

**Mehrkernige Metallkomplexe mit neuen O-, S-, und P-
funktionalisierten Silandianilido-Liganden:
Synthese, Struktur und Eigenschaften**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II

- Chemie, Physik und Mathematik -

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

M.Sc. Phil Liebing

geboren am 22.10.1986 in Wippra / Sangerhausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. K. Merzweiler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. E. Kroke (Technische Universität Bergakademie Freiberg)

Datum der Verteidigung: 20.11.2015

Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zeitraum von Oktober 2012 bis Juni 2015 angefertigt.

Abstract (DE)

Komplexverbindungen mit Silandiamido-Liganden des Typs $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}^{2-}$ sind von Interesse in der homogenen Katalyse und als Precursormaterialien für Metallnitride. Während Komplexe von zahlreichen zwei-, drei- und vierwertigen Metallen untersucht worden sind, sind mit Ausnahme von Lithium kaum Derivate einwertiger Metalle bekannt. Eine wesentliche Fragestellung dabei ist der Einfluss zusätzlicher Donorgruppen auf Struktur und Eigenschaften der Verbindungen.

O- und S-funktionalisierte Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (-phn- = *ortho*-phenylen; X = OMe, OPh, SMe, SPh) und deren Alkalimetallderivate $\text{A}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (A = Li, Na, K) wurden nach Standardmethoden dargestellt. Die Li-Derivate reagieren mit Metallchloriden $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ (M^{I} = Cu, Ag, Au, Tl) bzw. Chlorido-Komplexen $[\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{L})_n]$ (L = THT, Phosphan) zu monomeren, dimeren oder tetrameren Komplexen. Mit P-Donorgruppen wurden tertiäre Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Y})\text{Ph})_2$ (Y = PPh₂, PPh₂) synthetisiert, die sich als bidentate Neutralliganden für Cu(I), Ag(I) und Au(I) eignen. Alle Produkte wurden mittels spektroskopischer Methoden und Röntgeneinkristalldiffraktometrie charakterisiert.

Stichwörter: Lithium, Natrium, Kalium, Kupfer, Silber, Gold, Thallium, Aminosilan, Röntgeneinkristallstrukturanalyse, NMR

Abstract (EN)

Complex compounds with $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$ -type silane diamido ligands are of interest in the field of homogeneous catalysis and as precursor material for metal nitrides. While complexes of bi-, tri- and tetravalent metals have been investigated, derivatives of monovalent metals excepting lithium are rarely known. A central question thereby is the influence of additional donor functionalities on molecular structure and properties of the compounds.

O- and S-functionalized silane dianilines $Me_2Si(NH-phn-X)_2$ (-phn- = *ortho*-phenylene; X = OMe, OPh, SMe, SPh) and their alkali metal derivatives $A_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ (A = Li, Na, K) were prepared with standard methods. The Li derivatives react with metal chlorides $M^I Cl$ ($M^I = Cu, Ag, Au, Tl$) and chlorido complexes $[M^I Cl(L)_n]$ (L = tht, phosphine) to form various monomeric, dimeric and tetrameric complexes. With P-donor groups tertiary silane dianilines $Me_2Si(N(Y)Ph)_2$ (Y = PPh_2, PPh_2) were synthesized, which are suitable as bidentate neutral ligands for Cu(I), Ag(I) and Au(I). All products were characterized by spectroscopic methods and single crystal x-ray diffraction.

Keywords: lithium, sodium, potassium, copper, silver, gold, thallium, aminosilane, x-ray single crystal structure analysis, NMR

Abkürzungsverzeichnis*Allgemeines:*

ber.	berechnet
exp.	experimentell
Kap.	Kapitel
KZ	Koordinationszahl
Rückfl.	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Verb.	Verbindung
Zers.	Zersetzung

Chemische Nomenklatur:

Ar	Aryl
BOC	<i>t</i> -Butoxycarbonyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
Cy	Cyclohexyl
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dme	1,2-Dimethoxyethan
dmsO	Dimethylsulfoxid
dppm	Bis(diphenylphosphanyl)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan
Et	Ethyl
<i>i</i>	1-Position in Phenylgruppen (<i>ipso</i>)
<i>m</i>	3- und 5-Position in Phenylgruppen (<i>meta</i>)
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
<i>o</i>	2- und 6-Position in Phenylgruppen (<i>ortho</i>)
<i>p</i>	4-Position in Phenylgruppen (<i>para</i>)
Ph	Phenyl
phn	<i>ortho</i> -Phenylene
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
Py	Pyridyl
thf	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen

Abkürzungsverzeichnis

NMR-Spektroskopie:

br	breit
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
d	Dublett
d+d	zwei sich überlagernde Dubletts
dd	Dublettiertes Dublett
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
INEPT	<i>Insensitive Nucleus Enhanced by Polarisation Transfer</i>
m	Multipllett
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
qa	Quartett
qi	Quintett
s	Singulett
s+d	Sigulett mit Satelliten-Dublett
SP	<i>Solid Phase</i>
t	Tripllett

IR-Spektroskopie:

as	antisymmetrisch
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
br	breit
δ	Deformationsschwingung
IR	Infrarot
m	mittelstark
oop	out of plane
s	stark
sym	symmetrisch
v	Valenzschwingung
w	schwach

Liste der synthetisierten Verbindungen

S = Synthese und Eigenschaften, A = Strukturanalyse, U = Umsetzung

Nr.	Formel	Kapitel
1	Li(NH-phn-OMe)	2.1(S), 2.2(A), 2.7(U)
2	Li(NH-phn-OPh)	2.1(S), 2.2(A), 2.7(U)
3	Li(NH-phn-SMe)	2.1(S), 2.2(A), 2.7(U)
4	Li(NH-phn-SPh)	2.1(S), 2.2(A), 2.7(U)
5	Li(NH-phn-PPh ₂)	2.1(S), 2.2(A), 2.8(U)
6	Li(NH-phn-POPh ₂)	2.1(S), 2.2(A), 2.8(U)
7	Li{N(PSPPh ₂)Ph}	2.1(S), 2.2(A)
8	Na(NH-phn-OMe)	2.1(S), 2.2(A)
9	Na(NH-phn-OPh)	2.3(S), 2.4(A)
10	Na(NH-phn-SMe)	2.3(S), 2.4(A)
11	Na(NH-phn-SPh)	2.3(S), 2.4(A)
12	Na(NH-phn-PPh ₂)	2.3(S), 2.4(A)
13	Na(NH-phn-POPh ₂)	2.3(S), 2.4(A)
14	K(NH-phn-OMe)	2.5(S), 2.6(A)
15	K(NH-phn-OPh)	2.5(S), 2.6(A)
16	K(NH-phn-SMe)	2.5(S), 2.6(A)
17	K(NH-phn-SPh)	2.5(S), 2.6(A)
18	K(NH-phn-PPh ₂)	2.5(S), 2.6(A)
19	K(NH-phn-POPh ₂)	2.5(S), 2.6(A)
20	Me ₂ Si(NHPh) ₂	2.7(S), 3.1(U), 3.3(U), 3.5(U)
21	Me ₂ Si(NH-phn-OMe) ₂	2.7(S), 3.1(U), 3.3(U), 3.5(U), 3.8(U)
22	Me ₂ Si(NH-phn-OPh) ₂	2.7(S), 3.1(U), 3.3(U), 3.5(U)
23	Me ₂ Si(NH-phn-SMe) ₂	2.7(S), 3.1(U), 3.3(U), 3.5(U), 3.8(U)
24	Me ₂ Si(NH-phn-SPh) ₂	2.7(S, A), 3.1(U), 3.3(U), 3.5(U), 3.8(U)
25	Me ₂ Si(N(PPh ₂)Ph) ₂	2.8(S, A), 4.4(U)
26	Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂	2.8(S, A), 4.4(U)
27	Li ₂ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }	3.1(S), 3.7(U), 4.1–4.3(U), 4.7(U)
28	Li ₂ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }	3.1(S), 3.2(A), 3.7(U), 4.1–4.3(U), 4.5–4.7(U)
29	Li ₂ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ }	3.1(S), 3.2(A), 3.7(U), 4.1–4.3(U), 4.7(U)
30	Li ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }	3.1(S), 3.2(A), 3.7(U), 4.1–4.3(U), 4.5–4.7(U)
31	Li ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }	3.1(S), 3.2(A), 3.7(U), 4.1–4.3(U), 4.5–4.8(U)
32	Na ₂ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }	3.3(S)
33	Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }	3.3(S), 3.4(A)
34	Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ }	3.3(S)

Liste der synthetisierten Verbindungen

S = Synthese und Eigenschaften, A = Strukturanalyse, U = Umsetzung

Nr.	Formel	Kapitel
35	$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$	3.3(S)
36	$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$	3.3(S), 3.4(A)
37	$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$	3.5(S), 3.6(A)
38	$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$	3.5(S)
39	$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}$	3.5(S)
40	$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$	3.5(S), 3.6(A)
41	$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$	3.5(S)
42	$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$	3.7(S)
43	$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OMe})_2$	3.7(S)
44	$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OPh})_2$	3.7(S, A)
45	$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SMe})_2$	3.7(S, A)
46	$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SPh})_2$	3.7(S, A)
47	$\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$	4.1(S, A)
48	$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$	4.2(S)
49	$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$	4.2(S), 5.3(A)
50	$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$	4.2(S), 5.3(A)
51	$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$	4.2(S), 5.4(A)
52	$\text{Li}(\text{thf})_x[\text{Cu}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2-\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3]$	4.2(S)
53	$[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$	4.2(S), 5.4(A)
54	$[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$	4.3(S), 5.3(A)
55	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$	4.4(S, A), 4.5(U)
56	$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$	4.4(S, A), 4.6(U)
57	$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$	4.4(S, A), 4.7(U)
58	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$	4.4(S)
59	$[\{\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2\}]_2]$	4.4(S, A)
60	$[\{\text{CuCl}(\text{NH}(\text{PPh}_2)\text{Ph})\}_\infty]$	4.4(S, A)
61	$[\{\text{AuCl}(\text{NH}(\text{PPh}_2)\text{Ph})\}_2]$	4.4(S, A)
62	$[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	3.8(S), 4.5(S), 5.4(A)
63	$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.5(S), 5.1(A)
64	$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$	4.5(S), 5.1(A)
65	$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$	4.3(S), 4.6(S), 5.2(A)
66	$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$	4.6(S), 5.2(A)
67	$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.6(S), 5.1(A)
68	$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$	4.6(S), 5.1(A)
69	$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$	4.6(S), 5.1(A)
70	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)
71	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)
72	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)

Liste der synthetisierten Verbindungen

S = Synthese und Eigenschaften, A = Strukturanalyse, U = Umsetzung

Nr.	Formel	Kapitel
73	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)
74	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)
75	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.7(S), 5.1(A)
76	$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$	4.7(S), 5.1(A)
77	$[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$	4.8(S), 5.2(A)
78	$[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$	4.8(S), 5.1(A)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung	1
1.1 Silanamine – Eigenschaften, Darstellung und Anwendungen	1
1.2 Silandiamide der Alkali- und Erdalkalimetalle	2
1.3 Silandiamide und Silandiamido-Komplexe von p- und d-Metallen	5
1.4 Komplexe mit funktionalisierten Anilido- und Silandiamido-Liganden	7
1.5 Ziel der Arbeit	11
2. Ergebnisteil I: Synthese und Charakterisierung von O-, S- und P-funktionalisierten Alkalianiliden und Dimethylsilandianilinen	13
2.1 Synthese und Eigenschaften von funktionalisierten Lithiumaniliden des Typs $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ (<i>1-6</i>)	14
2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Lithiumaniliden des Typs $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n]$ (Solvate von <i>1-6</i>) und $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (<i>7</i> · Et_2O)	19
2.3 Synthese und Eigenschaften von funktionalisierten Natriumaniliden des Typs $\text{Na}(\text{NH-phn-X})$ (<i>8-13</i>)	24
2.4 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Natriumaniliden des Typs $[\{\text{Na}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n\}_m]$ (Solvate von <i>8-13</i>)	27
2.5 Synthese und Eigenschaften von funktionalisierten Kaliumaniliden des Typs $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (<i>14-19</i>)	33
2.6 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von Kaliumaniliden des Typs $[\{\text{K}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n\}_m]$ (<i>16</i> und Solvate von <i>17-19</i>)	36
2.7 Synthese und Eigenschaften von O- und S-funktionalisierten Silandianilinen des Typs $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (<i>21-24</i>)	42
2.8 Reaktivität von P-funktionalisierten Lithiumaniliden gegenüber Dichlordimethylsilan	48
3. Ergebnisteil II: Reaktivität der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (<i>20-24</i>) gegenüber basischen Metallverbindungen	57
3.1 Synthese und Eigenschaften von Lithiumsilandianiliden des Typs $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (<i>27-31</i>)	58
3.2 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Lithiumsilandianiliden des Typs $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_n]$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{thf}$; Solvate von <i>28-31</i>)	61
3.3 Synthese und Eigenschaften von Natriumsilandianiliden des Typs $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (<i>32-36</i>)	67
3.4 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Natriumsilandianiliden des Typs $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\} \cdot n \text{L}$ ($\text{L} = \text{dme}, \text{thf}$; Solvate von <i>33</i> und <i>36</i>)	70
3.5 Synthese und Eigenschaften von Kaliumsilandianiliden des Typs $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (<i>37-41</i>)	75
3.6 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Kaliumsilandianiliden des Typs $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\} \cdot n \text{diox}$ (Solvate von <i>37</i> und <i>40</i>)	79
3.7 Synthese, Struktur und Eigenschaften von Cyclodisilazanen des Typs $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (<i>37-41</i>)	85
3.8 Umsetzungen mit Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-organyle	90

4. Ergebnisteil III: Reaktivität der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27–31) gegenüber Chloriden einwertiger Metalle und davon abgeleiteten Komplexen	95
4.1 Umsetzungen mit Thallium(I)-chlorid	96
4.2 Umsetzungen mit Kupfer(I)-chlorid	99
4.3 Umsetzungen mit Silber(I)-chlorid und Gold(I)-chlorid	107
4.4 Chlorido-Komplexe von Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I)	108
4.5 Umsetzungen mit Chloridokupfer(I)-Komplexen	128
4.6 Umsetzungen mit Chloridosilber(I)-Komplexen	135
4.7 Umsetzungen mit Chloridogold(I)-Komplexen	144
4.8 Versuche zur Synthese von heterobimetallischen Silandianilido-Komplexen	150
5. Ergebnisteil IV: Kristallstrukturen von Silandianiliden der Münzmetalle und davon abgeleiteten Komplexen	156
5.1 Monomere Silandianilido-Komplexe des Typs $[\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{L})_n]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag, Au}$)	156
5.2 Dimere Silandianilido-Komplexe des Typs $[\text{M}^{\text{I}}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2(\text{L})_n]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag, Tl}$)	165
5.3 Tetramere Silandianilide des Typs $[\text{M}^{\text{I}}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$)	172
5.4 Abbauprodukte von Kupfer(I)-silandianiliden	176
6. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	183
6.1 Zu Synthese und Eigenschaften von <i>ortho</i> -funktionalisierten Silandianilinen	183
6.2 Zu Synthese und Eigenschaften von O- und S-funktionalisierten Silandianiliden der Alkalimetalle und des Thalliums	184
6.3 Zu Synthesestrategien von Silandianiliden der Münzmetalle und deren Eigenschaften	187
6.4 Zu Strukturtypen von Silandianilido-Komplexen einwertiger Metalle und dem Einfluss der <i>ortho</i> -Funktionalisierung	194
7. Zusammenfassung	208
8. Experimenteller Teil	215
8.1 Arbeitstechniken und Analysenmethoden	215
8.1.1 Allgemeines	215
8.1.2 Röntgeneinkristalldiffraktometrie	215
8.1.3 NMR-Spektroskopie	216
8.1.4 Elementaranalysen	217
8.1.5 Sonstige instrumentell-analytische Methoden	218
8.2 Synthese der Ausgangsstoffe und Referenzverbindungen	219
8.2.1 P-funktionalisierte Aniline	219
8.2.1.1 N-BOC-Anilin	219

Inhaltsverzeichnis

8.2.1.2	2-(Diphenylphosphanyl)- <i>N</i> -BOC-anilin	219
8.2.1.3	2-(Diphenylphosphanyl)anilin	220
8.2.1.4	2-(Diphenylphosphoryl)anilin	221
8.2.1.5	2-Diphenylthiophosphoryl)anilin	222
8.2.1.6	<i>N</i> -Diphenylphosphanyl(anilin)	222
8.2.1.7	<i>N</i> -Diphenylthiophosphoryl)anilin	223
8.2.2	Metallsalze	223
8.2.3	Chlorido-Komplexe der Münzmetalle	224
8.2.4	Organometallverbindungen	228
8.3	Synthese der funktionalisierten Alkalimetallanilide (<i>1–19</i>)	230
8.3.1	Lithiumanilide Li(NH-phn-X) (<i>1–6</i>) und Li{N(PSPPh ₂)Ph} (<i>7</i>)	230
8.3.2	Natriumanilide Na(NH-phn-X) (<i>8–13</i>)	235
8.3.3	Kaliumanilide (<i>14–19</i>)	238
8.4	Umsetzung von Lithiumaniliden mit Dichlordimethylsilan	242
8.4.1	Synthese der Silandianiline Me ₂ Si(NH-phn-X) ₂ (<i>20–24</i>)	242
8.4.2	Umsetzung von P-funktionalisierten Lithiumaniliden	245
8.5	Synthese der Alkalimetallderivate der Silandianiline <i>20–24</i>	247
8.5.1	Lithiumsilandianilide Li ₂ {Me ₂ Si(N-phn-X) ₂ } (<i>27–31</i>)	247
8.5.2	Natriumsilandianilide Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-X) ₂ } (<i>32–36</i>)	251
8.5.3	Kaliumsilandianilide K ₂ {Me ₂ Si(N-phn-X) ₂ } (<i>37–41</i>)	254
8.6	Synthese der Cyclodisilazane (Me ₂ Si) ₂ (N-phn-X) ₂ (<i>42–46</i>)	257
8.7	Umsetzung der P-funktionalisierten Silandianiline <i>25</i> und <i>26</i> mit Metallchloriden	260
8.7.1	Synthese von Chloridokupfer(I)-komplexen	260
8.7.2	Synthese von Chloridosilber(I)-komplexen	262
8.7.3	Synthese von Chloridogold(I)-komplexen	263
8.8	Umsetzung der Lithiumsilandianilide <i>27–31</i> mit Thallium(I)-chlorid	264
8.9	Syntheseversuche von Kupfer(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen	265
8.9.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	265
8.9.2	Synthese von [Cu ₈ {Me ₂ Si(NPh) ₂ } ₄] (<i>48</i>)	266
8.9.3	Versuche zur Synthese von [Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₄] (<i>49</i>)	267
8.9.4	Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ²⁻ - Liganden	267
8.9.5	Versuche zur Synthese von Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ }	268
8.9.6	Versuche zur Synthese von [Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₄] (<i>50</i>)	268
8.9.7	Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ²⁻ - Liganden	269
8.9.8	Versuche zur Synthese von Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }	271
8.9.9	Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ } ²⁻ - Liganden	272
8.10	Syntheseversuche von Silber(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen	275
8.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	275

Inhaltsverzeichnis

8.10.2	Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OR})_2\}$ (R = Me, Ph)	275
8.10.3	Versuche zur Synthese von $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (54)	275
8.10.4	Versuche zur Synthese von Silber(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ - Liganden	276
8.10.5	Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$	278
8.10.6	Versuche zur Synthese von Silber(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ - Liganden	278
8.11	Syntheseversuche von Gold(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen	282
8.11.1	Umsetzung der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SR})_2$ (23 , 24) mit Ethyl(triphenyl- phosphan)gold(I)	282
8.11.2	Umsetzung der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27-31) mit Gold(I)- chlorid und Chloridogold(I)-Komplexen	282
8.12	Syntheseversuche von heterobimetallischen Silandianiliden bzw. Silandianilido-Komplexen	288
8.12.1	Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (31) mit Gemischen zweier Metallchloride	288
8.12.2	Versuche zum Metall-Metall-Austausch zwischen Silandianilido-Komplexen	289

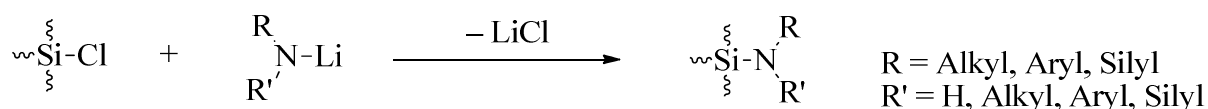
Literaturverzeichnis

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

$\text{RSi}(\text{NHR}')_3$ abgeleitete $\{\text{RSi}(\text{NR}')_3\}^{3-}$ -Ionen können sowohl als chelatisierende als auch als vernetzende Liganden fungieren ^[5].

Von den mehrfach silylierten Aminen sind besonders die Disilazane $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ bedeutsam. Die korrespondierenden Disilazid-Ionen $\{(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}\}^-$ werden häufig als sterisch anspruchsvolle Liganden zur Stabilisierung von Komplexen mit niedrig koordinierten Metall-Ionen eingesetzt, z.B. in $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[6]. Weitere Anwendungen finden sich in der organischen Synthese, z.B. *N,N*-Disilyl(enamine) $\text{R-CH=CH-N}(\text{SiR}'_3)_2$ zur Darstellung von Azadienen und substituierten Pyridinen ^[7]. Hochmolekulare Silazane $\{-\text{R}_2\text{Si-NH-}\}_n$ bzw. $\{-\text{R}_2\text{Si-NR}'-\}_n$ finden u.a. Anwendung in Antischmutzbeschichtungen und Hochtemperaturlacken ^[8].

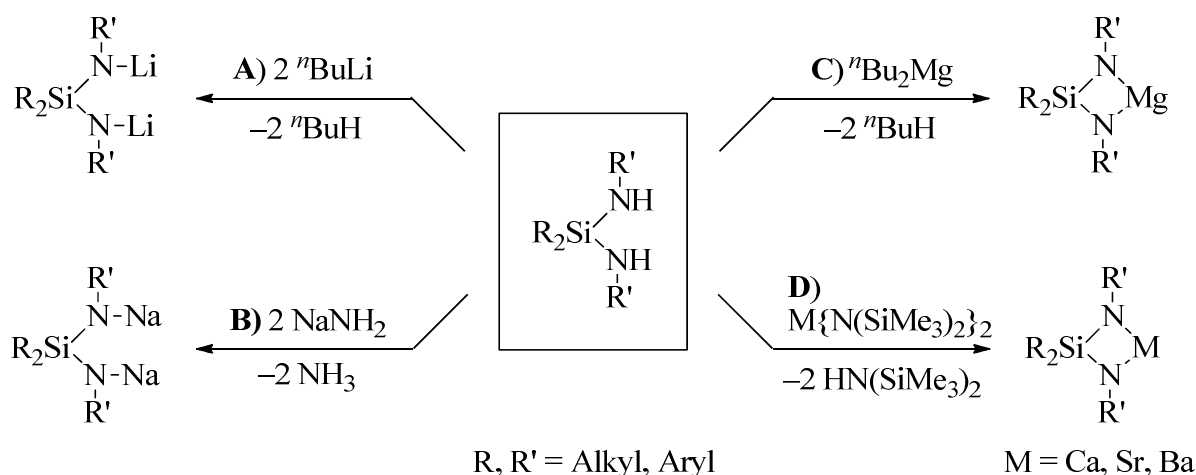
Zur Synthese von mehrfach aminierten Silanen hat sich heute u.a. eine Methode etabliert, bei der ein entsprechendes Chlorsilan mit der stöchiometrischen Menge eines Lithiumamids umgesetzt wird. Dabei kommt es zur nukleophilen Substitution der Chlorosubstituenten durch die Aminogruppen unter Eliminierung von Lithiumchlorid (Schema 3). Neben lange bekannten Vertretern wie $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{NHPH})_n$ ($n = 4$: REYNOLDS 1889 ^[9]; $n = 2, 3$: ANDERSON 1951 ^[10]) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ (DE BENNEVILLE, HURWITZ 1959 ^[11]) waren auf diesem Wege in der neueren Zeit auch sperrig substituierte Silanamine wie $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHDipp})_2$ (HILL, HITCHCOCK 2002 ^[12]) und $\text{Ph}_{4-n}\text{Si}(\text{NHMe})_n$ ($n = 2, 3$; MANE 2009 ^[13]) zugänglich.



Schema 3. Darstellung von Silanaminen durch Aminierung eines Chlorsilans.

1.2 Silandiamide der Alkali- und Erdalkalimetalle

Von den Metallderivaten polyfunktioneller sekundärer Silanamine $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{NHR}')_n$ ($n = 2, 3, 4$) sind Silandiamide des Typs $\text{M}^{\text{I}}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}$ bzw. $\text{M}^{\text{II}}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}$ bislang am umfangreichsten beschrieben. Dazu zählen in erster Linie Li-Derivate $\text{Li}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$), die als reaktive Zwischenstufen bei der Darstellung anderer Silandiamido-Spezies bedeutsam sind. Die genannten Lithiumsilandiamide sind leicht durch Umsetzung der zugrunde liegenden Silandiamine mit *n*-Butyllithium zugänglich und fanden erstmals bei FINK 1964 Erwähnung (Schema 4A, S. 3) ^[14].



Schema 4. Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallderivaten von Silandiaminen nach FINK 1964^[14] (A), LIEBING 2012^[16a] (B), LIMIN et al. 2009^[17] (C) und WENJUN et al. 2011^[18] (D).

Silandiamide der schwereren Alkalimetalle sind weitestgehend unbekannt. Eine Ausnahme ist die heterometallische Verbindung $[\text{Na}(\text{AlMe}_3)\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$ (VEITH et al. 1987^[15]). Im Rahmen einer eigenen Arbeit sind 2012 erstmals homoleptische Natriumsilandiamide $\text{Na}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ ($R = \text{Me, Ph}$) synthetisiert und charakterisiert worden^[16a]. Als Metallierungsreagens eignet sich dabei Natriumamid, wobei Ammoniak als Nebenprodukt entsteht (Schema 4B). Aufgrund ihrer höheren Reaktivität können Natriumsilanamide neben den Li-Derivaten als Zwischenprodukte für Komplexsynthesen interessant sein.

