabilität besitzen. Auf diese Weise konnte *Wiberg*³ die Tris-*tert*-butylsilanide der Alkalimetalle Lithium bis Cesium herstellen, die sich aufgrund ihrer Reaktivität und Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln gut für weitere Reaktionen eignen.

Verwendet man Trimethylsilylgruppen als sperrige Reste, erhält man die entsprechenden Alkalimetallverbindungen des Tris(trimethylsilyl)silylrestes $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, der im Folgenden als Hypersilylrest bezeichnet wird. Diese und ähnliche Silanide lassen sich leicht aus den gut zugänglichen Oligosilanen herstellen. Im Fall der gut untersuchten Hypersilanide^{4,5} dient Tetrakis(trimethylsilyl)silan⁶ $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ als Ausgangsmaterial. Durch Umsetzung mit Lithiummethanid⁷ oder Kalium-*tert*-butanolat⁸ lassen sich durch nucleophile Substitution die entsprechenden Silanide erhalten.



Trimethylsilylreste lassen sich auf diese Weise leicht durch andere Organyl- oder Silylreste ersetzen, die resultierenden Oligosilane lassen sich häufig auf die gleiche Weise in die entsprechenden Alkalimetallsilanide überführen.

Da bei diesen der sterische Anspruch oder die elektronischen Verhältnisse anders sind als bei den Hypersilaniden, kann man davon ausgehen, dass andere Reaktionsabläufe bzw. andere Struktur motive bei den Produkten auftreten.

Höher verzweigte Silane und deren Lithium- und Kaliumderivate wurden bereits ausführlich untersucht.⁹

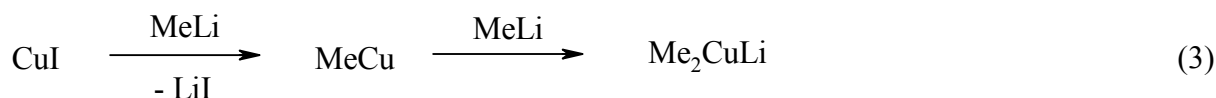
Kleinere Oligosilane bzw. deren Alkalimetallerivate wurden bislang weniger untersucht, auch beschränkten sich die Synthesen auf die Lithium- und Kaliumverbindungen, während von Natrium, Rubidium und Cesium vor allem die Supersilyl- und Hypersilylverbindungen bekannt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silanide untersucht, bei welchen gegenüber den Hypersilaniden eine Trimethylsilylgruppe durch eine Benzylgruppe ersetzt wurde. Diese ist sterisch weniger anspruchsvoll und stellt gewissermaßen eine funktionelle Gruppe dar, welche intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen eingehen kann. Davon kann man Auswirkungen auf die Struktur der Silanide erwarten; auch die Bildung von Solvaten (z.B. mit THF), die bei anderen Silaniden regelmäßig auftritt, könnte beeinflusst werden. Schließlich wurde versucht, die zur Herstellung von Kaliumsilaniden verwendeten Methoden auf andere Alkalimetalle (Na, Rb und Cs) auszuweiten.

A.2 Alkyl-, Arylverbindungen des Kupfers

Als erste organische Kupferverbindung wurde Phenylkupfer 1923 von *Reich* durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Kupfer(I)-iodid erhalten.

Analog dazu erreichten 1936 *Gilman* und *Straley* die Darstellung von Ethylkupfer durch Umsetzung von Ethylmagnesiumiodid mit Kupfer(I)-iodid. 1943 entdeckten *Gilman* und *Woods*, dass unlösliches Methylkupfer aus Kupfer(I)-iodid und Methyllithium dargestellt werden kann.¹⁰ Erfolgte die Reaktion mit zwei äquivalenten Methyllithium, erhielten sie ein lösliches Produkt, welches als Dimethylcuprat des Lithiums identifiziert wurde.



Da Organokupferverbindungen wichtige Reagenzien in der organischen Synthese darstellen, sind diese inzwischen gut erforscht. So kennt man inzwischen eine Vielzahl von Kupferverbindungen mit Alkyl- und Arylliganden.¹¹

Bei Reaktion mit organischen Substraten (z.B. Enon-Systeme) dienen die Organokupferverbindungen als Überträger von nucleophilen Gruppen. Ihr großer Vorteil gegenüber den entsprechenden organischen Lithium- oder Magnesiumverbindungen liegt in ihrer höheren Chemo-, Regio- und Stereoselektivität bei ähnlicher Reaktivität.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass Reaktionen mit Enonen (und andere Michael-Systemen) unter 1,4-Addition verläuft, während bei Lithium- oder Grignard-Reagenzien eine 1,2-Addition stattfindet.

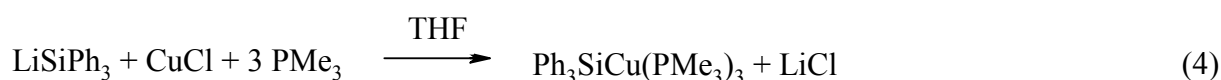
Da von Homocupraten wie LiCuMe_2 nur einen Organylrest auf das organische Substrat übertragen wird, bietet sich der Ersatz des am Kupfer verbleibenden Organylrestes gegen einen anderen, nicht transferierbaren Rest von vorneherein an. Als gut geeignet erwies sich hierfür das Cyanidion, welches gut lösliche und recht stabile Verbindungen des Typs $\text{LiCu}(\text{CN})\text{R}$ bildet, die in der gewünschten Weise reagieren.

A.3 Silyl- und Stannylverbindungen des Kupfers

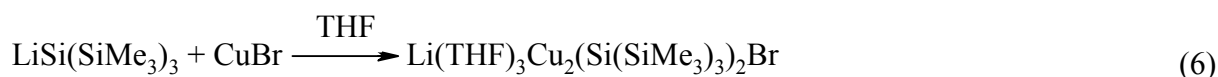
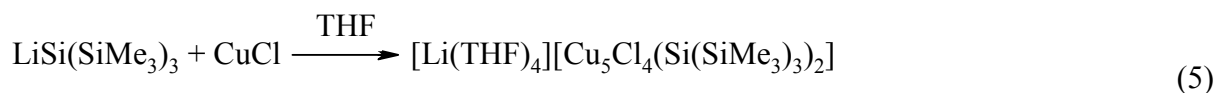
So wie sich Organokupferverbindungen zur Einführung von nucleophilen organischen Gruppen in organische Substrate eignen, können auch Kupfersilyle oder Silylcuprate eingesetzt werden, um nucleophile Silylgruppen einzuführen.

Die Produkte dieser Reaktionen stellen nützliche Zwischenstufen für weitergehende Synthesen dar, da die Silylgruppen leicht durch organische Reste oder funktionelle Gruppen ersetzt werden können. Auch hier spielen die entsprechenden Cyanocuprate aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer höheren Stabilität und Effizienz (verglichen mit homoleptischen Cupraten) eine große Rolle.

Sowohl die Organokupfer- als auch die verwandten Silylkupferverbindungen werden in organischen Synthesen *in situ* erzeugt, da diese Verbindungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und bei höheren Temperaturen schnell Zersetzung eintritt. Deshalb ist bislang sehr wenig darüber bekannt, in welcher molekularen Form diese Verbindungen in Lösung oder als Feststoff vorliegen. Die Kenntnis der Struktur könnte Rückschlüsse auf die Reaktivität zulassen und zu Verbesserung der Reaktionsführung führen. Die erste strukturell charakterisierte Kupfersilylverbindung wurde 1988 von Cowley und Mitarbeitern aus Lithium-triphenylsilanid und Kupfer(I)-chlorid in Anwesenheit von Trimethylphosphan hergestellt.

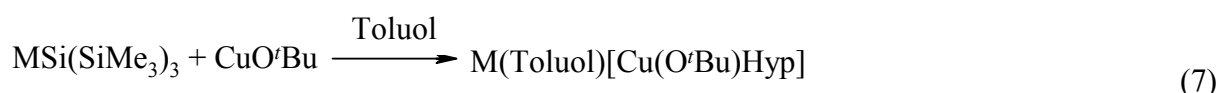


Über die erste Darstellung und strukturelle Charakterisierung von phosphanfreien Kupfersilaniden wurde 1993 von Stalke und Mitarbeitern durchgeführt.¹² Dabei wurde erneut der sterisch anspruchsvolle Hypersilylrest eingesetzt. Sie erhielten dabei mehrkernige Verbindungen, bei denen die Hypersilanidgruppe oder Chloridionen überbrückende Positionen einnehmen.



Beide Verbindungen sind nur mit schlechten Ausbeuten darstellbar und sehr temperatur-empfindlich. Diese Ergebnisse zeigten, dass ohne Verwendung von stabilisierenden Phosphanliganden Kupfer(I)-halogenide weniger geeignete Ausgangsmaterialien zur Synthese von Kupfersilylverbindungen sind.

Als erfolgreicher erwies es sich, Kupfer(I)-*tert*-butanolat als Quelle für Kupfer(I)-ionen zu verwenden. Die Umsetzungen mit Alkalimetallhypersilaniden führt zu recht stabilen heteroleptischen *tert*-Butoxy-hypersilyl-cupraten.



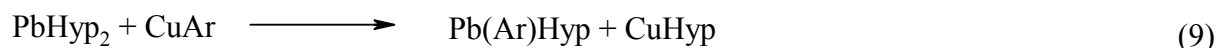
M = Na, K, Cs

Die *tert*-Butanolatgruppe kann durch andere nucleophile Gruppen ersetzt werden, wodurch eine ganze Reihe anderer Kupfersilylverbindungen zugänglich wird. So reagiert das heteroleptische *tert*-Butoxy-hypersilyl-cuprat mit Lithiumhypersilanid zum homoleptischen Kaliumdihypersilylcuprat.



Die Darstellung von Kupferhypersilanid gelang trotz dieser Fortschritte nicht in befriedigender Weise. Nur mit großem präparativen Aufwand oder verlustreichen Synthesen konnten kleine Mengen erhalten werden.

Durch Umsetzung von Bishypersilylblei mit einer Arylkupferverbindung (2,6-Mes-C₆H₃-Cu) konnte ein Austausch des Arylrestes gegen die Hypersilylgruppe erreicht werden.¹³



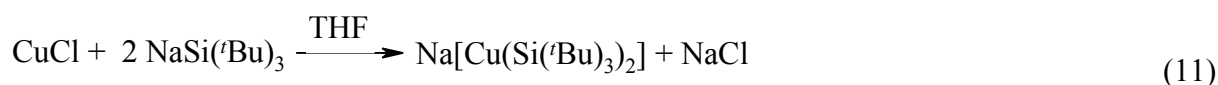
Allerdings sind weder Bishypersilylblei noch die verwendete Arylkupferverbindung leicht zugänglich. Auch die Trennung der Produkte und die geringe Ausbeute stellen ein Problem dar.

Eine weitere Umsetzung, die zu Kupferhypersilanid führt, ist die Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat im schwer realisierbaren Verhältnis 7 zu 6.¹⁴



Dabei entsteht [Li₇(O^tBu)₆][Cu₂Hyp₃] als in Kohlenwasserstoffen unlösliches Nebenprodukt. Das Cu₂Hyp₃-Anion kann man sich als zwei Kupfersilanideinheiten vorstellen, deren Kupferatome durch eine Silanidgruppe verbrückt werden.

Im Jahr 2001 gelang *Bolte* und *Scholz* eine Darstellung von Silylcupraten direkt aus Kupfer(I)-chlorid und Natrium-tri(*tert*-butyl)silanid (Natrium-supersilanid).¹⁵



Dieses Ergebnis macht deutlich, dass durch Veränderung der Silylliganden durchaus Resultate erzielt werden können, die von den Hypersilylverbindungen abweichen.

In der organischen Synthese werden auch Stannylkupferverbindungen verwendet, um Stannylreste in organische Moleküle einzuführen. Allerdings sind diese Verbindungen noch weniger erforscht als die Silylkupferverbindungen. *Klein* und Mitarbeiter untersuchten bereits 1990 phosphan-koordinierte Kupfersilyle und -stannyle, allerdings ohne diese strukturell zu charakterisieren.

Auch die Umsetzung von Bishypersilylzinn mit einem Kupferaryl analog Gleichung (9) führt zur Ausbildung eines Komplexes mit direkter Kupfer-Zinn-Bindung¹³ (Cu-Sn: 249,9 pm), der als Stannylkomplex von Hypersilylkupfer verstanden werden kann.

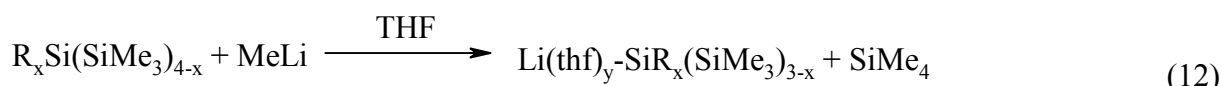
Eine weitere Verbindung, in der eine Kupfer-Zinn-Wechselwirkung diskutiert werden kann, wurde 1997 von *Wright* und Mitarbeitern dargestellt.¹⁶ Allerdings liegt hier ein SnCu₄⁶⁺-Cluster vor, welcher verbrückende Liganden aufweist, die Cu-Sn-Abstände sind mit 273 und 290 pm vergleichsweise lang.

B Gang der Untersuchungen

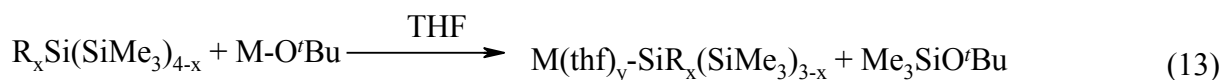
B.1 Übersicht

B.1.1 Silanide der Alkalimetalle

Alkalimetallsilanide sind auf verschiedenen Wegen zugänglich, je nach Methode werden solvathaltige oder solvathaltfreie Produkte erhalten. Eine der zuerst durchgeführten Methoden ist die Metallierung von höheren Silanen mit Lithiummethanid,⁷ die zur Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch Lithium führt. Die erzeugten Lithiumsilanide sind, da die Reaktion in Tetrahydrofuran durchgeführt wird, solvathaltig.

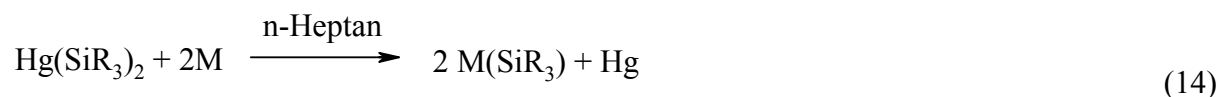


Zur Darstellung der Silanide der schwereren Alkalimetalle eignet sich die Umsetzung von Oligosilanen mit den *tert*-Butanolaten dieser Metalle.⁸ Auch diese Methode führt zu solvathaltigen Produkten, die in einigen Fällen jedoch leicht in solvathaltfreie Silanide überführt werden können¹⁷.



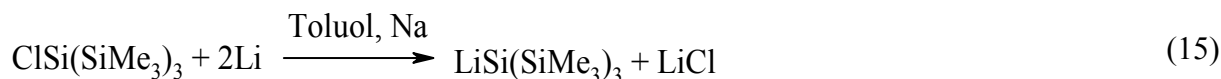
(M = K, Rb, Cs)

Eine Methode, die ausschließlich zu solvathaltfreien Silaniden führt, ist die Transmetallierung der entsprechenden Quecksilbersilanide mit dem jeweiligen Alkalimetall in einem nicht-kordinierenden Lösungsmittel:⁴

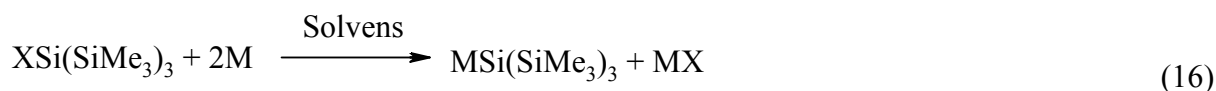


(M = Li, Na, K, Rb, Cs)

Unsolvatiertes Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid erhält man auch im Zuge einer Direktsynthese durch die Umsetzung von Chlortris(trimethylsilyl)silan mit Lithiummetall in Anwesenheit von geringen Mengen Natrium:¹⁸



Mit dieser Methode lassen sich auch die Lithium-, Natrium- und Kaliumderivate des Tri(*tert*-butyl)silans (auch als Supersilan bezeichnet) erhalten. Dazu wird das Silylhalogenid mit dem jeweiligen Alkalimetall umgesetzt.³



M = Li, Na, K
X = F, Cl, Br, I

Abhängig vom verwendeten Solvens lässt sich so auch solvensfreies Alkalimetallsilanid erhalten.

Um zu schweren Alkalimetallsilaniden zu gelangen, eignet sich auch der Metallaustausch an Lithiumsilaniden mit den entsprechenden *tert*-Butanolaten dieser Metalle:⁵



M = Rb, Cs

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Darstellungen von Benzylbis(trimethylsilyl)silaniden eignen sich Metallierungen mit Lithiummethanid und Alkalimetall-*tert*-butanolaten (analog Gleichung 12 und 13), wobei sich letztere Methode sogar auf die entsprechende Natriumverbindung ausweiten lässt.

Da bisher aufgrund ihrer schweren Zugänglichkeit weder Quecksilber- noch Chlor-Verbindungen vom Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-Rest bekannt sind, konnten die jeweiligen Umsetzungen mit den Alkalimetallen (analog Gl. 14 und 15) nicht angewendet werden.

Gegenüber dem bekannten Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest (Hypersilylrest) sind bei dem Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-Rest andere Charakteristika zu erwarten:

- Aufgrund des geringeren sterischen Anspruches (Ersatz einer Trimethylsilylgruppe durch eine phenylsubstituierte Methylgruppe) können andere Bindungsverhältnisse zu Metallen erwartet werden, z.B. eine Änderung der Koordinationszahl.
- Die im Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-Rest vorhandene aromatische Phenylgruppe kann mit ihren π -Elektronen zusätzliche intra- oder auch intermolekulare Bindungen zu Lewisäuren bilden und verdrängt dadurch möglicherweise Solvatmoleküle.
- Bessere Löslichkeit in inerten unpolaren Lösungsmitteln.

B.1.2 Silanide und Stannanide des Kupfers

Alkalimetallsilanide dienen wegen ihrer ausgeprägten Nucleophilie als gute Silylierungsmittel von Haupt- und Nebengruppenelementen. So lassen sich Kupfer(I)-salze oder Kupfer(I)-organyle in die jeweiligen Cuprate überführen:^{14,19}



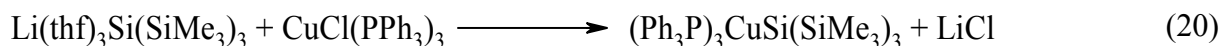
M = K, X = Halogenid oder Alkoxid

Wenn sich aus dem entstandenen Kupferkomplex der Substituent X abspalten lässt, erhält man in Abwesenheit starker Nucleophile das freie Kupfersilanid:



In vielen Verbindungen lässt sich Silicium durch gruppenhomologe Elemente wie Germanium oder Zinn ersetzen. So sind vom Zinn den Silaniden vergleichbare Verbindungen wie zum Beispiel Tris(trimethylsilyl)stannanide der Alkalimetalle^{20,21} bekannt. Es sollte auch möglich sein, diese Gruppen auf Kupfer(I) zu übertragen.

Sowohl vom Silizium als auch vom Zinn sind jedoch erst wenige Kupferverbindungen näher charakterisiert worden. In vielen Fällen ist das Kupfer zusätzlich von Triorganylphosphanen koordiniert.²²



Da sich Phosphanliganden jedoch nur schwer oder gar nicht wieder von Kupfer(I)-Verbindungen entfernen lassen, muss man auf deren Anwesenheit verzichten, wenn man zu solvatfreien Derivaten gelangen will. Stattdessen können andere Nucleophile wie zum Beispiel Carbanionen, Halogenide oder andere Silanide deren Position einnehmen. Zudem sind auch siliciumverbrückte bzw. zinnverbrückte neutrale oder anionische Oligomere möglich.

Diese Arbeit berichtet über die Darstellung von neuen Kupfersilaniden und Silylcupraten mit Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-, Phenylbis(trimethylsilyl)silyl- und Hypersilyl-Liganden. Dazu wurde neben Kupfer(I)-halogeniden und Kupfer(I)-*tert*-butanolat auch Kupfer(I)-cyanid als Ausgangssubstanz verwendet. Des Weiteren wurde versucht, *Stannyl*komplexe des Kupfers ohne stabilisierende Phosphanliganden darzustellen.

B.2 Synthesen und begleitende Untersuchungen

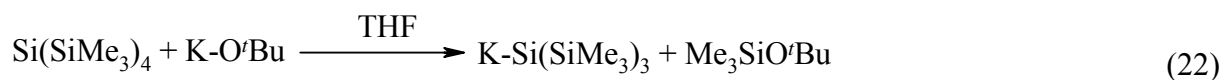
Bei einigen Synthesen wurde Tetrahydrofuran durch das sonst seltener verwendete Tetrahydropyran (THP) ersetzt. Zwar neigt auch THP im Festkörper zu Fehlordnungen, jedoch lassen sich die Positionen der Kohlenstoffatome leichter lokalisieren, da die THP-Moleküle stets Sesselkonfiguration aufweisen.

Ein weiterer Vorteil stellt der wesentlich höhere Siedepunkt von 88°C dar, was Reaktionen bei etwas höherer Temperatur ermöglicht.

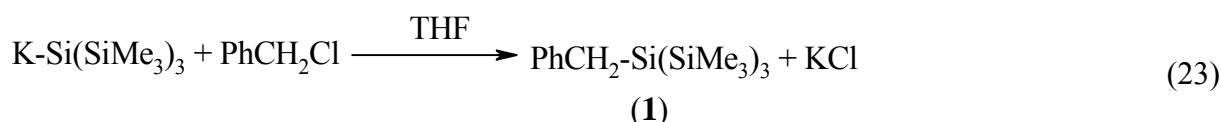
B.2.1 Benzyltris(trimethylsilyl)silan

B.2.1.1 Synthese

Aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan lässt sich durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat in THF Kalium-tris(trimethylsilyl)silanid erhalten. Dazu löst man bei Zimmertemperatur die beiden Edukte in THF, wobei sich die zunächst farblose Lösung bald gelb färbt.



Ohne das Zwischenprodukt zu isolieren, lässt man mit THF verdünntes Benzylchlorid bei 0°C zutropfen. Die Lösung entfärbt sich und wird durch ausfallendes Kaliumchlorid trübe. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan behandelt. Das unlösliche Kaliumchlorid wird durch Filtration entfernt und die Lösung eingeengt. Dabei erhält man farblose Kristalle von Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**):



B.2.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **1** zeigen sich die Protonen der Trimethylsilylgruppen als intensives Singulettsignal. Die Hochfeldverschiebung des Singuletts (0,16 ppm) gegenüber Tetrakis(trimethylsilyl)silans⁶ (0,26 ppm) lässt sich durch Ersatz der Trimethylsilyl-Gruppe durch die stärker elektronenschiebende Benzylgruppe erklären, was eine stärkere Abschirmung zur Folge hat.

Die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe zeigen ein Singulettsignal bei einer Verschiebung von 2,32 ppm, welche sich nicht allzu stark von der Lage der Verschiebung der Methylprotonen im Toluol (2,11 ppm) unterscheidet.

Ähnlich verhält es sich mit den Signalen der fünf Phenylprotonen, die ein Spektrum höherer Ordnung bilden.

Im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für die Kohlenstoffkerne der Trimethylsilyl-Gruppen ein Signal bei 1,2 ppm. Es ist gegenüber dem entsprechenden Signal von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (2,9 ppm) hochfeldverschoben. Aus der Lage der Siliciumsatelliten ergibt sich eine $^1\text{J}_{\text{C-Si}}$ -Kopplungskonstante von 44,5 Hz.

Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des Benzylrestes ähneln denen des Toluols. Die chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe liegt bei 16,2 ppm (Toluol 21 ppm). Auch bei den ^{13}C -Kernen des Phenylrings zeigt sich dieser Trend. Die größte Abweichung zeigt hier noch das Signal des ipso-Kohlenstoffs mit 143,3 ppm (Toluol 137,9 ppm), während die restlichen Signale gut übereinstimmen (**1**: 124,6, 128,5 und 128,7 ppm, Toluol: 125,6, 128,5 und 129,3 ppm).

Im protonenentkoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum erzeugen sowohl die Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen als auch das zentrale Siliciumatoms jeweils Resonanzen bei -12,7 bzw. -76,3 ppm. Erstere weisen Kohlenstoffsatelliten entsprechend einer $^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ -Kopplungskonstante von 44,3 Hz auf, was gut mit dem im ^{13}C -NMR-Spektrum gefundenen Wert übereinstimmt. Zudem findet man bei beiden Siliciumsignalen ^{29}Si -Satelliten entsprechend einer $^1\text{J}_{\text{Si-Si}}$ -Kopplungskonstanten von 59,7 Hz.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (in ppm) der Verbindung **1**.

| Verbindung | ^1H | | | ^{13}C | | | ^{29}Si | |
|------------|----------------------------|---------------|------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | CH_2 | C_5H_6 | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | CH_2 | C_5H_6 | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ |
| 1 | 0,16 | 2,32 | 6,92- 7,12 | 1,2 | 16,8 | 124,6 128,5 128,7 143,3 | -12,7 | -76,3 |

B.2.1.3 Kristallstrukturanalyse

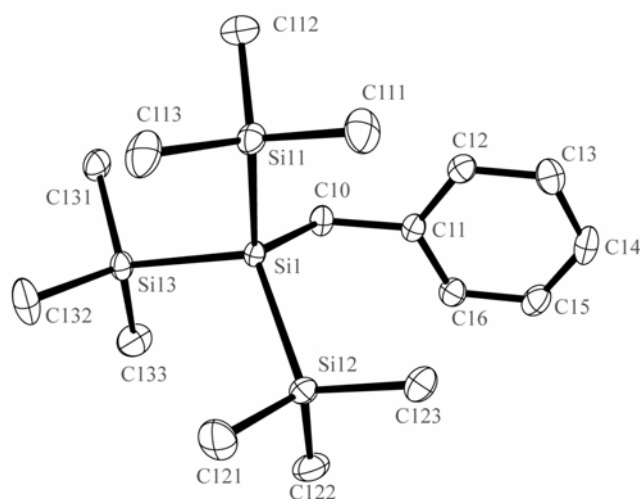
Benzyltris(trimethylsilyl)silan **1** ist annähernd C_s -symmetrisch, aber anders als bei Tetrakis(trimethylsilyl)silan liegt keine kristallographische Symmetrie vor. In der triklinen Elementarzelle, die zwei Formeleinheiten enthält, findet sich lediglich ein Inversionszentrum zwischen den Molekülen. Dies lässt sich durch Austausch einer Trimethylsilylgruppe durch die weniger symmetrische Benzylgruppe erklären.

Tabelle 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **1**.

| | | | |
|----------------------------|---|-----------------|-----------------|
| Summenformel | C ₁₆ H ₃₄ Si ₄ | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 338,79 | Daten/Parameter | 5387 / 181 |
| Temperatur [K] | 293 | GooF | 1,152 |
| Kristallsystem | triklin | R1 | 0,0663 / 0,1015 |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | wR2 | 0,1683 / 0,1897 |
| Metrik [\AA , °] | | | |
| a | 8,9850(18) | α | 74,58(3) |
| b | 9,6880(19) | β | 88,18(3) |
| c | 14,586(3) | γ | 65,26(3) |

Die Si-Si-Bindungslängen bewegen sich mit Werten zwischen 235,0 und 235,6 pm in den von anderen Verbindungen bekannten Grenzen. Im Vergleich dazu sind die Bindungen im Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit durchschnittlich 234,6 pm nur geringfügig kürzer.²³ Auch die Si-C-Abstände (186,8 bis 188,8 pm) der Trimethylsilylgruppen sind nahezu identisch (Tetrakis(trimethylsilyl)silan: durchschnittlich 187,9 pm).

Vermutlich aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Benzylgruppe gegenüber anderen z.B. aliphatischen Resten ist der Abstand Si1-C10 mit 192,2 pm größer als bei anderen Si-C-Bindungen.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|------------------|----------------------------|
| Si1-Si11 | 235,59(14) |
| Si1-Si12 | 235,03(15) |
| Si1-Si13 | 235,59(12) |
| Si1-C10 | 192,22(3) |
| C10-Si1-Si11 | 111,02(11) |
| C10-Si1-Si12 | 111,24(11) |
| C10-Si1-Si13 | 102,51(10) |
| Si-Si1-Si | 109,59(5) bis 111,55(5) |
| C11-C10-Si1-Si13 | 165,3(2) |
| Si1-C10-C11-C12 | 77,2(3) |

Abbildung 1. Molekülstruktur von Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**). Die Auslenkungsellipsoide der Atome sind auf 30% skaliert, die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Noch stärker wirkt sich der räumliche Anspruch der Benzyl- und Trimethylsilylgruppen auf die C10-Si1-Si-Bindungswinkel aus. So sind die Winkel zu den dem Phenylring benachbarten Trimethylsilylgruppen aufgeweitet (111,02° und 111,24°), während zur abgewandten Trimethylsilylgruppe ein C-Si-Si-Winkel von nur 102,5° am zentralen Silicium auftritt.

Der Winkel C11-C10-Si1 am aliphatischen C-Atom der Benzylgruppe ist mit $115,6^\circ$ noch größer als bei anderen Benzylsilanen, z.B. all-*trans*-Hexabenzylcyclohexasilan²⁴ [Si(H)CH₂Ph]₆ mit $111,8^\circ$.

Die Torsion der Benzylgruppe um die Si1-C10-Bindung um $14,7^\circ$ und die Torsion der Phenylgruppe um $12,8^\circ$ gegen die sterisch günstigste Position lässt sich durch intermolekulare Wechselwirkungen erklären, da die Phenylgruppen im Kristall Doppelschichten ausbilden.

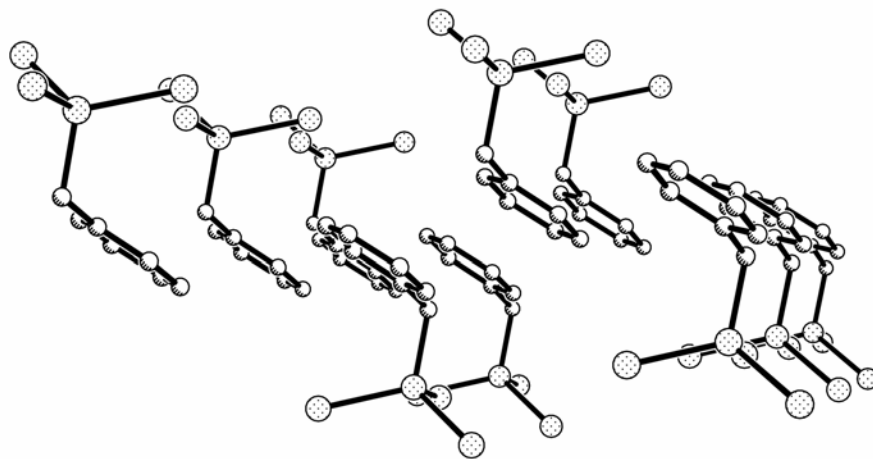
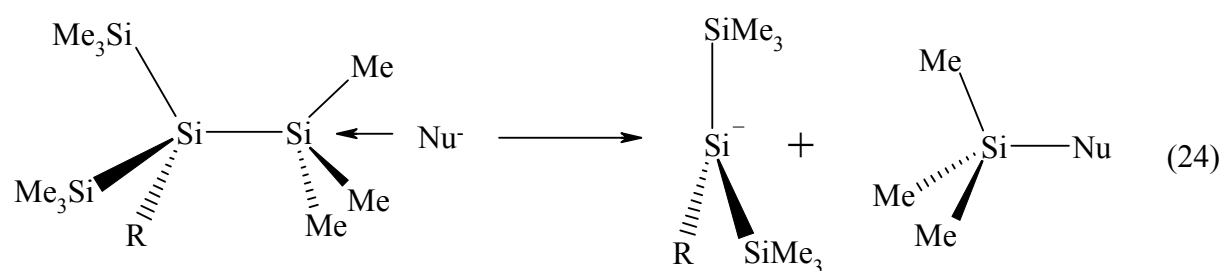


Abbildung 2. Packungsdiagramm von Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**). Die Methylgruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

B.2.2 Benzylbis(trimethylsilyl)silanide der Alkalimetalle

B.2.2.1 Synthesen

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Alkalimetallsilaniden handelt es sich um nucleophile Substitutionen. Das verwendete Nucleophil greift dabei am Siliciumatom einer Trimethylsilylgruppe an, während das Silanid-Anion die Abgangsgruppe darstellt:



R = CH₂Ph oder SiMe₃

Nu⁻ = CH₃⁻ oder ⁻O'Bu

Schema 1: Angriff eines Nucleophils an einer Trimethylsilylgruppe eines Polysilans.

Die Nucleophilie des *tert*-Butanolatanions hängt unter anderem stark vom verwendeten Gegenkation ab. So sinkt die Nucleophilie der *tert*-Butanolate innerhalb der Reihe Cesium, Rubidium, Kalium, Natrium und Lithium stark ab.

**B.2.2.1.3 Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (4a),
Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/1) (4b),
Rubidium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/1) (5) und
Cesium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/1) (6)**

Setzt man Benzyltris(trimethylsilyl)silan (1) mit Kalium-, Rubidium²⁶- oder Cesium²⁶-tert-butanolat in THF bzw. THP um, so erhält man im Verlauf eines Tages gelbe Lösungen des entsprechenden Alkalimetallsilanides.



M = K, Rb, Cs

Durch Entfernen des Lösungsmittels erhält man gelbe bis braune Öle. Nach Aufnehmen in *n*-Pentan und anschließender Filtration lassen sich durch Kristallisation bei -60°C gelbe Kristalle erhalten. Im Falle der Kaliumverbindung (4) erhält man stäbchenförmige Kristalle, die bei Raumtemperatur zerfließen und ein braunes Öl bilden.

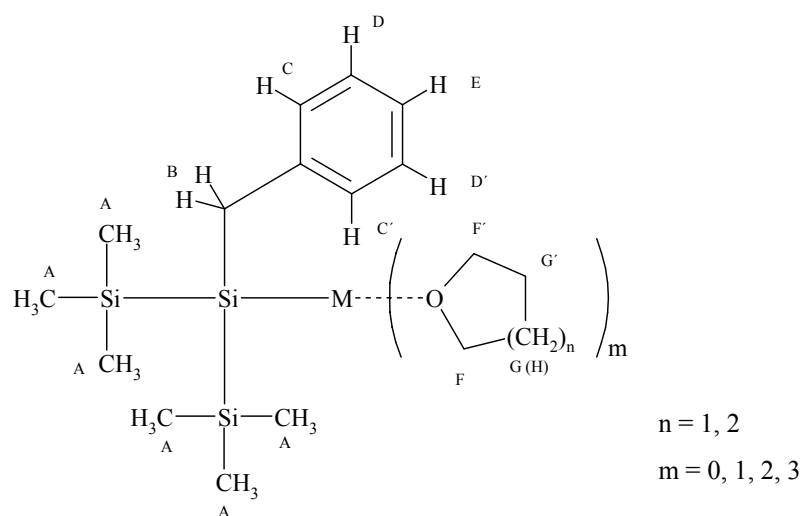
Die Rubidium- und die Cesiumverbindungen (5 und 6) bilden quaderförmige Kristalle, deren Schmelzpunkt deutlich unter Zimmertemperatur liegt.

Alle drei Substanzen enthalten pro Alkalimetallkation ein Molekül des verwendeten Lösungsmittels THF oder THP.

B.2.2.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die in deuteriertem Benzol aufgenommenen NMR-Spektren der aufgeführten Alkalimetallsilanide unterscheiden sich nur wenig voneinander. Vor allem der unterschiedliche Lösungsmittegehalt der Verbindungen hat Auswirkungen auf die einzelnen Signale. Dadurch ist es kaum möglich, systematische Einflüsse der einzelnen Alkalimetalle auf Verschiebungen oder Kopplungskonstanten zu erkennen.

Die beobachtbaren Signale sind leicht den im Molekül vorkommenden Kernen beziehungsweise Gruppen von äquivalenten Kernen zuzuordnen.



Schema 2. Chemisch und magnetisch äquivalente Kerne in den Alkalimetallderivaten des Benzylbis(trimethylsilyl)silanids.

So sind alle Kerne der beiden Trimethylsilylgruppen magnetisch äquivalent, was sich durch freie Rotation der Gruppen in Lösung erklären lässt.

Tabelle 3. Chemische Verschiebung (in ppm) der Kerne der Trimethylsilylgruppe von Verbindung **2** bis **6**.

| Verbindung (M) | $\delta(^1\text{H})$ [ppm] | $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] |
|----------------|--|--|--|--|
| | Si(Si(CH ₃) ₂) | Si(Si(CH ₃) ₂) | Si(Si(CH ₃) ₂) | Si(Si(CH ₃) ₂) |
| 2 (Li) | 0,54 | 4,2 | -8,2 | -87,1 |
| 3 (Na) | 0,31 | 3,7 | -9,6 | -82,5 |
| 4a (K) | 0,39 | 4,2 | -8,6 | -95,4 |
| 4b (K) | 0,38 | 4,2 | -8,8 | -95,0 |
| 5 (Rb) | 0,40 | 4,4 | -8,5 | -95,2 |
| 6 (Cs) | 0,44 | 4,6 | -7,8 | -93,2 |

Da sich die NMR-Spektren der Verbindungen **4a** und **4b** nur geringfügig unterscheiden, was beim Ersatz von THF durch THP nicht erstaunlich ist, wird hier nur die Verbindung **4b** ausführlich diskutiert.

B.2.2.2.1 ¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren zeigen sich die Protonen der Trimethylsilylgruppen als intensives Singulettsignal. Die chemische Verschiebung des Signals hängt offensichtlich stark vom Lösungsmittelgehalt der Verbindungen ab. Dieser Effekt zeigt sich auch bei den Hypersilylverbindungen, so findet man bei unsolvatisiertem Lithiumhypersilanid eine Verschiebung von 0,45 ppm,⁴ während bei der dreifach von THF koordinierten Lithiumverbindung eine Verschiebung von 0,59 ppm²⁷ gefunden wird.

Auch beim Lithium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid, bei welchem das Lithium von drei THP-Molekülen koordiniert wird, findet man eine Verschiebung von 0,54 ppm für die Trimethylsilylgruppen, während die anderen solvatärmeren Alkalimetallsilanide Verschiebungen von 0,31 ppm (Na, kein THP) bis 0,44 ppm (Cs, ein THP) aufweisen.

Tabelle 4. Chemische Verschiebung (in ppm) der Protonen der Verbindung **2**, **3**, **4**, **5** und **6**.

| Verbindung (M) | Si(CH ₃) | CH ₂ Ph | p-Ph | m-Ph | o-Ph | α-THP | β,γ-THP |
|----------------|----------------------|--------------------|------|------|------|-------------------|-------------------|
| 2 (Li) | 0,54 | 2,72 | 6,93 | 7,15 | 7,37 | 3,33 | 1,20 |
| 3 (Na) | 0,31 | 2,33 | 6,68 | 6,90 | 6,92 | - | - |
| 4a (K) | 0,39 | 2,55 | 6,63 | 6,91 | 7,05 | 3,49 ^a | 1,39 ^a |
| 4b (K) | 0,38 | 2,53 | 6,62 | 6,90 | 7,05 | 3,43 | 1,28 |
| 5 (Rb) | 0,40 | 2,58 | 6,63 | 6,92 | 7,08 | 3,45 | 1,30 |
| 6 (Cs) | 0,44 | 2,66 | 6,63 | 6,94 | 7,08 | 3,48 | 1,32 |

^a THF

Ähnlich verhält es sich der Methylengruppe des Benzylrestes. Dessen zwei Protonen zeigen ein Singulettsignal im Bereich zwischen 2,33 und 2,72 ppm. Die solvatärmste Verbindung **3** weist die niedrigste Verschiebung auf, während die solvatreicheren Formen **4**, **5** und **6** leicht tieffeldverschoben sind. Die größte Tieffeldverschiebung auf 2,72 ppm weist auch hier das entsprechende Signal der solvatreichsten Verbindung **2** auf.

Im Gegensatz zum Benzyltris(trimethylsilyl)silan **1**, können bei den Alkalimetallverbindungen **2** bis **5** die ortho-, meta- und para-Protonen der Benzylgruppe anhand ihrer deutlich getrennten Signale unterschieden werden. In den Intensitäten spiegelt sich das erwartete Verhältnis 2:2:1 wieder. Man findet für die para- und meta-Protonen tripletartige Signale bei einer Verschiebung von 6,6 bis 6,7, bzw. 6,9 ppm. Nur die Lithiumverbindung **2** weist ein etwas stärker tieffeldverschobenes Signal bei 6,93 bzw. 7,15 ppm auf, was auf eine andere Umgebung schließen lässt.

Auch bei den duplettartigen Signalen der ortho-Protonen kann dies beobachtet werden. So findet man für die Verbindung **3** eine Verschiebung von 6,9 ppm, für die Verbindungen **4b**, **5** und **6** eine Verschiebung von 7,1 ppm, während das Signal der Verbindung **2** tieffeldverschoben ist (7,4 ppm).

Durch eine Koordination des Benzylringes an ein Alkalimetall kann die Elektronendichte des π -Systems verringert werden, was eine schwächere Entschirmung der Ringprotonen zur Folge hat. Daraus resultiert die Hochfeldverschiebung gegenüber dem Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**) bei den Verbindungen **3** bis **6**. Bei der Verbindung **2** ist dies nicht der Fall, da das Lithium bereits vierfach koordiniert (drei THP-Moleküle und ein Silanidanion) ist, wodurch keine weitere Koordination durch den Benzylring stattfindet.

Für die Protonen der THP-Moleküle (soweit vorhanden) finden sich breite Multiplettsignale bei 1,2-1,3 ppm (β - und γ -Protonen) und bei 3,3-3,5 ppm (α -Protonen), (THF: 1,39 und 3,49 ppm).

B.2.2.2.2 $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$

Auch bei den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ fallen zuerst die Signale der Methylkerne auf. Man findet sie in Form intensiver Singulett mit charakteristischen Siliciumsateiliten mit einer $^1J_{\text{Si-C}}$ -Kopplung von 37 bis 41 Hertz.

Tabelle 5. $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopische}$ Daten der Verbindung **2**, **3**, **4**, **5** und **6**.

| Verbindung (M) | Si(CH ₃) | CH ₂ Ph | p-Ph | m-Ph | o-Ph | i-Ph | α -THP | β,γ -THP |
|----------------|----------------------|--------------------|-------|---------|-------|-------|---------------|---------------------|
| 2 (Li) | 4,2 | 20,0 | 122,0 | 128,0 | 128,4 | 153,8 | 69,1 | 23,0 26,4 |
| 3 (Na) | 3,7 | 19,3 | 122,8 | 127,1 | 129,4 | 156,0 | - | - |
| 4a (K) | 4,2 | 20,4 | 122,1 | 127,7 | 129,0 | 150,1 | 67,9 | 25,5 |
| 4b (K) | 4,2 | 20,4 | 122,1 | 127,7 | 129,0 | 156,1 | 68,6 | 23,6 26,8 |
| 5 (Rb) | 4,4 | 20,8 | 121,9 | (128,0) | 129,0 | 155,9 | 68,6 | 23,7 26,7 |
| 6 (Cs) | 4,6 | 21,2 | 121,7 | 128,4 | 129,0 | 155,7 | 68,5 | 23,8 26,9 |

^a Die Zuordnungen der Signale zu o- und m-Kohlenstoffkernen ist an die Daten anderer Verbindungen angelehnt und geht nicht zwingend aus den experimentellen Daten hervor (relative Verschiebung, Intensität).

Aus der Lage der Signale, die sich in einem Bereich von 3,7 bis 4,6 ppm bewegen, lassen sich keine streng systematischen Zusammenhänge erkennen. Dies gilt auch für den Kern der Methylengruppen und die Kerne des Phenylrings.

Die Signale der THP- bzw. THF-Moleküle liegen im erwarteten Bereich. Die dem Sauerstoff benachbarten α -Kerne zeigen Singulettensignale bei 68 bis 69 ppm, die β - und γ -Kerne bei 26 bis 27 bzw. bei 23 bis 24 ppm.

B.2.2.2.3 $^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$

In den protonenentkoppelten Silicium-NMR-Spektren findet man für die peripheren Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen ein intensives Signal im erwarteten Bereich von -7,8 bis -9,6 ppm (**Tabelle 3**). Diese Werte weichen nur wenig von den Verschiebungen ab, die bei den entsprechenden Hypersilylverbindungen gefunden wurden (-5,3 bis -8,9 ppm).⁴

Außerdem findet man deutliche Satellitensignale mit Kopplungen von 37,5 bis 42 Hertz, die gut mit den Kopplungen der entsprechenden $^{13}\text{C-NMR-Signale}$ übereinstimmen.

Die Signale der zentralen Siliciumatome sind wesentlich weniger intensiv und zeigen keine erkennbaren Kopplungen zu anderen Kernen. Bei den Verschiebungen der Signale fällt wieder die Natriumverbindung **3** mit einer Verschiebung von -82,5 ppm auf, während die anderen Verbindungen Verschiebungen von -87,5 bis -95,2 ppm aufweisen. Bemerkenswert ist die starke Abweichung der Werte gegenüber den entsprechenden Hypersilylverbindungen,⁴ welche sich in einem Bereich von -179,4 bis -185,7 ppm bewegen.

B.2.2.3 Kristallstrukturanalysen

Die Kristalle der Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen konnten trotz ihrer großen Reaktivität bei Raumtemperatur in Nujol für eine Kristallstrukturanalyse präpariert werden. Bei den Kristallen der Rubidium- und Cesiumverbindungen zeigte sich unter diesen Bedingungen jedoch deren hohe Empfindlichkeit, was sich durch rasche Trübung und Zerfall der Kristalle bemerkbar machte. Möglich Gründe dafür wären, dass koordinierendes Lösungsmittel in das Nujol abgegeben wird oder eine Phasenumwandlung stattfindet.

Durch Präparation bei -5°C konnten geeignete Kristalle der Rubidiumverbindung isoliert werden, während sich die Cesiumverbindung auch unter diesen Bedingungen als zu empfindlich erwies.

B.2.2.3.1 Lithium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/3) (2)

Lithium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-3THP (**2**) kristallisiert aus *n*-Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Es liegen monomere Einheiten vor, zwischen denen kein ungewöhnlicher intermolekularer Kontakt vorliegt. Das Lithiumatom wird von dem zentralen Siliciumatom und den drei Sauerstoffatomen leicht verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Lithium-Sauerstoff-Abstände bewegen sich in einem Bereich von 195,5 bis 197,7 pm.

Der Abstand zwischen dem Lithiumatom und dem zentralen Siliciumatom beträgt 268,1 pm und ist damit vergleichbar mit dem entsprechenden Li-Si-Abstand im dreifach THF-koordinierten Lithiumhypersilanid (264,4 pm),²⁸ jedoch fast 10 pm länger als im solvatfreien Lithiumhypersilanid (258,7 bzw. 259,5 pm).⁴ Dies lässt sich durch die vierfache Koordination erklären, während im letzten Fall nur eine zweifache Koordination durch die Siliciumatome vorliegt (wobei weitere Lithium-Methyl-Kontakte nicht berücksichtigt werden).

Trotz des lewisbasischen Charakters des im Molekül vorhandenen Phenylringes liegt keine Koordination des Lithiums durch diesen vor.

Tabelle 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **2**.

| | | | |
|------------------|--|-----------------|-----------------|
| Summenformel | C ₂₈ H ₅₅ O ₃ LiSi ₃ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 530,94 | Daten/Parameter | 5707 / 316 |
| Temperatur [K] | 173 | Goof | 1,067 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0725 / 0,0853 |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | wR2 | 0,2154 / 0,2022 |
| Metrik [Å,°] | | | |
| a | 17,459(5) | α | 90 |
| b | 11,5886(10) | β | 109,952(13) |
| c | 17,853(6) | γ | 90 |

Die Si-Si-Abstände mit 234,5 und 235,3 pm sind vergleichbar mit denen in der Ausgangsverbindung Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**) und im normalen Bereich für Silylverbindungen.

Jedoch findet man bei den Winkeln am zentralen Siliciumatom der Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe eine deutliche Verkleinerung gegenüber **1**. So verringern sich die Si-Si-Si-Winkel von durchschnittlich 110,6° auf 100,8° und die Si-Si-C-Winkel von 111° bzw. 102° auf 101,3° bzw. 98,5°. Derartige Winkelverengungen werden immer beobachtet, wenn Elektronendichte auf Silylsubstituenten übertragen wird.

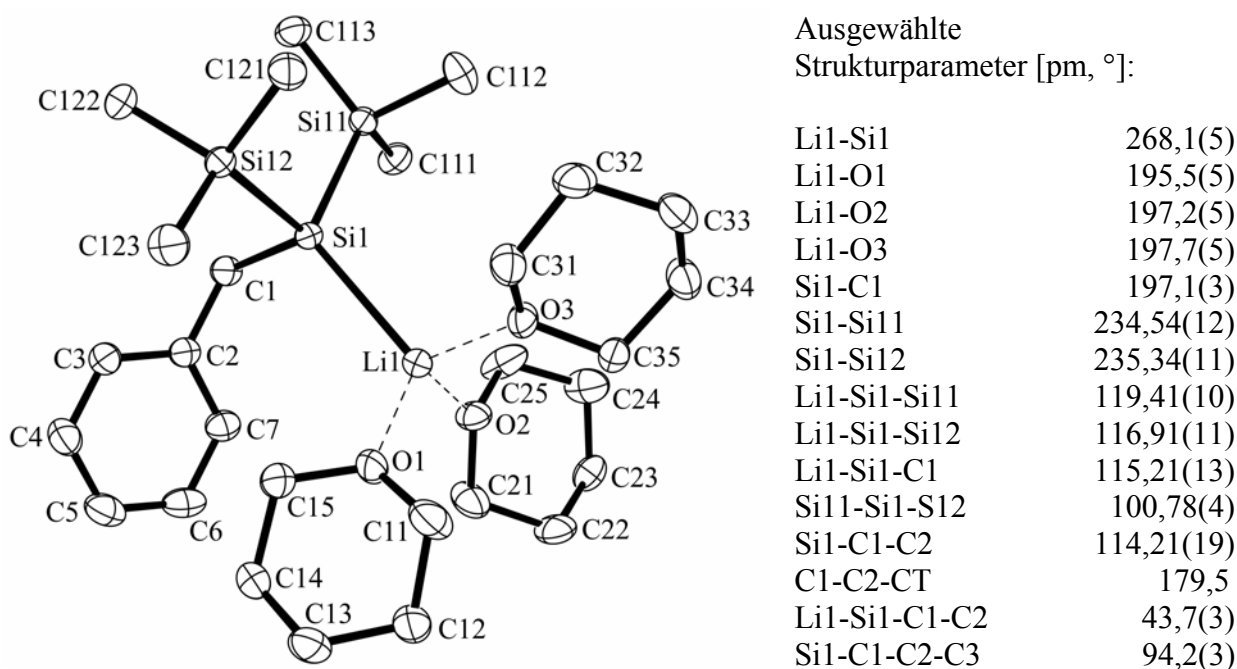


Abbildung 3. Molekülstruktur von Lithium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/3) (**2**).

B.2.2.3.2 Natrium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (3)

Natrium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (**3**) kristallisiert solvensfrei in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und liegt in dimeren, nicht zentrosymmetrischen Einheiten vor. Als zentrales Strukturelement liegt ein gefalteter Na_2Si_2 -Vierring vor, in welchem die Silicium- und Natriumatome auf jeweils gegenüberliegenden Ecken liegen. Der Faltungswinkel wurde zu $13,4^\circ$ bestimmt.

Tabelle 7. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **3**.

| | | | |
|------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| Summenformel | $C_{13}H_{25}NaSi_3$ | Z | 16 |
| Molmasse [g/mol] | 288,59 | Daten/Parameter | 9215 / 308 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,850 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | R1 | 0,0563 / 0,1971 |
| Raumgruppe | $Pbca$ | wR2 | 0,1323 / 0,1976 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 15,2555(12) | α | 90 |
| b | 21,2766(16) | β | 90 |
| c | 22,5216(17) | γ | 90 |

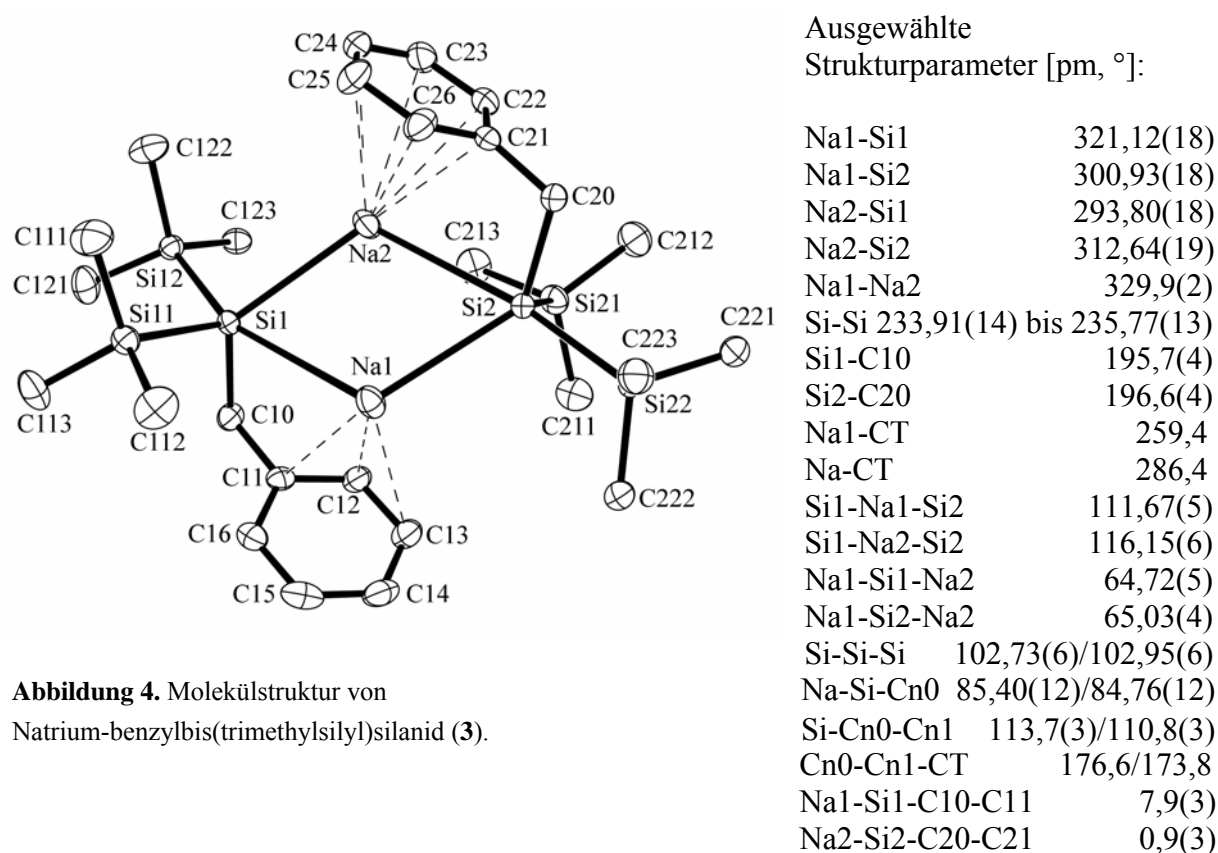


Abbildung 4. Molekülstruktur von Natrium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (**3**).

Im Na_2Si_2 -Vierring findet man alternierend kurze und lange Abstände zwischen Natrium und Silicium. Sie bewegen sich in einem Bereich von 293,8 bis 321,1 pm, was einer Streuung von fast zehn Prozent entspricht.

Gründe für die starke Streuung findet man unter anderem in der unterschiedlichen Umgebung der Na-Atome. So liegt im Fall des Na2-Atoms eine intramolekulare η^6 -Koordinierung durch den Phenylring der Benzylgruppe vor. Die Na-C-Abstände bewegen sich in einem Bereich zwischen 280,0 und 306,4 pm, der Mittelpunkt des Ringes (Centroid, CT) weist einen Abstand zum Na-Atom von 259,4 pm auf.

In der Umgebung des Na1-Atoms finden sich nur drei C-Atome des entsprechenden Phenylringes in einem vergleichbaren Abstand (C11, C12 und C13, 281,1 bis 307,3 pm), der Centroid ist dementsprechend weiter vom Na-Atom entfernt (286,4 pm). Dies äußert sich aufgrund der Starrheit des Benzylgerüsts auch im Torsionswinkel α der Si1-C10- bzw. Si2-C20-Bindung: So findet man im ersten Fall einen Winkel von $7,9^\circ$, im zweiten Fall von nur $0,9^\circ$.

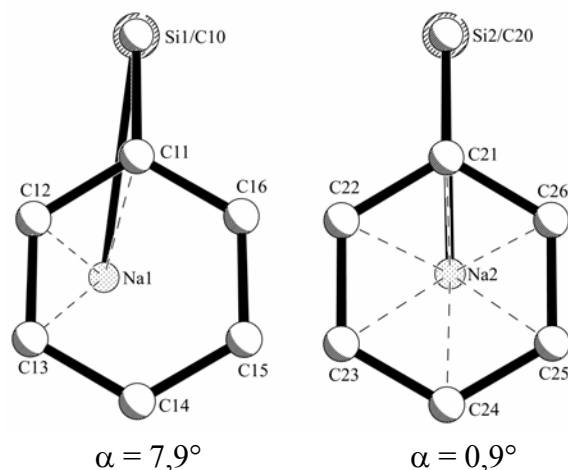


Abbildung 5. Torsionswinkel α der Si1-C10- bzw. Si2-C20-Bindung der Verbindung **3**.

Hinzu kommt eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Na1-Atom mit einer Methylgruppe des benachbarten Dimers (Na-C123': 285,5(4) pm). Auf diese Weise werden Ketten entlang der a-Achse gebildet.

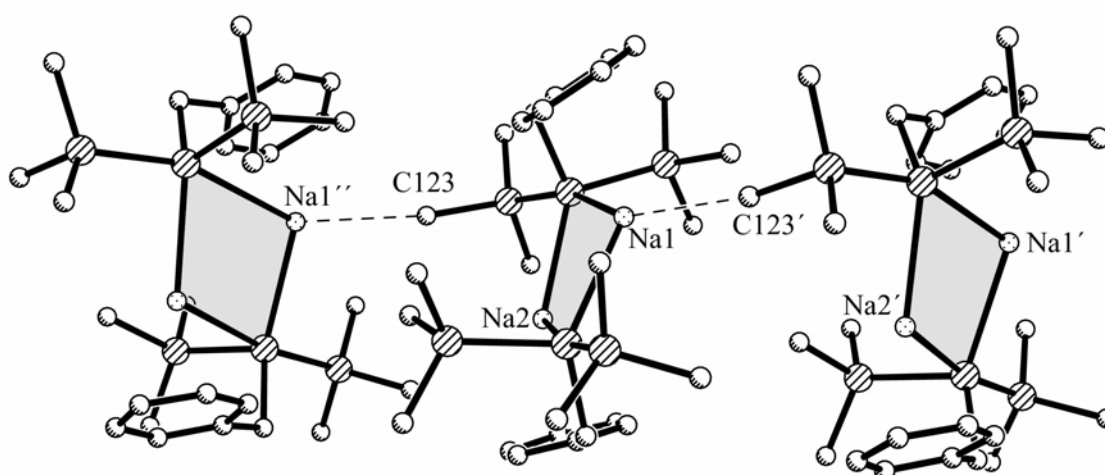


Abbildung 6. Koordinationspolymer von **3**.

Auch bei den Bindungswinkeln im Na_2Si_2 -Ring findet man eine gewisse Streuung (Si-Na-Si: $111,7^\circ$ und $116,2^\circ$, Na-Si-Na: $64,7^\circ$ und $65,0^\circ$), die im Mittel jedoch etwa mit den Werten, die man im entsprechenden Na-Hypersilanid⁴ findet, übereinstimmen (ca. 115° bzw. 62°).

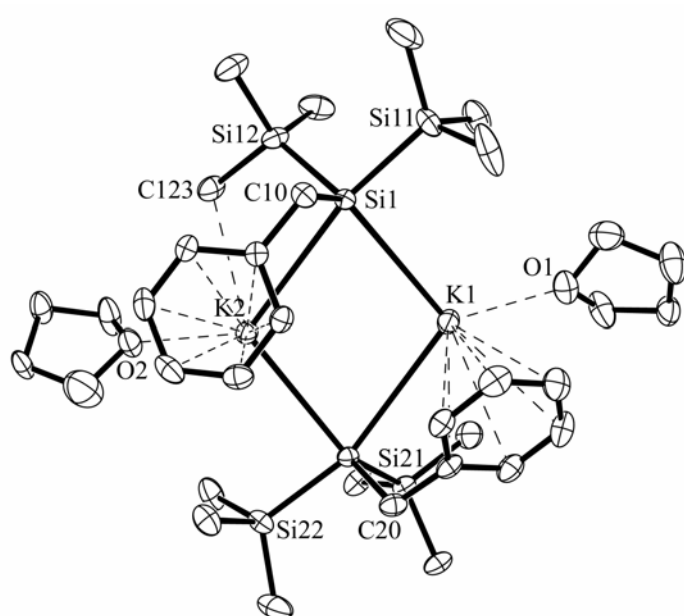
Die Abstände und Winkel zwischen den Si-Atomen der Trimethylsilyl-Gruppen und dem zentralen Si-Atom liegen mit 233,9 bis 235,7 pm bzw. $102,7^\circ$ und $103,0^\circ$ im erwarteten Bereich.

B.2.2.3.3 Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (4a)

Wenn die Darstellung von Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid in THF durchgeführt wird, erhält man das Produkt nach der Kristallisation in *n*-Pentan als Mono-THF-Solvat.

Tabelle 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **4a**.

| | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|-----------------|
| Summenformel | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OSi}_3\text{K}$ | Z | 8 |
| Molmasse [g/mol] | 376,80 | Daten/Parameter | 10842 / 509 |
| Temperatur [K] | 173 | Goof | 0,983 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0590 / 0,1159 |
| Raumgruppe | $\text{P2}_1/\text{c}$ | wR2 | 0,1485 / 0,1815 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 16,586(2) | α | 90 |
| b | 17,862(3) | β | 113,901(10) |
| c | 17,434(2) | γ | 90 |



Ausgewählte
Strukturparameter [pm, $^\circ$]:

| | |
|------------|-----------------------|
| K1-Si1 | 350,78(12) |
| K1-Si2 | 361,41(13) |
| K2-Si1 | 346,38(12) |
| K2-Si2 | 356,57(12) |
| K1-CT | 308,9 |
| K2-CT | 303,3 |
| K1-O1 | 275,9(3) |
| K2-O2 | 276,3(3) |
| Si1-Si1n | 233,91(14)/235,19(13) |
| Si2-Si2n | 235,77(13)/235,35(14) |
| Si1-C10 | 198,8(3) |
| Si2-C20 | 198,3(3) |
| K2-C123 | 338,6(4) |
| Si1-K1-Si2 | 104,30(3) |
| Si1-K2-Si2 | 106,26(3) |
| K1-Si1-K2 | 74,03(3) |
| K1-Si2-K2 | 74,12(3) |

Abbildung 7. Molekülstruktur von Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (**4a**). Auf die Darstellung alternativer Lagen der fehlgeordneten THF-Moleküle wurde verzichtet.

Es liegen nicht-zentrosymmetrische dimere Einheiten vor, die einen K_2Si_2 -Ring als zentrales Strukturelement enthalten. Dieser Ring zeigt eine leichte Faltung von $10,6^\circ$ entlang der K1-K2-Verbindungsachse.

Die K-Si-Bindungslängen liegen zwischen 346,4 und 361,4 pm und sind damit erheblich länger als in der entsprechenden Hypersilylverbindung⁴ (336,8 bis 341,7 pm). Dies kann durch die beobachtete höhere Koordinationszahl der K-Atome erklärt werden: Es liegt nicht nur jeweils eine Koordination durch die zentralen Siliciumatome (Vierring), sondern zusätzlich eine intramolekulare Koordination durch Phenylgruppen bzw. durch die Sauerstoffatome der THF-Moleküle vor.

Die Zentren der Phenylringe befinden sich in einem Abstand von durchschnittlich 306 pm zum jeweiligen Kaliumatom, die Bindungssituation kann gut als η^6 -Koordination beschrieben werden. Im Gegensatz zur Verbindung **3** liegen hier die Benzylgruppen auf derselben Seite des K_2Si_2 -Ringes.