Die Arbeiten zu Silandiamiden der Erdalkalimetalle beschränken sich fast ausschließlich auf wenige Mg-Derivate wie $[\text{Mg}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2(\text{thf})_2]$ (VEITH et al. 1987^[15]) und $[\text{Mg}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ (LIMIN et al. 2009^[17]), die u.a. durch Metallierung des zugrunde liegenden Silandiamins mit Magnesiumalkylen zugänglich sind^[17] (Schema 4C). Mit dem sterisch anspruchsvollen $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}^{2-}$ -Liganden fanden WENJUN et al. 2011^[18] auch Derivate der schwereren Erdalkalimetalle, die u.a. durch Umsetzung des zugrunde liegenden Silandiamins mit entsprechenden Hexamethyldisilaziden dargestellt wurden (Schema 4D).

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}$ bildet in solvensfreier Form ein Dimer $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ mit einem verzerrten Li_4N_4 -Heterocuban-Kern (BRAUER et al. 1985^[19], Abb. 1a, S. 4), während die Verbindung aus THF als solvatisiertes Monomer $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{thf})_3]$ kristallisiert (DEHNICKE et al. 1998^[20]). Mit elektronenreichen Arylsubstituenten am N-Atom bilden sich leiterartige Dimere, deren Struktur durch π -koordinative Wechselwirkungen geprägt ist (z.B. in $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_s)_2\}_2]$, POWER et al. 1991^[21]; Abb. 1b, S. 4). Bei Derivaten mit sperrigen Substituenten am Si-Atom wurden anionische Dimere mit niedersymmetrischen $\text{Li}_3\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfigen gefunden, z.B. in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NMe}_s)_2\}_2]$ (MANE 2009^[13a]; Abb. 1c, S. 4).

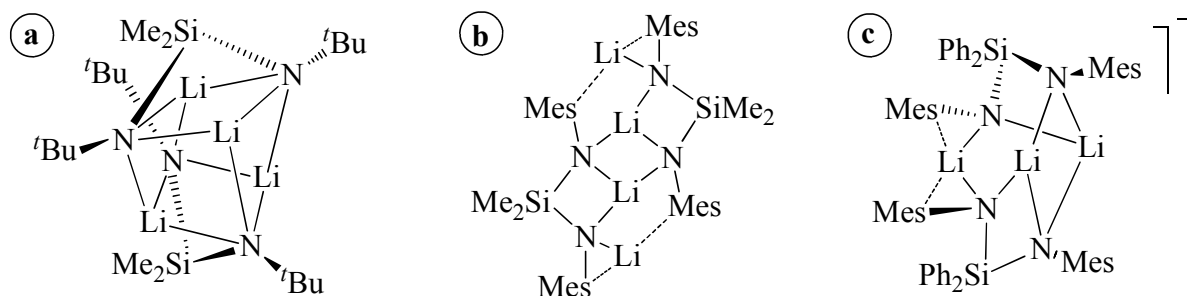


Abb. 1. Molekülstrukturen von Lithiumsilandiamiden im Kristall: $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ ^[19] (a), $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\}_2]$ ^[21] (b), Anion von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\}_2]$ ^[13] (c).

Die Na-Derivate ähneln strukturell den Li-Derivaten, sodass von $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ ebenfalls ein ionisches Dimer $[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2(\text{dme})_3]$ gefunden wurde ^[16a] (Abb. 2a). Das verwandte $\text{Na}_2\{\text{MeSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}$ bildet dagegen ein neutrales leiterartiges Dimer $[\text{Na}_4\{\text{MeSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2(\text{dme})_4]$ (Abb. 2b).

Entsprechende Silandiamide der schwereren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium sind bislang nicht bekannt. Lediglich einige Amide dieser Metalle mit terminalen Silylsubstituenten sind strukturell charakterisiert worden, z.B. $[\text{M}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})\}_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; LAPPERT et al. 2003 ^[22]). Die Strukturen dieser Verbindungen sind aufgrund des großen Metallionenradius von π -koordinativen Wechselwirkungen der Phenylsubstituenten geprägt. Aufgrund des stark polaren Charakters der M-N-Bindung zeigen auch entsprechende Kaliumamide ohne Arylgruppen von den Li- und Na-Derivaten abweichende Struktur motive. $[\text{K}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}\}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ besitzt beispielsweise eine Leiterstruktur mit fünffach koordinierten N-Atomen ^[22]. So wären auch für Kaliumsilandiamide neue Strukturtypen zu erwarten, was sich auch maßgeblich auf Reaktivitäts- und Löslichkeitsverhalten dieser Verbindungen auswirken könnte.

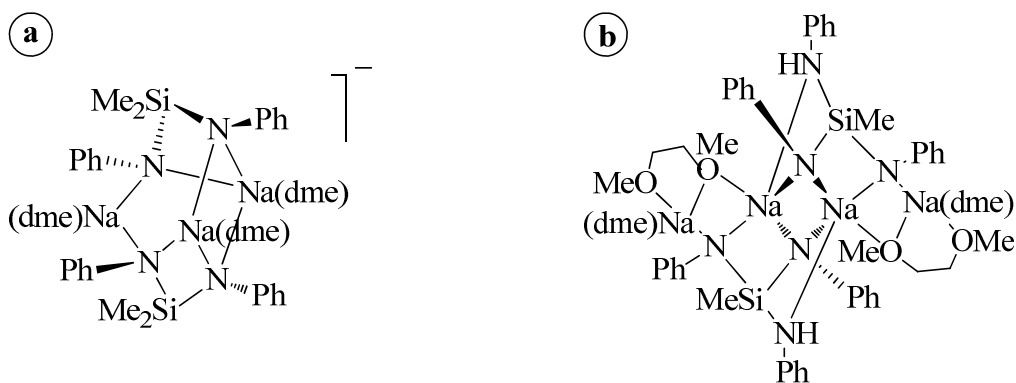
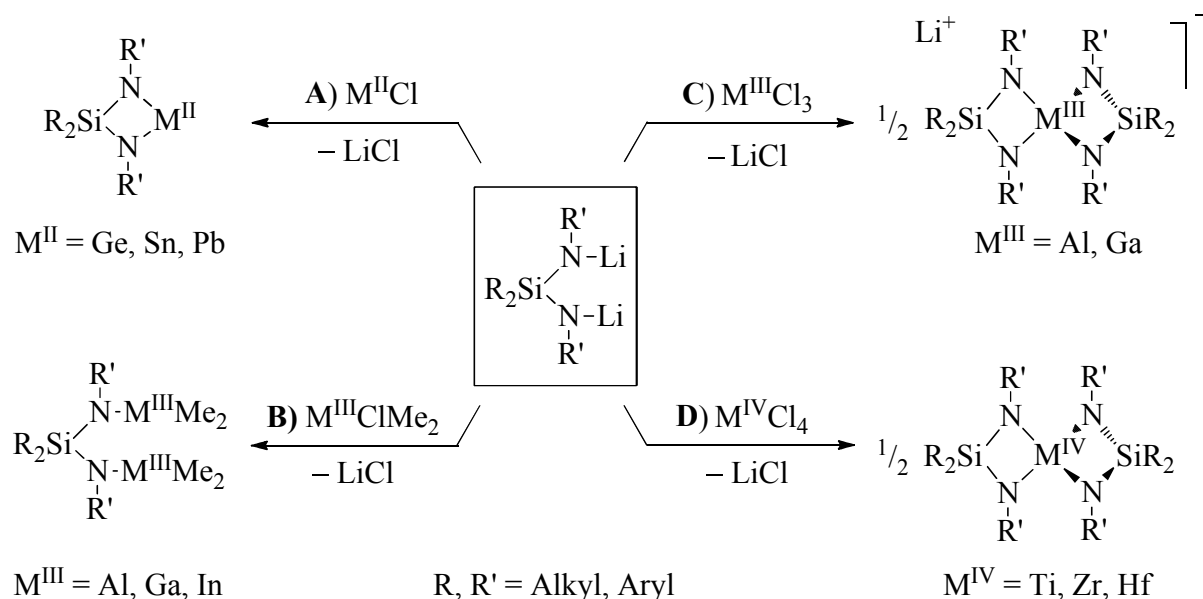


Abb. 2. Strukturen von Natriumsilandiamiden im Kristall: Anion von $[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2(\text{dme})_3]$ (a) und $[\text{Na}_4\{\text{MeSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2(\text{dme})_4]$ (b) ^[16a].

1.3 Silandiamide und Silandiamido-Komplexe von p- und d-Metallen

In der Literatur sind Derivate der Silandiamine zahlreicher weiterer Metalle beschrieben. Als Synthesestrategie hat sich dabei in erster Linie die Umsetzung eines Lithiumsilandiamids mit einem Metallchlorid unter Eliminierung von Lithiumchlorid durchgesetzt^[13, 23–25, 27–29, 31–40]. Einige der wichtigsten Anwendungen dieser Reaktion sind in Schema 5 zusammengefasst.



Schema 5. Darstellung von Silandiamido-Komplexen nach VEITH et al. 1982–1985^[23, 24] (A, B), MANE 2012^[13] (C) und BRAUER et al. 1980–1986^[27, 28] (D) durch Lithiumchlorid-Metathese.

Von VEITH et al. wurden u.a. Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}^{\text{II}}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge, Sn, Pb}$)^[23] und $[(\text{M}^{\text{III}}\text{Me}_2)_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$)^[24] umfassend beschrieben (Schema 5A,B). Anders als die Alkalimetallderivate besitzen diese Verbindungen im Kristall häufig eine monomere Struktur. Silandiamidostannylene und -plumbylene wurden u.a. als Precursorverbindungen für Sn- bzw. Pb-Nanopartikel diskutiert (VEITH et al. 2005^[25]).

In unserer Arbeitsgruppe wurden von MANE u.a. spirocyclische anionische Silandiamido-Komplexe des Typs $\text{Li}[\text{M}^{\text{III}}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}_2]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga}$; $\text{R} = \text{Me, Ph}$; $\text{R}' = \text{Ph, Mes}$) synthetisiert und strukturell charakterisiert^[13]. Silanamido-Komplexe von Al, Ga und In sind interessant als potentielle Precursorverbindungen für binäre Nitride, wobei insbesondere Galliumnitrid und Indiumnitrid eine breite Anwendung als Halbleitermaterialien finden^[26].

Nicht nur aus Chloriden der p-Metalle, sondern auch aus Übergangsmetallchloriden sind durch Umsetzung mit Lithiumsilandiamiden entsprechende Komplexe erhalten worden. In der

Literatur sind bislang am umfangreichsten Ti(IV)-, Zr(IV)- und Hf(IV)-Derivate beschrieben, welche in Struktur und Eigenschaften den Al- und Ga-Komplexen ähneln. So fanden BRAUER et al. 1980–1986 spirocyclische Neutralkomplexe $[\text{M}^{\text{IV}}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ ^[27, 28]. Von CHAPPLE-SOKOL et al. wurden 1997 Ti(IV)-Komplexe $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_n(\text{NR}_2)_{4-2n}\}]$ ($n = 1, 2$) publiziert, die sich als Precursorverbindungen für Titanitrid bzw. -silicidnitride eignen ^[29]. Verwandte Verbindungen wurden auch vielfältig auf dem Gebiet der Polymerisationskatalyse von Alkenen angewendet, z.B. $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}')\text{NR}\}]$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti, Hf}$; $\text{Cp}' = \text{Cyclopentadienyl-Derivate}$, CANICH 1991 ^[30]).

Von den Metallen der Gruppen 5–12 des Periodensystems sind nur sehr wenige Silandiamido-Komplexe beschrieben. Dazu zählen etwa $[\text{Nb}^{\text{V}}\text{Me}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (BRAUER et al. 1986 ^[28]) und $[\text{M}^{\text{II}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mo}$: JENN-KANG et al. 2006 ^[31]; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Zn, Cd}$: YI-CHOU et al. 2011 ^[32]). Weitere d-Metallkomplexe sind mit verwandten monoanionischen Liganden des Typs $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NR})(\text{NR}')_2\}^-$ bekannt, z.B. $[\text{M}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}-2\text{-Py})(\text{NMe}_2)\}_2\text{-(thf)}]$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Co}$; DIAN-SHENG et al. 2012 ^[33]), $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})(\text{NMe}_2)\}_2]$ (JUAN 2010 ^[34]) und $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-Me}_2)(\text{NMe}_2)\}]$ (JUAN et al. 2007 ^[35]).

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass sich die bisherigen Arbeiten zu Silandiamido-Komplexen weitestgehend auf zwei-, drei- und vierwertige Metalle konzentrieren. Dagegen sind Komplexe mit einwertigen Metallen, abgesehen von den Li-Derivaten, wenig untersucht worden. Solche sind jedoch besonders interessant, da sie aufgrund des Metall/Ligand-Ladungsverhältnisses von 2:1 mindestens zweikernige Strukturen auszubilden vermögen. Die obigen Beispiele zu den Li-Derivaten zeigen, dass durch μ -verbrückende Koordination der N-Atome auch Aggregate mit mehr als zwei Metallatomen aufgebaut werden können (vgl. Abb. 1, S. 3). Da diese Metallatome nicht zwangsläufig demselben Element angehören müssen, erscheint auch die Darstellung heterometallischer Aggregate auf diesem Wege aussichtsreich. Solche sind nicht nur strukturell interessant, sondern können neue Eigenschafts- und Reaktivitätsmuster aufweisen, die sich deutlich von denen der homometallischen Analoga unterscheiden. Aus diesen Gründen sind heterometallische Komplexe in der aktuellen Forschung von großem Interesse, beispielsweise auf dem Gebiet der homogenen Katalyse.

Aus der Gruppe der Münzmetalle fand in unserer Arbeitsgruppe WAGNER 2014 neue Cu(I)-silandianilide $[\text{Cu}^{\text{I}}_8\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ ^[36]. Diese tetrameren Spezies zeichnen sich durch eine Cu_8 -Clustereinheit aus, welche im Fall von $[\text{Cu}^{\text{I}}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ kubisch aufgebaut ist. Die Metallatome sind dabei linear von je zwei N-Atomen koordiniert (Abb. 3a, S. 7). Gegenstand aktueller Untersuchungen ist die Darstellung analoger Ag(I)- und Au(I)-Komplexe ^[36b].

Zu den wenigen bisher bekannten Ag- und Au-Derivaten von silylierten Aminen gehören $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(\text{Me}_3\text{SiN}-3\text{-Mepy})_4]$ (3-Mepy = 3-Methyl-2-pyridyl; WHITE et al. 1991 ^[37]) sowie

$[\text{Ag}^{\text{I}}_6(\text{Me}_3\text{SiN}^{\text{-4}}\text{Mepy})_6]$ und $[\text{Au}^{\text{I}}_4(\text{Me}_3\text{SiN}^{\text{-4}}\text{Mepy})_4]$ ($^{\text{4}}\text{Mepy}$ = 4-Methyl-2-pyridyl; KEMPE et al. 2008 ^[38]). Diese Verbindungen bilden im Kristall cyclische Aggregate, die durch die zusätzliche Donorfunktion des Pyridylsubstituenten stabilisiert werden (Abb. 3b).

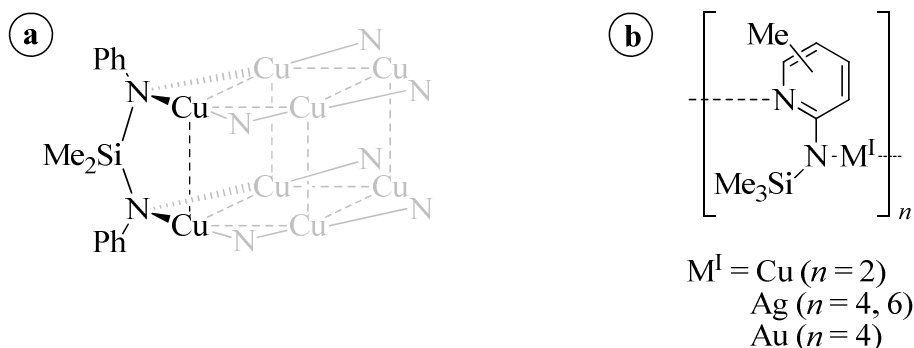


Abb. 3. Strukturen von Silanamido-Komplexen der Münzmetalle: $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ ^[36] (a; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Silandiamido-Ligand dargestellt) und $[\text{M}^{\text{I}}_n(\text{Me}_3\text{SiN-Mepy})_n]$ ^[37, 38] (b).

1.4 Komplexe mit funktionalisierten Anilido- und Silandiamido-Liganden

Stabilität, Struktur und Eigenschaften von Silandiamiden lassen sich durch Einführung zusätzlicher Donorfunktionen in der Peripherie der SiN_2 -Einheit des Liganden beeinflussen. Beispielsweise synthetisierten PASSARELLI et al. 2004 ausgehend von entsprechend funktionalisierten Alkylaminen die Komplexe $[\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-X})_2\}]$ ($\text{X} = \text{OMe}$, NMe_2 , $n = 2, 3$ ^[39]). Durch die zusätzlichen neutralen Donorfunktionen ist das Zr-Atom in einer tetradentaten Koordinationstasche eingeschlossen, was eine erhöhte Stabilität der Komplexe gegenüber Hydrolyse und Ligandsubstitution mit sich bringt (Abb. 4a, S. 8).

In unserer Arbeitsgruppe synthetisierte LECHNER 2008 u.a. eine Reihe neuer aminofunktionalisierter Silandiamine des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NR}'_2)_2$ sowie deren Li-Derivate $[\text{Li}_4\{\text{R}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NR}'_2)_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph ; $\text{R}' = \text{Me}$, ^iPr) ^[40]. Letztere liegen im Kristall in Form neutraler Dimere mit einer verzerrten Li_4N_4 -Heterocubaneinheit vor, womit sie strukturell dem nichtfunktionalisierten $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\}_2]$ ^[19] ähneln (Abb. 4b, S. 8).

Mit diesem Ligandtyp wurde auch der neue zweikernige Al-Komplex $[(\text{AlMe}_2)_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)_2\}]$ erhalten, in dem sich die beiden Al-Atome in je einer N,N-Koordinationstasche befinden (Abb. 4c, S. 8) ^[40a]. Mit Kupfer(I) bildet derselbe Ligand den trimeren Komplex $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)_2\}_3]$, welcher sich durch einen trigonalprismatischen Cu_6 -Clusterkern mit lediglich schwacher Koordination der tertiären N-Donorgruppen auszeichnet (Abb. 4d, S. 8) ^[40a].

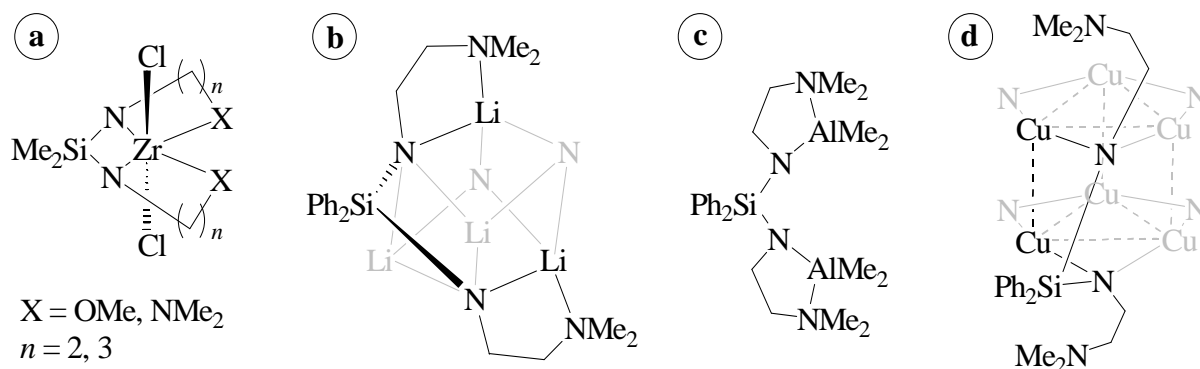


Abb. 4. Metallkomplexe mit N- und O-funktionalisierten Silandiamido-Liganden nach PASSARELLI et al. 2004^[39]: $[\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{X})_2\}]$ (a); nach LECHNER 2008^[40]: $[\text{Li}_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$ (b), $[\text{AlMe}_2)_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$ (c), $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}_3]$ (d; in b und d aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Silandiamido-Ligand dargestellt).

Von PÁRKÁNYI et al. wurde bereits 1987 das O-funktionalisierte Silandianilin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-OMe})_2$ beschrieben^[41]. Ein solches erscheint als Ligand für Metallkomplexe vorteilhaft gegenüber den Liganden mit aliphatischen Spacereinheiten von PASSARELLI et al.^[39] und LECHNER^[40]. So bewirkt der aromatische Spacer zwischen Amidofunktion und neutraler Donorgruppe zum einen eine Resonanzstabilisierung der negativen Ladung am N-Atom, zum anderen könnte die geringere konformelle Flexibilität zu besseren Kristallisationseigenschaften führen.

Eine ausschließlich intramolekulare Koordination der zusätzlichen Donorfunktion ist hier nur zu erwarten, wenn sich diese in *ortho*-Position des aromatischen Substituenten befindet. Eine *meta*- oder *para*-Funktionalisierung würde dagegen eher die intermolekulare Vernetzung zu Koordinationspolymeren begünstigen, weshalb diese Fälle im Folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Mit den genannten Silandiamido-Liganden des Typs $\{\text{R}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ (-phn- = *ortho*-phenylen) sind bisher keinerlei Metallkomplexe umfassend beschrieben worden. Lediglich das Li-Derivat $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ fand einmalig Erwähnung als reaktives Zwischenprodukt, wurde aber noch nicht isoliert und umfassend charakterisiert^[41].

Zu Metallderivaten der einfachen O-funktionalisierten Aniline $\text{H}_2\text{N-phn-X}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}$) existieren dagegen umfassendere Literaturdaten. In dem heterometallischen Aggregat $[\text{Li}_4\text{Na}_2(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{thf})_4]$ koordinieren die N,O-Liganden bidentat an die verschiedenen Metallatome (Abb. 5a, S. 8; RUSSELL et al. 1999^[42]). In $[\text{LiSn}^{\text{II}}\text{Na}_2(\text{NH-phn-OMe})_3(\text{thf})_2]$ (WRIGHT et al. 1997^[43]) und in $[\text{Na}_2((\text{NH-phn-OPh}))_2(\text{pmdta})_2]$ (SNAITH et al. 1994^[44]) liegt dagegen eine monodenate Koordination über das N-Atom vor (Abb. 5b–c, S. 9).

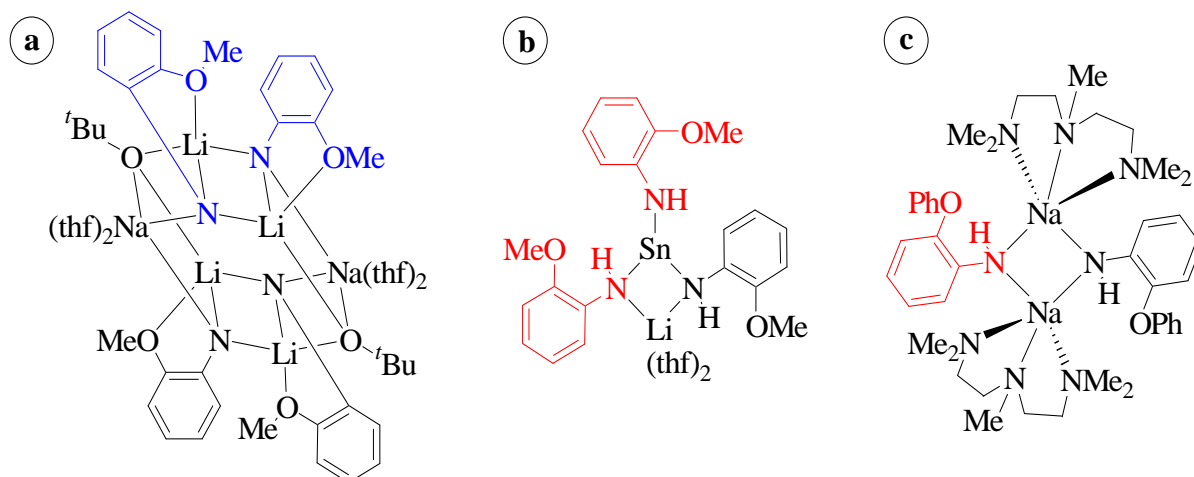


Abb. 5. Beispiele für Komplexe mit $(\text{NH-phn-OR})^-$ -Liganden ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$): $[\text{Li}_4\text{Na}_2((\text{NH-phn-OMe}))_4(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{thf})_4]$ ^[42] (a), $[\text{LiSn}^{\text{II}}\text{Na}_2((\text{NH-phn-OMe}))_3(\text{thf})_2]$ ^[43] (b), $[\text{Na}_2((\text{NH-phn-OPh}))_2(\text{pmdta})_2]$ ^[44] (c).

Die bisher genannten Ligandtypen besitzen als zusätzliche neutrale Donorgruppe eine harte O- oder N-Funktion, die an weiche Metallionen wie Cu(I), Ag(I) und Au(I) nur schwach koordinieren. Silandiamido-Liganden mit weichen Thio- oder Phosphanylsubstituenten sind bislang nicht bekannt. Untersucht worden sind einige verwandte Ligandtypen mit nur einer Amidofunktion, z.B. in $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; ARNOLD et al. 2007 ^[45]), $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Me}_3\text{SiN-phn-PPh}_2\}(\text{PMe}_3)]$ (HETCHE et al. 2003 ^[46]) und $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{SiCp}^*(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-SMe})\}]$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; Cp* = tetramethylcyclopentadienyl; PIQUET-FAURÉ et al. 1999 ^[47]; Abb. 6).