Die Sauerstoffatome der mehrfach fehlgeordneten THF-Moleküle befinden sich im erwarteten Abstand von 276 pm zum jeweiligen Kaliumatom.

Beim K2-Atom zeigt sich zudem noch eine weitere intramolekulare Koordination durch eine Methylgruppe der am Si1 sitzenden Trimethylsilylgruppe (K2-C123: 338,6(4) pm).

Im Fall des K1-Atoms findet eine Koordination durch eine Methylgruppe des benachbarten Dimers statt. Da diese Koordination gegenseitig stattfindet, wird ein Superdimer gebildet. Dieses Superdimer zeigt Inversionssymmetrie. Die relativ großen Abstände K1-C213' bzw. K1'-C213 von 351,4(4) pm deuten wie die sehr gute Löslichkeit in *n*-Pentan auf eine sehr schwache Wechselwirkung hin.

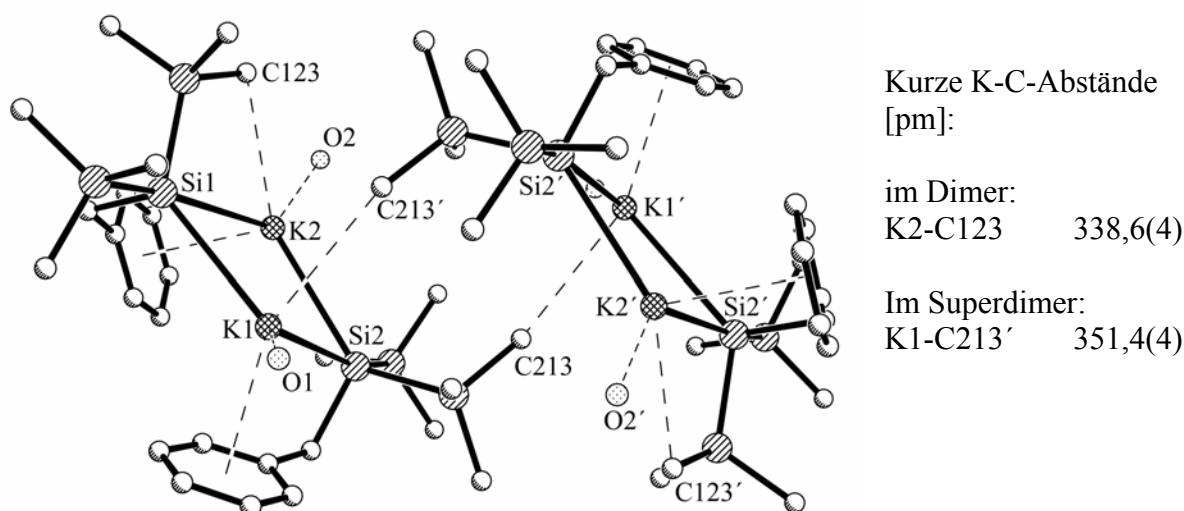


Abbildung 8. Superdimer der Verbindung **4a**. Die Kohlenstoffatome der THF-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Diese Anordnung ruft die oben erwähnte Faltung des K_2Si_2 -Ringes hervor, welche weg vom angelagerten Dimer zeigt.

B.2.2.3.4 Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/1) (**4b**)

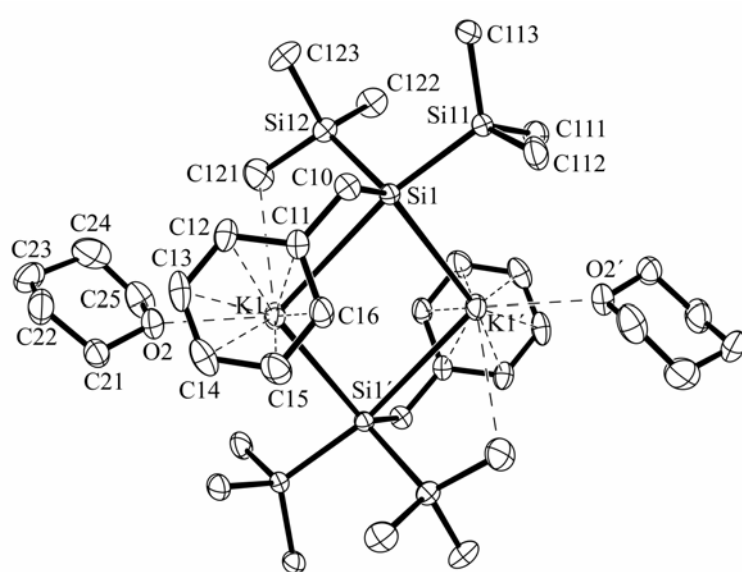
Die Verbindung **4b**, die bedingt durch die Darstellung in THP als THP-Solvat erhalten wird, weist trotz des geringen (chemischen und strukturellen) Unterschiedes des verwendeten Lösungsmittels andere Strukturmerkmale als die THF-haltige Verbindung **4a** auf.

Auch Verbindung **4b** enthält dimere Moleküle, die hier jedoch C_i -Symmetrie aufweisen. Dementsprechend ist der beobachtete K_2Si_2 -Ring planar und bildet ein Parallelogramm mit alternierenden Bindungslängen von 337,6 (K-Si1') und 353,3 ppm (K-Si1).

Tabelle 9. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **4b**.

| | | | |
|------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| Summenformel | $C_{18}H_{35}OSi_3K$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 390,83 | Daten/Parameter | 6010 / 348 |
| Temperatur [K] | 186 | Goof | 1,077 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0456 / 0,0627 |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | wR2 | 0,1158 / 0,1271 |
| Metrik [Å, °] | | | |
| a | 8,5528(3) | α | 90 |
| b | 18,7618(6) | β | 90,771(3) |
| c | 15,2195(8) | γ | 90 |

Die Phenylgruppen des Benzylrestes lagern sich von entgegengesetzten Seiten an die Kaliumatome des K_2Si_2 -Ringes an. Da die K-C-Abstände mit 317,0 bis 339,0 pm relativ kurz sind, kann von einer η^6 -Koordination gesprochen werden. Die Zentren der Phenylringe befinden sich in einem Abstand von 298,6 pm von den Kaliumatomen. Nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen wie beim THF-Solvat **4a** werden bei Verbindung **4b** nicht beobachtet.



Ausgewählte Strukturparameter [pm, °]:

| | |
|---------------|-------------|
| K-Si1 | 353,26(7) |
| K-Si1' | 337,60(7) |
| K-O2 | 265,25(16) |
| K-CT | 298,6 |
| K-C121 | 332,3(4) |
| Si1-Si11 | 234,12(7) |
| Si1-Si12 | 234,46(8) |
| Si1-C10 | 197,2(2) |
| Si1-K1-Si1' | 103,110(16) |
| K1-Si1-K1' | 76,889(16) |
| Si11-Si1-Si12 | 100,94(3) |

Abbildung 9. Molekülstruktur von Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/1) (**4b**).

B.2.2.3.5 Rubidium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/2) (5a)

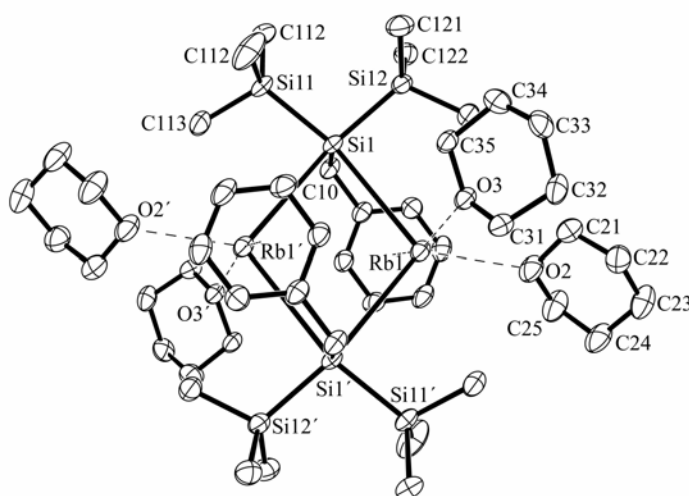
Obwohl das isolierte Rubidium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid laut den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das Produkt als Mono-THP-Solvat (**5**) vorliegt, wurde bei der Kristallstrukturanalyse ein Kristall des Bis-THP-Solvates (**5a**) vermessen. Erklärbar wäre dies dadurch, dass die wenigen vorhandenen Kristalle des Bis-THP-Solvates besser ausgebildet und/oder stabiler waren und deshalb zur Bestimmung der Struktur herangezogen wurden.

Ein großes Problem stellte der niedrige Schmelzpunkt der Substanz (zwischen 0 und 10°C) dar, weshalb die Präparation der Kristalle bei -5°C erfolgen musste.

Tabelle 10. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **5a**.

| | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|-----------------|
| Summenformel | $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Rb}$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 523,33 | Daten/Parameter | 7489 / 397 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,768 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0617 / 0,1065 |
| Raumgruppe | $\text{P2}_1/\text{c}$ | wR2 | 0,1458 / 0,1775 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 11,6180(4) | α | 90 |
| b | 16,9430(7) | β | 109,777(2) |
| c | 16,2699(7) | γ | 90 |

Die Verbindung liegt als zentrosymmetrisches Dimer vor. Das zentrale Strukturelement ist ein Rb_2Si_2 -Vierring mit Rb-Si-Bindungslängen von 359,6 und 366,6 pm. Eine zusätzliche Koordination findet auch hier durch intramolekulare Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen des Benzylrestes statt. Die Zentren dieser Ringe weisen einen Abstand von 324,9 pm auf, die Abstände der jeweiligen C-Atome zum Rb-Atom (347,8 bis 359,7 pm) weisen auf eine relativ symmetrische η^6 -Koordination hin.



Ausgewählte Strukturparameter [pm, $^\circ$]:

| | |
|---------------|------------|
| Rb-Si1 | 359,63(10) |
| Rb-Si1' | 366,59(11) |
| Rb-O2 | 283,9(14) |
| Rb-O3 | 293,4(16) |
| Rb-CT | 324,9 |
| Rb-C123 | 373,4 |
| Si1-Si11 | 233,90(14) |
| Si1-Si12 | 235,11(15) |
| Si1-C10 | 198,8(4) |
| Si1-Rb1-Si1' | 104,86(2) |
| Rb1-Si1-Rb1' | 75,14(2) |
| Si11-Si1-Si12 | 99,63(5) |

Abbildung 10. Molekülstruktur von Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (1/2) (**5a**).

Die Sauerstoffatome O2 und O3 der leicht fehlgeordneten THP-Moleküle haben einen Abstand von 283,9 und 293,4 pm zum Rubidiumatom.

Ein Koordination durch eine Methylgruppe eines Trimethylsilylrestes kann diskutiert werden, jedoch ist der Rb1-C123-Abstand mit 373,4 pm wesentlich größer als der entsprechende Abstand des vergleichbaren Rubidiumhypersilanides⁴ (Rb-C: 344,3 bis 361,5 pm).

B.2.2.4 Alkalimetall-benzylbis(trimethylsilyl)silanide – Zusammenfassung

Die untersuchten Alkalimetall-benzylbis(trimethylsilyl)silanide weisen viele Ähnlichkeiten zu den entsprechenden Hypersilaniden auf.⁴ So konnten Darstellungsmethoden übernommen werden und auf Natrium und die schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cesium erweitert werden.

Die erhaltenen Verbindungen sind gut in Ethern, aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösungen sind über längere Zeit stabil, es konnte keine Deprotonierung des Lösungsmittels beobachtet werden.

Auch die NMR-Spektren und strukturelle Parameter deuten auf eine vergleichbare Bindungssituation zu den Alkalimetallhypersilaniden hin, was einen weitgehenden Ladungsübertrag vom Alkalimetall auf den Silylsubstituenten bedeutet. So findet man vergleichbare Verschiebungen bei den Spektren der ¹H-, ¹³C- und peripheren ²⁹Si-Kerne und ähnlich kleine Winkel am zentralen Siliciumatom von etwa 100°.

Ein weiterer Ansatz die Bindungsverhältnisse zu beschreiben, ist die Betrachtung der Bindungswinkel der drei am zentralen Silicium gebundenen Gruppen in Bezug auf die Bindungswinkel und Bindungslängen der beiden angelagerten Alkalimetallionen.

Geht man von einem ideal sp³-hybridisierten zentralen Si-Atom aus, sollte das freie Elektronenpaar des Silanidanions zusammen mit den drei peripheren Gruppen ein Tetraeder bilden. Der durch die Addition der drei normierten Bindungsvektoren resultierende Vektor sollte demzufolge in Richtung dieses freien Elektronenpaares zeigen (**Abbildung 11**).

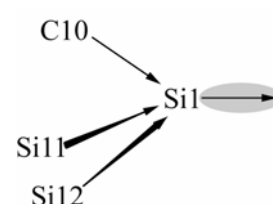


Abbildung 11.

Tabelle 11. Vergleich von τ mit den Si-M-Bindungslängen.

| Verbindung | Si _n | M _n | Si _n -M _n [pm] | τ (τ') [°] | $\tau + \tau'$ [°] | M-Si-M [°] |
|--|-----------------|----------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------|------------|
| 2 Li-Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph -3THP | Si1 | Li1 | 268,1 | 2,1 | - | - |
| 3 [Na-Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ | Si1 | Na1 | 321,1 | 43,8 | 65,2 | 64,7 |
| | | Na2 | 293,8 | 21,4 | | |
| | Si2 | Na1 | 300,9 | 14,4 | 66,2 | 65,0 |
| | | Na2 | 312,6 | 51,8 | | |
| 4a [K-Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ -2THF | Si1 | K1 | 350,8 | 26,0 | 74,4 | 74,0 |
| | | K2 | 346,4 | 48,4 | | |
| | Si2 | K1 | 361,4 | 30,6 | 75,2 | 74,1 |
| | | K2 | 356,6 | 44,6 | | |
| 4b [K-Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ -2THP | Si1 | K1 | 353,3 | 50,9 | 77,8 | 76,9 |
| | | K1' | 337,6 | 26,9 | | |
| 5 [Rb-Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ -4THP | Si1 | Rb1 | 359,6 | 41,8 | 84,1 | 75,1 |
| | | Rb1' | 366,6 | 42,3 | | |

Wenn dieses freie Elektronenpaar im M_2Si_2 -Ring auf eines der beiden Alkalimetallionen gerichtet ist, sollte man bei diesem einen kürzeren Si-M-Abstand finden als bei dem anderen. Diese Ausrichtung des freien Elektronenpaares kann man durch den Winkel τ zwischen dem resultierenden Summenvektor und der Si-M-Bindung beschreiben.

Tatsächlich findet man einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Größe des Winkels τ und der Länge der Si-M-Bindung. Dadurch kann auch das Auftreten der alternierenden Bindungslängen im Si_2M_2 -Ring erklärt werden.

In der monomeren Verbindung **2**, bei der sich der Vergleich der Winkel und Bindungslängen erübrigt, sieht man gut, dass das freie Elektronenpaar mit einer Abweichung von nur $2,1^\circ$ auf das Lithiumkation gerichtet ist.

Allerdings zeigen sich in zwei Fällen auch deutliche Abweichungen:

Im Fall von Verbindung **4a** zeigt sich, dass auch andere Faktoren, wie zusätzliche Koordination durch weitere Gruppen (z.B. Phenyl- oder Methylgruppen, THF/THP) einen erheblichen Einfluss auf die M-Si-Bindungslänge haben können.

Bei Verbindung **5** scheint eher eine ionische Beschreibung der Bindung angebracht zu sein, was auch mit der kleineren Elektronegativität des Rubidiums in Einklang steht. Hier sind beide Winkel beinahe gleich groß, wenn sich auch die Bindungslängen geringfügig unterscheiden.

Gestützt wird diese Annahme auch durch die Tatsache, dass die Summe der Winkel τ_{M1} und τ_{M2} hier deutlich größer ist als der Winkel, den beide Rubidiumatome mit dem Siliciumatom bilden. Dies zeigt, dass das freie Elektronenpaar sich nicht in der Ebene des Si_2M_2 -Ringes befindet, während dies bei den Verbindungen **3**, **4a** und **4b**, bei denen diese Winkel fast übereinstimmen, der Fall zu sein scheint.

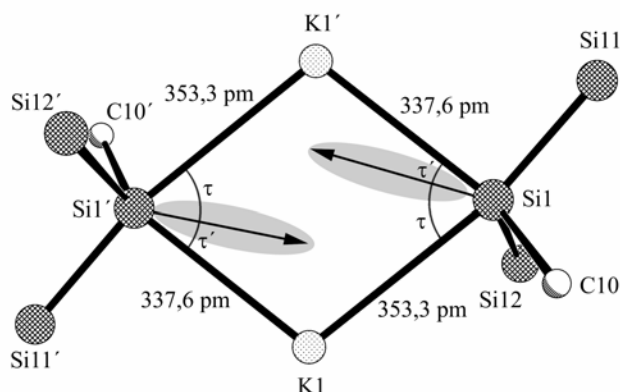


Abbildung 12. Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Winkel τ und des Si-M-Abstandes anhand Verbindung **4b**.

Für weitere Umsetzungen eignet sich vor allem die Natriumverbindung **3**, die sich in guten Ausbeuten und gut kristallisiert erhalten lässt. Vor allem die Abwesenheit von Donorlösungsmittel und gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen macht sie für eine Vielzahl von Reaktionen, bei denen koordinierende Lösungsmittel stören, geeignet.

Tabelle 12. Vergleich ausgewählter Strukturparameter mit bekannten Verbindungen.

| Verbindung | M-Si [pm] | M-O [pm] | M···Ph [pm] | M···Me [pm] | Si-M-Si [°] | Si-Si-Si [°] |
|--|----------------|-----------------|------------------|--|----------------|-----------------|
| (THP) ₃ LiSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (2) | 268,1 | 195-197 | - | - | - | 100,8 |
| (THF) ₃ LiSi(SiMe ₃) ₃ [28] | 264,4 | 193-197 | - | - | - | 101,7-103,7 |
| [LiSi(SiMe ₃) ₃] ₂ [4] | 263-270 | - | - | 271 281 | 118,3 122,5 | 104,1-106,9 |
| [(THF)LiSi(SiMe ₃) ₃] ₂ · C ₆ H ₆ [30] | 268,9 272,9 | 191,4 | - | - | 117,6 | 109,9-104,0 |
| [NaSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ (3) | 293,8-321,1 | - | 259,4 286,4 | 285,5 | 111,7 116,2 | 102,7 103,0 |
| [NaSi(SiMe ₃) ₃] ₂ [4] | 294,1-302,5 | - | - | 280-286 ^{a+b} | 113,8 116,6 | 102,6-104,5 |
| [(THF)KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ (4a) | 346,4-361,4 | 275,9 276,3 | 303,3 308,9 | 338,6 ^a 351,1 ^b | 104,3 106,3 | 99,1 99,8 |
| [(THP)KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ (4b) | 337,6 353,3 | 269,3 | 298,6 | 332,3 ^a | 103,1 | 100,9 |
| [KSi(SiMe ₃) ₃] ₂ [4] | 336,8-341,6 | - | - | 325,5- 341,2 ^{a+b} | 105,7 107,7 | 100,5-104,1 |
| (C ₆ H ₆) ₃ KSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 335,2 | - | 309 ^b | - | - | 101,1 |
| [(THF)KSi ₂ (SiMe ₃) ₅] ₂ [29] | 341,0 350,9 | 268,5 | - | 332 ^b -381 ^a | 109,2 | 106,4-124,2 |
| [(THP) ₂ RbSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph] ₂ (5a) | 359,6 366,6 | 283,9 293,4 | 324,9 | 373,4 | 104,9 | 99,6 |
| (C ₇ H ₈)[RbSi(SiMe ₃) ₃] ₂ [4] | 352,2-361,6 | - | 340,7 | 344-362 ^a 351,1 ^b | 95,4 98,3 | 100,6 104,2 |
| (18-Krone-6)RbSi(SiMe ₃) ₃ [5] | 343,7 | 282,2- 298,3 | - | - | - | 102,8 |

a intramolekularer Kontakt

b intermolekularer Kontakt

Tabelle 13. Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer Daten mit bekannten Verbindungen.

| Verbindung | ^1H [ppm] | ^{13}C [ppm] | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₂ | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₃ |
|---|--------------------|-----------------------|---|---|
| (THP) ₃ LiSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (2) | 0,54 | 4,2 | -8,2 | -87,1 |
| (THF) ₃ LiSi(SiMe ₃) ₃ [28] | 0,59 | 7,1 | -5,1 | -189,4 |
| LiSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 0,45 | 6,7 | -6,0 | -179,8 |
| [(THF)LiSi(SiMe ₃) ₃] ₂ · C ₆ H ₆ [30] | 0,46 | 6,5 | -5,9 | -183,9 |
| NaSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (3) | 0,31 | 3,7 | -9,6 | -82,5 |
| NaSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 0,45 | 6,7 | -6,0 | -179,8 |
| (THF)KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (4a) | 0,39 | 4,2 | -8,6 | -95,4 |
| (THP)KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (4b) | 0,38 | 4,2 | -8,8 | -95,0 |
| KSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 0,53 | 7,4 | -5,8 | -185,7 |
| (THP)RbSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (5) | 0,40 | 4,4 | -8,5 | -95,2 |
| RbSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 0,53 | 7,5 | -5,6 | -184,4 |
| (18-Krone-6)RbSi(SiMe ₃) ₃ [5] | 0,71 | 8,1 | -4,0 | -191,1 |
| (THP)CsSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph (6) | 0,44 | 4,6 | -7,8 | -93,2 |
| CsSi(SiMe ₃) ₃ [4] | 0,47 | 7,9 | -5,3 | -179,4 |

B.2.3 Benzylbis(trimethylsilyl)silanide des Kupfers

B.2.3.1 Synthesen

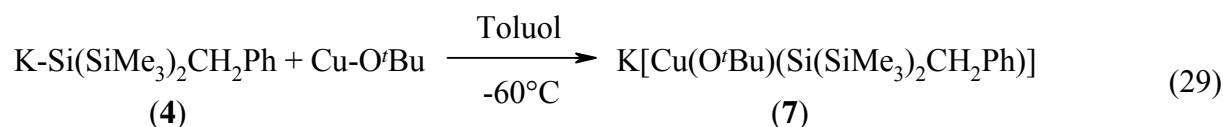
Für die Darstellung und Reaktionen von Kupferverbindungen des Benzylbis(trimethylsilyl)silylrestes konnten Methoden genutzt werden, mit deren Hilfe bereits entsprechende Hyper-silylverbindungen synthetisiert wurden.

B.2.3.1.1 Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat] (7)

Die Darstellung von Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat] (7) erfolgt durch die Umsetzung von Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (4) mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat. Um die Ausbeute zu erhöhen, verzichtet man bei der Darstellung von 4 auf dessen Isolierung und entfernt lediglich das verwendete Lösungsmittel (THF oder THP) und löst das Produkt in Toluol.



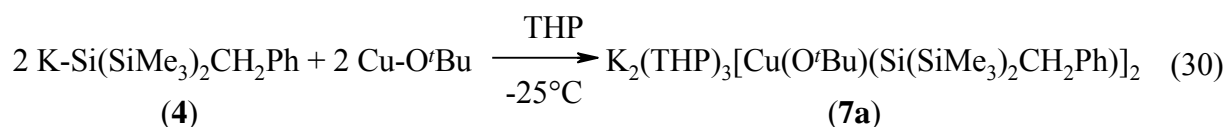
Die gelbe Lösung wird dann langsam bei einer Temperatur von -60°C zu einer Lösung von Kupfer(I)-*tert*-butanolat in Toluol gegeben. Dabei kann man eine deutliche Braunfärbung der Lösung beobachten.



Durch Entfernen des Toluols im Vakuum und anschließendes Waschen mit *n*-Pentan erhält man das Produkt 7 in Form eines hellgrauen Pulvers, welches kein gebundenes Lösungsmittel mehr enthält.

B.2.3.1.2 Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat]-THF (2/3) (7a)

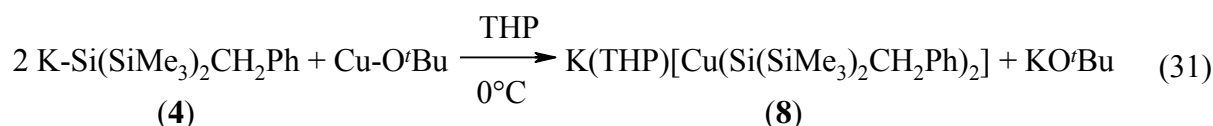
Führt man die Umsetzung von 4 mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat in THP durch, erhält man auch hier das heteroleptische *tert*-Butyl-silyl-cuprat, allerdings kommen hier auf zwei Formel-einheiten Produkt zusätzlich drei Moleküle THP.



Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Lösen in *n*-Pentan kann man durch Kristallisation bei -60°C das Produkt 7a in Form großer farbloser Rauten erhalten.

B.2.3.1.3 Kalium-[bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-THP (1/1) (8)

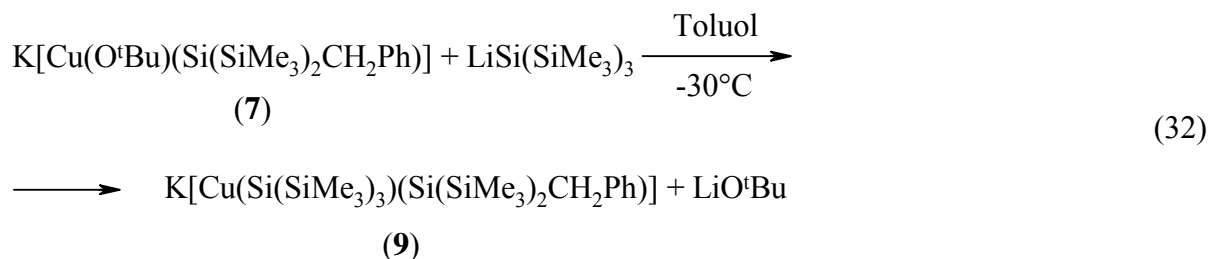
Wenn 2 Äquivalente der Verbindung 4 mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat bei 0°C in THP umgesetzt werden, erhält man das homoleptische Bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)cuprat des Kaliums.



Durch Umkristallisation des Rohproduktes in *n*-Pentan erhält man große farblose stäbchenförmige Kristalle, die kein Lösungsmittel mehr abgeben.

B.2.3.1.4 Kalium-[(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)(tris(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-Toluol (1/1) (9)

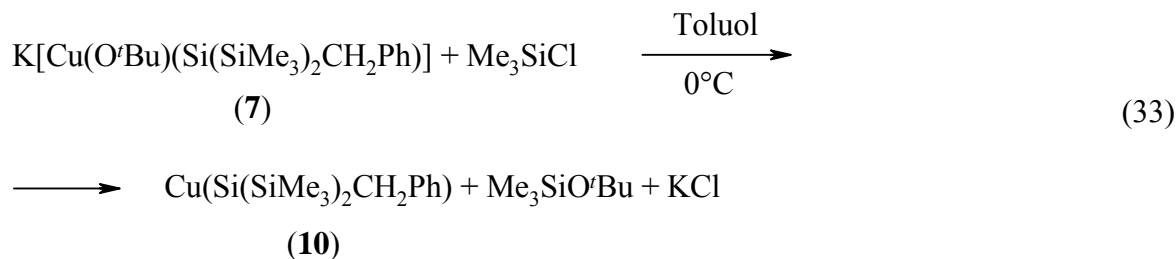
Durch Umsetzung von Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silyl]cuprat (7) mit Lithiumhypersilanid Li-Si(SiMe₃)₃ in Toluol erhält man die unsymmetrisch substituierte Verbindung 9 durch Austausch der *tert*-Butanolatgruppe durch eine Hypersilylgruppe.



Aus der Lösung erhält man das Produkt durch Kristallisation bei -60°C in Form rautenförmiger gelber Kristalle. Das bei der Reaktion entstandene Lithium-*tert*-butanolat verbleibt in Lösung.

B.2.3.1.5 Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid – *n*-Pentan (4/1) (10)

Bei einer Umsetzung von Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silyl]cuprat (7) mit Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl lässt sich das *tert*-Butoxid-Anion vom Kupfer entfernen, man erhält den neutralen Kupferkomplex 10.



Nach wenigen Aufarbeitungsschritten lässt sich das Produkt 10 in Form von gelben Kristallen erhalten. Diese enthalten noch eingeschlossenes *n*-Pentan, welches sich im Vakuum nicht entfernen lässt.

B.2.3.1.6 Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid – Kupfer-*tert*-butanolat (3/1) (10a)

Wenn bei der Darstellung von 10 die idealen Mengenverhältnisse der Edukte nicht erreicht werden und somit nicht alle *tert*-Butanolationen als *tert*-Butoxy-trimethylsilyl-ether entfernt werden, erhält man gemischte *tert*-Butoxy-silyl-Komplexe des Kupfers. Der Komplex 10a konnte in Form blaugelber Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten werden.

B.2.3.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die für die Kupferderivate des Benzylbis(trimethylsilyl)silans beobachteten chemischen Verschiebungen ähneln weitgehend denen der entsprechenden Alkalimetallverbindungen (vergleiche Schema 2).

Um von Verbindung **10** interpretierbare NMR-Spektren zu erhalten, war es notwendig, die Messung bei 50°C durchzuführen. Bei niedrigeren Temperaturen zeigten sich mehrere Signalgruppen, was darauf hindeutet, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Formen (Monomere, Dimere, usw.) vorliegt. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Umwandlung der Formen ineinander beschleunigt, wodurch sich ein gemittelt NMR-Signal erhalten lässt. Von Verbindung **10a** konnten nur wenige Kristalle gewonnen werden, so dass eine ausführliche spektroskopische Untersuchung nicht möglich war.

Tabelle 14. Chemische Verschiebung (in ppm) der Kerne der Trimethylsilylgruppe der Verbindungen **7** bis **10**.

| Verbindung | $\delta(^1\text{H})$ | | $\delta(^{13}\text{C})$ | | $\delta(^{29}\text{Si})$ | |
|---|----------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|--|--|
| | SiMe ₃ | Hyp/ O ^t Bu | SiMe ₃ | Hyp/ O ^t Bu | (Si(SiMe ₃) _n) | (Si(SiMe ₃) _n) |
| K[Cu(O ^t Bu)(Bnz)] (7) | 0,46 | 1,11 | 2,9 | 37,1 69,3 | -11,0 | -63,6 |
| (K(THP) ₃ [Cu(O ^t Bu)(Bnz)]) ₂ (7a) | 0,46 | 1,10 | 3,0 | 37,0 69,3 | -11,0 | -63,6 |
| K(THP)[Cu(Bnz) ₂] (8) | 0,40 | - | 3,2 | - | -10,2 | -72,2 |
| K(Toluol)[Cu(Bnz)(Hyp)] (9) | 0,34 | 0,38 | 3,2 | 6,1 | -7,2/-10,3 | -72,9/-115,6 |
| CuBnz (10) | 0,46 | - | 5,2 | - | -10,2 | -75,8 |

Bnz: Benzylbis(trimethylsilyl)silyl

Die Verbindungen **7** bis **10** lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen:

- Bei den Verbindungen **7** und **7a** handelt es um heteroleptische Cuprate, bei denen das Kupferatom von einem Silylrest und einem *tert*-Butoxyrest koordiniert wird. Die Resonanzen des *tert*-Butoxyrest weisen im Vergleich zu anderen bekannten Kupfer-*tert*-butoxyverbindungen¹⁹ keine nennenswerten Abweichungen auf und werden im Folgenden nicht weiter diskutiert.

Da die Verbindungen **7** und **7a** in einer C₆D₆-Lösung in der gleichen Form vorliegen, was sich auch in den NMR-Daten zeigt, wird hier nur die Verbindung **7** behandelt.

- Die Verbindungen **8** und **9** sind Bis(silyl)cuprate. Die sterischen und elektronischen Unterschiede zeigen sich auch in den NMR-Daten.

-Verbindung **10** stellt ein ungeladenes Kupfersilanid dar. Hier sind dementsprechend keine Wechselwirkungen mit Kaliumionen, anderen Resten oder Lösungsmittel zu erwarten.

Wenn man von der Auswirkung des Benzylrestes auf die Verschiebungen einzelner NMR-Signale absieht, findet man viele Parallelen zu bekannten Kupfer-silyl-Verbindungen. Eine Deutlich andere Resonanzlagen findet man erwartungsgemäß für die *Supersilyl*verbindungen des Kupfers. So ist die Resonanz des zentralen Siliciumatoms – wie auch in anderen *Supersilyl*derivaten – gegenüber entsprechenden *Hypersilyl*verbindungen um mehr als 100 ppm ins Hochfeld verschoben.

Tabelle 15. Charakteristische NMR-Daten einiger Kupfer-Silanide.

| Verbindung | ^1H [ppm] | ^{13}C [ppm] | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₂ | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₂ |
|---|--------------------|-----------------------|---|---|
| [Na(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 0,49 | 5,4 | -7,6 | -139,6 |
| [K(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 0,49 | 5,5 | -7,4 | -141,2 |
| [Cs(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 0,48 | 6,2 | -7,4 | -141,5 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Bnz)] (7) | 0,46 | 2,9 | -11,0 | -63,6 |
| Li[Cu ₂ Hyp ₃] [14] | 0,38 | 7,0 | - | - |
| Na[CuHyp ₂] [19] | 0,38 | 5,9 | -7,3 | -147,3 |
| K[CuHyp ₂] [19] | 0,38 | 6,1 | -7,5 | -147,5 |
| K(THF) ₆ [CuHyp ₂] (14) | 0,49 | 6,0 | -7,2 | -148,6 |
| [Na[THF ₂][Cu(Si ^t Bu ₃) ₂] [15] | 1,43 | 25,3/34,6 | - | 23,2 |
| [Na[THF ₄][Cu(Si ^t Bu ₃) ₂] [15] | 1,45 | 25,5/34,1 | - | 23,2 |
| [K(THP)][Cu(Bnz) ₂] (8) | 0,40 | 3,2 | -10,2 | -72,2 |
| [K(Toluol)][Cu(Bnz)(Hyp)] (9) | 0,34 | 3,2 | -10,3 | -72,9 |
| Cu(Hyp) [13] | 0,52 | 7,0 | -9,5 | -129,6 |
| Cu(Bnz) (10) | 0,46 | 5,2 | -10,2 | -75,8 |

B.2.3.2.1 ^1H -NMR-Spektren

Die Trimethylsilylgruppen zeigen sich in den Spektren als intensives Singulett. Dabei weisen die Bis(silyl)cuprate **8** und **9** mit 0,40 und 0,34 ppm die niedrigsten Verschiebungswerte auf. Stärker tieffeldverschoben sind die Verbindung **7** und **10** mit jeweils 0,46 ppm.

Ganz ähnlich verhält es sich mit den Signalen der Methylengruppe des Benzylrestes: 2,37 bzw. 2,38 ppm für Verbindung **8** und **9**, 2,46 ppm für Verbindung **7** und für Verbindung **10** der höchste Wert mit 2,65 ppm.

Tabelle 16. Chemische Verschiebung (in ppm) der Protonen der Verbindung **7**, **8**, **9** und **10**.

| Verbindung | Si(CH ₃) | CH ₂ Ph | p-Ph | m-Ph | o-Ph | ^t Bu/Hyp | Toluol/ THP |
|--|----------------------|--------------------|------|------|------|---------------------|----------------|
| K[Cu(O ^t Bu)(Bnz)] (7) | 0,46 | 2,46 | 6,71 | 6,99 | 7,25 | 1,10 | - |
| K(THP)[Cu(Bnz) ₂] (8) | 0,40 | 2,38 | 6,42 | 6,73 | 7,02 | - | 1.30/3,47 |
| K(Toluol)[Cu(Bnz)(Hyp)] (9) | 0,34 | 2,37 | 6,42 | 6,75 | 7,02 | 0,38 | 2,10/7,1 |
| Cu(Bnz) (10) | 0,46 | 2,65 | 6,99 | 7,15 | 7,30 | - | 0,86/1,25 |

Die Signale der Phenylprotonen können gut anhand der Multiplizität und den Integralen den einzelnen Ringpositionen zugeordnet werden. Dabei zeigt sich, dass die Verschiebungen der Verbindungen **8** und **9** stärker hochfeldverschoben sind. Bei beiden findet eine Wechselwirkung zwischen Kaliumkationen und den Phenylringen der Benzyl-bis(trimethylsilyl)silylreste statt (Bildung eines Kontaktionenpaares). Dadurch wird die Elektronendichte im Ring vermindert, was zu einer geringeren Abschirmung der Ringprotonen führt.

Die Werte für die *tert*-Butyl- und Hypersilylgruppen sind gut mit anderen entsprechenden Verbindungen vergleichbar (1,10 bzw. 0,38 ppm).¹⁹ Gleiches gilt für teilweise vorhandenen koordinierenden oder im Kristallgitter eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle THP, Toluol und *n*-Pentan.

B.2.3.2.2 ¹³C-NMR-Spektren

Die Signale der ¹³C-Kerne der einzelnen Verbindungen unterscheiden sich kaum. Lediglich Verbindung **10** weist Unterschiede auf: So sind die Methylsignale um etwa 2 ppm stärker tieffeldverschoben (5,2 statt 3±0,2 ppm). Auch die Ringatome des Benzylrestes zeigen eine Abweichung, was auf fehlende Koordination eines Kaliumatoms zurückgeführt werden kann.

Tabelle 17. ¹³C-NMR-Spektroskopische Daten (in ppm) der Verbindung **7**, **8**, **9** und **10**.

| Verbindung | Si(CH ₃) | CH ₂ Ph | p-Ph | m-Ph ^a | o-Ph ^a | i-Ph | ^t Bu/Hyp | Toluol/THP |
|--|----------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|----------------|
| K[Cu(O ^t Bu)(Bnz)] (7) | 2,9 | 18,8 | 122,4 | 128,3 | 129,1 | 153,3 | 37,1/69,3 | - |
| K[Cu(Bnz) ₂]-THP (8) | 3,2 | 20,0 | 121,9 | 128,5 | 128,6 | 154,1 | - | 23,8/26,9/68,6 |
| K[Cu(Bnz)(Hyp)]-Toluol (9) | 3,2 | 20,2 | 122,2 | 128,6 | 128,9 | 154,6 | 6,1 | 21,4/125-138 |
| CuBnz (10) | 5,2 | 19,5 | 124,8 | 128,8 | 129,0 | 144,2 | - | - |

^a Die Zuordnungen der Signale zu o- und m-Kohlenstoffkernen ist an die Daten anderer Verbindungen angelehnt (relative Verschiebung, Intensität) und geht nicht zwingend aus den experimentellen Daten hervor.

Die Signale der Hypersilyl- und *tert*-Butoxygruppen oder der teilweise vorhandenen Lösungsmittel stimmen gut mit vergleichbaren Verbindungen überein.

B.2.3.2.3 ²⁹Si-NMR-Spektren

Die Signale der ²⁹Si-Kerne der Trimethylsilylgruppen weisen Verschiebungen von 10 bis 11 ppm auf. Am zentralen Siliciumkern macht sich gegenüber Hypersilylverbindungen wieder der Austausch einer Trimethylsilyl- durch eine Benzylgruppe bemerkbar (**Tabelle 14**). Hier findet man eine Tieffeldverschiebung auf ca. -64 bis -76 ppm (Hypersilanide des Kupfers: -140 bis -148 ppm).

Größere Unterschiede innerhalb der hier besprochenen Gruppe (Verbindung **7** bis **10**) findet man bei der Anwesenheit einer *tert*-Butoxygruppe (**7** und **7a**). Hier weisen die zentralen Si-Kerne den höchsten Wert von -63,6 ppm auf (sonst -72 bis -76 ppm).

B.2.3.3 Kristallstrukturanalysen

B.2.3.3.1 Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat] (7)

Die Cuprateinheiten der Verbindung **7** enthalten nahezu linear koordinierte Kupferatome (Si-Cu-O: 172,9°) mit Cu-O- und Cu-Si-Abständen von 187,6(4) bzw. 223,07(17) pm und gleichen somit sehr den analogen Baugruppen im entsprechenden Hypersilylderivat {[K(Toluol)][Cu(O^tBu)Hyp]}₂ (Tabelle 24, S. 43).

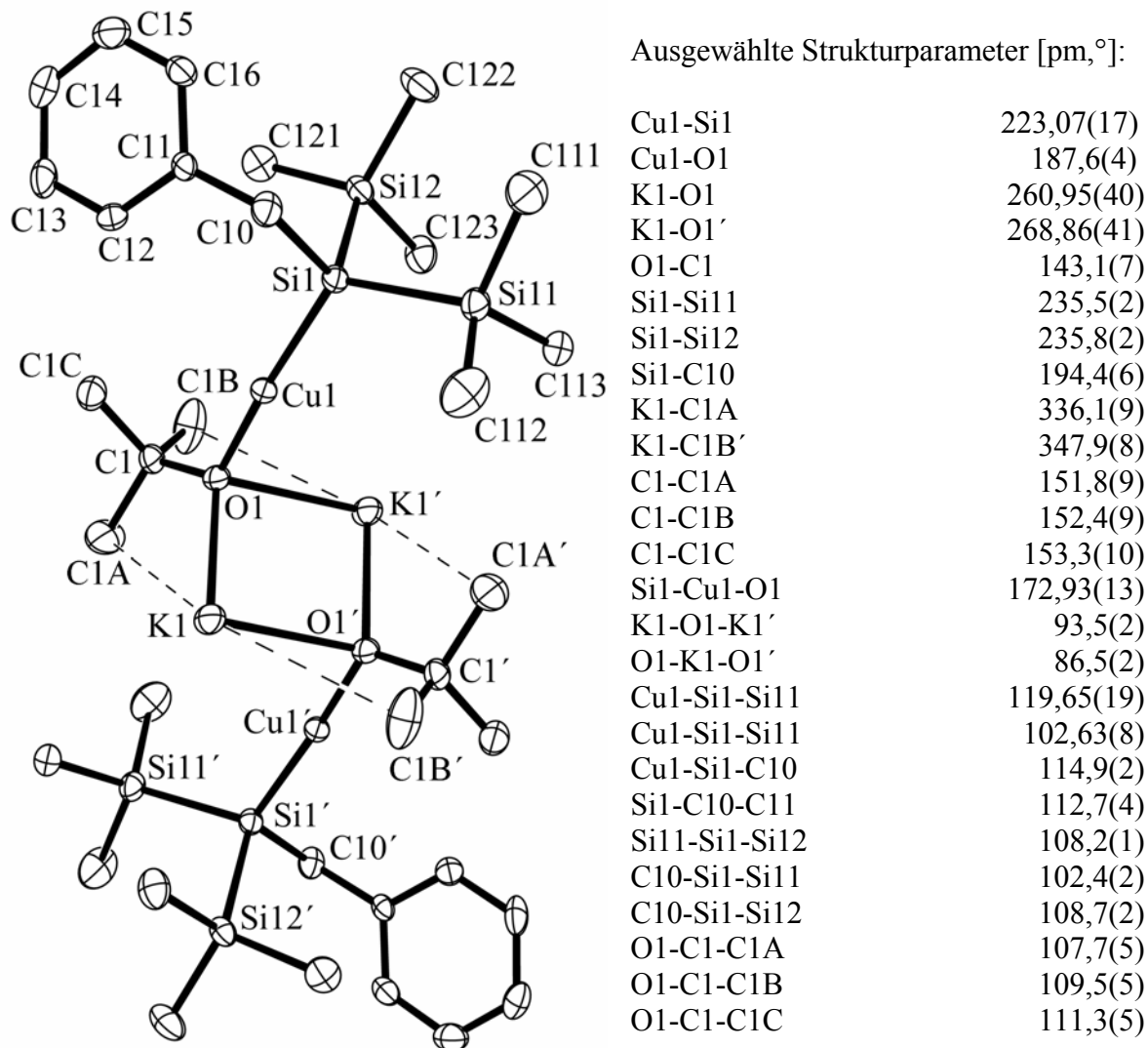


Abbildung 13. Molekülstruktur von Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat] (7).

Das Cuprat **7** liegt im Festkörper als Dimer vor. Die Dimerisierung erfolgt wie beim entsprechenden Hypersilylderivat über die Verbrückung der jeweiligen *tert*-Butoxygruppen durch zwei Kaliumionen. Hierbei entsteht ein zentrosymmetrischer K₂O₂-Vierring. Der planare Ring weist alternierende K-O-Bindungslängen von 260,9(4) und 268,9(4) pm auf. Die Innenwinkel an den Kaliumionen betragen 86,5°, diejenigen an den Sauerstoffatomen der *tert*-Butoxygruppen 93,5°.

Wie im Toluol-Solvat des Hypersilyl-Analogons findet auch bei Verbindung **7** eine weitgehende η^6 -Koordination des Kaliumions durch Phenylringe. Diese stammen jedoch nicht von Lösungsmittelmolekülen, sondern von Benzylgruppen benachbarter Cuprat-Dimere.

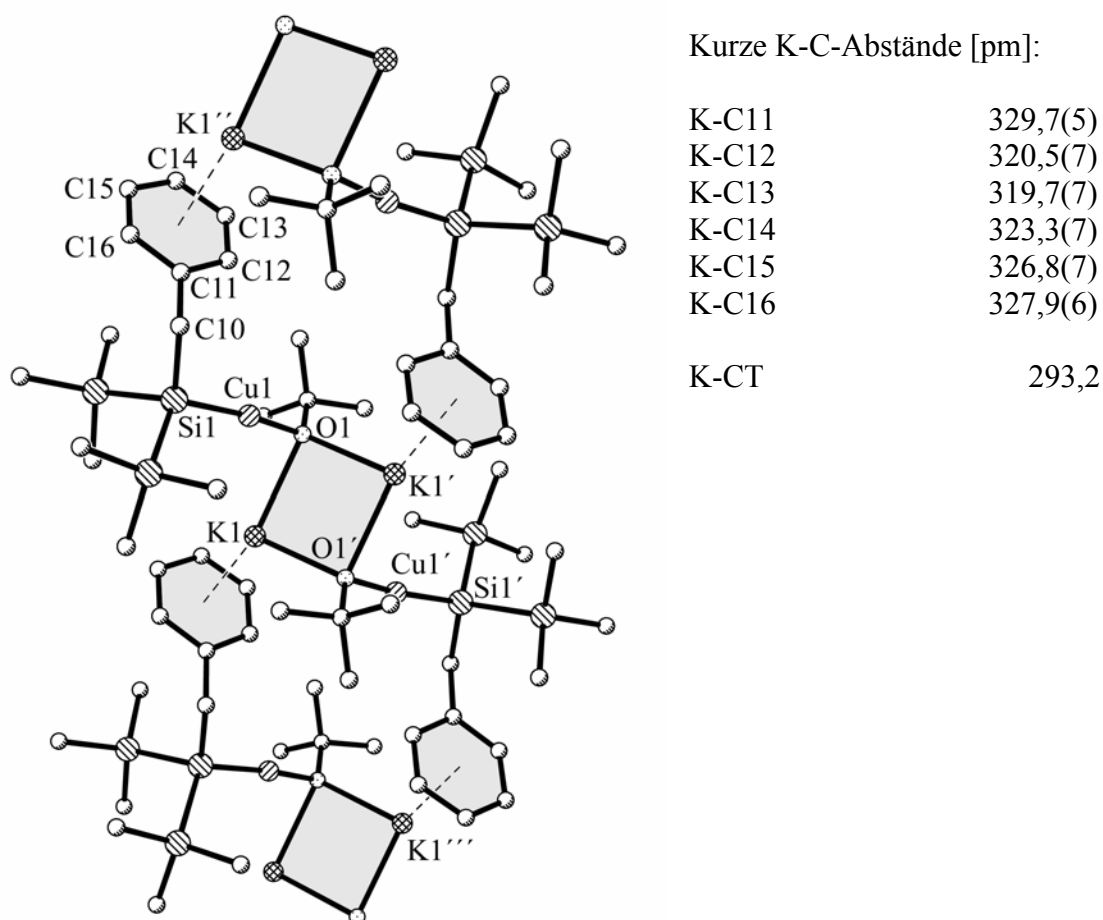


Abbildung 14. Koordinationspolymer von Verbindung **7**.

Tabelle 18. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **7**.

| | | | |
|------------------------------------|------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{17}H_{34}OSi_3KCu$ | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 441,36 | Daten/Parameter | 5397/209 |
| Temperatur [K] | 173 | Goof | 0,945 |
| Kristallsystem | triklin | R1 | 0,0628/0,1137 |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | wR2 | 0,1399/0,1834 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 9,949(2) | α | 105,19(3) |
| b | 10,438(2) | β | 90,94(3) |
| c | 12,590(3) | γ | 98,37(3) |

Die Kaliumatome werden nicht nur von Phenylgruppen und *tert*-Butoxygruppen, sondern auch von je zwei Methylgruppen der *tert*-Butoxygruppe koordiniert (K-C-Abstand: 336,1(9) und 347,9(8) pm).

B.2.3.3.2 Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat]-THF (2/3) (7a)

Verbindung **7** liegt wie Verbindung **7a** in Form von dimeren Einheiten vor, die jedoch kein Inversionszentrum besitzen. Dementsprechend findet man als zentrales Strukturelement einen K₂O₂-Ring, der eine Faltung von 16,5° entlang der K-K-Verbindungsline aufweist.

Tabelle 19. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **7a**.

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | C ₄₆ H ₉₂ O ₅ Si ₆ K ₂ Cu ₂ | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 1099,04 | Daten/Parameter | 7856/735 |
| Temperatur [K] | 173 | Goof | 1,274 |
| Kristallsystem | triklin | R1 | 0,0848/0,1135 |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | wR2 | 0,1891/0,2136 |
| Metrik [Å,°] | | | |
| a | 12,626(3) | α | 114,19(3) |
| b | 15,538(3) | β | 93,39(3) |
| c | 18,648(4) | γ | 105,59(3) |

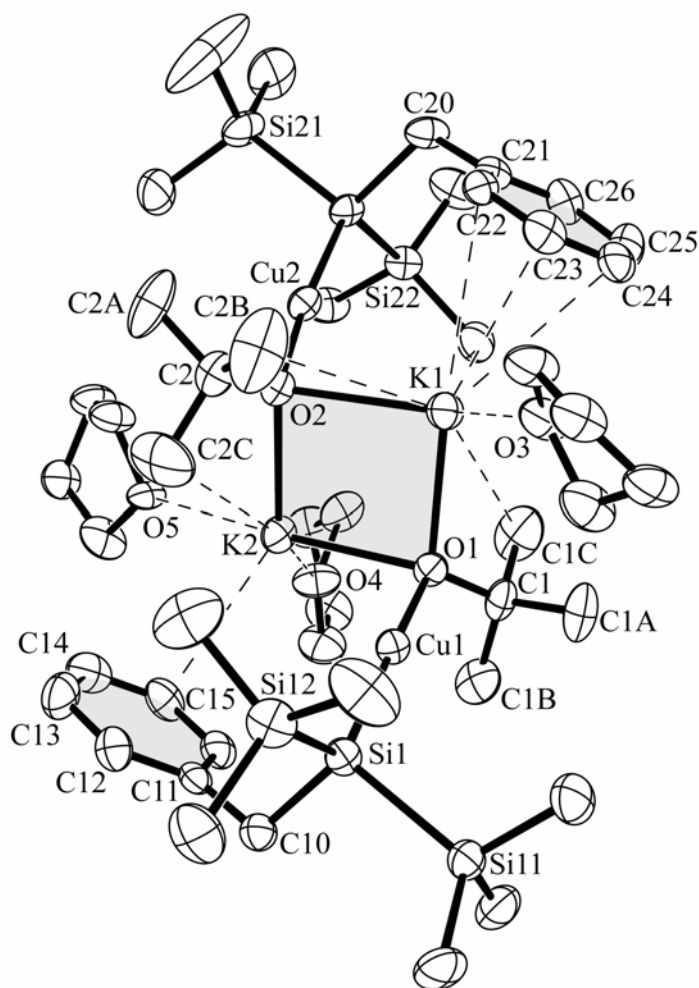
Die K-O-Abstände liegen zwischen 259,9 bis 271,2 pm, die Bindungswinkel am Kalium betragen 86,6° und 88,8°, am Sauerstoff betragen sie 90,7° und 91,6°.

Die beiden Sauerstoffatome der *tert*-Butoxygruppe koordinieren auch hier je ein Kupferatom mit einem Abstand von 188,1(5) und 188,2(5) pm. Zusammen mit dem jeweiligen zentralen Si-Atom der Benzylgruppe im Abstand von 223,3(3) bzw. 223,4(3) pm ergibt sich wiederum eine annähernd lineare Koordination des Kupfers (O-Cu-Si: 173,5(2)° bzw. 174,5(2)°).

Unterschiede zur Verbindung **7** finden sich vor allem in der Umgebung des Kaliums. So wird K1 zusätzlich neben *tert*-Butoxygruppe noch vom Sauerstoffatom eines THF-Moleküls, von zwei Methylgruppen der beiden *tert*-Butoxygruppen (K-C1C und K-C2B: 353,2 und 335,8 pm) und intramolekular von einem Phenylring (C21 – C26) koordiniert. Allerdings liegt hier keine η^6 -Koordination vor, nur C22, C23 und C24 befinden sich in einem entsprechenden Abstand (311,5 bis 351,3 pm).

Bei K2 liegt eine Koordination durch zwei THF-Moleküle, einer Methylgruppe (einer *tert*-Butoxygruppe, Abstand K-C2C: 325,2 pm) und dem Phenylring (C11 – C16) vor. Allerdings kann hier höchstens eine η^1 -Koordination diskutiert werden (Abstand K-C15: 320,8 pm).

Alle THF-Moleküle sind statistisch fehlgeordnet. Für das THF-Molekül, welches K1 koordiniert, lassen sich drei verschiedenen Positionen finden, die Standardabweichungen der gefundenen K-O-Abstände sind dementsprechend groß: K-O3A: 264(4), K-O3B: 272(2) und K-O3C: 270(5). Für die beiden Sauerstoffatome der THF-Moleküle, die K2 koordinieren und je zweifach fehlgeordnet sind, ergeben sich K-O-Abstände von 272(3) und 274(3) pm (K2-O4) bzw. 273(4) und 281(2) pm (K2-O5).



Ausgewählte Strukturparameter [pm, °]:

| | |
|----------------------|------------------------|
| Cu1-Si1 | 223,4(3) |
| Cu2-Si2 | 223,3(3) |
| Cu1-O1 | 188,2(5) |
| Cu2-O2 | 188,1(5) |
| K1-O1 | 259,9(6) |
| K1-O2 | 267,9(6) |
| K2-O1 | 267,1(6) |
| K2-O2 | 271,2(6) |
| Si1-Si11 | 234,1(4) |
| Si1-Si12 | 233,9(4) |
| Si1-C10 | 193,0(9) |
| Si2-Si21 | 233,7(4) |
| Si2-Si22 | 233,8(4) |
| Si2-C20 | 194,(10) |
| K1-C1C | 353,2(14) |
| K1-C2B | 335,8(14) |
| K2-C2C | 325,2(13) |
| K1-O3 | 264(4) bis 272(2) |
| K2-O4 | 272(3)/274(3) |
| K2-O5 | 273(4)/281(2) |
| K1-C _{Aren} | 311,5(10) bis 351,3(9) |
| K2-C15 | 320,8(10) |
| Si1-Cu1-O1 | 173,49(19) |
| Si2-Cu2-O2 | 174,47(18) |

Abbildung 15. Molekülstruktur von Kalium-[*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silyl]cuprat]-THF (2/3) (**7a**). Auf die Darstellung aller fehlgeordneten THF-Moleküle wurde verzichtet.

Im Gegensatz zur Verbindung **7** werden keine kurzen intermolekularen Abstände beobachtet, was auf die bereits vorhandene hohe koordinative Beanspruchung des Kaliums zurückgeführt werden kann.

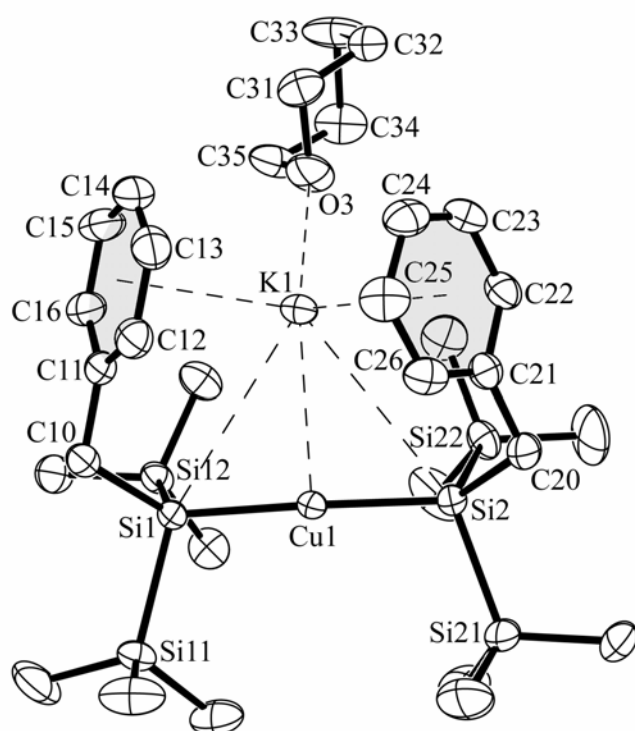
B.2.3.3.3 Kalium-[bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-THF (1/1) (**8**)

In Verbindung **8** liegt das Kupfer(I)-ion von zwei Benzylbis(trimethylsilyl)silanid-Ionen koordiniert vor. Die beiden zentralen Si-Atome Si1 und Si2 haben einen Abstand von 228,67(8) und 228,79(8) pm zum Kupfer und bilden mit diesem einen Winkel von 167,36(3)°. Im Gegensatz zu anderen Bisalkyl- oder Bissilylcupraten^{15,19} liegen hier die peripheren Gruppen in ekliptischer Konformation vor. Da beide Phenylgruppen der Benzylreste das Kaliumion koordinieren, sind diese auf die gleiche Seite ausgerichtet. Dies bewirkt auch die relativ starke Abweichung des Si-Cu-Si-Winkels vom idealen 180°-Winkel. Die Abstände der Zentren der beiden Ringe zum Kalium betragen 305,1 und 302,7 pm. Dadurch wird ein enges Kontaktpaar aus dem Kaliumkation und dem Bis(silyl)cuprat gebildet.

Dafür sprechen auch die Abstände des Kaliumkations zu den zentralen Si-Atomen (K1-Si1: 392,48(10) pm und K1-Si2: 397,27(10) pm) und zum Kupferatom (K-Cu: 315,37(8) pm).

Tabelle 20. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **8**.

| | | | |
|------------------------------------|------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{31}H_{60}OSi_6KCu$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 719,97 | Daten/Parameter | 10459/446 |
| Temperatur [K] | 196 | Goof | 0,875 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0410/0,1181 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | wR2 | 0,0870/0,1068 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 12,3374(17) | α | 90 |
| b | 20,058(3) | β | 93,875(3) |
| c | 17,482(3) | γ | 90 |


 Ausgewählte Strukturparameter [pm, $^\circ$]:

| | |
|---------------|------------|
| Cu1-Si1 | 228,67(8) |
| Cu1-Si2 | 228,79(8) |
| Cu1-K1 | 315,37(8) |
| K1-CT1 | 305,1 |
| K1-CT2 | 302,7 |
| K1-O3 | 260,0(6) |
| K1-Si1 | 392,48(10) |
| K1-Si2 | 397,27(10) |
| Si1-Si11 | 233,89(11) |
| Si1-Si2 | 234,03(12) |
| Si1-C10 | 194,4(3) |
| Si2-Si21 | 233,65(12) |
| Si2-Si22 | 236,4(3) |
| Si2-C20 | 194,6(3) |
| Si1-Cu1-Si2 | 167,36(3) |
| Cu1-Si1-C10 | 126,04(9) |
| Cu1-Si2-C20 | 118,10(10) |
| Si11-Si1-Si2 | 106,66(4) |
| Si21-Si2-Si22 | 106,24(6) |

Abbildung 16. Molekülstruktur von Kalium-[bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-THP (1/1) (**8**). Auf die Darstellung der fehlgeordneten Positionen des THP-Moleküls und der Trimethylsilylgruppe wurde verzichtet.

Zusätzlich wird das Kaliumkation vom Sauerstoffatom eines THP-Moleküls koordiniert. Dieses THP-Molekül ist fehlgeordnet, der mittlere K-O-Abstand wurde zu 262,9 pm bestimmt.

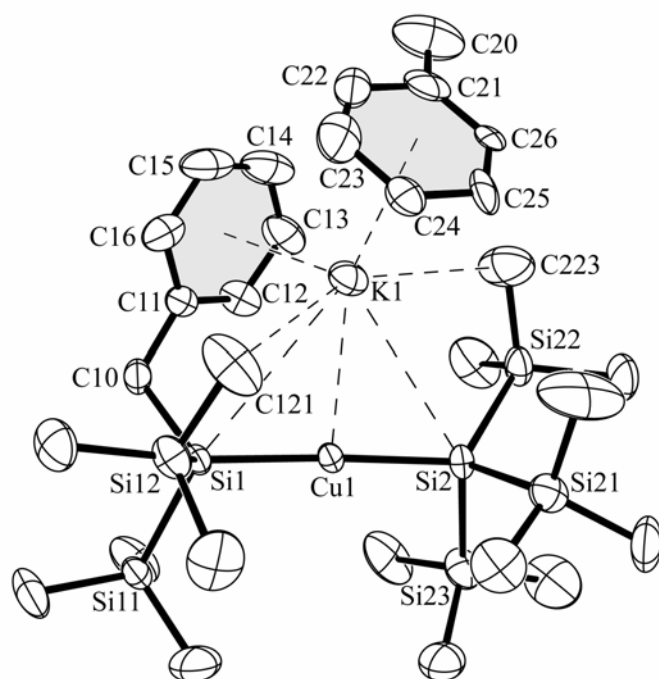
Auch eine der Trimethylsilylgruppen (Si22, C221, C222 und C223) weist eine statistische Fehlordnung auf, die alternative Lage (Si23, C231, C232 und C233) liegt jedoch nur zu ca. 18% vor, weshalb die entsprechenden Abstände und Winkel nicht weiter behandelt werden.

B.2.3.3.4 Kalium-[(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)(tris(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-Toluol (1/1) (9)

Das zentrale Kupferion wird annähernd linear von einer Hypersilyl- und einer Benzylbis-(trimethylsilyl)silylgruppe koordiniert. Die beiden zentralen Siliciumatome bilden mit dem Kupfer einen Winkel von $176,54(7)^\circ$, die Cu-Si-Abstände betragen $229,39(17)$ (Hypersilyl, Si2) und $229,37$ pm (Benzylbis(trimethylsilyl)silyl, Si1).

Die Si-Si-Abstände der Hypersilylgruppe bewegen sich mit $232,7(2)$ bis $233,6(2)$ pm im erwarteten Bereich, jedoch findet man für die Cu1-Si2-Si2n-Winkel sehr stark voneinander abweichende Werte (Si21: $113,93(8)^\circ$, Si22: $122,00(8)^\circ$, Si23: $100,13(8)^\circ$). Dies kann einerseits von sterischen Hinderungen herrühren, andererseits kann auch eine teilweise Ausrichtung des freien Elektronenpaares (siehe Kapitel B.2.2.4) und damit der gesamten Hypersilylgruppe auf das Kaliumion, welches im Abstand von $321,01(15)$ pm über dem Kupferion der Si-Cu-Si-Hantel liegt, diskutiert werden ($\tau(\text{Cu})=14,4^\circ$). Dafür sprechen auch die relativ kurzen K1-Si1- und K1-Si2-Abstände ($396,47(20)$ und $397,31(21)$ pm).

Die peripheren Reste der Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe liegen zu den Resten der Hypersilylgruppe annähernd gestaffelt vor. Auch dies kann durch Wechselwirkung der peripheren Gruppen mit dem Kaliumion erklärt werden. So findet man kurze Abstände von Methylgruppen zum Kalium (K-C121: $334,8(8)$ pm, K-C223: $349,1(9)$ pm).