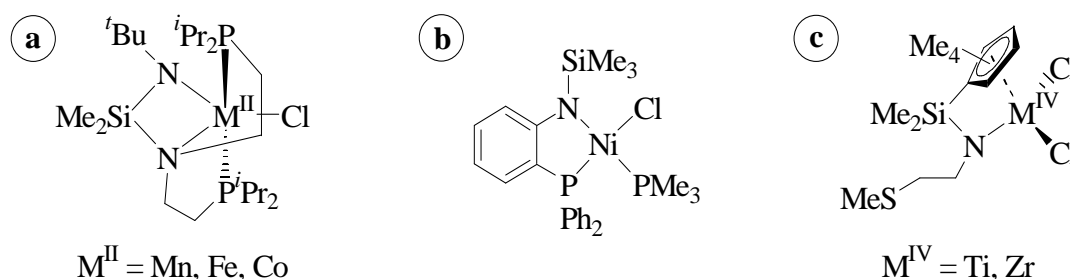


Abb. 6. Beispiele für Komplexe mit thio- oder phosphanylfunctionalisierten Silanamido-Liganden: $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]$ ^[45] (a), $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Me}_3\text{SiN-phn-PPh}_2\}(\text{PMe}_3)]$ ^[46] (b) $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{SiCp}^*(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-SMe})\}]$ ^[47] (c).

Mit S- oder P-funktionalisierten silylierten Anilido-Liganden sind mit Ausnahme des genannten $\{\text{Me}_3\text{SiN-phn-PPh}_2\}^-$ ^[46] keinerlei Metallkomplexe bekannt. Mit den zugrunde liegenden einfachen Anilido-Liganden $(\text{HN-phn-X})^-$ ($\text{X} = \text{SMe}, \text{SPh}, \text{PPh}_2$) ist dagegen eine Reihe von Metallkomplexen in der Literatur beschrieben.

Aus der Gruppe der Komplexe mit thiofunktionalisierten Anilido-Liganden wurden die Vertreter $[\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cp}_2(\text{NH-phn-SMe})_2]$ (TERREROS et al. 1998 ^[48]), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{NH-phn-SPh})]$ (GOSWAMI et al. 2012 ^[49]) und $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH-phn-SMe})(\text{tpa})]$ (tpa = *N*-4-tolylpyridin-2-aldimin; GOSWAMI et al. 2010 ^[50]) strukturell charakterisiert. In dem Ru(II)-Komplex und dem Pt(II)-Komplex koordinieren die Thiogruppen an das Metallatom, im Zr(IV)-Komplex dagegen nicht (Abb. 7).

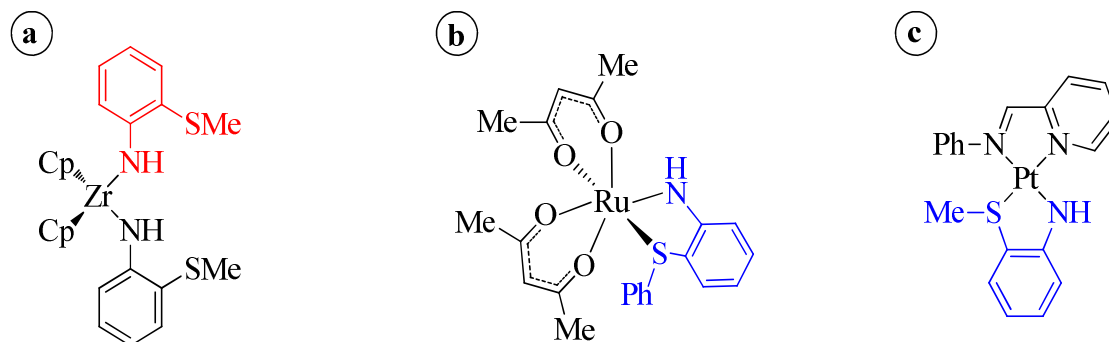


Abb. 7. Beispiele für Komplexe mit $(\text{NH-phn-SR})^-$ -Liganden (R = Me, Ph): $[\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cp}_2(\text{NH-phn-SMe})_2]$ ^[48] (a), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{NH-phn-SPh})]$ ^[49] (b), $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH-phn-SMe})(\text{tpa})]$ (tpa = *N*-4-tolylpyridin-2-aldimin) ^[50] (c).

Die Arbeiten zu Komplexen mit dem 2-(Diphenylphosphanyl)anilido-Liganden $(\text{NH-phn-PPh}_2)^-$ sind weit umfangreicher. Beispiele dafür sind $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{NH-phn-PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (ZAHL et al. 2000 ^[51]) und $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{NH-phn-PPh}_2)_3]$ (GRAZIANI et al. 1991 ^[52]; Abb. 8a, b). In ausnahmslos allen bekannten Komplexen ist der N,P-Ligand bidentat an das Metallatom koordiniert. In unserer Arbeitsgruppe gelang FREUDENBERG und HEISER 2014/15 die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Cu(I)-Komplexen des Typs $[\text{Cu}_6\text{X}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_4]$ (X = Cl, Br, I), die sich durch eine oktaedrische Cu_6 -Clustereinheit auszeichnen ^[53, 54] (Abb. 8c).

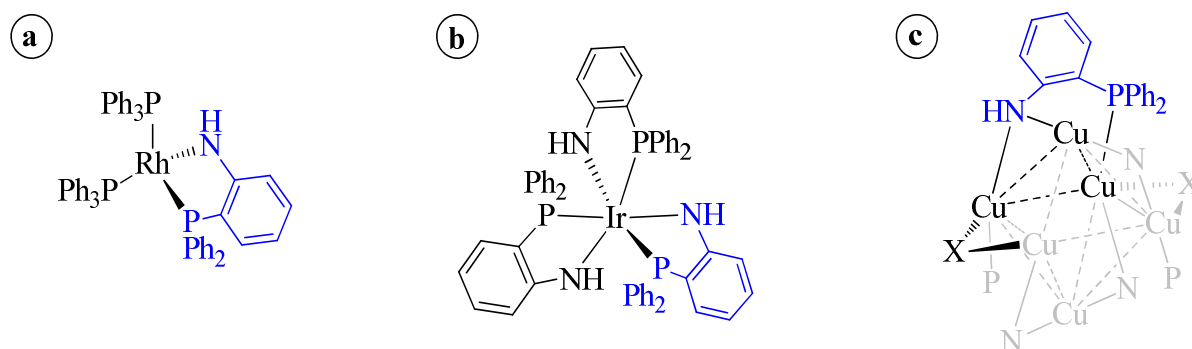


Abb. 8. Beispiele für Komplexe mit dem $(\text{NH-phn-PPh}_2)^-$ -Liganden: $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{NH-phn-PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ^[51] (a), $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{NH-phn-PPh}_2)_3]$ ^[52] (b), $[\text{Cu}_6\text{X}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_4]$ ^[53, 54] (c; X = Cl, Br, I; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Anilido-Ligand dargestellt).

Nicht nur phosphanylsubstituierte Anilide sind koordinationschemisch interessant, sondern auch solche mit Phosphoryl- und davon abgeleiteten Substituenten. Zu Metallkomplexen mit derartigen Funktionalitäten zählen $[\text{AlR}_2(\text{DippN-phn-PYPh}_2)]$ ($\text{R} = \text{alkyl}$, $\text{Y} = \text{O}$, NDipp, NSiMe₃; HON et al. 2010 ^[55]), $[\text{M}^{\text{I}}\{\text{Ph}_2\text{YP-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N-phn-PYPh}_2\}]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}$, $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$; $\text{Y} = \text{O}$, S; ODINETS et al. 2013 ^[56]) und der verwandte Pyrrolido-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyr-CH=N-phn-PSPPh}_2)_2]$ (pyr = (pyrrol-2-yl)id; GENGWEN, HONGPIN 2011 ^[57]; Abb. 9).

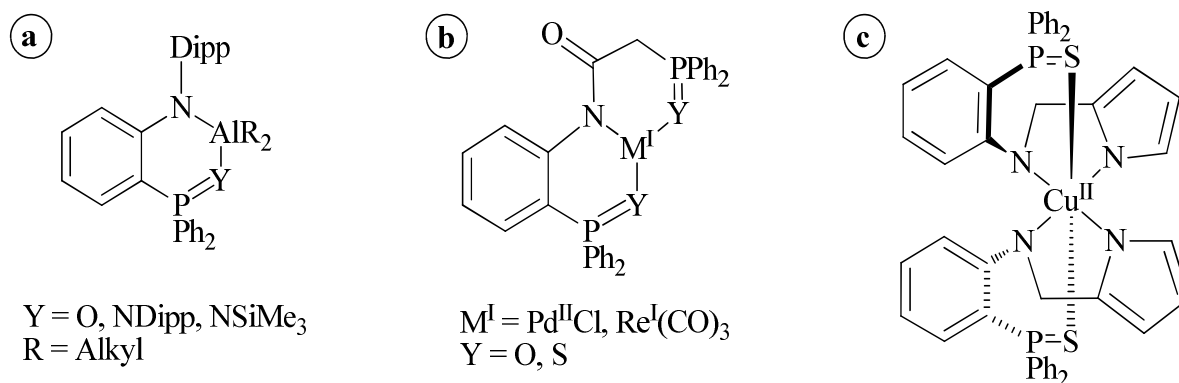


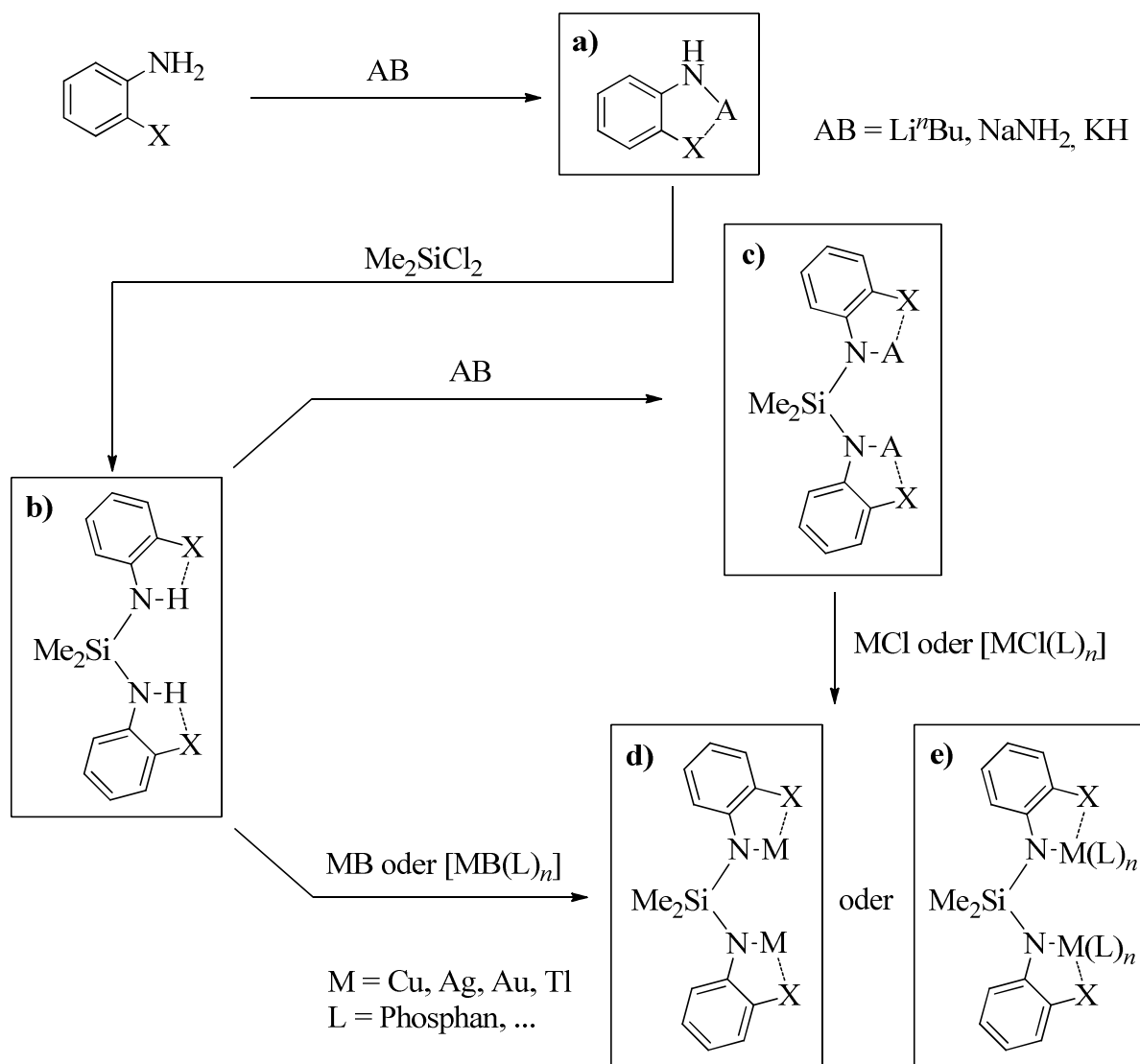
Abb. 9. Beispiele für Komplexe mit PYPh₂-substituierten Anilido- und verwandten Liganden: $[\text{AlR}_2(\text{DippN-phn-PYPh}_2)]$ ^[54] (a), $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}\{\text{Ph}_2\text{YP-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N-phn-PYPh}_2\}]$ ^[55] (b), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyr-CH=N-phn-PSPPh}_2)_2]$ ^[56] (c).

1.5 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und umfassende Charakterisierung von funktionalisierten Silandianilinen des Typs $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ ($\text{X} = \text{OR}$, SR , PR_2 , POR_2 , PSR_2) und davon abgeleiteten Silandianiliden einwertiger Metalle (Li, Na, K, Cu(I), Ag(I), Au(I), Tl(I)). Die dazu durchgeführten Umsetzungen sind in Schema 6 (S. 12) zusammengefasst. Der Fokus lag auf folgenden Verbindungsklassen:

1. *ortho*-Funktionalisierte Alkalimetallanilide $\text{M}(\text{NH-phn-X})$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X} = \text{OR}, \text{SR}, \text{PR}_2, \text{POR}_2, \text{PSR}_2$) als Zwischenstufen zur Darstellung entsprechender Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ sowie als Vergleichsverbindungen zu den unter 3. genannten (a)
2. *ortho*-Funktionalisierte Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ als Ausgangsverbindungen für die angestrebten dianionischen Komplexliganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ (b)
3. Alkalimetallsilandianilide $\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), u.a. als Zwischenprodukte zur Darstellung von Silandianiliden der unter 4. genannten Metalle (c)

4. Silandianilide der einwertigen Münzmetalle und von Thallium(I), entweder durch Umsetzung der zugrunde liegenden Silandianiline mit einer Organometallverbindung oder durch Salzmetathese ausgehend von einem Alkalimetallderivat (d)
5. Silandianilido-Komplexe der einwertigen Münzmetalle mit zusätzlichen Liganden (z.B. Phosphanen) (e)



Schema 6. Übersicht geplanter Umsetzungen zur Synthese neuartiger Metallkomplexe mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ($\text{X} = \text{OR}, \text{SR}, \text{PR}_2, \text{POR}_2, \text{PSR}_2$).

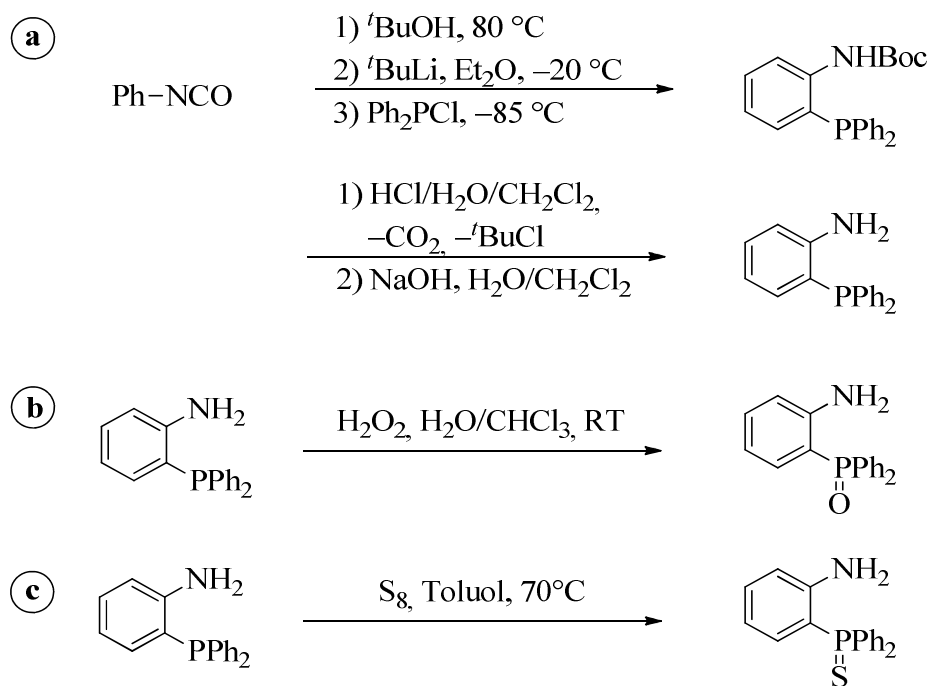
2. Ergebnisteil I: Synthese und Charakterisierung von O-, S- und P-funktionalisierten Alkylaniliden und Dimethylsilandianilinen

Als Grundkörper zur Synthese neuer funktionalisierter Silandianilido-Liganden dienten *ortho*-funktionalisierte Aniline des Typs $\text{H}_2\text{N-phn-X}$ (-phn- = *ortho*-phenylen). Als reaktive Zwischenprodukte zur Darstellung von Dimethylsilandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ sind die entsprechenden Lithiumanilide $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ wichtig. Bei nachfolgenden Metallierungsversuchen mit den genannten Silandianilinen traten auch die Natriumanilide $\text{Na}(\text{NH-phn-X})$ und die Kaliumanilide $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ als Abbauprodukte auf (vgl. Kap. 3.3, S. 67ff. und Kap. 3.5, S. 75ff.). Deshalb sind in diesem ersten Teil der Arbeit zunächst die gezielte Darstellung, Struktur und Eigenschaften der genannten Anilide beschrieben. Anschließend wird auf die Umsetzung der Lithiumanilide zu den angestrebten Silandianilinen und deren Charakterisierung eingegangen.

Die Identität der Produkte wurde jeweils aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ermittelt. Die stöchiometrische Zusammensetzung (insbesondere der Solvensgehalt in den Li-, Na-, K-Verbindungen) wurde aus den Intensitätsverhältnissen der ^1H -NMR-Signale abgeleitet. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte mithilfe von COSY- und HSQC-Experimenten und durch Vergleich der Spektren untereinander.

Während O- und S-funktionalisierte Aniline $\text{H}_2\text{N-phn-X}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}$) kommerziell erhältlich sind, müssen P-funktionalisierte Aniline eigens synthetisiert werden. Unter den phosphanylsubstituierten Anilinen ist in der Literatur besonders umfassend die Synthese von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin beschrieben, wobei verschiedene Strategien existieren ^[58–60]. Besonders ökonomisch ist dabei die direkte Funktionalisierung von BOC-geschütztem Anilin mit *tert.*-Butyllithium und Chlordiphenylphosphan (STELZER et al. 2001 ^[61]; Schema 7a, S. 14). Das benötigte Edukt ist quantitativ aus Phenylisocyanat und *tert.*-Butanol zugänglich ^[62]. Das Zielprodukt wurde so als kristalliner Feststoff in einer Bruttoausbeute von 58 % isoliert.

Das so erhaltene 2-(Diphenylphosphanyl)anilin $\text{H}_2\text{N-phn-PPh}_2$ lässt sich leicht mit Wasserstoffperoxid oxidieren, wobei das korrespondierende phosphorylsubstituierte Anilin $\text{H}_2\text{N-phn-POPh}_2$ erhalten wurde ^[56] (Schema 7b, S. 14). Das Schwefelanalogon 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin $\text{H}_2\text{N-phn-PSPPh}_2$ wurde durch Oxidation von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin mit Schwefel dargestellt ^[63] (Schema 7c, S. 14).



Schema 7. Synthese von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin ausgehend von Phenylisocyanat (a); Oxidation zu 2-(Diphenylphosphoryl)anilin (b) und zu 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (c).

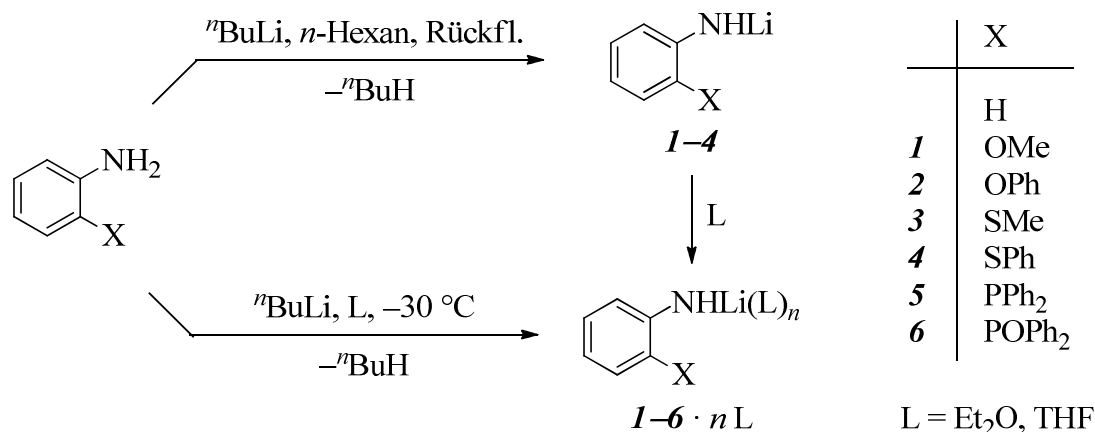
2.1 Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Lithumaniliden des Typs $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ (1-6)

Die funktionalisierten Aniline $\text{H}_2\text{N-phn-X}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}, \text{PPh}_2, \text{POPh}_2$) reagieren mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium zu korrespondierenden Lithumaniliden $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$, die je nach Reaktionsmedium teilweise Solvens-Coliganden enthalten. Die einfache Deprotonierung der NH_2 -Funktion wurde neben den $^1\text{H-NMR}$ -Daten jeweils durch acidimetrische Titration belegt (Tabelle 1, S. 15).

Werden *o*-Anisidin, 2-Phenoxyanilin, 2-(Methylthio)anilin und 2-(Phenylthio)anilin in siedendem *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium umgesetzt, fallen die Li-Derivate $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ (1-4) nahezu quantitativ in solvensfreier Form aus (Schema 8, S. 15). Als Referenzverbindung wurde analog auch das unsubstituierte Lithumanilid $\text{Li}(\text{NHPh})$ dargestellt. 2-(Diphenylphosphanyl)anilin und 2-(Diphenylphosphoryl)anilin zeigen unter diesen Bedingungen aufgrund ihrer Unlöslichkeit in *n*-Hexan keine Reaktion.

Wird die Umsetzung dagegen in Diethylether oder THF bei -30°C durchgeführt, so werden gut kristallisierende, solvatisierte Metallderivate isoliert. Auch die O- und S-funktionalisierten Anilide 1-4 bilden kristalline THF- oder Diethylether-Solvate, die leicht durch Umkristalli-

sation der solvensfreien Produkte oder durch Metallierung im entsprechenden Medium zugänglich sind. Li(NH-phn-POPh₂) (**6**) gibt beim Trocknen das enthaltene Lösungsmittel ab und wurde so ebenfalls solvensfrei erhalten.



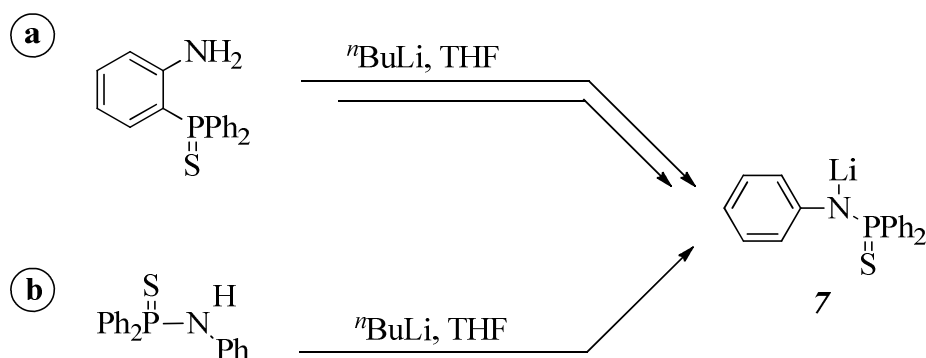
Schema 8. Synthese der funktionalisierten Lithiumanilide Li(NH-phn-X) (**1-6**) durch Umsetzung der zugrunde liegenden Aniline mit *n*-Butyllithium.

Tabelle 1. Ausbeuten und acidimetrische Titration der Lithiumanilide Li(NH-phn-X) (**1-6**) und Li(N(Y)Ph) (**7**).

Verb.	X, Y	Ausbeute	Basische Äquivalente
1	OMe	96 %	0,875
2	OPh	98 %	0,967
3	SMe	96 %	0,887
4	SPh	99 %	0,979
5 · 2 thf	PPh ₂	92 %	1,037
6	POPh ₂	86 %	0,996
7 · Et ₂ O	PSPPh ₂	40 % / 73 % ^a	1,006

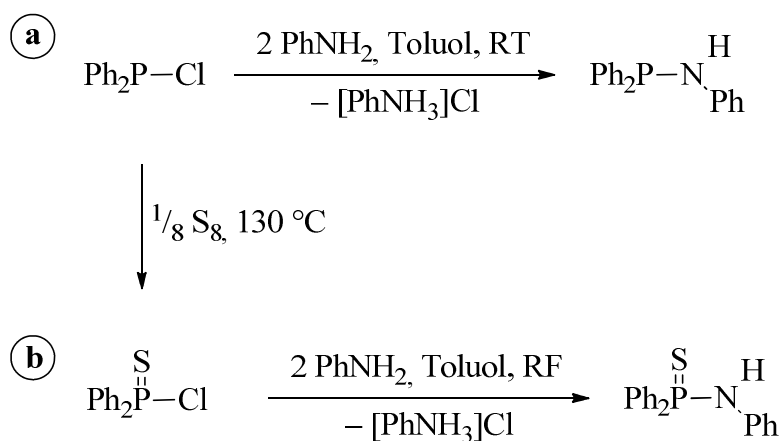
^a Aus Umsetzung von H₂N-phn-PSPPh₂ / aus gezielter Darstellung aus HN(PSPPh₂)Ph

Bei der Metallierung von 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin unter den genannten Bedingungen wurde kein analoges 2-funktionalisiertes Derivat, sondern die konstitutionsisomere Verbindung Lithium-*N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilid Li{N(PSPPh₂)Ph} (**7**) mit 40%-iger Ausbeute erhalten. Da das angestrebte Li(NH-phn-PSPPh₂) aber in der Literatur als reaktives Zwischenprodukt Erwähnung findet^[63], kommt es wahrscheinlich erst beim Isolationsversuch zur Umlagerung unter Wanderung des Thiophosphorylsubstituenten zum N-Atom (Schema 9a, S. 16). Durch Umkristallisation aus Diethylether wurde das Produkt als stabiles Solvat **7** · Et₂O isoliert, wobei die vollständige Deprotonierung der Aminogruppe ebenfalls durch acidimetrische Titration bestätigt wurde.