Ausgewählte Strukturparameter [pm,°]:

| | |
|-------------------------|-------------|
| Cu1-Si1 | 229,37(17) |
| Cu1-Si2 | 229,39(17) |
| Cu1-K1 | 321,01(15) |
| K1-CT _{Benzyl} | 295,5 |
| K1-CT _{Toluol} | 295,8/314,0 |
| K1-Si1 | 396,47(20) |
| K1-Si2 | 397,31(21) |
| K1-C121 | 334,8(8) |
| K1-C223 | 349,1(9) |
| Si1-Si11 | 234,9(2) |
| Si1-Si12 | 232,7(2) |
| Si1-C10 | 194,1(6) |
| Si2-Si21 | 232,7(2) |
| Si2-Si22 | 233,6(2) |
| Si2-Si23 | 233,5(3) |
| Si1-Cu1-Si2 | 176,54(7) |
| Cu1-Si1-C10 | 115,86(18) |
| Cu1-Si1-Si11 | 112,35(8) |
| Cu1-Si1-Si12 | 110,05(8) |
| Cu1-Si2-Si21 | 113,93(8) |
| Cu1-Si2-Si22 | 122,00(8) |
| Cu1-Si2-Si23 | 100,13(8) |

Abbildung 17. Molekülstruktur von Kalium-[(bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)(tris(trimethylsilyl)silyl)cuprat]-Toluol (1/1) (8). Auf die Darstellung der fehlgeordneten Positionen des Toluolmoleküls wurde verzichtet.

Tabelle 21. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **9**.

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | C ₂₉ H ₆₀ Si ₇ KCu | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 708,04 | Daten/Parameter | 8583/408 |
| Temperatur [K] | 203 | GooF | 0,947 |
| Kristallsystem | triklin | R1 | 0,0609/0,1576 |
| Raumgruppe | P1 | wR2 | 0,1393/0,1842 |
| Metrik [Å,°] | | | |
| a | 12,4625(5) | α | 103,181(3) |
| b | 12,5274(6) | β | 96,061(3) |
| c | 16,5739(6) | γ | 116,297(2) |

Eine zusätzliche Koordination des Kaliumions findet wiederum durch den Phenylring des Benzylrestes statt. Komplettiert wird die Koordinationssphäre des Kaliumions durch ein fehlgeordnetes Toluolmolekül. Für beide Lagen kann man aufgrund der Abstände (K-CT_{Benzyl}: 295,5 pm und K-CT_{Toluol}: 295,8/314,0 pm) gut von einer η⁶-Koordination sprechen.

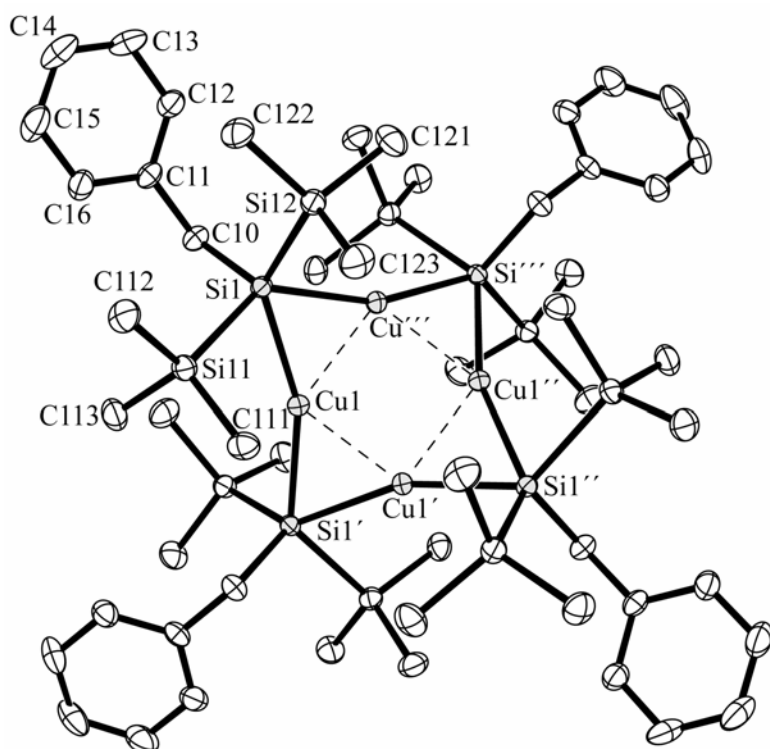
B.2.3.3.5 Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid – n-Pentan (4/1) (10)

Wie viele andere Kupferalkylverbindungen³¹ auch liegt Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid in Form tetramerer Einheiten vor. Dadurch unterscheidet es sich vom Kupferhypersilanid,¹³ welches als Trimer vorliegt. Dies spricht für den geringeren sterischen Anspruch der Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe gegenüber der Hypersilylgruppe. Noch kleinere Gruppen ermöglichen die Bildung von Pentameren, z.B. Mesitylkupfer³² (CuC₆H₂Me₃)₅.

Tabelle 22. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **10**.

| | | | |
|------------------|--|-----------------|---------------|
| Summenformel | C ₁₈ H ₃₇ Si ₃ Cu | Z | 16 |
| Molmasse [g/mol] | 401,29 | Daten/Parameter | 5782/278 |
| Temperatur [K] | 293 | GooF | 0,977 |
| Kristallsystem | tetragonal | R1 | 0,0409/0,0928 |
| Raumgruppe | I4 ₁ /a | wR2 | 0,0991/0,1200 |
| Metrik [Å,°] | | | |
| a | 19,9150(5) | α | 90 |
| b | 19,9150(5) | β | 90 |
| c | 23,4897(9) | γ | 90 |

Das zentrale Element der tetrameren Einheit mit kristallographischer $\bar{4}$ -Symmetrie, stellt ein ebenes Quadrat (Abweichung von der Ebene: 3,10 pm) aus Kupferatomen mit einem Cu-Cu-Abstand von 240,44(4) pm dar.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm,°]:

| | |
|----------------|------------|
| Cu1-Si1 | 242,77(8) |
| Cu1-Si1' | 244,35(8) |
| Cu1-Cu1' | 240,44(4) |
| Si1-Si11 | 238,04(11) |
| Si1-Si12 | 238,86(10) |
| Si1-C10 | 194,2(3) |
| Si1-Cu1-Si1' | 160,24(2) |
| Cu1'-Cu1-Cu1'' | 89,962(1) |
| Cu1-Si1'-Cu1' | 59,15(2) |
| Si11-Si1-Si12 | 100,27(4) |
| C10-Si1-Si11 | 106,55(11) |
| C10-Si1-Si12 | 112,67(10) |

Abbildung 18. Molekülstruktur von Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (**10**). Auf die Darstellung der im Kristall vorhandenen *n*-Pentan-Moleküle wurde verzichtet.

Jede Cu-Cu-Bindung wird von einem zentralen Si-Atom der Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe näherungsweise symmetrisch überbrückt (Cu-Si 242,77(8) bzw. 244,35(8) pm). Dabei liegen die Si-Atome abwechselnd mit einem Abstand von 113,1 pm über bzw. unter der Ebene. Zwischen den entsprechenden Ebenen und der Cu₄-Ebene findet man einen Winkel von 32,3°.

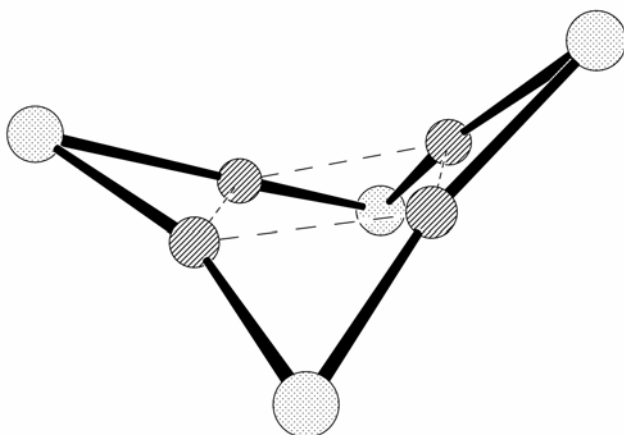


Abbildung 19. Darstellung des gewellten Cu₄Si₄-Rings.

Bei den peripheren Trimethylsilyl- und Benzylgruppen sind keine ungewöhnlichen Bindungslängen oder Bindungswinkel zu beobachten.

Die Trimethylsilylgruppen sind jeweils von dem Cu₄-Ring weggerichtet, während die Benzylgruppen sich dieser Ebene wieder stark annähern und vom Zentrum des Cu₄-Ringes weggerichtet sind.

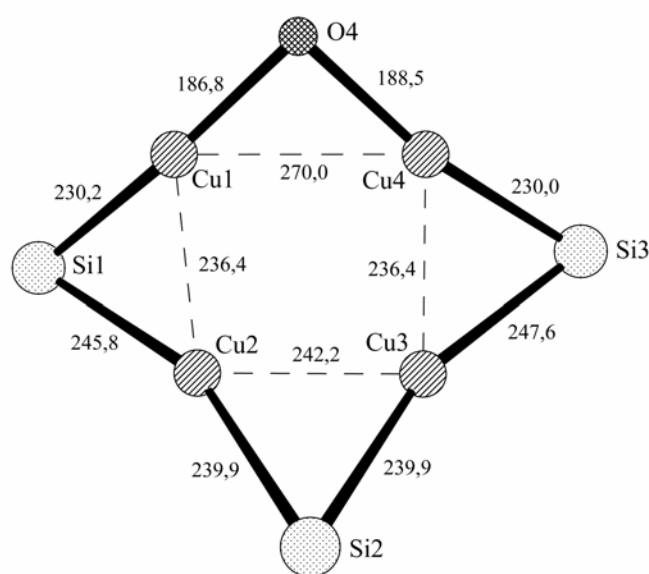
Durch diese Anordnung wird eine nahezu vollständige Abschirmung des empfindlichen Cu₄Si₄-Ringes erreicht, was die erstaunliche Stabilität der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff erklären könnte.

Zwischen den Tetrameren, zwischen welchen kein weiterer intermolekularer Kontakt besteht, befinden sich im Kristallgitter pro Tetramer vier fehlgeordnete Moleküle *n*-Pentan.

B.2.3.3.6 Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid – Kupfer-tert-butanolat (3/1) (10a)

Auch in Verbindung **10a** liegt als zentrales Strukturelement ein Cu₄-Ring vor. Hier sind jedoch nur drei Seiten von Siliciumatomen überbrückt. Die vierte Seite wird von dem Sauerstoffatom der *tert*-Butoxygruppe überbrückt. Entsprechende Verbindungen sind auch vom Hypersilylrest³³ im Verhältnis 3:1 und auch 2:2 bekannt.

Durch die ungleiche Koordination sind der Cu₄-Ring und die ihn umgebenden Liganden wesentlich unsymmetrischer angeordnet.



Ausgewählte Strukturparameter [pm, °]:

| | |
|-------------|------------|
| Si1-Cu2-Si2 | 159,37(6) |
| Si2-Cu3-Si3 | 162,00(6) |
| Si1-Cu1-O4 | 167,32(15) |
| Si3-Cu4-O4 | 165,59(15) |
| Cu1-Si1-Cu2 | 59,46(4) |
| Cu2-Si2-Cu3 | 60,65(4) |
| Cu3-Si3-Cu4 | 59,11(4) |
| Cu4-O4-Cu1 | 92,01(18) |

Abstand der Atome von der Cu₄-Ebene [pm]:

| | |
|-----|---------|
| Si1 | -109,30 |
| Si2 | +120,27 |
| Si3 | -96,81 |
| O4 | +51,99 |

Abbildung 20. Struktur des Cu₄Si₄-Ringes, Abstände in pm.

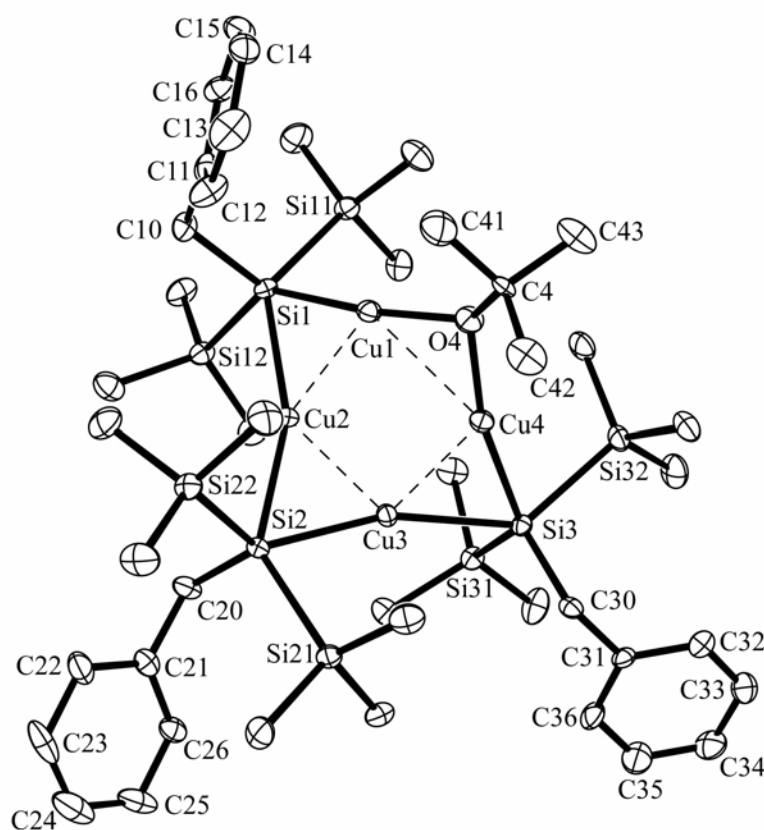
Die Kupferatome bilden ein unsymmetrisches, aber näherungsweise ebenes Viereck (Abweichung von der Ebene weniger als ein pm).

Die gegenüberliegenden Gruppen sind jeweils unter bzw. über der Cu₄-Ebene angeordnet. Die Dreiecksflächen, die aus zwei Cu-Atome und einem Silicium- bzw. Sauerstoffatom gebildet werden, bilden Winkel von 32,0° (Si1), 35,5° (Si2), 27,9° (Si3) und 23,5° (O4) mit der Cu₄-Ebene.

Tabelle 23. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **10a**.

| | | | |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{43}H_{86}Si_9OCu_4$ | Z | 36 |
| Molmasse [g/mol] | 1124,093 | Daten/Parameter | 11374/554 |
| Temperatur [K] | 187 | Goof | 0,790 |
| Kristallsystem | trigonal | R1 | 0,0420/0,1363 |
| Raumgruppe | $R\bar{3}c$ | wR2 | 0,0937/0,1435 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 21,7110(4) | α | 90 |
| b | 21,7110(4) | β | 90 |
| c | 142,147(3) | γ | 120 |

Ausgewählte

Strukturparameter [pm, $^\circ$]:

| | |
|---------------|-----------|
| Si1-Si11 | 237,3(2) |
| Si1-Si12 | 237,8(2) |
| Si1-C10 | 192,7(6) |
| Si2-Si21 | 239,2(2) |
| Si2-Si22 | 237,9(2) |
| Si2-C20 | 194,7(6) |
| Si3-Si31 | 236,7(2) |
| Si3-Si32 | 238,6(2) |
| Si3-C30 | 192,9(6) |
| O4-C4 | 144,0(7) |
| Si11-Si1-Si12 | 102,51(8) |
| Si21-Si2-Si22 | 105,61(9) |
| Si31-Si3-Si32 | 104,39(9) |

Abbildung 21. Molekülstruktur von Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid – Kupfer-*tert*-butanolat (3/1) (**10a**).

Die Bindungswinkel und -abstände der Benzylgruppen weisen im Vergleich zu den vorhergehenden Verbindungen keine Besonderheiten auf.

In den Zwischenräumen des Kristallgitters finden sich Hinweise auf eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle. Da deren Identität bei der Verfeinerung nur unzureichend bestimmt werden konnte und auch die NMR-Spektren keine eindeutigen Hinweise lieferten, kann man nur mutmaßen, wie die genaue Zusammensetzung des kristallinen Produkts lautet. Wahrscheinlich handelt es sich dabei sowohl um fehlgeordnete *n*-Pentan- als auch Toluolmoleküle.

B.2.3.4 Benzylbis(trimethylsilyl)silanide des Kupfers - Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass die Benzylbis(trimethylsilyl)silyl-Komplexe des Kupfers viele strukturelle Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Hypersilylverbindungen aufweisen. Dies äußert sich vor allem in übereinstimmenden Werten von Bindungslängen und Winkeln, aber auch im Auftreten von vergleichbaren Strukturmotiven.

Lediglich die Struktur von **7a** weicht von der Erwarteten ab. In stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF sollte man eigentlich die Bildung von getrennten Ionen beobachten. Es gibt viele Beispiele, bei welchen die Alkalimetallkationen vollständig solvatisiert vorliegen, z.B. $\text{K}(\text{THF})_6^+$ oder $\text{Li}(\text{THF})_4^+$. Dies findet man z.B. bei $[\text{K}(\text{THF})_6][\text{CuHyp}_2]$ (Verbindung **14**) oder dem Bis(supersilyl)cuprat des Natriums¹⁵ $[\text{Na}(\text{THF}_4)][\text{Cu}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2]$. Bei Verbindung **7a** scheint die Koordination des Kaliumkations durch die Benzylgruppe zu verhindern, dass derartige Verbindungen entstehen und nur eine zusätzliche Koordination durch THF gefunden wird.

Bei den mehrkernigen Kupferverbindungen fällt auf, dass die Koordination der Kupferionen durch die Silanide nur näherungsweise linear ist (Bindungswinkel unter 170°) und relativ kurze Cu-Cu-Abstände auftreten (unter 240 pm).

Für derartige Bindungsverhältnisse gibt es mehrere Erklärungsansätze:

-Es treten Mehrzentrenbindungen auf. Dadurch ist keine lineare Koordination möglich. Die kurzen Cu-Cu-Abstände können dadurch ohne nennenswerte anziehende Wechselwirkungen zwischen den Kupferionen erklärt werden. Diese werden eher durch die Bindung an den gleichen Liganden bewirkt (Abbildung 22).

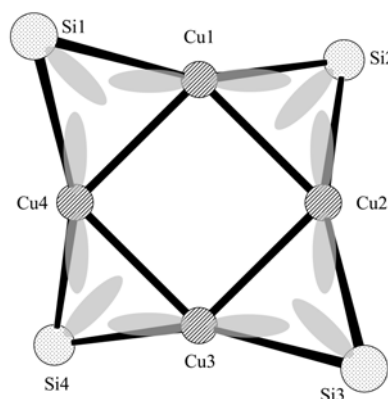


Abbildung 22.

-Die sterisch sehr anspruchsvollen Reste stoßen sich ab und entfernen sich dadurch vom Zentrum des Moleküls. Gleichermäßen könnten die Kupferionen zum Zentrum des Ringes gedrängt werden.

-Es treten starke van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kupferionen auf.

Allerdings sprechen quantenmechanische Rechnungen³⁴ gegen eine Ausbildung von Cu-Cu-Bindungen. Es können zwar bindende Wechselwirkungen durch Mischung der vollbesetzten d-Orbitale mit höheren s- und p-Orbitale des Kupfers postuliert werden,³⁵ jedoch sprechen genauere Untersuchungen eher für eine Anziehung, die einer van-der-Waals-Wechselwirkung entspricht.

Noch stärkere Auswirkungen haben wahrscheinlich die oben erwähnten sterischen Effekte.

Tabelle 24. Vergleich ausgewählter Strukturparameter (gerundet) mit bekannten Verbindungen [pm,°].

| Verbindung | Cu-Si | Cu-O | Cu-Cu | Si-Cu-Si | Si-Cu-O | Cu-Si-Si |
|---|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|
| [Na(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 223,5 | 188,7 | - | - | 177,1 | 108-119 |
| [K(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 222,6 | 188,0 | - | - | 171,1 | 105-121 |
| [Cs(Toluol)][Cu(O ^t Bu)(Hyp)] [19] | 223,0 | 188,1 | - | - | 174,6 | 106-117 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Bnz)] (7) | 223,1 | 187,6 | - | - | 172,9 | 103-120 |
| [K ₂ (THP) ₃][Cu(O ^t Bu)(Bnz)] ₂ (7a) | 223,3 ^a | 188,2 ^a | - | - | 174,0 | 109-121 |
| Li[Cu ₂ Hyp ₃] [14] | 230-242 | - | 245,1 | 167,4 ^a | - | 95-140 |
| Na[CuHyp ₂] [19] | 228,3 ^a | - | - | 177,5 | - | 106-114 |
| K[CuHyp ₂] [19] | 230,0 ^a | - | - | 176,4 | - | 103-124 |
| [Na(THF) ₂][Cu(Si ^t Bu ₃) ₂] [15] | 236,1 ^a | - | - | 175,3 | - | - |
| [Na(THF) ₄][Cu(Si ^t Bu ₃) ₂] [15] | 230,7 | - | - | 180 | - | - |
| [K(THP)][Cu(Bnz) ₂] (8) | 228,7 ^a | - | - | 167,4 | - | 107-113 |
| [K(Toluol)][Cu(Bnz)(Hyp)] (9) | 229,4 ^a | - | - | 176,5 | - | 100-122 |
| Cu(Hyp) [13] | 236,1 ^a 247,8 ^a | - | 240,3 ^a | 175,3 | - | - |
| Cu(Bnz) (10) | 243,1 ^a | - | 240,4 | 160,2 | - | - |
| Cu ₄ (Bnz) ₃ (O ^t Bu) (10a) | 230-247 | 187,6 ^a | 236-270 | 159-162 | 166,5 ^a | - |
| [Na(THP) ₅][CuHyp ₂] (13) | 229,3 | - | - | 178,8 | - | 105-119 |
| [K(THF) ₆][CuHyp ₂] (14) | 229,3 | - | - | 180,0 | - | 109-112 |

^a Durchschnitt

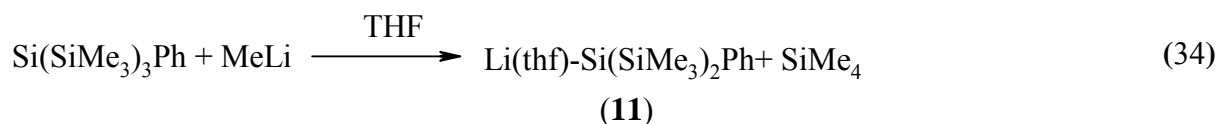
B.2.4 Phenylbis(trimethylsilyl)silanide des Lithiums und Kupfers**B.2.4.1 Synthesen****B.2.4.1.1 Lithium-phenylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (11)**

Aus Lithium und Bis(phenylbis(trimethylsilyl)silyl)quecksilber lässt sich in Toluol das solvatfreie Lithium-phenylbis(trimethylsilyl)silanid erhalten.³⁶

Alternativ kann man Phenyltris(trimethylsilyl)silan mit Lithiummethanid umsetzen, allerdings muss die Umsetzung in THF durchgeführt werden.

Dazu wird das Phenyltris(trimethylsilyl)silan in THF gelöst und bei -20°C mit einer einmolaren Lösung von Methyllithium in Diethylether im Überschuss versetzt. Nach einer Stunde lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl. Durch Aufnehmen in *n*-Pentan und Abfiltrieren des überschüssigen Lithiummethanids erhält man eine gelbe Lösung, aus der man durch Kristallisation große gelbe rautenförmige Blättchen erhält.

Dabei erhält man die Lithiumverbindung als Mono-THF-Solvat.



Ein großes Problem bei dieser Reaktion stellt die Bildung größerer Mengen Lithiumhypersilanid dar (vgl. B.2.2.1.1: Li-Si(SiMe₃)₂CH₂Ph), welches sich nicht vollständig abtrennen lässt und dessen Anwesenheit sich sowohl im NMR-Spektrum als auch bei weiteren Umsetzungen bemerkbar macht.

B.2.4.1.2 Kalium-[*tert*-butoxy-phenylbis(trimethylsilyl)silylcuprat]-Toluol (1/1) (12)

Die Darstellung von Verbindung **12** erfolgt aus Kupfer(I)-*tert*-butanolat und Kaliumphenylbis(trimethylsilyl)silanid. Dieses wird bei Raumtemperatur in THF aus Phenyltris(trimethylsilyl)silan und Kalium-*tert*-butanolat hergestellt.³⁷



Da sich diese Verbindung jedoch nicht als Feststoff isolieren ließ, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch Toluol ersetzt. Diese Lösung wird bei -20°C zu einer Lösung von Kupfer(I)-*tert*-butanolat in Toluol gegeben.



Aus der eingeeengten Lösung erhält man bei -25°C farblose Quader der Verbindung **12**.

Das zur Synthese eingesetzte Kaliumphenylbis(trimethylsilyl)silanid war jedoch offensichtlich mit Kaliumhypersilanid verunreinigt. Dadurch ist auch die Verbindung **12** mit Kalium-*tert*-butoxyhypersilylcuprat verunreinigt. Da es in Form eines Kokristallisats anfällt, ist eine Trennung durch Kristallisation nicht möglich.

B.2.4.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In den NMR-Spektren zeigte sich, dass die Verbindungen **11** und **12** durch die analogen Hypersilanidverbindungen verunreinigt waren.

Tabelle 25. Vergleich ausgewählter spektroskopischer Daten mit Werten bekannter Verbindungen.

| Verbindung | ^1H [ppm] | ^{13}C [ppm] | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₂ | ^{29}Si [ppm] Si(SiMe ₃) ₂ |
|--|--------------------|-----------------------|---|---|
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [36] | 0,29 ^a | 3,5 ^a | -9,9 ^a | -94,0 ^a |
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph-THF (1/1) (11) | 0,45 | 3,9 | -9,7 | -97,5 |
| Li-Si ^t Bu ₂ Ph-THF (1/2) [38] | 1,48 | 22,2/33,3 | - | 22,5 |
| Na-Si ^t Bu ₂ Ph-THF (1/1) [38] | 1,15 | 24,9/32,4 | - | 26,1 |
| K-Si ^t Bu ₂ Ph-THF (1/1) [38] | 1,30 | 23,4/33,1 | - | 24,7 |
| K-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [37] | 0,53 | 4,4 | -9,8 | -99,3 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)]-Toluol (1/1) (12) | 0,49 | 3,1 | -11,7 | -60,7 |
| ZnCl(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)-THF (1/1) [39] | 0,43 | 1,7 | - | - |

^ad₈-Toluol**B.2.4.2.1 ^1H -NMR-Spektren**

Die Protonensignale der Trimethylsilylgruppen zeigen keine unerwarteten Verschiebungen in Vergleich zu anderen Silylverbindungen. Auch hier scheint der Lösungsmittelgehalt wieder eine bedeutende Rolle zu spielen.

Am auffälligsten sind die Verschiebungen der Signale der Ringprotonen. Hier fällt die starke Tieffeldverschiebung, insbesondere der o-Phenylprotonen, auf.

Dies kann entweder von einer Koordination eines Metallkations an den Phenylring und der resultierenden Änderung des Ringstromes herrühren, oder von einem induktiven Effekt der negativen Ladung des Silylrestes auf die Kerne des Phenylrestes.

Tabelle 26. Chemische Verschiebung (in ppm) der Protonen der Verbindung **11** und **12** und literaturbekannten Verbindungen.

| Verbindung | Si(CH ₃) ₃ | p-Ph | m-Ph | o-Ph |
|--|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [36] | 0,29 ^a | 6,61 ^a | 6,82 ^a | 7,50 ^a |
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph-THF (1/1) (11) | 0,45 | 6,97 | 7,17 | 7,85 |
| K-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [37] | 0,53 | 6,86 | 7,06 | 7,71 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)]-Toluol (1/1) (12) | 0,50 | 7,01 | 7,20 | 7,84 |
| ZnCl(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)-THF (1/1) [39] | 0,43 | 7,09 | - | 7,81 |

^ad₈-Toluol

Gegen die erste Annahme spricht, dass einige der in **Tabelle 25** erwähnten Verbindungen, die eher schwache oder keine koordinative Bindungen der Metallionen (Kupfer oder Zink) an den Phenylrest aufweisen, trotzdem kräftige Tieffeldverschiebungen der entsprechenden Kerne aufweisen.

Die Protonen des in Verbindung **11** enthaltenen THF zeigen Signale bei den erwarteten Verschiebungen von 1,22 und 3,27 ppm.

Im Spektrum der Verbindung **12** erkennt man neben den Signalen der Trimethylsilylgruppen (0,49 ppm), der *tert*-Butylgruppe (1,14 ppm) und den Phenylkernen (7,01 bis 7,84 ppm) deutlich die Signale der entsprechenden Hypersilylverbindung K(Toluol)[Cu(O^tBu)(Hyp)]. Die Signale der Hypersilylgruppe (0,49 ppm) und der *tert*-Butylgruppe (1,14 ppm) stimmen gut mit den Literaturwerten¹⁹ (0,49 und 1,12 ppm) überein. Gleiches gilt für die Signale des Toluols (2,10 und 6,98-7,13 ppm).

Die Integrale der Signale der Trimethylsilylgruppen weisen auf ein ungefähres Verhältnis von 1:1 der Verbindungen **12** und K(Toluol)[Cu(O^tBu)(Hyp)] hin.

B.2.4.2.2 ¹³C-NMR-Spektren

Auch in ¹³C-NMR-Spektren zeigen sich keine unerwarteten Verschiebungen der Signale. Lediglich die ipso-Kerne des Phenylrestes sind stärker tieffeldverschoben als die restlichen Kerne des Rings. Dies lässt sich wieder durch induktive Effekte der negativen Ladung des Silylrestes auf diesen Kern erklären.

Die Kohlenstoffkerne der THF-Moleküle von Verbindung **11** weisen Signale bei 25,1 und 68,5 ppm auf.

Die Hypersilylgruppe des Kokristallisates **12** zeigt ein Signal bei 5,6 ppm. Die Signale der gemeinsamen *tert*-Butoxygruppe liegen bei 37,2 ppm für die peripheren Kerne und 69,5 ppm für den zentrale Kohlenstoffkern. Für diese Kerne und die Kerne des Toluolmoleküls (21,4, 125,6, 128,5, 129,3 und 137,8 ppm) ist die Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der Verbindung K(Toluol)[Cu(O^tBu)(Hyp)]¹⁹ deutlich (5,5, 37,4 und 70,1 ppm).

Tabelle 27. ¹³C-NMR-Spektroskopische Daten (in ppm) der Verbindung **11** und **12**.

| Verbindung | Si(CH ₃) ₃ | p-Ph | m-Ph | o-Ph | i-Ph |
|--|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [36] | 3,5 ^a | 125,0 ^a | 129,2 ^a | 136,1 ^a | 151,8 ^a |
| Li-Si(SiMe ₃) ₂ Ph-THF (1/1) (11) | 3,9 | 124,9 | 128,3 | 137,0 | 150,2 |
| K-Si(SiMe ₃) ₂ Ph [37] | 4,4 | 123,2 | 127,8 | 136,3 | 157,2 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)]-Toluol (1/1) (12) | 3,1 | 125,9 | 127,6 | 137,8 | - ^b |
| ZnCl(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)-THF (1/1) [39] | 1,7 | 127,1 | 127,9 | 137,6 | 138,7 |

^a d8-Toluol

^b nicht beobachtet

B.2.4.2.3 ²⁹Si-NMR-Spektren

Verbindung **11** weist Signale bei -9,7 ppm für die peripheren Si-Kerne der Trimethylsilylgruppen und -97,5 ppm für den zentralen Si-Kern auf. Das erste der beiden Signale zeigt Satelliten einer Kopplung von 40,5 Hz, was gut mit der Kopplungskonstante, welche bei den Methylgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum gefunden wurde, übereinstimmt.

In den ^{29}Si -Spektren der Verbindung **12** sieht man wieder Hinweise auf das Vorliegen von Phenylbis(trimethylsilyl)silyl- und Hypersilylgruppen nebeneinander.

Für die Si-Kerne der Hypersilylgruppe findet man Signale bei -7,4 und -141,0 ppm, auch hier ist die Übereinstimmung mit der (puren) Verbindung $\text{K}(\text{Toluol})[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Hyp})]$ (-7,4 und -141,2 ppm) sehr gut.¹⁹

Die Kerne der Phenylbis(trimethylsilyl)silylgruppe haben Resonanzen bei -11,7 (SiMe_3) und -60,7 ppm (zentrales Si-Atom). Auffällig ist kräftige Tieffeldverschiebung des zentralen Si-Kerns um ca. 40 ppm gegenüber den entsprechenden Alkalimetallverbindungen (**Tabelle 25**). Dies deutet darauf hin, dass Elektronendichte, und damit die Abschirmung, an diesem Si-Kern im Vergleich zu den Alkalimetallverbindungen abgenommen hat, worauf auch die größere $^1\text{J}_{\text{Si-C}}$ -Kopplung von 42,1 Hz hindeutet.

B.2.4.3 Kristallstrukturanalysen

B.2.4.3.1 Lithium-phenylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (11)

Wie in der solvatreien Form,³⁶ liegt die Verbindung **11** in Form von dimeren Einheiten vor. Allerdings liegt hier keine Zentrosymmetrie sondern eine zweizählige Rotationssymmetrie vor. Dementsprechend findet man auch hier wieder gleiche Bindungslängen an den gegenüberliegenden Seiten des Li_2Si_2 -Vierrings (Li-Si1 266,4(8), Li-Si1' 288,8(8) pm), der eine Faltung von $39,2^\circ$ aufweist. Die alternierenden Li-Si-Bindungslängen stimmen hier wieder sehr gut mit den Winkeln τ überein (siehe Kapitel B.2.2.4): Bei der Si-Li-Bindung in Richtung des freien Elektronenpaares ($\tau = 5,8^\circ$) wird ein wesentlich kürzerer Abstand gefunden als bei der anderen Bindung ($\tau = 55,9^\circ$).

Außer von den beiden zentralen Si-Atomen werden die Lithiumatome von den Phenylringen des Dimers und je einem THF-Molekül koordiniert. Die Sauerstoffatome befinden sich in einem Abstand von 182-193 pm auf derselben Seite des Dimers, woher auch die oben erwähnte starke Faltung des $\text{Li}_2\text{-Si}_2$ -Ringes herrührt. Die starke Streuung der Abstände wird durch die Fehlordnung der THF-Moleküle verursacht, es lassen sich drei verschiedene mögliche Positionen finden.

Durch zwei Atome des Phenylringes findet eine η^2 -Koordination statt. Die Abstände Li1-C11 und Li1-C12 betragen 241,6(9) und 249,5(10) pm, alle anderen C-Atome sind wesentlich weiter (mehr als 300 pm) entfernt. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der basenfreien Verbindung³⁶ mit Li-C-Abständen von 236 bis 317 pm der ipso- und ortho-Kohlenstoffatome.

Tabelle 28. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **11**.

| | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|---------------|
| Summenformel | $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{OLiSi}_3$ | Z | 8 |
| Molmasse [g/mol] | 330,62 | Daten/Parameter | 4188/283 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 1,241 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0668/0,1449 |
| Raumgruppe | C2/c | wR2 | 0,1546/0,2191 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 19,523(4) | α | 90 |
| b | 10,010(2) | β | 100,66(3) |
| c | 22,041(4) | γ | 90 |

Auch hier weist das vom Phenylring koordinierte Lithiumatom den größeren Abstand zum dazugehörigen zentralen Siliciumatom auf. Der Si-C-Abstand beträgt 193,3(4) pm und entspricht gut den Werten anderer Verbindungen.^{36, 15}

Die Si-Si-Abstände und Si-Si-Si-Winkel weisen keine Besonderheiten auf.

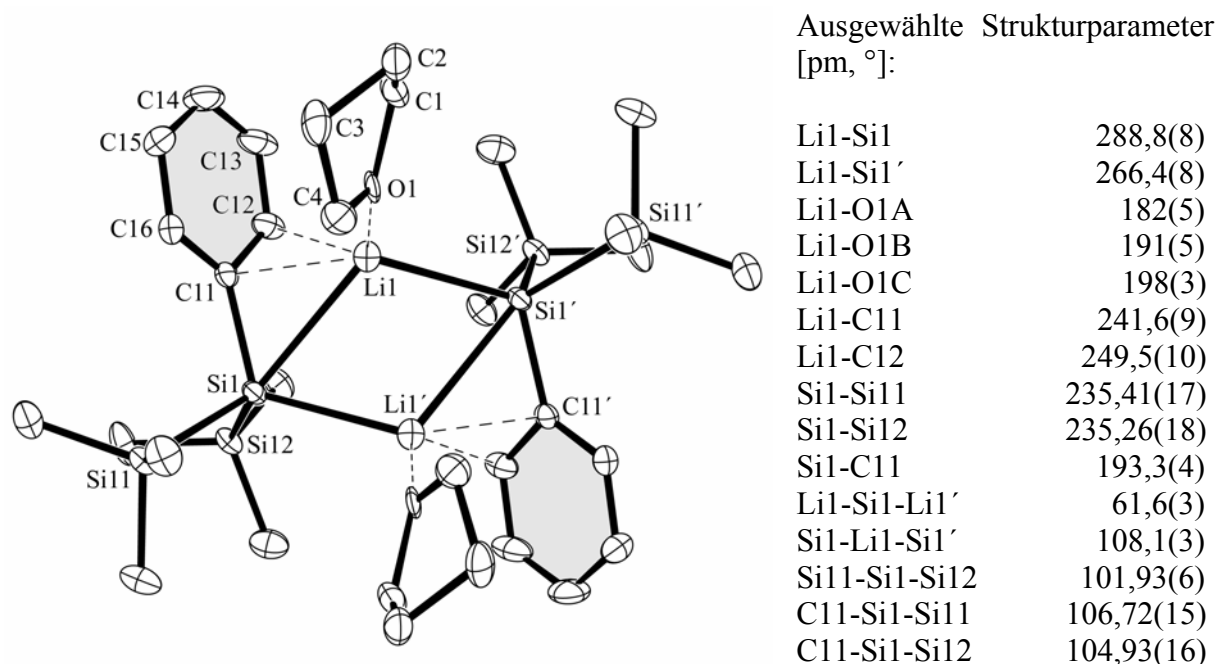


Abbildung 23. Molekülstruktur von Lithium-phenylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (**11**). Es wurde nur eines von drei fehlgeordneten THF-Molekülen dargestellt.

B.2.4.3.2 Kalium-[*tert*-butoxy-phenylbis(trimethylsilyl)silylcuprat]-Toluol (1/1) (**12**)

Wie sich in den NMR-Spektren schon gezeigt hat liegt in Verbindung **12** Kalium-[*tert*-butoxy-phenylbis(trimethylsilyl)silylcuprat] und Kalium-[*tert*-butoxy-hypersilyl-cuprat] nebeneinander vor, im Folgenden als **12a** bzw. **12b** bezeichnet. Allerdings scheint es sich nicht um ein klassisches Kokristallisat mit separaten Einheiten zu handeln.

Tabelle 29. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **12**.

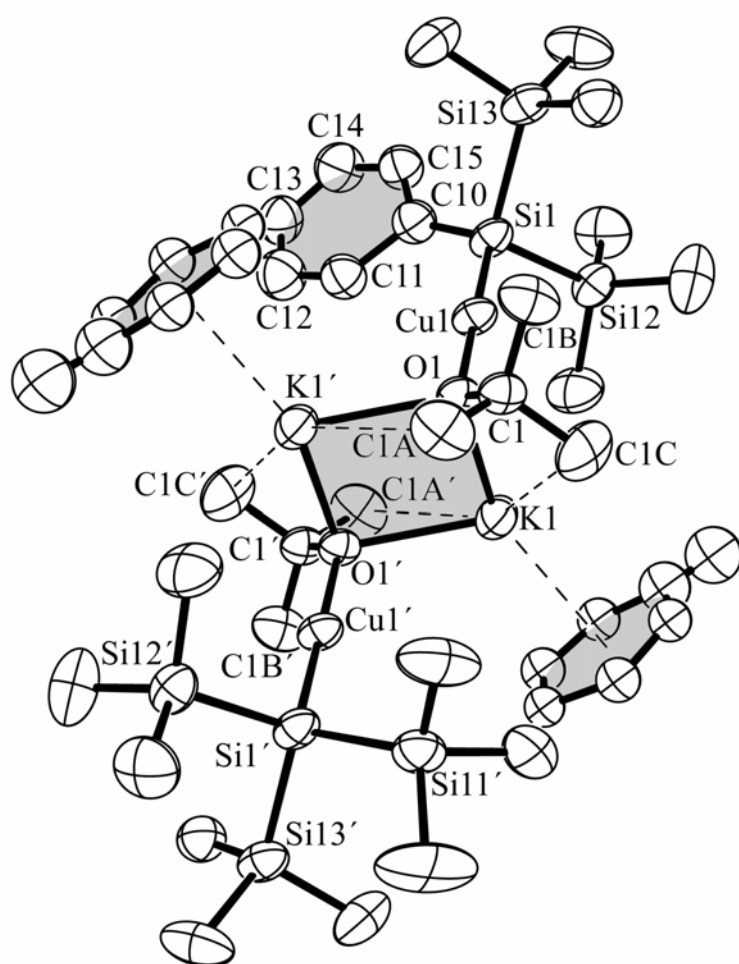
| | | | |
|----------------------------|------------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{21,5}H_{42}OSi_{3,5}KCu$ | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 517,51 | Daten/Parameter | 6390/309 |
| Temperatur [K] | 193 | GooF | 1,012 |
| Kristallsystem | triklin | R1 | 0,0811/0,1783 |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | wR2 | 0,2038/0,2627 |
| Metrik [\AA , °] | | | |
| a | 10,160(5) | α | 89,79(3) |
| b | 11,997(10) | β | 74,02(2) |
| c | 12,861(2) | γ | 87,03(6) |

Wie Verbindung **7**, **7a** und $\text{K}(\text{Toluol})[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Hyp})]^{19}$ liegen hier dimere Einheiten vor. In diesen Dimeren findet in den Strukturmodellen man Hypersilyl- und Phenylbis(trimethylsilyl)silyleinheiten im Verhältnis von etwa 48:52 auf derselben Position. Dies kann durch eine statistische Fehlordnung zwischen einer Trimethylsilyl- und einer Phenylgruppe beschrieben werden, wobei die Positionen von jeweils zwei Trimethylsilylgruppen und dem zentralen Siliciumatom übereinstimmen.

Aus den gemessenen Daten lässt sich nicht erkennen, ob jeweils dimere Einheiten $(\mathbf{12a})_2$ bzw. $(\mathbf{12b})_2$ abwechselnd vorliegen oder ob gemischte Dimere **12a-12b** in zwei verschiedenen Positionen vorliegen. Möglich wäre auch das Vorliegen von $(\mathbf{12a})_2$, **12a-12b** und $(\mathbf{12b})_2$ nebeneinander im Verhältnis 1:2:1.

Im Unterschied zur reinen Verbindung $\text{K}(\text{Toluol})[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Hyp})]^{19}$, die in einer monoklinen Elementarzelle vorliegt, kristallisiert Verbindung **12** in einer triklinen, zentrosymmetrischen Zelle.

Zentrales Strukturelement bildet ein $\text{K}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2$ -Dimer mit einem ebenen K_2O_2 -Ring. Da dieser durch das zentrale Inversionszentrum gebildet wird, sind die gegenüberliegenden K-O-Bindungen gleichlang (266,4 und 259,0 pm).



Ausgewählte Strukturparameter
[pm,°]:

| | |
|------------------------|-------------|
| Cu1-Si1 | 223,0(2) |
| Cu1-O1 | 186,2(4) |
| K1-O1 | 266,4(5) |
| K1-O1' | 259,0(5) |
| K1-C1A' | 332,2(9) |
| K1-C1C | 332,9(9) |
| K-CT _{Toluol} | 295,6-303,6 |
| O1-C1 | 140,9(7) |
| Si1-C10 | 164(2) |
| Si1'-Si11' | 241,4(7) |
| Si1-Si12 | 232,6(3) |
| Si1-Si13 | 233,5(3) |
| Si1-Cu1-O1 | 173,96(15) |
| K1-O1-K1' | 93,88(15) |
| O1-K1-O1' | 86,12(15) |
| Cu1-Si1-C10 | 118,3(7) |
| Cu1'-Si1'-Si11' | 115,34(16) |
| Cu1-Si1-Si12 | 110,92(10) |
| Cu1-Si1-Si13 | 109,87(11) |
| C10-Si1-Si12 | 108,9(7) |
| C10-Si1-Si13 | 100,9(7) |

Abbildung 24. Molekülstruktur der Verbindung **12**. Das Dimer wurde als Kombination von **12a** und **12b** dargestellt. Auf die Darstellung aller fehlgeordneten Toluolmoleküle wurde verzichtet.

In der Umgebung der Kaliumatome befinden sich noch zwei Methylgruppen der beiden *tert*-Butoxygruppen mit einem K-C-Abstand von 332,9 (K1-C1C) und 332,2 pm (K1-C1A').

Des Weiteren liegt eine η^6 -Koordination des Kaliums durch ein Toluolmolekül vor. Dieses ist dreifach fehlgeordnet, was möglicherweise im Zusammenhang mit der oben beschriebenen Fehlordnung steht. Der Abstand zum Zentrum des Ringes zum Kalium beträgt je nach gefundener Position 295,6, 300,5 und 303,6 pm.

An die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxygruppen sind noch je ein Kupferatom im Abstand von 186,2 pm angelagert. Diese sind wiederum von dem zentralen Siliciumatom einer Silylgruppe koordiniert, es ergibt sich eine annähernd lineare Koordination des Kupfers mit einem Winkel von 173,96°.

In der weiteren Umgebung des zentralen Siliciumatoms befinden sich im einen Fall der Fehlordnung eine Phenylgruppe und zwei Trimethylsilylgruppen, im anderen Fall drei Trimethylsilylgruppen, was einer Hypersilylgruppe entspricht.

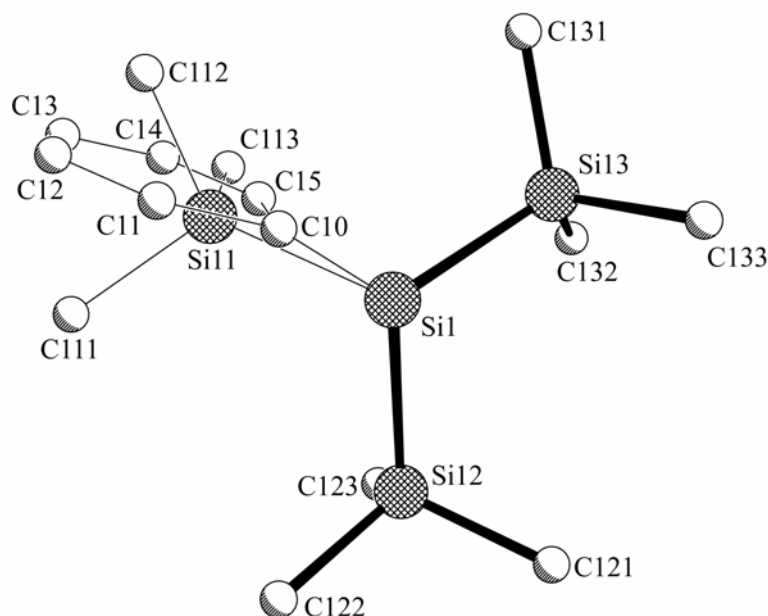


Abbildung 25. Darstellung der Silylgruppe der Verbindung **12** in Richtung der Cu1-Si1-Achse. Die fehlgeordnete Phenyl- und Trimethylsilylgruppe sind nebeneinander abgebildet.

Davon nehmen je zwei Trimethylsilylgruppen die gleiche Position ein. Bemerkenswert sind der große Si1-Si11-Abstand von 241,4 pm und der kleine Si1-C10-Abstand von 164 pm, die jedoch wohl eher auf einer Ungenauigkeit des Strukturmodells beruhen.

Es finden sich weder intra- noch intermolekulare Wechselwirkungen des Phenylringes mit Kalium- oder Kupferatomen statt, wie sie z.B. bei Verbindung **11** und anderen vergleichbaren Alkalimetallverbindungen¹⁵ gefunden werden.

B.2.4.4 Phenylbis(trimethylsilyl)silanide von Lithium und Kupfer - Zusammenfassung

Obwohl die Verbindungen **11** und **12** interessante Aspekte wie die Übereinstimmung von NMR-Verschiebungen und strukturellen Parametern mit anderen Verbindungen, sowie eine selten auftretende Art der Fehlordnung aufweisen, sind sie als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen weniger geeignet. Da bei ihrer Darstellung mit den hier beschriebenen Methoden immer Verunreinigungen mit den entsprechenden Hypersilylverbindungen auftreten, müssen zu ihrer Erzeugung offensichtlich andere Wege beschritten werden.

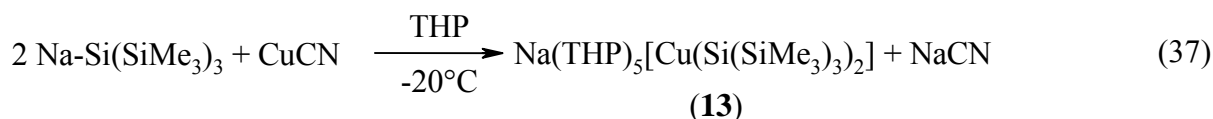
B.2.5 Bis(hypersilyl)cuprate des Natriums und Kaliums

B.2.5.1 Synthesen

B.2.5.1.1 Natrium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/5) (13)

Die Reaktion, die zur Darstellung von Natrium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/5) (**13**) führte, war ursprünglich zur Darstellung von Cyano-silyl-cupraten bestimmt und wird deshalb an anderer Stelle ausführlicher diskutiert (Kapitel B.2.6).

Da das in der Synthese eingesetzte Natriumhypersilanid $\text{NaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ nicht genau zu bestimmende Mengen Lösungsmittel (ein bis zwei äquivalente THP) enthielt, wurde die angestrebte Stöchiometrie nicht erreicht. Da die Menge an Natriumhypersilanid größer war als geplant, fand neben der beabsichtigten 1:1-Umsetzung auch eine 2:1-Umsetzung statt:



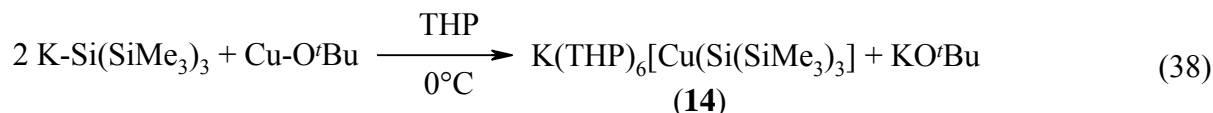
Durch Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum, Aufnehmen in *n*-Pentan, Abtrennen des unlöslichen Natriumcyanides durch Filtration und anschließende Kristallisation bei -20°C konnten einige Kristalle der Verbindung **13** erhalten werden. Diese waren stabiler und besser ausgebildet als die überwiegend vorhandenen Kristalle des Cyano-silyl-cuprates **17** und wurden deshalb für eine Kristallstrukturanalyse verwendet.

Zur Darstellung von Verbindung **13** sind aber auch andere Wege denkbar, die wegen der bisherigen schlechten Zugänglichkeit von Natriumhypersilanid aber noch nicht besprochen wurden:

- Umsetzung von Natriumhypersilanid mit Kupferhypersilanid in THP.
- Umsetzung von zwei Äquivalenten Natriumhypersilanid mit Kupfer-*tert*-butanolat in THP.
- Umsetzung von Natrium-(*tert*-butoxy)-(hypersilyl)-cuprat mit Lithiumhypersilanid in THP (vgl. Lit. 19).
- Kristallisation von Natriumbis(hypersilyl)cuprat¹⁹ aus THP.

B.2.5.1.2 Kalium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/6) (14)

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Kaliumhypersilanid mit einem Äquivalent Kupfer(I)-*tert*-butanolat bei 0°C in THP erhält man das homoleptische Bis(hypersilyl)cuprat des Kaliums. Die Verbindung liegt dabei in Form getrennter Ionen vor.



Durch Einengen der Lösung und Kristallisation bei -20°C erhält man kleine farblose stäbchenförmige Kristalle. Das Kalium-*tert*-butanolat verbleibt in Lösung. Die Kristalle verwittern, wenn sie längere Zeit einem Vakuum ausgesetzt werden. Feststoff und Lösungen sind bei Zimmertemperatur über längere Zeit stabil.

B.2.5.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Da von Verbindung **13** nur einige Kristalle erhalten werden konnten, beschränkt sich die NMR-spektroskopische Diskussion hier auf Verbindung **14**.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das intensive Singulettsignal der Hypersilylprotonen bei einer Verschiebung von 0,49 ppm. Dieser Wert entspricht eher den entsprechenden Werten der *tert*-Butoxy-silyl-cuprate als denen der Bishypersilylcupraten, die als enge Ionenpaare vorliegen¹⁹ (vergleiche **Tabelle 15**, S.30). Die Nähe von Alkalimetallkationen zur Hypersilylgruppe scheint demzufolge mehr Einfluss auf die Protonenresonanzen zu haben, als die Bindungssituation des Kupfers, welches vom Hypersilylrest koordiniert wird.

Der hohe Lösungsmittelgehalt der Verbindung **14** scheint das Vorliegen von getrennten Ionen zu bestätigen. Im ^1H -NMR-Spektrum deuten die Intensitäten der THF-Multipletts (1,42 und 3,48 ppm) auf das Vorhandensein von mindestens fünf THF-Molekülen pro Kaliumkation beziehungsweise Bishypersilylcuprat-Anion hin. Dies spricht für eine Sechsfachkoordination des Kaliumkations durch THF-Moleküle, welche bereits von anderen Verbindungen bekannt ist.⁴⁰

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Singulettsignal der Hypersilylgruppe bei 6,0 ppm. Dieses besitzt Siliciumsatelliten entsprechend einer $^1\text{J}_{\text{C-Si}}$ -Kopplungskonstanten von 41,3 Hz. Die Kohlenstoffkerne der THF-Moleküle besitzen Resonanzen bei 25,7 und 68,0 ppm.

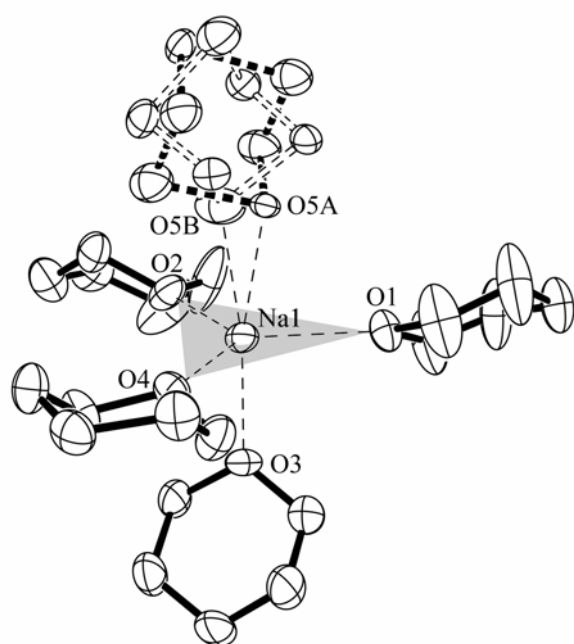
Die Siliciumkerne der Trimethylsilylgruppen zeigen Resonanzen bei -7,2 ppm mit Satelliten von 39,2 Hz. Die Abweichung vom Wert der entsprechenden Satelliten des ^{13}C -Signals ist somit relativ groß. Das Signal des zentralen Siliciumkerns liegt bei -148,6 ppm. In diesem Fall findet man eine gute Übereinstimmung mit den Werten anderer Bissilylcuprate.¹⁹

Auf die zentralen Kerne scheinen sich dementsprechend eher induktive Effekte (Wechselwirkung über eine Bindung) eine Auswirkung zu haben während die peripheren Protonen eher Einflüssen von benachbarten Gruppen wie Kationen unterliegen (Wechselwirkung über den Raum, gemittelt durch Rotation der Hypersilylgruppen, bzw. der Trimethylsilylgruppen).

B.2.5.3 Kristallstrukturanalysen

B.2.5.3.1 Natrium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/5) (**13**)

Anders als das basenfreie Natriumbis(hypersilyl)cuprat¹⁹, welches als enges Kontaktionenpaar vorliegt, findet man bei Verbindung **13** getrennte Kationen und Anionen. Das Kation liegt als fünffach koordiniertes Natriumkation vor. Die Sauerstoffatome der koordinierenden THP-Moleküle (Na-O: 234 pm im Durchschnitt) bilden näherungsweise eine trigonale Bipyramide mit dem Natriumkation im Zentrum. Von Natriumionen kommen vier-, fünf- und sechsfach Koordinationen durch THF vor.⁴¹ Eines der axial angeordneten THP-Moleküle scheint fehlgeordnet vorzuliegen (zu 41%), aber auch andere THP-Moleküle weisen strukturelle Abweichungen (große Schwingungsellipsoide, kaum gewellter Sechsring) auf, die auf weitere Fehlordnungen hinweisen.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|------------|------------|
| Na1-O1 | 235,5(4) |
| Na1-O2 | 236,0(5) |
| Na1-O3 | 232,2(5) |
| Na1-O4 | 235,6(4) |
| Na1-O5A | 244,1(7) |
| Na1-O5B | 220,5(7) |
| O3-Na1-O5A | 169,7(2) |
| O3-Na1-O5B | 166,2(4) |
| O1-Na1-O2 | 117,96(15) |
| O2-Na1-O4 | 120,31(16) |
| O4-Na1-O1 | 121,72(17) |

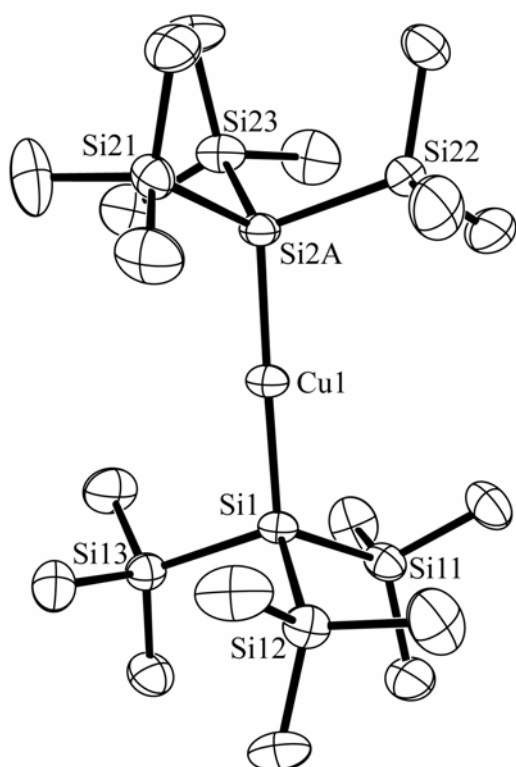
Abbildung 26. Molekülstruktur des Kations $\text{Na}(\text{THP})_5^+$ der Verbindung **13**. Die äquatoriale Ebene der trigonalen Bipyramide ist grau unterlegt.

Tabelle 30. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **13**.

| | | | |
|----------------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | $\text{C}_{42}\text{H}_{102}\text{O}_6\text{Si}_8\text{KC}_u$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 1012,52 | Daten/Parameter | 15732/643 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,895 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0537/0,1308 |
| Raumgruppe | Cc | wR2 | 0,1260/0,1554 |
| Metrik [\AA , °] | | | |
| a | 12,3083(10) | α | 90 |
| b | 22,4315(17) | β | 98,660(5) |
| c | 23,852(2) | γ | 90 |

Das Bis(hypersilyl)cuprat-anion liegt als hantelförmige Einheit vor. Das Kupferion wird von zwei Hypersilanidionen linear koordiniert. Eines der beiden Hypersilanidionen weist eine Fehlordnung auf. So ergibt sich in einem Fall die zu erwartende gestaffelte, im anderen Fall eine ekliptische Konformation auf, letztere liegt jedoch nur zu etwa 12% vor.

Wegen dieser Fehlordnung findet man auch zwei verschiedene Si-Cu-Si-Bindungswinkel ($178,78^\circ$ und $174,6^\circ$). Die Cu-Si-Bindungslängen ($229,6 \pm 0,3$ pm) stimmen gut mit denen anderer Bis(silyl)cuprate überein¹⁹ (siehe auch **Tabelle 24**, S. 43).



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|---------------|------------|
| Cu1-Si1 | 229,26(14) |
| Cu1-Si2A | 229,47(19) |
| Cu1-Si2B | 229,9(7) |
| Si1-Si11 | 234,15(19) |
| Si1-Si12 | 233,1(2) |
| Si1-Si13 | 234,3(2) |
| Si2A-Si21 | 232,9(3) |
| Si2A-Si22 | 233,3(4) |
| Si2A-Si23 | 232,9(3) |
| Si2B-Si24 | 232,9(3) |
| Si2B-Si25 | 233,3(4) |
| Si2B-Si26 | 232,8(3) |
| Si1-Cu1-Si2A | 178,78(11) |
| Si1-Cu1-Si2B | 174,6(3) |
| Cu1-Si1-Si1n | 110-118 |
| Cu1-Si2-Si2n | 105-119 |
| Si1n-Si1-Si1n | 104-108 |
| Si2n-Si2-Si2n | 105-108 |

Abbildung 27. Molekülstruktur des Anions $[\text{CuHyp}_2]$ der Verbindung **13**. Auf die Darstellung der fehlgeordneten Gruppe wurde verzichtet.

Die Hypersilanidanionen zeigen keine ungewöhnlichen Abstände oder Bindungswinkel. Die relativ kleinen Si-Si-Si-Bindungswinkel von 104 bis 108° weisen auch hier auf ein negativ polarisiertes zentrales Siliciumatom hin.

Zwischen den Molekülen treten keine kurzen Abstände auf, die auf andere als ionische oder van-der-Waals-Wechselwirkungen hindeuten.

B.2.5.3.2 Kalium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/6) (**14**)

Auch das Kalium-bis(hypersilyl)cuprat (**14**) liegt in Form diskreter Ionen vor. Sowohl das Kation als auch das Anion weist Inversionssymmetrie auf.

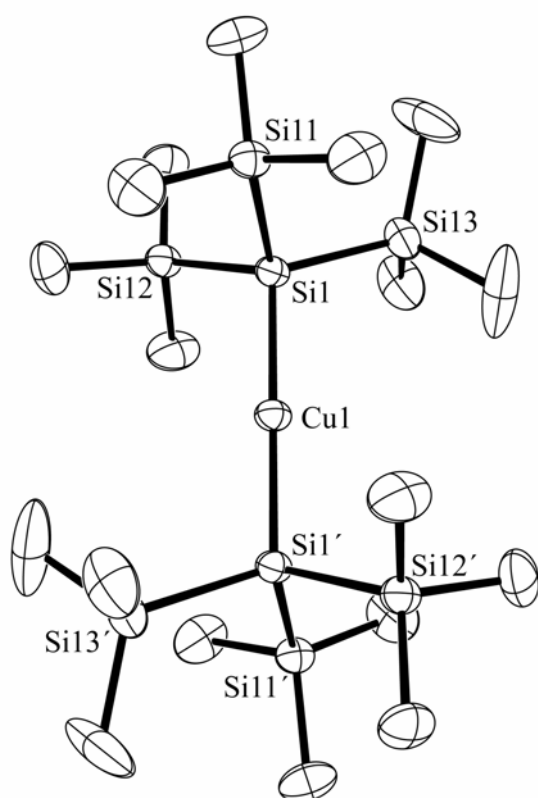
Bei dem Kation handelt es sich um ein Kaliumkation, welches annähernd oktaedrisch von sechs THF-Molekülen umgeben wird. Dabei handelt es sich um ein Strukturmotiv, welches auch von anderen Verbindungen bekannt ist.⁴⁰ Die K-O-Abstände bewegen sich zwischen $268,9$ und $276,1$ pm, für alle THF-Moleküle lassen sich aufgrund einer Fehlordnung zwei verschiedene Lagen erkennen, die jeweils zu ca. 50% besetzt sind.

Tabelle 31. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **14**.

| | | | |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{43}H_{104}O_5NaSi_8Cu$ | Z | 2 |
| Molmasse [g/mol] | 1030,60 | Daten/Parameter | 9139/416 |
| Temperatur [K] | 173 | Goof | 0,765 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0490/0,1395 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | wR2 | 0,1047/0,1262 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 9,715(3) | α | 90 |
| b | 19,794(5) | β | 98,947(14) |
| c | 17,445(4) | γ | 90 |

Das hantelförmige $CuHyp_2$ -Anion besitzt ein Inversionszentrum am Kupfer und weist dementsprechend eine gestaffelte Konformation und eine ideal lineare Koordination des Kupferkations durch die zwei Hypersilanidionen auf.

Die Cu-Si-Abstände betragen 229,28(9) pm und sind damit nahezu identisch mit denen anderer freier Bissilylcupratonanionen.¹⁵



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, $^\circ$]:

| | |
|---------------|------------|
| Cu1-Si1 | 229,28(9) |
| Si1-Si11 | 233,57(13) |
| Si1-Si12 | 233,93(12) |
| Si1-Si13 | 233,54(13) |
| Si1-Cu1-Si1' | 180,00(4) |
| Cu1-Si1-Si11 | 108,92(4) |
| Cu1-Si1-Si12 | 110,11(4) |
| Cu1-Si1-Si13 | 112,40(4) |
| Si11-Si1-Si12 | 110,11(5) |
| Si12-Si1-Si13 | 107,54(5) |
| Si13-Si1-Si11 | 107,72(5) |

Abbildung 28. Molekülstruktur des Anions $[CuHyp_2]$ der Verbindung **14**. Auf die Darstellung der fehlgeordneten Gruppe wurde verzichtet.

Eine Trimethylsilylgruppe (Si13) weist eine circa zehnpromtente Rotationsfehlordnung auf.

B.2.5.4 Bis(hypersilyl)cuprate des Natriums und Kaliums - Zusammenfassung

Die Verbindungen **13** und **14** sind die ersten Beispiele für freie Bis(hypersilyl)cuprat-anionen. Abgesehen von der entsprechenden Supersilylverbindung des Natriums¹⁵ handelt es sich bei den bisher bekannten Bis(silyl)cupraten um Kontaktionenpaare. Trotzdem findet man viele Übereinstimmungen bei NMR-Daten und Strukturparametern (siehe auch **Tabelle 15**, S.30 und **Tabelle 24**, S. 43).

Vor allem untereinander sind die Verbindungen **13** und **14** in vielen Strukturparametern praktisch identisch. Auffällig sind die großen Abweichungen einzelner Cu-Si-Si-Winkel bei Verbindung **13**. Dabei werden Winkel von bis zu 118° gefunden, während sich die anderen Winkel in einem Bereich von 109 bis 112° bewegen. Dies dürfte auf sterische Wechselwirkungen mit den benachbarten Na(THP)₅-Kationen beruhen.

Die leichte Zugänglichkeit und die relativ hohe Stabilität der Verbindungen macht sie für weitere Umsetzungen, zum Beispiel mit organischen Substraten, geeignet.

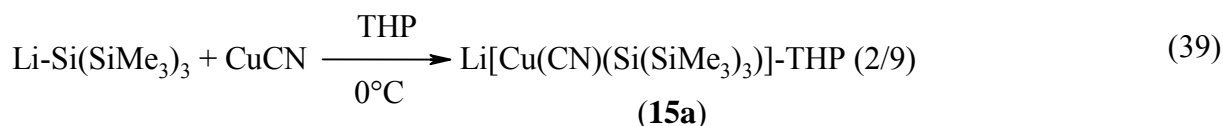
B.2.6 Cyano-hypersilyl-cuprate

B.2.6.1 Synthesen

B.2.6.1.1 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THP (2/9) (15a)

Eine Umsetzung von Kupfer(I)-cyanid mit Lithiumhypersilanid in THP führt zur Bildung von Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat. Da das eingesetzte Lithiumhypersilanid basenfrei ist, wurde auf 0°C gekühlt, um eine zu starke Erwärmung beim Lösungsvorgang zu vermeiden.

Bei Verwendung von THF statt THP bzw. bereits solvatisiertem Lithiumhypersilanid Li(THF)₃-Si(SiMe₃)₃ sollten das äquivalente Produkt resultieren.



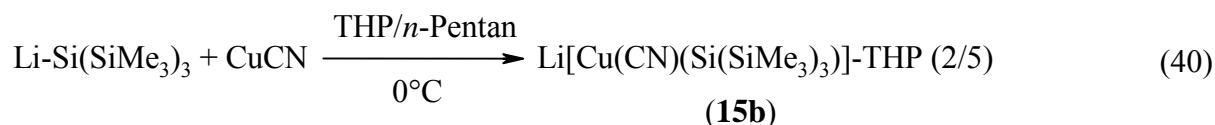
Durch Kristallisation aus der eingeeengten Lösung bei -25°C erhält man große gelbe Kristalle, welche sehr leicht Lösungsmittel abgeben und zerfallen.

Die Kristalle und Lösungen der Verbindung **15a** sind in der Wärme und gegen Licht beständig. An Luft zersetzt sich die Verbindung zu einer blaugrünen basischen Cu(II)-Verbindung.

B.2.6.1.2 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THP (2/5) (15b)

Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THF (2/5) (15c)

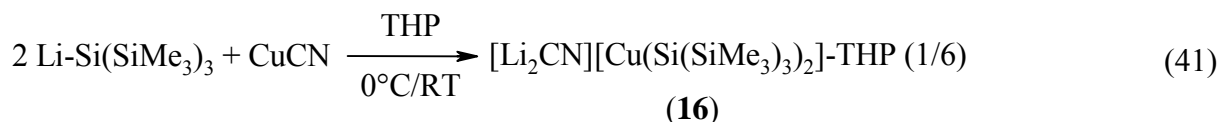
Bei der Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit Kupfer(I)-cyanid in THP bzw. THF bei 0°C erhält man eine gelbe Lösung. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl. Wird diese Lösung mit *n*-Pentan behandelt, fällt ein schwerlöslicher feinkristalliner Niederschlag aus.



Durch Abtrennen des Lösungsmittels erhält man die Verbindung **15b/15c** in Form eines feinkristallinen, hellbraunen Pulvers. Durch Kristallisation in *n*-Pentan bei -60°C erhält man kleine gelbliche Kristalle.

B.2.6.1.3 (μ_2 -Cyano)-di-lithium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/6) (16)

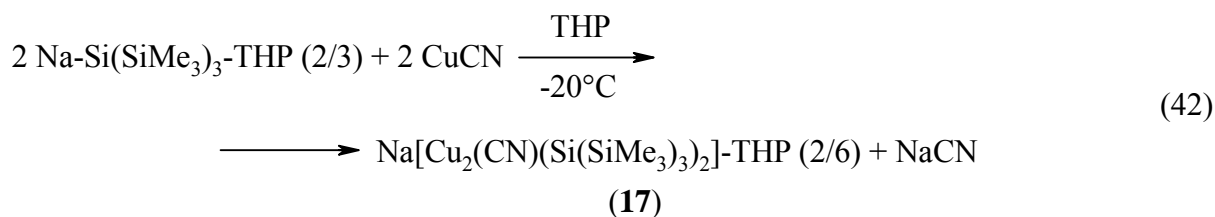
Um Verbindung **16** zu erhalten, erfolgt die Umsetzung von Lithiumhypersilanid mit Kupfer(I)-cyanid im Verhältnis 1:2. Die Feststoffe werden bei 0°C in THP gelöst. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung gelblich.



Aus der eingeeengten Lösung erhält man bei 5°C große, fast farblose Kristalle.

B.2.6.1.4 Natrium-cyanodihypersilyldicuprat-THP (2/6) (17)

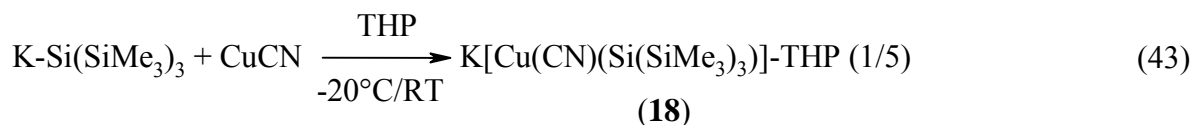
Für die Darstellung von Verbindung **17** wurde Natriumhypersilanid Na-Si(SiMe₃)₃ mit Kupfer(I)-cyanid in THP bei -20°C umgesetzt. Da das Natriumhypersilanid analog Verbindung **3** in THP synthetisiert wurde, enthielt es NMR-Spektren zufolge 1,5 THP-Moleküle pro Formeleinheit.



Wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, erhält man ein gelbes Öl. Wird dieses mit *n*-Pentan behandelt, entsteht ein farbloser Niederschlag aus Natriumcyanid, die überstehende Lösung färbt sich gelb. Durch eine Filtration wird das Natriumcyanid entfernt, aus der Lösung erhält man bei -20°C gelbliche Kristalle der Verbindung **17**. Da diese Kristalle sehr empfindlich sind, weil sie Lösungsmittel verlieren oder eine Phasenumwandlung durchlaufen, wurde bei der Kristallstrukturanalyse zuerst die Verbindung **13** (Na(THP)₅[Cu(Si(SiMe₃)₃)₂]), welche als Nebenprodukt entsteht, vermessen. Die Entstehung des Nebenproduktes lässt sich durch einen Überschuss von Natriumhypersilanid erklären (Gleichung (37)). Scheinbar enthielt das Natriumhypersilanid weniger als 1,5 Äquivalente THP, was zu diesem Überschuss führt.

B.2.6.1.5 Kalium-cyanohypersilylcuprat-THP (1/5) (18)

Gibt man Kaliumhypersilanid K-Si(SiMe₃)₃ mit Kupfer(I)-cyanid in THP bei -20°C zusammen, erfolgt noch keine erkennbare Reaktion. Lässt man die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur erwärmen kann man beobachten, wie sich die Lösung zuerst dunkel und dann schwarz färbt. Wahrscheinlich ist das Abscheiden von feinverteiltem metallischem Kupfer, welches durch Zersetzung des Produktes entsteht, der Grund für die intensive Verfärbung.



Zur Abtrennung des schwarzen Niederschlags wird die Reaktionslösung einer Filtration unterworfen. Nachdem die Lösung im Vakuum eingeeengt wurde, erhält man bei -20°C farblose Plättchen. Diese sind bei tiefen Temperaturen längere Zeit haltbar, jedoch sehr wärme- und lichtempfindlich, was sich durch Schwarzfärbung (Bildung von feinverteiltem Kupfer) bemerkbar macht.

Interessanterweise zersetzt sich die Substanz an der Luft nicht unter Bildung basischer Kupfer(II)-verbindungen, wie die Cyanosilylcuprate des Lithiums und Natriums.

B.2.6.2 Spektroskopische Untersuchungen

B.2.6.2.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Im Unterschied zu den vorangegangenen Verbindungsklassen hat man bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Cyanosilylcuprate das Problem, dass die Cyanidgruppe nur in den ^{13}C -Spektren ein Signal zeigt. In den ^1H -Spektren findet man dementsprechend nur Singulettsignale der Hypersilanidgruppen und der Solvatmoleküle, so dass sich auf diesem Weg nur der Lösungsmittelgehalt bestimmen lässt. Für genauere Untersuchungen der Zusammensetzung sind deshalb andere Untersuchungsmethoden notwendig.

Ein weiteres Problem stellen die breiten Signale aller Kernsorten dar, die auf dynamischen Vorgängen in der Lösung beruhen. Eine ausführliche Besprechung dieser Effekte wird nach der Behandlung der einzelnen Kernsorten stattfinden.

Tabelle 32. Chemische Verschiebung (in ppm) der Kerne der Trimethylsilylgruppe von Verbindung **15** bis **18**.

| Verbindung | $\delta(^1\text{H})$ [ppm] | $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] | $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] |
|------------|--|--|-------------------------------|--|--|
| | Si(Si(CH ₃) ₂) | Si(Si(CH ₃) ₂) | CN | Si(Si(CH ₃) ₂) | Si(Si(CH ₃) ₂) |
| 15a | 0,62 | 5,8 | 153,8 | - | - |
| 15b | 0,64 | 6,0 | 153,6 | -7,3 | - |
| 15c | 0,61 | 5,7 | - | -6,7 | - |
| 16 | 0,57 | 6,2 | 158,9 | -6,7 | -149,3 ^a |
| 17 | 0,57 | 5,9 | 152,0 | -7,4 | -140,5 |
| 18 | 0,59 | 6,1 | - | -7,5 | - |

^a d₈-THF

Da sich die Verbindungen **15a**, **15b** und **15c** nur im Lösungsmittelgehalt unterscheiden, was erfahrungsgemäß nur eine geringe Auswirkung auf die Lage der einzelnen Signale hat, wird nur Verbindung **15b** stellvertretend als Verbindung **15** diskutiert.

Ein interessanter Effekt im Lösungsverhalten zeigt sich bei Verbindung **16**:

Wenn die Konzentration der C₆D₆-Lösung eine bestimmte Grenze überschreitet, bilden sich zwei Phasen aus. Die untere und schwerere Phase ist gelb gefärbt und scheint eine höhere Konzentration aufzuweisen als die obere Phase, die nur schwach gelblich gefärbt ist.

Durch Schütteln erhält man eine trübe Lösung, die sich bald wieder in separate Phasen trennt. Bei Erwärmung wird die Lösung homogen, beim Abkühlen findet wieder Entmischung statt. Im NMR-Spektrum einer solchen Lösung findet man jeweils alle Signale verdoppelt. So konnten nur von relativ verdünnten Lösungen aussagekräftige Spektren erhalten werden.

B.2.6.2.1.1 ¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der Cyanosilylcuprate findet man die Singulettensignale der Trimethylsilylgruppen sowie die Multiplettsignale des im Kristall vorhandenen Lösungsmittels.

Die Singulettensignale der Trimethylsilylgruppen bewegen sich in einem Bereich von 0,57 und 0,64 ppm und fallen durch große Halbwertsbreiten auf (2 bis 7 Hz, andere Hyper-silylverbindungen ≤ 2 Hz). Dies ist vermutlich auf dynamische Vorgänge in der Lösung zurückzuführen.

Die Resonanzen der vorhandenen Lösungsmittel liegen mit 1,30 bis 1,41 und 3,38 bis 3,56 ppm im erwarteten Bereich.

Tabelle 33. Chemische Verschiebung (in ppm) der Protonen der Verbindung **15**, **16**, **17** und **18**.

| Verbindung | Si(Si(CH ₃) ₃) ₃ | α-,β-THP | γ-THP |
|---|---|----------|-------|
| 15 Li[Cu(CN)(Hyp)]-THP (2/9)/(2/5) | 0,64 | 1,32 | 3,47 |
| 16 [Li ₂ CN][CuHyp ₂]-THP (1/6) | 0,57 | 1,32 | 3,38 |
| 17 Na[Cu ₂ (CN)(Hyp) ₂]-THP (2/5) | 0,57 | 1,33 | 3,48 |
| 18 K[Cu(CN)(Hyp)]-THP (1/5) | 0,59 | 1,31 | 3,50 |

B.2.6.2.1.2 ¹³C-NMR-Spektren

Auch bei den ¹³C-Spektren fallen die relativ breiten Signale der Trimethylsilylgruppen auf. Diese liegen in einem Bereich von 6,2 bis 5,7 Hz.

Die Signale der Cyanidgruppen sind breit (ca. 15 Hz) und nur bei erhöhtem Messaufwand beobachtbar. Sie liegen in einem Bereich zwischen 150 und 160 ppm, was gut mit den Werten vergleichbarer Cyano-alkyl-Verbindungen^{42, 43, 44} übereinstimmt (147,5 bis 154,4 ppm).

Die Signale des Lösungsmittels liegen bei 23 ppm (γ-THP), 26,5 ppm (β-THP) und 69 ppm (α-THP).

B.2.6.2.1.3 ²⁹Si-NMR-Spektren

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum findet man zwei Signale (**Tabelle 32**). Die Trimethylsilylgruppen zeigen Signale bei -6,7 bis -7,4 ppm. In einigen Fällen konnten die Signale der zentralen Siliciumkerne nicht detektiert werden. So konnten diese Werte nur von Verbindung **16** und **17** bestimmt werden (**16**: -149,3 ppm, d⁸-THF; **17**: 140,5 ppm).

B.2.6.2.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchung dynamischer Vorgänge

Die breiten Signale der Trimethylsilylgruppen deuten darauf hin, dass in Lösung bei Zimmertemperatur verschiedene Konformere oder verschiedene Verbindungen im Gleichgewicht vorliegen. Diese wandeln sich so schnell ineinander um, dass im NMR-Spektrum die Signale dieser Spezies mit unterschiedlichen Verschiebungen nicht mehr unterschieden werden können. Stattdessen beobachtet man ein gemitteltes, breites Signal.

Die Änderung der Messtemperatur zur genaueren Untersuchung dieses Effektes kann sich auf zweierlei Weise auswirken:

- Die Umwandlung einer Form in eine andere wird bei höherer Temperatur beschleunigt, was eine geringere Halbwertsbreite zur Folge haben sollte, bei niedriger Temperatur können eventuell diskrete Signale einzelner Formen beobachtet werden.
- Falls ein Gleichgewicht verschiedener Formen vorliegt, sollte bei niedriger Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der thermodynamisch stabileren Form erfolgen. Dies kann durch entsprechende Veränderungen der Signalintensitäten verfolgt werden.

Für das Vorliegen mehrerer Formen nebeneinander wären folgende Möglichkeiten denkbar:

- Im Molekül liegen zwei oder mehrere Hypersilylgruppen in unterschiedlichen Positionen vor, die untereinander ausgetauscht werden können. In diesem Fall, vorausgesetzt die Gruppen weisen unterschiedliche Resonanzfrequenzen auf, kann man bei tiefer Temperatur mehrere Signale gleicher Intensität beobachten.
- Es liegen mehrere Moleküle im Gleichgewicht miteinander vor, die Hypersilylgruppen in verschiedener Bindungssituation und damit mit verschiedenen Verschiebungen aufweisen. Wenn die Verbindungen bei der Messtemperatur nicht im Verhältnis 1:1 vorliegen, findet man Signale verschiedener Intensität. Eventuell kann ein Zusammenhang der Intensitäten mit der Temperatur beobachten.

Es muss bei der Auswertung aber in Betracht gezogen werden, dass auch die chemischen Verschiebungen temperaturabhängig sind und somit die gleiche Verbindung bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Resonanzen zeigt.

Zur genaueren Untersuchung wurden von einer d^8 -Toluol-Lösung der Verbindung **15b** ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren in einem Temperaturbereich von +50 bis -50°C gemessen.

Bei einer Verringerung der Temperatur von +50 auf +10°C macht sich bis auf Änderungen der relativen Verschiebungen kaum ein Unterschied bemerkbar.

Bei -10°C kann man eine Verbreiterung, bei Temperaturen darunter eine Aufspaltung der Signale, die von den Hypersilylgruppen stammen, beobachten.

Tabelle 34. Verschiebungen und Halbwertsbreiten der NMR-Spektren der Verbindung **15b** (in d^8 -Toluol) in Abhängigkeit von der Temperatur.

| Temperatur | ^1H | | ^{13}C | | ^{29}Si | |
|------------|----------------|---------------|-----------------|------------|------------------|-------------|
| | δ [pm] | HWB [Hz] | δ [pm] | HWB [Hz] | δ [pm] | HWB [Hz] |
| +50°C | 0,39 | 4,5 | 5,7 | 5,3 | -6,8 | 5,8 |
| +30°C | 0,42 | 5,5 | 5,7 | 5,4 | -6,7 | 5,2 |
| +10°C | 0,49 | 4,7 | 5,8 | 3,8 | -6,8 | 6,3 |
| -10°C | 0,58 | 6,2 | 6,0 | 14,4 | -6,9 | 8,2 |
| -30°C | 0,60/0,69 | 30,0/24,2 | 5,7/6,2 | 18,6/21,3 | -7,0 | 12,8 |
| -50°C | 0,55/0,63/0,79 | 16,7/9,6/11,1 | 5,3/5,6/6,3 | 5,9/6,3/11 | -6,1/-6,9/-7,1 | 6,3/9,4/7,2 |

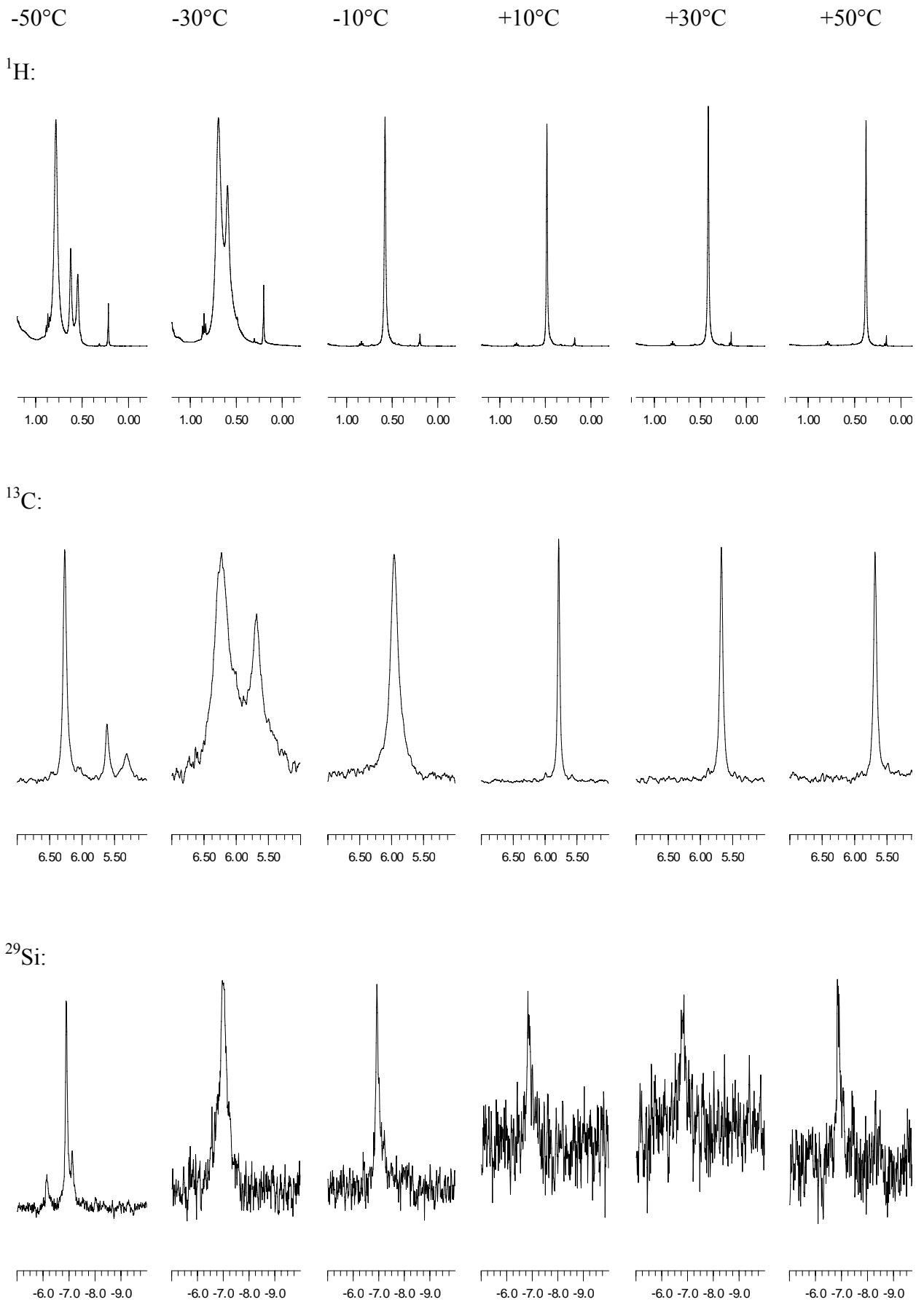


Abbildung 29. NMR-Spektren der Verbindung **15b** bei verschiedenen Temperaturen [ppm]. Die Intensitäten sind nicht maßstabsgetreu.

Alle drei beobachteten Kernsorten zeigen bei -50°C jeweils drei verschiedene Signale für die Hypersilylgruppen. Diese Signale lassen Rückschlüsse auf die bei dieser Temperatur vorliegenden Gleichgewichte zu.

Eine genauere Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt für die drei Signale ein Intensitätsverhältnis von 5:1,2:1. Dieses Verhältnis spiegelt auch die Konzentrationen verschiedener hypersilylhaltiger Moleküle wieder.

Auf Grundlage dieser Daten sind mehrere Anordnungen der Hypersilylgruppen denkbar. Es könnten drei verschieden Verbindungen vorliegen, wobei die einzelnen Signale keine Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegenden Verhältnisse zulassen.

Möglich wäre auch das Vorliegen von zwei Molekülen, die etwa im Verhältnis 5:1 vorliegen. Die beiden schwächeren, näherungsweise gleich intensiven Signale würden dann zwei unterschiedlich gebundene Hypersilylgruppen repräsentieren, wie man sich in einer Cyano-silyl-cuprat-Einheit finden würde, bei der eine verbrückende Hypersilyleinheit vorliegt, z.B. $[(\text{CN})_2\text{Cu-Hyp-Cu-Hyp}]^{2-}$. Das intensivste Signal deutet auf das Vorliegen des Anions $[\text{CN-Cu-Hyp}]^-$ (beziehungsweise dessen Oligomere) hin, welches im Gleichgewicht bevorzugt gebildet wird.

Leider konnten keine C-Si-Kopplungen über das Kupferatom hinweg⁴⁵ beobachtet werden, die nähere Hinweise auf die Bindungsverhältnisse der gelösten Verbindung geliefert hätten.

B.2.6.2.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Streckschwingungen der C-N-Bindung lassen sich gut sowohl in Lösung als auch im Feststoff gut IR-spektroskopisch untersuchen. Veränderungen der Bindungsumgebung wirken sich stark auf die beobachteten Wellenzahlen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass im für CN-Schwingungen relevanten Bereich mit Wellenzahlen von $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ nur wenig Absorptionen anderer Schwingungen stören.

Die Messungen der IR-Spektren erfolgten an Nujolverreibungen der kristallinen Verbindungen zwischen Cesiumiodidplatten. An dieser Stelle werden nur die sehr charakteristischen CN-Schwingungen diskutiert, die Schwingungsfrequenzen der Hypersilylgruppen weisen keine Auffälligkeiten auf.

Von einigen Cyanoalkyl- und Cyanoarylverbindungen^{42,43,44,46,47} wurden die CN-Schwingungen untersucht, die Werte liegen durchweg zwischen $2112\text{ bis }2140\text{ cm}^{-1}$.

An einfacheren Cyanoalkylverbindungen wie $[\text{Me-Cu-CN}]^-$ wurden daneben auch noch quantenmechanische Rechnungen durchgeführt.⁴⁸

Leider konnten sich bei den hier untersuchten Verbindungen 15-17 keine Werte erhalten werden, die direkt in Zusammenhang mit strukturellen Merkmalen gebracht werden konnten. Auch konnte aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen das Auftreten von Zersetzungsprodukten nicht ausgeschlossen werden.

| Verbindung | $\nu_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|------------|------------------------------------|
| 15a | 2115 |
| 15b | 2090, 2118, 2133 |
| 15c | 2096, 2122 |
| 16 | 2117 |
| 17 | 2124 |

B.2.6.3 Kristallstrukturanalysen

Die Kristalle der untersuchten Substanzen erwiesen sich als sehr empfindlich. Bei Berührung der Kristalle mit Parafinöl zur Präparation für die Kristallstrukturanalysen erfolgte in allen Fällen eine rasche Umkristallisation, wahrscheinlich die Folge einer Phasenumwandlung oder des Verlustes von Lösungsmittel. Nur durch Präparation bei -5 bis -10°C und weitere lückenlose Kühlung waren erfolgreiche Messungen möglich.

Auf röntgenographische Weise lässt sich nicht eindeutig klären, ob das Kupferatom in den entsprechenden Verbindungen durch das Kohlenstoff- oder das Stickstoffatom der Cyanidgruppe koordiniert wird. MO-Betrachtungen sprechen jedoch eher für den ersteren Fall, weshalb bei allen Abbildungen und Diskussionen diese Variante angenommen wird.

B.2.6.3.1 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THP (2/9) (15a)

Die Verbindung **15a** liegt in Form von Dimeren vor, welche eine zweizählige Achse enthalten. Zentrales Strukturelement ist ein viergliedriger Cu_2Si_2 -Ring, der eine Faltung von $25,0^\circ$ um die $\text{Cu1-Cu1}'$ -Achse aufweist. Die gegenüberliegenden Cu-Si-Bindungen sind gleichlang (Cu1-Si1 : 246,69(13) pm, $\text{Cu1-Si1}'$: 249,76(14) pm).

Auffällig kurz ist der $\text{Cu1-Cu1}'$ -Abstand von 229,85(10) pm. Dies ist der bislang kürzeste beobachtete Abstand zwischen zwei Kupferatomen und damit über 5 pm kürzer als bei dem bisherigen Rekordhalter $\text{Cu}_3(\text{RNNNNR})_3$ (R = p-Tolyl)⁴⁹ mit 235,3 pm (siehe auch Kapitel B.2.3.4).

Dementsprechend ist auch der Cu-Si-Cu-Winkel mit $55,16(3)^\circ$ klein und weicht damit um ca. 6° von den bisher gefundenen Winkeln anderer Verbindungen (ca. 61°) ab.

Die Siliciumatome der Trimethylsilylgruppen befinden sich in einem Abstand von 234 bis 236 pm zum zentralen Siliciumatom. Die Spitze der trigonalen Si_4 -Pyramide zeigt etwa in die Mitte zwischen die benachbarten Kupferatome (siehe Kapitel B.2.2.4, $\tau(\text{Si1-Cu1}')$: $25,0^\circ$, $\tau(\text{Si1-Cu1})$: $30,1^\circ$).

Im Abstand von 191,9(5) pm zum Kupferatom befindet sich eine Cyanidgruppe, die C-N-Bindung ist näherungsweise parallel zur Cu-C-Bindung ($174,8^\circ$).

Das Kupferatom ist somit von 2 Siliciumatomen (Si-Cu-Si : $119,86(4)^\circ$) und einem Kohlenstoffatom (Si-Cu-CN : $119,90(14)^\circ$ und $119,81(14)^\circ$) trigonal planar koordiniert (Winkelsumme: $359,57^\circ$).

Tabelle 35. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **15a**.

| | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|---------------|
| Summenformel | $\text{C}_{65}\text{H}_{144}\text{O}_9\text{N}_2\text{Li}_2\text{Si}_8\text{Cu}_2$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 1463,50 | Daten/Parameter | 9905/620 |
| Temperatur [K] | 186 | GooF | 1,108 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0623/0,1401 |
| Raumgruppe | C2/c | wR2 | 0,1332/0,1923 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 25,0440(19) | α | 90 |
| b | 18,3193(16) | β | 102,046(4) |
| c | 20,2574(17) | γ | 90 |

Die Si-Si-Si-Winkel der Hypersilylgruppe liegen in einem Bereich von 100-104°, sind also deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,4°. Da sterische Gründe dafür nicht vorliegen, spricht dies für den anionischen Charakter der Hypersilylgruppe.

Der C-N-Abstand der Cyanidgruppe beträgt 115,7(6) pm. Diese koordiniert noch ein Lithiumkation mit einem Abstand von 197,5(10) pm. Auch hier ist die Ausrichtung der Cyanidgruppe näherungsweise parallel zur Li-N-Bindung (169,8(5)°).

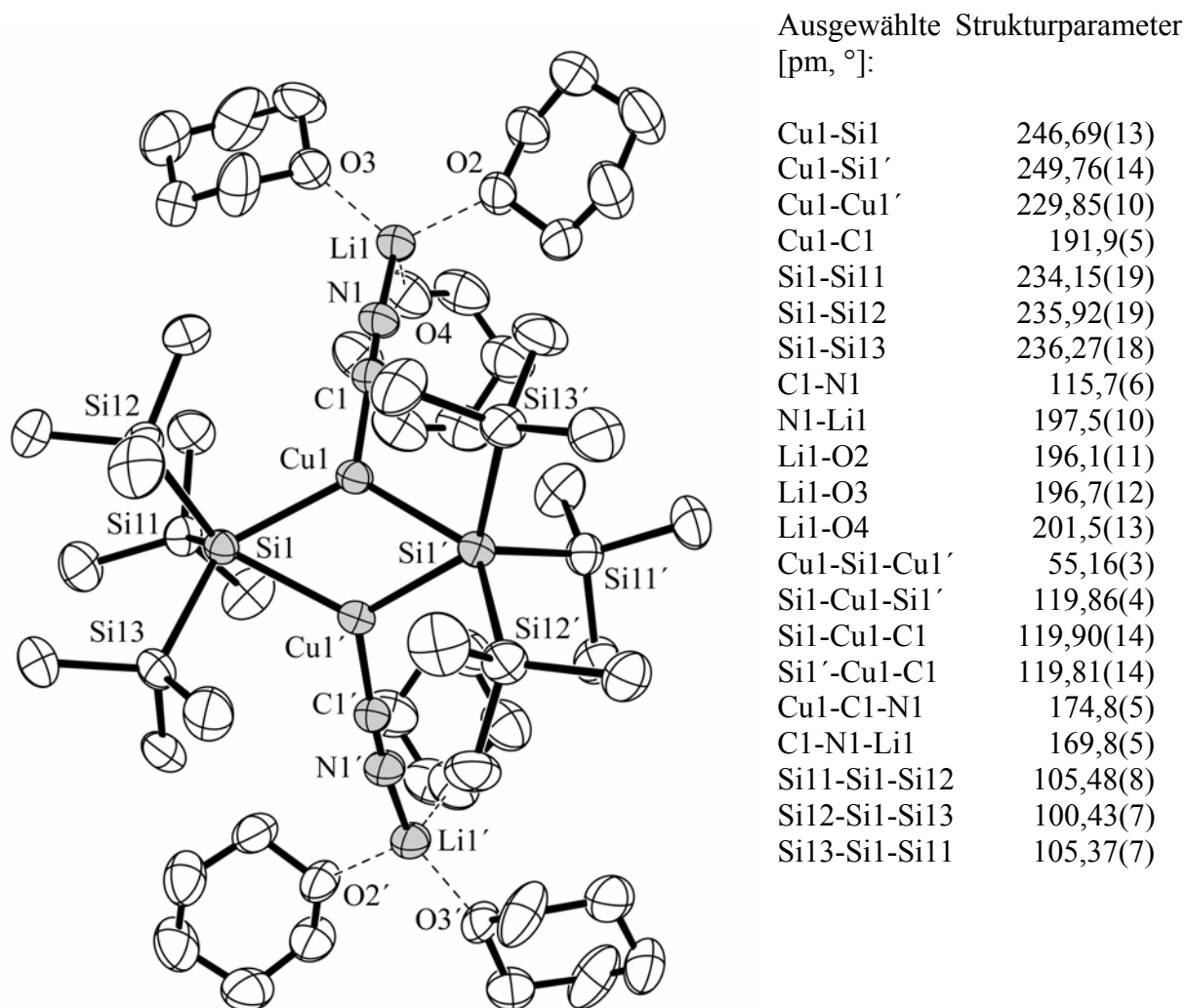


Abbildung 30. Molekülstruktur der Verbindung **15a**. Auf die Darstellung aller fehlgeordneten und in Zwischenräumen des Kristalles vorhandenen THP-Moleküle wurde verzichtet.

Das Lithiumkation wird zusätzlich von drei THP-Molekülen koordiniert, woraus sich eine näherungsweise tetraedrische Umgebung ergibt (Li-O: 191,0 bis 201,5 pm). In den Zwischenräumen der Moleküle findet man noch weitere THP-Moleküle, wovon eines auf einer zweizähligen Achse liegt, weshalb sich pro Formeleinheit eine (ungerade) Zahl von neun THP-Molekülen ergibt. Alle THP-Moleküle weisen Fehlorderungen auf.

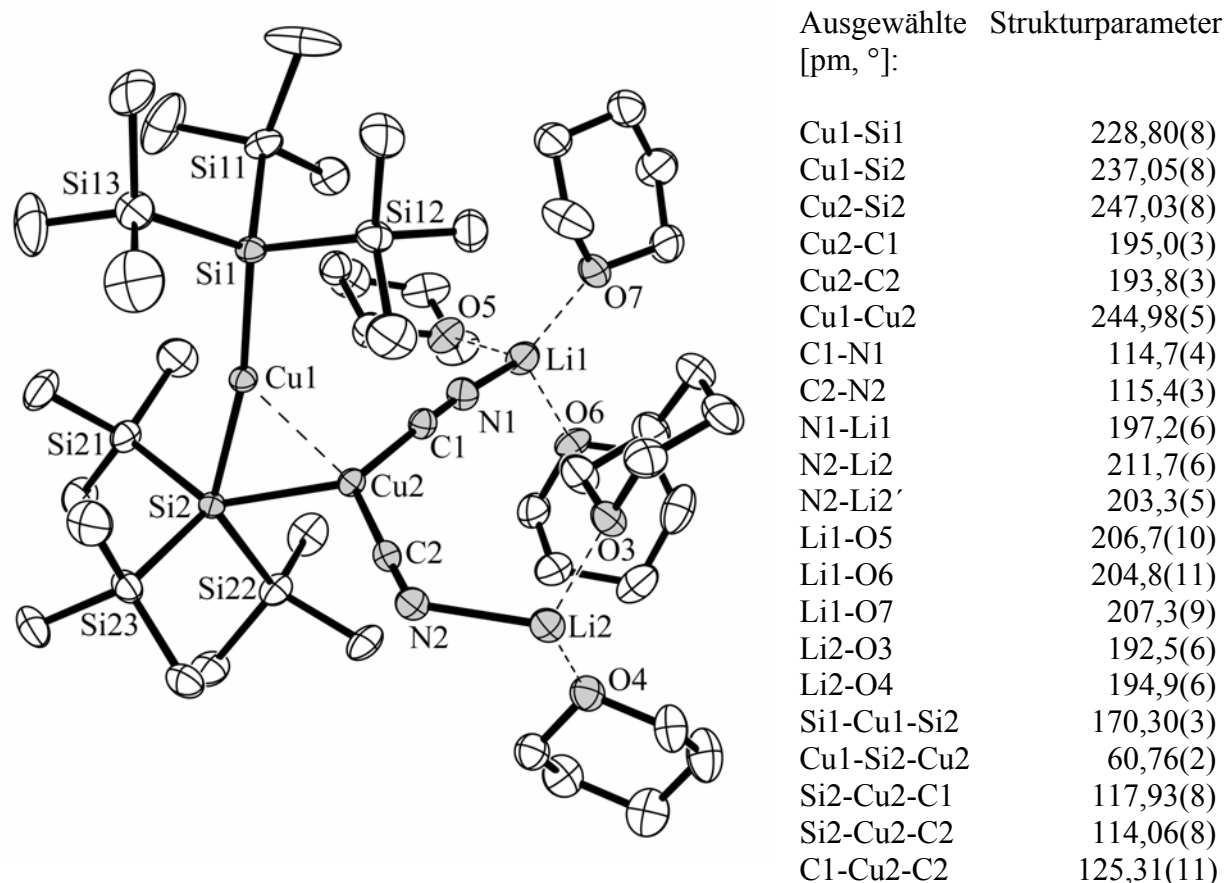
B.2.6.3.2 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THP (2/5) (15b)

Die lösungsmittelärmere Form des Lithium-[cyano-hypersilyl-cuprat] geht aus Verbindung **15a** durch eine Umlagerung vor, bei der sich die Bruttozusammensetzung (ohne THP) nicht ändert. Auch hier wird der Grundkörper der Struktur durch zwei Formeleinheiten gebildet.

Tabelle 36. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **15b**.

| | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{45}H_{104}O_5N_2Li_2Si_8Cu_2$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 1118,98 | Daten/Parameter | 16462/760 |
| Temperatur [K] | 165 | Goof | 1,031 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0469/0,0865 |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | wR2 | 0,1134/0,1392 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 14,5483(3) | α | 90 |
| b | 23,0831(5) | β | 98,967(1) |
| c | 20,0717(4) | γ | 90 |

Das zentrale Strukturelement kann man sich aus einem $[\text{CuHyp}_2]$ -Anion herleiten, an welches sich über eines der zentralen Siliciumatome das Kupferatom eines $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ -Anions angelagert hat.

**Abbildung 31.** Molekülstruktur der Verbindung **15b**. Auf die Darstellung aller fehlgeordneten THP-Moleküle wurde verzichtet.

Ein Kupferatom wird näherungsweise linear (Winkel Si1-Cu1-Si2: $170,30(3)^\circ$) von den beiden Hypersilylzentren koordiniert. Das Cu1-Atom weist einen Abstand von $228,80(8)$ pm zum zentralen Siliciumatom der endständigen Hypersilylgruppe auf, der entsprechende Abstand zum zentralen Siliciumatom der überbrückenden Hypersilylgruppe ist mit $237,05(8)$ pm wesentlich länger. Das zweite Kupferatom Cu2 bildet mit Cu1 einen Winkel von $60,76(2)^\circ$ am Si-Atom der überbrückenden Hypersilylgruppe. Der Cu1-Cu2-Abstand ist mit $244,98(5)$ pm relativ groß und entspricht denen anderer vergleichbarer Kupfersilanide, z.B. $\text{Cu}_2\text{Hyp}_3^-$ ($252,2$ pm), $\text{LiCu}_2\text{Hyp}_3$ ($245,14$ pm).¹⁴ Der Si2-Cu2-Abstand beträgt $247,03(8)$ pm. Das freie Elektronenpaar (siehe Kapitel B.2.2.4) von Si1 zeigt auf Cu1 ($\tau(\text{Si1-Cu1})$: $4,0^\circ$), bei Si2 zeigt es genau in die Mitte zwischen Cu1 und Cu2 ($\tau(\text{Si2-Cu1})$: $29,9^\circ$, $\tau(\text{Si2-Cu2})$: $31,5^\circ$). Die beiden Cyanidionen bilden zusammen mit Si2 eine trigonal-planare Umgebung um Cu2, die Winkelsumme beträgt $357,30^\circ$, die Cu-C-Abstände betragen $195,0(3)$ pm (C1) und $193,8(3)$ pm. Beide C-N-Achsen liegen beinahe parallel zur jeweiligen Cu-C-Bindung ($176,5(3)^\circ$ und $176,7(3)^\circ$).

Beide Cyanidgruppen koordinieren zusätzlich jeweils ein Lithiumkation. Im Fall von Li1 wird auf diese Weise eine fast lineare Kette (Cu1-C1-N1-Li1) gebildet. Drei THP-Moleküle vervollständigen die tetraedrische Koordination am Li1-Ion (Li1-O5: $206,7(10)$ pm, Li1-O6: $204,8(11)$ pm, Li1-O7: $207,3(9)$ pm). Alle drei Moleküle weisen eine Lagefehlordnung von etwa 50% auf

Anders liegen die Verhältnisse beim Li2. Dieses bildet zusammen mit N2 und den entsprechenden Atomen einer zweiten Formeleinheit, die zur oben beschriebenen Zentrosymmetrie besitzt, einen Li_2N_2 -Vierring. Beide Lithiumatome des Vierrings sind von jeweils zwei nicht fehlgeordneten THP-Molekülen koordiniert (Li2-O3: $192,5(6)$ pm, Li2-O4: $194,9(6)$ pm).

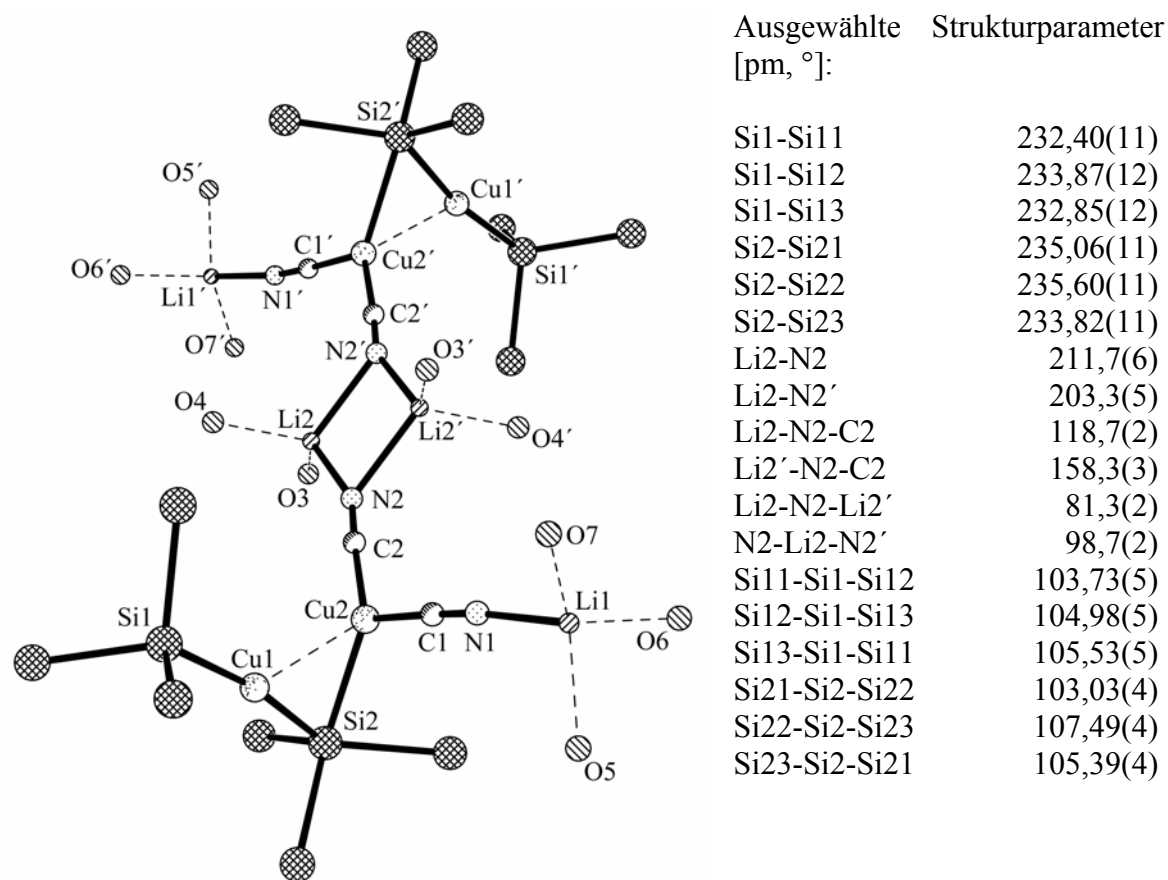


Abbildung 32. Dimer der Verbindung **15b**. Die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen und der THP-Moleküle wurden nicht dargestellt.

B.2.6.3.3 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THF (2/5) (15c)

Von der Verbindung **15c** konnten nur unzureichende Strukturdaten erhalten werden. Dazu trug einerseits die schlechte Qualität des vermessenen Kristalls bei, andererseits scheinen viele Gruppen (Trimethylsilylgruppen, THF-Moleküle) des Moleküls eine Fehlordnung aufzuweisen.

Trotz der genannten Probleme ließ sich im Strukturmodell erkennen, dass Verbindung **15c** sehr große Ähnlichkeit hat wie Verbindung **15b**. Der Austausch von THP gegen THF hat lediglich eine andere Raumgruppe zur Folge.

Da die gefundenen Abstände und Winkel im Molekül große Standardabweichungen (Standardabweichungen bei Abständen zum Kupfer: >0,3 pm bei **15b**, >2 pm bei **15c**) aufweisen, wird auf die Diskussion der Struktur hier verzichtet.

Tabelle 37. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **15c**.

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₉₄ O ₅ N ₂ Li ₂ Si ₈ Cu ₂ | Z | 8 |
| Molmasse [g/mol] | 1048,86 | Daten/Parameter | 9868/366 |
| Temperatur [K] | 203 | Goof | 1,208 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | R1 | 0,1112/0,2905 |
| Raumgruppe | Pbca | wR2 | 0,2724/0,3288 |
| Metrik [Å,°] | | | |
| a | 22,452(2) | α | 90 |
| b | 22,513(2) | β | 90 |
| c | 24,960(2) | γ | 90 |

B.2.6.3.4 (μ₂-Cyano)-di-lithium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/6) (16)

Die Verbindung **16** liegt in Form getrennter Ionenpaare vor. Beide Hälften der jeweiligen Einheiten werden durch Symmetrieeoperationen (Gleitspiegelebenen) vervollständigt. Das Anion wird aus einer [CuHyp₂]⁻-Einheit gebildet. Das Kupfer(I)-ion wird linear (Si1-Cu1-Si1':179,03(4)°) von den zentralen Siliciumatomen zweier Hypersilanidanionen in einer Entfernung von 228,50(6) pm koordiniert. Die beiden Hypersilanidgruppen sind um 30,6° gegeneinander verdreht. Die Si-Si-Bindungen sind 231,7 bis 232,2 pm lang, die Si-Si-Si-Bindungswinkel betragen 106,9 bis 108,4°. Die freien Elektronenpaare sind genau auf das Kupferion ausgerichtet (τ(Si1-Cu1): 1,3°, siehe Kapitel B.2.2.4).

Im Kation liegt ein von zwei Lithiumkationen μ₂-koordiniertes Cyanidanion vor. Dadurch wird eine fast lineare [Li-CN-Li]⁺-Einheit gebildet (Winkel Li-C-N bzw. Li-N-C: 177,0°). Der Li-CN-Abstand beträgt 200,5(5) pm.

Jedes Lithiumkation wird zusätzlich von drei THP Molekülen koordiniert, die Li-O-Abstände betragen 195,0(5) (O3), 193,6(5) pm und 192,8(6) pm. Die beiden LiO₃-Einheiten sind um 21,0° gegeneinander verdreht.

Dieses Strukturmotiv ist bereits von Cyano-alkyl-cupraten bekannt.^{50,51} Hier liegt ein Bis(*tert*-butyl)cuprat neben einem [(THF, pmdeta)Li-CN-Li(THF, pmdeta)]⁺-Kation vor.

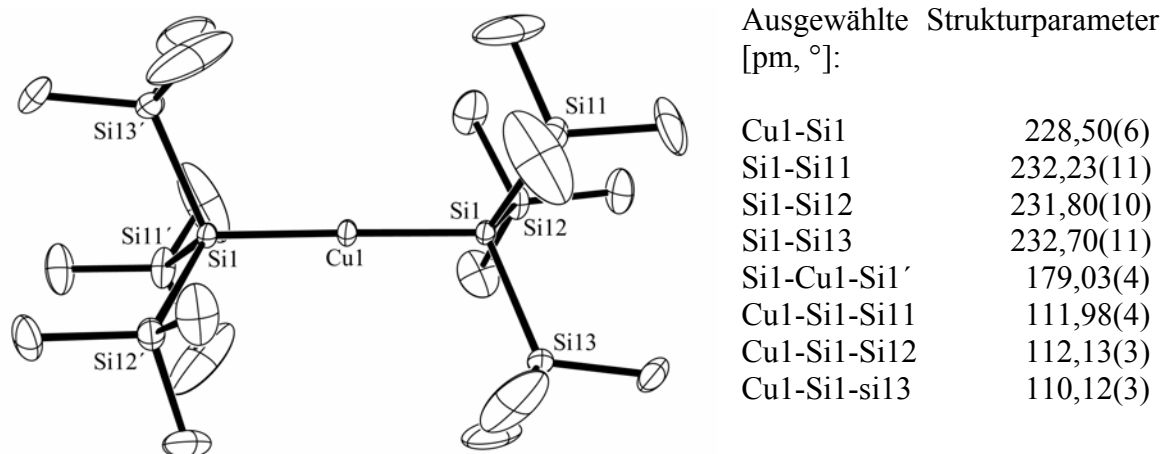


Abbildung 33. Molekülstruktur des Anions [CuHyp₂]⁻ der Verbindung 16.

Tabelle 38. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung 16.

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | C ₄₉ H ₁₁₄ O ₆ NLi ₂ Si ₈ Cu | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 1115,55 | Daten/Parameter | 8993/307 |
| Temperatur [K] | 165 | Goof | 1,008 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0556/0,0954 |
| Raumgruppe | C2/c | wR2 | 0,1448/0,1760 |
| Metrik [Å, °] | | | |
| a | 20,718(3) | α | 90 |
| b | 18,476(2) | β | 106,153(3) |
| c | 19,644(2) | γ | 90 |

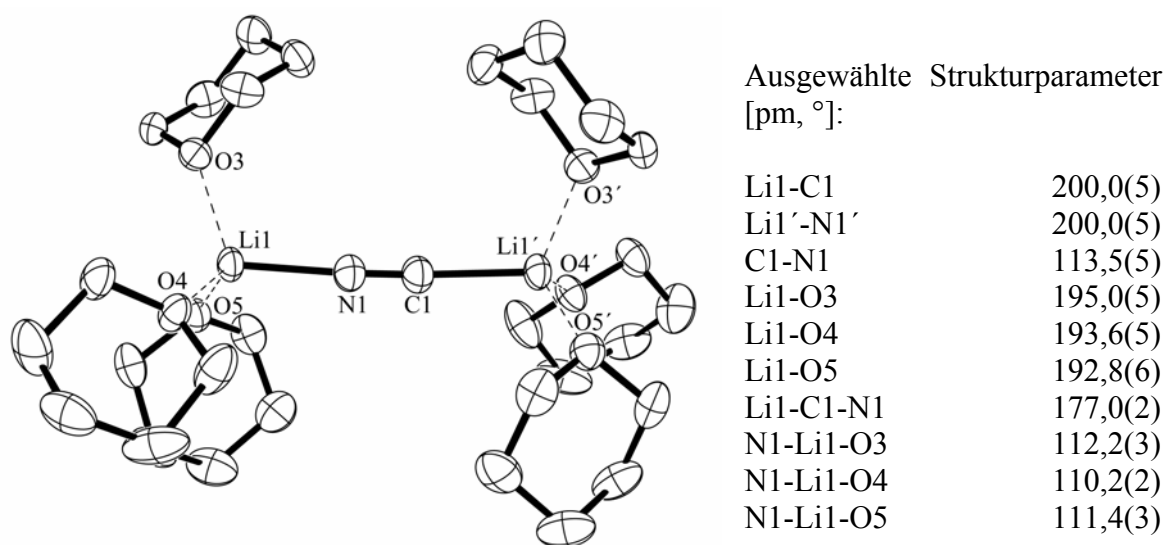


Abbildung 34. Molekülstruktur des Kations [Li₂CN]⁺ der Verbindung 16.

B.2.6.3.5 Natrium-cyanobishypersilyldicuprat-THP (2/6) (17)

Zentrales Strukturelement der Verbindung **17** ist ein $\text{Cu}_2\text{CNHyp}_2$ -Gerüst. Dieses kann aus einem CuHyp_2 -Anion hergeleitet werden, an welches über ein überbrückendes Siliciumatom einer Hypersilylgruppe ein CuCN -Teilchen angelagert ist. Über das Cyanidion und zwei Natriumkationen wird ein Dimer aus zwei dieser Einheiten gebildet. Innerhalb dieses Dimers liegen keine Symmetrieelemente vor.

Tabelle 39. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **17**.

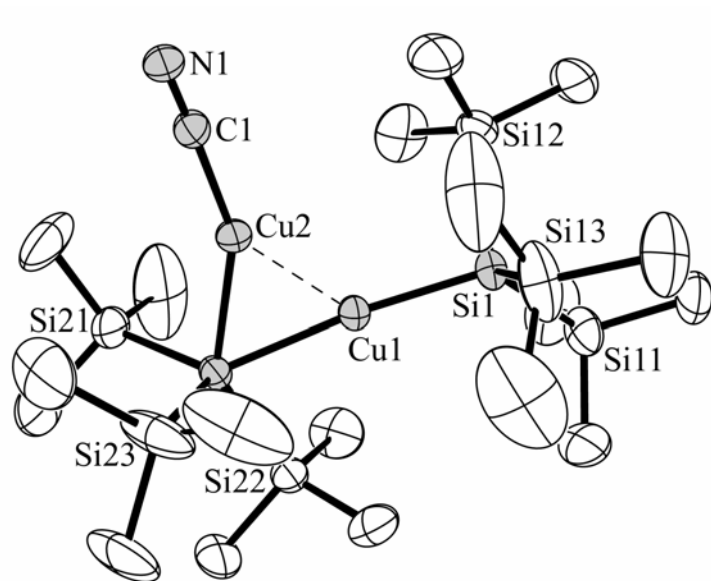
| | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | $\text{C}_{34}\text{H}_{84}\text{O}_3\text{NNaSi}_8\text{Cu}_2$ | Z | 8 |
| Molmasse [g/mol] | 929,82 | Daten/Parameter | 29911/1212 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,736 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0557/0,1484 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | wR2 | 0,1296/0,1477 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 20,7419(7) | α | 90 |
| b | 23,3947(9) | β | 98,948(2) |
| c | 25,2217(10) | γ | 90 |

Die endständigen Hypersilylgruppen, die Rotationsfehlordnungen mit Besetzungszahlen zwischen 0,50 und 0,76 aufweisen, haben einen Abstand von 227,63(12) (Si1-Cu1) bzw. 228,06(13) pm (Si3-Cu3) zum Kupferatom. Die Ausrichtung des freien Elektronenpaares weicht um $9,7^\circ/8,5^\circ$ von der Si-Cu-Bindung ab (siehe Kapitel B.2.2.4).

Der Abstand des Kupferatoms zur überbrückenden Hypersilylgruppe ist mit 238,42(12) bzw. 238,13(13) pm wesentlich länger. Die Koordination des Kupferatoms ist näherungsweise linear (Si1-Cu1-Si2: $174,25(5)^\circ$, Si3-Cu3-Si4: $169,29(5)^\circ$). Noch länger ist die Si-Cu-Bindung zum zweiten Kupferatom mit 234,33(12) bzw. 233,39(13) pm. Die beiden Kupferatome bilden mit dem Siliciumatom einen Winkel von $61,38(3)^\circ/61,70(3)^\circ$, der Cu-Cu-Abstand beträgt 241,32(7)/241,83(7) pm. Der Vektor des freien Elektronenpaares der Hypersilylgruppe halbiert recht genau den Cu-Si-Cu-Winkel, wie bei einer Dreizentrenbindung erwartet wird ($\tau(\text{Si2-Cu1}) = 32,7^\circ$ und $\tau(\text{Si2-Cu2}) = 28,8^\circ$, bzw. $\tau(\text{Si4-Cu3}) = 30,8^\circ$ und $\tau(\text{Si4-Cu4}) = 31,0^\circ$).

Der Abstand des Cyanidanions zu Cu2 bzw. Cu4 beträgt 190,6(5) bzw. 190,4(5) pm. Der Si-Cu-C-Winkel weicht mit $153,31(13)^\circ/156,01(13)^\circ$ stark von einer linearen Koordination des Kupfers ab. Da auch der Cu-Cu-C-Winkel sich in einem ähnlichen Rahmen bewegt ($146,55(13)^\circ/143,69(13)^\circ$) kann man von einem rein sterischen Effekt (maximale Bindungswinkel) ausgehen.

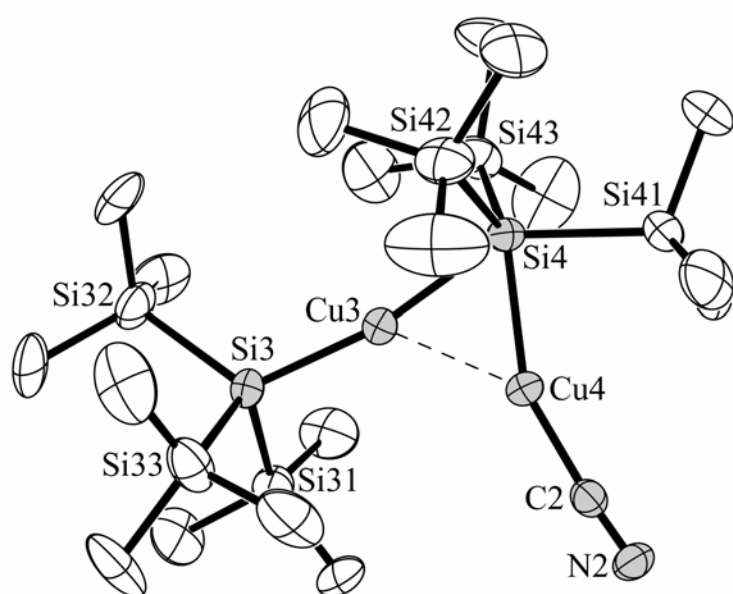
Die Struktur des hier auftretenden $\text{Cu}_2\text{Hyp}_2\text{X}$ -Gerüsts findet man auch bei den entsprechenden Halogenidverbindungen.⁵² Auch hier zeigt sich die Ähnlichkeit des Cyanidanions mit den Halogenidanionen, was die Bezeichnung Pseudohalogenid rechtfertigt.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|--------------|------------|
| Cu1-Si1 | 227,63(12) |
| Cu1-Si2 | 238,42(12) |
| Cu2-Si2 | 234,33(12) |
| Cu1-Cu2 | 241,32(7) |
| Cu2-C1 | 190,6(5) |
| C1-N1 | 113,7(5) |
| Si1-Cu1-Si2 | 174,25(5) |
| Cu1-Si2-Cu2 | 61,38(3) |
| Si2-Cu2-C1 | 153,31(13) |
| Cu2-C1-N1 | 178,0(4) |
| Cu1-Si1-Si11 | 122,3(2) |
| Cu1-Si1-Si12 | 102,22(15) |
| Cu1-Si1-Si13 | 102,1(2) |

Abbildung 35. Molekülstruktur eines $\text{Cu}_2\text{CNHyp}_2$ -Fragments der Verbindung **17**. Die Fehlordnung der Trimethylsilylgruppen wurde nicht dargestellt.



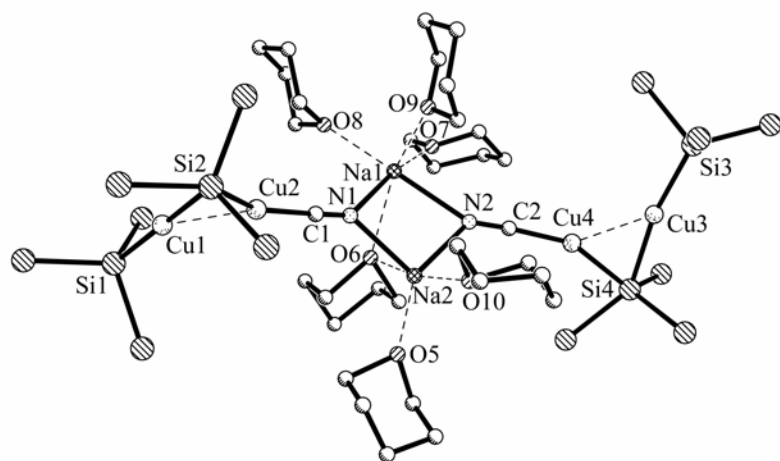
Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|--------------|------------|
| Cu3-Si3 | 228,06(13) |
| Cu3-Si4 | 238,13(13) |
| Cu4-Si4 | 233,39(13) |
| Cu3-Cu4 | 241,83(7) |
| Cu4-C2 | 190,4(5) |
| C2-N2 | 114,9(5) |
| Si3-Cu3-Si4 | 169,29(5) |
| Cu3-Si4-Cu4 | 61,70(3) |
| Si4-Cu4-C2 | 156,01(13) |
| Cu4-C2-N2 | 175,3(4) |
| Cu3-Si3-Si31 | 105,85(9) |
| Cu3-Si3-Si32 | 120,82(8) |
| Cu3-Si3-Si33 | 110,74(8) |

Abbildung 36. Molekülstruktur eines $\text{Cu}_2\text{CNHyp}_2$ -Fragments der Verbindung **17**. Die Fehlordnung der Trimethylsilylgruppen wurde nicht dargestellt.

Der C-N-Abstand weist mit 113,7(5)/114,9(5) pm keine Besonderheit auf. Außer dem Kupferkation koordiniert das Cyanidion jeweils noch die beiden Natriumionen (N1-Na1: 263,9(4) pm, N1-Na2: 239,7(4) pm, N2-Na1: 251,9(4) pm, N2-Na2: 240,9(4) pm).

Die Natriumkationen werden von insgesamt sechs THP-Molekülen koordiniert, wovon sich drei in der Umgebung von Na1 und zwei in der Umgebung von Na2 befinden, ein THP-Molekül nimmt eine überbrückende Position ein. Fünf der sechs THP-Moleküle weisen Fehlordnungen mit Besetzungsfaktoren zwischen 0,55 und 0,73 auf.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|---------|-----------|
| Na1-N1 | 263,9(4) |
| Na1-N2 | 239,7(4) |
| Na2-N1 | 251,9(4) |
| Na2-N2 | 240,9(4) |
| Na1-O6 | 262,9(7) |
| Na1-O7 | 237,4(6) |
| Na1-O8 | 237,5(9) |
| Na1-O9 | 232,5(4) |
| Na2-O5 | 218,5(10) |
| Na2-O6 | 271,1(7) |
| Na2-O10 | 229,9(6) |

Abbildung 37. Gesamtansicht des Dimers der Verbindung **17**. Auf die Darstellung aller fehlgeordneten THP-Moleküle wurde verzichtet.

B.2.6.3.6 Kalium-cyanohypersilylcuprat-THP (1/5) (**18**)

Verbindung **18** liegt in Form von Dimeren vor. Da trotz großer Ähnlichkeit der beiden Untereinheiten keine intramolekulare Symmetrie herrscht, findet man für die entsprechenden Strukturparameter jeweils zwei leicht unterschiedliche Werte.