Schema 9. Reaktion von 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin mit *n*-Butyllithium unter Umlagerung (a); gezielte Darstellung des Umlagerungsprodukts (b).

Die gezielte Darstellung des Umlagerungsprodukts **7** gelang durch Metallierung des zugrunde liegenden Amins *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin mit *n*-Butyllithium (Schema 9b). Letzteres wurde durch Oxidation von Chlordiphenylphosphan mit Schwefel ^[64] und anschließende Aminierung mit Anilin dargestellt (KIRSANOV et al. 1959 ^[65]). Wird Chlordiphenylphosphan direkt mit Anilin umgesetzt, wird das zu 2-(Diphenylphosphanyl)anilin konstitutionsisomere *N*-(Diphenylphosphanyl)anilin erhalten, welches ebenfalls für nachfolgende Untersuchungen herangezogen wurde (Schema 10a, DEVITT et al. 1956) ^[66].



Schema 10. Synthese von *N*-(Diphenylphosphanyl)anilin (a) und *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (b).

Die Li-Derivate **1–7** zeichnen sich durch eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit aus. In aprotischen organischen Lösungsmitteln sind die Verbindungen deutlich schwerer löslich als das unsubstituierte Analogon Li(NHPh), lediglich im polaren THF lösen sie sich vergleichsweise leicht. Die Löslichkeit nimmt dabei von den methyl- zu den phenylsubstituierten und von den S- zu den O-funktionalisierten Derivaten ab. Die P-funktionalisierten Derivate **5** und **6**

sind schwerer löslich als die S-funktionalisierte Verbindung **4**, die Verbindung **7** dagegen leichter.

Die Verbindungen **1–6** sind nicht nur protolyse-, sondern auch oxidationsempfindlich. Dies äußert sich wie beim unsubstituierten Lithiumanilid Li(NHPh) ^[67] in einer intensiven Dunkelfärbung. Diese ist auf die baseninduzierte Anilinschwarz-Reaktion zurückzuführen, bei der die N-gebundenen Arylsubstituenten oxidativ zu uneinheitlichen hochmolekularen Spezies kondensieren ^[68]. Bei den phenylsubstituierten Derivaten **2**, **4** und **5** läuft diese Reaktion langsamer als bei den methylsubstituierten Derivaten **1** und **3** ab, sehr langsam bei dem Phosphanoxid **6** und praktisch gar nicht bei dem Umlagerungsprodukt **7**.

NMR-Analysen:

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Li(NH-phn-X) (**1–6**) wird jeweils ein Satz von Signalen des entsprechenden Anilido-Liganden gefunden, wobei das NH-Signal und die Signale der *ortho*-Phenylengruppe für strukturelle Betrachtungen am aufschlussreichsten sind (Tabelle 2).

Da die ggf. vorliegenden Solvens-Coliganden rasch durch das überschüssige deuterierte Lösungsmittel ausgetauscht werden, beeinflussen diese Liganden nicht die ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen des Anilido-Liganden. So wurden beispielsweise für solvensfreies LiNH-phn-OPh (**2**) und für **2** · Et₂O identische Werte gefunden. Umgekehrt liefern die Solvens-Coliganden Diethylether und THF unabhängig von der Art des Anilido-Liganden gleiche chemische Verschiebungen, die mit denen der reinen Verbindungen in THF-D₈ identisch sind ^[69]. Diese Erkenntnisse gelten nicht nur für die Lithiumanilide **1–6**, sondern für alle in dieser Arbeit beschriebenen solvatisierten Präparate, welche in THF-D₈ analysiert wurden (vgl. Kap. 2.3, S. 24ff.; 2.5, S. 33ff., 3.1, S. 58ff., 3.3, S. 67ff., 3.5, S. 75ff.).

Tabelle 2a. ¹H- und ⁷Li-NMR-Verschiebungen der Lithiumanilide Li(NH-phn-X) (**1–6**) in THF-D₈ bei 300 K (Angaben in ppm; *breit).

Verb.	X	NH	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Li
	H	2,74					0,68
1	OMe	2,97*	6,45	5,91	6,41	6,27	3,20
2	OPh	4,28*	6,70	6,39	6,93	6,82	3,14
3	SMe	3,94*	7,03	5,92*	6,70*	6,49	0,83
4	SPh	4,89*	7,33	6,58	7,14	6,74	0,61
5	PPh ₂		6,76*	5,38*	6,48*	6,34*	0,66
6	POPh ₂	5,98*	6,68*	6,39*	7,07*	6,58*	0,57

Tabelle 2b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Lithiumanilide $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ (*1–5*) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (*6*) nicht detektierbar wegen zu geringer Löslichkeit; *breit).

Verb.	X	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
<i>1</i>	OMe	153,9*	149,1	109,2	108,2	122,7	115,6
<i>2</i>	OPh		143,2	117,0		122,5	125,8
<i>3</i>	SMe		118,4	135,5	109,5*	129,2	116,7
<i>4</i>	SPh			138,2	115,7	131,8	117,9*
<i>5</i>	PPh ₂			130,3	108,9*	117,5*	135,0

Infolge dynamischer Ligandenaustauschprozesse in Lösung sind einige der ^1H - und ^{13}C -Signale verbreitert oder verschwinden gänzlich. Dies gilt insbesondere für die Signale der Atome in Nachbarschaft des N-Atoms, also das N-gebundene H-Atom und das N-gebundene C-Atom der *ortho*-Phenylengruppe.

Die Änderung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen durch die Metallierung unterliegt keinem verallgemeinerbaren Trend. Außerdem haben die genauen Werte der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen wenig Informationsgehalt, sodass diese an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert werden sollen. Interessanter sind dagegen die Werte der ^7Li -Verschiebung, welche Informationen über die koordinative Umgebung des Li-Atoms in *1–6* enthält.

Es ist gemeinhin bekannt, dass es mit zunehmender kovalenter Bindungsstärke zu einer zunehmenden Tieffeldverschiebung des ^7Li -NMR-Signals kommt ^[70]. Beispielsweise weist Lithiumchlorid in THF eine ^7Li -NMR-Verschiebung von rund $-0,3$ ppm auf, was auf das Vorliegen solvensseparierter Li^+ -Ionen hindeutet ^[71]. In $\text{Li}(\text{NHPh})$ sowie in allen funktionalisierten Li-Aniliden *1–7* ist das ^7Li -NMR-Signal dagegen stark tieffeldverschoben (Tabelle 2a, S. 17). Die δ_{Li} -Werte von $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ ($\text{X} = \text{SMe}, \text{SPh}, \text{PPh}_2, \text{POPh}_2$; *3–6*) und $\text{Li}\{\text{N}(\text{PSPPh})\text{Ph}\}$ (*7*) deuten mit etwa $0,6 - 0,8$ ppm auf das Vorliegen von Kontaktionenpaaren in THF-D_8 hin ^[70, 71]. Eine besonders starke Tieffeldverschiebung von rund $3,2$ ppm erfahren die ^7Li -NMR-Signale in den O-funktionalisierten Spezies *1* ($\text{X} = \text{OMe}$) und *2* ($\text{X} = \text{OPh}$). In letzteren Verbindungen muss somit eine kovalente Bindungssituation vorherrschen, wobei das Li-Atom wahrscheinlich chelatisierend von dem $(\text{NH-phn-X})^-$ -Liganden gebunden und durch Solvensmoleküle koordinativ abgesättigt ist. Dass die Dissoziation eines solchen Chelatkomplexes im Fall von *1* und *2* erschwert ist, lässt sich mit der hohen Affinität des Lithiums zu den harten O-Donorgruppen erklären.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von *5* ist nahezu identisch mit der des zugrunde liegenden Amins, was angesichts der schwachen Li-P-Wechselwirkung zu erwarten ist (Tabelle 2c, S. 19). Die erwartungsgemäß sehr viel stärkere Metallkoordination der entsprechenden PO- bzw.

PS-Donorgruppe in **6** und **7** äußert sich jeweils in einer deutlichen Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals beim Austausch $\text{H} \rightarrow \text{Li}$.

Tabelle 2c. ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Lithiumanilide $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**), $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**) und $\text{Li}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}$ (**7**) in THF-D_8 im Vergleich mit den zugrunde liegenden Anilinen in Chloroform-D (jeweils bei 300 K; Angaben in ppm).

	A = H	A = Li
$\text{A}(\text{NH-phn-PPh}_2)$	-20,3	-19,2 (5)
$\text{A}(\text{NH-phn-POPh}_2)$	35,3	31,9 (6)
$\text{A}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}$	52,4	40,5 (7)

2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Lithiumaniliden des Typs $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n]$ (Solvate von **1–6**) und $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**7** · Et_2O)

$\text{Li}(\text{NH-phn-OMe})$ (**1**) bildet ein Solvat der Zusammensetzung $\mathbf{1} \cdot 1,5 \text{ thf}$, dessen Kristalle keine Strukturlösung ermöglichen. $\text{Li}(\text{NH-phn-OPh})$ (**2**) und $\text{Li}(\text{NH-phn-SMe})$ (**3**) bilden Solvate mit einem Äquivalent Diethylether, $\text{Li}(\text{NH-phn-SPh})$ (**4**) und $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**) mit zwei Äquivalenten THF. In jedem dieser Solvate liegen zentrosymmetrische Dimere mit einem zentralen planaren Li_2E_2 -Ring vor (**2–5**: $\text{E} = \text{N}$; **6**: $\text{E} = \text{O}$; **7**: $\text{E} = \text{S}$). Dieses Strukturmotiv ist charakteristisch für viele Lithiumpnictogenide und -chalkogenide, wobei die Li-Atome zumeist durch Solvensmoleküle koordinativ abgesättigt werden.

In Et_2O -solvatisierten Lithiumamiden realisieren die Li-Atome dabei i.d.R. die Koordinationszahl drei, z.B. in $[\text{Li}_2(\text{NH-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^t\text{Bu}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (LAPPERT et al. 1984 ^[72]) und in $[\text{Li}_2(\text{NHDipp})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (WEN-HUA et al. 2010 ^[73]). In THF-Solvaten ist dagegen die Koordinationszahl vier vorherrschend, z.B. in $[\text{Li}_2(\text{NHAr})_2(\text{thf})_4]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$; STALKE et al. 1996 ^[67] und $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CN}$; STALKE et al. 2004 ^[74]).

Die zentrale Fragestellung bzgl. der funktionalisierten Anilide **2–6** war, inwiefern die zusätzlichen intramolekularen Donorgruppen zur koordinativen Absättigung der Li-Atome beitragen. **2–6** können dabei als Referenzstrukturen für nachfolgende komplexere Li-Verbindungen herangezogen werden.

In $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**2** · Et_2O ; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 10a, S. 20) besitzt das Li-Atom eine trigonal-pyramidale Koordinationssphäre durch die beiden symmetrieäquivalenten N-Atome, den Et_2O -Liganden und die Phenoxygruppe, wobei letztere die apikale Position einnimmt ([3+1]-Koordination). Die Koordinationssphäre des Li-Atoms in **2** · Et_2O stellt

damit einen Zwischenfall zwischen der in Et₂O-Solvaten von Lithiumaniliden ohne zusätzliche Donorfunktionen (trigonal-planar^[72, 73]) und deren THF-Solvaten (tetraedrisch^[67, 74]) dar. Gegenüber letzteren ist dabei ein Solvens-Ligand pro Li-Atom formal durch die intramolekulare Donorgruppe ersetzt, deren Koordination vergleichsweise schwach ist.

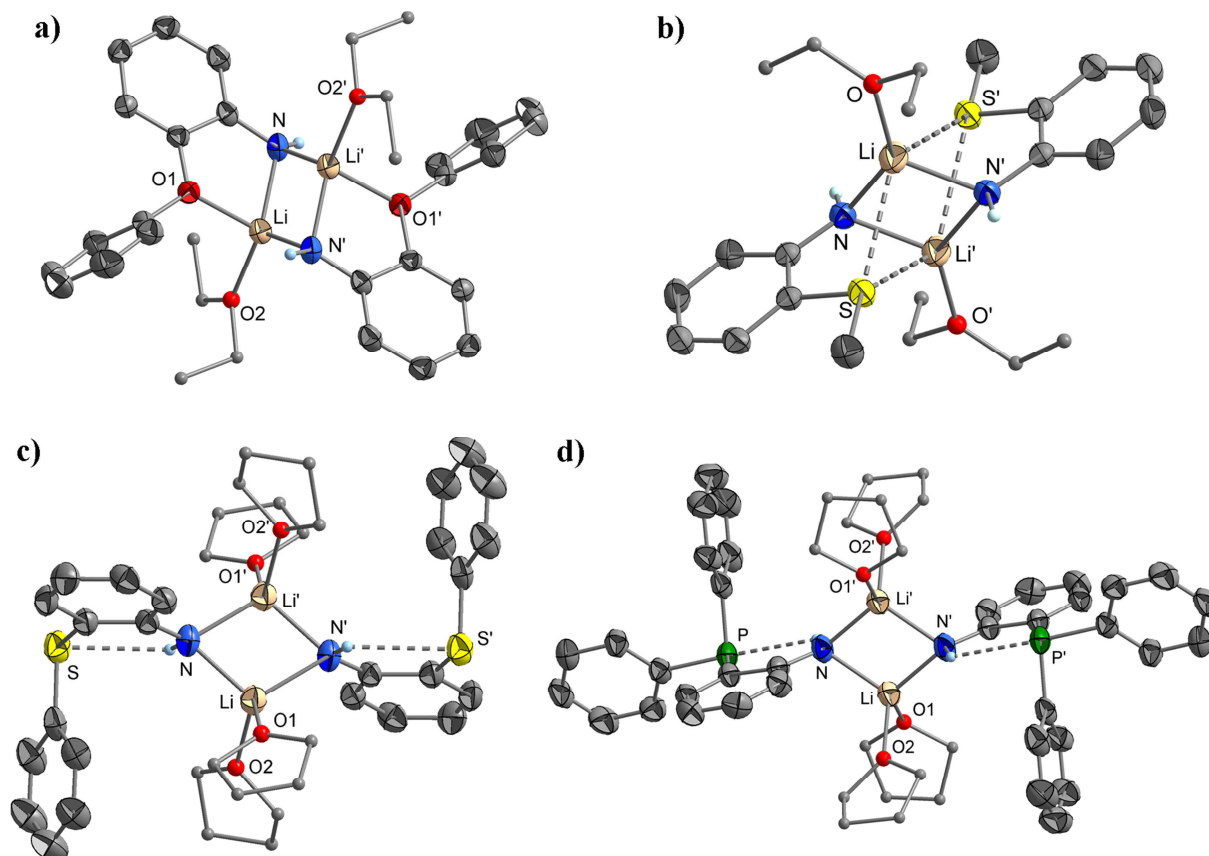


Abb. 10. Molekülstrukturen von solvatisierten Lithiumaniliden im Kristall: $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; a), $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; b) $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{thf})_4]$ ($4 \cdot 2 \text{ thf}$; c) und $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ ($5 \cdot 2 \text{ thf}$; d; Solvens-Coliganden aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

In $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 10b) besitzen die Li-Atome eine typische trigonal-planare Koordinationssphäre durch zwei symmetrieäquivalente N-Atome und einen Et₂O-Liganden. Die S-Atome der beiden symmetrieäquivalenten Methylthiogruppen koordinieren nur schwach an die Li-Atome und besetzen die axialen Positionen einer trigonalen Bipyramide ([3+2]-Koordination). Die Methylthiogruppe ist also μ -verbrückend koordiniert, wodurch senkrecht zum Li₂N₂-Ring ein Li₂S₂-Ring aufgespannt wird. Eines der wenigen Literaturbeispiele für vergleichbare Li-Verbindungen mit μ -verbrückenden Thioether-Liganden ist das heterobimetallische Koordinationspolymer $[\{\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-SMe}_2)_2\}_\infty]$ (OLMSTEAD, POWER 1999^[71]).

Die Umgebung der Li-Atome in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{thf})_4]$ (**4** · 2 thf; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 10c, S. 20) und in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ (**5** · 2 thf; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 10d, S. 20) entspricht der in THF-Solvaten nichtfunktionalisierter Lithiumanilide^[67, 74], d.h. es liegt eine tetraedrische Koordination durch die beiden symmetrieäquivalenten N-Atome und zwei THF-Liganden vor. Das S- bzw. P-Donoratom geht anstatt einer Wechselwirkung mit dem Metallatom eine intramolekulare H-Brücke mit der verbliebenen NH-Funktion ein (**4** · 2 thf: $\text{N}\cdots\text{S} = 313,0(2)$ pm; **5** · 2 thf: $\text{N}\cdots\text{P} = 309,1(3)$ pm).

Die Li-N-Abstände in allen beschriebenen Solvaten von **2–5** liegen in dem zu erwartenden Intervall für Lithiumarylamide von etwa 196 – 213 pm^[42, 43, 67, 72–74] (Tabelle 3). Auch die Verzerrung der Li_2N_2 -Ringe entlang der N,N-Achse ist typisch, wobei der Erwartungsbereich für die N-Li-N-Winkel bei 102 – 106° liegt^[42, 67, 72–74]. Auffällig ist, dass die Li-N-Bindungslängen sich in den Solvaten von **2–5** weniger stark unterscheiden als in dem unsubstituierten Analogon $[\text{Li}_2(\text{NHPh})_2(\text{thf})_4]$ ^[67]. Die N-Li-N-Winkel sind in den Solvaten von **2–5** um 1 – 3° größer als in $[\text{Li}_2(\text{NHPh})_2(\text{thf})_4]$, was möglicherweise auf den größeren sterischen Anspruch der Arylgruppen zurückzuführen ist.

Die Li-O-Abstände zu den Solvens-Coliganden sind in den beschriebenen Verbindungen ebenfalls unauffällig (Erwartungsbereich ca. 190 – 200 pm^[43, 67, 72–74]). In **3** · Et_2O ist diese Bindung mit 191,0(3) pm aufgrund des nur dreifach koordinierten Li-Atoms erwartungsgemäß am kürzesten. Der Abstand des Phenoxy-O-Atoms (O1) in **2** · Et_2O zum Li-Atom ähnelt dem des Methoxy-O-Atoms in $[\text{Li}_4\text{Na}_2(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{thf})_4]$ (RUSSELL et al. 1999^[42]). Dass diese Bindung um rund 7 pm länger ist als jene zum Et_2O -Coliganden,

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den solvatisierten Lithiumaniliden **2–5** und verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad; E = O, S).

Verbindung	Li-N	Li-E	Li-O _{solv.}	N-Li-N	Li-N-Li
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (2 · Et_2O)	200,7(3) – 203,8(3)	203,4(3)	195,9(3)	106,2(1)	73,8(1)
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (3 · Et_2O)	199,7(3) – 201,9(3)	291,9(4) – 301,4(3)	191,0(3)	105,3(2)	74,8(2)
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{thf})_4]$ (4 · 2 thf)	205,0(4) – 206,4(4)		195,8(4) – 196,2(4)	104,6(2)	75,4(2)
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ (5 · 2 thf)	204,3(4) – 207,6(5)		195,2(5) – 195,9(5)	105,2(2)	74,8(2)
$[\text{Li}_2(\text{NHPh})_2(\text{thf})_4]$ ^[67]	198,9(3) – 208,7(3)		196,6(3) – 200,1(3)	103,2(1)	76,8(1)
$[\text{Li}_4\text{Na}_2(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{thf})_4]$ ^[42]	206(2) – 213(2)	202(2) – 206(2)		106,1(7)	106,1(7) – 107,0(1)

ergibt sich wahrscheinlich aus der geringeren Lewis-Basizität der aromatischen Donorgruppe. Die Li-S-Abstände in $3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sind mit 291,9(4) – 301,4(3) pm deutlich größer als in $[\{\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-SMe}_2)_2\}_\infty]$ (Li-S = 265,4(9) – 270,9(9) pm ^[71]), was ebenfalls mit der geringeren Donorstärke des arylgebundenen Donoratoms und auch mit der höheren Koordinationszahl des Li-Atoms ([3+2] vs. [4]) begründbar ist.

Anders als in den bisher beschriebenen Solvaten von 2–5 ist das zentrale Strukturelement in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ ($6 \cdot \text{thf}$; Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 11a) kein Li_2N_2 -Ring, sondern ein Li_2O_2 -Ring, welcher durch μ -verbrückende Koordination der beiden symmetrie-äquivalenten Phosphorylgruppen aufgespannt wird. Dies ist plausibel, da durch den Elektronenakzeptorcharakter der Phosphorylgruppe die negative Ladung des N-Atoms formal zum P-gebundenen O-Atom übertragen werden kann. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff und der Oxophilie des Lithiums ist dies begünstigt.

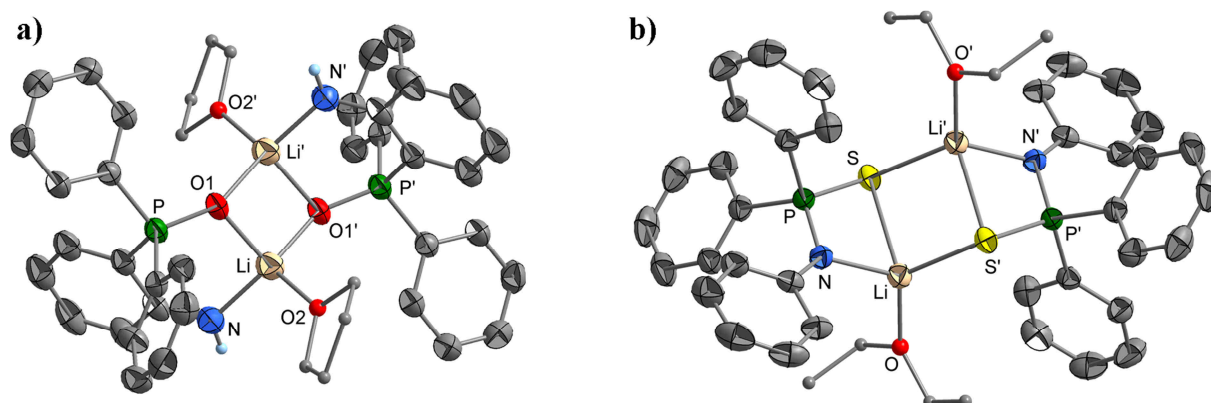


Abb. 11. Molekülstruktur von $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ ($6 \cdot \text{thf}$; a) und $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{PPSPPh})\text{Ph}\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($7 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; b) im Kristall.

Als Resultat koordiniert die Amidogruppe an nur ein Li-Atom, womit dem N-Atom die niedrige Koordinationszahl drei zukommt. Die Li-N-Bindung ist dadurch mit 197,5(4) pm deutlich kürzer als in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ ($5 \cdot 2 \text{ thf}$; Li-N = 204,3(4) – 207,6(5) pm; Tabelle 4, S. 23). Durch einen THF-Liganden wird die verzerrt-tetraedrische Koordination des Li-Atoms vervollständigt, wobei die zugehörige Li-O-Distanz mit 195,2(5) pm denen in $5 \cdot 2 \text{ thf}$ entspricht. H-Brücken zwischen NH-Gruppe und Phosphorylgruppe liegen nicht vor, was angesichts der zweifachen Metallkoordination letzterer der Erwartung entspricht.

Während in den beschriebenen Solvaten von 2–5 die Li_2N_2 -Ringe deutlich entlang der N,N-Achse verzerrt sind, ist der Li_2O_2 -Ring in $6 \cdot \text{thf}$ nahezu rechteckig. Dieser Effekt lässt sich

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ ($\mathbf{6} \cdot \text{thf}$) und verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Li-N	Li-O(P)	Li-O(thf)	O-Li-O	Li-O-Li
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ ($\mathbf{6} \cdot \text{thf}$)	197,5(4)	193,4(4) – 197,9(4)	195,2(5)	95,5(2)	84,5(2)
$[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ ($\mathbf{5} \cdot 2 \text{ thf}$)	204,3(4) – 207,6(5)		195,2(5) – 195,9(5)		
$[\text{Li}_2\{(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{B}(\text{ox})\}_2(\text{thf})_2]$ ^[75]		194,0(1) – 196,0(1)	192,3(3)	94,5(1)	85,5(1)

womöglich auf die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs zurückführen, womit eine sp^2 -Hybridisierung gegenüber einer sp^3 -Hybridisierung energetisch günstiger ist als beim Stickstoff (sp^2 : Li-E-Li(soll) = 120° ; sp^3 : Li-E-Li(soll) = $109,5^\circ$; E = N, O).

In der Literatur sind zahlreiche Li-Komplexe mit Phosphanoxid-Liganden beschrieben, die ebenfalls Strukturen mit Li_2O_2 -Ringen ausbilden. Hierzu zählt $[\text{Li}_2\{(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{B}(\text{ox})\}_2(\text{thf})_2]$, in dem die Struktur des Li_2O_2 -Ringes der in $\mathbf{6} \cdot \text{thf}$ entspricht (ox = Oxalat; PROTASIEWICZ et al. 2010 ^[75]).