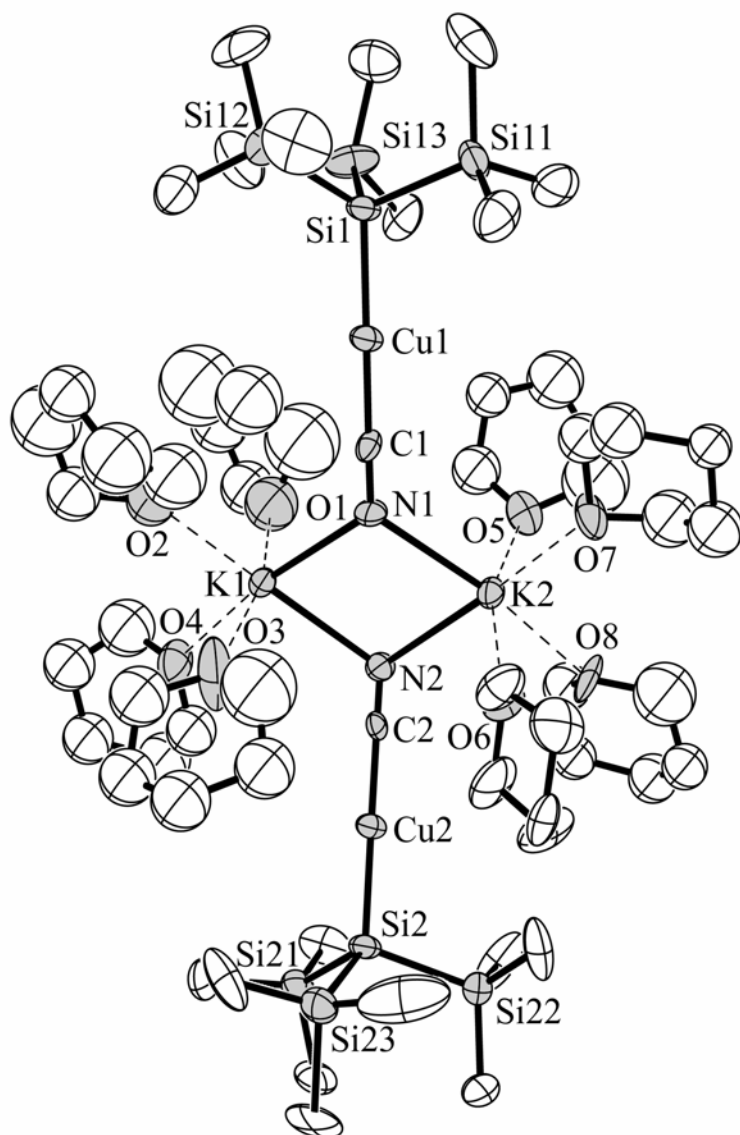
Tabelle 40. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **18**.

| | | | |
|------------------|---------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{35}H_{77}O_5NSi_4KCu$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 806,99 | Daten/Parameter | 15447/602 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 1,430 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0969/0,1994 |
| Raumgruppe | $P2_1$ | wR2 | 0,2185/0,2547 |
| Metrik [Å, °] | | | |
| a | 15,0326(10) | α | 90 |
| b | 15,6265(10) | β | 101,518(4) |
| c | 21,5468(15) | γ | 90 |

In Verbindung **18** liegt eine lineare Koordination des Kupferkations durch je eine Cyanid- und Hypersilanidgruppe vor (Si-Cu-C: 179,4(4)°/178,0(4)°. Der Cu-Si-Abstand beträgt 227,0(3) bzw. 224,5(3) pm, das Cyanidion befindet sich in einem Abstand von 189,7(13) bzw. 187,8(13) pm zum Kupfer.

Die Cyanidanionen (Abstand C-N: 119,0(4)/110,2(12) pm) bilden mit zwei Kaliumkationen einen ebenen K_2N_2 -Vierring, der das zentrale Strukturelement des Dimers bildet.

Da jedes Kaliumkation noch von vier THP-Molekülen koordiniert wird, ergibt sich eine in guter Näherung oktaedrische Umgebung (K-O: 242-285pm).



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

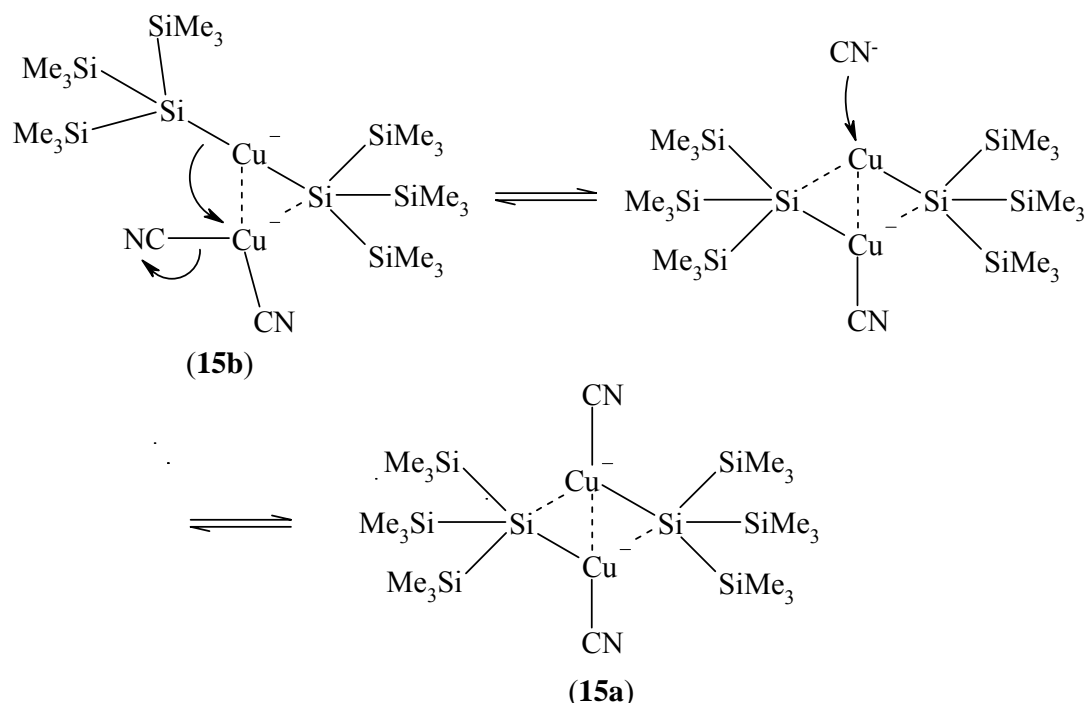
| | |
|--------------|------------|
| Cu1-Si1 | 227,0(3) |
| Cu2-Si2 | 224,5(3) |
| Cu1-C1 | 189,7(13) |
| Cu2-C2 | 187,8(13) |
| C1-N1 | 119,0(14) |
| C2-N2 | 110,2(12) |
| N1-K1 | 281,7(11) |
| N1-K2 | 277,7(11) |
| N2-K1 | 282,5(11) |
| N2-K2 | 284,9(10) |
| Si1-Si11 | 230,5(5) |
| Si1-Si12 | 237,8(6) |
| Si1-Si13 | 227,4(5) |
| Si2-Si21 | 231,6(5) |
| Si2-Si22 | 230,1(5) |
| Si2-Si23 | 233,2(5) |
| K1-O | 264-288 |
| K2-O | 242-275 |
| Si1-Cu1-C1 | 179,4(4) |
| Si2-Cu2-C2 | 178,0(4) |
| N1-K1-N2 | 80,5(3) |
| N1-K2-N2 | 80,8(3) |
| K1-N1-K2 | 100,2(3) |
| K1-N2-K2 | 98,3(3) |
| Cu1-Si1-Si11 | 109,35(18) |
| Cu1-Si1-Si12 | 117,0(2) |
| Cu1-Si1-Si13 | 112,43(19) |
| Cu2-Si2-Si21 | 115,87(17) |
| Cu2-Si2-Si22 | 107,60(17) |
| Cu2-Si2-Si23 | 111,4(2) |

Abbildung 38. Molekülstruktur der Verbindung 18.

B.2.6.4 Cyano-hypersilyl-cuprate – Zusammenfassung

Die Cyano-hypersilyl-cuprate weisen viele strukturelle Ähnlichkeiten mit Alkyl- und Aryl-cyano-cupraten, aber auch mit anderen Silylcupraten auf. Lediglich Verbindung **15a** enthält ein für diese Verbindungsklassen völlig neues Strukturmotiv. Ein Cu_2R_2 -Vierring wurde bisher vor allem bei Verbindungen beobachtet, bei denen die Kupferatome von Cyanid- oder Acetylidgruppen koordiniert werden, wobei auch größere Kupfercluster (Tetraeder, trigonale Bipyramide) auftreten. Dort findet man jedoch wesentlich größere Cu-Cu-Abstände als bei Verbindung **15a**.

Bei einem Vergleich der Verbindungen **15a** und **15b** kann man erkennen, wie die eine Form durch einige Umlagerungen in die andere überführt werden kann, wobei der THF-Gehalt der Lösung entscheidet, welche Form auskristallisiert. Dieses oder ähnliche Gleichgewichte führen möglicherweise zur beobachteten Verbreiterung der Signale in den NMR-Spektren.



Schema 3. Möglicher Pfad zur Umwandlung von Verbindung **15a** in **15b** ineinander.

Zur Erzeugung von Alkylkupferverbindungen für organische Synthesen dienen in vielen Fällen Kupfer(I)-halogenide als Ausgangsverbindung.

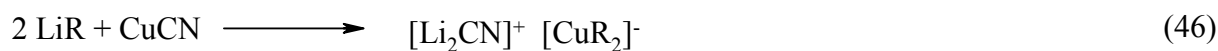
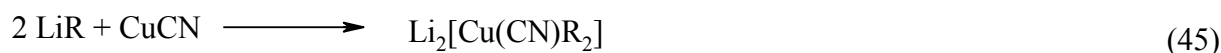
Häufig ist jedoch auch Kupfer(I)-cyanid als Quelle für Kupfer(I)-kationen benützt worden.⁵³ Erfolgt die Umsetzung im Verhältnis 1:1, erhält man Produkte, die oft als *lower-order*-Cyanocuprate bezeichnet werden.



R = Alkyl, Aryl

Dabei liegt das Kupferion durchweg zweifach koordiniert vor und trägt eine einfach negative Formalladung. Dies wurde durch viele Untersuchungen bestätigt. NMR-spektroskopische⁴⁵-, EXAFS⁵⁴- und röntgenographische^{42,43,44,46} Untersuchungen zeigten, dass sowohl Cyanid- und Alkylgruppe an das Kupfer(I)-kation gebunden sind.

Erfolgt die Umsetzung von zwei Äquivalenten Alkylolithium bzw. Aryllithium mit einem Äquivalent Kupfer(I)-cyanid, wären mehrere Produkte denkbar.



R = Alkyl, Aryl

Im ersten Fall (Gleichung 45) entsteht ein Anion mit dreifach koordiniertem Kupfer, welches zwei negative Ladungen trägt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbindungen wird diese Form als *higher-order*-Cyanocuprat bezeichnet.

Alternativ könnte ein getrenntes Ionenpaar entstehen, bestehend aus $[\text{Li}_2\text{CN}]^+$ und $[\text{CuR}_2]^-$ Ionen. In Anlehnung an die von *H. Gilman* aus Kupfer(I)-halogeniden und Alkylolithium erzeugten Verbindungen ($\text{Li}[\text{CuR}_2]$) werden diese Produkte auch *Cyano-Gilman*-Reagentien bezeichnet.

Bislang wurde jedoch noch kein *higher-order*-Cuprat strukturell abgesichert, sämtliche Untersuchungen^{50, 51} lieferten Strukturen, die *Cyano-Gilman*-Reagentien entsprechen.

Wenn man die Bruttoformeln der Verbindungen **15a**, **15b** und **15c** ($\text{Li}[\text{Cu}(\text{CN})\text{Hyp}]_2$) betrachtet, scheint eine direkte Übereinstimmung mit den entsprechenden Alkyl- und Arylcyanocupraten vorzuliegen. Auch die Bildung dimerer Einheiten^{42, 43, 44, 46} trifft zu.

Bei den Silylcyanocupraten findet die Bildung von Dimeren jedoch über Wechselwirkungen zwischen Kupfer- und Siliciumatomen statt. Dadurch liegen bei Verbindung **15a** zwei dreifach koordinierte Kupferatome vor, bei Verbindung **15b/15c** findet man ein zweifach und ein dreifach koordiniertes Kupferatom. Hier wäre die Bezeichnung *lower-order*-Cyanocuprat stark vereinfachend und in Bezug auf die Struktur irreführend, da nicht in Betracht gezogen wird, dass sich zwei Kupferatome einen Liganden teilen können. Bei der Natriumverbindung **17** erfolgt eine 1:1-Umsetzung, jedoch erfolgte Dimerisierung und der Verlust eines Cyanidanions. In welcher Form die Verbindung vor Abtrennung des Natriumcyanides vorliegt, konnte leider nicht ermittelt werden.

Diese Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass auch die Verhältnisse bei Alkylcyanocupraten zumindest in Lösung komplizierter sind, als die Strukturen im Festkörper vermuten lassen.

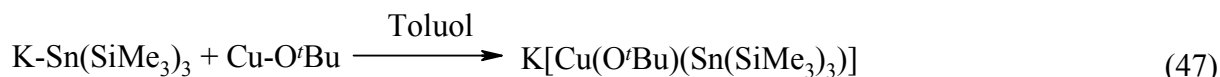
Das Kalium-cyano-hypersilyl-cuprat **18** liegt in Übereinstimmung mit den bisher näher charakterisierten Alkyl- und Arylcyanocupraten als einkernige Verbindung mit linearer Si-Cu-CN-Einheit vor. Auch hier findet die Dimerisierung durch Bildung eines $\text{M}_2(\text{CN})_2$ -Vierringes statt ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$). Das einzig bislang bekannte Kalium-alkylcyanocuprat bildet im Unterschied dazu ein Tetramer, welches einen zentralen $\text{K}_4(\text{CN})_4$ -Kubus besitzt, die R-Cu-CN-Einheit bleibt jedoch erhalten.

B.2.7 Tris(trimethylsilyl)stannanide des Kupfers

B.2.7.1 Synthesen

B.2.7.1.1 Kalium-bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-THF (1/1) (19)

Ziel der folgenden Umsetzung war es, Kalium-*tert*-butoxy-tris(trimethylsilyl)stannyl-cuprat $\text{K}[\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3)]$ zu erhalten. Dazu wurde THF-haltiges Kalium-tris(trimethyl)stannanid $\text{K-Sn}(\text{SiMe}_3)_3\text{-THF}$ (2/3), welches aus $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$ mit Kalium-*tert*-butanolat in THF hergestellt wurde, in Toluol bei 0°C mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat umgesetzt.

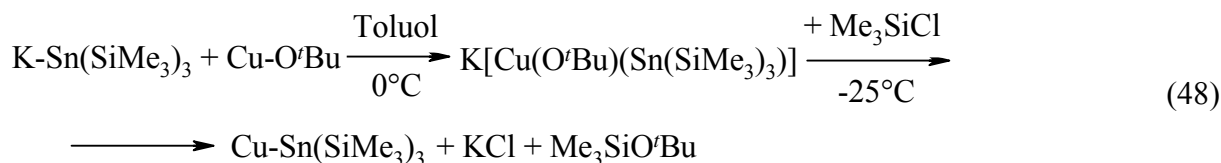


Die Reaktionslösung, die sich schnell dunkel färbte, wurde filtriert und eingengt, bei -60°C kristallisierte ein Gemisch verschiedener Produkte, ein Großteil bestand aus roten, quadratische Plättchen. Dabei handelte es sich nicht um das erwartete Produkt, sondern um Verbindung **19**, $\text{K}(\text{THF})\text{-}[\text{Cu}(\text{Sn}_2(\text{SiMe}_3)_5)_2]$. Diese entsteht möglicherweise durch Zersetzung des Zielproduktes. Aus dem Edukt Kaliumstannanid wurde THF, welches an das Kalium koordiniert ist, in die Reaktion eingebracht und findet sich auch im Produkt wieder.

Im Produktgemisch wurden auch noch rote Nadeln gefunden, welche die Zusammensetzung $[\text{K}_3\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4][\text{Cu}(\text{Sn}_2(\text{SiMe}_3)_5)\text{-Toluol}$ (1/4) besitzen (Verbindung **19a**). Die Entstehung dieses Produktes deutet darauf hin, dass auch Einwirkung von Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zur Spaltung von Sn-Si-Bindungen geführt haben könnte, was die Entstehung dieser komplexeren Verbindung zur Folge hatte.

B.2.7.1.2 Kupfer-tris(trimethylsilyl)stannanid- *n*-Pentan (8/3) (20)

Wie bei Verbindung **19** erfolgte eine Umsetzung von Kalium-tris(trimethylsilyl)stannanid mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat in Toluol. Um aber ungewollte Folgereaktionen auszuschließen, wurde der Reaktionsmischung bei -25°C Trimethylchlorsilan hinzugefügt.



Nach Entfernung des Toluols im Vakuum und Lösen in *n*-Pentan kann das unlösliche Kaliumchlorid durch Filtration entfernt werden. Aus der eingengten Lösung kann man durch Kristallisation bei -60°C die Verbindung **20** in Form roter sechseckiger Plättchen erhalten. Die Kristalle und Lösungen der Verbindung **20** sind relativ temperatur- und lichtempfindlich. Sie enthalten pro acht Formeleinheiten drei Moleküle *n*-Pentan. Die Zersetzung in C_6D_6 erfolgte unter Ausbildung eines grauen Metallspiegels, in der Lösung findet man NMR-Spektren zufolge die Verbindung $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$. Andererseits konnte man größere Kristalle der Luft mehrere Minuten aussetzen, ohne dass man Zerfall oder Verfärbung feststellen konnte. Möglicherweise gelang die Reinigung und Isolierung der Verbindung nur, weil sie stabiler als störende Nebenprodukte war.

Dass Verbindung **20** entstanden ist, deutet darauf hin, dass $\text{K}[\text{Cu}(\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{O}^t\text{Bu})]$ nach dem ersten Reaktionsschritt vorliegt und weiter umgesetzt werden kann, obwohl die Isolierung dieser Verbindung nicht gelang und stattdessen die Verbindungen **19** und **19a** gefunden wurden.

B.2.7.2 Spektroskopische Untersuchungen

B.2.7.2.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Von Verbindung **19** und **19a** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden, da die Zuordnung von Signalen aufgrund der mangelhaften Reinheit der Verbindungen nicht möglich war. Möglicherweise erfolgte auch die Zersetzung der NMR-Proben zu schnell um gute Resultate zu erhalten.

Damit beschränkt sich die folgende Diskussion der NMR-Spektren auf die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Kerne der Verbindung **20**. Von den ^{119}Sn -Kernen konnten keine Resonanzen gefunden werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei 0,62 ppm. Es besitzt zwei ^{119}Sn -Satelliten mit einer $^3\text{J}_{\text{H-Sn}}$ -Kopplung von 20,0 Hz. Bei 0,85 und 1,10 ppm finden sich Hinweise auf geringe Mengen *n*-Pentan.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei 7,7 ppm, Kopplungen mit Silicium oder Zinnkernen können nicht beobachten werden.

Das ^{29}Si -Spektrum weist eine Resonanz bei -4,75 ppm auf, man findet Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 254,3 Hz, die einer ^1J -Kopplung der Siliciumkerne mit dem ^{119}Sn -Kern entspricht.

B.2.7.2.2 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Die Farbe der Kristalle (rot) und der Lösung (orange) der Verbindung **20** deutet auf eine intensive Absorption im grünen bis blauen Spektralbereich hin.

Im UV-Vis-Spektrum findet man eine breite Bande mit einem Maximum bei 415 nm und einem Ausläufer bis 550 nm, welcher für die rötliche Färbung der Lösung verantwortlich ist. Bei Wellenlängen unter 400 nm findet vollständige Absorption statt.

B.2.7.3 Kristallstrukturanalysen

B.2.7.3.1 Kalium-bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-THF (1/1) (19)

In Verbindung **19** wird das Kupfer(I)-ion von zwei Pentakis(trimethylsilyl)distannylanionen linear koordiniert (Sn-Cu-Sn $175,35(4)^\circ$), die Sn-Cu-Abstände betragen 250,19(9) und 251,28(10) pm. An jedem Zinnatom sitzen außer den beiden Trimethylsilylgruppen (Sn-Si: 256,9 bis 259,2 pm) zwei Tris(trimethylsilyl)stannylgruppen. Die Sn-Sn-Abstände betragen 280,72(7) bzw. 281,15(7) pm, die Cu-Sn-Sn-Winkel betragen $110,50(3)$ und $113,09(3)^\circ$. Die Sn-Si-Abstände liegen zwischen 256,0 und 257,9(2) pm. Die beiden Distannylreste sind um $163,5^\circ$ gegeneinander verdreht.

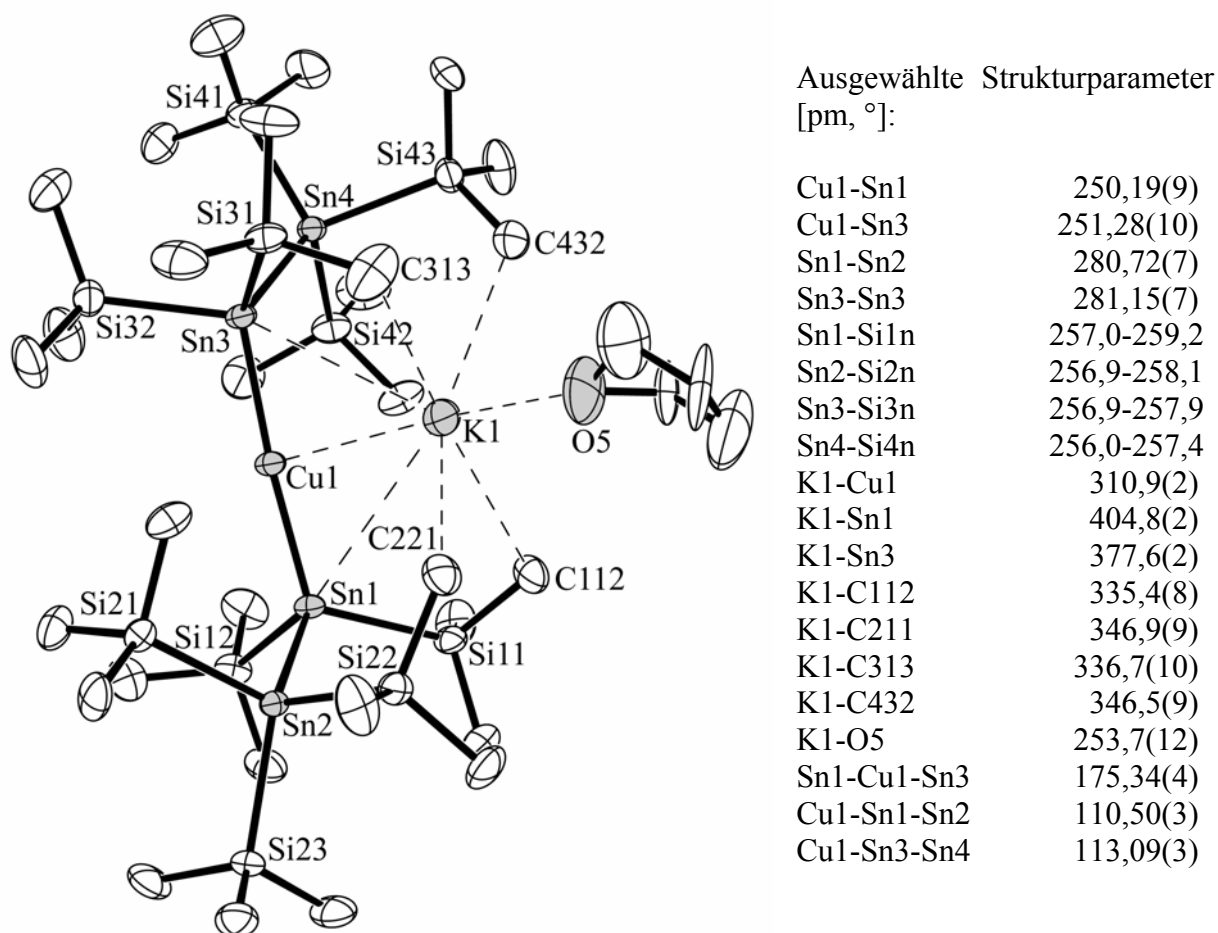


Abbildung 39. Molekülstruktur der Verbindung **19**. Auf die Darstellung der fehlgeordneten Lagen des THF-Moleküls wurde verzichtet.

Bei Verbindung **19** handelt es sich um ein Kontaktionenpaar. Über der Sn-Cu-Sn-Hantel liegt das Kaliumkation mit einem K-Cu Abstand von 310,9(2) pm und K-Sn-Abständen von 377,6(2) und 404,8(2) pm. Auf der gegenüberliegenden Seite wird das Kaliumkation von einem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls koordiniert. Da das THF-Molekül auf zwei Positionen zu ca. 50% fehlgeordnet ist, findet man zwei K-O-Abstände (K1-O5: 253,7(12) pm, K1-O6: 252,8(13) pm). Eine weitere Koordination des Kaliumkations findet durch vier benachbarte Methylgruppen der Distannylliganden statt. Man findet zwei kurze Abstände von 336,0 und zwei längere Abstände von 346,7 pm.

Tabelle 41. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **19**.

| | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{39}H_{110}OSi_{10}KCuSn_4$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 1453,57 | Daten/Parameter | 17690/552 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,848 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0969/0,1994 |
| Raumgruppe | $P2_1$ | wR2 | 0,2185/0,2547 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 14,7637(10) | α | 90 |
| b | 22,2798(15) | β | 97,6810(10) |
| c | 22,4477(15) | γ | 90 |

Im Kristall liegt noch ein *n*-Pentan-Molekül pro Formeleinheit vor, welches keine kurzen Abstände zu anderen Molekülen aufweist.

B.2.7.3.2 Trikalium-zinn-tetra(*tert*-butoxy)- bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-Toluol (1/4) (**19a**)

Bei der Verbindung **19a** handelt es sich um ein getrenntes Ionenpaar. Das Kation liegt als $[K(\text{Toluol})]_3\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ -Ion vor. Hier wird nur die Struktur des Bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-Anions diskutiert.

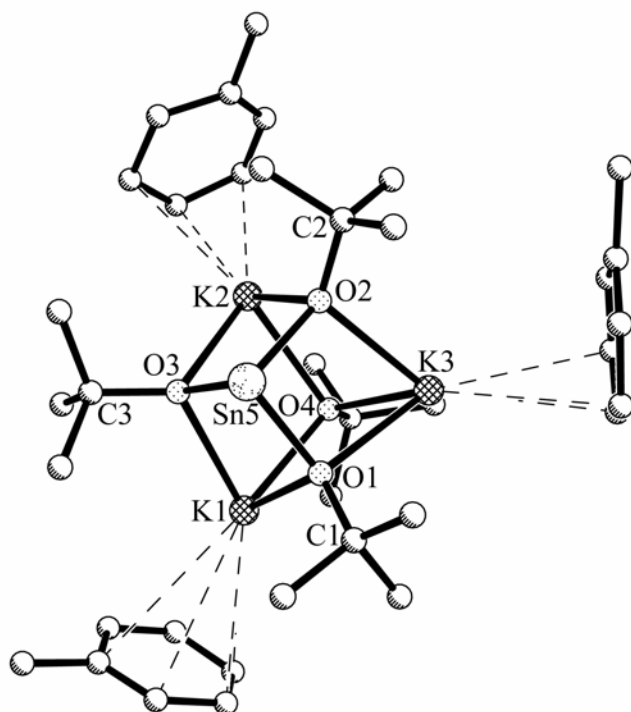


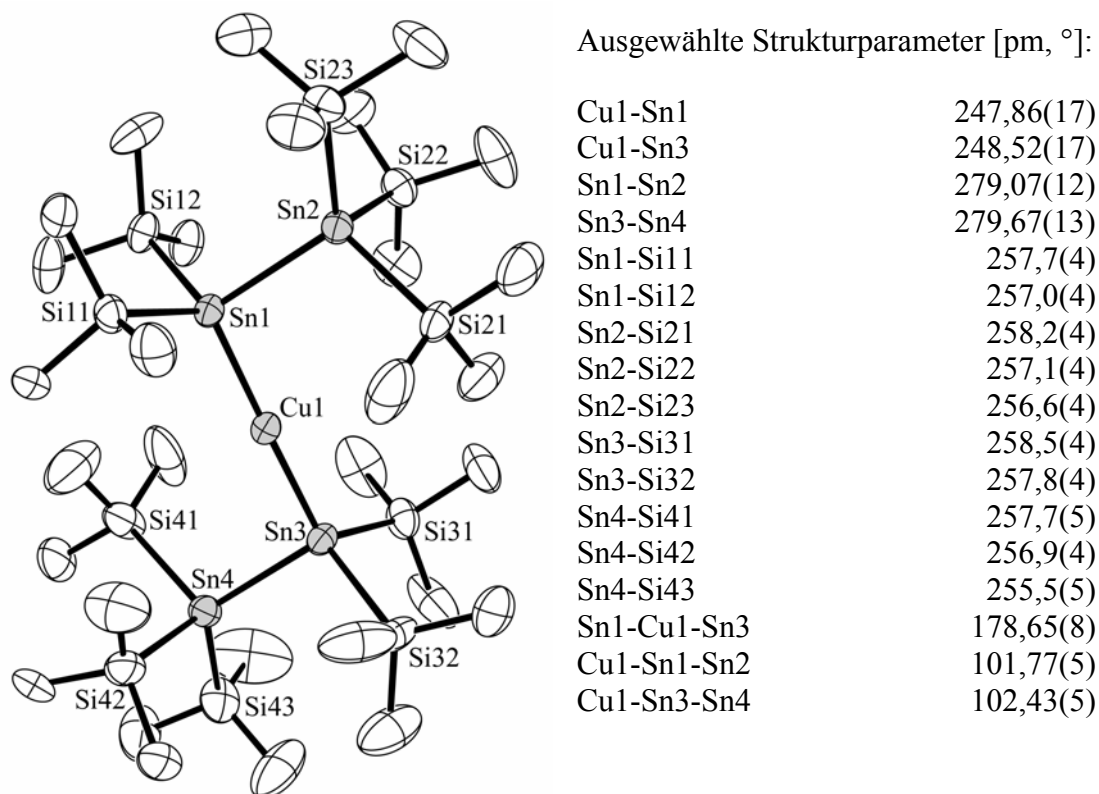
Abbildung 40. Struktur des Kations der Verbindung **19a**.

Tabelle 42. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung **19a**.

| | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|---------------|
| Summenformel | $C_{74}H_{158}O_4Si_{10}K_3CuSn_5$ | Z | 4 |
| Molmasse [g/mol] | 2167,31 | Daten/Parameter | 28146/861 |
| Temperatur [K] | 193 | Goof | 0,824 |
| Kristallsystem | monoklin | R1 | 0,0845/0,3166 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | wR2 | 0,1808/0,2643 |
| Metrik [\AA , $^\circ$] | | | |
| a | 17,8257(11) | α | 90 |
| b | 17,2813(12) | β | 103,037(3) |
| c | 37,477(2) | γ | 90 |

Es liegt eine fast perfekt lineare Koordination des Kupfers durch zwei Distannanidgruppen vor, der Sn-Cu-Sn-Winkel beträgt $178,65(8)^\circ$. Die Cu-Sn-Abstände liegen bei 247,86(17) und 248,52(17) pm und sind damit etwas kürzer als bei Verbindung **19**, was auf die fehlende Sn-K-Koordination zurückgeführt werden kann. Auch die Sn-Sn-Abstände sind mit 279,07(12) und 279,67(13) pm nur minimal kürzer.

Bei den Sn-Si-Abständen findet man keine nennenswerten Unterschiede (255,5 bis 258,2 pm). Die Cu-Sn-Sn-Winkel betragen $101,77(5)$ und $102,43(5)^\circ$, die beiden Distannanidreste sind um $178,0^\circ$ gegeneinander verdreht.

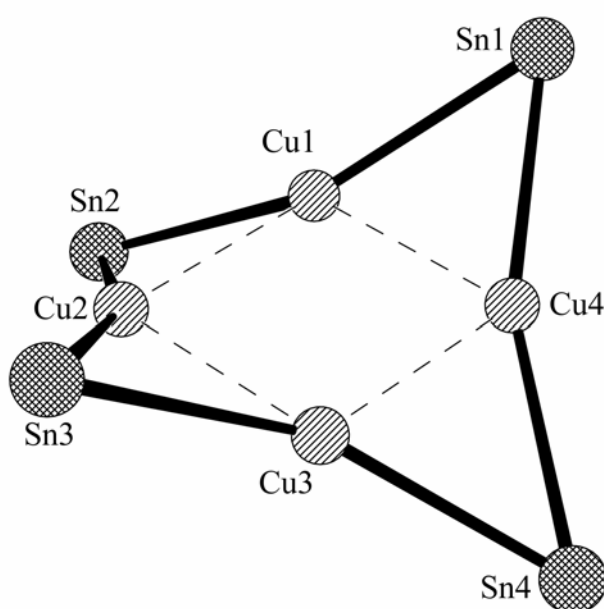
**Abbildung 41.** Molekülstruktur des Anions von Verbindung **19a**.

Neben Anion und Kation befindet sich noch ein koordinativ ungebundenes Toluolmolekül im Kristallgefüge.

B.2.7.3.3 Kupfer-tris(trimethylsilyl)stannanid- *n*-Pentan (8/3) (20)

Da die Kristalle der Verbindung **20** bei Berührung mit Paraffinöl unter Umkristallisation oder Verlust von Lösungsmittel (*n*-Pentan) zerfallen, musste die Präparation der Verbindung bei -5°C erfolgen.

Die Verbindung **20** liegt in Form tetramerer Einheiten vor. Damit liegt das gleiche Strukturmotiv wie bei Verbindung **10** (Kapitel B.2.3.3.5) und anderen Kupferalkylen³¹ vor. Das zentrale Molekülgerüst wird durch einen fast ebenen Cu_4 -Ring gebildet, die Abstände der einzelnen Kupferatome von der Ebene betragen nur $\pm 0,28$ pm. Da jedoch hier kein zentrales vierzähliges Symmetrieelement wie bei Verbindung **10** vorliegt, findet man keinen quadratischen Grundkörper. Die Cu-Cu-Cu-Bindungswinkel an Cu1 und dem gegenüberliegenden Cu3 betragen $96,02(5)^{\circ}$ und $95,26(5)^{\circ}$, an den beiden anderen gegenüberliegenden Kupferatomen Cu2 und Cu4 betragen die entsprechenden Winkel $84,33(4)$ bzw. $84,39(4)^{\circ}$.



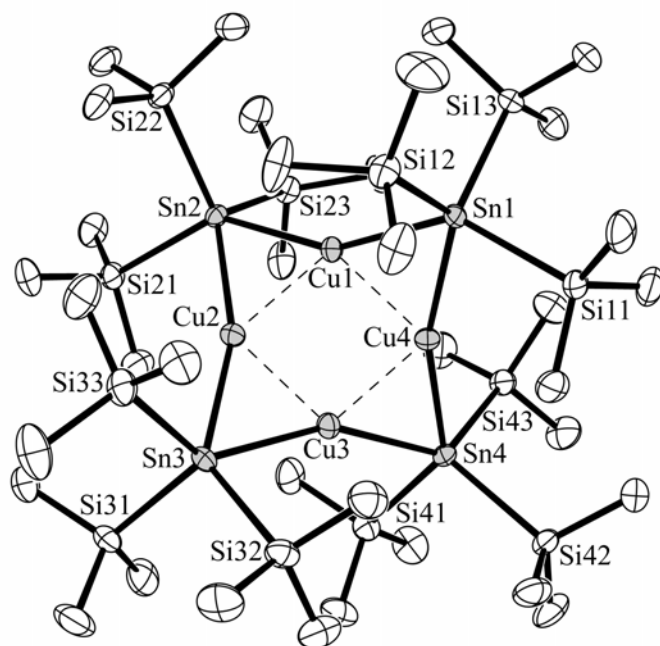
Ausgewählte Strukturparameter
[pm, $^{\circ}$]:

| | |
|-------------|------------|
| Cu1-Cu2 | 241,44(13) |
| Cu2-Cu3 | 243,66(14) |
| Cu3-Cu4 | 242,73(13) |
| Cu4-Cu1 | 242,06(13) |
| Cu1-Sn1 | 261,54(10) |
| Cu1-Sn2 | 261,42(10) |
| Cu2-Sn2 | 260,82(11) |
| Cu2-Sn3 | 259,67(11) |
| Cu3-Sn3 | 261,83(11) |
| Cu3-Sn4 | 262,88(10) |
| Cu4-Sn4 | 259,07(10) |
| Cu4-Sn1 | 259,35(10) |
| Cu2-Cu1-Cu4 | $96,02(5)$ |
| Cu1-Cu2-Cu3 | $84,33(4)$ |
| Cu2-Cu3-Cu4 | $95,26(5)$ |
| Cu3-Cu4-Cu1 | $84,39(4)$ |

Abbildung 42. Darstellung des gewellten Cu_4Sn_4 -Rings.

Die Cu-Cu-Bindungsabstände bewegen sich in einem Bereich von 241,4 bis 243,1 pm. Jede Seite des Cu_4 -Rings wird vom Zinnatom einer Tris(trimethylsilyl)stannanidgruppe überkappt. Gegenüberliegende Zinnatome liegen jeweils etwa 128,5 pm über bzw. unter der Ebene dieses Rings.

Dadurch ergibt sich eine näherungsweise lineare Koordination der Kupferatome durch die zentralen Zinnatome der Tris(trimethylsilyl)stannanidgruppen. Auch hier sind die Sn-Cu-Sn-Bindungswinkel an gegenüberliegenden Kupferatomen fast gleich (Cu1: $152,75(5)^{\circ}$, Cu3: $154,49(5)^{\circ}$ bzw. Cu2: $161,81(5)^{\circ}$, Cu4: $161,65(4)^{\circ}$), die Cu-Sn-Bindungslängen liegen zwischen 259,1 und 262,9 pm.



Ausgewählte Strukturparameter
[pm, °]:

| | |
|----------------------------|--------------|
| Sn-Si | 258,7-260,4 |
| Sn1-Cu1-Sn2 | 152,75(5) |
| Sn2-Cu2-Sn3 | 161,81(5) |
| Sn3-Cu3-Sn4 | 154,49(5) |
| Sn4-Cu4-Sn1 | 161,65(4) |
| Cu1-Sn1-Cu4 | 55,38(3) |
| Cu1-Sn2-Cu2 | 55,07(3) |
| Cu2-Sn3-Cu3 | 55,17(3) |
| Cu3-Sn4-Cu4 | 55,42(3) |
| Si-Sn-Si | 99,06-107,83 |
| $\tau(\text{Sn1-Cu1/Cu4})$ | 25,5/32,6 |
| $\tau(\text{Sn2-Cu1/Cu2})$ | 26,0/32,2 |
| $\tau(\text{Sn3-Cu2/Cu3})$ | 29,9/29,2 |
| $\tau(\text{Sn4-Cu3/Cu4})$ | 29,6/30,1 |

Abbildung 43. Molekülstruktur der Verbindung 20.

Die freien Elektronenpaare der Tris(trimethylsilyl)stannanidgruppen (siehe Kapitel B.2.2.4, S. 42) zeigen recht genau in die Mitte zwischen die koordinierten Kupferatome. Da die Summen der beteiligten Winkel τ (58-60°) größer sind als die entsprechenden Cu-Sn-Cu-Winkel (etwa 55°), scheinen die freien Elektronenpaare sich nicht genau in der Cu-Sn-Cu-Ebene zu befinden.

Tabelle 43. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung 20.

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---------------|
| Summenformel | $\text{C}_{43,5}\text{H}_{126}\text{Si}_{12}\text{Cu}_4\text{Sn}_4$ | Z | 8 |
| Molmasse [g/mol] | 1715,44 | Daten/Parameter | 20518/596 |
| Temperatur [K] | 203 | Goof | 0,957 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | R1 | 0,0598/0,0815 |
| Raumgruppe | Iba2 | wR2 | 0,1455/0,1586 |
| Metrik [Å, °] | | | |
| a | 24,5838(14) | α | 90 |
| b | 27,5900(10) | β | 90 |
| c | 24,0746(8) | γ | 90 |

Die Sn-Si-Bindungen sind mit 258,7 bis 260,4 pm im erwarteten Bereich, die Si-Sn-Si-Bindungswinkel zeigen keine Auffälligkeiten.

Im Raum zwischen den Molekülen befinden noch *n*-Pentan-Moleküle, von denen eines eine Fehlordnung aufweist und auf einem Symmetriezentrum liegt.

B.2.7.4 Stannanide des Kupfers - Zusammenfassung

Bei den hier untersuchten Stannaniden des Kupfers finden sich viele Parallelen zu den entsprechenden Silaniden. Jedoch zeigte sich, dass die Zinnverbindungen wesentlich labiler sind und viele Synthesen (z.B. Cyano-stannyl-cuprate, *tert*-Butoxy-stannyl-cuprate) nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten. Vermutlich laufen hier sowohl Redoxreaktionen als auch Umlagerungen ab, genauere Untersuchungen könnten durchaus noch interessante Ergebnisse zutage fördern.

Die Pentakis(trimethylsilyl)stannanidgruppe kann als Derivat des Hexakis(trimethylsilyl)-distannans⁵⁵ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn-Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ betrachtet werden. Dementsprechend findet man bei Verbindung **19** und **19a** ähnliche Strukturparameter wie in der Stammverbindung.

Tabelle 44. Vergleich von Strukturparametern der Verbindung **19** und **19a** mit $\text{Sn}_2(\text{SiMe}_3)_6$.

| Verbindung | $\text{Sn}_2(\text{SiMe}_3)_6$ | 19 | 19a |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| Sn1-Sn2 | 279,3 | 280,7/281,2 | 279,1/279,7 |
| Sn1-Si1n | 258,3 | 256,9-259,2 | 257,0-258,5 |
| Sn2-Si2n | - | 256,0-258,1 | 255,5-258,2 |
| Cu/Me ₃ Si-Sn1-Sn2 | 112,1 | 110,5/113,1 | 101,8/102,4 |

Der neutrale Stannylkupferkomplex **20** ist wie das Kupfersilanid **10** tetramer aufgebaut, während man beim Kupferhypersilanid Trimere findet. Hier zeigt sich, dass die Tris(trimethylsilyl)stannylgruppe ähnlich wie die Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe als Ligand weniger Raum beansprucht als die Hypersilylgruppe, was auf die größere Element-Kupfer-Bindungslänge zurückgeführt werden kann (Si-Cu 236/240 pm, Sn-Cu 261 pm). Dies ermöglicht Cu-Sn-Cu-Bindungswinkel von $103 \pm 4^\circ$, die Cu-Si-Cu-Bindungswinkel sind dagegen im Trimer mit ca. 60° viel kleiner.

C Experimenteller Teil

C.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet⁵⁶ und unter Argon destilliert.

Alle neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und gegebenenfalls mittels Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Einige Verbindungen wurden zudem Schwingungsspektroskopisch untersucht.

Spektroskopische Untersuchungen:

Die Messung der NMR-Spektren wurden mit der Fourier-Transformations-Methode an den folgenden Spektrometern der Firma Bruker mit den angegebenen Frequenzen aufgenommen: AC 250 (¹H 250,13 MHz, ¹³C 62,91 MHz), AC 200 (²⁹Si 39,76 MHz), DRX 400 (¹H 400,13 MHz, ¹³C 100,61 MHz, ²⁹Si 79,50 MHz, ¹¹⁹Sn 149,21 MHz).

Ein positives Vorzeichen bei den angegeben chemischen Verschiebungen steht für eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale. Die Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beziehen sich auf die Signale des deuterierten Lösungsmittels (Benzol: ¹H 7,15 ppm, ¹³C 128,02 ppm; Toluol: ¹H ($\delta(\text{CH}_3)$) 2,03 ppm, ¹³C ($\delta(\text{CH}_3)$) 20,4 ppm; THF: ¹H 1,72 ppm, ¹³C 25,2 ppm, alle Werte bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta=0.00$ ppm).

Bei anderen gemessenen Kernen wurden die üblichen Referenzverbindungen als externe Standardsubstanzen eingesetzt.

Zur Beschreibung der Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Duplett, m = Multipllett, br = breite Signale.

Zur Messung von IR-Spektren wurden Nujolverreibungen der Substanzen zwischen CsI-Platten verwendet, es wurde ein FT-IR-Spektrometer 1760 X von Perkin Elmer verwendet. Zur Messung der UV-Vis-Spektren wurde ein UV-Vis-Spectrophotometer V-530 der Firma Jasco verwendet.

Kristallstrukturanalysen:

Die Messungen erfolgten an verschiedenen Diffraktometern für Tieftemperaturmessungen mit Mo-K α -Strahlung:

Vierkreisdiffraktometer:

P3 (aufgerüstetes P2₁-Diffraktometer der Firma Syntex, Cupertino, USA)

P4 (Siemens, Madison, USA)

Flächendetektor:

SMART CCD-Diffraktometer (Bruker AXS) mit κ -Geometrie

Nach Durchführung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur erfolgte die Lösung der Molekülstrukturen mit direkten Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Analyse. Dies und die Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F² erfolgte mit dem Programmpaket SHELXTL⁵⁷ verwendet.

Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS durchgeführt.

Die angegebenen Gütefaktoren werden wie folgt berechnet:

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_C|}{\sum |F_0|} \quad \text{und} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum (w \cdot (F_0)^2)^2}}$$

$$\text{Goof} = \left\{ \sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2] / (N_o - N_p) \right\}^{1/2}$$

N_o ist hierbei die Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe, N_p die Anzahl der verfeinerten Parameter.

Bei allen Schweren Atomen erfolgte die Verfeinerung der Auslenkungsparameter anisotrop, bei den Wasserstoffatomen isotrop. Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-2\pi(U_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*))$. Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Zur Präparation von Kristallen besonders empfindlicher Substanzen für die Tieftemperaturmessungen wurde die Tieftemperatur X-Temp 2 verwendet. Dabei wurde Nujol bei Temperaturen zwischen -5 und -15°C verwendet.⁵⁸

C.2 Synthesen, spektroskopische und kristallographische Daten

C.2.1 Benzyltris(trimethyl)silan (1)

Tetrakis(trimethylsilyl)silan (15,24g, 47,5mmol, 0,95 eq.) und Kalim-*tert*-Butanolat (5,61g, 50 mmol, 1 eq.) werden in 50 ml THP bei Zimmertemperatur gelöst und einen Tag gerührt. Dann wird Benzylchlorid (6,05 ml, 52,5 mmol, 1,05 eq.) in 10 ml THP bei 0°C über drei Stunden unter Rühren zugegeben. Es wird bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man farblose Kristalle von Benzyltris(trimethyl)silan. Ausbeute: 13,14g (38,8 mmol, 81,7%), $M = 338,79\text{g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,16$ ppm (27 H), 2.32 ppm (2 H), 6,92-7,12 (5 H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1,2$ ppm ($^1J_{\text{C-Si}} = 44,5$ Hz), 16,8 ppm, 124,6 ppm, 128,5 ppm, 128,7, 143,3ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -12,7$ ppm ($^1J_{\text{Si-C}} = 44,3$ Hz, $^1J_{\text{Si-Si}} = 59,7$ Hz), -76,3 ppm ($^1J_{\text{Si-Si}} = 59,7$ Hz)

Kristallstrukturanalyse

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Metrik in **Tabelle 1**, S. 9, $V = 1107 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 372$, $\rho_{\text{ber}} = 1,016 \text{ g/cm}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $\mu = 0,26 \text{ mm}^{-1}$, $1,45^\circ < 2\theta < 29,90^\circ$, $-12 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-2 \leq l \leq 19$, Kristallgröße: $1 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,078$, 5586 gemessene Reflexe, davon 5387 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3765 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,730/-0,488 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 45. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **1**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|----------|----------|---------|-----------------|
| Si1 | 2439(1) | 1035(1) | 2529(1) | 23(1) |
| Si11 | 4049(1) | 1914(1) | 1429(1) | 34(1) |
| Si12 | -240(1) | 3042(1) | 2395(1) | 32(1) |
| Si13 | 2421(1) | -1269(1) | 2290(1) | 30(1) |
| C111 | 3414(6) | 1981(5) | 196(3) | 56(1) |
| C112 | 6267(4) | 502(5) | 1750(3) | 53(1) |
| C113 | 3840(6) | 3959(5) | 1371(3) | 53(1) |
| C121 | -1517(5) | 2427(5) | 3316(3) | 52(1) |
| C122 | -1258(5) | 3491(5) | 1183(3) | 56(1) |
| C123 | -235(5) | 4908(4) | 2540(3) | 49(1) |
| C131 | 1487(6) | -1006(5) | 1094(3) | 58(1) |
| C132 | 1217(5) | -1986(5) | 3215(3) | 54(1) |
| C133 | 4596(4) | -2831(4) | 2461(3) | 41(1) |
| C10 | 3457(4) | 300(3) | 3811(2) | 32(1) |
| C11 | 3276(4) | 1576(3) | 4276(2) | 29(1) |
| C12 | 4219(4) | 2418(4) | 4051(2) | 34(1) |
| C13 | 4018(5) | 3620(4) | 4464(2) | 41(1) |
| C14 | 2844(5) | 3996(4) | 5104(3) | 44(1) |
| C15 | 1926(5) | 3144(4) | 5349(3) | 44(1) |
| C16 | 2123(4) | 1960(4) | 4930(2) | 36(1) |

C.2.2 Benzylbis(trimethylsilyl)silanide der Alkalimetalle

C.2.2.1 Lithium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-3THP (2)

Benzyltris(trimethyl)silan (1,37g, 4,04 mmol) wird in 20 ml THP gelöst und die Lösung auf -25°C abgekühlt. Dann werden 16 ml einer 0,5 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether (8 mmol, 0,18g, 2 eq.) zugegeben. Nach einer Stunde lässt man auf Zimmertemperatur erwärmen und man lässt noch drei weitere Tage rühren, wobei sich die Lösung gelb färbt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt in 40 ml *n*-Pentan auf. Das dabei ausfallende überschüssige Methyllithium wird abfiltriert. Die gelbe Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt und man lässt bei -20°C kristallisieren. Man erhält das Produkt in Form von gelben rautenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 1,02g (1,92 mmol, 47,5%), $M = 530,94\text{g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,54\text{ ppm}$ (18 H), $1,20\text{ ppm}$ (18H, THP), $2,72\text{ ppm}$ (2 H), $3,33\text{ ppm}$ (12H, THP), $6,93\text{ ppm}$ (1H), $7,15\text{ ppm}$ (2H), $7,37\text{ ppm}$ (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 4,2\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{C-Si}} = 37,5\text{ Hz}$), $20,0\text{ ppm}$, $23,03\text{ ppm}$ (THP), $26,32\text{ ppm}$ (THP), $69,06\text{ ppm}$ (THP), $122,0\text{ ppm}$, $128,0\text{ ppm}$, $128,4\text{ ppm}$, $153,8\text{ ppm}$

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -8,2\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{Si-C}} = 37,5\text{ Hz}$), $-87,1\text{ ppm}$

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 6**, S. 16, $V = 3319,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1168$, $\rho_{\text{ber}} = 1,040 \text{ g/cm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, $\mu = 0,146 \text{ mm}^{-1}$, $2,69^\circ < 2\theta < 73,75^\circ$, $-21 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 22$, Kristallgröße: $0,84 \times 0,64 \times 0,64 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0829$, 7082 gemessene Reflexe, davon 6849 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 5707 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,593/-0,807 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 46. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **2**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|---------|---------|---------|-----------------|
| Li1 | 2635(3) | 5976(4) | 5232(3) | 39(1) |
| Si1 | 2321(1) | 4450(1) | 4035(1) | 33(1) |
| Si11 | 2149(1) | 5106(1) | 2743(1) | 36(1) |
| C111 | 1766(2) | 4059(3) | 1891(2) | 55(1) |
| C112 | 1432(2) | 6375(3) | 2477(2) | 58(1) |
| C113 | 3161(2) | 5610(3) | 2691(2) | 51(1) |
| Si12 | 1149(1) | 3299(1) | 3786(1) | 38(1) |
| C121 | 1020(2) | 2791(3) | 4743(2) | 56(1) |
| C122 | 185(2) | 4116(3) | 3242(2) | 57(1) |
| C123 | 1112(2) | 1940(3) | 3196(2) | 52(1) |
| C1 | 3187(2) | 3307(2) | 4139(2) | 42(1) |
| C2 | 3548(2) | 2806(2) | 4953(2) | 40(1) |
| C3 | 4173(2) | 3370(3) | 5547(2) | 50(1) |
| C4 | 4517(2) | 2898(4) | 6307(2) | 63(1) |
| C5 | 4228(2) | 1868(3) | 6490(2) | 64(1) |
| C6 | 3602(2) | 1317(3) | 5914(2) | 60(1) |
| C7 | 3267(2) | 1777(3) | 5161(2) | 48(1) |
| O1 | 2675(2) | 5435(2) | 6293(1) | 55(1) |
| C11 | 2452(4) | 6176(4) | 6822(2) | 107(2) |
| C12 | 3002(3) | 6015(3) | 7677(2) | 82(1) |
| C13 | 2972(3) | 4776(3) | 7919(2) | 61(1) |
| C14 | 3179(3) | 4019(3) | 7325(2) | 71(1) |
| C15 | 2622(2) | 4259(3) | 6492(2) | 54(1) |
| O2 | 3650(1) | 6839(2) | 5445(1) | 49(1) |
| C21 | 3826(3) | 7289(4) | 4778(2) | 75(1) |
| C22 | 4109(3) | 8512(4) | 4906(2) | 73(1) |
| C23 | 4824(2) | 8657(3) | 5675(2) | 56(1) |
| C24 | 4626(2) | 8108(4) | 6354(2) | 67(1) |
| C25 | 4346(2) | 6878(3) | 6156(3) | 73(1) |
| O3 | 1834(1) | 7249(2) | 5004(1) | 45(1) |
| C31 | 987(2) | 6943(3) | 4770(2) | 55(1) |
| C32 | 475(2) | 7688(3) | 4089(2) | 59(1) |
| C33 | 598(2) | 8958(3) | 4312(2) | 60(1) |
| C34 | 1504(2) | 9243(3) | 4606(2) | 59(1) |
| C35 | 1956(2) | 8420(2) | 5267(2) | 48(1) |

C.2.2.2 Natrium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid (3)

Benzyltris(trimethyl)silan (5,32g, 15,7 mmol) wird zusammen mit Natrium-*tert*-butanolat in 30 ml Tetrahydropyran gelöst und vier Tage lang unter Rückfluss auf 90°C erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig. Dabei erhält man ein orangefarbenes Öl, welches man in 10 ml *n*-Pentan löst. Durch Kristallisation bei 5°C erhält man das pyrophore Produkt in Form gelber nadelförmiger Kristalle. Aus der abgetrennten Lösung lässt sich durch Kristallisation bei -60°C eine weitere Kristallfraktion erhalten. Ausbeute: 3,12g (10,74 mmol, 68,4%), M = 288,59 g/mol.

¹H-NMR: δ = 0,31 ppm (18 H), 2,33 ppm (2 H), 3,33 ppm, 6,68 ppm (1H), 6,90 ppm (2H), 6,92 ppm (2H)

¹³C-NMR: δ = 3,7 ppm (¹J_{C-Si} = 40,6 Hz), 19,3 ppm, 122,8 ppm, 127,1 ppm, 129,4 ppm, 156,0 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -9,6 ppm (¹J_{Si-C} = 42,6 Hz), -82,5 ppm

Kristallstrukturanalyse

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61), Metrik in **Tabelle 7**, S. 17, V = 7310,2 Å³, Z = 16, F(000) = 2496, ρ_{ber} = 1,049 g/cm³, T = 193 K, μ = 0,265 mm⁻¹, 1,81° < 2θ < 28,55°, -20 ≤ h ≤ 20, -28 ≤ k ≤ 28, -29 ≤ l ≤ 30, Kristallgröße: 0,8 x 0,1 x 0,1 mm³, R(int) = 0,2481, 81594 gemessene Reflexe, davon 9215 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3549 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,614/-0,396 eÅ⁻³.

Tabelle 47. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **3**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
|------|---------|---------|---------|-----------------|
| Na1 | 4438(1) | 828(1) | 1963(1) | 45(1) |
| Na2 | 3172(1) | 1755(1) | 2766(1) | 51(1) |
| Si1 | 3351(1) | 434(1) | 3126(1) | 31(1) |
| Si11 | 4564(1) | 45(1) | 3648(1) | 38(1) |
| C111 | 4858(3) | 582(2) | 4276(2) | 72(2) |
| C112 | 5579(3) | -5(2) | 3174(2) | 68(2) |
| C113 | 4419(3) | -766(2) | 3956(2) | 66(1) |
| Si12 | 2248(1) | 443(1) | 3851(1) | 35(1) |
| C121 | 2003(3) | -332(2) | 4220(2) | 62(1) |
| C122 | 2431(3) | 1025(2) | 4460(2) | 62(1) |
| C123 | 1178(2) | 667(2) | 3477(2) | 45(1) |
| Si2 | 3887(1) | 2097(1) | 1506(1) | 32(1) |
| Si21 | 2399(1) | 2138(1) | 1215(1) | 46(1) |
| C211 | 2184(3) | 1586(2) | 577(2) | 63(1) |
| C212 | 1959(3) | 2924(2) | 987(2) | 69(2) |
| C213 | 1647(3) | 1856(2) | 1828(2) | 64(1) |
| Si22 | 4634(1) | 2217(1) | 607(1) | 35(1) |
| C221 | 4212(3) | 2874(2) | 129(2) | 54(1) |
| C222 | 4637(3) | 1487(2) | 143(2) | 50(1) |
| C223 | 5811(3) | 2415(2) | 777(2) | 51(1) |
| C10 | 2940(3) | -276(2) | 2650(2) | 40(1) |
| C11 | 3396(2) | -336(2) | 2059(2) | 35(1) |

| | | | | |
|-----|---------|---------|---------|-------|
| C12 | 3116(3) | 2(2) | 1571(2) | 43(1) |
| C13 | 3551(3) | -20(2) | 1037(2) | 53(1) |
| C14 | 4300(3) | -382(2) | 980(2) | 56(1) |
| C15 | 4599(3) | -721(2) | 1453(2) | 60(1) |
| C16 | 4145(3) | -698(2) | 1991(2) | 46(1) |
| C20 | 4109(3) | 2930(2) | 1853(2) | 44(1) |
| C21 | 3820(3) | 2951(2) | 2488(2) | 41(1) |
| C22 | 2963(3) | 3109(2) | 2641(2) | 51(1) |
| C23 | 2668(4) | 3051(2) | 3222(2) | 61(1) |
| C24 | 3220(4) | 2844(2) | 3656(2) | 67(2) |
| C25 | 4072(4) | 2703(2) | 3524(2) | 67(2) |
| C26 | 4374(3) | 2753(2) | 2942(2) | 51(1) |

C.2.2.3 Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (4a)

Zu Benzyltris(trimethyl)silan (5,74g, 16,9 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1,90g, 16,9 mmol) werden 30 ml THF gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum vollständig eingengt und in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Bei -20°C lassen sich gelbe quaderförmige Kristalle erhalten, die in der Wärme zu einem braunen Öl zerfließen.

Ausbeute: 2,11g (5,6 mmol, 33,0%), M = 376,80g/mol.

¹H-NMR: δ = 0,39 ppm (18 H), 1,39 ppm (4H, THF), 2,55 ppm (2 H), 3,49 ppm (4H, THF), 6,63 ppm (1H), 6,91 ppm (2H), 7,05 ppm (2H)

¹³C-NMR: δ = 4,2 ppm (¹J_{C-Si} = 38,1 Hz), 20,4 ppm, 25,5 ppm (THF), 67,9 ppm (THF), 122,1 ppm, 127,7 ppm, 129,0 ppm, 150,1 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -8,6 ppm (¹J_{Si-C} = 38,2 Hz), -95,4 ppm

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 8**, S. 19, V = 4722,1 Å³, Z = 8, F(000) = 1632, ρ_{ber} = 1,060 g/cm³, T = 193 K, μ = 0,378 mm⁻¹, 1,34° < 2θ < 27,51°, -1 ≤ h ≤ 21, -1 ≤ k ≤ 23, -22 ≤ l ≤ 21, Kristallgröße: 0,3 x 0,4 x 0,5 mm³, R(int) = 0,0316, 12714 gemessene Reflexe, davon 10842 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 6548 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,431/-0,313 eÅ⁻³.

Tabelle 48. Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² · 10⁻¹) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **4a**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} | k |
|------|---------|---------|---------|-----------------|---|
| K1 | 2318(1) | 6117(1) | 5535(1) | 43(1) | |
| K2 | 2452(1) | 3748(1) | 5316(1) | 39(1) | |
| Si1 | 3908(1) | 4920(1) | 6943(1) | 32(1) | |
| Si11 | 4642(1) | 5879(1) | 7880(1) | 53(1) | |
| C111 | 5622(4) | 5598(3) | 8869(4) | 117(3) | |
| C112 | 5091(4) | 6552(3) | 7329(4) | 104(2) | |
| C113 | 3858(3) | 6423(3) | 8220(3) | 77(2) | |
| Si12 | 3814(1) | 4039(1) | 7906(1) | 44(1) | |
| C121 | 3282(3) | 4462(3) | 8588(3) | 71(1) | |
| C122 | 4887(3) | 3585(3) | 8629(3) | 71(1) | |
| C123 | 3058(3) | 3232(2) | 7342(2) | 55(1) | |

| | | | | | |
|------|----------|----------|----------|---------|-------|
| Si2 | 1085(1) | 4935(1) | 3763(1) | 34(1) | |
| Si21 | -244(1) | 5578(1) | 3494(1) | 40(1) | |
| C211 | -103(3) | 6384(2) | 4248(3) | 67(1) | |
| C212 | -769(3) | 6014(2) | 2421(2) | 55(1) | |
| C213 | -1091(3) | 4946(2) | 3620(3) | 60(1) | |
| Si22 | 533(1) | 3893(1) | 2878(1) | 46(1) | |
| C221 | -235(3) | 4070(3) | 1750(3) | 80(2) | |
| C222 | 1487(3) | 3365(2) | 2821(3) | 65(1) | |
| C223 | -32(3) | 3193(2) | 3309(3) | 72(1) | |
| C10 | 4914(2) | 4538(2) | 6713(2) | 41(1) | |
| C11 | 4592(2) | 4033(2) | 5965(2) | 33(1) | |
| C12 | 4248(2) | 4326(2) | 5156(2) | 38(1) | |
| C13 | 3901(2) | 3870(2) | 4452(2) | 48(1) | |
| C14 | 3892(2) | 3112(2) | 4540(3) | 54(1) | |
| C15 | 4233(3) | 2804(2) | 5338(3) | 53(1) | |
| C16 | 4576(2) | 3256(2) | 6041(2) | 42(1) | |
| C20 | 1555(2) | 5513(2) | 3063(2) | 45(1) | |
| C21 | 2115(2) | 6156(2) | 3540(2) | 41(1) | |
| C22 | 1750(3) | 6856(2) | 3566(2) | 52(1) | |
| C23 | 2259(3) | 7434(2) | 4049(3) | 65(1) | |
| C24 | 3146(3) | 7334(2) | 4528(3) | 60(1) | |
| C25 | 3523(2) | 6650(3) | 4499(3) | 57(1) | |
| C26 | 3012(2) | 6071(2) | 4007(2) | 45(1) | |
| O1 | 2131(2) | 7520(2) | 6103(2) | 72(1) | |
| C1 | 2739(11) | 7985(9) | 6746(9) | 87(5) | 0,600 |
| C2 | 2644(10) | 8759(10) | 6363(14) | 88(4) | 0,600 |
| C3 | 1695(9) | 8776(7) | 5857(11) | 68(4) | 0,600 |
| C4 | 1390(8) | 7999(7) | 5928(13) | 83(4) | 0,600 |
| C1A | 2857(14) | 8013(12) | 6520(20) | 89(7) | 0,400 |
| C2A | 2406(18) | 8762(17) | 6410(20) | 97(7) | 0,400 |
| C3A | 1447(19) | 8697(16) | 5910(20) | 99(8) | 0,400 |
| C4A | 1339(13) | 7913(13) | 5596(14) | 72(5) | 0,400 |
| O2 | 1905(2) | 2279(1) | 5251(2) | 57(1) | |
| C5 | 1490(12) | 1901(7) | 5723(12) | 81(5) | 0,540 |
| C6 | 1808(11) | 1101(5) | 5779(7) | 67(3) | 0,540 |
| C7 | 1803(12) | 986(7) | 4925(6) | 58(3) | 0,540 |
| C8 | 1762(16) | 1758(7) | 4590(10) | 124(8) | 0,540 |
| C5A | 1820(30) | 1883(16) | 5926(14) | 82(8) | 0,288 |
| C6A | 1330(30) | 1165(18) | 5627(18) | 105(8) | 0,288 |
| C7A | 1090(30) | 1149(18) | 4705(17) | 117(8) | 0,288 |
| C8A | 2012(13) | 1752(6) | 4681(8) | 22(3) | 0,288 |
| C7B | 1000(20) | 1129(16) | 5100(20) | 81(6) | 0,226 |
| C6B | 1850(30) | 920(20) | 5220(30) | 81(8) | 0,226 |
| C5B | 2280(20) | 1649(14) | 5030(30) | 91(8) | 0,226 |
| C8B | 995(13) | 2037(18) | 5010(30) | 133(10) | 0,226 |

C.2.2.4 Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (4b)

Zu Benzyltris(trimethyl)silan (6,64g, 19,6mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (2.20g, 19.6mmol) werden 50 ml THP gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum vollständig eingengt und in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Bei -30°C lassen sich gelbe quaderförmige Kristalle, die in der Wärme zu einem braunen Öl zerfließen, erhalten.