Das Umlagerungsprodukt $\text{Li}\{(\text{NPh}(\text{PSPH}_2))\}$ ($\mathbf{7}$) kristallisiert aus Diethylether ebenfalls als zentrosymmetrisches Dimer $[\text{Li}_2\{(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($\mathbf{7} \cdot \text{Et}_2\text{O}$; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb, 11b, S. 22). Das zentrale Strukturelement ist ein planarer Li_2S_2 -Ring, der durch μ -verbrückende Koordination der S-Atome aufgespannt wird. Das anionische N-Atom koordiniert dagegen nur terminal an ein Li-Atom. Hierdurch entstehen zwei symmetrieäquivalente planare LiNPS-Ringe, woraus insgesamt eine tricyclische Leiterstruktur mit einem Winkel von $116,8(1)^\circ$ zwischen Li_2S_2 - und LiNPS-Ringen resultiert. Durch den Et_2O -Liganden wird eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre des Li-Atoms vervollständigt.

Während thiophosphorylsubstituierte Lithiumamide wie $\mathbf{7}$ bisher unbekannt sind, ist das phosphanyl-analoge Lithiumanilid $\text{Li}\{(\text{NPh}(\text{PPh}_2))\}$ umfassend beschrieben (ASHBY, LI 1992 ^[76]). Dessen Diethylether-Solvat besitzt im festen Zustand eine ähnliche dimere Struktur, wobei das zentrale Strukturelement ein Li_2N_2 -Ring ist. Letztere Verbindung ähnelt damit strukturell mehr den *ortho*-funktionalisierten Aniliden $\mathbf{1-5}$ als der *N*-funktionalisierten Verbindung $\mathbf{7}$. Mit $[\text{Li}_6\{(\text{PS}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu}))_2\}_2\{(\text{PS}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu}))_2\}_2(\text{thf})_2]$ ist in der Literatur eine Verbindung beschrieben, die ein ähnliches tricyclisches $\text{Li}_2\text{S}_2(\text{NP})_2$ -Strukturelement wie in $\mathbf{7} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ enthält (SCHATTE et al. 2001 ^[77]).

$\mathbf{7} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ähnelt bzgl. Li-N-Abstand und Konstitution des leicht entlang der E,E-Achse verzerrten Li_2E_2 -Rings (E = O, S) der Verbindung $\mathbf{6} \cdot \text{thf}$ (Tabelle 5, S. 24). Li-N- und Li-

OEt₂-Distanz ähneln trotz der abweichenden Struktur denen in [Li₂{N(PPh₂)Ph}₂(Et₂O)₂] ^[76]. Die Li-S-Bindungen in 7 · Et₂O sind um 2 – 7 pm länger als in [Li₆{PS(N^tBu)₂(NH^tBu)}₂-{PS(N^tBu)(NH^tBu)₂}(thf)₂] ^[77], während der Li-N-Abstand in dem dort gefundenen Intervall liegt. Der P-S-Abstand ist dagegen in 7 · Et₂O mit 200,1(1) pm kleiner als in der Referenzverbindung (203,6(2) – 207,7(2) pm ^[77]), was eine Folge des geringeren sterischen Anspruchs der Substituenten am P-Atom und am N-Atom sein könnte.

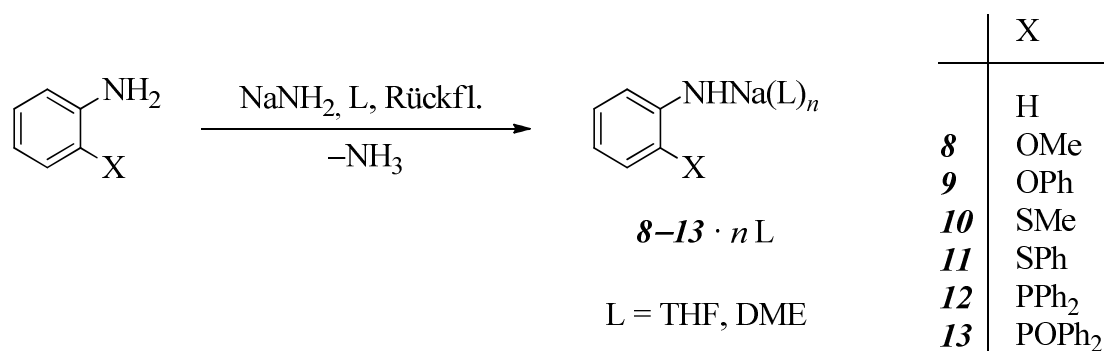
Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [Li₂{N(PSPPh₂)Ph}₂(Et₂O)₂] (7 · Et₂O) und verwandten Verbindungen (E = O, S; angegeben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Li-N	Li-E(P)	Li-O _{solv.}	E-Li-E	N-Li-E
[Li ₂ {N(PSPPh ₂)Ph} ₂ (Et ₂ O) ₂] (7 · Et ₂ O)	199,5(4) – 200,4(4)	246,6(4) – 267,8(4)	191,3(4) – 192,3(4)	99,0(1) – 100,3(1)	76,0(1) – 76,4(1)
[Li ₂ (NH-phn-POPh ₂) ₂ (thf) ₂] (6 · thf)	197,5(4)	193,4(4) – 197,9(4)	195,2(5)	95,5(2)	99,1(2)
[Li ₂ {N(PPh ₂)Ph} ₂ (Et ₂ O) ₂] ^[76]	202,3(4) – 202,4(4)		189,8(4)		
[Li ₆ {PS(N ^t Bu) ₂ (NH ^t Bu)} ₂ - {PS(N ^t Bu)(NH ^t Bu) ₂ }(thf) ₂] ^[77]	194(1) – 228(1)	245(1) – 261(1)			

2.3 Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Natriumaniliden des Typs Na(NH-phn-X) (8–13)

Da neben den eingeführten Donorgruppen auch der strukturelle Einfluss des Metalls von Interesse ist, wurden neben den Lithiumaniliden Li(NH-phn-X) (**1–6**) als Vergleichsverbindungen auch die entsprechenden Natriumanilide Na(NH-phn-X) gezielt dargestellt und charakterisiert. Hierzu wurden die zugrunde liegenden Aniline mit Natriumamid umgesetzt, welches sich im Vergleich mit *n*-Butyllithium durch eine geringere Löslichkeit und Reaktivität auszeichnet. Die Metallierung unter Eliminierung von Ammoniak läuft deshalb quantitativ nur in THF und dem chelatisierenden Solvens DME ab, nicht dagegen in *n*-Hexan oder Diethylether (Schema 11). Mit Ausnahme der Umsetzung von 2-(Diphenylthio-phosphoryl)anilin konnte in jedem Fall ein entsprechendes Na-Derivat Na(NH-phn-X) (**8–13**) in solvatisierter Form isoliert werden.

Die THF-Solvate von **8–13** neigen zu raschem Solvensverlust, sodass sie sich nur schwer in wohldefinierter Zusammensetzung isolieren lassen. Dagegen kristallisieren die Verbindungen aus DME in Form vergleichsweise stabiler und gut handhabbarer 1:1-Solvate, deren Isolierung



Schema 11. Synthese der Natriumanilide Na(NH-phen-X) (**8–13**) durch Umsetzung der zugrunde liegenden Aniline mit Natriumamid.

Die Umsetzung in nahezu quantitativen Ausbeuten gelang. Die einfache Metallierung der Aminofunktion wurde auch hier durch acidimetrische Titration bestätigt (Tabelle 6). In einer eigenen vorangegangenen Arbeit wurde bereits ein analoges DME-Solvat des einfachen Natriumanilids Na(NHPh) beschrieben ^[16b], welches hier als Referenzverbindung dient.

Tabelle 6. Ausbeuten und Ergebnisse der acidimetrischen Titration der Natriumanilide Na(NH-phen-X) (**8–13**).

Verb.	X	Ausbeute	Basische Äquivalente
8 · dme	OMe	99 %	0,989
9 · dme	OPh	89 %	1,009
10 · dme	SMe	92 %	1,042
11 · dme	SPh	95 %	1,020
12 · dme	PPh ₂	97 %	1,019
13 · dme	POPh ₂	59 %	1,037

2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin reagiert unter den genannten Bedingungen ebenfalls quantitativ mit Natriumamid, wobei allerdings kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Möglicherweise kommt es zu ähnlichen Zersetzungsprozessen wie bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium, die hier aber unselektiver verlaufen.

Die Na-Derivate **8–13** sind deutlich reaktiver als die Li-Derivate **1–7** und hydrolysieren lebhaft beim Kontakt mit Wasser. Auch die oxidative Zersetzung durch Luftsauerstoff läuft schneller ab als bei den Li-Derivaten.

NMR-Analysen:

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **8–13** gilt im Wesentlichen das bei den Li-Derivaten **1–6** Gesagte (Tabelle 7, S. 26; vgl. S. 17ff.). Beim Vergleich des Na- und des Li-Derivats

desselben Amins (z.B. **1** und **8**; **2** und **9** usw.) fällt auf, dass es beim Übergang von Lithium zu Natrium in den meisten Fällen zu einer Hochfeldverschiebung sowohl der ^1H - als auch der ^{13}C -NMR-Signale kommt. Auch hier sind einige Signale infolge dynamischer Prozesse verbreitert, allerdings ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt als bei **1–6** und auf vereinzelte ^{13}C -NMR-Signale beschränkt. Als wesentliche Ursache für diesen Unterschied lässt sich vermutlich die Abnahme der M-N-Bindungsstärke vom Lithium zum Natrium (stärker ionischer Charakter) und eine daraus resultierende Beschleunigung der Austauschprozesse heranziehen.

Tabelle 7a. ^1H - und ^{23}Na -NMR-Verschiebungen der Natriumanilide $\text{Na}(\text{NH-phn-X})$ (**8–13**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *breit).

Verb.	X	NH	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Na
	H	2,92					7,0
8	OMe	3,17	6,18	5,75	6,34	6,41	10,0
9	OPh	3,12	6,39	5,78	6,83	6,51	8,5
10	SMe	3,66	6,80	5,74	6,54	6,24	8,1
11	SPh	3,26	7,12	6,00	6,94	6,47	6,8
12	PPh ₂	3,87*	6,67	5,76	6,29	6,22	3,6
13	POPh ₂	5,01*	6,38	5,81	6,79	6,20	5,3

Tabelle 7b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Natriumanilide $\text{Na}(\text{NH-phn-X})$ (**8–13**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *breit).

Verb.	X	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
8	OMe	155,0*	148,4	106,1	109,4	122,9	115,5
9	OPh	156,9*	142,9	117,4	106,6	121,3	126,4
10	SMe	165,0	117,6	130,6*	106,9	128,3*	115,5
11	SPh	161,9*	111,1	138,6	110,4*	131,6	116,9
12	PPh ₂	166,3*	133,1	130,7	108,9*	135,1	116,8
13	POPh ₂	165,0*		135,1	108,2*	133,1	119,8

Während für ^7Li -Verschiebungen in der Literatur zahlreiche Daten existieren, ist über ^{23}Na -NMR-Verschiebungen weit weniger bekannt. Allerdings wurde gefunden, dass es in einigen Na-Komplexen mit O-Liganden zu einer Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals mit zunehmender Na-O-Distanz kommt (TOSSELL 2001^[78]). Somit ist davon auszugehen, dass die chemische Verschiebung von ^{23}Na eine ähnliche Abhängigkeit von der Bindungssituation aufweist wie die von ^7Li ^[70, 71].

Tatsächlich entspricht der beobachtete Trend der δ_{Na} -Werte in **8–12** dem der δ_{Li} -Werte in **1–5**. So wird die Verschiebung beim Übergang von O- zu S- bzw. P-Funktionalisierung kleiner, wobei dieselben Begründungen wie für die Li-Derivate gelten (vgl. S. 18f.). Die insgesamt geringere Spannbreite der gefundenen δ_{Na} -Werte verglichen mit den δ_{Li} -Werten ist mit dem allgemein stärker ionischen Charakter der Na-Derivate zu begründen.

Das ^{31}P -NMR-Signal von **12** ist mit $-16,4$ ppm gegenüber dem Li-Derivat $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**) deutlich tieffeldverschoben (vgl. Tabelle 2c, S. 19). Dagegen ähnelt die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **13** mit $36,6$ ppm stärker der des zugrunde liegenden Amins als der des Li-Derivats $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**). Aufgrund des Mangels an Vergleichswerten zu verwandten P-funktionalisierten Alkalimetallverbindungen in der Literatur sind diese Befunde schwer zu deuten.

2.4 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Natriumaniliden des Typs $[\{\text{Na}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n\}_m]$

Binäre Natriumamide $\text{Na}(\text{NRR}')_2$ ähneln strukturell stark den Lithiumamiden und bilden i.d.R. Dimere mit planaren Na_2N_2 -Ring. Auch hier werden die Na-Atome durch Solvens-Coliganden koordinativ abgesättigt. Dabei werden nicht wie beim Lithium die Koordinationszahlen drei und vier favorisiert, sondern aufgrund des größeren Radius des Na-Atoms meist fünf (z.B. in $[\{\text{Na}_2(\text{NHPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ ^[16b], $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{pmdta})_2]$ ^[44] und $[\text{Na}_2(\text{NPh}^i\text{Pr})_2(\text{pmdta})_2]$ ^[79]). Nur mit sperrig substituierten Amido-Liganden werden auch Strukturen mit tetraedrisch koordinierten Na-Atomen erhalten, z.B. in $[\text{Na}_2(\text{NPh}^i\text{Pr})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = 2 \text{ thf, dme, tmeda}$; WESTERHAUSEN et al. 2011 ^[79]).

Die DME-Solvate der funktionalisierten Natriumanilide **8–12** folgen diesen Strukturprinzipien (Abb.12, S. 28). Durch $\mu\text{-}\kappa^3\text{O},\text{O}':\text{O}$ -Koordination des DME-Liganden aggregieren die dimeren Einheiten in einigen Fällen weiter zu oligomeren oder polymeren Ketten. Letzterer Fall wurde bereits in dem unsubstituierten Natriumanilid $[\{\text{Na}_2(\text{NHPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ beobachtet (eigene Arbeit 2012 ^[16b]).

Die asymmetrische Einheit von $[\text{Na}_4(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{dme})_4]$ ($8 \cdot \text{dme}$; Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 12a) enthält einen verzerrten Na_2N_2 -Ring, an dem jedes Na-Atom durch einen DME-Liganden chelatisierend koordiniert ist. Der Koordinationsmodus eines dieser DME-Liganden (an Na1) ist auf $\mu\text{-}\kappa^3\text{O},\text{O}':\text{O}$ erweitert, woraus ein zentrosymmetrisches tetrameres Aggregat resultiert. Der Na_2N_2 -Ring ist durch die Methoxygruppe eines $\{\text{NH-phn-OMe}\}^-$ -Liganden überkappt ($\mu\text{-}\kappa^4\text{N},\text{O}:\text{N},\text{O}$), während die Methoxygruppe des anderen nur an das äußere Na-

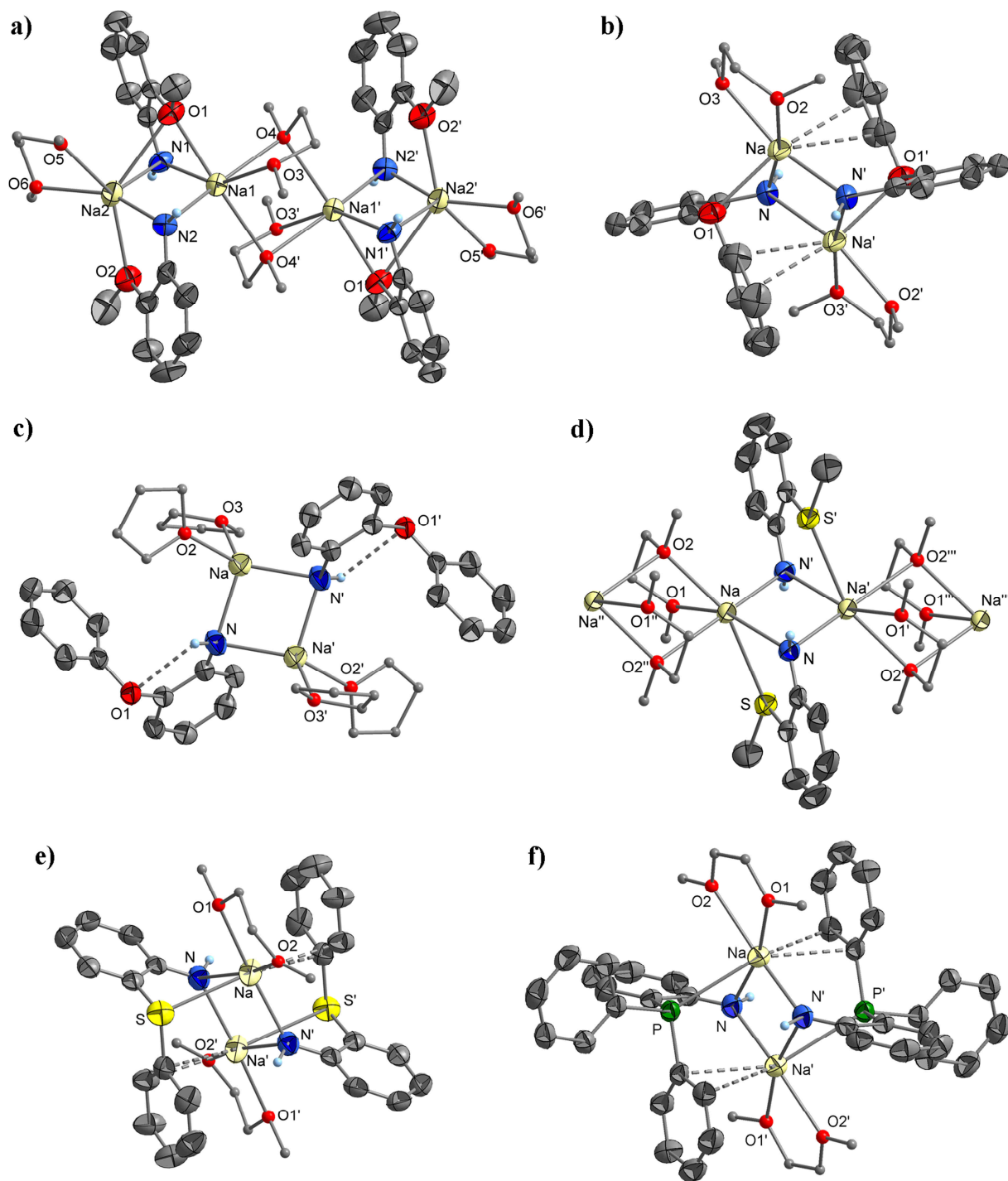


Abb. 12. Molekülstrukturen von solvatisierten Natriumaniliden im Kristall: $[\text{Na}_4(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{dme})_4]$ ($8 \cdot \text{dme}$; a), $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{dme})_2]$ ($9 \cdot \text{dme}$; b), $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{thf})_4]$ ($9 \cdot 2 \text{ thf}$; c), $[\{\text{Na}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ ($10 \cdot \text{dme}$; d), $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{dme})_2]$ ($11 \cdot \text{dme}$; e), $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-PPh})_2(\text{dme})_2]$ ($12 \cdot \text{dme}$; f; Solvens-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

Atom (Na2) koordiniert ($\mu\text{-}\kappa^3\text{N:N,O}$). Den inneren Na-Atomen (Na1) kommt damit die vergleichsweise hohe Koordinationszahl sechs zu. Die Koordinationssphäre der äußeren Na-Atome (Na2) ist aufgrund der relativ schwachen Koordination einer der beiden Methoxygruppen ($\text{Na-O} = 289,9(3) \text{ pm}$) besser als $[5+1]$ zu beschreiben.

Von $\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})$ (**9**) konnte neben dem vergleichsweise stabilen Solvat $\mathbf{9} \cdot \text{dme}$ auch ein extrem empfindliches $\mathbf{9} \cdot 2 \text{ thf}$ strukturell charakterisiert werden. In beiden Solvaten liegt eine gewöhnliche zentrosymmetrische Dimerstruktur wie in den Li-Derivaten **2–5** vor (Abb. 12a–b, S. 28). Der DME-Ligand in $\mathbf{9} \cdot \text{dme}$ koordiniert also bidentat an ein Na-Atom und nicht verbrückend wie in $\mathbf{7} \cdot \text{dme}$ (Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 12b, S. 28), in $\mathbf{9} \cdot 2 \text{ thf}$ ist derselbe formal durch zwei THF-Liganden pro Na-Atom ersetzt (Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 12c, S. 28). In $\mathbf{9} \cdot \text{dme}$ koordiniert die O-Donorfunktion an das Na-Atom, womit die Verbindung strukturell dem Li-Derivat $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($\mathbf{2} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) ähnelt. Die sechste Koordinationsstelle des Na-Atoms in $\mathbf{9} \cdot \text{dme}$ wird durch eine koordinative Wechselwirkung mit der Phenylgruppe des gegenüberliegenden $(\text{NH-phn-OPh})^-$ -Liganden besetzt, wobei der Abstand des *ortho*-ständigen C-Atoms zum Na-Atom am kleinsten ist. Diese Wechselwirkung ist mit einem Na-C-Abstand von 322,2(3) pm als relativ schwach aufzufassen (vgl. z.B. $[\text{NaSr}(\text{O-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ph}_2)_3]$: Na-C = 278,6(2) – 303,7(2) pm; RUHLANDT-SENGE et al. 2008^[80]). In $\mathbf{9} \cdot 2 \text{ thf}$ herrscht dagegen eine grundlegend andere Bindungssituation der Phenoxygruppe, da weder eine Koordination über das O-Atom noch über das aromatische π -System vorliegt. Die strukturelle Ähnlichkeit zu $[\text{Na}_2(\text{NPh}^i\text{Pr})_2(\text{thf})_4]$ ^[79] deutet darauf hin, dass diese Struktur mit nur vierfach koordinierten Na-Atomen durch den relativ hohen sterischen Anspruch der Liganden begünstigt wird. Die intramolekulare O-Donorgruppe geht statt einer Metallkoordination eine H-Brücke mit der Amidogruppe ein ($\text{O} \cdots \text{N} = 285,3(5) \text{ pm}$). Die Struktur von $\mathbf{9} \cdot 2 \text{ thf}$ entspricht somit denen der Li-Derivate $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{thf})_4]$ ($\mathbf{4} \cdot 2 \text{ thf}$) und $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4]$ ($\mathbf{5} \cdot 2 \text{ thf}$). Eine enge strukturelle Verwandtschaft besteht auch zu dem literaturbekannten PMDTA-Solvat von **9**, $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{pmdta})_2]$, in dem das Na-Atom lediglich durch den tridentaten Coliganden fünffach koordiniert ist (SNAITH et al. 1994^[44]).

Wie in den DME-Solvaten von $\text{Na}(\text{NH-phn-OMe})$ (**8**) und $\text{Na}(\text{NH-phn-OPh})$ (**9**) liegt auch in $\text{Na}(\text{NH-phn-SMe})$ (**10**) $\cdot \text{dme}$ ein charakteristischer dimerer Strukturbaustein vor, in dem der DME-Ligand bidentat an das Na-Atom koordiniert ist (Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 12d, S. 28). Anders als in $\mathbf{8} \cdot \text{dme}$ geht hier nicht nur jeder zweite, sondern jeder DME-Ligand eine zusätzliche koordinative Bindung zu einem benachbarten Na-Atom ein ($\mu\text{-}\kappa^3\text{O},\text{O}'\text{:O}$ -Koordination). Dadurch werden die Na_2N_2 -Ringe zu einer polymeren Kettenstruktur mit alternierenden Na_2N_2 - und Na_2O_2 -Ringen verknüpft, welche entlang der kristallografischen *a*-Achse verläuft. **10** $\cdot \text{dme}$ ähnelt somit strukturell stark $[\{\text{Na}_2(\text{NHPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ ^[16b], wobei lediglich die Koordinationszahl des Na-Atoms durch terminale Koordination der S-Donorgruppe von fünf auf sechs erhöht ist.

Wie die Lithiumderivate Li(NH-phn-SPh) (**4**) und Li(NH-phn-PPh₂) (**5**) ähneln sich auch die Na-analogen Verbindungen Na(NH-phn-SPh) (**11**) und Na(NH-phn-PPh₂) (**12**) strukturell stark. Die asymmetrische Einheit von **11** · dme enthält zwei Formeleinheiten, die zu zwei symmetrieunabhängigen, jeweils zentrosymmetrischen Dimeren gehören (Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 12e, S. 28). Im Fall von **12** · dme wird dagegen nur ein Molekül gefunden (Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 12f, S. 28). In beiden Derivaten ist das Na-Atom durch zwei μ -verbrückende Amidogruppen, einen bidentat gebundenen DME-Liganden, ein S- bzw. P-Atom sowie eine Phenylgruppe koordiniert, womit beide Verbindungen dem Derivat [Na₂(NH-phn-OPh)₂(dme)₂] (**9** · dme) strukturell stark ähneln. Der Abstand des Na-Atoms zur π -koordinierten Phenylgruppe ist in beiden Fällen um bis zu 20 pm geringer als in **9** · dme und ähnelt dem in [NaSr(O-C₆H₃-2,6-Ph₂)]^[80]. Dabei ist die Bindungssituation der Phenylgruppe in **11** · dme ebenfalls am besten mit einer η^1 -Koordination eines *ortho*-ständigen C-Atoms zu beschreiben, während in **12** · dme eine η^2 -Koordination via *ipso*- und *ortho*-C-Atom naheliegender ist.

Die Na-N-Abstände sind in allen beschriebenen Verbindungen nahezu identisch und liegen in dem üblicherweise gefundenen Intervall von 236 – 260 pm^[16b, 44, 79] (Tabelle 8, S. 31). Lediglich in **8** · dme ist eine der Na-N-Bindungen an Na₂ trotz der hohen Koordinationszahl sechs mit 234,6(4) pm ungewöhnlich kurz. Die M₂N₂-Ringe sind in den Na-Derivaten weniger entlang der N,N-Achse gestreckt als in den Li-Derivaten, d.h. die N-M-N-Winkel sind in den Na-Derivaten kleiner, die M-N-M-Winkel größer. Die N-Na-N-Winkel liegen dabei in dem Erwartungsbereich von 91 – 101°^[16b, 44, 79], unterscheiden sich aber infolge der unterschiedlichen Koordinationszahlen in den einzelnen Spezies teilweise deutlich. Die Verbindung **9** · 2 thf (KZ(Na) = 4) zeigt, dass dies wahrscheinlich nicht in erster Linie eine Folge der erhöhten Koordinationszahl des Metallatoms ist. Vielmehr könnte die Ursache in dem stärker ionischen Charakter der Na-N-Bindungen liegen, da hierdurch eine sp²-Hybridisierung des N-Atoms gegenüber einer sp³-Hybridisierung energetisch günstiger wird (sp³: M-N-M(soll) = 109,5°; sp²: M-N-M(soll) = 120°). Besonders stark ist dieser Effekt in der polymeren Verbindung **10** · dme und in dem unsubstituierten Analogon [{Na₂(NHPh)₂(dme)₂]_∞]^[16b] ausgeprägt, wo der Na₂N₂-Ring nahezu rechteckig ist. Ungewöhnlich stark entlang der N,N-Achse verzerrt ist der Na₂N₂-Ring dagegen in der tetrameren Spezies **8** · dme, wo der N-M-N-Winkel denen in den Solvaten der Li-Derivaten **2–5** ähnelt (vgl. Tabelle 3, S. 21). In diesem Fall ist wahrscheinlich die hohe Koordinationszahl sechs der beiden beteiligten Na-Atome für die Struktur des Rings ausschlaggebend.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den solvatisierten Natriumaniliden **8–13** und verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad; E = O, S, P).