Ausbeute: 2,84g (7,27 mmol, 37,1%), M = 390,83g/mol.

¹H-NMR: δ = 0,38 ppm (18 H), 1,28 ppm (6H, THP), 2,53 ppm (2 H), 3,43 ppm (4H, THP), 6,62 ppm (1H), 6,90 ppm (2H), 7,03 ppm (2H)

^{13}C -NMR: $\delta = 4,2$ ppm, 20,4 ppm, 23,6 ppm (THP), 26,8 ppm (THP), 68,6 ppm (THP), 122,1 ppm, 127,7 ppm, 129,0 ppm, 156,1 ppm

^{29}Si -NMR: $\delta = -8,8$ ppm, -94,9 ppm

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 9**, S. 21, $V = 2442,0 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 848$, $\rho_{\text{ber}} = 1,063 \text{ g/cm}^3$, $T = 186 \text{ K}$, $\mu = 0,367 \text{ mm}^{-1}$, $2,55^\circ < 2\theta < 28,27^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-24 \leq k \leq 24$, $-10 \leq l \leq 20$, Kristallgröße: $0,7 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0587$, 22317 gemessene Reflexe, davon 6010 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 4670 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,425/-0,200 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 49. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **4b**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|----------|----------|----------|-----------------|
| K1 | 315(1) | 1130(1) | 9861(1) | 46(1) |
| Si1 | 804(1) | 27(1) | 11725(1) | 33(1) |
| Si11 | 1053(1) | -876(1) | 12780(1) | 39(1) |
| C111 | -489(4) | -1584(2) | 12617(2) | 59(1) |
| C112 | 3001(4) | -1331(2) | 12622(2) | 65(1) |
| C113 | 995(4) | -617(1) | 13975(2) | 51(1) |
| Si12 | -1132(1) | 740(1) | 12357(1) | 41(1) |
| C121 | -1972(4) | 1424(2) | 11571(3) | 75(1) |
| C122 | -2861(3) | 182(2) | 12682(3) | 64(1) |
| C123 | -499(4) | 1268(2) | 13351(2) | 64(1) |
| C10 | 2766(2) | 551(1) | 11954(2) | 41(1) |
| C11 | 3215(2) | 1015(1) | 11205(2) | 39(1) |
| C12 | 3014(3) | 1752(1) | 11219(2) | 51(1) |
| C13 | 3380(3) | 2168(1) | 10496(2) | 64(1) |
| C14 | 3932(3) | 1869(2) | 9750(2) | 67(1) |
| C15 | 4148(3) | 1134(2) | 9712(2) | 66(1) |
| C16 | 3778(3) | 720(1) | 10431(2) | 52(1) |
| O2 | -587(2) | 2473(1) | 9487(1) | 55(1) |
| C21 | 286(4) | 3047(1) | 9132(2) | 62(1) |
| C22 | 288(5) | 3683(2) | 9715(3) | 79(1) |
| C23 | -1416(6) | 3907(2) | 9880(3) | 94(1) |
| C24 | -2339(6) | 3260(3) | 10190(3) | 98(1) |
| C25 | -2171(3) | 2660(2) | 9590(3) | 78(1) |

C.2.2.5 Rubidium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (5) und Cesium-benzylbis(trimethylsilyl)silanid-THP (6)

Die Darstellung der beiden Benzylbis(trimethylsilyl)silanide erfolgt analog zur Synthese des Kalium-benzylbis(trimethylsilyl)silanids (**4**). Die erzielten Ausbeuten an **5** und **6** liegen bei 47,6 bzw. 67,4 %. Unter 0°C liegen beide Substanzen in Form großer gelber Quader vor, die jedoch bei Zimmertemperatur zu einem braunen Öl schmelzen, da der Schmelzpunkt deutlich unter 20°C liegt.

5: Ausbeute: 47,6 %, $M = 437,20 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,40$ ppm (18 H), 1,30 ppm (6H, THP), 2,58 ppm (2 H), 3,45 ppm (4H, THP), 6,63 ppm (1H), 6,92 ppm (2H), 7,08 ppm (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 4,4$ ppm ($^1J_{\text{C-Si}} = 37,2$ Hz), 20,8 ppm, 23,7 ppm (THP), 26,7 ppm (THP), 68,6 ppm (THP), 121,9 ppm, 129,0 ppm, 155,9 ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -8,5$ ppm ($^1J_{\text{Si-C}} = 38,2$ Hz), -95,2 ppm

6: Ausbeute: 67,4 %, M = 484,64 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,44$ ppm (18 H), 1,32 ppm (6H, THP), 2,66 ppm (2 H), 3,48 ppm (4H, THP), 6,63 ppm (1H), 6,94 ppm (2H), 7,14 ppm (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 4,6$ ppm ($^1J_{\text{C-Si}} = 37,1$ Hz), 21,2 ppm, 23,8 ppm (THP), 26,9 ppm (THP), 68,5 ppm (THP), 121,9 ppm, 129,0 ppm, 155,9 ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -7,8$ ppm ($^1J_{\text{Si-C}} = 37,5$ Hz), -93,2 ppm

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 10**, S. 22, $V = 3013,7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1112$, $\rho_{\text{ber}} = 1,153 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,777 \text{ mm}^{-1}$, $1,79^\circ < 2\theta < 28,70^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 22$, $-21 \leq l \leq 21$, Kristallgröße: $0,74 \times 0,60 \times 0,45 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,3069$, 43286 gemessene Reflexe, davon 7489 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 4164 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+1,029/-0,850 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 50. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **5**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|----------|-----------|-----------------|-------|
| Rb1 | 869(1) | 520(1) | -3687(1) | 48(1) | |
| Si1 | -1576(1) | 1358(1) | -5472(1) | 43(1) | |
| Si11 | -3340(1) | 1430(1) | -6708(1) | 53(1) | |
| C111 | -4621(6) | 822(6) | -6577(5) | 116(3) | |
| C112 | -3995(5) | 2430(3) | -7094(3) | 80(1) | |
| C113 | -3023(5) | 1005(3) | -7690(3) | 77(1) | |
| Si12 | -2127(1) | 2237(1) | -4550(1) | 49(1) | |
| C121 | -3682(4) | 2029(3) | -4477(4) | 71(1) | |
| C122 | -2146(5) | 3315(2) | -4862(3) | 66(1) | |
| C123 | -1046(4) | 2192(3) | -3387(3) | 60(1) | |
| C10 | -447(3) | 2034(2) | -5849(2) | 51(1) | |
| C11 | 2771(4) | 1240(3) | -4822(3) | 63(1) | |
| C12 | 1592(3) | 1364(3) | -5399(3) | 54(1) | |
| C13 | 832(3) | 1940(2) | -5249(2) | 48(1) | |
| C14 | 1309(4) | 2381(2) | -4489(3) | 55(1) | |
| C15 | 2474(4) | 2259(3) | -3908(3) | 62(1) | |
| C16 | 3221(4) | 1686(3) | -4074(3) | 65(1) | |
| O2 | 2292(12) | 1108(11) | -2018(9) | 74(3) | 0,753 |
| C21 | 1757(17) | 1352(10) | -1388(11) | 80(5) | 0,753 |
| C22 | 2330(19) | 923(11) | -525(12) | 84(4) | 0,753 |
| C23 | 3638(19) | 1156(14) | -150(15) | 89(5) | 0,753 |
| C24 | 4225(19) | 973(16) | -823(15) | 89(5) | 0,753 |
| C25 | 3547(15) | 1371(15) | -1705(11) | 87(4) | 0,753 |

| | | | | | |
|------|-----------|----------|-----------|-------|-------|
| O2A | 2360(30) | 1140(20) | -1960(20) | 47(7) | 0,247 |
| C21A | 1590(30) | 1353(14) | -1460(20) | 32(6) | 0,247 |
| C22A | 2120(30) | 988(16) | -550(20) | 28(6) | 0,247 |
| C23A | 3540(30) | 1060(30) | -100(30) | 44(7) | 0,247 |
| C24A | 4200(40) | 820(30) | -710(30) | 54(7) | 0,247 |
| C25A | 3650(30) | 1230(30) | -1510(30) | 61(7) | 0,247 |
| O3 | -762(12) | -14(10) | -2761(8) | 47(2) | 0,692 |
| C31 | -384(17) | -502(11) | -1997(9) | 51(3) | 0,692 |
| C32 | -810(20) | -167(15) | -1271(14) | 64(4) | 0,692 |
| C33 | -2115(15) | -72(11) | -1561(9) | 64(4) | 0,692 |
| C34 | -2472(17) | 464(10) | -2380(11) | 69(4) | 0,692 |
| C35 | -2079(12) | 53(13) | -3097(8) | 48(3) | 0,692 |
| O3A | -810(40) | -120(30) | -2710(30) | 74(8) | 0,308 |
| C31A | -590(40) | -710(30) | -2040(30) | 68(7) | 0,308 |
| C32A | -820(60) | -340(40) | -1290(40) | 65(8) | 0,308 |
| C33A | -2260(30) | -20(20) | -1630(30) | 66(6) | 0,308 |
| C34A | -2570(30) | 427(15) | -2400(30) | 65(7) | 0,308 |
| C35A | -2070(40) | 140(40) | -3020(30) | 79(9) | 0,308 |

C.2.3 Benzylbis(trimethylsilyl)silanide des Kupfers

C.2.3.1 Kalium-*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat (7)

Zu Benzyltris(trimethyl)silan (3,20g, 9,45 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1,06g, 9,45 mmol) werden 20 ml THF gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und in 20 ml Toluol aufgenommen. Diese Lösung wird langsam unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung von Kupfer-*tert*-butanolat (1,23 g, 9,0 mmol, 0,95 eq.) in 40 ml Toluol zugetropft und eine Stunde bei 0°C weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und mit 30 ml *n*-Pentan bei -60°C gewaschen. Dabei wird das Produkt als feinkristallines graues Pulver erhalten.

Ausbeute: 2,14g (4,85 mmol, 53,9 %), M = 441,36 g/mol.

¹H-NMR: δ = 0,46 ppm (18 H), 1,10 ppm (9H), 2,46 ppm (2 H), 6,71 ppm (1H), 6,99 ppm (2H), 7,25 ppm (2H)

¹³C-NMR: δ = 2,9 ppm, 18,8 ppm, 37,1 ppm, 69,3 ppm, 122,4 ppm, 128,3 ppm, 129,1 ppm, 153,3 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -11,0 ppm, -63,6 ppm

Kristallstrukturanalyse

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Metrik in **Tabelle 18**, S. 33, V = 1246,2 Å³, Z = 2, F(000) = 468, ρ_{ber} = 1,176 g/cm³, T = 173 K, μ = 1,189 mm⁻¹, 1,68° < 2θ < 26,99°, -2 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16, Kristallgröße: 0,7 x 0,4 x 0,1 mm³, R(int) = 0,0619, 5715 gemessene Reflexe, davon 5397 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3591 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,902/-0,566 eÅ⁻³.

Tabelle 51. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **7**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|----------|----------|---------|-----------------|
| K1 | 1178(1) | 6534(1) | 5926(1) | 43(1) |
| Cu1 | 2114(1) | 3570(1) | 4014(1) | 31(1) |
| Si1 | 3014(2) | 2951(2) | 2382(1) | 31(1) |
| Si11 | 2397(2) | 3841(2) | 940(1) | 42(1) |
| C111 | 3377(10) | 3236(11) | -322(7) | 86(3) |
| C112 | 2818(9) | 5732(8) | 1374(8) | 76(2) |
| C113 | 541(7) | 3371(7) | 510(6) | 54(2) |
| Si12 | 2292(2) | 608(2) | 1837(1) | 35(1) |
| C121 | 2827(7) | -231(7) | 2900(6) | 51(2) |
| C122 | 2867(8) | -310(8) | 474(6) | 59(2) |
| C123 | 369(6) | 313(8) | 1772(6) | 53(2) |
| O1 | 1165(4) | 3942(4) | 5307(3) | 33(1) |
| C1 | 1301(6) | 3211(6) | 6108(5) | 38(1) |
| C1A | 971(11) | 4075(11) | 7215(6) | 88(3) |
| C1B | 335(8) | 1869(9) | 5771(8) | 80(3) |
| C1C | 2747(7) | 2910(7) | 6196(6) | 49(2) |
| C10 | 4990(6) | 3297(7) | 2424(5) | 40(1) |
| C11 | 5636(5) | 2538(6) | 3091(4) | 30(1) |
| C12 | 5592(6) | 2831(7) | 4226(5) | 42(1) |
| C13 | 6082(7) | 2032(8) | 4830(5) | 53(2) |
| C14 | 6670(6) | 922(7) | 4288(6) | 50(2) |
| C15 | 6771(7) | 626(7) | 3163(6) | 52(2) |
| C16 | 6263(6) | 1422(6) | 2574(5) | 40(1) |

C.2.3.2 Kalium-tert-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat-THP (2/3) (7a)

Zu Benzyltris(trimethyl)silan (1,56g, 4,60 mmol) und Kalium-tert-butanolat (0,52g, 4,6 mmol) werden 20 ml THF gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur, gerührt. Dazu tropft man langsam bei 0°C eine Lösung von Kupfer-tert-butanolat (0,61g, 4,5 mmol) in 20 ml THF. Die braunefärbte Lösung wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Die Lösung wird eingeeengt, bei -20°C erfolgt Kristallisation, das Produkt bildet gelbe, plättchenförmige Kristalle.

Ausbeute: 1,48 g (1,35 mmol, 59,3 %), $M = 1099,04 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,46 \text{ ppm}$ (18 H), 1,11 ppm (9H), 1,41 ppm (THF), 2,46 ppm (2 H), 3,56 ppm (THF), 6,71 ppm (1H), 6,99 ppm (2H), 7,26 ppm (2H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3,0 \text{ ppm}$, 18,9 ppm, 25,7 ppm (THF), 37,1 ppm, 67,9 ppm (THF), 69,3 ppm, 122,5 ppm, 128,2 ppm, 129,1 ppm, 152,9 ppm

Kristallstrukturanalyse

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Metrik in **Tabelle 19**, S. 34, $V = 3153,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1176$, $\rho_{\text{ber}} = 1,157 \text{ g/cm}^3$, $T = 173 \text{ K}$, $\mu = 0,956 \text{ mm}^{-1}$, $2,05^\circ < 2\theta < 23,00^\circ$, $-10 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 20$, Kristallgröße: $0,5 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0448$, 8327 gemessene Reflexe, davon 7856 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 6258 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,482/-0,392 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 52. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **7a**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|-----------|-----------|----------|-----------------|-------|
| K1 | 5355(2) | -721(2) | 2357(1) | 63(1) | |
| K2 | 8146(2) | -1216(2) | 2417(1) | 56(1) | |
| Cu1 | 7841(1) | 587(1) | 1818(1) | 44(1) | |
| Cu2 | 5792(1) | -2024(1) | 3347(1) | 48(1) | |
| Si1 | 9078(2) | 2070(2) | 2106(2) | 49(1) | |
| Si11 | 8766(2) | 2485(2) | 1057(2) | 62(1) | |
| C111 | 9046(10) | 1532(8) | 128(6) | 83(3) | |
| C112 | 7291(9) | 2449(9) | 847(8) | 92(4) | |
| C113 | 9704(10) | 3751(8) | 1208(7) | 83(3) | |
| Si12 | 9193(3) | 3474(2) | 3284(2) | 71(1) | |
| C121 | 10561(10) | 4519(8) | 3526(8) | 99(4) | |
| C122 | 9104(14) | 3220(9) | 4174(7) | 121(5) | |
| C123 | 8045(11) | 3990(10) | 3203(10) | 122(5) | |
| C10 | 10584(8) | 2008(7) | 2101(6) | 55(2) | |
| C11 | 10832(7) | 1439(6) | 2523(5) | 47(2) | |
| C12 | 11259(8) | 1871(8) | 3333(6) | 65(3) | |
| C13 | 11429(9) | 1318(10) | 3730(7) | 81(3) | |
| C14 | 11165(9) | 308(9) | 3318(8) | 80(3) | |
| C15 | 10746(8) | -155(8) | 2518(7) | 69(3) | |
| C16 | 10566(8) | 392(7) | 2117(6) | 59(2) | |
| Si2 | 4530(2) | -3457(2) | 3150(2) | 49(1) | |
| Si21 | 4818(3) | -3917(2) | 4173(2) | 75(1) | |
| C211 | 6329(11) | -3799(12) | 4405(9) | 130(6) | |
| C212 | 3982(13) | -5228(11) | 3927(10) | 141(7) | |
| C213 | 4470(20) | -3085(17) | 5093(10) | 257(16) | |
| Si22 | 4440(2) | -4843(2) | 1967(2) | 58(1) | |
| C221 | 5692(9) | -5279(8) | 2053(7) | 81(3) | |
| C222 | 4450(9) | -4553(9) | 1085(6) | 81(3) | |
| C223 | 3135(10) | -5917(8) | 1716(8) | 101(4) | |
| C20 | 3019(8) | -3380(7) | 3134(6) | 63(3) | |
| C21 | 2769(7) | -2860(6) | 2663(5) | 49(2) | |
| C22 | 3070(7) | -1818(6) | 3030(5) | 51(2) | |
| C23 | 2883(8) | -1328(7) | 2581(7) | 65(3) | |
| C24 | 2448(8) | -1840(9) | 1789(7) | 71(3) | |
| C25 | 2154(10) | -2862(9) | 1413(7) | 81(3) | |
| C26 | 2297(8) | -3367(7) | 1866(6) | 66(3) | |
| O1 | 6904(5) | -726(4) | 1499(3) | 48(1) | |
| C1 | 6532(8) | -1294(6) | 653(5) | 59(3) | |
| C1A | 5843(11) | -799(8) | 342(6) | 93(4) | |
| C1B | 7535(10) | -1362(8) | 241(6) | 82(3) | |
| C1C | 5792(12) | -2341(8) | 498(8) | 113(5) | |
| O2 | 6756(5) | -810(4) | 3442(3) | 47(1) | |
| C2 | 7164(9) | 35(6) | 4191(5) | 63(3) | |
| C2A | 7173(13) | -247(9) | 4867(6) | 113(5) | |
| C2B | 6501(15) | 720(11) | 4306(8) | 150(7) | |
| C2C | 8377(12) | 545(11) | 4194(9) | 153(8) | |
| O3A | 4450(60) | 630(40) | 2380(50) | 74(9) | 0,275 |
| C31A | 5290(40) | 1560(40) | 2710(40) | 91(10) | 0,275 |
| C32A | 4840(40) | 2250(30) | 2540(40) | 90(11) | 0,275 |
| C33A | 3670(40) | 1650(40) | 2030(40) | 90(11) | 0,275 |
| C34A | 3430(30) | 860(30) | 2320(30) | 77(8) | 0,275 |
| O3B | 4680(40) | 770(20) | 2300(30) | 77(7) | 0,518 |
| C31B | 5516(18) | 1650(20) | 2440(20) | 85(7) | 0,518 |
| C32B | 4980(20) | 2263(19) | 2224(19) | 85(7) | 0,518 |
| C33B | 3740(20) | 1878(19) | 2270(30) | 95(8) | 0,518 |
| C34B | 3670(20) | 792(16) | 1910(17) | 88(6) | 0,518 |
| O3C | 4500(130) | 680(60) | 2330(40) | 81(11) | 0,207 |
| C31C | 4190(50) | 1360(40) | 2970(30) | 82(9) | 0,207 |

| | | | | | |
|------|-----------|-----------|----------|--------|-------|
| C32C | 4210(60) | 2210(30) | 2800(30) | 83(10) | 0,207 |
| C33C | 4130(60) | 1810(40) | 1900(30) | 85(10) | 0,207 |
| C34C | 4820(50) | 1140(40) | 1810(30) | 96(10) | 0,207 |
| O4A | 8280(50) | -2960(20) | 1300(40) | 75(8) | 0,476 |
| C41A | 7760(30) | -3810(20) | 1444(19) | 85(8) | 0,476 |
| C42A | 7890(30) | -4709(19) | 740(20) | 91(9) | 0,476 |
| C43A | 9050(30) | -4220(20) | 610(20) | 88(9) | 0,476 |
| C44A | 8870(50) | -3260(30) | 660(40) | 75(8) | 0,476 |
| O4B | 8400(50) | -2870(20) | 1230(40) | 76(7) | 0,524 |
| C41B | 7520(20) | -3740(20) | 1171(19) | 76(7) | 0,524 |
| C42B | 8120(30) | -4520(20) | 970(20) | 94(9) | 0,524 |
| C43B | 8760(30) | -4340(30) | 350(20) | 97(9) | 0,524 |
| C44B | 9040(50) | -3220(30) | 630(40) | 90(10) | 0,524 |
| O5A | 8990(50) | -2030(40) | 3280(40) | 56(9) | 0,355 |
| C51A | 8520(40) | -2440(40) | 3790(30) | 65(9) | 0,355 |
| C52A | 9280(40) | -2960(40) | 3980(30) | 83(11) | 0,355 |
| C53A | 9890(40) | -3180(30) | 3260(30) | 76(9) | 0,355 |
| C54A | 9980(40) | -2280(40) | 3120(30) | 61(8) | 0,355 |
| O5B | 9270(30) | -2040(20) | 3176(18) | 54(6) | 0,645 |
| C51B | 8860(30) | -2180(20) | 3836(19) | 77(7) | 0,645 |
| C52B | 9040(20) | -3160(20) | 3743(19) | 80(7) | 0,645 |
| C53B | 10199(19) | -3022(19) | 3503(18) | 78(7) | 0,645 |
| C54B | 10220(30) | -2380(30) | 3080(20) | 88(8) | 0,645 |

C.2.3.3 Kalium-bis(benzylbis(trimethylsilyl)silyl)cuprat-THP (1/1) (8)

Zu Benzyltris(trimethyl)silan (3,47g, 10,25 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1,15g, 10,25 mmol) werden 40 ml THP gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird eine Lösung von Kupfer-*tert*-butanolat (0,675g, 4,94 mmol, 0,96 eq.) in 20 ml THP langsam unter Rühren bei -20°C zugetropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und in 80 ml *n*-Pentan aufgenommen. Durch Kristallisation bei -25°C und anschließendes Dekantieren und Entfernen des restlichen Lösungsmittels im Vakuum erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 2,45g (3,40 mmol, 68,8 %), M = 719,97 g/mol.

¹H-NMR: δ = 0,40 ppm (36 H), 1,30 ppm (6H, THP), 2,38 ppm (4 H), 3,47 ppm (4H, THP), 6,42 ppm (2H), 6,73 ppm (4H), 7,02 ppm (4H)

¹³C-NMR: δ = 3,2 ppm (¹J_{C-Si} = 41,2 Hz), 20,0 ppm, 23,8 ppm (THP), 26,9 ppm (THP), 68,6 ppm (THP), 121,9 ppm, 128,5 ppm, 128,6 ppm, 154,1 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -10,2 ppm (¹J_{Si-C} = 42,1 Hz), -72,2 ppm

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe P2₁c (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 20**, S. 36, V = 4316,2 Å³, Z = 4, F(000) = 1544, ρ_{ber} = 1,108 g/cm³, T = 196 K, μ = 0,789 mm⁻¹, 2,21° < 2θ < 28,31°, -15 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 26, -22 ≤ l ≤ 23, Kristallgröße: 0,7 x 0,6 x 0,2 mm³, R(int) = 0,1004, 50209 gemessene Reflexe, davon 10459 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 5027 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,269/-0,508 eÅ⁻³.

Tabelle 53. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **8**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|----------|----------|-----------------|-----------|
| K1 | 5227(1) | 1070(1) | 7818(1) | 54(1) | |
| Cu1 | 2805(1) | 659(1) | 8054(1) | 41(1) | |
| Si1 | 2626(1) | 1530(1) | 8880(1) | 43(1) | |
| Si11 | 1022(1) | 1353(1) | 9491(1) | 54(1) | |
| C111 | -82(3) | 1031(2) | 8803(2) | 96(1) | |
| C112 | 1270(3) | 689(2) | 10231(2) | 102(1) | |
| C113 | 464(4) | 2094(2) | 9981(3) | 119(2) | |
| Si12 | 2328(1) | 2464(1) | 8091(1) | 54(1) | |
| C121 | 1022(3) | 2344(2) | 7495(2) | 80(1) | |
| C122 | 2238(3) | 3272(2) | 8625(2) | 78(1) | |
| C123 | 3413(3) | 2577(2) | 7397(2) | 84(1) | |
| Si2 | 2756(1) | -69(1) | 7045(1) | 47(1) | |
| Si21 | 1109(1) | -647(1) | 7002(1) | 78(1) | |
| C211 | 1063(3) | -1369(2) | 6323(3) | 122(2) | |
| C212 | -103(3) | -113(2) | 6768(3) | 136(2) | |
| C213 | 960(4) | -999(2) | 7989(3) | 139(2) | |
| Si22 | 2813(2) | 480(2) | 5851(1) | 64(1) | 0,819(12) |
| C221 | 2783(8) | -101(4) | 5016(3) | 137(3) | 0,819(12) |
| C222 | 1646(5) | 1070(5) | 5711(4) | 125(3) | 0,819(12) |
| C223 | 4065(6) | 1009(5) | 5812(6) | 97(2) | 0,819(12) |
| Si23 | 2960(8) | 233(7) | 5836(5) | 63(3) | 0,181(12) |
| C231 | 1658(16) | 631(14) | 5429(15) | 90(9) | 0,181(12) |
| C232 | 3280(20) | -464(14) | 5199(15) | 101(10) | 0,181(12) |
| C233 | 4090(20) | 840(17) | 5650(30) | 74(11) | 0,181(12) |
| C10 | 3658(2) | 1781(2) | 9720(2) | 57(1) | |
| C11 | 4817(2) | 1781(2) | 9517(2) | 53(1) | |
| C12 | 5498(3) | 1243(2) | 9675(2) | 64(1) | |
| C13 | 6584(3) | 1253(2) | 9472(2) | 76(1) | |
| C14 | 6966(3) | 1804(2) | 9115(2) | 83(1) | |
| C15 | 6308(3) | 2334(2) | 8948(2) | 85(1) | |
| C16 | 5252(3) | 2319(2) | 9151(2) | 68(1) | |
| C20 | 3805(2) | -795(1) | 7079(2) | 64(1) | |
| C21 | 4911(2) | -583(1) | 7392(2) | 53(1) | |
| C22 | 5708(2) | -379(2) | 6925(2) | 60(1) | |
| C23 | 6715(2) | -169(2) | 7218(2) | 64(1) | |
| C24 | 6947(3) | -160(2) | 7994(2) | 69(1) | |
| C25 | 6174(3) | -357(2) | 8480(2) | 74(1) | |
| C26 | 5161(3) | -563(1) | 8174(2) | 63(1) | |
| O3 | 6588(7) | 1685(5) | 6991(6) | 96(4) | 0,675(8) |
| C31 | 7810(5) | 1658(3) | 7185(3) | 74(2) | 0,675(8) |
| C32 | 8228(7) | 1549(4) | 6426(5) | 80(2) | 0,675(8) |
| C33 | 8100(8) | 2227(7) | 6036(7) | 123(6) | 0,675(8) |
| C34 | 6763(6) | 2252(4) | 5890(4) | 93(2) | 0,675(8) |
| C35 | 6440(8) | 2356(5) | 6696(6) | 93(4) | 0,675(8) |
| O4 | 6685(11) | 1812(9) | 7157(10) | 64(5) | 0,325(8) |
| C41 | 7440(20) | 1392(8) | 6690(17) | 310(30) | 0,325(8) |
| C42 | 8333(16) | 1845(11) | 6558(15) | 157(14) | 0,325(8) |
| C43 | 7812(14) | 2195(11) | 5843(11) | 71(5) | 0,325(8) |
| C44 | 6984(15) | 2712(8) | 6320(14) | 164(10) | 0,325(8) |
| C45 | 6162(15) | 2158(12) | 6441(12) | 108(10) | 0,325(8) |

C.2.3.4 Kalium-tris(trimethylsilyl)silyl-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat-Toluol (1/1) (9)

Kalium-*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat (**7**) (1,00g, 2,26 mmol) wird in 20 ml Toluol gelöst. Dazu wird bei -30°C eine Lösung von Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid (0,58g, 2,28 mmol) in 15 ml Toluol unter Rühren zugetropft und eine Stunde weitergerührt. Aus der auf die Hälfte eingeeengten Lösung lässt sich das Produkt durch Kristallisation bei -60°C erhalten.

Ausbeute: 1,15 g (1,63 mmol, 72,3 %), M = 708,04 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,34 ppm (18 H), 0,38 ppm (27H), 2,10 (3H, Toluol), 2,37 ppm (2 H), 6,42 ppm (1H), 6,75 ppm (2H), 7,02 ppm (2H), 7,06-7,14 (5H, Toluol)

¹³C-NMR: δ = 3,2 ppm (¹J_{C-Si} = 41,2 Hz), 6,1 ppm, 20,2 ppm, 21,4 (Toluol), 122,2 ppm, 128,6 ppm, 128,9 ppm, 154,6 ppm, 125,6 ppm (Toluol), 128,5 ppm (Toluol), 129,3 ppm (Toluol), 137,8 ppm (Toluol)

²⁹Si-NMR: δ = -7,2 ppm (¹J_{C-Si} = 41,8 Hz), -10,3 ppm, -71,9 ppm, -115,6 ppm

Kristallstrukturanalyse

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe P1 (Nr. 1), Metrik in **Tabelle 21**, S. 38, V = 2194,5 Å³, Z = 2, F(000) = 760, ρ_{ber} = 1,072 g/cm³, T = 203 K, μ = 0,799 mm⁻¹, 2,24° < 2θ < 26,00°, -15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20, Kristallgröße: 0,5 x 0,5 x 0,5 mm³, R(int) = 0,1399, 14506 gemessene Reflexe, davon 8583 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3803 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,513/-0,320 eÅ⁻³.

Tabelle 54. Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² · 10⁻¹) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **9**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} | k |
|------|----------|----------|----------|-----------------|---|
| K1 | 3775(1) | 2346(1) | -2830(1) | 67(1) | |
| Cu1 | 2100(1) | 3516(1) | -2128(1) | 44(1) | |
| Si1 | 1250(1) | 1990(1) | -1489(1) | 43(1) | |
| Si11 | -89(2) | 2293(2) | -683(1) | 57(1) | |
| C111 | 861(7) | 3645(7) | 324(5) | 109(3) | |
| C112 | -1097(7) | 908(7) | -355(5) | 101(3) | |
| C113 | -1103(9) | 2736(11) | -1260(6) | 144(4) | |
| Si12 | 102(2) | 40(2) | -2520(1) | 65(1) | |
| C121 | 1042(7) | -233(7) | -3280(5) | 119(3) | |
| C122 | -521(7) | -1368(6) | -2137(5) | 94(3) | |
| C123 | -1229(7) | 39(8) | -3173(6) | 128(4) | |
| C10 | 2402(5) | 1892(6) | -663(4) | 55(2) | |
| C11 | 3629(5) | 2231(5) | -873(3) | 50(1) | |
| C12 | 4427(6) | 3459(6) | -790(4) | 67(2) | |
| C13 | 5580(6) | 3872(8) | -978(5) | 89(2) | |
| C14 | 5949(8) | 2997(11) | -1244(5) | 107(3) | |
| C15 | 5169(9) | 1732(11) | -1330(5) | 104(3) | |
| C16 | 4013(7) | 1364(7) | -1141(4) | 78(2) | |
| Si2 | 2834(1) | 4992(1) | -2820(1) | 46(1) | |
| Si21 | 1903(2) | 4252(2) | -4268(1) | 69(1) | |
| C211 | 1901(8) | 5514(9) | -4732(6) | 127(4) | |
| C212 | 279(7) | 3024(7) | -4483(5) | 110(3) | |
| C213 | 2723(11) | 3542(13) | -4895(6) | 207(7) | |
| Si22 | 4942(2) | 6267(2) | -2654(1) | 66(1) | |

| | | | | | |
|------|----------|----------|-----------|---------|---------|
| C221 | 5316(7) | 7280(8) | -3359(6) | 113(3) | |
| C222 | 5705(7) | 7282(9) | -1526(5) | 132(4) | |
| C223 | 5762(7) | 5318(8) | -2919(7) | 130(4) | |
| Si23 | 2098(2) | 6324(2) | -2202(1) | 77(1) | |
| C231 | 359(7) | 5512(8) | -2537(5) | 105(3) | |
| C232 | 2518(9) | 6731(9) | -1005(5) | 131(4) | |
| C233 | 2724(10) | 7849(8) | -2467(8) | 164(5) | |
| C20 | 7140(40) | 2990(30) | -3390(30) | 115(11) | 0,46(3) |
| C21 | 4960(30) | 2070(20) | -4360(20) | 78(9) | 0,46(3) |
| C22 | 5839(17) | 2120(20) | -3754(19) | 83(7) | 0,46(3) |
| C23 | 5480(20) | 1080(30) | -3478(18) | 99(8) | 0,46(3) |
| C24 | 4350(30) | 50(20) | -3790(20) | 92(8) | 0,46(3) |
| C25 | 3510(30) | -30(20) | -4470(20) | 97(9) | 0,46(3) |
| C26 | 3830(30) | 1050(30) | -4720(20) | 85(8) | 0,46(3) |
| C20A | 6940(30) | 2360(30) | -3450(20) | 142(14) | 0,54(3) |
| C21A | 5178(18) | 2008(17) | -4477(15) | 59(5) | 0,54(3) |
| C22A | 5761(17) | 1680(20) | -3904(15) | 78(6) | 0,54(3) |
| C23A | 5030(20) | 590(20) | -3742(14) | 74(5) | 0,54(3) |
| C24A | 3820(20) | -173(17) | -4141(17) | 92(8) | 0,54(3) |
| C25A | 3231(17) | 194(19) | -4708(13) | 69(6) | 0,54(3) |
| C26A | 3967(19) | 1300(20) | -4887(18) | 75(5) | 0,54(3) |

C.2.3.5 Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid - *n*-Pentan (4/1) (10)

Kalium-*tert*-butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprat (**8**) (2,14 g, 4,85 mmol) wird in 20 ml Toluol gelöst. Unter Rühren wird bei 0°C langsam eine Lösung von Trimethylsilylchlorid (0,527 g, 0,62 ml, 4,85 mmol) in 20 ml Toluol zugetropft. Nachdem die Lösung einen Tag bei -20°C gelagert wurde, entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Es wird in 30 ml *n*-Pentan gelöst und das ausgefällte Kaliumchlorid abfiltriert. Durch Kristallisation bei -20°C lassen sich gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,75g (1,87 mmol, 38,6 %), M = 401,29 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,46 ppm (18 H), 0,86 ppm (*n*-Pentan), 1,25 ppm (*n*-Pentan), 2,65 ppm (2 H), 6,99 ppm (1H), 7,15 ppm (2H), 7,30 ppm (2H)

¹³C-NMR: δ = 5,2 ppm, 19,5 ppm, 124,8 ppm, 128,8 ppm, 129,0 ppm, 144,2 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -10,2 ppm, -75,8 ppm

Kristallstrukturanalyse

Tetragonales Kristallsystem, Raumgruppe I4₁/a (Nr. 88), Metrik in **Tabelle 22**, S. 38, V = 9316,2 Å³, Z = 16, F(000) = 3480, ρ_{ber} = 1,173 g/cm³, T = 193 K, μ = 1,347 mm⁻¹, 2,05° < 2θ < 28,29°, -26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -31 ≤ l ≤ 31, Kristallgröße: 0,4 x 0,5 x 0,2 mm³, R(int) = 0,1138, 47294 gemessene Reflexe, davon 5782 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3446 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,471/-0,425 eÅ⁻³.

Tabelle 55. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **10**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|----------|-----------|-----------------|----------|
| Cu1 | 5419(1) | 6757(1) | 1263(1) | 29(1) | |
| Si1 | 6446(1) | 7090(1) | 769(1) | 26(1) | |
| Si11 | 6223(1) | 6056(1) | 290(1) | 35(1) | |
| C111 | 5350(2) | 6036(2) | -7(1) | 45(1) | |
| C112 | 6809(2) | 5874(2) | -319(1) | 51(1) | |
| C113 | 6323(2) | 5341(2) | 806(1) | 50(1) | |
| Si12 | 6673(1) | 7799(1) | -25(1) | 34(1) | |
| C121 | 6720(2) | 8718(2) | 149(2) | 55(1) | |
| C122 | 7478(2) | 7579(2) | -395(1) | 51(1) | |
| C123 | 5979(2) | 7693(2) | -552(2) | 57(1) | |
| C10 | 7232(1) | 6939(2) | 1240(1) | 37(1) | |
| C11 | 7906(1) | 6920(2) | 955(1) | 35(1) | |
| C12 | 8318(2) | 7478(2) | 947(2) | 44(1) | |
| C13 | 8942(2) | 7467(2) | 684(2) | 59(1) | |
| C14 | 9165(2) | 6891(2) | 426(2) | 66(1) | |
| C15 | 8776(2) | 6333(2) | 431(2) | 64(1) | |
| C16 | 8148(2) | 6346(2) | 701(2) | 47(1) | |
| C01 | 8957(7) | 8854(7) | -1173(4) | 215(5) | 0,800(7) |
| C02 | 9294(7) | 9106(6) | -629(6) | 211(4) | 0,800(7) |
| C03 | 8751(7) | 9242(5) | -216(6) | 192(4) | 0,800(7) |
| C04 | 9134(6) | 9473(5) | 296(5) | 184(4) | 0,800(7) |
| C05 | 8622(5) | 9588(5) | 712(5) | 178(4) | 0,800(7) |
| C01A | 9420(20) | 8376(19) | -1076(19) | 208(8) | 0,200(7) |
| C02A | 9080(20) | 8666(16) | -550(15) | 201(4) | 0,200(7) |
| C03A | 8690(20) | 9267(19) | -720(17) | 201(4) | 0,200(7) |
| C04A | 8860(20) | 9708(16) | -225(19) | 197(4) | 0,200(7) |
| C05A | 8400(20) | 9530(20) | 215(18) | 181(6) | 0,200(7) |

Kristallstrukturanalyse

Trigonales Kristallsystem, Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167), Metrik in **Tabelle 23**, S. 41, $V = 58027 \text{ \AA}^3$, $Z = 36$, $F(000) = 21312$, $\rho_{\text{ber}} = 1,158 \text{ g/cm}^3$, $T = 187 \text{ K}$, $\mu = 1,495 \text{ mm}^{-1}$, $0,86^\circ < 2\theta < 25,00^\circ$, $-21 \leq h \leq 25$, $-25 \leq k \leq 22$, $-168 \leq l \leq 168$, Kristallgröße: $0,3 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,3871$, 97658 gemessene Reflexe, davon 11374 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 5716 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,482/-0,452 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 56. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **10a**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|---------|----------|--------|-----------------|---|
| Cu1 | 1303(1) | 8371(1) | 465(1) | 29(1) | |
| Cu2 | 2540(1) | 8994(1) | 495(1) | 26(1) | |
| Cu3 | 2913(1) | 9265(1) | 332(1) | 25(1) | |
| Cu4 | 1712(1) | 8684(1) | 283(1) | 29(1) | |
| Si1 | 1683(1) | 7995(1) | 592(1) | 24(1) | |
| Si11 | 779(1) | 6831(1) | 550(1) | 32(1) | |
| C111 | 4430(3) | 10634(3) | 233(1) | 34(2) | |
| C112 | 3198(4) | 10900(3) | 267(1) | 45(2) | |
| C113 | 4628(4) | 11836(3) | 356(1) | 45(2) | |
| Si12 | 2688(1) | 7889(1) | 633(1) | 32(1) | |
| C121 | 3033(4) | 10286(4) | 678(1) | 50(2) | |
| C122 | 3611(4) | 11615(3) | 564(1) | 55(2) | |
| C123 | 2193(3) | 10372(4) | 513(1) | 48(2) | |

C Experimenteller Teil

| | | | | | |
|------|-----------|-----------|---------|---------|-------|
| C10 | 1429(3) | 8230(4) | 711(1) | 33(2) | |
| C11 | 771(3) | 8292(3) | 715(1) | 33(2) | |
| C12 | 824(4) | 8934(4) | 691(1) | 49(2) | |
| C13 | 204(5) | 8986(4) | 695(1) | 62(2) | |
| C14 | -434(4) | 8433(4) | 723(1) | 47(2) | |
| C15 | -479(4) | 7807(4) | 747(1) | 49(2) | |
| C16 | 122(4) | 7736(3) | 743(1) | 39(2) | |
| Si2 | 3577(1) | 10099(1) | 454(1) | 23(1) | |
| Si21 | 3967(1) | 10890(1) | 323(1) | 27(1) | |
| C211 | 1142(4) | 6491(4) | 458(1) | 44(2) | |
| C212 | -39(3) | 6809(4) | 500(1) | 50(2) | |
| C213 | 473(4) | 6199(4) | 652(1) | 55(2) | |
| Si22 | 3103(1) | 10625(1) | 557(1) | 31(1) | |
| C221 | 2408(4) | 7049(4) | 700(1) | 46(2) | |
| C222 | 3217(4) | 7888(4) | 530(1) | 50(2) | |
| C223 | 3272(4) | 8632(4) | 716(1) | 50(2) | |
| C20 | 4384(3) | 10073(3) | 510(1) | 36(2) | |
| C21 | 5074(3) | 10765(3) | 512(1) | 32(2) | |
| C22 | 5212(4) | 11281(4) | 577(1) | 50(2) | |
| C23 | 5854(5) | 11928(4) | 576(1) | 69(3) | |
| C24 | 6358(4) | 12040(5) | 510(1) | 73(3) | |
| C25 | 6243(4) | 11536(4) | 445(1) | 58(2) | |
| C26 | 5601(3) | 10906(3) | 446(1) | 36(2) | |
| Si3 | 2517(1) | 8703(1) | 176(1) | 23(1) | |
| Si31 | 3277(1) | 8229(1) | 200(1) | 29(1) | |
| C311 | 4112(3) | 8819(3) | 269(1) | 39(2) | |
| C312 | 2734(4) | 7405(3) | 271(1) | 47(2) | |
| C313 | 3551(4) | 7950(4) | 91(1) | 53(2) | |
| Si32 | 1452(1) | 7733(1) | 114(1) | 33(1) | |
| C321 | 900(4) | 7070(3) | 204(1) | 47(2) | |
| C322 | 929(3) | 8105(4) | 59(1) | 46(2) | |
| C323 | 1619(4) | 7224(4) | 20(1) | 54(2) | |
| C30 | 2832(3) | 9458(3) | 84(1) | 26(1) | |
| C31 | 3113(3) | 9330(3) | -7(1) | 27(1) | |
| C32 | 2682(4) | 9032(4) | -86(1) | 45(2) | |
| C33 | 2952(4) | 8903(4) | -167(1) | 52(2) | |
| C34 | 3664(4) | 9073(4) | -171(1) | 51(2) | |
| C35 | 4076(4) | 9386(4) | -95(1) | 55(2) | |
| C36 | 3812(4) | 9506(4) | -13(1) | 42(2) | |
| O4 | 892(2) | 8464(2) | 354(1) | 39(1) | |
| C4 | 397(3) | 8713(3) | 339(1) | 23(1) | |
| C41 | 160(4) | 8832(4) | 436(1) | 62(2) | |
| C42 | 749(4) | 9394(4) | 283(1) | 57(2) | |
| C01 | -2264(15) | 5570(30) | 825(2) | 390(30) | |
| C02 | -1680(20) | 5697(18) | 824(3) | 430(40) | |
| C03 | -1630(30) | 5030(30) | 833 | 300(20) | 0,500 |
| C1P | 6520(30) | 12972(17) | 246(2) | 137(15) | 0,333 |
| C2P | 6094(19) | 13160(20) | 169(2) | 126(13) | 0,333 |
| C2Q | -160(80) | 9320(30) | 2(6) | 220(20) | 0,333 |
| C5P | 6073(15) | 12597(15) | 151(2) | 74(8) | 0,333 |

C.2.4 Phenylbis(trimethylsilyl)silanide von Lithium und Kupfer

C.2.4.1 Lithium-phenylbis(trimethylsilyl)silanid-THF (1/1) (11)

Phenyltris(trimethylsilyl)silan (6,52g, 20,1 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und bei -20°C mit 24,0 ml einer einmolaren Lösung von Methyllithium (24,0 mmol) in Diethylether im Überschuss versetzt. Nach einer Stunde lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl. Durch Aufnehmen in *n*-Pentan und Abfiltrieren des überschüssigen Lithiummethanids erhält man eine gelbe Lösung, aus der man durch Kristallisation große gelbe rautenförmige Plättchen erhält.

Dabei erhält man die Lithiumverbindung als Mono-THF-Solvat.

Ausbeute: 2,25g (6,81 mmol, 33,8 %), M = 330,62 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,45 ppm (18 H), 1,22 ppm (THF), 3,27 ppm (THF),
6,97 ppm (1H), 7,17 ppm (2H), 7,85 ppm (2H)

¹³C-NMR: δ = 3,9 ppm, 25,1 ppm (THF), 68,5 ppm (THF), 124,9 ppm, 128,3 ppm,
137,0 ppm, 150,2 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -9,7 ppm, -97,5 ppm.

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe C2/c (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 28**, S. 47, V = 4233,1 Å³, Z = 8, F(000) = 1440, ρ_{ber} = 1,038 g/cm³, T = 173 K, μ = 0,221 mm⁻¹, 1,88° < 2θ < 26,06°, -24 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 26, Kristallgröße: 0,9 x 0,7 x 0,3 mm³, R(int) = 0,0460, 4316 gemessene Reflexe, davon 4188 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 2633 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,461/-0,420 eÅ⁻³.

Tabelle 57. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **11**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} | k |
|------|---------|-----------|----------|-----------------|---------|
| Li1 | 443(4) | -436(9) | 2054(4) | 40(2) | |
| Si1 | 868(1) | 361(1) | 3327(1) | 27(1) | |
| Si11 | 1456(1) | -973(1) | 4139(1) | 32(1) | |
| C111 | 2432(3) | -775(6) | 4349(2) | 55(2) | |
| C112 | 1114(3) | -626(6) | 4867(2) | 53(1) | |
| C113 | 1271(3) | -2790(5) | 3959(3) | 47(1) | |
| Si12 | 933(1) | 2490(1) | 3786(1) | 34(1) | |
| C121 | 253(3) | 2630(6) | 4293(3) | 59(2) | |
| C122 | 1799(3) | 2913(6) | 4274(3) | 61(2) | |
| C123 | 733(3) | 3888(5) | 3211(2) | 46(1) | |
| C11 | 1462(2) | 466(5) | 2718(2) | 34(1) | |
| C12 | 1325(3) | 1395(5) | 2230(2) | 42(1) | |
| C13 | 1688(3) | 1402(7) | 1747(2) | 58(2) | |
| C14 | 2207(3) | 483(9) | 1725(3) | 73(2) | |
| C15 | 2350(3) | -479(8) | 2188(3) | 63(2) | |
| C16 | 1987(2) | -484(6) | 2668(2) | 47(1) | |
| O1 | 830(20) | -2070(40) | 1744(16) | 24(4) | 0,34(3) |

| | | | | | |
|-----|----------|-----------|----------|-------|---------|
| C1 | 994(18) | -2140(30) | 1133(16) | 36(5) | 0,34(3) |
| C2 | 1030(20) | -3600(30) | 1019(14) | 45(6) | 0,34(3) |
| C3 | 989(16) | -4400(30) | 1578(12) | 45(5) | 0,34(3) |
| C4 | 920(18) | -3350(30) | 2051(16) | 30(5) | 0,34(3) |
| O1A | 740(40) | -2010(60) | 1780(20) | 31(6) | 0,25(2) |
| C1A | 840(20) | -2120(40) | 1150(20) | 30(6) | 0,25(2) |
| C2A | 1327(18) | -3260(30) | 1121(13) | 45(5) | 0,25(2) |
| C3A | 1362(18) | -4140(40) | 1667(15) | 49(6) | 0,25(2) |
| C4A | 1070(20) | -3180(40) | 2080(20) | 39(6) | 0,25(2) |
| O1B | 616(15) | -2100(30) | 1682(13) | 30(4) | 0,41(4) |
| C1B | 742(18) | -2280(30) | 1063(13) | 39(5) | 0,41(4) |
| C2B | 798(14) | -3750(20) | 992(10) | 44(4) | 0,41(4) |
| C3B | 1152(16) | -4150(30) | 1621(10) | 47(6) | 0,41(4) |
| C4B | 750(17) | -3340(30) | 2016(15) | 42(5) | 0,41(4) |

C.2.4.2 Kalium-tert-butoxy-phenylbis(trimethylsilyl)silylcuprat (12)

Phenyl-tris(trimethylsilyl)silan (5,07g, 15,61 mmol) und Kalium-tert-butanolat (1,75g, 15,61 mmol) werden in 40 ml THP gelöst und einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung eingeeengt, das zurückbleibende gelbe Öl wird in 40 ml Toluol gelöst. Dazu wird Kupfer(I)-tert-butanolat (2,00g, 14,63mmol, 0,94 eq) in 40 ml Toluol gelöst bei -20°C langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung rotbraun. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte erhält man durch Kristallisation bei -25°C farbloser Quader der Verbindung **12**.

Ausbeute: 3,16g (6,08 mmol, 41,6 %), M = 517,51 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,49 ppm (27 H), 0,50 ppm (18 H), 1,14 ppm (9 H), 2,10 ppm (Toluol), 7,01 ppm (1H), 7,20 ppm (2H), 7,84 ppm (2H), 6,98-7,13 ppm (Toluol)

¹³C-NMR: δ = 3,1 ppm (¹J_{C-Si} = 42,5 Hz), 5,6 ppm, 37,2 ppm, 69,5 ppm, 125,9 ppm, 127,6 ppm, 137,8 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -11,7 ppm (¹J_{Si-C} = 42,1 Hz), -60,7 ppm.

Kristallstrukturanalyse

Triklines Kristallsystem, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2), Metrik in **Tabelle 29**, S. 48, V = 1505,0 Å³, Z = 2, F(000) = 552, ρ_{ber} = 1,146 g/cm³, T = 193 K, μ = 3,479 mm⁻¹, 3,57° < 2θ < 73,83°, -12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 0, -16 ≤ l ≤ 16, Kristallgröße: 0,40 x 0,30 x 0,20 mm³, R(int) = 0,000, 6390 gemessene Reflexe, davon 6390 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 2862 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,395/-0,432 eÅ⁻³.

Tabelle 58. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **12**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|-----------|-----------|------------|-----------------|----------|
| K1 | 538(2) | -994(2) | 11000(1) | 91(1) | |
| Cu1 | 2356(1) | -902(1) | 8470(1) | 74(1) | |
| Si1 | 2922(2) | -2473(2) | 7493(1) | 78(1) | |
| Si11 | 1155(7) | -3148(5) | 6766(4) | 94(2) | 0,483(9) |
| C111 | -290(20) | -3900(20) | 7726(17) | 167(11) | 0,483(9) |
| C112 | 170(20) | -2070(20) | 6228(17) | 157(10) | 0,483(9) |
| C113 | 1730(30) | -4090(20) | 5536(19) | 208(16) | 0,483(9) |
| C10 | 1860(20) | -2898(17) | 6843(15) | 95(5) | 0,517(9) |
| C11 | 362(9) | -2507(8) | 7183(7) | 102(4) | 0,517(9) |
| C12 | -681(9) | -2884(8) | 6788(7) | 128(5) | 0,517(9) |
| C13 | -393(9) | -3714(8) | 5994(7) | 116(5) | 0,517(9) |
| C14 | 939(9) | -4166(8) | 5594(7) | 128(6) | 0,517(9) |
| C15 | 1982(9) | -3789(8) | 5989(7) | 101(5) | 0,517(9) |
| Si12 | 3451(2) | -3932(2) | 8530(2) | 88(1) | |
| C121 | 4990(11) | -3619(9) | 8977(9) | 151(4) | |
| C122 | 1982(11) | -4106(8) | 9778(7) | 137(4) | |
| C123 | 3803(11) | -5316(7) | 7822(8) | 138(4) | |
| Si13 | 4876(3) | -2239(2) | 6062(2) | 90(1) | |
| C131 | 4424(10) | -1553(9) | 4904(6) | 127(3) | |
| C132 | 5881(10) | -3582(8) | 5503(8) | 141(4) | |
| C133 | 6051(8) | -1337(7) | 6520(7) | 105(3) | |
| O1 | 1744(4) | 328(3) | 9388(3) | 69(1) | |
| C1 | 2624(7) | 1121(6) | 9586(5) | 78(2) | |
| C1A | 1886(10) | 2253(7) | 9761(8) | 125(3) | |
| C1B | 3898(8) | 1167(7) | 8651(7) | 113(3) | |
| C1C | 3021(10) | 796(8) | 10611(7) | 129(4) | |
| C01 | 1260(20) | -2315(16) | 13040(20) | 75(6) | 0,333 |
| C02 | -130(20) | -2540(15) | 13130(20) | 77(6) | 0,333 |
| C03 | -1190(20) | -1760(20) | 13410(20) | 97(8) | 0,333 |
| C04 | -1080(20) | -590(20) | 13620(40) | 171(19) | 0,333 |
| C05 | 340(30) | -381(16) | 13480(30) | 142(13) | 0,333 |
| C06 | 1391(19) | -1178(14) | 13285(16) | 59(5) | 0,333 |
| C08 | 2140(20) | -2900(40) | 12670(110) | 2000(600) | 0,333 |
| C01A | 1520(20) | -2920(20) | 12720(20) | 128(11) | 0,333 |
| C02A | 1612(17) | -1822(18) | 13090(20) | 84(7) | 0,333 |
| C03A | 507(19) | -1121(16) | 13548(19) | 91(7) | 0,333 |
| C04A | -894(19) | -1296(18) | 13566(18) | 76(6) | 0,333 |
| C05A | -961(17) | -2412(19) | 13170(20) | 95(7) | 0,333 |
| C06A | 128(19) | -3161(14) | 12827(19) | 90(7) | 0,333 |
| C08A | 2360(20) | -3570(20) | 12570(30) | 158(14) | 0,333 |
| C01B | 1950(20) | -2404(18) | 12830(30) | 117(10) | 0,333 |
| C02B | 2080(20) | -1256(18) | 13030(30) | 123(11) | 0,333 |
| C03B | 1000(30) | -500(16) | 13400(30) | 115(10) | 0,333 |
| C04B | -430(20) | -739(17) | 13620(20) | 85(7) | 0,333 |
| C05B | -530(20) | -1911(19) | 13430(30) | 125(11) | 0,333 |
| C06B | 550(20) | -2657(17) | 13010(30) | 121(10) | 0,333 |
| C08B | 2810(20) | -3026(18) | 12610(20) | 98(8) | 0,333 |

C.2.5 Bis(hypersilyl)silylcuprate des Natriums und Kaliums

C.2.5.1 Natrium-bis(hypersilyl)cuprat-THF (1/5) (13)

Da Verbindung **13** nur als Nebenprodukt entstand, werden hier nur die Atomkoordinaten aufgeführt.

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe Cc (Nr. 9), Metrik in **Tabelle 30**, S. 53, $V = 6510,2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2212$, $\rho_{\text{ber}} = 1,032 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,522 \text{ mm}^{-1}$, $2,40^\circ < 2\theta < 28,36^\circ$, $-16 \leq h \leq 16$, $-29 \leq k \leq 29$, $-31 \leq l \leq 31$, Kristallgröße: $0,77 \times 0,64 \times 0,26 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0979$, 42433 gemessene Reflexe, davon 15732 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 7333 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,334/-0,562 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 59. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **13**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|-----------|----------|----------|-----------------|----------|
| Na1 | 4967(3) | 199(1) | 6212(2) | 70(1) | |
| Cu1 | 7335(2) | 2414(1) | 3718(1) | 58(1) | |
| Si1 | 5780(3) | 2934(1) | 3361(1) | 53(1) | |
| Si11 | 5957(3) | 3747(1) | 2766(2) | 68(1) | |
| C111 | 6565(6) | 4412(3) | 3184(3) | 105(2) | |
| C112 | 4645(5) | 4015(3) | 2326(3) | 103(2) | |
| C113 | 6944(5) | 3547(3) | 2264(3) | 95(2) | |
| Si12 | 4515(3) | 2317(1) | 2813(2) | 68(1) | |
| C121 | 3064(5) | 2593(3) | 2689(3) | 95(2) | |
| C122 | 4475(6) | 1572(3) | 3156(4) | 121(3) | |
| C123 | 4941(7) | 2217(4) | 2093(4) | 128(3) | |
| Si13 | 4905(3) | 3280(1) | 4105(1) | 63(1) | |
| C131 | 4266(6) | 2634(3) | 4448(3) | 94(2) | |
| C132 | 5919(6) | 3661(3) | 4667(3) | 106(2) | |
| C133 | 3772(5) | 3837(3) | 3905(3) | 89(2) | |
| Si2A | 8908(3) | 1901(1) | 4060(2) | 56(1) | 0,882(2) |
| Si21 | 8745(3) | 1025(1) | 4564(1) | 66(1) | 0,882(2) |
| C211 | 9976(6) | 517(3) | 4643(3) | 89(2) | 0,882(2) |
| C212 | 7586(6) | 564(3) | 4229(5) | 113(3) | 0,882(2) |
| C213 | 8494(9) | 1195(4) | 5303(4) | 132(4) | 0,882(2) |
| Si22 | 9811(3) | 1624(1) | 3307(2) | 74(1) | 0,882(2) |
| C221 | 11292(6) | 1409(3) | 3491(3) | 91(2) | 0,882(2) |
| C222 | 9113(8) | 953(4) | 2917(4) | 123(3) | 0,882(2) |
| C223 | 9778(7) | 2275(5) | 2804(4) | 130(4) | 0,882(2) |
| Si23 | 10095(3) | 2496(1) | 4675(2) | 72(1) | 0,882(2) |
| C231 | 9284(7) | 2874(3) | 5191(4) | 107(3) | 0,882(2) |
| C232 | 11300(6) | 2111(4) | 5093(4) | 108(3) | 0,882(2) |
| C233 | 10698(8) | 3116(3) | 4276(5) | 117(3) | 0,882(2) |
| Si2B | 8856(4) | 1914(3) | 4160(4) | 64(10) | 0,118(2) |
| Si24 | 8840(8) | 896(4) | 3968(3) | 63(4) | 0,118(2) |
| C241 | 10020(20) | 458(6) | 4360(15) | 94 | 0,118(2) |
| C242 | 7590(20) | 532(6) | 4150(20) | 94 | 0,118(2) |
| C243 | 8870(40) | 758(7) | 3196(6) | 94 | 0,118(2) |
| Si25 | 9311(9) | 1989(4) | 5143(3) | 72(4) | 0,118(2) |
| C251 | 8640(30) | 1444(13) | 5577(5) | 107 | 0,118(2) |
| C252 | 8930(40) | 2755(9) | 5399(7) | 107 | 0,118(2) |
| C253 | 10836(12) | 1870(20) | 5338(6) | 107 | 0,118(2) |
| Si26 | 10322(8) | 2285(5) | 3753(4) | 119(8) | 0,118(2) |

| | | | | | |
|------|-----------|----------|----------|--------|----------|
| C261 | 10940(40) | 2940(20) | 4187(19) | 178 | 0,118(2) |
| C262 | 10000(20) | 2520(30) | 2995(10) | 178 | 0,118(2) |
| C263 | 11460(30) | 1711(15) | 3780(30) | 178 | 0,118(2) |
| O1 | 6435(4) | -453(2) | 6133(2) | 86(1) | |
| C11 | 6608(9) | -1033(4) | 6357(5) | 166(4) | |
| C12 | 7175(8) | -1411(4) | 6161(6) | 175(5) | |
| C13 | 8145(7) | -1236(3) | 5910(4) | 131(3) | |
| C14 | 7929(10) | -639(5) | 5625(6) | 210(6) | |
| C15 | 7341(9) | -258(4) | 5876(6) | 178(5) | |
| O2 | 3208(4) | -219(2) | 6216(2) | 97(1) | |
| C21 | 2142(6) | -3(3) | 5980(3) | 102(2) | |
| C23 | 1234(8) | -754(4) | 6441(4) | 129(3) | |
| C22 | 1315(8) | -108(4) | 6337(4) | 131(3) | |
| C25 | 3143(8) | -830(4) | 6279(7) | 198(6) | |
| C24 | 2343(11) | -1000(5) | 6657(6) | 210(7) | |
| O3 | 5261(5) | 78(2) | 7190(2) | 119(2) | |
| C33 | 5938(7) | 639(5) | 8225(5) | 165(4) | |
| C34 | 6676(6) | 456(4) | 7821(4) | 135(3) | |
| C31 | 4434(5) | 201(3) | 7583(4) | 108(2) | |
| C32 | 4839(6) | 713(4) | 7949(4) | 134(3) | |
| C35 | 6262(7) | -48(5) | 7497(4) | 153(4) | |
| O4 | 5215(4) | 1240(2) | 6269(2) | 77(1) | |
| C41 | 6272(6) | 1521(3) | 6360(3) | 101(2) | |
| C43 | 5402(7) | 2497(3) | 6144(4) | 101(2) | |
| C45 | 4392(6) | 1624(3) | 6444(3) | 97(2) | |
| C42 | 6294(6) | 2076(3) | 6025(4) | 102(2) | |
| C44 | 4314(6) | 2198(3) | 6098(4) | 102(2) | |
| O5A | 5010(6) | 298(3) | 5196(3) | 50(2) | 0,411(5) |
| C51A | 3777(11) | 749(6) | 5082(6) | 105(3) | 0,411(5) |
| C52A | 4150(12) | 856(5) | 4530(5) | 96(3) | 0,411(5) |
| C53A | 3283(9) | 276(5) | 4257(5) | 70(3) | 0,411(5) |
| C54A | 4462(12) | -227(5) | 4442(5) | 97(3) | 0,411(5) |
| C55A | 4119(12) | -299(5) | 5004(6) | 101(3) | 0,411(5) |
| O5B | 4285(9) | 238(3) | 5303(3) | 124(3) | 0,589(5) |
| C51B | 4729(7) | 832(3) | 4890(4) | 66(2) | 0,589(5) |
| C52B | 3545(7) | 811(4) | 4644(4) | 78(2) | 0,589(5) |
| C53B | 3891(12) | 338(4) | 4118(4) | 106(3) | 0,589(5) |
| C54B | 3689(8) | -292(3) | 4581(4) | 74(2) | 0,589(5) |
| C55B | 4855(7) | -236(4) | 4847(4) | 67(2) | 0,589(5) |

C.2.5.2 Kalium-bis(hypersilyl)cuprat-THF (1/6) (14)

Kaliumhypersilanid (2,74 g, 9,56 mmol) und Kupfer(I)-*tert*-butanolat (0,70g, 4,78 mmol, 0,54 eq) werden in 40 ml THF bei 0°C gelöst und eine halbe Stunde gerührt. Durch Einengen auf das halbe Volumen im Vakuum und anschließende Kristallisation bei -20°C farblose Kristalle, die im Vakuum verwitern.

Ausbeute: 2,45g (2,38 mmol, 49,8 %), M = 1030,60 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,49 ppm (27 H), 1,42 ppm (THF), 3,48 ppm (THF)

¹³C-NMR: δ = 6,0 ppm (¹J_{C-Si} = 41,3 Hz), 25,7 ppm (THF), 68,0 ppm (THF)

²⁹Si-NMR: δ = -7,2 ppm (¹J_{Si-C} = 39,2 Hz), -148,6 ppm.

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 31**, S. 55, $V = 3313,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1124$, $\rho_{\text{ber}} = 1,033 \text{ g/cm}^3$, $T = 173 \text{ K}$, $\mu = 0,570 \text{ mm}^{-1}$, $2,36^\circ < 2\theta < 29,00^\circ$, $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 27$, $-23 \leq l \leq 23$, Kristallgröße: $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0777$, 9193 gemessene Reflexe, davon 8671 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 3463 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,413/-0,488 \text{ e\AA}^{-3}$.

Tabelle 60. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **14**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|-----------|----------|----------|-----------------|-----------|
| K1 | 10000(9) | 4998(8) | 5001(5) | 76(1) | 0,500 |
| Cu1 | 5000 | 5000 | 0 | 45(1) | |
| Si1 | 4770(1) | 6119(1) | 296(1) | 43(1) | |
| Si11 | 2555(1) | 6294(1) | 621(1) | 52(1) | |
| C111 | 2086(4) | 7199(2) | 806(3) | 87(1) | |
| C112 | 1189(4) | 5960(2) | -168(2) | 99(1) | |
| C113 | 2367(4) | 5803(2) | 1531(2) | 96(1) | |
| Si12 | 5080(1) | 6793(1) | -765(1) | 51(1) | |
| C121 | 3617(4) | 6649(2) | -1596(2) | 88(1) | |
| C122 | 5180(4) | 7731(2) | -589(2) | 79(1) | |
| C123 | 6734(4) | 6543(2) | -1130(2) | 97(1) | |
| Si13 | 6403(1) | 6463(1) | 1351(1) | 64(1) | |
| C131 | 8138(4) | 6686(3) | 1065(3) | 105(2) | 0,918(5) |
| C132 | 5883(5) | 7218(3) | 1882(3) | 158(3) | 0,918(5) |
| C133 | 6763(7) | 5750(4) | 2057(3) | 182(4) | 0,918(5) |
| C134 | 5800(40) | 6440(20) | 2325(12) | 81(14) | 0,082(5) |
| C135 | 7040(50) | 7345(9) | 1240(30) | 148(11) | 0,082(5) |
| C136 | 7940(30) | 5880(20) | 1450(20) | 140(20) | 0,082(5) |
| O1A | 9863(12) | 6075(5) | 4019(6) | 86(3) | 0,530(17) |
| C11A | 9320(30) | 6728(9) | 4121(18) | 99(6) | 0,530(17) |
| C12A | 9940(20) | 7188(7) | 3588(16) | 114(8) | 0,530(17) |
| C13A | 10841(17) | 6744(6) | 3194(7) | 111(6) | 0,530(17) |
| C14A | 10764(17) | 6103(6) | 3445(9) | 109(5) | 0,530(17) |
| O1B | 10288(13) | 6213(6) | 4335(8) | 96(3) | 0,470(17) |
| C11B | 9330(30) | 6756(12) | 4211(18) | 90(5) | 0,470(17) |
| C12B | 9680(20) | 7135(9) | 3529(16) | 92(5) | 0,470(17) |
| C13B | 11047(18) | 6852(8) | 3408(11) | 96(4) | 0,470(17) |
| C14B | 11424(13) | 6352(7) | 3925(10) | 101(4) | 0,470(17) |
| O2A | 7276(13) | 4773(7) | 4382(10) | 128(6) | 0,492(19) |
| C21A | 6524(18) | 5343(5) | 4123(11) | 131(8) | 0,492(19) |
| C22A | 5043(14) | 5110(7) | 3770(12) | 125(6) | 0,492(19) |
| C23A | 5418(12) | 4412(8) | 3510(9) | 102(4) | 0,492(19) |
| C24A | 6652(17) | 4210(7) | 3939(17) | 214(12) | 0,492(19) |
| O2B | 7144(11) | 4870(4) | 4631(7) | 86(3) | 0,508(19) |
| C21B | 6193(16) | 5290(4) | 4199(10) | 89(3) | 0,508(19) |
| C22B | 4967(13) | 4865(8) | 3788(12) | 107(4) | 0,508(19) |
| C23B | 5635(15) | 4173(7) | 3875(12) | 113(4) | 0,508(19) |
| C24B | 6722(13) | 4183(4) | 4477(10) | 109(4) | 0,508(19) |
| O3A | 10707(13) | 4402(4) | 3732(4) | 103(4) | 0,512(9) |
| C31A | 11009(16) | 3707(4) | 3698(5) | 106(5) | 0,512(9) |
| C32A | 10640(20) | 3496(5) | 2912(7) | 201(9) | 0,512(9) |
| C33A | 10530(30) | 4108(15) | 2448(5) | 152(10) | 0,512(9) |
| C34A | 10490(20) | 4644(5) | 2954(6) | 197(10) | 0,512(9) |
| O3B | 10178(9) | 4164(6) | 3796(4) | 102(4) | 0,488(9) |
| C31B | 11538(12) | 3961(10) | 3713(6) | 116(4) | 0,488(9) |
| C32B | 11671(10) | 4010(9) | 2913(6) | 121(4) | 0,488(9) |
| C33B | 10270(30) | 4094(18) | 2495(5) | 124(5) | 0,488(9) |
| C34B | 9376(9) | 4142(8) | 3040(5) | 121(4) | 0,488(9) |

C.2.6 Cyano-hypersilyl-cuprate

C.2.6.1 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THF (2/9) (15a)

Lithiumhypersilanid (0,87 g, 3,42 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (0,29 g, 3,27 mmol) werden bei 0°C in 10 ml THP gelöst, eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Bei -25°C erhält man große gelbe Kristalle, die leicht Lösungsmittel verlieren.

Ausbeute: 1,74 g (2,89 mmol, 72,7 %), M = 1463,50 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,62 ppm (27 H), 1,32 ppm (THP), 3,47 ppm (THP)

¹³C-NMR: δ = 5,7 ppm, 23,0 ppm (THP), 26,5 ppm (THP), 69,0 ppm (THP), 153,8 ppm

ν (CN) = 2115 cm⁻¹

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), Metrik in **Tabelle 35**, S. 63, V = 9089,2 Å³, Z = 4, F(000) = 3184, ρ_{ber} = 1,069 g/cm³, T = 186 K, μ = 0,617 mm⁻¹, 2,33° < 2θ < 27,00°, -31 ≤ h ≤ 31, -23 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 25, Kristallgröße: 0,6 x 0,6 x 0,4 mm³, R(int) = 0,0959, 41827 gemessene Reflexe, davon 9905 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 5302 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +0,456/-0,604 eÅ⁻³.

Tabelle 61. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **15a**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} | k |
|------|----------|----------|----------|-----------------|----------|
| Cu1 | 4635(1) | 2709(1) | 7049(1) | 59(1) | |
| Li1 | 3331(4) | 1098(6) | 5480(4) | 86(3) | |
| Si1 | 4439(1) | 2969(1) | 8170(1) | 56(1) | |
| Si11 | 4044(1) | 1933(1) | 8548(1) | 74(1) | |
| C111 | 4558(3) | 1169(3) | 8741(4) | 118(2) | |
| C112 | 3461(3) | 1586(4) | 7861(3) | 106(2) | |
| C113 | 3745(3) | 2071(4) | 9322(3) | 110(2) | |
| Si12 | 3704(1) | 3763(1) | 7755(1) | 81(1) | |
| C121 | 3314(3) | 3558(4) | 6881(3) | 114(2) | |
| C122 | 3155(2) | 3793(4) | 8279(3) | 103(2) | |
| C123 | 3973(3) | 4738(3) | 7725(4) | 123(2) | |
| Si13 | 4864(1) | 3598(1) | 9158(1) | 81(1) | |
| C131 | 5239(3) | 2960(4) | 9835(3) | 112(2) | |
| C132 | 4391(3) | 4122(4) | 9609(3) | 118(2) | |
| C133 | 5388(3) | 4269(4) | 8970(4) | 120(2) | |
| N1 | 3798(2) | 1848(3) | 6014(2) | 83(1) | |
| C1 | 4107(2) | 2201(3) | 6385(2) | 68(1) | |
| O2A | 3522(3) | 938(6) | 4600(3) | 99(3) | 0,812(9) |
| C21A | 3249(3) | 542(5) | 4021(4) | 119(3) | 0,812(9) |
| C22A | 3247(4) | 968(7) | 3391(4) | 136(4) | 0,812(9) |
| C23A | 3820(5) | 1144(8) | 3326(4) | 144(5) | 0,812(9) |
| C24A | 4124(4) | 1500(6) | 3968(4) | 135(4) | 0,812(9) |
| C25A | 4088(3) | 1041(5) | 4574(4) | 112(3) | 0,812(9) |
| O2B | 3492(16) | 1090(30) | 4597(16) | 104(10) | 0,188(9) |
| C25B | 3907(14) | 1551(19) | 4419(19) | 115(9) | 0,188(9) |
| C24B | 4238(13) | 1040(20) | 4060(20) | 130(10) | 0,188(9) |
| C23B | 3854(18) | 840(30) | 3392(19) | 138(13) | 0,188(9) |
| C22B | 3328(16) | 540(20) | 3510(20) | 120(11) | 0,188(9) |

C Experimenteller Teil

| | | | | | |
|------|----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| C21B | 3093(13) | 980(20) | 3988(19) | 114(9) | 0,188(9) |
| O3A | 2568(3) | 1404(5) | 5410(4) | 90(3) | 0,658(10) |
| C31A | 2428(5) | 1951(7) | 5847(7) | 149(7) | 0,658(10) |
| C32A | 2148(5) | 1621(9) | 6358(6) | 144(7) | 0,658(10) |
| C33A | 1636(5) | 1233(10) | 6012(8) | 153(8) | 0,658(10) |
| C34A | 1778(6) | 692(8) | 5513(8) | 176(7) | 0,658(10) |
| C35A | 2079(5) | 1063(9) | 5039(5) | 133(7) | 0,658(10) |
| O3B | 2554(6) | 901(8) | 5426(7) | 99(6) | 0,342(10) |
| C31B | 2267(10) | 458(8) | 5823(11) | 135(10) | 0,342(10) |
| C32B | 2128(10) | 933(11) | 6365(8) | 106(7) | 0,342(10) |
| C33B | 1764(12) | 1556(15) | 6062(14) | 170(20) | 0,342(10) |
| C34B | 2042(13) | 1977(10) | 5586(14) | 175(16) | 0,342(10) |
| C35B | 2193(9) | 1460(12) | 5078(9) | 97(8) | 0,342(10) |
| O4A | 3489(4) | 94(4) | 5879(4) | 127(2) | 0,712(6) |
| C41A | 3646(5) | -574(6) | 5611(5) | 142(3) | 0,712(6) |
| C42A | 4258(5) | -633(7) | 5838(5) | 152(3) | 0,712(6) |
| C43A | 4429(5) | -665(7) | 6600(5) | 155(3) | 0,712(6) |
| C44A | 4198(5) | -9(6) | 6888(5) | 142(3) | 0,712(6) |
| C45A | 3591(4) | 39(6) | 6612(4) | 136(3) | 0,712(6) |
| O4B | 3540(9) | 302(9) | 6076(11) | 136(3) | 0,288(6) |
| C41B | 3201(8) | -313(11) | 6127(13) | 141(3) | 0,288(6) |
| C42B | 3481(9) | -984(10) | 5961(13) | 144(4) | 0,288(6) |
| C43B | 4046(10) | -1080(10) | 6378(13) | 148(4) | 0,288(6) |
| C44B | 4370(8) | -379(13) | 6395(15) | 150(3) | 0,288(6) |
| C45B | 4038(10) | 241(12) | 6592(13) | 146(4) | 0,288(6) |
| O51 | 3140(30) | 3700(30) | 10510(20) | 400(50) | 0,080(5) |
| O52 | 3011(17) | 4284(14) | 10890(20) | 179(14) | 0,080(5) |
| O53 | 2822(17) | 4026(17) | 11450(20) | 210(30) | 0,080(5) |
| O54 | 2970(20) | 3360(30) | 11750(20) | 350(50) | 0,080(5) |
| O55 | 3100(20) | 2792(18) | 11350(20) | 320(40) | 0,080(5) |
| O56 | 3360(20) | 3090(20) | 10870(30) | 440(60) | 0,080(5) |
| C51 | 3140(30) | 3700(30) | 10510(20) | 400(50) | 0,40(3) |
| C52 | 3011(17) | 4284(14) | 10890(20) | 179(14) | 0,40(3) |
| C53 | 2822(17) | 4026(17) | 11450(20) | 210(30) | 0,40(3) |
| C54 | 2970(20) | 3360(30) | 11750(20) | 350(50) | 0,40(3) |
| C55 | 3100(20) | 2792(18) | 11350(20) | 320(40) | 0,40(3) |
| C56 | 3360(20) | 3090(20) | 10870(30) | 440(60) | 0,40(3) |
| O51A | 2868(15) | 3550(20) | 10323(11) | 203(16) | 0,090(5) |
| O52A | 2675(13) | 4121(17) | 10657(13) | 175(13) | 0,090(5) |
| O53A | 3020(20) | 4191(16) | 11293(16) | 310(30) | 0,090(5) |
| O54A | 3134(13) | 3587(15) | 11718(11) | 153(9) | 0,090(5) |
| O55A | 3230(20) | 2943(15) | 11402(17) | 310(40) | 0,090(5) |
| O56A | 3020(20) | 2924(16) | 10722(14) | 250(20) | 0,090(5) |
| C51A | 2868(15) | 3550(20) | 10323(11) | 203(16) | 0,43(3) |
| C52A | 2675(13) | 4121(17) | 10657(13) | 175(13) | 0,43(3) |
| C53A | 3020(20) | 4191(16) | 11293(16) | 310(30) | 0,43(3) |
| C54A | 3134(13) | 3587(15) | 11718(11) | 153(9) | 0,43(3) |
| C55A | 3230(20) | 2943(15) | 11402(17) | 310(40) | 0,43(3) |
| C56A | 3020(20) | 2924(16) | 10722(14) | 250(20) | 0,43(3) |
| O61 | 5100(40) | 6251(13) | 7500(30) | 390(40) | 0,0833 |
| O62 | 5040(18) | 6538(19) | 8105(19) | 310(40) | 0,0833 |
| O63 | 4640(20) | 7068(17) | 8020(20) | 310(30) | 0,0833 |
| O64 | 4676(15) | 7557(13) | 7510(20) | 245(18) | 0,0833 |
| O65 | 4875(13) | 7336(18) | 6957(18) | 238(19) | 0,0833 |
| O66 | 5260(20) | 6790(20) | 7100(30) | 410(50) | 0,0833 |
| C61 | 5100(40) | 6251(13) | 7500(30) | 390(40) | 0,4166 |
| C62 | 5040(18) | 6538(19) | 8105(19) | 310(40) | 0,4166 |
| C63 | 4640(20) | 7068(17) | 8020(20) | 310(30) | 0,4166 |
| C64 | 4676(15) | 7557(13) | 7510(20) | 245(18) | 0,4166 |
| C65 | 4875(13) | 7336(18) | 6957(18) | 238(19) | 0,4166 |
| C66 | 5260(20) | 6790(20) | 7100(30) | 410(50) | 0,4166 |

C.2.6.2 Lithium-cyano-hypersilyl-cuprat-THP (2/5) (15b)

Lithiumhypersilanid (0,57 g, 2,24 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (0,20 g, 2,24 mmol) werden bei 0°C in 20 ml THP gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei man ein gelbes Öl erhält. Dieses wird in 20 ml *n*-Pentan gelöst und bei -20°C kristallisiert. Man erhält Verbindung **15b** in Form eines feinkristallinen gelben Pulvers.

Ausbeute: 1,03 g (1,84 mmol, 82,2 %), M = 1118,98 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,64 ppm (27 H), 1,32 ppm (THP), 3,47 ppm (THP)

¹³C-NMR: δ = 6,0 ppm (¹J_{C-Si} = 43,2 Hz), 23,0 ppm (THP), 26,5 ppm (THP),
69,0 ppm (THP), 153,6 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -7,3 ppm (¹J_{Si-C} = 43,6 Hz)

ν (CN) = 2090 cm⁻¹, 2118 cm⁻¹, 2133 cm⁻¹

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 36**, S. 65, V = 6658,1 Å³, Z = 8, F(000) = 2416, ρ_{ber} = 1,116 g/cm³, T = 165 K, μ = 0,819 mm⁻¹, 2,05° < 2θ < 28,33°, -19 ≤ h ≤ 18, -30 ≤ k ≤ 30, -19 ≤ l ≤ 26, Kristallgröße: 0,71 x 0,55 x 0,23 mm³, R(int) = 0,0510, 52066 gemessene Reflexe, davon 16462 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 11029 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +1,063/-0,374 eÅ⁻³.

Tabelle 62. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² · 10⁻¹) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **15b**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} | k |
|------|----------|---------|----------|-----------------|---|
| Li1 | 10688(5) | 1651(2) | 11380(3) | 59(2) | |
| Li2 | 10310(4) | 4499(2) | 9765(3) | 47(1) | |
| Cu1 | 8640(1) | 3642(1) | 12443(1) | 34(1) | |
| Cu2 | 9863(1) | 3738(1) | 11739(1) | 34(1) | |
| Si1 | 7149(1) | 3321(1) | 12119(1) | 35(1) | |
| Si11 | 6845(1) | 2382(1) | 12443(1) | 52(1) | |
| C111 | 7849(3) | 1891(2) | 12374(2) | 67(1) | |
| C112 | 5764(3) | 2044(2) | 11963(4) | 130(3) | |
| C113 | 6702(5) | 2378(2) | 13356(3) | 123(2) | |
| Si12 | 6783(1) | 3297(1) | 10943(1) | 49(1) | |
| C121 | 5517(3) | 3215(2) | 10583(2) | 77(1) | |
| C122 | 7391(3) | 2673(2) | 10581(2) | 71(1) | |
| C123 | 7210(4) | 3966(2) | 10565(2) | 84(1) | |
| Si13 | 5999(1) | 3895(1) | 12471(1) | 63(1) | |
| C131 | 4785(3) | 3608(3) | 12283(3) | 98(2) | |
| C132 | 6198(4) | 4021(3) | 13400(3) | 120(2) | |
| C133 | 5963(4) | 4618(2) | 12017(3) | 122(2) | |
| Si2 | 10082(1) | 4053(1) | 12929(1) | 32(1) | |
| Si21 | 9873(1) | 3631(1) | 13961(1) | 48(1) | |
| C211 | 10862(3) | 3742(2) | 14677(2) | 70(1) | |
| C212 | 8813(3) | 3945(2) | 14248(2) | 79(1) | |
| C213 | 9696(4) | 2830(2) | 13874(2) | 79(1) | |

C Experimenteller Teil

| | | | | | |
|------|-----------|---------|----------|--------|----------|
| Si22 | 11664(1) | 3875(1) | 12880(1) | 47(1) | |
| C221 | 12024(2) | 4035(2) | 12040(2) | 59(1) | |
| C222 | 11966(3) | 3097(2) | 13078(2) | 74(1) | |
| C223 | 12458(3) | 4339(2) | 13501(2) | 75(1) | |
| Si23 | 9912(1) | 5050(1) | 13077(1) | 49(1) | |
| C231 | 10515(3) | 5473(2) | 12474(2) | 64(1) | |
| C232 | 10376(4) | 5330(2) | 13945(2) | 81(1) | |
| C233 | 8634(3) | 5245(2) | 12883(3) | 82(1) | |
| N1 | 10214(2) | 2445(1) | 11456(1) | 49(1) | |
| C1 | 10055(2) | 2921(1) | 11553(1) | 40(1) | |
| N2 | 9938(2) | 4727(1) | 10710(1) | 44(1) | |
| C2 | 9886(2) | 4365(1) | 11099(1) | 36(1) | |
| O3 | 9708(2) | 3790(1) | 9434(1) | 51(1) | |
| C31 | 9852(3) | 3319(1) | 9913(2) | 64(1) | |
| C32 | 9922(3) | 2750(2) | 9559(2) | 65(1) | |
| C33 | 9079(3) | 2641(2) | 9050(2) | 71(1) | |
| C34 | 8889(3) | 3156(2) | 8587(2) | 76(1) | |
| C35 | 8853(3) | 3705(2) | 8982(2) | 65(1) | |
| O4 | 11628(2) | 4326(1) | 9801(1) | 53(1) | |
| C41 | 12288(2) | 4598(2) | 10310(2) | 57(1) | |
| C42 | 13215(3) | 4297(2) | 10386(2) | 73(1) | |
| C43 | 13583(3) | 4287(2) | 9717(2) | 82(1) | |
| C44 | 12863(3) | 4036(2) | 9179(2) | 91(2) | |
| C45 | 11936(3) | 4334(2) | 9155(2) | 69(1) | |
| O5A | 10954(8) | 1324(4) | 12350(5) | 59(3) | 0,524(6) |
| C51A | 10606(7) | 1616(3) | 12883(5) | 62(3) | 0,524(6) |
| C52A | 10231(6) | 1199(3) | 13343(4) | 62(2) | 0,524(6) |
| C53A | 10977(12) | 774(7) | 13631(7) | 94(4) | 0,524(6) |
| C54A | 11400(10) | 502(5) | 13074(7) | 84(4) | 0,524(6) |
| C55A | 11707(5) | 943(4) | 12605(4) | 75(2) | 0,524(6) |
| O5B | 10745(10) | 1265(4) | 12195(5) | 60(3) | 0,476(6) |
| C51B | 10292(8) | 1463(5) | 12732(4) | 74(4) | 0,476(6) |
| C52B | 10906(9) | 1378(4) | 13397(4) | 91(3) | 0,476(6) |
| C53B | 11154(14) | 743(5) | 13495(5) | 82(4) | 0,476(6) |
| C54B | 11559(12) | 523(6) | 12904(6) | 82(4) | 0,476(6) |
| C55B | 10940(6) | 655(3) | 12253(4) | 69(3) | 0,476(6) |
| O6A | 12044(6) | 1623(5) | 11221(4) | 60(2) | 0,502(9) |
| C61A | 12292(7) | 1451(4) | 10592(5) | 76(3) | 0,502(9) |
| C62A | 12375(7) | 1962(5) | 10150(4) | 86(3) | 0,502(9) |
| C63A | 13073(8) | 2392(4) | 10497(6) | 89(3) | 0,502(9) |
| C64A | 12783(9) | 2554(4) | 11156(6) | 100(4) | 0,502(9) |
| C65A | 12698(8) | 2020(6) | 11570(5) | 82(4) | 0,502(9) |
| O6B | 11773(6) | 1572(5) | 11043(5) | 67(3) | 0,498(9) |
| C61B | 11957(7) | 1736(5) | 10390(4) | 81(3) | 0,498(9) |
| C62B | 12296(7) | 2350(5) | 10419(5) | 94(4) | 0,498(9) |
| C63B | 13181(7) | 2414(5) | 10918(5) | 85(3) | 0,498(9) |
| C64B | 13009(9) | 2182(7) | 11583(5) | 97(4) | 0,498(9) |
| C65B | 12624(7) | 1578(5) | 11510(5) | 96(4) | 0,498(9) |
| O7B | 10132(4) | 1021(3) | 10852(3) | 63(2) | 0,488(5) |
| C71B | 9548(5) | 1185(4) | 10238(4) | 67(2) | 0,488(5) |
| C72B | 8613(6) | 1370(5) | 10359(5) | 76(3) | 0,488(5) |
| C73B | 8155(7) | 893(7) | 10704(7) | 87(5) | 0,488(5) |
| C74B | 8794(5) | 698(4) | 11320(4) | 69(2) | 0,488(5) |
| C75B | 9724(4) | 536(3) | 11145(4) | 58(2) | 0,488(5) |
| O7A | 9727(4) | 1233(2) | 10670(4) | 63(2) | 0,512(5) |
| C71A | 8772(6) | 1384(4) | 10635(7) | 92(4) | 0,512(5) |
| C72A | 8235(7) | 894(5) | 10868(7) | 74(4) | 0,512(5) |
| C73A | 8314(5) | 360(3) | 10441(4) | 76(2) | 0,512(5) |
| C74A | 9315(6) | 236(3) | 10423(5) | 101(3) | 0,512(5) |
| C75A | 9814(7) | 758(3) | 10219(5) | 107(4) | 0,512(5) |

Kristallstrukturanalyse

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), Metrik in **Tabelle 37**, S. 67, $V = 12616 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 5560$, $\rho_{\text{ber}} = 1,383 \text{ g/cm}^3$, $T = 203 \text{ K}$, $\mu = 1,568 \text{ mm}^{-1}$, $1,81^\circ < 2\theta < 24,00^\circ$, $-18 \leq h \leq 25$, $-10 \leq k \leq 25$, $-28 \leq l \leq 27$, Kristallgröße: $0,4 \times 0,4 \times 0,4 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1741$, 35390 gemessene Reflexe, davon 9868 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 2707 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+1,048/-0,587 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 63. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **15c**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|----------|----------|-----------------|----------|
| Li1 | 4456(11) | 4935(10) | 4772(9) | 83(7) | |
| Li2 | 1748(13) | 6493(12) | 5374(11) | 109(9) | |
| Cu1 | 3854(1) | 6286(1) | 5942(1) | 70(1) | |
| Cu2 | 3815(1) | 6360(1) | 6924(1) | 79(1) | |
| Si1 | 4246(2) | 7149(2) | 6434(2) | 77(1) | |
| Si11 | 3793(3) | 7804(2) | 7037(2) | 129(2) | |
| C111 | 3965(9) | 8644(6) | 6927(6) | 152(8) | |
| C112 | 4061(11) | 7571(8) | 7760(6) | 205(11) | |
| C113 | 2971(8) | 7736(9) | 7020(9) | 199(10) | |
| Si12 | 4169(2) | 7649(2) | 5613(2) | 97(2) | |
| C121 | 4273(7) | 7192(6) | 5000(5) | 116(6) | |
| C122 | 3374(7) | 8002(7) | 5555(6) | 139(7) | |
| C123 | 4698(7) | 8293(6) | 5552(6) | 124(6) | |
| Si13 | 5250(3) | 7120(3) | 6660(2) | 135(2) | |
| C131 | 5395(8) | 6560(8) | 7186(7) | 168(8) | |
| C132 | 5582(8) | 7834(8) | 6876(8) | 170(8) | |
| C133 | 5686(7) | 6878(8) | 6035(8) | 176(8) | |
| Si2 | 3499(2) | 5697(2) | 7555(2) | 105(2) | |
| Si21 | 3313(4) | 4783(3) | 7179(3) | 103(3) | 0,590(7) |
| C211 | 3944(9) | 4535(10) | 6750(9) | 124(10) | 0,590(7) |
| C212 | 3150(10) | 4166(9) | 7650(8) | 104(8) | 0,590(7) |
| C213 | 2638(12) | 4854(16) | 6756(14) | 220(30) | 0,590(7) |
| Si22 | 2544(6) | 5938(5) | 7864(5) | 190(5) | 0,590(7) |
| C221 | 2670(20) | 6549(13) | 8374(13) | 290(60) | 0,590(7) |
| C222 | 2056(19) | 6192(16) | 7361(12) | 300(30) | 0,590(7) |
| C223 | 2108(17) | 5348(14) | 8285(13) | 280(20) | 0,590(7) |
| Si23 | 4197(5) | 5472(5) | 8241(4) | 168(5) | 0,590(7) |
| C231 | 4468(15) | 6217(11) | 8589(13) | 214(18) | 0,590(7) |
| C232 | 4736(15) | 5080(14) | 8021(14) | 270(20) | 0,590(7) |
| C233 | 3747(15) | 5131(15) | 8821(13) | 250(20) | 0,590(7) |
| Si24 | 3283(7) | 5990(6) | 8411(5) | 177(7) | 0,410(7) |
| C241 | 3005(16) | 5371(13) | 8840(12) | 190(20) | 0,410(7) |
| C242 | 2724(16) | 6599(16) | 8459(15) | 350(110) | 0,410(7) |
| C243 | 3981(13) | 6265(15) | 8713(15) | 147(18) | 0,410(7) |
| Si25 | 4248(9) | 4992(9) | 7736(9) | 369(19) | 0,410(7) |
| C251 | 4060(20) | 4339(16) | 7288(17) | 430(60) | 0,410(7) |
| C252 | 4981(17) | 5230(20) | 7610(20) | 290(40) | 0,410(7) |
| C253 | 4250(20) | 4618(18) | 8447(13) | 210(20) | 0,410(7) |
| Si26 | 2590(7) | 5233(9) | 7285(8) | 261(12) | 0,410(7) |
| C261 | 2726(19) | 4810(20) | 6594(13) | 200(40) | 0,410(7) |
| C262 | 2056(17) | 5689(15) | 7261(15) | 200(20) | 0,410(7) |
| C263 | 2490(20) | 4558(16) | 7751(16) | 270(30) | 0,410(7) |
| C1 | 3022(7) | 6302(6) | 5765(5) | 93(5) | |
| N1 | 2535(6) | 6345(5) | 5657(5) | 110(4) | |
| C2 | 4426(6) | 5781(6) | 5601(5) | 76(4) | |
| N2 | 4784(5) | 5502(4) | 5390(4) | 81(3) | |

| | | | | |
|-----|----------|----------|----------|---------|
| O4 | 4218(5) | 5348(5) | 4156(4) | 129(4) |
| C41 | 4274(13) | 5092(13) | 3576(10) | 271(13) |
| C42 | 4478(16) | 5997(17) | 3904(14) | 329(18) |
| C43 | 4337(15) | 5858(14) | 3349(13) | 313(16) |
| C44 | 3840(20) | 5900(20) | 4106(16) | 400(20) |
| O5 | 3772(5) | 4517(5) | 4970(4) | 118(3) |
| C51 | 2819(13) | 4249(14) | 5170(11) | 246(13) |
| C52 | 3808(13) | 4012(13) | 5216(11) | 255(13) |
| C54 | 3165(12) | 4777(11) | 5029(9) | 215(11) |
| C55 | 3141(19) | 3823(17) | 5160(15) | 340(20) |
| O6 | 1746(6) | 6781(7) | 4670(6) | 175(5) |
| C61 | 2149(11) | 7297(10) | 4569(9) | 200(9) |
| C62 | 2642(13) | 6945(12) | 4267(11) | 243(12) |
| C63 | 2326(15) | 6659(14) | 3911(12) | 276(14) |
| C64 | 1920(15) | 6393(14) | 4296(13) | 286(15) |
| O7 | 1343(7) | 7112(6) | 5789(6) | 168(5) |
| C71 | 757(11) | 7284(10) | 5708(9) | 203(10) |
| C72 | 611(13) | 7660(12) | 6218(11) | 247(12) |
| C73 | 1132(13) | 7663(12) | 6525(11) | 237(12) |
| C74 | 1535(19) | 7209(17) | 6347(16) | 360(20) |
| O8 | 1275(6) | 5777(6) | 5413(5) | 164(5) |
| C81 | 728(14) | 5604(14) | 5242(12) | 281(14) |
| C82 | 1280(16) | 4879(16) | 5632(13) | 299(16) |
| C83 | 753(15) | 4915(16) | 5388(14) | 307(17) |
| C84 | 1135(18) | 5435(17) | 6004(16) | 370(20) |

C.2.6.3 (μ_2 -Cyano)-di-lithium-bis(hypersilyl)cuprat-THP (1/6) (16)

Lithiumhypersilanid (1,91 g, 7,50 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (0,34 g, 3,75 mmol) werden bei 0°C in 20 ml THP gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Drittel des Volumens erhält man bei 5°C große farblose quaderförmige Kristalle.

Ausbeute: 1,63 g (1,46 mmol, 39,0 %), M = 1115,55 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: δ = 0,57 ppm (27 H), 1,32 ppm (THP), 3,47 ppm (THP)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 6,2 ppm ($^1J_{\text{C-Si}}$ = 40,4 Hz), 23,0 ppm (THP), 26,5 ppm (THP), 69,0 ppm (THP), 158,9 ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = -6,7 ppm ($^1J_{\text{Si-C}}$ = 40,7 Hz)

ν (CN) = 2096 cm^{-1} , 2122 cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), Metrik in **Tabelle 38**, S. 68, $V = 7222,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2440$, $\rho_{\text{ber}} = 1,026 \text{ g/cm}^3$, $T = 165 \text{ K}$, $\mu = 0,471 \text{ mm}^{-1}$, $2,39^\circ < 2\theta < 28,40^\circ$, $-23 \leq h \leq 27$, $-24 \leq k \leq 13$, $-26 \leq l \leq 26$, Kristallgröße: 0,87 x 0,17 x 0,04 mm^3 , $R(\text{int}) = 0,0530$, 25926 gemessene Reflexe, davon 8993 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 5780 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte +0,717/-0,538 e\AA^3 .

Tabelle 64. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **16**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|----------|----------|---------|-----------------|
| Li1 | 3727(2) | 8277(3) | 1925(2) | 50(1) |
| Cu1 | 0 | 8093(1) | 2500 | 38(1) |
| Si1 | -371(1) | 8103(1) | 1290(1) | 34(1) |
| Si11 | -784(1) | 6982(1) | 835(1) | 62(1) |
| C111 | -1111(4) | 6896(3) | -124(3) | 161(3) |
| C112 | -1498(5) | 6736(5) | 1174(5) | 267(7) |
| C113 | -157(4) | 6279(3) | 1159(6) | 287(8) |
| Si12 | 474(1) | 8411(1) | 779(1) | 58(1) |
| C121 | 270(2) | 8358(3) | -214(2) | 96(2) |
| C122 | 1205(2) | 7790(4) | 1137(3) | 119(2) |
| C123 | 789(3) | 9353(3) | 1045(3) | 130(2) |
| Si13 | -1241(1) | 8926(1) | 914(1) | 68(1) |
| C131 | -1644(2) | 9000(3) | -39(2) | 107(2) |
| C132 | -1918(4) | 8717(7) | 1323(4) | 263(7) |
| C133 | -974(5) | 9832(4) | 1245(6) | 302(8) |
| C1 | 4719(1) | 8330(2) | 2369(2) | 61(1) |
| N1 | 4719(1) | 8330(2) | 2369(2) | 61(1) |
| O3 | 3379(1) | 7299(1) | 1940(1) | 56(1) |
| C31 | 3817(2) | 6698(2) | 1927(2) | 66(1) |
| C32 | 4142(2) | 6420(2) | 2649(2) | 68(1) |
| C33 | 3626(2) | 6216(2) | 3023(2) | 70(1) |
| C34 | 3159(2) | 6844(2) | 3006(2) | 71(1) |
| C35 | 2870(2) | 7109(2) | 2269(2) | 66(1) |
| O4 | 3508(1) | 8592(1) | 947(1) | 57(1) |
| C41 | 2996(2) | 8270(2) | 407(2) | 70(1) |
| C42 | 2605(2) | 8810(3) | -103(2) | 101(2) |
| C43 | 3056(3) | 9242(2) | -425(2) | 92(1) |
| C44 | 3609(3) | 9560(2) | 149(2) | 105(2) |
| C45 | 3964(2) | 8981(3) | 656(2) | 90(1) |
| O5 | 3245(1) | 8868(1) | 2429(1) | 59(1) |
| C51 | 3585(2) | 9130(2) | 3122(2) | 71(1) |
| C52 | 3879(2) | 9860(2) | 3088(2) | 84(1) |
| C53 | 3350(3) | 10388(2) | 2698(2) | 98(1) |
| C54 | 2985(2) | 10081(2) | 1990(2) | 84(1) |
| C55 | 2719(2) | 9346(2) | 2077(2) | 74(1) |

C.2.6.4 Natrium-cyanobishypersilyldicuprat]-THP (2/6) (17)

Natriumhypersilanid-THP (2/3) (1,56 g, 3,90 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (0,35 g, 3,90 mmol) werden bei 0°C in 20 ml THP gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei man ein gelbes Öl erhält. Dieses wird in 20 ml *n*-Pentan gelöst. Es wird bei -20°C kristallisiert. Man erhält Verbindung **16** in Form kleiner gelber Quader.

Ausbeute: 2,25 g (2,42 mmol, 62,0 %), $M = 929,82 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,57 \text{ ppm}$ (27 H), 1,33 ppm (THP), 3,48 ppm (THP)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5,9 \text{ ppm}$, 23,0 ppm (THP), 26,5 ppm (THP), 69,0 ppm (THP), 152,0 ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -7,4 \text{ ppm}$, -140,5 ppm

$\nu(\text{CN}) = 2117 \text{ cm}^{-1}$.

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 39**, S. 69, $V = 12089,9 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $F(000) = 4000$, $\rho_{\text{ber}} = 1,022 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,894 \text{ mm}^{-1}$, $2,37^\circ < 2\theta < 28,29^\circ$, $-27 \leq h \leq 27$, $-31 \leq k \leq 31$, $-33 \leq l \leq 33$, Kristallgröße: $0,8 \times 0,6 \times 0,4 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,1413$, 191614 gemessene Reflexe, davon 29911 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 10205 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,512/-0,368 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 65. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **17**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|----------|----------|-----------------|-----------|
| Na1 | 3534(1) | 9549(1) | 1976(1) | 67(1) | |
| Na2 | 1940(1) | 9419(1) | 1653(1) | 76(1) | |
| Cu1 | 2686(1) | 6458(1) | 1906(1) | 55(1) | |
| Cu2 | 2701(1) | 7394(1) | 1507(1) | 56(1) | |
| Cu3 | 2352(1) | 12262(1) | 725(1) | 55(1) | |
| Cu4 | 2233(1) | 11455(1) | 1301(1) | 55(1) | |
| Si1 | 2634(1) | 6265(1) | 2783(1) | 57(1) | |
| Si11 | 2849(4) | 5367(3) | 3152(4) | 85(2) | 0,649(22) |
| C111 | 2388(12) | 4796(4) | 2745(5) | 154(8) | 0,649(22) |
| C112 | 3740(7) | 5179(8) | 3174(9) | 159(7) | 0,649(22) |
| C113 | 2657(14) | 5282(10) | 3849(6) | 138(8) | 0,649(22) |
| Si12 | 3482(3) | 6885(2) | 3250(2) | 76(2) | 0,564(9) |
| C121 | 3167(9) | 7644(5) | 3179(6) | 132(7) | 0,564(9) |
| C122 | 4208(5) | 6830(6) | 2907(5) | 127(5) | 0,564(9) |
| C123 | 3689(10) | 6759(6) | 3983(4) | 153(7) | 0,564(9) |
| Si13 | 1570(5) | 6548(5) | 2857(4) | 129(3) | 0,502(14) |
| C131 | 1551(15) | 7350(8) | 2762(12) | 278(15) | 0,502(14) |
| C132 | 1316(9) | 6415(10) | 3533(7) | 159(8) | 0,502(14) |
| C133 | 942(7) | 6199(13) | 2355(10) | 301(14) | 0,502(14) |
| Si14 | 2667(11) | 5312(5) | 3103(6) | 110(5) | 0,351(22) |
| C141 | 2840(20) | 5333(16) | 3855(7) | 115(10) | 0,351(22) |
| C142 | 3337(19) | 4870(9) | 2874(11) | 146(11) | 0,351(22) |
| C143 | 1885(18) | 4923(14) | 2923(13) | 199(14) | 0,351(22) |
| Si15 | 3297(5) | 6745(3) | 3392(3) | 119(3) | 0,436(9) |
| C151 | 3037(12) | 6881(9) | 4055(5) | 171(9) | 0,436(9) |
| C152 | 3572(14) | 7443(9) | 3115(10) | 242(15) | 0,436(9) |
| C153 | 4115(7) | 6351(9) | 3582(10) | 212(11) | 0,436(9) |
| Si16 | 1708(5) | 6635(4) | 3071(5) | 108(3) | 0,498(14) |
| C161 | 1792(12) | 6842(9) | 3783(6) | 187(9) | 0,498(14) |
| C162 | 1063(7) | 6058(7) | 2981(11) | 201(10) | 0,498(14) |
| C163 | 1379(10) | 7243(9) | 2613(11) | 194(11) | 0,498(14) |
| Si2 | 2672(1) | 6578(1) | 966(1) | 56(1) | |
| Si21 | 3573(1) | 6861(1) | 566(1) | 101(1) | |
| C211 | 3613(5) | 7652(3) | 519(4) | 210(5) | |
| C212 | 3574(5) | 6579(3) | -123(3) | 179(4) | |
| C213 | 4346(4) | 6585(6) | 984(4) | 271(7) | |
| Si22 | 2692(1) | 5572(1) | 1019(1) | 70(1) | |
| C221 | 3427(3) | 5297(3) | 1462(3) | 124(2) | |
| C222 | 2699(4) | 5256(2) | 337(2) | 120(2) | |
| C223 | 1951(3) | 5297(3) | 1277(3) | 118(2) | |
| Si23 | 1683(5) | 6851(4) | 451(4) | 161(4) | 0,404(18) |
| C231 | 1859(11) | 7547(7) | 87(8) | 195(10) | 0,404(18) |
| C232 | 1398(12) | 6327(6) | -120(7) | 189(12) | 0,404(18) |
| C233 | 1048(7) | 6937(11) | 865(7) | 243(14) | 0,404(18) |
| Si24 | 1737(3) | 6796(4) | 350(3) | 61(2) | 0,596(18) |
| C241 | 1790(11) | 6633(12) | -360(5) | 122(9) | 0,596(18) |

| | | | | | |
|------|----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| C242 | 1460(14) | 7572(8) | 393(11) | 148(14) | 0,596(18) |
| C243 | 1004(9) | 6381(17) | 516(14) | 270(30) | 0,596(18) |
| Si3 | 2959(1) | 12399(1) | 56(1) | 61(1) | |
| Si31 | 4026(2) | 12132(1) | 416(1) | 85(1) | 0,763(4) |
| C311 | 4285(5) | 12519(4) | 1073(4) | 132(4) | 0,763(4) |
| C312 | 4668(6) | 12270(8) | -37(7) | 142(5) | 0,763(4) |
| C313 | 4055(4) | 11341(3) | 554(4) | 124(3) | 0,763(4) |
| Si32 | 3088(1) | 13322(1) | -293(1) | 93(1) | 0,763(4) |
| C321 | 3452(6) | 13289(6) | -931(4) | 159(6) | 0,763(4) |
| C322 | 2295(8) | 13717(4) | -429(5) | 133(5) | 0,763(4) |
| C323 | 3641(4) | 13785(3) | 200(4) | 133(4) | 0,763(4) |
| Si33 | 2612(1) | 11811(1) | -657(1) | 96(1) | 0,763(4) |
| C331 | 3253(9) | 11582(8) | -1070(6) | 141(5) | 0,763(4) |
| C332 | 2315(5) | 11117(3) | -401(4) | 142(4) | 0,763(4) |
| C333 | 1891(4) | 12138(5) | -1109(3) | 151(4) | 0,763(4) |
| Si34 | 2592(5) | 13060(3) | -611(3) | 99(3) | 0,237(4) |
| C341 | 3220(20) | 13200(30) | -1063(18) | 173(7) | 0,237(4) |
| C342 | 2380(30) | 13792(14) | -340(20) | 173(7) | 0,237(4) |
| C343 | 1784(12) | 12846(15) | -1020(12) | 173(7) | 0,237(4) |
| Si35 | 3997(6) | 12555(9) | 410(5) | 175(7) | 0,237(4) |
| C351 | 4132(17) | 13326(11) | 632(14) | 173(7) | 0,237(4) |
| C352 | 4220(20) | 12132(16) | 1051(13) | 173(7) | 0,237(4) |
| C353 | 4670(20) | 12390(30) | 0(20) | 173(7) | 0,237(4) |
| Si36 | 2902(5) | 11498(3) | -437(3) | 89(3) | 0,237(4) |
| C361 | 3320(30) | 11580(30) | -1038(19) | 173(7) | 0,237(4) |
| C362 | 2046(12) | 11314(17) | -714(16) | 173(7) | 0,237(4) |
| C363 | 3285(17) | 10937(12) | 46(12) | 173(7) | 0,237(4) |
| Si4 | 1622(1) | 12282(1) | 1367(1) | 53(1) | 0,237(4) |
| Si41 | 1247(1) | 11787(1) | 2078(1) | 83(1) | |
| C411 | 692(3) | 12254(3) | 2423(3) | 122(2) | |
| C412 | 1930(3) | 11563(3) | 2604(2) | 117(2) | |
| C413 | 778(3) | 11131(3) | 1813(3) | 135(3) | |
| Si42 | 717(1) | 12423(1) | 707(1) | 98(1) | |
| C421 | -44(3) | 12625(3) | 992(3) | 131(3) | |
| C422 | 883(4) | 13034(4) | 251(3) | 177(4) | |
| C423 | 568(4) | 11773(4) | 290(3) | 194(5) | |
| Si43 | 2027(1) | 13155(1) | 1742(1) | 88(1) | |
| C431 | 2522(4) | 13555(3) | 1319(3) | 162(4) | |
| C432 | 2579(4) | 13025(4) | 2390(3) | 187(4) | |
| C433 | 1350(4) | 13635(3) | 1877(4) | 176(4) | |
| C1 | 2724(2) | 8199(2) | 1624(2) | 59(1) | |
| N1 | 2746(2) | 8681(2) | 1681(1) | 68(1) | |
| C2 | 2500(2) | 10686(2) | 1454(2) | 57(1) | |
| N2 | 2643(2) | 10225(2) | 1579(2) | 67(1) | |
| O5 | 969(5) | 9149(5) | 1785(6) | 142(5) | 0,630(12) |
| C51 | 733(7) | 8529(5) | 1934(7) | 179(7) | 0,630(12) |
| C52 | 214(8) | 8423(7) | 1486(8) | 240(8) | 0,630(12) |
| C53 | -352(7) | 8762(8) | 1652(10) | 254(9) | 0,630(12) |
| C54 | -171(7) | 9399(7) | 1620(9) | 264(9) | 0,630(12) |
| C55 | 434(7) | 9455(6) | 2056(7) | 211(7) | 0,630(12) |
| O5A | 900(10) | 9061(11) | 1910(12) | 158(9) | 0,370(12) |
| C51A | 745(13) | 8538(10) | 1604(13) | 176(9) | 0,370(12) |
| C52A | 123(15) | 8384(12) | 1829(15) | 243(11) | 0,370(12) |
| C53A | -400(13) | 8839(16) | 1610(20) | 260(12) | 0,370(12) |
| C54A | -107(13) | 9385(14) | 1913(14) | 241(11) | 0,370(12) |
| C55A | 433(12) | 9473(11) | 1562(12) | 200(10) | 0,370(12) |
| O6 | 2672(4) | 9512(2) | 2637(2) | 74(2) | 0,546(8) |
| C61 | 2154(7) | 9971(6) | 2840(5) | 137(5) | 0,546(8) |
| C62 | 2609(8) | 10078(5) | 3406(5) | 129(5) | 0,546(8) |
| C63 | 2229(7) | 9559(4) | 3683(5) | 102(5) | 0,546(8) |
| C64 | 2746(7) | 9084(5) | 3470(5) | 137(5) | 0,546(8) |
| C65 | 2248(7) | 8993(5) | 2904(4) | 111(4) | 0,546(8) |

| | | | | | |
|------|----------|-----------|----------|---------|----------|
| O6A | 2231(5) | 9491(3) | 2575(3) | 75(3) | 0,454(8) |
| C61A | 2664(6) | 10013(5) | 2902(4) | 84(4) | 0,454(8) |
| C62A | 2205(7) | 10083(4) | 3324(4) | 75(4) | 0,454(8) |
| C63A | 2550(9) | 9596(5) | 3745(5) | 102(6) | 0,454(8) |
| C64A | 2201(8) | 9039(6) | 3388(5) | 121(6) | 0,454(8) |
| C65A | 2691(6) | 9016(5) | 2956(4) | 77(4) | 0,454(8) |
| O7 | 4113(3) | 10378(3) | 2322(3) | 85(2) | 0,690(7) |
| C71 | 4164(4) | 10860(3) | 1991(3) | 94(3) | 0,690(7) |
| C72 | 3920(6) | 11377(4) | 2235(5) | 116(4) | 0,690(7) |
| C73 | 4296(6) | 11488(4) | 2784(4) | 117(3) | 0,690(7) |
| C74 | 4286(6) | 10950(4) | 3134(4) | 145(4) | 0,690(7) |
| C75 | 4503(7) | 10449(4) | 2845(4) | 115(3) | 0,690(7) |
| O7A | 4063(7) | 10322(6) | 2526(7) | 62(5) | 0,310(7) |
| C71A | 3710(8) | 10806(7) | 2699(7) | 91(6) | 0,310(7) |
| C72A | 3887(10) | 11344(9) | 2455(12) | 103(9) | 0,310(7) |
| C73A | 4626(9) | 11454(7) | 2508(10) | 111(7) | 0,310(7) |
| C74A | 4972(8) | 10922(7) | 2373(7) | 96(6) | 0,310(7) |
| C75A | 4763(8) | 10416(8) | 2650(8) | 83(7) | 0,310(7) |
| O8 | 4369(5) | 8911(4) | 2360(5) | 93(4) | 0,728(6) |
| C81 | 4472(4) | 8420(4) | 2047(3) | 101(3) | 0,728(6) |
| C82 | 5184(5) | 8337(6) | 2020(4) | 142(5) | 0,728(6) |
| C83 | 5559(6) | 8297(6) | 2589(5) | 163(5) | 0,728(6) |
| C84 | 5419(5) | 8805(5) | 2910(5) | 155(5) | 0,728(6) |
| C85 | 4683(5) | 8853(4) | 2898(3) | 127(4) | 0,728(6) |
| O8A | 4421(12) | 9000(10) | 2377(14) | 90(10) | 0,272(6) |
| C81A | 5132(12) | 9124(9) | 2503(11) | 124(8) | 0,272(6) |
| C82A | 5513(13) | 8772(9) | 2184(12) | 136(10) | 0,272(6) |
| C83A | 5399(12) | 8131(9) | 2267(15) | 118(10) | 0,272(6) |
| C84A | 4661(12) | 8028(10) | 2208(10) | 124(8) | 0,272(6) |
| C85A | 4329(11) | 8415(10) | 2551(10) | 111(7) | 0,272(6) |
| O9 | 3966(2) | 9573(2) | 1179(1) | 94(1) | |
| C91 | 3512(3) | 9594(3) | 691(2) | 126(2) | |
| C92 | 3710(5) | 9219(3) | 294(3) | 160(4) | |
| C93 | 4382(5) | 9364(5) | 177(3) | 187(5) | |
| C94 | 4840(4) | 9353(5) | 708(3) | 186(4) | |
| C95 | 4592(4) | 9746(3) | 1093(3) | 120(2) | |
| O10 | 1450(4) | 9520(3) | 775(3) | 93(3) | |
| C101 | 1506(6) | 10073(4) | 416(4) | 155(6) | 0,650(9) |
| C102 | 872(7) | 10067(6) | 75(6) | 141(6) | 0,650(9) |
| C103 | 976(11) | 9620(6) | -346(5) | 129(6) | 0,650(9) |
| C104 | 1045(7) | 9039(4) | -55(4) | 122(4) | 0,650(9) |
| C105 | 1677(6) | 9111(4) | 349(4) | 106(4) | 0,650(9) |
| O10A | 1740(9) | 9510(8) | 667(8) | 104(6) | 0,650(9) |
| C106 | 965(10) | 9888(8) | 633(7) | 89(5) | 0,350(9) |
| C107 | 1120(14) | 10098(12) | -42(10) | 96(7) | 0,350(9) |
| C108 | 960(20) | 9608(14) | -387(16) | 142(11) | 0,350(9) |
| C109 | 1540(13) | 9179(10) | -69(10) | 115(7) | 0,350(9) |
| C10A | 1330(12) | 9020(9) | 496(8) | 100(7) | 0,350(9) |

C.2.6.5 Kalium-cyano-hypersilyl-cuprat-4THP (18)

Kaliumhypersilanid (2,16 g, 7,53 mmol) und Kupfer(I)-cyanid (0,67 g, 7,53 mmol) werden bei -20°C in 40 ml THP gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, um das restliche Kupfer(I)-cyanid in Lösung zu bringen. Dabei entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch Filtration oder Zentrifugation entfernt werden kann. Nach Einengen auf ein Viertel des Volumens erhält man durch Kristallisation bei -25°C große farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,22 g (2,38 mmol, 31,6 %), M = 806,99 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,59$ ppm (27 H), 1,37 ppm (THP), 3,56 ppm (THP)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6,0$ ppm, 23,0 ppm (THP), 26,5 ppm (THP), 69,0 ppm (THP).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -7,4$ ppm

Kristallstrukturanalyse

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), Metrik in **Tabelle 40**, S. 71, $V = 4959,6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1752$, $\rho_{\text{ber}} = 1,078 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 0,650 \text{ mm}^{-1}$, $2,33^\circ < 2\theta < 25,00^\circ$, $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 18$, $-25 \leq l \leq 23$, Kristallgröße: $0,8 \times 0,8 \times 0,8 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,0858$, 35906 gemessene Reflexe, davon 15447 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 7317 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+0,543/-0,487 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 66. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **18**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|-----------|-----------|----------|-----------------|
| K1 | 6261(2) | 5763(2) | 2004(2) | 93(1) |
| K2 | 8589(2) | 4546(2) | 3137(1) | 78(1) |
| Cu1 | 5538(1) | 2903(1) | 2916(1) | 73(1) |
| Cu2 | 9228(1) | 7276(1) | 2002(1) | 69(1) |
| Si1 | 4560(2) | 1990(2) | 3255(2) | 82(1) |
| Si11 | 5340(3) | 795(3) | 3694(2) | 110(2) |
| C111 | 4516(18) | -150(12) | 3872(10) | 194(10) |
| C112 | 6164(12) | 1085(14) | 4440(9) | 169(8) |
| C113 | 6111(12) | 356(13) | 3106(9) | 163(7) |
| Si12 | 3378(3) | 1403(4) | 2471(3) | 136(2) |
| C121 | 2896(12) | 2056(13) | 1867(9) | 161(7) |
| C122 | 2383(14) | 1058(16) | 2780(9) | 198(10) |
| C123 | 3920(20) | 422(18) | 2072(11) | 242(13) |
| Si13 | 3839(4) | 2605(3) | 3975(3) | 142(2) |
| C131 | 3280(15) | 1843(14) | 4442(9) | 179(8) |
| C132 | 4622(10) | 3301(16) | 4487(6) | 169(10) |
| C133 | 2672(19) | 3261(15) | 3444(11) | 226(11) |
| Si2 | 10137(2) | 8058(2) | 1513(2) | 82(1) |
| Si21 | 9764(3) | 9492(3) | 1368(2) | 96(1) |
| C211 | 10715(12) | 10185(12) | 1208(9) | 155(7) |
| C212 | 9689(16) | 9995(13) | 2126(8) | 175(9) |
| C213 | 8765(11) | 9684(11) | 727(8) | 140(6) |
| Si22 | 11592(2) | 7943(3) | 2096(2) | 107(1) |
| C221 | 11639(11) | 8551(15) | 2784(10) | 212(13) |
| C222 | 11839(17) | 6824(16) | 2288(9) | 223(12) |
| C223 | 12431(11) | 8444(19) | 1673(10) | 225(13) |
| Si23 | 10163(3) | 7521(3) | 507(2) | 115(2) |
| C231 | 9087(15) | 7503(11) | -56(7) | 189(10) |
| C232 | 11008(16) | 8390(19) | 128(9) | 259(16) |
| C233 | 10900(30) | 6390(20) | 659(17) | 350(30) |
| C1 | 6357(7) | 3656(7) | 2626(6) | 67(3) |
| N1 | 6875(7) | 4131(7) | 2453(6) | 104(4) |
| C2 | 8479(8) | 6588(7) | 2396(5) | 61(3) |
| N2 | 8039(7) | 6191(6) | 2632(5) | 79(3) |
| O1 | 5499(13) | 6415(17) | 3033(10) | 263(9) |
| C11 | 5350(30) | 5620(20) | 3313(19) | 520(40) |
| C12 | 4540(30) | 5290(20) | 2960(20) | 410(30) |
| C13 | 3770(20) | 5960(30) | 3030(30) | 600(50) |
| C14 | 4140(20) | 6780(20) | 3401(17) | 324(19) |
| C15 | 4980(20) | 7073(16) | 3323(15) | 271(14) |

C Experimenteller Teil

| | | | | |
|------|-----------|----------|-----------|---------|
| O2 | 4655(11) | 5207(12) | 1354(7) | 199(6) |
| C21 | 4837(18) | 4328(16) | 1222(16) | 323(19) |
| C22 | 4300(20) | 3950(20) | 684(16) | 360(20) |
| C23 | 3296(17) | 4033(16) | 771(13) | 233(12) |
| C24 | 3088(16) | 4980(20) | 938(19) | 400(30) |
| C25 | 3866(16) | 5483(14) | 924(12) | 232(11) |
| O3 | 6670(11) | 5549(13) | 877(6) | 241(9) |
| C31 | 6184(15) | 5710(20) | 227(10) | 273(15) |
| C32 | 6695(18) | 6152(16) | -159(11) | 245(13) |
| C33 | 7437(19) | 5447(19) | -236(11) | 261(13) |
| C34 | 7929(16) | 5140(20) | 443(12) | 267(14) |
| C35 | 7260(20) | 4859(19) | 766(16) | 440(30) |
| O4 | 5919(8) | 7367(7) | 1563(6) | 151(4) |
| C41 | 6606(13) | 7955(14) | 1513(13) | 226(11) |
| C42 | 6492(16) | 8820(14) | 1505(15) | 263(14) |
| C43 | 5522(16) | 9095(15) | 1133(13) | 245(13) |
| C44 | 4768(14) | 8409(17) | 1165(12) | 245(13) |
| C45 | 5074(15) | 7774(17) | 1601(15) | 294(16) |
| O5 | 8215(10) | 4726(11) | 4169(6) | 188(6) |
| C51 | 8670(20) | 4230(30) | 4738(13) | 410(30) |
| C52 | 8390(20) | 4600(20) | 5270(11) | 305(16) |
| C53 | 7374(18) | 4260(20) | 5243(11) | 300(16) |
| C54 | 6870(12) | 4326(14) | 4531(9) | 176(8) |
| C55 | 7350(14) | 4938(15) | 4226(10) | 211(10) |
| O6 | 9588(7) | 4221(7) | 2245(5) | 116(3) |
| C61 | 9479(11) | 3465(11) | 1864(8) | 156(8) |
| C62 | 10262(16) | 3023(12) | 1773(12) | 206(10) |
| C63 | 10816(11) | 3697(15) | 1444(10) | 220(13) |
| C64 | 10929(11) | 4512(12) | 1870(13) | 203(12) |
| C65 | 10096(12) | 4810(12) | 1943(12) | 224(12) |
| O7 | 9001(8) | 2893(7) | 3474(7) | 193(7) |
| C71 | 8358(11) | 2222(11) | 3524(9) | 179(8) |
| C72 | 8668(13) | 1444(12) | 3309(10) | 213(11) |
| C73 | 9602(10) | 1203(10) | 3779(8) | 137(6) |
| C74 | 10249(12) | 2027(13) | 3809(12) | 227(11) |
| C75 | 9747(14) | 2713(14) | 4007(10) | 248(12) |
| O8 | 10194(5) | 5241(6) | 3772(6) | 140(4) |
| C81 | 10040(13) | 6066(12) | 4046(11) | 209(10) |
| C82 | 10699(13) | 6675(11) | 3936(10) | 176(8) |
| C83 | 11667(13) | 6360(13) | 4281(12) | 219(11) |
| C84 | 11846(12) | 5428(13) | 4060(10) | 181(8) |
| C85 | 11065(13) | 4965(15) | 4147(15) | 340(20) |
| C91 | 3292(13) | 6579(13) | -1670(8) | 161(7) |
| C92 | 4165(12) | 6858(15) | -1299(9) | 172(8) |
| C93 | 4229(15) | 6971(19) | -661(10) | 216(10) |
| C94 | 3404(18) | 7250(20) | -463(10) | 246(12) |
| C95 | 2593(16) | 7068(19) | -844(11) | 233(12) |
| C96 | 2553(18) | 7110(30) | -1533(12) | 336(19) |
| C101 | 10833(14) | 3657(18) | 6198(10) | 211(10) |
| C102 | 10856(13) | 3434(14) | 5536(9) | 164(7) |
| C103 | 11510(17) | 2871(18) | 5496(11) | 258(12) |
| C104 | 12392(15) | 3310(20) | 5780(11) | 253(13) |
| C105 | 12478(11) | 3373(13) | 6416(8) | 153(7) |
| C106 | 11724(16) | 3879(18) | 6561(11) | 240(12) |

C.2.7 Stannanide des Kupfers

C.2.7.1 Kalium-bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-THF (1/1) (19) und Trikalium-zinn-tetra(tert-butoxy)-bis(pentakis(trimethylsilyl)distannyl)cuprat-Toluol (1/4) (19a)

Da Verbindung **19** und **19a** nur als Nebenprodukte entstanden, werden hier nur die Atomkoordinaten aufgeführt.