Verbindung	Na-N	Na-E	Na-C	Na-O _{solv.}	N-Na-N
[Na ₄ (NH-phn-OMe) ₄ (dme) ₄] (8 · dme)	234,6(4) – 244,7(4)	248,4(3) – 289,9(3)		237,7(3) – 261,2(3)	100,7(1) – 104,5(1)
[Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (dme) ₂] (9 · dme)	238,2(2) – 241,1(2)	252,9(2)	322,2(3) (η^1)	238,6(2) – 240,5(2)	98,9(1)
[Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (thf) ₄] (9 · 2 thf)	237,3(2) – 239,8(2)			230,8(3) – 234,5(2)	98,1(1)
[{Na ₂ (NH-phn-SMe) ₂ (dme) ₂] _∞] (10 · dme)	240,8(3) – 245,9(3)	297,7(1)		244,7(3) – 270,7(2)	91,7(1)
[Na ₂ (NH-phn-SPh) ₂ (dme) ₂] (11 · dme)	236,5(3) – 244,4(3)	303,5(1) – 306,5(2)	301,6(3) – 314,9(3) (η^2)	237,0(3) – 242,7(3)	97,2(1) – 97,9(1)
[Na ₂ (NH-phn-PPh ₂) ₂ (dme) ₂] (12 · dme)	239,7(3) – 247,6(3)	302,4(1)	305,2(3) – 317,2(3) (η^2)	239,6(3) – 246,2(3)	94,7(1)
[{Na ₂ (NHPh) ₂ (dme) ₂] _∞] ^[16b]	240,7(1) – 241,0(1)			241,0(1) – 268,0(1)	93,2(1)
[Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (pmdta) ₂] ^[44]	241,9(3) – 242,8(3)				97,1(1)

Die Na-O-Abstände zu den chelatisierenden DME-Liganden entsprechen mit etwa 237,0(3) – 246,2(3) pm der Erwartung ([Na₂(NPhⁱPr)₂(dme)₂]: Na-O = 235,7(1) – 240,9(1) pm ^[79]). In den μ -verbrückenden DME-Liganden in **8** · dme und **10** · dme sind diese Bindungen um bis zu 30 pm verlängert, was der in [{Na₂(NHPh)₂(dme)₂]_∞] ^[16b] gefundenen Situation entspricht. Die Na-O(thf)-Bindungen in **9** · 2 thf sind infolge der höheren Donorstärke des THF-Liganden um durchschnittlich 8 pm kürzer als die Na-O(dme)-Bindungen in **9** · dme (vgl. andere Natriumamide: Na-O(thf) = 229 – 241 pm ^[44, 79]).

Die kürzesten Na-O-Abstände zur intramolekularen Donorfunktion in **8** · dme (Na-O \geq 248,4(3) pm) und in **9** · dme (Na-O = 252,9(3) pm) sind deutlich länger als die zu den terminal koordinierten DME-Liganden, was mit den Lewis-Basizitäten der jeweiligen Donorgruppen (aromatisch < aliphatisch) in Einklang steht. Aus demselben Grund ist auch der Na-S-Abstand in **11** · dme mit 303,5(1) – 306,5(2) pm größer als in **10** · dme mit 297,7(1) pm. Insgesamt sind die Na-S-Wechselwirkungen zwar als schwach anzusehen, aber stärker als die in Thiokronenether-Komplexen gefundenen (Na-S = 303 – 320 pm ^[81–83]). Ein Beispiel für eine molekulare Na-Verbindung mit einer S-Donorfunktion ist ([Na₂{H₃BP(CH(SiMe₃)₂-phn-SMe)₂-(tmeda)₂}], wo der Na-S-Abstand um 6 pm größer ist als in dem in **10** · dme (Na-S = 304,4(2) pm; IZOD et al. 2011 ^[84]). Die Na-P-Bindung in **12** · dme ist vergleichsweise kurz gegenüber der in einem der wenigen literaturbekannten phosphanyl-funktionalisierten Na-Komplexe, [Na₂(Cp-PPh₂)₂(dme)₂] (Na-P- = 305,6(2) pm; GUANYANG, WING-TAK 1994 ^[85]). Wie bei den Lithiumaniliden **2–6** wird auch im Fall der Na-Derivate bei der Einführung der

Diphenylphosphoryl-Funktion ein abweichendes Strukturmotiv gefunden, wobei die Ursachen bereits erörtert wurden (vgl. S. 22). So kommt es in $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (**13** · dme; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 13) nicht zur Ausbildung eines charakteristischen Na_2N_2 -Rings, sondern eines nahezu rechteckigen Na_2O_2 -Rings infolge μ -verbrückender Koordination der Phosphorylgruppe. Die Amidogruppe ist dagegen terminal koordiniert, wodurch die Na-N-Bindung mit 234,3(2) pm deutlich kürzer als in den DME-Solvaten der übrigen Natrium-anilide **8–12** ist (Tabelle 9, S. 33). **13** · dme ähnelt damit strukturell stark der Li-analogen Verbindung $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2]$ (**6** · thf), wobei lediglich die Koordinationszahl des Metallatoms durch einen bidentat gebundenen DME-Liganden auf fünf erhöht ist. Anders als in **12** · dme wird in **13** · dme keine Wechselwirkung des Na-Atoms mit einer der P-gebundenen Phenylgruppen beobachtet, was angesichts des geringeren Elektronenreichtums dieser Gruppen (Elektronenakzeptorcharakter des POPh_2 -Substituenten) plausibel ist.

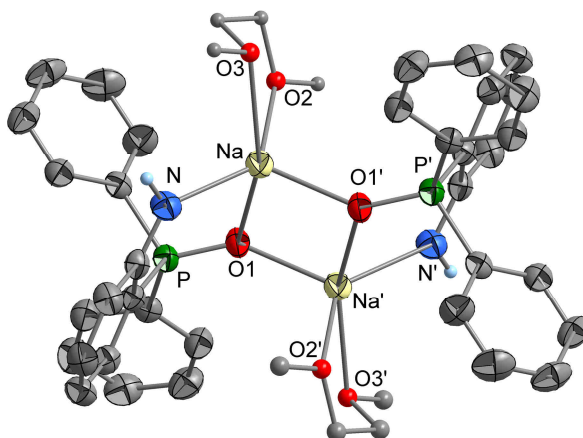


Abb. 13. Molekülstruktur von $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (**13** · dme; DME-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

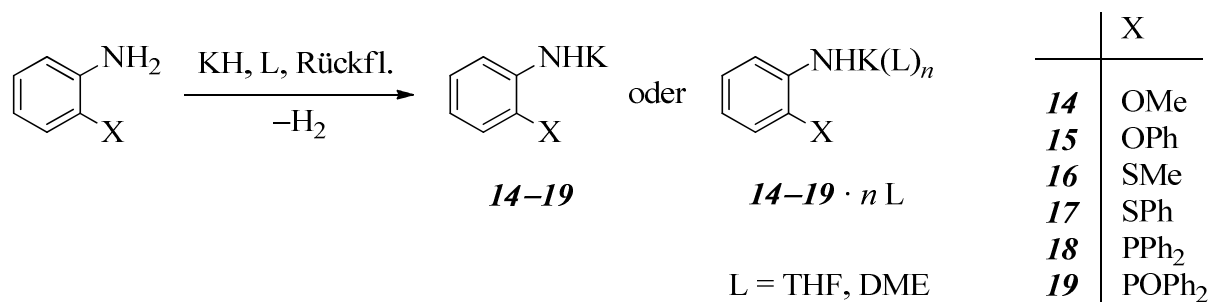
Na-Komplexe mit Phosphanoxid-Liganden sind in nur wenigen Fällen strukturell charakterisiert worden. Ein Beispiel ist das $[\text{Na}_2(\mu\text{-OPPh}_3)(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3)_4]^+$ -Kation, in dem sich die Na-O-Abstände weniger unterscheiden als in **13** · dme, aber im Mittel identisch sind (FENSKE, FISCHER 1995^[86]). Aufgrund der energetisch günstigen sp^2 -Hybridisierung des O-Atoms ist der Na_2O_2 -Ring in beiden Spezies nahezu rechteckig. In **13** · dme liegt wie in der Li-analogen Verbindung **6** · dme (vgl. Tabelle 5, S. 24) eine geringfügige Verzerrung entlang der O,O-Achse vor, wohingegen in der Referenzstruktur aufgrund der sehr sperrigen Ligandensphäre eine Verzerrung entlang der Na,Na-Achse vorliegt.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (**13** · dme) und verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Na-N	Na-O(P)	Na-O(dme)	O-Na-O
$[\text{Na}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (13 · thf)	234,3(2)	226,6(2) – 237,8(2)	232,2(2) – 253,6(2)	91,9(1)
$[\text{Na}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (12 · dme)	239,7(3) – 247,6(3)		239,6(3) – 246,2(3)	
$[\text{Na}_2(\mu\text{-OPPh}_3)(\text{POPh}_3)_4]^+$ [86]		227,4(9) – 231,5(9)		86,9(1)

2.5 Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Kaliumaniliden des Typs $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (**14–19**)

Als Base zur Darstellung von Kaliumderivaten der funktionalisierten Aniline wurde Kaliumhydrid herangezogen. Dieses besitzt ähnliche Löslichkeits- und Reaktivitätseigenschaften wie Natriumamid, sodass eine quantitative Umsetzung nur in THF und DME erreicht wird. Anders als die Li- und Na-Derivate unterscheiden sich die Kaliumderivate stark in Löslichkeitseigenschaften und Affinität zu Solvens-Coliganden, weshalb teils solvensfreie und teils solvatisierte Produkte erhalten wurden (Schema 12, Tabelle 10, S. 34).

**Schema 12.** Synthese der *ortho*-funktionalisierten Kaliumanilide **14–19** durch Metallierung der zugrunde liegenden Aniline mit Kaliumhydrid.

Die O-funktionalisierten Spezies $\text{K}(\text{NH-phn-OMe})$ (**14**) und $\text{K}(\text{NH-phn-OPh})$ (**15**) zeichnen sich durch eine sehr hohe Löslichkeit in etherischen Lösungsmitteln aus und wurden aus Diethylether/*n*-Hexan als solvensfreie amorphe Pulver isoliert. Dagegen lassen sich die S-funktionalisierten Derivate $\text{K}(\text{NH-phn-SMe})$ (**16**) und $\text{K}(\text{NH-phn-SPh})$ (**17**) aus DME in Form großer Kristalle isolieren. Bemerkenswert ist, dass **16** solvensfrei kristallisiert, während **17** ein sehr stabiles 1:1-Solvat mit DME bildet. Ein solches Solvat bildet auch $\text{K}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**18**),

Tabelle 10. Ausbeuten und acidimetrische Titration der Kaliumanilide K(NH-phn-X) (**14–19**).

Verb.	X	Ausbeute	Basische Äquivalente
14	OMe	79 %	0,986
15	OPh	90 %	0,951
16	SMe	87 %	1,001
17 · dme	SPh	75 %	1,002
18 · dme	PPh ₂	52 %	0,992
19	POPh ₂	45 %	0,970

wobei hier der DME-Coligand labiler gebunden ist und die Kristalle beim Trocknen im Vakuum infolge Solvensverlust langsam trüb werden.

Die Isolierung der phosphorylsubstituierten Spezies K(NH-phn-POPh₂) (**19**) gelang aus THF/*n*-Hexan in Form gelber Kristalle der Zusammensetzung **19** · 0,5 thf, wobei das Lösungsmittel beim Trocknen vollständig abgegeben wird. Die Umsetzung von 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin mit Kaliumhydrid lieferte kein definiertes Produkt. Als Grund hierfür sind Redoxreaktionen des Hydrids mit der Thiophosphorylgruppe denkbar.

Während **14** und **15** in ihrer Reaktivität mit den korrespondierenden Na-Derivaten vergleichbar sind und sich an der Luft rasch schwarz färben, zeichnen sich **16–19** verglichen mit ihren Na-Analoga durch eine geringere Reaktivität aus. Dieser Umstand könnte in stabilisierenden koordinativen Wechselwirkungen der Phenylen- oder Phenylgruppen mit dem K-Atom begründet sein, da Kalium eine vergleichsweise hohe Affinität zu π -Liganden ausweist [22, 79].

NMR-Analysen:

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **14–19** entsprechen weitgehend denen der Na-Derivate **14–19** (Tabelle 11, S. 36; vgl. Tabelle 7, S. 26). Obwohl einige der K-Derivate im festen Zustand Aggregate mit unterschiedlich koordinierten Anilido-Liganden bilden (vgl. Kap. 2.6, S. 36ff.), wird in Lösung jeweils nur ein Satz von ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen des Liganden gefunden. Dies ist leicht dadurch zu verstehen, dass durch das starke Donorlösungsmittel THF diese Aggregate abgebaut werden und in Lösung monomere Spezies vorliegen. Zur genaueren Strukturanalyse der Verbindungen in Lösung wären zusätzliche Experimente wie kryoskopische Untersuchungen oder Leitfähigkeitsmessungen erforderlich.

Tabelle 11a. ^1H -NMR-Verschiebungen der Kaliumanilide $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (**14–19**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *breit).

Verb.	X	NH	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
14	OMe	3,70	6,19	5,82	6,37	6,44
15	OPh	3,28	6,23	5,65	6,53	6,48
16	SMe	4,14	6,78	5,71	6,53	6,13
17	SPh	4,32	7,02	5,70	6,72	6,28
18	PPh ₂	4,16*	6,29	5,82	6,70	6,18
19	POPh ₂	5,64*	6,56	6,09*	6,94	6,39

Tabelle 11b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kaliumanilide $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (**14–19**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *breit).

Verb.	X	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
14	OMe	151,5*	148,2	114,9	107,3	122,9	110,3
15	OPh	157,1	141,9	117,2	104,6	126,9	121,8
16	SMe	162,8	117,4	130,7*	106,5	128,5	114,6
17	SPh	165,2	109,0	138,9	106,1	131,6	116,8
18	PPh ₂	163,4*	114,8*	134,8	109,6*	130,7	116,3
19	POPh ₂		111,7*	134,6	112,4*	133,3	118,5*

Der zwischen den Li- und Na-Derivaten beobachtete Trend bzgl. chemischer Verschiebungen und Signalbreiten setzt sich bei den K-Derivaten **14–19** fort. So kommt es beim Übergang vom Natrium zum Kalium in den meisten Fällen erneut zu einer Hochfeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale, allerdings ist der Unterschied i.A. nicht so groß wie zwischen Li- und Na-Derivaten. Die Signale sind nun fast ausschließlich scharf, was die These untermauert, dass es mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls (abnehmende M-N-Bindungsstärke) zu einem schnelleren Ligandenaustausch in Lösung kommt. Die Bestimmung von ^{39}K -NMR-Verschiebungen gelang aufgrund der ungünstigen magnetischen Eigenschaften dieses Isotops (geringe Empfindlichkeit, großes Kernquadrupolmoment^[87]) nicht.

Der bei den Alkalimetallderivaten des 2-(Diphenylphosphanyl)anilins bzgl. der ^{31}P -NMR-Verschiebungen beobachtete Trend in der Reihe $\text{H} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{Na}$ setzt sich beim K-Derivat **18** ebenfalls fort (vgl. Tabelle 2c, S. 19). So wurde das ^{31}P -NMR-Signal dieser Verbindung mit $-14,6$ ppm noch weiter im Tieffeld gefunden als das des Na-Derivats, wobei der Unterschied erwartungsgemäß geringer ist als zwischen dem Na- und dem Li-Derivat. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **19** ähnelt mit $34,2$ ppm der des Na-Derivats, was auch in diesem Fall auf eine ähnliche Bindungssituation hindeutet.

2.6 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von Kaliumaniliden des Typs $[\{K_2(NH-phn-X)_2L_n\}_m]$ (**16** und Solvate von **17–19**)

Aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaften der O-funktionalisierten Kaliumanilide $K(NH-phn-OMe)$ (**14**) und $K(NH-phn-OPh)$ (**15**) waren von diesen Derivaten keine Strukturanalysen möglich. Für die übrigen Derivate **16–19** wird eine weit größere strukturelle Vielfalt beobachtet als für die analogen Li- und Na-Derivate. Die Molekülstrukturen enthalten dabei zwar ebenfalls stets dimere Bausteine mit planaren K_2E_2 -Ringen ($E = N, O$), allerdings sind diese meist zu komplexeren Aggregaten verknüpft. Dies geschieht nicht nur durch μ -verbrückende Koordination der DME-Liganden wie in den Na-Derivaten $8 \cdot dme$ und $10 \cdot dme$ (vgl. Kap. 2.4, S. 27ff), sondern teilweise auch durch Erhöhung der Koordinationszahl des N-Atoms auf fünf. Ein weiteres strukturelles Charakteristikum der K-Derivate sind π -koordinative Wechselwirkungen der K-Atome mit Phenyl- oder Phenylengruppen. Eine hohe Affinität des Kaliums zu π -Liganden wurde bereits häufig in anderen aromatisch substituierten Amiden wie $[\{K_3(NMePh)_3\}_\infty]$ beobachtet (WESTERHAUSEN et al. 2011^[79]), während in einigen nah verwandten Derivaten wie $[\{K(NPh_2)(diox)_2\}_\infty]$ keinerlei solcher Wechselwirkungen vorliegen (WESTERHAUSEN et al. 2007^[88]).

Die asymmetrische Einheit von $K(NH-phn-SMe)$ (**16**) enthält zwei Formeleinheiten (Raumgruppe $I4_1/a$; Abb. 14, S. 37). Durch Inversionssymmetrie ergibt sich aus einer davon (mit K1, N1; im Folgenden mit „E1“ bezeichnet) eine charakteristische dimere Einheit. Das endocyclische N-Atom (N1) geht eine zusätzliche Bindung zu K2 ein, womit ersterem eine trigonal-bipyramidale Koordination zukommt. Der Arylsubstituent, das H-Atom und das K-Atom K1 sind dabei in der Äquatorialebene angeordnet, das symmetrieäquivalente K-Atom K1' sowie K2 besetzen die axialen Positionen. Die andere Formeleinheit (mit K2, N2; im Folgenden mit „E2“ bezeichnet) bildet keine analoge dimere Einheit, wobei N2 annähernd trigonal-planar durch den Arylsubstituenten, das H-Atom und das K-Atom K2 koordiniert ist. Etwa senkrecht zu dieser Ebene sind an dieses N-Atom zwei weitere K-Atome (K1, K1') gebunden, sodass eine ähnliche trigonal-bipyramidale Umgebung wie bei N1 resultiert.

In dieser Bindungssituation ist dem N-Atom eine sp^2 -Hybridisierung zugrunde zu legen. Für die äquatorialen Bindungen sind die sp^2 -Orbitale des N-Atoms ausschlaggebend, für die axialen Bindungen das übrige p-Orbital. Aus der fünffachen Koordination beider N-Atome resultiert eine Leiterstruktur aus drei kantenverknüpften K_2N_2 -Ringen. Eine ähnliche Situation wurde in dem Kaliumamid $[K_4\{N(SiMe_3)^tBu\}_4(C_6H_6)_2]$ gefunden (LAPPERT et al. 2003^[22]).

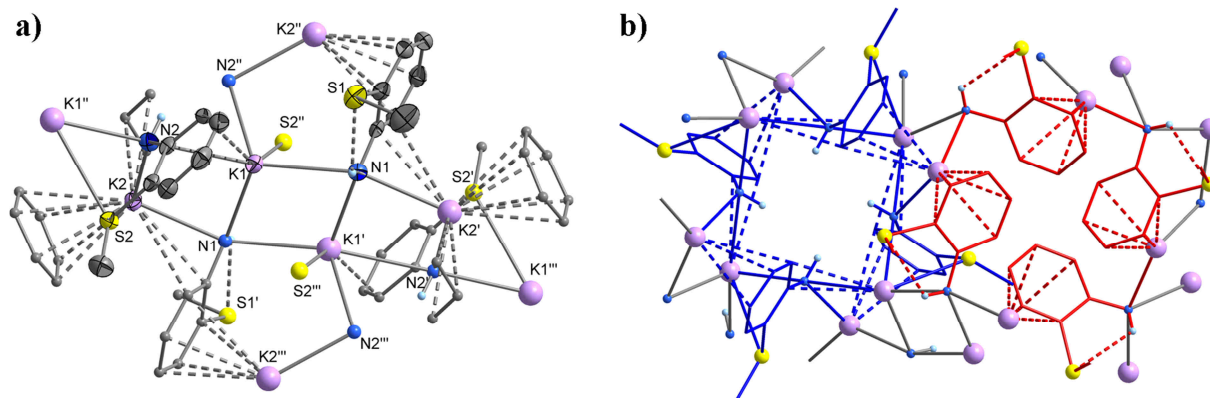


Abb. 14. Molekülstruktur von $[\{K_4(\text{NH-phn-SMe})_4\}_\infty]$ (**16**) im Kristall: Tetramere Baueinheit (a; symmetrieäquivalente Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt) und Ausschnitt aus dem Netzwerk mit Blickrichtung entlang der c -Achse (b; blau: polarer Kanal, rot: unpolarer Kanal).

Die äquatorialen K-N-Abstände liegen in dem für andere Kaliumamide gefundenen Bereich von etwa 270 – 290 pm^[22, 79, 88]. Die axialen K-N-Bindungen sind auf bis zu 311,1(1) pm verlängert, was angesichts der Fünfbindigkeit des N-Atoms zu erwarten ist (Tabelle 12, S. 38). Während es sich nämlich bei den äquatorialen Bindungen um Einfachbindungen handeln muss, ist die mittlere Bindungsordnung der axialen K-N-Bindungen 0,5. Dabei sind die beiden axialen K-N-Bindungen allerdings unterschiedlich stark verlängert, sodass die Koordination der N-Atome am besten als [4+1] zu beschreiben ist. Die N-K-N-Winkel der beiden äußeren K_2N_2 -Ringe liegen zwischen 90° und 100°, was angesichts der sp^2 -Hybridisierung der N-Atome der Erwartung entspricht (vgl. Na-Derivate, Tabelle 8, S. 31). Der N-K-N-Winkel des zentralen Rings ist dagegen durch Einbau in die tricyclische Leiterstruktur stärker entlang der N,N-Achse gestreckt. Die K-N-Abstände und N-K-N-Winkel ähneln insgesamt denen in $[K_4\{N(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}\}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ ^[22], die K-N-Abstände in der Äquatorialebene außerdem denen in Kaliumamiden mit tetraedrisch koordinierten N-Atomen wie $[\{K_3(\text{NMePh})_3\}_\infty]$ ^[79].

Die beiden $(\text{NH-phn-SMe})^-$ -Liganden der asymmetrischen Einheit sind jeweils zu einem K-Atom hin abgewinkelt (E1 zu $K2'$, E2 zu $K1$), sodass es zu einem Kontakt des K-Atoms zu den C-Atomen in 1- und 6-Position des aromatischen Rings kommt. Die Koordination des Anilido-Liganden über das N-Atoms wird also formal zu einer η^3 -Azaallylkoordination erweitert, welche u.a. auch in dem Rubidiumanilid $[\{\text{Rb}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-4-CN})(\text{thf})_2\}_\infty]$ diskutiert wurde (STALKE et al. 2004^[74]). Eine analoge Situation wurde auch in pyridylsubstituierten Kaliumorganen gefunden (η^3 -Allylkoordination; WHITE et al. 2006^[89]).

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Kaliumaniliden **15–17** und verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad; E = O, S, P).

Verbindung	K-N	K-E	K-C(Ar)	K-O _{solv.}	N-K-N
$[\{K_4(\text{NH-phn-SMe})_4\}_\infty]$ (16)	274,1(1) – 279,8(1) ^a ; 283,0(1) – 311,1(1) ^b	331,0(1)	314,2(1) – 329,4(1) (η^5); 317,6(1) – 324,4(1) (η^2) 323,7(1) – 337,5(1) (η^3)		90,61) – 102,4(1)
$[K_4\{N(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}\}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ [22]	270,1(2) – 282,1(2) ^a ; 293,4(2) – 308,3(2) ^b				98,15(5) – 107,10(4)
$[\{K_3(\text{NMePh})_3\}_\infty]$ [79]	272,1(1) – 284,6(1)		285,7 – 315,5 (η^1 ; η^6)		
$[\{K_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ (17 · dme)	269,2(1) – 287,9(1)		309,4(1) – 320,5(1) (η^2)	269,0(1) – 307,7(1)	88,8(1)
$[K_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (18 · dme)	273,1(1) – 283,4(1)	330,2(1)	315,3(1) – 318,9(1) (η^2)	268,2(1) – 282,5(1)	90,6(1)
$[\{K(\text{NPh}_2)(\text{diox})_2\}_\infty]$ [88]	279,(1) – 290,2(1)			266,6(1) – 275,2(1)	84,17(4)

^a äquatoriale Bindungen und tetraedrisch koordinierte N-Atome; ^b axiale Bindungen

Angehts geringer Abstände der Phenylengruppen zu weiteren symmetrieäquivalenten K-Atomen ist von zusätzlichen π -koordinativen Wechselwirkungen auszugehen. So bindet E1 an ein weiteres Symmetrieäquivalent von K2 (K2'') im Sinne einer η^5 -Koordination (2-, 3-, 4-, 5- und 6-C). Im Fall von E2 liegt ein zusätzlicher Kontakt zu einem weiteren Symmetrieäquivalent von K2 (K2''') vor (η^3 -Koordination via 4-, 5- und C-6). Mit K-C-Abständen von 314,2(1) – 337,5(1) pm sind die K-Aryl-Wechselwirkungen im Mittel schwächer als in $[\{K_3(\text{NMePh})_3\}_\infty]$ (K-C = 285,7 – 315,5 pm) [79].