Kristallstrukturanalyse (19)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 41**, S. 78, $V = 7317,5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2960$, $\rho_{\text{ber}} = 1,319 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 1,876 \text{ mm}^{-1}$, $1,39^\circ < 2\theta < 28,31^\circ$, $-18 \leq h \leq 19$, $-28 \leq k \leq 29$, $-29 \leq l \leq 29$, Kristallgröße: $0,20 \times 0,20 \times 0,10 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,2181$, 74796 gemessene Reflexe, davon 17690 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 7031 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+1,410/-1,448 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 67. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) sowie Besetzungsfaktoren von Verbindung **19**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} | k |
|------|----------|---------|---------|-----------------|---|
| K1 | 2418(1) | 8119(1) | 2049(1) | 88(1) | |
| Cu1 | 2422(1) | 7025(1) | 2909(1) | 40(1) | |
| Sn1 | 719(1) | 6937(1) | 2705(1) | 37(1) | |
| Si11 | -279(1) | 7896(1) | 2560(1) | 52(1) | |
| C112 | 249(6) | 8513(3) | 2142(4) | 72(3) | |
| C111 | -1423(6) | 7754(4) | 2140(5) | 95(3) | |
| C113 | -423(7) | 8240(4) | 3294(4) | 92(3) | |
| Si12 | 37(2) | 6451(1) | 3584(1) | 54(1) | |
| C123 | -1225(5) | 6448(4) | 3498(4) | 80(3) | |
| C122 | 442(7) | 6877(4) | 4286(4) | 92(3) | |
| C121 | 396(6) | 5648(4) | 3705(4) | 79(3) | |
| Sn2 | 207(1) | 6180(1) | 1718(1) | 34(1) | |
| Si21 | 1510(1) | 5409(1) | 1722(1) | 45(1) | |
| C213 | 2588(5) | 5828(4) | 1636(4) | 68(3) | |
| C212 | 1713(6) | 5000(4) | 2446(4) | 73(3) | |
| C211 | 1298(6) | 4852(3) | 1100(4) | 73(3) | |
| Si22 | 240(1) | 6763(1) | 733(1) | 46(1) | |
| C221 | 1147(6) | 7360(4) | 872(4) | 67(3) | |
| C223 | -869(6) | 7149(4) | 491(4) | 91(3) | |
| C222 | 514(7) | 6276(4) | 110(4) | 84(3) | |
| Si23 | -1323(1) | 5612(1) | 1585(1) | 47(1) | |
| C233 | -1474(5) | 5242(4) | 846(4) | 67(3) | |
| C232 | -2304(5) | 6122(4) | 1638(4) | 78(3) | |
| C231 | -1343(6) | 5016(4) | 2184(4) | 85(3) | |
| Sn3 | 4124(1) | 7177(1) | 3048(1) | 40(1) | |
| Si31 | 4982(1) | 7232(1) | 2121(1) | 54(1) | |
| C312 | 6142(6) | 7558(5) | 2289(5) | 95(4) | |
| C311 | 5112(6) | 6488(4) | 1793(4) | 90(3) | |
| C313 | 4327(7) | 7698(5) | 1491(4) | 106(4) | |
| Si32 | 4847(2) | 6248(1) | 3598(1) | 65(1) | |
| C321 | 4462(7) | 5573(4) | 3134(5) | 99(4) | |
| C322 | 6139(6) | 6248(5) | 3726(5) | 111(4) | |
| C323 | 4453(8) | 6157(5) | 4340(4) | 109(4) | |
| Sn4 | 4691(1) | 8161(1) | 3790(1) | 39(1) | |
| Si41 | 6214(2) | 8123(1) | 4496(1) | 56(1) | |

| | | | | | |
|------|----------|----------|----------|---------|-----------|
| C411 | 7180(6) | 7952(5) | 4067(4) | 100(4) | |
| C412 | 6453(7) | 8877(4) | 4851(5) | 98(4) | |
| C413 | 6174(6) | 7575(4) | 5115(4) | 94(3) | |
| Si42 | 3365(2) | 8302(1) | 4404(1) | 62(1) | |
| C421 | 2337(5) | 8523(4) | 3871(4) | 84(3) | |
| C422 | 3578(7) | 8879(5) | 5003(4) | 109(4) | |
| C423 | 3110(7) | 7570(5) | 4750(4) | 102(4) | |
| Si43 | 4802(2) | 9171(1) | 3248(1) | 57(1) | |
| C431 | 5941(6) | 9272(4) | 3012(4) | 82(3) | |
| C432 | 3935(6) | 9244(4) | 2578(4) | 89(3) | |
| C433 | 4621(8) | 9817(4) | 3758(4) | 103(4) | |
| C01 | 1200(14) | 3969(9) | 4639(7) | 274(14) | |
| C02 | 1726(10) | 4132(10) | 4139(7) | 305(17) | |
| C03 | 2713(10) | 4050(12) | 4382(6) | 370(30) | |
| C04 | 3201(14) | 4033(12) | 3831(6) | 314(18) | |
| C05 | 4180(15) | 4103(10) | 4051(8) | 285(13) | |
| O5 | 2330(30) | 8905(14) | 1226(13) | 177(9) | 0,525(13) |
| C51 | 2822(19) | 9080(16) | 763(11) | 175(9) | 0,525(13) |
| C52 | 2201(19) | 9285(10) | 206(9) | 147(9) | 0,525(13) |
| C53 | 1530(20) | 9598(15) | 535(11) | 207(10) | 0,525(13) |
| C54 | 1980(30) | 9503(12) | 1171(11) | 159(9) | 0,525(13) |
| O6 | 2480(30) | 8735(12) | 1109(12) | 156(9) | 0,475(13) |
| C61 | 1960(30) | 9260(16) | 1180(20) | 195(10) | 0,475(13) |
| C62 | 2270(30) | 9825(11) | 912(18) | 193(11) | 0,475(13) |
| C63 | 3050(20) | 9546(12) | 621(14) | 155(9) | 0,475(13) |
| C64 | 2540(30) | 8952(12) | 541(11) | 181(10) | 0,475(13) |

Kristallstrukturanalyse (19a)

Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Metrik in **Tabelle 42**, S. 79, $V = 11247,3 \text{ \AA}^3$, $Z = 24$, $F(000) = 6288$, $\rho_{\text{ber}} = 1,821 \text{ g/cm}^3$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu = 2,875 \text{ mm}^{-1}$, $2,05^\circ < 2\theta < 28,47^\circ$, $-23 \leq h \leq 23$, $-19 \leq k \leq 23$, $-48 \leq l \leq 49$, Kristallgröße: $0,4 \times 0,4 \times 0,1 \text{ mm}^3$, $R(\text{int}) = 0,3478$, 118241 gemessene Reflexe, davon 28146 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 6594 mit $I > 4\sigma(I)$, min./max. Differenzelektronendichte $+1,703/-0,856 \text{ e\AA}^3$.

Tabelle 68. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von Verbindung **19a**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|----------|----------|----------|-----------------|
| Cu1 | 2437(1) | 7441(1) | 10154(1) | 58(1) |
| Sn1 | 2695(1) | 6897(1) | 9581(1) | 56(1) |
| Si11 | 1720(2) | 5926(2) | 9216(1) | 67(1) |
| C111 | 1605(8) | 5101(7) | 9516(4) | 91(5) |
| C112 | 768(8) | 6344(8) | 9052(5) | 110(6) |
| C113 | 2030(8) | 5482(7) | 8815(4) | 93(5) |
| Si12 | 3992(2) | 6232(2) | 9598(1) | 75(1) |
| C121 | 3914(8) | 5201(7) | 9729(5) | 119(7) |
| C122 | 4788(7) | 6689(7) | 9947(4) | 98(5) |
| C123 | 4286(9) | 6217(10) | 9156(4) | 122(6) |
| Sn2 | 2657(1) | 8221(1) | 9151(1) | 58(1) |
| Si21 | 1587(2) | 9114(2) | 9280(1) | 73(1) |
| C211 | 1930(10) | 9621(9) | 9718(4) | 128(7) |
| C212 | 717(9) | 8566(10) | 9296(7) | 181(11) |
| C213 | 1301(12) | 9861(10) | 8925(5) | 166(9) |
| Si22 | 3913(2) | 8976(2) | 9386(1) | 81(1) |
| C221 | 3828(10) | 9982(8) | 9212(6) | 154(8) |
| C222 | 4152(8) | 8987(9) | 9894(4) | 120(6) |

| | | | | |
|------|----------|-----------|----------|---------|
| C223 | 4737(8) | 8514(10) | 9228(5) | 128(7) |
| Si23 | 2420(2) | 8083(2) | 8453(1) | 79(1) |
| C231 | 3068(9) | 7345(9) | 8304(4) | 119(6) |
| C232 | 1431(8) | 7752(9) | 8241(4) | 110(5) |
| C233 | 2581(10) | 9022(9) | 8239(5) | 136(7) |
| Sn3 | 2205(1) | 8007(1) | 10729(1) | 61(1) |
| Si31 | 3215(3) | 8990(2) | 11064(1) | 88(1) |
| C311 | 4204(9) | 8602(11) | 11138(6) | 171(10) |
| C312 | 3192(11) | 9863(8) | 10761(4) | 138(7) |
| C313 | 3008(14) | 9333(10) | 11519(4) | 203(12) |
| Si32 | 918(2) | 8672(3) | 10745(1) | 91(1) |
| C321 | 116(9) | 8209(13) | 10398(5) | 176(10) |
| C322 | 949(11) | 9690(10) | 10646(6) | 178(10) |
| C323 | 627(12) | 8592(13) | 11193(5) | 184(10) |
| Sn4 | 2290(1) | 6711(1) | 11183(1) | 68(1) |
| Si41 | 3386(3) | 5839(3) | 11070(2) | 130(2) |
| C411 | 3641(9) | 5019(9) | 11413(5) | 139(7) |
| C412 | 3033(13) | 5333(13) | 10576(6) | 211(11) |
| C413 | 4220(12) | 6328(11) | 11019(9) | 273(19) |
| Si42 | 1104(3) | 5846(3) | 10960(1) | 98(2) |
| C421 | 269(8) | 6175(9) | 11135(4) | 107(5) |
| C422 | 1314(10) | 4853(8) | 11141(5) | 144(8) |
| C423 | 809(11) | 5835(13) | 10454(5) | 175(9) |
| Si43 | 2504(3) | 6831(3) | 11878(1) | 112(2) |
| C431 | 1808(14) | 7455(12) | 12017(5) | 207(12) |
| C432 | 2527(17) | 5891(11) | 12091(5) | 231(14) |
| C433 | 3504(14) | 7220(20) | 12068(6) | 284(18) |
| Sn5 | 1944(1) | 11865(1) | 7415(1) | 81(1) |
| K1 | 3514(2) | 13192(2) | 7256(1) | 69(1) |
| K2 | 1731(2) | 14050(2) | 7466(1) | 78(1) |
| K3 | 3086(2) | 13027(2) | 8214(1) | 77(1) |
| O1 | 3094(5) | 12031(4) | 7650(2) | 62(2) |
| C1 | 3611(11) | 11410(10) | 7739(5) | 99(5) |
| C11 | 4433(9) | 11742(9) | 7890(5) | 122(6) |
| C12 | 3667(9) | 10956(10) | 7394(6) | 146(8) |
| C13 | 3417(11) | 10877(10) | 8004(6) | 168(9) |
| O2 | 1719(4) | 12657(4) | 7795(2) | 66(2) |
| C2 | 1073(8) | 12558(9) | 7966(4) | 82(4) |
| C21 | 1053(9) | 13216(9) | 8226(5) | 116(6) |
| C22 | 1154(10) | 11802(10) | 8167(5) | 128(6) |
| C23 | 319(8) | 12550(10) | 7659(5) | 125(6) |
| O3 | 2014(4) | 12795(5) | 7083(2) | 74(3) |
| C3 | 1674(9) | 12811(11) | 6691(4) | 95(5) |
| C31 | 1846(11) | 13533(10) | 6509(5) | 136(8) |
| C32 | 2034(15) | 12090(13) | 6522(4) | 191(11) |
| C33 | 797(9) | 12671(14) | 6643(5) | 188(11) |
| O4 | 3178(4) | 14100(4) | 7741(2) | 63(2) |
| C4 | 3577(6) | 14804(6) | 7839(3) | 50(3) |
| C41 | 3836(10) | 14876(10) | 8268(5) | 148(8) |
| C42 | 4306(11) | 14852(11) | 7666(6) | 172(9) |
| C43 | 3071(12) | 15507(11) | 7713(6) | 181(10) |
| C011 | 4176(15) | 13457(19) | 6487(7) | 158(13) |
| C012 | 4660(20) | 13888(13) | 6778(9) | 195(16) |
| C013 | 5143(11) | 13426(16) | 7032(8) | 181(15) |
| C014 | 5105(9) | 12642(15) | 6994(5) | 121(7) |
| C015 | 4638(11) | 12296(12) | 6694(6) | 143(9) |
| C016 | 4185(13) | 12680(20) | 6449(6) | 149(11) |
| C017 | 3747(13) | 12314(16) | 6131(7) | 228(13) |
| C021 | 2858(12) | 13320(9) | 9138(5) | 98(5) |
| C022 | 2504(8) | 12615(12) | 9141(5) | 119(7) |
| C023 | 2907(11) | 11970(10) | 9070(6) | 129(7) |

| | | | | |
|------|----------|-----------|-----------|---------|
| C024 | 3675(10) | 12049(10) | 9024(6) | 136(8) |
| C025 | 3968(11) | 12744(13) | 9045(5) | 114(6) |
| C026 | 3588(16) | 13403(13) | 9106(5) | 132(8) |
| C027 | 1688(10) | 12528(13) | 9217(5) | 172(9) |
| C031 | -187(14) | 14833(14) | 7207(9) | 219(18) |
| C032 | 340(15) | 15134(15) | 7000(5) | 138(8) |
| C033 | 878(13) | 15641(12) | 7184(7) | 125(7) |
| C034 | 883(11) | 15789(11) | 7543(8) | 130(7) |
| C035 | 380(17) | 15414(13) | 7710(5) | 177(13) |
| C036 | -88(17) | 14911(19) | 7571(10) | 640(70) |
| C037 | -650(20) | 14700(30) | 7761(12) | 560(40) |
| C041 | 2050(20) | 3229(15) | 10266(9) | 240(20) |
| C042 | 2750(20) | 3010(20) | 10157(10) | 260(20) |
| C043 | 2913(19) | 2230(30) | 10162(10) | 310(20) |
| C044 | 2380(30) | 1766(12) | 10269(14) | 640(90) |
| C045 | 1700(20) | 2050(20) | 10338(9) | 750(30) |
| C046 | 1526(18) | 2760(30) | 10352(9) | 500(20) |

C.2.7.2 Kupfer-tris(trimethylsilyl)stannanid (20)

Kalium-tris(trimethylsilyl)stannanid-THF (2/3) (1,67 g, 3,44 mmol) und Kupfer(I)-*tert*-butanolat (0,46 g, 3,37 mmol) werden in je 20 ml Toluol gelöst und bei -20°C langsam zusammengegeben. Man lässt 1,5 Stunden bei 0°C rühren, dann tropft man bei -25°C langsam eine Lösung von Trimethylchlorsilan Me₃SiCl (0,4 ml, 0,37 g, 3,37 mmol) in 10 ml Toluol zu. Man lässt eine Stunde bei -25°C rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der schwarze Rückstand wird mit 50 ml *n*-Pentan behandelt und unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Die Lösung wird eingeeengt, bei -60°C erhält man die Verbindung **20** in Form von roten, sechseckigen Plättchen.

Ausbeute: 2,25 g (0,96 mmol, 28,5 %), M = 1715,44 g/mol

¹H-NMR: δ = 0,62 ppm

¹³C-NMR: δ = 7,7 ppm

²⁹Si-NMR: δ = -4,8 ppm (¹J_{Si-Sn} = 254,3 Hz).

Kristallstrukturanalyse

Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe Iba2 (Nr. 45), Metrik in **Tabelle 43**, S. 81, V = 16329,0 Å³, Z = 8, F(000) = 6968, ρ_{ber} = 1,396 g/cm³, T = 203 K, μ = 2,423 mm⁻¹, 2,36° < 2θ < 28,53°, -32 ≤ h ≤ 32, -35 ≤ k ≤ 36, -32 ≤ l ≤ 32, Kristallgröße: 1,0 x 0,3 x 0,3 mm³, R(int) = 0,1539, 104024 gemessene Reflexe, davon 20518 symmetrieunabhängig, zur Verfeinerung verwendet 15539 mit I > 4σ(I), min./max. Differenzelektronendichte +1,963/-1,268 eÅ⁻³.

Tabelle 69. Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² · 10⁻¹) von Verbindung **20**.

| Atom | x/a | y/b | z/c | U _{eq} |
|------|---------|---------|---------|-----------------|
| Cu1 | 2184(1) | 1252(1) | 5166(1) | 35(1) |
| Sn1 | 3212(1) | 1359(1) | 4915(1) | 32(1) |
| Si11 | 4161(1) | 1073(1) | 5264(1) | 45(1) |
| C111 | 4678(4) | 1552(5) | 5168(6) | 75(3) |
| C112 | 4141(4) | 919(4) | 6022(5) | 66(3) |

| | | | | |
|------|----------|----------|----------|---------|
| C113 | 4416(5) | 548(5) | 4866(6) | 74(3) |
| Si12 | 3211(1) | 2248(1) | 5257(1) | 49(1) |
| C121 | 3558(8) | 2667(5) | 4764(7) | 105(5) |
| C122 | 3573(5) | 2292(4) | 5939(6) | 78(4) |
| C123 | 2504(5) | 2460(4) | 5381(7) | 85(4) |
| Si13 | 3335(1) | 1369(1) | 3846(1) | 46(1) |
| C131 | 4021(5) | 1633(5) | 3684(5) | 76(4) |
| C132 | 3310(5) | 750(4) | 3517(5) | 69(3) |
| C133 | 2797(5) | 1755(5) | 3512(5) | 69(3) |
| Cu2 | 1587(1) | 1225(1) | 5962(1) | 36(1) |
| Sn2 | 1146(1) | 1401(1) | 4997(1) | 31(1) |
| Si21 | 217(1) | 1221(1) | 5469(1) | 44(1) |
| C211 | -43(4) | 1740(4) | 5895(5) | 66(3) |
| C212 | -316(4) | 1101(4) | 4933(5) | 65(3) |
| C213 | 287(4) | 672(4) | 5918(5) | 67(3) |
| Si22 | 988(1) | 2245(1) | 4551(1) | 44(1) |
| C221 | 304(4) | 2257(4) | 4209(5) | 67(3) |
| C222 | 1506(5) | 2379(5) | 4013(5) | 73(3) |
| C223 | 985(4) | 2748(3) | 5066(5) | 61(3) |
| Si23 | 1120(1) | 761(1) | 4207(1) | 44(1) |
| C231 | 820(5) | 181(3) | 4474(6) | 73(3) |
| C232 | 1813(4) | 628(4) | 3926(5) | 67(3) |
| C233 | 697(6) | 978(5) | 3606(5) | 84(4) |
| Cu3 | 2225(1) | 620(1) | 6307(1) | 37(1) |
| Sn3 | 1751(1) | 1192(1) | 7027(1) | 36(1) |
| Si31 | 929(1) | 909(1) | 7619(1) | 54(1) |
| C311 | 776(5) | 240(5) | 7570(6) | 84(4) |
| C312 | 1066(6) | 1041(7) | 8368(5) | 95(5) |
| C313 | 296(5) | 1244(5) | 7422(6) | 82(4) |
| Si32 | 2602(1) | 1069(1) | 7646(1) | 52(1) |
| C321 | 3223(5) | 1204(5) | 7228(6) | 73(3) |
| C322 | 2637(5) | 425(5) | 7899(6) | 78(3) |
| C323 | 2595(6) | 1478(5) | 8273(5) | 81(4) |
| Si33 | 1676(1) | 2130(1) | 7069(1) | 55(1) |
| C331 | 1242(6) | 2379(4) | 6507(7) | 85(4) |
| C332 | 2353(6) | 2425(4) | 7029(6) | 77(3) |
| C333 | 1357(7) | 2312(5) | 7748(6) | 96(5) |
| Cu4 | 2822(1) | 654(1) | 5505(1) | 36(1) |
| Sn4 | 2719(1) | -179(1) | 5991(1) | 33(1) |
| Si41 | 1915(1) | -647(1) | 6438(1) | 46(1) |
| C411 | 1263(4) | -357(5) | 6206(5) | 72(3) |
| C412 | 1945(6) | -647(5) | 7212(5) | 76(3) |
| C413 | 1903(6) | -1301(4) | 6206(6) | 80(4) |
| Si42 | 3585(1) | -519(1) | 6463(1) | 48(1) |
| C421 | 3824(5) | -159(4) | 7077(5) | 70(3) |
| C422 | 4161(5) | -561(5) | 5960(6) | 76(3) |
| C423 | 3427(5) | -1149(4) | 6713(7) | 80(4) |
| Si43 | 2724(1) | -594(1) | 5019(1) | 47(1) |
| C431 | 3008(7) | -1219(4) | 5056(6) | 80(4) |
| C432 | 3152(6) | -260(5) | 4505(5) | 77(3) |
| C433 | 2023(6) | -629(6) | 4721(6) | 86(4) |
| C01 | 3910(10) | 2987(8) | 7385(9) | 145(8) |
| C03 | 4541(9) | 2280(10) | 7282(8) | 132(7) |
| C02 | 4199(11) | 2586(12) | 7578(10) | 177(12) |
| C05 | 5090(11) | 1536(14) | 7193(13) | 221(18) |
| C04 | 4808(14) | 1871(10) | 7472(17) | 212(17) |
| C021 | 4293(19) | 1050(18) | 8750(20) | 159(15) |
| C022 | 4460(30) | 460(20) | 8540(20) | 162(16) |
| C023 | 4930(30) | 248(17) | 8460(20) | 162(15) |
| C024 | 5020(30) | -170(20) | 8210(20) | 171(17) |
| C025 | 5540(30) | -610(30) | 8340(20) | 180(30) |

C.3 Tabellen ausgewählter Strukturparameter

Tabelle 70. Ausgewählte Strukturparameter [pm,°] der Alkalimetall-benzylbis(trimethylsilyl)silanide **2** bis **5**.

| Verbindung | 2 (Li) | 3 (Na) | 4a (K) | 4b (K) | 5a (Rb) |
|----------------|----------------------------------|--|--|------------------------|--|
| Koordination | Si+3O | 2Si+ η^6 2Si+ η^3 +Me | 2Si+ η^6 +Me+O 2Si+ η^6 +Me+O | 2Si+ η^6 +Me+O | 2Si+ η^6 +2O |
| M1-Si1 | 268,1(5) | 321,12(18) | 350,78(12) | 353,26(7) | 359,63(10) |
| M1-Si2 | - | 300,93(18) | 361,41(13) | 337,60(7) | 366,59(11) |
| M2-Si1 | | 293,80(18) | 346,38(12) | - | - |
| M2-Si2 | | 312,64(19) | 356,57(12) | - | - |
| M-M | - | 329,9(2) | 426,29(13) | 429,73(9) | 442,8 |
| Si1-Si2 | - | 514,8 | 562,4 | 541,2 | 575,6 |
| Si-C | 197,1(3) | 195,7(4), 196,6(4) | 198,8(3), 198,3(4) | 197,2(2) | 198,8(4) |
| Si1-Si1n | 234,54(12) 235,34(11) | 234,40(15), 234,37(15) 236,34(16), 233,73(15) | 233,91(14), 235,19(13) 235,77(13), 235,35(14) | 234,12(7) 234,46(8) | 233,90(14) 235,11(15) |
| X-M | 469,2 | 259,4, 286,4 | 308,9, 303,3 | 298,6 | 324,9 |
| M-O (M-OnA) | 195,5(5) 197,2(5) 197,7(5) | - | 275,9(3), 276,3(3) | 269,25(16) | 283,9(14) 293,4(16) (295(3), 309(4)) |
| M-Me | - | 285,5(4) | 338,6(4) ^a , 351,4(4) ^b | 332,3(4) ^a | 373,4 |
| M-C(Ph) | - | 280,0-306,4 (6C) 281,1-307,3 (3C) | 330,4-347,1 327,0-338,7 | 317,0-339,6 | 347,8-359,7 |
| M-Si-M | - | 64,72(5), 65,03(4) | 74,03(3), 74,12(3) | 76,889(16) | 75,14(2) |
| Si-M-Si | - | 111,67(5), 116,15(6) | 104,30(3), 106,26(3) | 103,110(16) | 104,86(2) |
| M-Si-Si | 119,41(10) 116,91(11) | | | | |
| M-Si-C | 115,21(13) | 85,40(12), 84,76(12) | 89,68(11), 89,50(10) | 86,61(7) | 93,08(11) |
| Si-Si-Si | 100,78(4) | 102,73(6) (1), 102,95(6) (2) | 99,08(5), 99,82(5) | 100,94(3) | 99,63(5) |
| C-Si1-Si1n | 98,46(9) 103,11(10) | 99,10(12) 104,77(13) | 98,65(11) 102,65(12) | 99,81(7) 104,31(7) | 100,47(12) 100,48(13) |
| Si-C-Ph | 114,21(19) | 113,7(3) (1) 110,8(3) (2) | 110,5(2) 111,6(2) | 112,58(14) | 110,7(2) |
| C?-C?1-X1? | 179,5 | 176,6, 173,8 | 177,0, 176,6 | 177,2 | 176,8 |
| τ (Si1-M) | 2,08 | 43,8 (Na1), 21,4 (Na2) | 26,0 (K1), 48,4 (K2) | 50,9 | 41,8 |
| τ (Si2-M) | | 14,4 (Na1), 51,8 (Na2) | 30,6 (K2), 44,6 (K1) | 26,9 | 42,3 |
| M-Si-C-Ph | 43,7(3) | 7,9(3) (1) 0,9(3) (2) | 5,1(2) 3,5(3) | 10,63(15) | 2,5(3) |
| Si-C-C=C | 94,2(3) 84,1(3) | 84,6(4), 91,1(4) 85,9(4), 87,8(4) | 80,3(3), 96,3(3) 87,7(4), 89,1(4) | 72,3(2) 103,9(2) | 89,5(4) 86,5(4) |
| Si-M-M-Si | - | 166,62 | 169,43 | 180,0 | 180 |

^a intramolekularer Abstand^b intermolekularer Abstand

Tabelle 71. Ausgewählte Strukturparameter [pm,°] der Kalium-*tert*-butoxy-silyl-cuprate **7**, **7a** und **12a**.

| Verbindung | 7 (K[Cu(O ^t Bu)Bnz]) | 7a (K(THF) _{1,5} [Cu(O ^t Bu)Bnz]) | 12a (K(Toluol)[Cu(O ^t Bu)Si(SiMe ₃) ₂ Ph] |
|-------------------------|--|--|--|
| Koordination Cu | 2(Si, O) | 2 (Si, O) | 2 (Si, O) |
| Koordination K | 2O, 2Me, Ph η^{6b} | 2O,2Me,Ph η^{3a} ; 1O,1Me,Ph η^{1a} | 2O, 2Me, Ph η^{6b} (Toluol) |
| Cu-Si | 223,07(17) | 223,4(3) 223,3(3) | 223,0(2) |
| Cu-O | 187,6(4) | 188,2(5), 188,1(5) | 186,2(4) |
| K-O (O ^t Bu) | 261,0(4) 268,9(4) | 259,9(6),267,9(6) 267,1(6),271,2(6) | 266,4(5), 259,0(5) |
| K-CT | 293,2 ^b | 363,0 ^a , 389,2 ^a | 295,6, 303,6, 300,5 |
| K-C(Ph) | 319,7(7)-329,7(5) ^b | 311,5(10)-351,3(9) ^a , 320,8(10) ^a | |
| K-Me | 336,1(9), 347,9(8) | 353,2(14), 335,8(14), 325,2(13) | 332,9(9), 332,2(9) |
| O-C | 143,1(7) | 142,7(10),141,0(10) | 140,9(7) |
| K-O(THF) | - | 270(5), 272(3), 281(2) | - |
| Si-Si | 235,5(2), 235,8(2) | 234,1(4), 233,9(4) 233,7(4), 233,8(4) | 232,6(3), 233,5(3) |
| Si-C | 194,4(6) | 193,0(9), 194,2(10) | 164(2) |
| C-C | 151,8(9), 152,4(9), 153,3(10) | 152,5-154,0, 148,1-152,2 | 150,4(10), 150,8(10), 152,4(11) |
| K-K | 386,0 | 380,7(3) | 383,9 |
| Si-Cu-O | 172,93(13) | 173,5(2), 174,5(2) | 173,96(15) |
| Cu-Si-Si | 119,65(19), 102,63(8) | 108,9(1), 120,7(1) 113,1(2), 115,5(1) | 110,92(10), 109,87(11) |
| Cu-Si-C | 114,9(2) | 111,4(3), 112,2(3) | 118,3(7) |
| O-C-Me | 107,7(5), 109,5(5), 111,3(5) | 107,2-110,1, 106,3-111,7 | 109,6(6), 111,0(5), 104,4(7) |
| Si-Si-Si | 108,2(1) | 106,0(1), 105,1(1) | 106,92(13) |
| C-Si-Si | 102,4(2), 108,7(2) | 102,6(3), 105,6(3) 104,0(3), 105,9(3) | 108,9(7), 100,9(7) |
| Si-C-Ph | 112,7(4) | 112,1(6), 112,5(6) | - |
| C-C-CT Si-C-CT | 175,5 | 176,5, 176,5 | 171,0 |
| τ (Si-Cu) | 6,6 | 8,8, 2,7 | 6,4 |
| M-Si-C-Ph | 62,4(5) | 44,5(7), 43,3(8) | - |
| Si-C-C-C | 106,7(5), 69,6(7) | 89,1, 86,6 | - |

^a intramolekularer Abstand^b intermolekularer Abstand

C Experimenteller Teil

Tabelle 72. Ausgewählte Strukturparameter [pm,°] der Kalium-bissilyl-cuprate **8**, **9**, **13** und **14**.

| Verbindung | 8 (K(THP)[CuBnz ₂]) | 9 (K(Toluol)[Cu(Bnz)Hyp]) | 13 (Na(THP) ₅ [CuHyp ₂]) | 14 (K(THP) ₆ [CuHyp ₂]) |
|-----------------|---|--|--|---|
| Koordination Cu | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) |
| Koordination K | 3 (2 Ph η ⁶ , O) | 4 (2 Me, Ph η ⁶ , Toluol η ⁶) | 5 (O) | 6 (O) |
| Cu-Si1 | 228,67(8) | 229,37(17) | 229,26(9) | 229,28(9) |
| Cu-Si2 | 228,79(8) | 229,39(17) | 229,47(19) | - |
| K-O | 260,0(6) | - | 232-236 | 269-276 |
| K-CT | 305,1, 302,7 | 295,5, 295,8 | - | - |
| K-C(Ph) | 325,9-342,7 325,5-341,4 | 319,2-333,9 309,4-340,2 | - | - |
| K-Me | - | 334,8(8), 349,1(9) | - | - |
| Si-Si | 233,7-236,4 | 232,7-234,9 | 232,8-234,3 | 233,5-234,0 |
| Si-C | 194,4(3), 194,6(3) | 194,1(6) | - | - |
| K-Cu | 315,37(8) | 321,01(15) | - | - |
| Si-Cu-Si | 167,36(3) | 176,54(7) | 178,78(11) | 180,00(4) |
| Cu-Si-Si | 107,08(4), 107,85(10) 108,59(4), 112,52(10) | 112,35(8), 110,05(8) 100-122 | 109,92(4), 110,88(6), 118,19(7) | 108,92(4), 110,11(4), 112,40(4) |
| Cu-Si-C | 126,04(9) 118,10(10) | 115,86(18) | - | - |
| Si-Si-Si | 106,66(4) 106,24(6) | 106,96(8) | 103,8-108,1 | 107,5-110,1 |
| C-Si-Si | 103,01(9), 107,85(10) 101,84(10), 108,42(14) | 102,49(19) 108,6(2) | - | - |
| Si-C-Ph | 114,08(18), 112,71(19) | 113,7(4) | - | - |
| C-C-CT | 178,9, 178,4 | 177,3 | - | - |
| τ(Si1-Cu) | 12,5 | 2,9 (Bnz) | 5,0 | 0,7 |
| τ(Si2-Cu) | 7,4 | 14,4 (Hyp) | 3,5 | |
| M-Si-C-Ph | 44,7(3) 40,2(3) | 33,1(5) | - | - |
| Si-C-C-C | 96,7(3) 93,9(3) | 71,1 | - | - |

Tabelle 73. Ausgewählte Strukturparameter [pm,°] der Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanide **10**, **10a** und des Kupfer-tris(trimethylsilyl)stannanides **20**.

| Verbindung | 10 (CuSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph) | 10a (Cu ₄ (O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph) ₃) | 20 (CuSn(SiMe ₃) ₃) |
|---------------------|--|--|--|
| Koordination Cu | 2 (2 Si) | 2 (2 Si / Si, O) | 2 (2 Sn) |
| Cu-Si / Cu-Sn | 242,77(8), 244,35(8) | 230,2-247,6 | 259,0-262,9 |
| Cu-O | - | 186,8(4), 188,5(4) | - |
| O-C | - | 144,0(7) | - |
| Si-Si / Sn-Si | 238,04(11), 238,86(10) | 236,7-239,2 | 258,7-260,4 |
| Si-C | 194,2(3) | 192,7(6), 194,7(6), 192,9(6) | - |
| Cu-Cu | 240,44(4) | 236,43(10), 242,24(9) 236,39(10), 270,01(10) | 241,4-243,7 |
| Si-Cu-Si / Sn-Cu-Sn | 160,24(2) | 167,32(15), 165,59(15) 159,37(6), 162,00(6) | 152,8-161,8 |
| Cu-Si-Cu / Cu-Sn-Cu | 59,15(2) | 59,46(4), 60,65(4) 59,11(4), | 55,1-55,4 |
| Cu-O-Cu | - | 92,01(18) | - |
| O-C-Me | - | 107,7(5), 109,8(5), 107,2(5) | - |
| Si-Si-Si / Si-Sn-Si | 100,27(4) | 105,61(9), 102,51(8), 104,39(9) | 99,1-107,8 |
| C-Si-Si | 106,55(11) 112,67(10) | 108,0(2), 102,08(18) 109,7(2), 112,2(2) 116,05(19), 105,99(19) | - |
| Si-C-Ph | 118,1(1) | 117,7(4), 116,0(4), 115,3(4) | - |
| C-C-CT | 179,4 | 178,7, 178,6, 178,1 | - |
| τ(Si-Cu)/(Sn-Cu) | 39,0 | 27,4, 29,9, 23,6 | 25,5-30,0 |
| τ(Si-Cu')(Sn-Cu') | 21,1 | 32,8, 34,0, 37,1 | 29,2-32,6 |

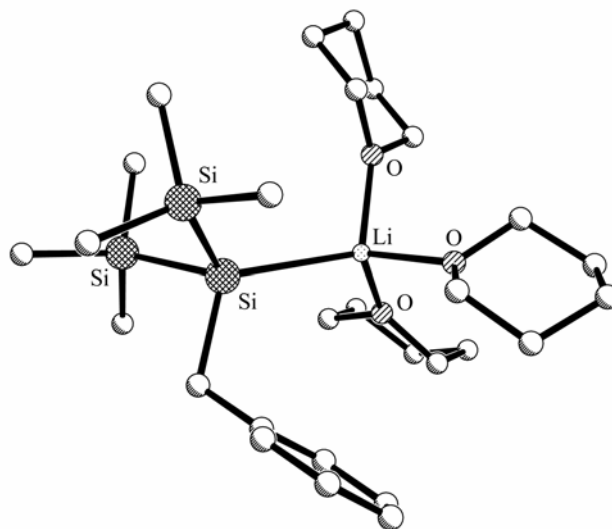
C Experimenteller Teil

Tabelle 74. Ausgewählte Strukturparameter [pm,°] der Alkalimetall-cyanohypersilylcuprate **15** bis **18**.

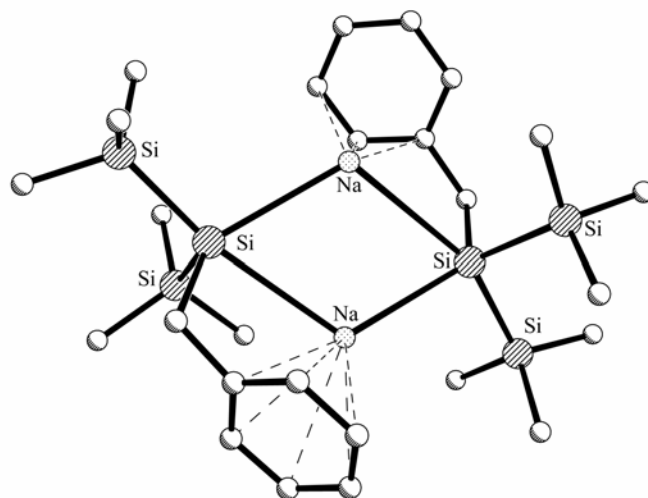
| Verbindung | 15a | 15b | 15c | 16 | 17 | 18 |
|------------------|--|--|---|--|--|---|
| KN Cu1 | 3 (2 Si, CN) | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) | 2 (2 Si) | 2 (Si, CN) |
| KN Cu2 | - | 3 (Si, 2 CN) | 3 (Si, 2 CN) | - | 2 (Si, CN) | 2 (Si, CN) |
| KN M | 4 (3O, CN) | 4 (CN, 3 O),4(2 O, CN) | 4(CN, 3O),4(2O, CN) | 4 (CN, 3 O) | 5 (2 CN, 3 O) | K (2 CN, 4O) |
| Cu1-Si1 | 246,69(13) | 228,80(8) | 228,4(4) | 228,50(6) | 227,63(12) 228,06(13) | 227,0(3) |
| Cu1-Si2/Si1' | 249,76(14) | 237,05(8) | 236,3(4) | - | 238,42(12) 238,13(13) | - |
| Cu2-Si2 | - | 247,03(8) | 246,0(4) | - | 234,33(12) 233,39(13) | 224,5(3) |
| Cu-CN | 191,9(5) | 195,0(3), 193,8(3) | 192,1(17), 191,4(14) | - | 190,6(5) 190,4(5) | 189,7(13) 187,8(13) |
| M-CN | 197,5(10) | 211,7(6), 203,3(5) 197,2(6) | 201(3), 213(2), 193(3) | 200,0(5) | 263,9(4), 239,7(4) 251,9(4), 240,9(4) | 281,7(11), 282,5(11) 277,7(11), 284,9(10) |
| Cu-Cu | 229,85(10) | 244,98(5) | 245,7(2) | - | 241,32(7) 241,83(7) | - |
| M-M | - | 270,5(10) | 271(5) | - | 329,5(3) | 429,1(3) |
| M-O | 191,0-201,5 | 182,2-207,3 | 187-196 | 192,8-195 | 262,9, 219-271 | 264-288 242-275 |
| C-N | 115,7(6) | 114,7(4), 115,4(3) | 114,8(13), 113,0(16) | 113,5(5) | 113,7(5), 114,9(5) | 119,0(4) 110,2(12) |
| Si1-Si1n | 234,15(19) 235,92(19) 236,27(18) | 232,40(11) 233,87(12) 232,85(12) 235,06(11) | 230,1(8), 228,9(10) 234,2(13), 235,5(15) 237,5(11), 239,1(13) 233,9(6) | 232,23(11) 231,80(10) 231,70(11) | 231,4(6), 234,4(3) 243,6(6), 236,3(2) 233,8(9), 228,9(2) 235,2(2), 236,54(19) | 230,5(5) 237,8(6) 227,4(5) 231,6(5) |
| Si2-Si2n | - | 235,60(11) 233,82(11) | 234,4(6) 232,6(7) | - | 235,69(17), 233,0(2) 233,9(8), 234,91(19) | 230,1(5) 233,2(5) |
| Si-Cu-Si | 119,86(4) | 170,30(3) | 167,25(16) | 179,03(4) | 174,25(5), 169,29(5) | - |
| Si-Cu-CN | 119,90(14) 119,81(14) | 117,93(8) 114,06(8) | 116,8(4) 116,6(4) | - | 153,31(13) 156,01(13) | 179,4(4) 178,0(4) |
| CN-Cu-CN | - | 125,31(11) | 124,1(6) | - | - | - |
| Cu-C-N | 174,8(5) | 176,5(3) 176,7(3) | 176,6(12) 176,1(14) | - | 178,0(4) 175,3(4) | 179,1(11) 179,3(12) |
| M-N-C | 169,8(5) | 170,6(3) 118,7(2), 158,3(3) | 170,5(16) 114,8(12), 162,5(12) | 177,0 | 144,1(4), 134,1(4) 147,2(4), 128,4(4) | 118,8(9), 125,1(9) 120,7(9), 121,9(9) |
| Cu1-Si1-Si1n | - | 115,81(4) 110,55(4) 115,06(4) | 110,0(2), 121,5(4) 111,2(3), 110,6(6) 115,6(3), 110,9(5) | 111,98(4) 112,13(3) 110,12(3) | 122,3(2), 105,85(9) 102,22(15), 120,82(8) 102,1(2), 110,74(8) | 109,35(18), 115,87(17) 117,0(2), 107,60(17) 112,43(19), 111,4(2) |
| Cu-Si-Cu | 55,16(3) | 60,76(2) | 61,21(10) | - | 61,38(3), 61,70(3) | - |
| M-N-M | - | 81,3(2) | 81,6(11) | - | 81,56(13), 83,90(13) | 100,2(3) 98,3(3) |
| N-M-N | - | 98,7(2) | 98,4(11) | - | 89,25(13), 97,90(15) | 80,5(3) 80,8(3) |
| τ (Si1-Cu1) | 25,0 | 4,0 | 10,5 (1,7) | 1,3 | 9,7 / 8,5 | 2,8 |
| τ (Si2-Cu1) | 30,1 | 29,9 | 32,1 | - | 32,7 / 30,8 | - |
| τ (Si2-Cu2) | - | 31,5 | 29,4 | - | 28,8 / 31,0 | 4,6 |

D Zusammenfassung

Alle Alkalimetallderivate des Benzylbis(trimethylsilyl)silans ($M\text{-Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $M = \text{Li}$ (**2**), Na (**3**), K (**4**), Rb (**5**), Cs (**6**)) sind über Substitutionsreaktionen aus Benzyltris(trimethylsilyl)silan (**1**) in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Ihre Festkörperstrukturen weisen viele Ähnlichkeiten zu den entsprechenden Hypersilaniden auf. So liegt wie das Tris-THF-Solvat des Lithiumhypersilanids auch Verbindung **2** im Kristall als monomere Einheit vor, die Koordinationssphäre des Lithiums wird durch die drei THF-Moleküle vervollständigt.

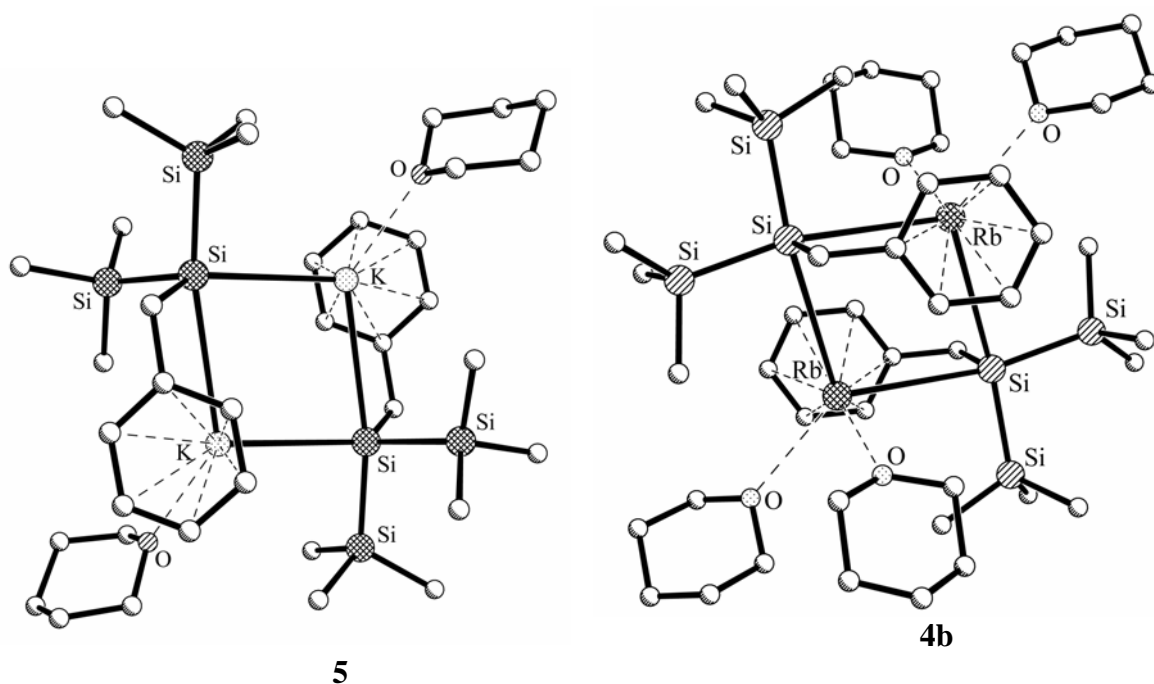
**2**

Die Natriumverbindung **3** wiederum, in der keine Koordination durch Solvatmoleküle vorliegt, weist wie das solvensfreie Natriumhypersilanid dimere Einheiten mit Na_2Si_2 -Vierring auf.

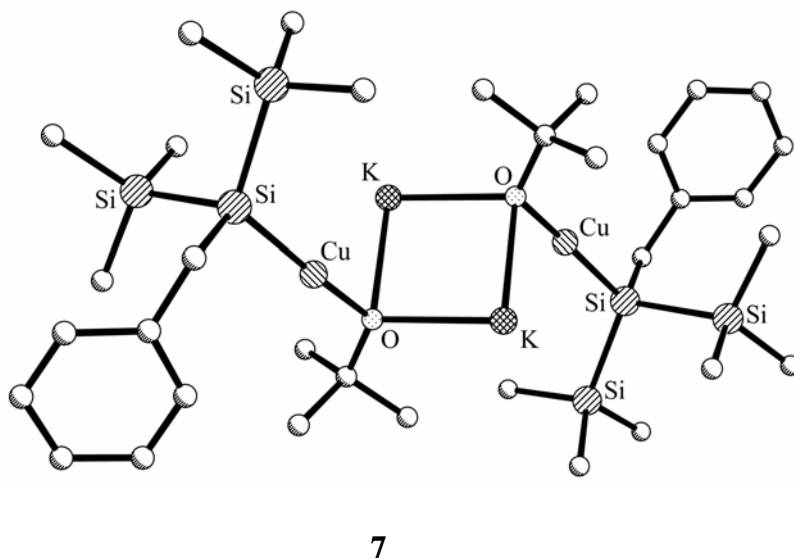
**3**

Obwohl die Synthese von **3** in THP durchgeführt wird, tritt im Kristall keine Koordination des Natriums durch THP-Moleküle auf. Stattdessen findet man eine intramolekulare Koordination durch die Phenylgruppen des Benzylrestes. Da sich Verbindung **3** solvensfrei erhalten lässt, aber dennoch gut löslich in *n*-Pentan ist, eignet sie sich besonders gut für weitere Synthesen.

Auch die Kalium- und Rubidiumsilanide **4** und **5** bilden Dimere mit zentralem M_2Si_2 -Ring. Wegen des größeren Ionenradius des Kaliums bzw. Rubidiums findet man neben einer intramolekularen Koordination durch den Phenylring anders als bei **3** eine zusätzliche Koordination durch Sauerstoffatome von THP (oder THF).

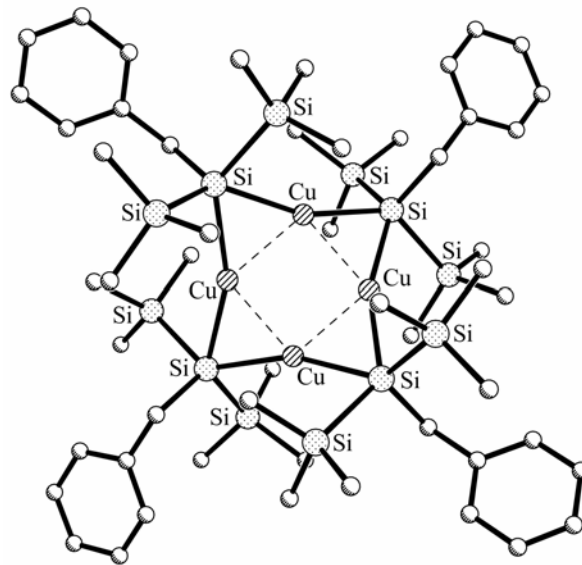


Das Benzylbis(trimethylsilyl)silanid des Kaliums hat sich in Synthesen zur Darstellung von Kupferderivaten bewährt. Durch Reaktion mit Kupfer(I)-*tert*-butanolat gelingt in glatter Reaktion die Synthese des heteroleptischen *tert*-Butoxy-benzylbis(trimethylsilyl)silylcuprats (**7**).



Im Gegensatz zur entsprechenden Hypersilylverbindung findet keine Koordination des Kaliums durch ein Toluolmolekül statt. Diese Rolle übernimmt hier die Benzylgruppe eines benachbarten Moleküls, so dass ein Koordinationspolymer entsteht. Diese Verbindung ist ihrerseits eine ideale Ausgangsverbindung für weitere Kupferkomplexe. Mit Lithiumhypersilanid erhält man beispielsweise das unsymmetrische Benzylbis(trimethylsilyl)silylhypersilyl-cuprat **9**.

Analog zur Darstellung von Kupferhypersilanid lässt sich Verbindung **7** durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan in Kupfer-benzylbis(trimethylsilyl)silanid **10** überführen.



10

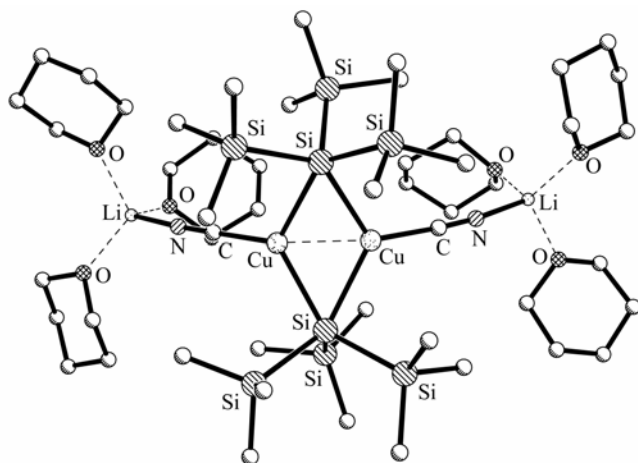
Verbindung **10** bildet anders als das analoge Kupferhypersilanid keine Trimere sondern Tetramere. Dies lässt sich auf den geringeren sterischen Anspruch der Benzylbis(trimethylsilyl)silylgruppe zurückführen.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchungen lag in der Synthese und der Strukturaufklärung von Cyanosilylkomplexen des Kupfers. Hier wurde vor allem ein Zugang zu definierten Hypersilylderivaten gesucht.

Eine Reihe von Cyano-hypersilyl-cupraten konnten in guten Ausbeuten dargestellt werden. Vor allem die Lithiumderivate besitzen eine erstaunlich hohe Stabilität gegenüber Licht und Wärme.

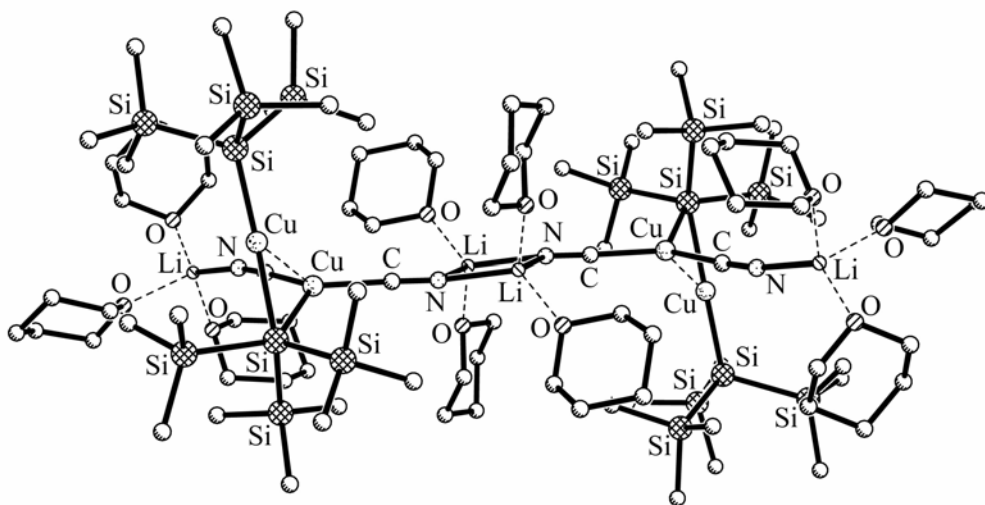
Tatsächlich lassen sich Cyano-hypersilyl-cuprate durch Umsetzungen von Alkalimetallhypersilaniden mit Kupfer(I)-cyanid erhalten. Es treten folgende strukturelle Gemeinsamkeiten auf: Die Silanidreste sind ausschließlich an die Kupferionen gebunden, die Cyanidionen bilden eine Brücke zwischen Kupfer- und Alkalimetallkationen. Über die Cyanidionen bzw. Alkalimetallkationen finden zusätzliche oft Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen statt, wodurch Dimere gebildet werden. Trotz dieser Gemeinsamkeiten weisen die Cyano-hypersilyl-cuprate des Lithiums, Natriums und Kaliums eine erstaunliche Vielfalt von Strukturmotiven auf.

Als strukturell interessant erwies sich vor allem Verbindung **15a**. Hier tritt erstmals ein Cu_2Si_2 -Viering auf. Daraus ergibt sich der bislang kürzeste Kupfer-Kupfer-Abstand von 229,9 pm.

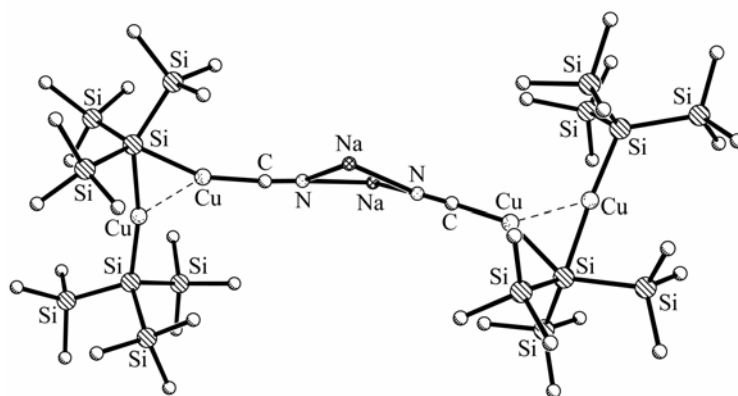
**15a**

Statt der erwarteten linearen Koordination findet man hier eine trigonal planare Umgebung des Kupfers.

In Verbindung **15b** bzw. **15c** liegen zwei Kupferatome in unterschiedlicher Umgebung vor. Ein Kupferatom ist durch zwei Hypersilylreste linear koordiniert während das andere eine trigonal planare Koordination durch einen Hypersilylrest und zwei Cyanidgruppen aufweist.

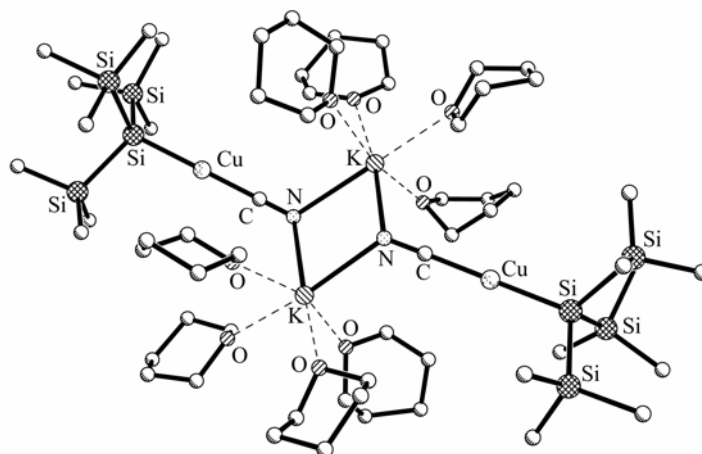
**15b**

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Verbindung **17**. Da im Lauf der Reaktion ein Cyanidanion samt Natriumkation abgespalten wird, findet man hier eine lineare Koordination eines Kupferatoms durch Hypersilyl- und Cyanidgruppen, während das andere Kupferatom linear von zwei Hypersilylgruppen umgeben wird.



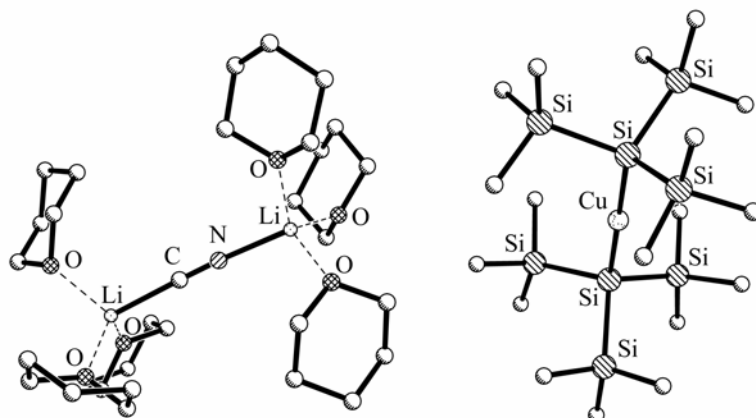
17

Lediglich im Kalium-cyano-hypersilyl-cuprat **18** liegen tatsächlich die zunächst erwarteten einkernigen Cyano-hypersilyl-cupratanionen mit linear koordiniertem Kupfer als Zentralatom vor, die analog bei einigen Aryl-cyano-cupraten gefunden wurden.



18

Lässt man zwei Äquivalente Lithiumhypersilanid mit Kupfer(I)-cyanid reagieren, so bildet sich nicht etwa ein *higher-order*-Cuprat der Form $\text{Li}_2[\text{CuCNHyp}_2]$, sondern das Dihypersilylcuprat (**16**).



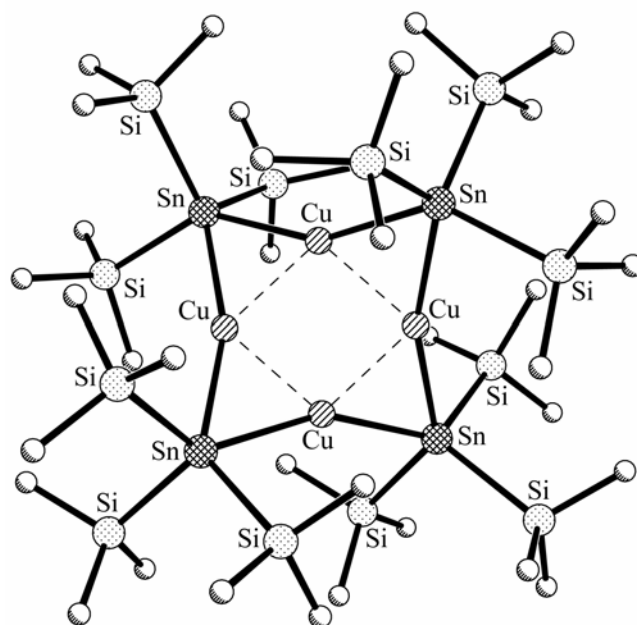
16

Während das Anion aus anderen Dihypersilylcupraten bekannt ist und analoge R_2Cu -Anionen bei Organylcupraten auftreten, tritt hier als Gegenkation ein cyanid-verbrücktes zweikerniges Dilithiumkation auf. Die Koordinationssphäre der Lithiumionen ist hierin durch je drei THP-Moleküle abgesättigt, so dass keine koordinativen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation beobachtet werden.

Diese Vielfalt von Strukturmotiven bei kristallinen Substanzen und die an Lösungen ermittelten spektroskopische Daten lassen erahnen, dass in Lösung komplexe Gleichgewichte zwischen diesen Spezies vorliegen und dass weitere, nicht kristallin fassbare Komplexe, beteiligt sein könnten.

In organischen Synthesen, aber auch bezüglich struktureller Motive, findet man viele Parallelen zwischen Silyl- und Stannylverbindungen. So wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Ergebnisse der Kupfersilylverbindungen auf Kupferstannylverbindungen zu übertragen.

Zwar lässt beispielsweise die erfolgreiche Synthese des Kupfer-tris(trimethylsilyl)stannanides (**20**) eine gewisse Analogie erkennen, jedoch zeigten sich im Hinblick auf Reaktivität und Stabilität auch markante Unterschiede.



20

Bei einigen Reaktionen wurden unerwartete Redoxprozesse beobachtet, die zur Bildung von Distannylkomplexen des Kupfers, wie beispielsweise zu den Verbindungen **19** und **19a**, führten. Eine weitere Untersuchung dieser Substanzklassen scheint deswegen durchaus lohnenswert.

E Anhang

Liste der verwendeten Abkürzungen:

| | |
|-----------------|---|
| Ar | Aryl |
| Bnz | Benzylbis(trimethylsilyl)silyl |
| ^t Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| CT | Centroid (Zentrum eines Phenylringes) |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| Hyp | Hypersilyl, Tris(trimethylsilyl)silyl |
| HMPT | Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tris(dimethylamino)phosphanoxid |
| IR | Infrarot |
| Me | Methyl |
| Mes | Mesityl |
| Ph | Phenyl |
| PMDTA | 2,5,8- Trimethyl-2,5,8-triazanonan, Pentamethyldiethylentriamin |
| THP | Tetrahydropyran |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | 1,2-Bis(dimethylamino)ethan, Tetramethylethylendiamin |
| UV-Vis | Ultraviolett-Visuell |

Liste der nummerierten Verbindungen:

| | |
|---|------------|
| Si(SiMe ₃) ₃ CH ₂ Ph | 1 |
| LiSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THP (1/3) | 2 |
| NaSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph | 3 |
| KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THF (1/1) | 4a |
| KSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THP (1/1) | 4b |
| RbSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THP (1/1) | 5 |
| RbSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THP (1/2) | 5a |
| CsSi(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph-THP (1/1) | 6 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph)] | 7 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph)]-THF (2/3) | 7a |
| K[Cu(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph) ₂]-THP (1/1) | 8 |
| K[Cu(Hyp)(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph)]-Toluol (1/1) | 9 |
| Cu(Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph)- <i>n</i> -Pentan (4/1) | 10 |
| Cu ₄ (Si(SiMe ₃) ₂ CH ₂ Ph)(O ^t Bu) | 10a |
| LiSi(SiMe ₃) ₂ Ph-THF (1/1) | 11 |
| K[Cu(O ^t Bu)(Si(SiMe ₃) ₂ Ph)]-Toluol (1/1) | 12a |
| K[Cu(O ^t Bu)Hyp]-Toluol (1/1) | 12b |
| Na[CuHyp ₂]-THP (1/5) | 13 |
| K[CuHyp ₂]-THF (1/6) | 14 |
| Li[Cu(CN)Hyp]-THP (2/9) | 15a |
| Li[Cu(CN)Hyp]-THP (2/5) | 15b |
| Li[Cu(CN)Hyp]-THF (2/5) | 15c |
| [Li ₂ CN][CuHyp ₂]-THP (1/6) | 16 |
| Na[Cu ₂ (CN)Hyp ₂]-THP (2/6) | 17 |
| K[Cu(CN)Hyp]-THP (1/5) | 18 |
| K[Cu(Sn ₂ (SiMe ₃) ₅) ₂]-THF (1/1) | 19 |
| [K ₃ Sn(O ^t Bu) ₄][Cu(Sn ₂ (SiMe ₃) ₅) ₂]-Toluol (1/4) | 19a |
| CuSn(SiMe ₃) ₃ - <i>n</i> -Pentan (8/3) | 20 |

F Literatur

- 1 H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4031.
- 2 E. Buncel, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 85.
- 3 N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1.
- 4 a) K.-W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1777;
b) K.-W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 1418.
- 5 D.M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2001**, 20, 4600.
- 6 G. Becker, M. Gekeler, H.-M. Hartmann, O. Mundt, M. Westerhausen, in H. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol 2*, Thieme Verlag, New York, S. 186 ff.
- 7 a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 14, 91;
b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.
- 8 C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221.
- 9 a) C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 989;
b) Y. Apeloig, G. Korogodsky, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1091;
c) Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. W. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, 16, 1265;
d) C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, 21, 1023.
- 10 H. Gilman, R. G. Jones, L.A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1630.
- 11 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.
- 12 a) A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 90;
b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *J. Chem. Soc.* **1993**, 1729.
- 13 J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2531.
- 14 K.-W. Klinkhammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1217.
- 15 H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **2001**, 20, 575.
- 16 R. E. Allan, A. Bashall, J. S. Palmer, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. M. Rawson, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Comm.* **1997**, 1975.
- 17 M. Niemeyer, K.-W. Klinkhammer, persönliche Mitteilungen.

- 18 R. Wochele, Dissertation, **2001**.
- 19 K.-W. Klinkhammer, J. Klett, Y. Xiong, S. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3417.
- 20 C. Cardin, D. Cardin, W. Clegg, S. Coles, S. Constantine, J. Rowe, S. Teat, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 96.
- 21 F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **1992**, 47, 1355.
- 22 H.-F. Klein, J. Montag, U. Zucha, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 35.
- 23 A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2694.
- 24 H. Li, I. S. Butler, J. F. Harrod, *Organometallics* **1993**, 12, 4553.
- 25 H. Nekola, F. Olbrich, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2067.
- 26 M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, 10, 337.
- 27 R. Laichinger, Dissertation, Universität Stuttgart, **1995**.
- 28 a) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2694;
b) G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 530, 29.
- 29 J. Klett, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2001**.
- 30 M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2961.
- 31 a) J. A. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 999;
b) D. Nobel, G. van Koten, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 211;
c) H. Eriksson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 233;
d) A. Sundararaman, R. A. Lalancette, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2003**, 22, 3526.
- 32 a) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, 8, 1067;
b) H. Eriksson, M. Håkansson, *Organometallics* **1997**, 16, 4243.
- 33 Y. Xiong, K. W. Klinkhammer, persönliche Mitteilungen.
- 34 a) F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4066;
b) P. Pykko, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- 35 K. M. Merz, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120.
- 36 A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 74.
- 37 C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, 21, 1023.
- 38 H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 443.

- 39 M. Nanjo, T. Oda, K. Mochida, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 100.
- 40 D. J. Darensbourg, S. A. Niezgoda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1356.
- 41 a) G. Linti, S. Coban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 319;
b) S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, Z. Xie, *Organometallics* **1999**, 18, 4478.
- 42 C.-S Hwang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6409.
- 43 C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3975.
- 44 C.-S Hwang, P. P. Power, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 605.
- 45 a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5470;
b) T. A. Mobley, F. Müller, S. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 123, 1333.
- 46 C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Organometallics* **2000**, 19, 5780.
- 47 R. P. Davies, S. Hornauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 51.
- 48 H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8808.
- 49 J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, 24, 409.
- 50 G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1779.
- 51 C. M. P. Kronenburg, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9688.
- 52 a) D. Stalke, A. Heine, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 90;
b) S. Förster, Examensarbeit **2005**.
- 53 N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 83.
- 54 a) T. L. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. T. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12489;
b) T. M. Barnhart, Hui Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4310.
- 55 a) S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5632;
b) K. W. Klinkhammer, Habilitationsschrift, **1998**.
- 56 W. L. F. Armarego, D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- 57 G. M. Sheldrick, SHELXTL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen **1997**.
- 58 D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, S. 171.