Das H-Atom an N1 geht eine H-Brücke zur Methylthiogruppe desselben (NH-phn-SMe)⁻-Liganden ein (N...S = 315,2(3) pm), während das H-Atom an N2 von dem zugehörigen S-Atom (S2) weg gerichtet ist. Stattdessen koordiniert S2 an K1ⁱⁱ, wobei die K-S-Bindung mit 331,0(1) pm deutlich kürzer ist als in dem literaturbekannten K-Komplex $[K_2\{H_3BP(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{-phn-SMe})_2(\text{tmeda})_4]$ (K-S = 375,7(1) pm; IZOD et al. 2011 [84]).

Insgesamt ist K1 also fünffach durch drei N-Atome (N1, N1', N2''), ein S-Atom (S2'') und eine Phenylengruppe (E2) koordiniert, K2 dagegen vierfach durch zwei N-Atome (N1', N2) und zwei Phenylengruppen (E1^v, E2^v). Die K₂N₂-Ringe sind somit durch je vier symmetrieäquivalente K-N-K-N-Brücken miteinander verknüpft, wodurch ein Netzwerk des Typs Lvt-a (Vertexsymbol {4.8.16(3)}) [90] resultiert. Dieses Netzwerk enthält alternierend

polare Kanäle (bedeckt mit den NH-Funktionen von N2) und unpolare Kanäle (bedeckt mit den CH-Gruppen der Phenylen-Einheiten von E1), welche entlang der vierzähligen Symmetrieachse verlaufen (Abb. 14b, S. 37).

Auch in $K(\text{NH-phn-SPh}) (\mathbf{17}) \cdot \text{dme}$ ist das zentrale Strukturmotiv ein planarer K_2N_2 -Ring, der im Gegensatz zu $\mathbf{16}$ nicht zentrosymmetrisch ist (Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 15a). Die Phenylthiogruppen koordinieren in $\mathbf{17} \cdot \text{dme}$ weder über das S-Atom noch über das π -System der Phenylgruppe. Allerdings ist wie in $\mathbf{16}$ der Anilido-Ligand zu einem K-Atom hin abgewinkelt, d.h. die η^1 -N-Koordination ist zu einer η^3 -Azaallyl-Koordination erweitert. Die K-C-Distanzen sind dabei mit 309,5(1) pm und 320,7(1) pm kleiner als in $\mathbf{16}$.

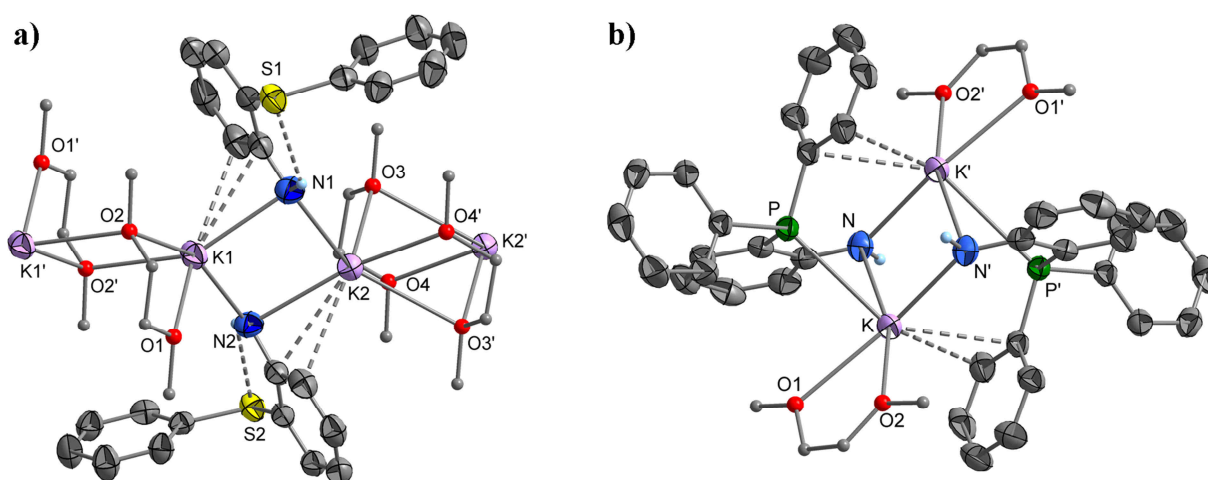


Abb. 15. Molekülstruktur von $[\{K_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ ($\mathbf{17} \cdot \text{dme}$) und $[K_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ ($\mathbf{18} \cdot \text{dme}$) im Kristall (DME-Liganden isotrop dargestellt).

Die koordinative Absättigung des K-Atoms erfolgt in $\mathbf{17} \cdot \text{dme}$ durch μ - $\kappa^3 O, O':O$ -gebundene DME-Liganden, woraus eine niedersymmetrische N_2O_3 -Koordination resultiert. Die verbrückende Koordination der DME-Liganden bedingt die Ausbildung polymerer Ketten mit alternierenden K_2N_2 - und K_2O_2 -Ringen entlang der kristallografischen a -Achse. $\mathbf{17} \cdot \text{dme}$ ähnelt damit strukturell dem unsubstituierten Natriumanilid $[\{Na_2(\text{NHPh})_2(\text{dme})_2\}_\infty]$ ^[16b]. Die Bindungssituation der K-Atome ähnelt somit nur wenig der in $\mathbf{16}$, sondern vielmehr der in anderen solvatisierten Kaliumamiden wie $[\{K(\text{NPh}_2)(\text{diox})_2\}_\infty]$ ^[88]. Dort ist das NPh_2^- -Anion allerdings anders als in $\mathbf{17} \cdot \text{dme}$ nur η^1 -koordinativ über das N-Atom gebunden.

Die K-N-Bindungslängen in $\mathbf{17} \cdot \text{dme}$ ähneln mit 269,2(1) – 287,9(1) pm denen der äquatorial koordinierten K-Atome in $\mathbf{16}$ und sind deutlich kleiner als in $[\{K(\text{NPh}_2)(\text{diox})_2\}_\infty]$ (K-N = 279,(1) – 290,2(1) pm) ^[88] (vgl. Tabelle 12, S. 38). Die K-O-Abstände sind dagegen mit 269,0(1) – 307,7(1) pm weitaus größer als in dem Dioxan-Solvat (K-O = 266,6(1) – 275,2(1)

pm^[88]). Die Phenylthiogruppen gehen eine H-Brücke zur Amidogruppe desselben (NH-phn-SPh)⁻-Liganden ein, welche in ihrer Stärke mit N⋯S-Abständen von 310,1(3) pm und 311,8(3) pm der in **16** in [Li₂(NH-phn-SPh)₂(thf)₄] (**4** · 2 thf; N⋯S = 313,0(2) pm) ähnelt.

Der zentrale K₂N₂-Ring in dem Dimer von K(NH-phn-PPh₂) (**18**) · dme ähnelt bzgl. K-N-Abständen und N-K-N-Winkeln stark dem in **17** · dme, ist allerdings zentrosymmetrisch (Raumgruppe *P2*₁/*c*; Abb. 15b). Im Gegensatz zu **17** · dme koordiniert die neutrale Donorfunktion nun sowohl über das P-Atom an das K-Atom als auch η²-koordinativ über eine der Phenylgruppen an das symmetrieäquivalente K-Atom. Die Anilido-Einheit koordiniert dagegen nur über das N-Atom ohne Beteiligung des aromatischen π-Systems. Der DME-Ligand ist chelatisierend an das K-Atom gebunden, womit die Molekülstruktur von **18** · dme der von [Na₂(NH-phn-PPh₂)₂(dme)₂] (**12** · dme) entspricht (vgl. Abb. 12f, S. 29).

Die K-C-Abstände liegen mit 315,3(1) und 318,9(1) pm im unteren Bereich des in **16** gefundenen Intervalls und sind somit deutlich größer als in [{K₃(NMePh)₃}]^[79] (K-C = 285,7 – 315,5 pm). Die K-P-Distanz von 330,2(1) pm ist nahezu identisch mit der in anderen K-Komplexen mit phosphanyl-funktionalisierten Liganden, z.B. [{K(CpCH₂CH₂PPh₂)(thf)}]_∞ (K-P = 332,0(2); REISKY et al. 1999^[91]).

Die asymmetrische Einheit von K(NH-phn-POPh₂) (**19**) · 0,5 thf (Raumgruppe *P* $\bar{1}$, Abb. 16, S. 41) enthält zwei Formeleinheiten des Kaliumanilids **19**. Die beiden K-Atome sind einerseits durch μ-Koordination der Amido-Gruppe des einen (NH-phn-POPh₂)⁻-Liganden („E1“) und zum anderen durch μ-Koordination der Phosphoryl-Gruppe des anderen (NH-phn-POPh₂)⁻-Liganden („E2“) verbunden, woraus ein planarer K₂NO-Ring resultiert.

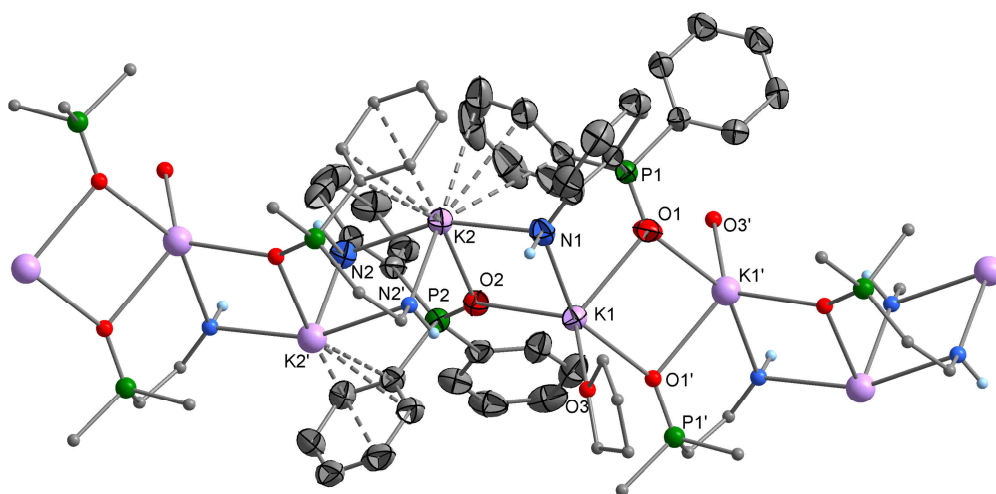


Abb. 16. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von [{K₂(NH-phn-POPh₂)₂(thf)}]_∞ (**19** · 0,5 thf) im Kristall (THF-Ligand und symmetrieäquivalente Atome isotrop dargestellt, periphere C-Atome an den symmetrieäquivalenten Einheiten weggelassen).

E1 selbst bildet mit seinem Symmetrieäquivalent eine dimere Baueinheit mit zentralem K_2O_2 -Ring, was dem in $Li(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)$ (**6**) \cdot thf und $Na(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)$ (**13**) \cdot dme gefundenen Strukturmotiv entspricht. Auch E2 bildet ein zentrosymmetrisches Dimer, welches sich durch einen planaren K_2N_2 -Ring auszeichnet und damit dem Bauprinzip in **18** \cdot dme entspricht. Insgesamt sind also beide Typen von $(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)^-$ -Liganden $\mu_3\text{-}\kappa^4N:N,O:O$ -koordiniert, woraus eine polymere Kettenstruktur aus alternierenden eckenverknüpften K_2O_2 -, K_2NO - und K_2N_2 -Ringen resultiert. K1 wird dabei neben einer Amido- und drei Phosphorylgruppen durch einen THF-Liganden koordiniert, wodurch eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre realisiert wird. Im Fall von K2 liegen neben Bindungen zu drei Amido- und einer Phosphorylgruppe Kontakte zu Phenylgruppen vor, nämlich einer von E1 und eines Symmetrieäquivalents von E2 (jeweils η^3 via *ipso*-, *ortho*- und *meta*-C). Daraus resultiert eine pseudo-oktaedrische Koordination des Metallatoms.

Während K-Komplexe mit Phosphanoxid-Liganden kaum strukturell charakterisiert worden sind, ist eine Reihe von Verbindungen mit anderen $R_3P=O$ -Liganden bekannt, die ebenfalls planare K_2O_2 -Ringe enthalten (z.B. $[K_2Ti^{IV}\{PO_2(O^tBu)_2\}_2(OEt)_{16}]$ (LUGMAIR, TILLEY 1998^[92]). Das Strukturmotiv des K_2NO -Rings taucht in literaturbekannten Verbindungen dagegen relativ selten auf, z.B. in $[K_4\{(Me_2Si)_4N_2(NH)_2\}_2(\mu\text{-}thf)_2(thf)_6]$ (STALKE et al. 1990^[93]).

Die geometrischen Parameter des K_2O_2 - und des K_2NO -Rings ähneln denen in den genannten Referenzverbindungen, die des K_2N_2 -Rings denen in **18** \cdot dme. Die Abstände der K-Atome zu den koordinierenden Phenyl-C-Atomen sind dagegen mit 324,9(1) – 350,3(1) pm deutlich größer als in **18** \cdot dme (K-C = 315,3(1) – 318,9(1) pm), was wahrscheinlich eine Folge des elektronenärmeren Charakters des Phosphoryl- verglichen mit dem Phosphanylsubstituenten ist (Tabelle 13).

Tabelle 13a. Ausgewählte Bindungslängen in $[K_4(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)_4(thf)_2]_\infty$ (**19** \cdot 0,5 thf) und verwandten Verbindungen (angegeben in pm).

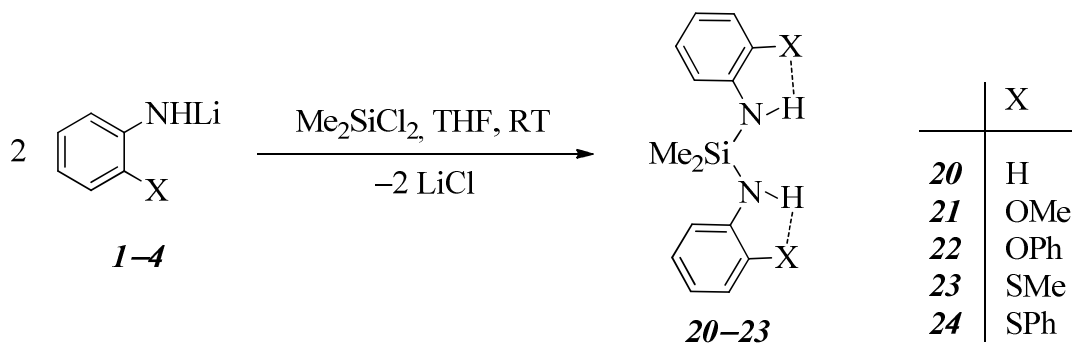
Verbindung	K-N	K-O(P)	K-C	K-O _{solv.}
$[K_4(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)_4(thf)_2]_\infty$ (19 \cdot 0,5 thf)	278,5(1) – 280,8(1)	268,0(1) – 270,5(1)	324,9(1) – 350,3(1) (η^3)	274,4(1)
$[K_2(NH\text{-}phn\text{-}PPh_2)_2(dme)_2]$ (18 \cdot dme)	273,1(1) – 283,4(1)		315,3(1) – 318,9(1) (η^2)	268,2(1) – 282,5(1)
$[K_2Ti^{IV}\{PO_2(O^tBu)_2\}_2(OEt)_{16}]$ ^[87]		269,4(6) – 276,8(6)		

Tabelle 13b. Bindungswinkel in den K_2EE' -Ringen in $[[K_4(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)_4(thf)_2]_\infty]$ (**19** · 0,5 thf) und verwandten Verbindungen (E, E' = N, O; angegeben in Grad).

Verbindung	N-K-N	N-K-O	O-K-O
$[[K_4(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)_4(thf)_2]_\infty]$ (19 · 0,5 thf)	86,5(1)	89,8(1) – 89,9(1)	84,5(1)
$[K_2(NH\text{-}phn\text{-}PPh_2)_2(dme)_2]$ (17 · dme)	90,6(1)		
$[K_4\{(Me_2Si)_4N_2(NH)_2\}_2(\mu\text{-thf})_2(thf)_6]$ ^[88]		82,6(1) – 88,3(1)	
$[K_2Ti^{IV}_4\{PO_2(O^tBu)_2\}_2(OEt)_{16}]$ ^[87]			81,0(2)

2.7 Synthese und Charakterisierung von O- und S-funktionalisierten Silandianilinen des Typs $Me_2Si(NH\text{-}phn\text{-}X)_2$ (**21–24**)

Zur Darstellung von Silandianilinen $Me_2Si(NH\text{-}phn\text{-}X)_2$ wurden die zugrunde liegenden Aniline $H_2N\text{-}phn\text{-}X$ in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Butyllithium in die Li-Derivate $Li(NH\text{-}phn\text{-}X)_2$ (**1–4**) überführt. Zu der jeweils resultierenden Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur Dichlordimethylsilan zugetropft, wodurch sich unter Eliminierung von Lithiumchlorid das gewünschte Produkt bildet (Schema 13).



Schema 13. Synthese der Silandianiline $Me_2Si(NH\text{-}phn\text{-}X)_2$ (**20–24**) aus Lithumaniliden $Li(NH\text{-}phn\text{-}X)$ (**1–4**).

Die literaturbekannte Verbindung $Me_2Si(NH\text{-}phn\text{-}OMe)_2$ (**21**; PÁRKÁNYI et al. 1987 ^[41]) und das neue Schwefelanalogon $Me_2Si(NH\text{-}phn\text{-}SMe)_2$ (**23**) wurden aus Toluol-Extrakten als viskose Öle isoliert, die unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit dünnflüssig werden. Eine Reinigung mittels Hochvakuumdestillation bei etwa $100\text{ – }130\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu undefinierter Zersetzung. Die Rohprodukte sind nach Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur allerdings NMR-spektroskopisch weitgehend rein und können deshalb für nachfolgende Umsetzungen verwendet werden. Ferner wurde beobachtet, dass **23** sich in Lösung bei erhöhter Temperatur unter Abscheidung eines uneinheitlichen voluminösen Niederschlags

zersetzt. Deshalb wurde bei der Darstellung sowie bei allen nachfolgenden Umsetzungen dieser Verbindung auf jegliche thermische Belastung verzichtet.

Die phenylsubstituierten Derivate $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OPh})_2$ (**22**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**) wurden wie das unsubstituierte Analogon $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**)^[10, 13a, 16a] aus Toluol/*n*-Hexan kristallin in guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 14). An der Luft werden diese Verbindungen infolge Hydrolyse allmählich klebrig bzw. zerfließen. Unter Argonatmosphäre schmelzen die Verbindungen unzersetzt unterhalb 100 °C. Die TG/DSC-Analyse zeigt, dass die methylsubstituierten Verbindungen **21** und **23** oberhalb 250 °C unter Zersetzung verdampfen, während die phenylsubstituierten Derivate **22** und **24** unzersetzt sieden. Letztere sind also thermisch stabiler als das unsubstituierte Analogon $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$, welches in der Siedehitze zum Cyclodisilazan $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ kondensiert^[14]. Dieser Befund lässt sich wahrscheinlich auf eine Hemmung der Kondensationsreaktion durch die eingeführten Donorgruppen zurückführen, zum einen durch eine stärkere sterische Abschirmung des Si-Atoms und zum anderen durch die Ausbildung intramolekularer H-Brücken mit den Aminofunktionen.

Tabelle 14. Ausbeuten und Elementaranalysen der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**; Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verb.	X	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
20	H	63 %			
21	OMe	95 %			
22	OPh	64 %	74,1 (73,2)	6,12 (6,14)	6,5 (6,6)
23	SMe	98 %	56,8 (57,4)	6,68 (6,63)	8,4 (8,4)
24	SPh	75 %	69,0 (68,1)	5,54 (5,71)	6,1 (6,1)

In den IR-Spektren wurden jeweils eine oder zwei charakteristische NH-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 3300–3400 cm^{-1} gefunden (Tabelle 15, S. 44). Dabei sind diese Banden bei den O-funktionalisierten Verbindungen **21** und **22** gegenüber dem unsubstituierten **20** zu höheren Wellenzahlen verschoben, bei den S-funktionalisierten **23** und **24** dagegen zu tieferen. Mit dem Vorliegen intramolekularer H-Brücken sind diese Befunde nicht zu erklären, da dies stets zu einer Verschiebung der ν_{NH} -Banden zu tieferen Wellenzahlen führen müsste, und zwar im Fall der O-Verbindungen am stärksten. Vielmehr muss die Beeinflussung der NH-Bindungsstärke durch die eingeführten Donorgruppen auch über das aromatische π -System verlaufen. Ein signifikanter Unterschied zwischen methyl- und phenylsubstituierten Spezies konnte diesbzgl. nicht festgestellt werden.

Weitere charakteristische IR-Banden der Silandianiline sind vier starke Banden im Bereich von 790 – 920 cm^{-1} . Bei den beiden Banden um 900 cm^{-1} handelt es sich möglicherweise um die der Si-N-Valenzschwingungen (vgl. $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$: 963 cm^{-1} [14]; $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$: $\nu_{\text{SiN}} = 905 \text{ cm}^{-1}$ [94]), bei den beiden um 800 cm^{-1} um die Si-C-Valenzschwingungen (vgl. Me_2SiCl_2 : $\nu_{\text{SiC}} = 688, 805 \text{ cm}^{-1}$ [95]; $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$: $\nu_{\text{SiC}} = 687\text{--}817 \text{ cm}^{-1}$ [96]). Eindeutig zuordenbar sind dagegen die Banden der Anilinogruppe um 1590 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} (Phenylen-Ringdeformation), um 1590 cm^{-1} (C-N-Valenzschwingung) und um 740 cm^{-1} (CH-Deformation „out of plane“).

Tabelle 15. Charakteristische IR-Banden der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) und mögliche Zuordnung (Angaben in cm^{-1}).

	X	ν_{NH}	$\delta_{\text{Ring,sym}}$	$\delta_{\text{Ring,as}}$	ν_{NC}	$\nu_{\text{SiN,as}}$	$\nu_{\text{SiN,sym}}$	$\nu_{\text{SiC,as}}$	$\nu_{\text{SiC,sym}}$	$\delta_{\text{CH,oop}}$
20	H	3376(m)	1600(s)	1495(s)	1285(s)	907(s)	889(s)	830(s)	792(s)	748(s), 691(s)
21	OMe	3392 (m)	1596(s)	1500(s)	1295(s)	912(s)	897(s)	831(s)	795(s)	735(s)
22	OPh	3389(m)	1584(s), 1601(s)	1496(s)	1298(s)	912(s)	899(s)	825(s)	793(s)	735(s) ^a
23	SMe	3354(w), 3321(m)	1570(m), 1587(s)	1478(s)	1297(s)	919(s)	901(s)	826(s)	800(s)	745(s)
24	SPh	3358(m), 3330(m)	1568(s), 1584(s)	1476(s)	1301(s)	921(s)	900(s)	828(s)	794(s)	742(s) ^a

^a Phenylen

Da es sich bei den Silandianilinen **20–23** um molekulare Verbindungen handelt, die in Lösung keinen dynamischen Austauschprozessen unterliegen, zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren im Gegensatz zu denen der korrespondierenden Lithiumanilide **1–4** ausschließlich scharfe Signale (Tabelle 16, Abb. 45, S. 46; vgl. Tabelle 2, S. 17f.).

Tabelle 16a. ^1H -NMR-Verschiebungen der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) in Benzol- D_6 bei 300 K (Angaben in ppm).

	X	SiCH₃	NH	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
20	H [16a]	0,13	3,26				
21	OMe	0,25	4,53	7,23	6,79	6,70	6,54
22	OPh	0,03	4,36	7,16	6,58	6,84	6,85
23	SMe	0,27	5,27	7,39	6,60	6,94	7,16
24	SPh	–0,05	5,16	7,54	6,60	6,98	6,97

Das ^1H -NMR-Signal der NH-Gruppe ist in **20–23** gegenüber **1–4** um etwa 0,05 – 1,5 ppm tieffeldverschoben, was angesichts der ungleich höheren NH-Acidität der silylierten Spezies zu erwarten ist. Der Vergleich der Silandianiline **20–24** untereinander zeigt, dass die Einführung einer O-Donorgruppe in *ortho*-Position eine Tieffeldverschiebung um rund 1,2 ppm, die Einführung einer S-Donorgruppe eine Tieffeldverschiebung um rund 2,0 ppm bewirkt. Diese Zahlenwerte deuten darauf hin, dass die S-funktionalisierten Spezies **23** und **24** eine höhere NH-Acidität als die O-funktionalisierten Spezies **21** und **22** aufweisen.

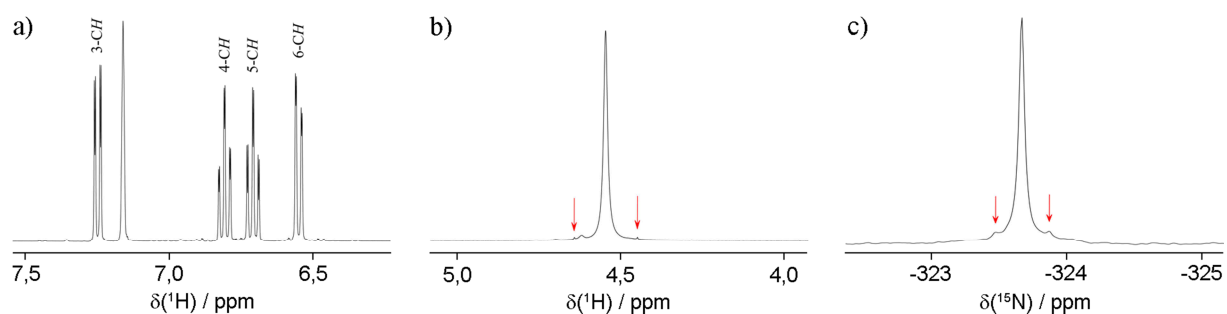


Abb. 17. Charakteristische NMR-Signale der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**21–23**) am Beispiel von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**): ^1H -NMR-Signale der Phenylengruppe (a) und der Aminogruppe (b); ^{15}N -NMR-Signal (c).

Die ^1H -NMR-Signale der Phenylengruppe sind ebenfalls verglichen mit **1–4** jeweils um bis zu 0,8 ppm tieffeldverschoben. Unter den ^{13}C -NMR-Verschiebungen wirkt sich die geringere E-N-Bindungspolarität ($\text{E} = \text{Li}, \text{Si}$) dagegen nur nennenswert auf das direkt gebundene sowie das dazu *para*-ständige C-Atom aus, dessen Signale um 15 ppm (CN; Vergleich hier nur zwischen **1** und **21** möglich) bzw. bis zu 10 ppm (4-CH) hochfeldverschoben sind. Das C-Atom in Nachbarschaft zur O- bzw. S-Donorgruppe bleibt dagegen von der Substitution $\text{Li} \rightarrow \text{Si}$ nahezu unbeeinflusst.

Tabelle 16b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) in Benzol- D_6 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH_3	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
20	H ^[16a]	-1,3	146,7					
21	OMe	-1,4	148,3	136,7	110,3	118,4	121,7	115,6
22	OPh	-1,8	145,0	139,1	117,1	119,1	125,3	120,4
23	SMe	-1,5	147,5	123,5	134,5	119,4	129,6	115,8
24	SPh	-2,4	148,7	117,6	137,5	119,0	131,4	115,9

Genauere Informationen als die ^1H -NMR-Verschiebung der NH-Gruppe liefern die sehr intensitätsschwachen ^{15}N -Satelliten an diesem Signal über die Bindungsstärke des N-gebundenen H-Atoms (Abb. 17b, S. 45, Tabelle 16c). Dabei wurde gefunden, dass der Betrag der Kopplungskonstante $^1J_{\text{H,N}}$ bei den O-funktionalisierten Spezies **21** und **22** gegenüber des unsubstituierten $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**) vergrößert ist, d.h. die NH-Bindungen sind demzufolge bei **21** und **22** stärker. Umgekehrt ist bei den S-funktionalisierten **23** und **24** der Betrag von $^1J_{\text{H,N}}$ kleiner als bei **20**, die NH-Bindungen dort also schwächer. Diese Befunde stimmen mit den aus den IR-Spektren gewonnenen überein (vgl. Tabelle 15, S. 44).

Tabelle 16c. ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-Daten der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) in Benzol- D_6 bei 300 K.

Verb.	X	$\delta_{\text{N}} / \text{ppm}$	$ ^1J_{\text{N,H}} / \text{Hz}$	$\delta_{\text{Si}} / \text{ppm}$	$ ^1J_{\text{N,Si}} / \text{Hz}$	$ ^1K_{\text{N,Si}} / 10^{-20} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$
20	H	-311,8	76,5	-11,2	20,0	8,26
21	OMe	-323,6	77,2	-10,4	19,9	8,22
22	OPh	-322,7	77,5	-9,8		
23	SMe	-310,3	75,8	-10,0	18,9	7,81
24	SPh	-308,4	76,0	-10,2		

Die vorliegende ^1H - ^{15}N -Kopplung kann zudem ausgenutzt werden, um mithilfe des INEPT-Experiments ^{15}N -NMR-Daten zu ermitteln ^[97]. Dabei wurde für jede der Verbindungen erwartungsgemäß ein Singulettsignal gefunden (Abb. 17c, S. 45). Die ^{15}N -Verschiebungen der S-funktionalisierten Spezies **23** und **24** ähnelt jeweils der von **20**, während die Signale von **21** und **22** um etwa 10 ppm hochfeldverschoben sind. Damit korrelieren die ^{15}N -NMR-Verschiebungen mit der ^{13}C -NMR-Verschiebung des N-gebundenen C-Atoms.

Die $^1J_{\text{N,Si}}$ -Beträge waren aufgrund der trotz INEPT-Methode geringen Empfindlichkeit der ^{15}N -NMR-Spektroskopie nur von den sehr gut löslichen Spezies **21** und **22** sowie von der Referenzverbindung **20** zu ermitteln. Dabei ist zu erkennen, dass der Kopplungsbetrag durch die Einführung der Methoxyfunktion in **21** nahezu konstant bleibt, wohingegen selbiger bei der Einführung der Methylthiogruppe in **23** um rund 5 % kleiner wird. Zur allgemeinen Einschätzung der Größe der Si-N-Kopplung sind die ermittelten Kopplungskonstanten in die reduzierten Kopplungskonstanten umzurechnen, wobei Werte um $8 \cdot 10^{-20} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$ erhalten werden (vgl. Formel 5, S. 217). Vergleicht man diese mit den Beträgen der Si-C-Kopplungskonstanten in selbigen Verbindungen ($|^1J_{\text{C,Si}}| = 67,5 \pm 0,4 \text{ Hz}$; $|^1K_{\text{C,Si}}| = 11,2 \cdot 10^{-20} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$), so erkennt man, dass die Si-N-Kopplung um rund 30 % schwächer ist. Stellt man einen Vergleich mit den N-H-Kopplungen in den Silandianilinen an ($|^1K_{\text{N,H}}| = 10,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-20} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$),

so findet man, dass auch diese Kopplungen deutlich stärker als die Si-N-Kopplungen sind. Somit wird deutlich, dass die Stärke der 1J -Kopplung nicht in einfacher Weise mit der Stärke der entsprechenden Bindung korreliert (hierfür gilt $N-H > Si-N > Si-C$ ^[98a]).

Die Messung der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Silandianiline **20–24** gelingt ebenfalls mittels INEPT-Experiment, wofür die $^2J_{Si,H}$ -Kopplung der Si-gebundenen Methylgruppen herangezogen wurden ($|^2J_{Si,H}| = 6,8 \pm 0,2$ Hz). Die ^{29}Si -NMR-Signale von **21–24** sind verglichen mit **20** geringfügig tieffeldverschoben und unterscheiden sich untereinander kaum.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**):

Während $Me_2Si(NH-phn-OMe)_2$ (**21**) und $Me_2Si(NH-phn-SMe)_2$ (**23**) unter Normalbedingungen flüssig sind und $Me_2Si(NH-phn-OPh)_2$ (**22**) nur als polykristalliner Feststoff isoliert werden konnte, bildet $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**) aus Toluol/*n*-Hexan Einkristalle. Die Kristallstruktur letzterer Verbindung besteht wie die des verwandten $Me_2Si(NHPh)_2$ (**20**; DIAN-SHENG et al. 2005 ^[99]) aus isolierten monomeren Molekülen (Abb. 18).

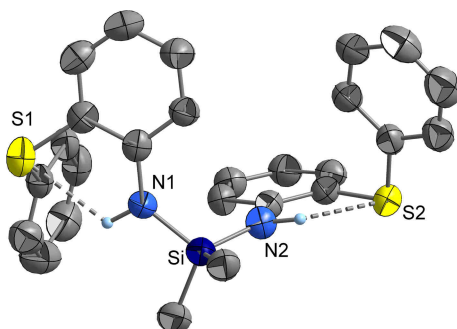


Abb. 18. Molekülstruktur von $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**) im Kristall.

Die Umgebung des Si-Atoms ist fast tetraedrisch, wobei die Si-N- und Si-C-Abstände sowie der N-Si-N-Winkel in den zu erwartenden Bereichen liegen (Tabelle 17, S. 48; Si-N: 170 – 175 pm; Si-C: 184 – 189 pm; N-Si-N = 100 – 116° ^[13a, 16a, 21, 40a, 99–101]). Die Si-N- und Si-C-Abstände sind dabei identisch mit denen in $Me_2Si(NHPh)_2$ (**20**) ^[99], der N-Si-N-Winkel ist mit 110,5(1)° um 1 – 2° kleiner als in **20**. Die Stärke der intramolekularen H-Brücken in **24** ist mit N···S-Abständen von 304,0(2) pm und 305,0(2) pm größer als in $[Li_2(NH-phn-SPh)_2(thf)_4]$ ($4 \cdot 2$ thf; N···S = 313,0(2) pm), was angesichts der weitaus höheren NH-Acidität in **24** plausibel erscheint. Allerdings sind die Phenylthiogruppen in **24** am Phenylenring nicht zur NH-Funktion hin abgewinkelt, wie es im Fall einer attraktiven S···H-Wechselwirkung zu erwarten wäre ($C^1-C^2-S < 120^\circ$). Stattdessen liegt eine geringfügige Abwinkelung in

entgegengesetzte Richtung vor, was auf eine geringe Stärke der intramolekularen H-Brücken hindeutet ($C^1-C^2-S = 120,3(2)^\circ; 120,7(2)^\circ$).

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**) im Vergleich mit $Me_2Si(NHPh)_2$ (**20**)^[99]; angegeben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Si-N	Si-C	N-Si-N	C-Si-C
$Me_2Si(NHPh)_2$ ^[99]	172,2(3) –	184,4(4) –	111,3(2) –	111,7(2) –
	174,1(3)	185,0(4)	112,0(2)	112,5(2)
$Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (24)	173,2(2)	185,0(2) – 185,2(2)	110,5(1)	112,5(1)

2.8 Reaktivität von P-funktionalisierten Lithiumaniliden gegenüber Dichlordimethylsilan

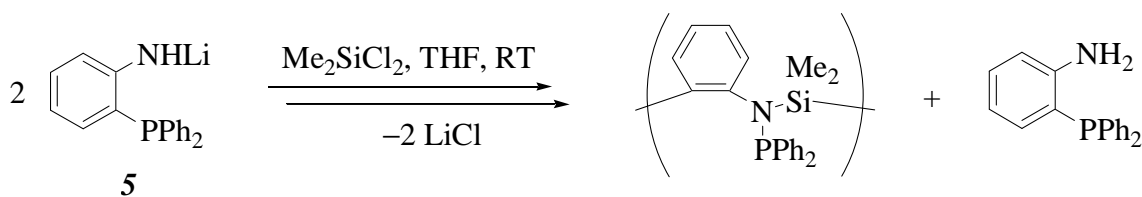
Umsetzung von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin:

Bei der Umsetzung von $Li(NH-phn-PPh_2)$ (**5**) mit Dichlordimethylsilan in analoger Weise wie **1–4** konnte kein entsprechendes Silandianilin $Me_2Si(NH-phn-PPh_2)_2$ erhalten werden. Stattdessen fällt bei der Reaktion ein schwerlöslicher voluminöser Feststoff uneinheitlicher Zusammensetzung an. Das IR-Spektrum enthält keine ν_{NH} -Bande, sodass es sich um ein tertiäres Amin handeln muss. Die charakteristischen Banden eines Silandianilins im Bereich von $790 - 920\text{ cm}^{-1}$ werden dagegen gefunden (vgl. Tabelle 15, S. 44).

Beim längeren Stehen einer Suspension in Chloroform an der Luft wird infolge Hydrolyse dagegen eine breite Bande um 3360 cm^{-1} gefunden. Die so entstandene NH-Funktion liefert im 1H -NMR-Spektrum ein verbreitertes Dublettsignal bei 4,81 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9,7 Hz. Diese ist am wahrscheinlichsten einer $^2J_{H,P}$ -Kopplung zuzuordnen, sodass es zu einer Umlagerung unter Knüpfung einer N-P-Bindung gekommen sein muss.

Der Rückstand nach Entfernen des Reaktionsmediums THF besteht neben Lithiumchlorid und undefinierten aromatischen Verbindungen im Wesentlichen aus 2-(Diphenylphosphanyl)anilin, welches NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Unter Berücksichtigung der genannten Indizien könnte es sich bei dem schwerlöslichen Produkt um ein hochmolekulares Kondensat handeln, in dem *ortho*-Phenylengruppen durch $Me_2Si(NPPh_2)$ -Einheiten verknüpft sind (Schema 14, S. 49).



Schema 14. Möglicher Reaktionsverlauf von $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**) bei der Umsetzung mit Dichlordimethylsilan.

Dieser unerwünschte Reaktionsverlauf konnte durch Variation des Lösungsmittels (Diethylether, Toluol) und durch Einsatz eines doppelten Überschusses von **5** nicht unterdrückt werden. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass sich das Zielprodukt intermediär bildet und es dann zu einer Umlagerung kommt. Es ist zu erwähnen, dass von der Silylierung von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin mit Chlortrimethylsilan unter analogen Bedingungen keine vergleichbare Zersetzung dokumentiert ist (HETCHE et al. 2003^[46]).

Umsetzung von 2-(Diphenylphosphoryl)anilin:

Wird anstelle von $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**) das korrespondierende Phosphanoxid $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**) mit Dichlordimethylsilan unter analogen Bedingungen umgesetzt, bildet sich unter rascher Auflösung des schwerlöslichen Li-Derivats zunächst eine klare Lösung, aus der nach einigen Stunden ein undefinierter farbloser Feststoff ausfällt. Das IR-Spektrum enthält eine ν_{NH} -Bande bei 3328 cm^{-1} , außerdem deuten zwei starke Banden bei 807 cm^{-1} und 836 cm^{-1} auf die Me_2Si -Einheit hin (vgl. Tabelle 15, S. 44). Eine $\nu_{\text{P=O}}$ -Bande^[102] konnte aufgrund des Bandenreichtums zwischen 1500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} nicht eindeutig zugeordnet werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum fehlen die Signale des Li-Derivats **6** und des zugrunde liegenden Amins (vgl. Tabelle 2c, S. 19), stattdessen werden in demselben Bereich zwei neue Singulett-Signale gefunden (Abb. 19, S. 50). Auffällig an beiden Signalen sind Satelliten, die vermutlich einer ^{31}P - ^{29}Si -Kopplung zuzuordnen sind. Die Kopplungsbeträge von rund 10 Hz sind am ehesten damit zu erklären, dass das Si-Atom an das O-Atom der Phosphorylgruppe gebunden ist ($^2J_{\text{P,Si}}$; vgl. P-Si-Kopplung in $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ (**25**; S. 53); $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen von pentavalentem Phosphor sind deutlich größer: $^1J_{\text{P,C}}(\text{H}_2\text{N-phn-POPh}_2) = 105,6 \text{ Hz}$). Eine Bestätigung dieser Annahme mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie gelang aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts nicht. Dass die Phosphorylgruppe vollständig zu einer Phosphanylgruppe reduziert wurde, ist angesichts der hohen δ_{P} -Werte unwahrscheinlich.

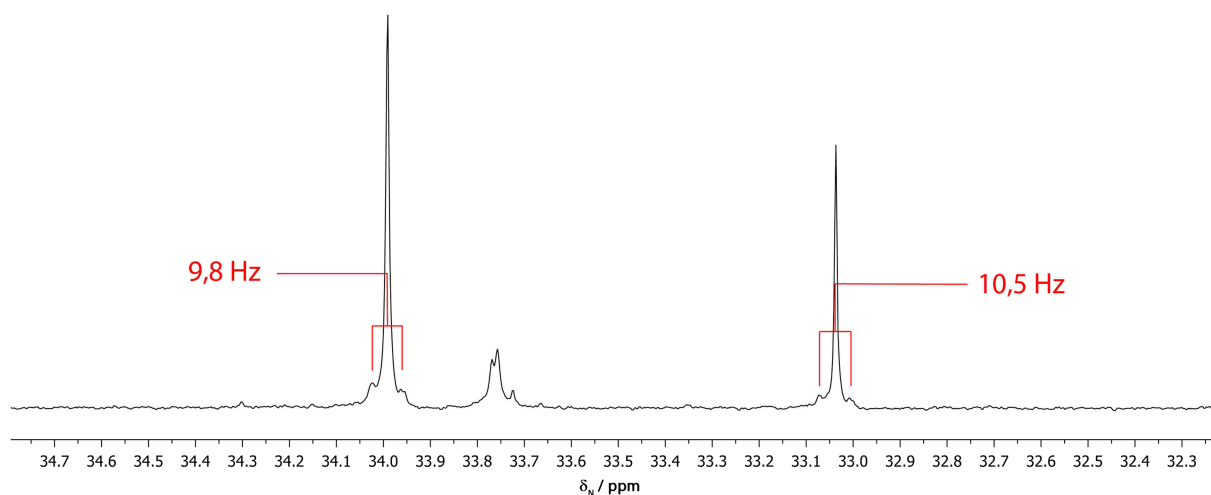
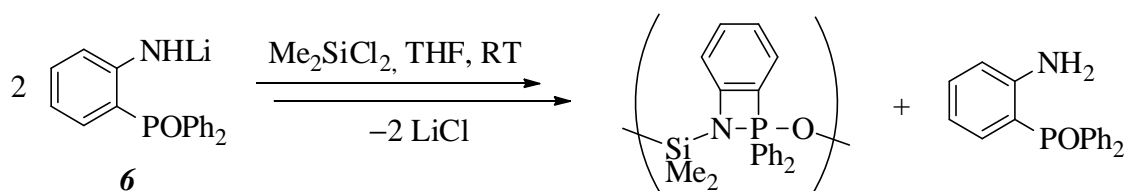


Abb. 19. ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktgemisches aus der Umsetzung von $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**) mit Dichlordimethylsilan (162 MHz, C_6D_6 , 27 °C).

Bei der Reaktion von $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**) mit Dichlordimethylsilan greift also offenbar nicht nur die Amido-Gruppe, sondern auch die Phosphorylgruppe nukleophil am Si-Atom an. Angesichts des negativen Ladungsschwerpunkts am O-Atom (vgl. Festkörperstruktur von $\mathbf{6} \cdot \text{thf}$, Abb. 11a, S. 22) und der Oxophilie des Siliciums ist dies nicht verwunderlich. Im Filtrat wurde mittels IR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie im Wesentlichen das Edukt 2-(Diphenylphosphoryl)anilin nachgewiesen. Somit ist davon auszugehen, dass ähnlich wie bei der Umsetzung von $\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)$ (**5**) nur eines von zwei Äquivalenten im Produkt verbleibt und das andere wieder protoniert wird.

Unter Zusammenfassung aller genannten Indizien könnte in dem isolierten Produkt die in Schema 15 (S. 51) dargestellte Konnektivität vorliegen, wobei es sich vermutlich um ein Gemisch verschiedener Polymerisationsgrade handelt. Ähnliche C_2NP -cyclische Spezies wie MeN-phn-PFPh_2 werden seit kurzem in der Literatur als CO_2 -Speichermedien diskutiert (STEPHAN et al 2012 ^[103]). Für Si-O-Bindungsknüpfungen an arylsubstituierten Phosphanoxiden existieren in der Literatur diverse Beispiele, etwa die Silylierung von Triphenylphosphanoxid mit Trimethylsilyltriflat $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (BASSINDALE, STOUT 1985 ^[104]).



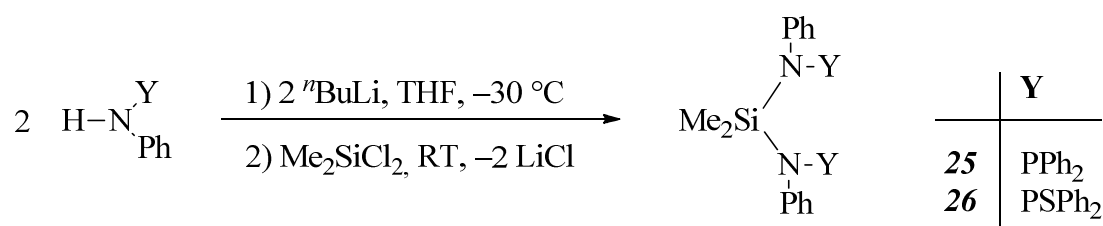
Schema 15. Möglicher Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)$ (**6**) mit Dichlordimethylsilan.

Umsetzung von N-(Diphenylphosphanyl)anilin und N-(Diphenylthiophosphoryl)anilin:

Wie die zuvor beschriebenen Versuche verdeutlichen, können ausgehend von diversen *ortho*-phosphorsubstituierten Anilinen keine entsprechend funktionalisierten Silandianiline dargestellt werden. Eine wesentliche Ursache dafür ist offenbar die größere thermodynamische Stabilität der P-N- bzw. Si-O-Bindung gegenüber der Si-N-Bindung ^[98a] und die damit verbundene Dominanz entsprechender Neben- bzw. Umlagerungsreaktionen.

Um dieses Problem auszuräumen, wurden nun analoge Silylierungsversuche mit *N*-phosphorfunktionalisierten Anilinen durchgeführt. *N*-phosphanylsubstituierte Silandiamine des Typs $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NR}(\text{PPh}_2)\}_2$ sind bereits literaturbekannt (R = 2-Pyridyl, WOOLLINS et al. 2000 ^[105]; R = C₆H₄-4-Me, PASSARELLI, BENETOLLO 2011 ^[106]) und nach der hier genutzten Synthesestrategie dargestellt worden. Entsprechende thiophosphoryl-analoge Verbindungen sind dagegen unbekannt, mit $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PSePh}_2)(2\text{-Py})\}_2$ lediglich ein selenophosphorylsubstituiertes Derivat ^[105]. Dieses wurde bisher nicht bzgl. seiner Koordinationseigenschaften untersucht.

Wird *N*-(Diphenylphosphanyl)anilin oder *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin in THF mit *n*-Butyllithium lithiiert und dann mit Dichlordimethylsilan umgesetzt, fällt jeweils nur Lithiumchlorid als Niederschlag an. Die beiden angestrebten tertiären Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (**26**) wurden durch Umkristallisation aus Toluol/*n*-Hexan (**25**) bzw. Methylenchlorid/*n*-Hexan (**26**) in guten Ausbeuten isoliert (Schema 16, Tabelle 18, S. 52).



Schema 16. Synthese von *N*-funktionalisierten Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Y})\text{Ph})_2$ (**25**, **26**).

Tabelle 18. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Y})\text{Ph})_2$ (**25**, **26**; Elementgehalte angegeben in Massen-%).

Verb.	Y	Ausbeute	Smp. / °C	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
25	PPh ₂	66 %	140	74,2 (74,7)	5,63 (5,94)	4,5 (4,6)
26	PSPH ₂	48 %	266	67,5 (67,6)	5,12 (5,38)	4,0 (4,2)

Die Hydrolyseempfindlichkeit von **26** ist vergleichbar mit der der sekundären Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**), wohingegen **25** im festen Zustand deutlich weniger reaktiv ist. Trotzdem ähneln sich beide Verbindungen in ihrer thermischen Stabilität, sodass beide unzersetzt schmelzen und gleichermaßen ab etwa 350 °C unter Zersetzung verdampfen.

Die IR-Spektren der tertiären Silandianiline **25** und **26** zeigen wie die der sekundären Silandianiline **20–23** im Bereich von 770 – 920 cm^{-1} vier intensitätsstarke Banden, die allerdings deutlich zu tieferen Wellenzahlen verschoben sind (Tabelle 19; vgl. Tabelle 15, S. 44). Hierzu kommen eine (**25**) bzw. zwei (**26**) ebenfalls starke Banden um 950 cm^{-1} , bei denen es sich möglicherweise um N-P-Valenzschwingungsbanden handelt (vgl. $\text{Cl}_2\text{PO}(\text{NHMe})$: $\nu_{\text{NP}} = 1115, 860 \text{ cm}^{-1}$ [107]). Die C-P-Valenzschwingungsbanden sind relativ sicher im Bereich von 470–530 cm^{-1} zuzuordnen (vgl. PPh_3 und PPh_2 : 422–514 cm^{-1} [108]). Im Fall von **26** wird eine $\nu_{\text{P=S}}$ -Bande bei 609 cm^{-1} gefunden (vgl. PSPH_3 : $\nu_{\text{P=S}} = 637 \text{ cm}^{-1}$ [102]).

Tabelle 19. Charakteristische IR-Banden der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Y})\text{Ph})_2$ (**20**, **25**, **26**) und mögliche Zuordnung (Angaben in cm^{-1}).

Verb.	Y	ν_{NP}	$\nu_{\text{SiN,as}}$	$\nu_{\text{SiN,sym}}$	$\nu_{\text{SiC,as}}$	$\nu_{\text{SiC,sym}}$	ν_{PC}
20	H		907(s)	889(s)	830(s)	792(s)	
25	PPh_2	943(s)	899(s)	867(s)	804(s)	772(m)	526(s), 505(m), 491(m), 487(m)
26	PSPH_2	960(s), 941(s)	888(s)	877(s)	817(s)	786(m)	525(s), 502(s), 485(m)

Um den Einfluss der N-gebundenen P-Donorgruppen in **25** und **26** zu studieren, ist ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren mit dem des unsubstituierten Silandianilins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**) sinnvoll (Tabelle 20a). Dabei wird deutlich, dass durch die P-Funktionalisierung das Signal der Si-gebundenen Methylgruppen sowie die Signale der aromatischen CH-Gruppen des Anilinosubstituenten eine starke Tieffeldverschiebung erfahren, wohingegen sich das

Tabelle 20a. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Y})\text{Ph}\}_2$ (**25**; **26**) im Vergleich mit dem unsubstituierten Analogon $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**); jeweils in Chloroform-D bei 300 K; Abgaben in ppm).

Verb.	Y	NPh-Substituent					PPh ₂ -Substituent			
		SiCH ₃	CN	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH	CP	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH
20	H *	-1,3	146,7	117,2	129,6	119,0				
25	PPh_2	2,4	144,6	128,6	128,1	124,8	139,3	133,6	127,7	130,7
26	PSPH_2	5,2	141,7	132,7	128,5	126,4	134,3	132,7	127,7	131,0

* in Benzol-D₆

Signal des N-gebundenen C-Atoms zum Hochfeld verschiebt. Beide Effekte sind in **26** stärker ausgeprägt als in **25**.

Während sich die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **25** und **26** weitgehend ähneln, zeigen beide Verbindungen ein deutlich unterschiedliches Kopplungsverhalten zu den eingeführten ^{31}P -Kernen (Tabelle 20b). So ist in **25** die $^3J_{\text{C,P}}$ -Kopplung der Si-gebundenen Methylgruppen vergleichsweise stark, wohingegen selbige in **26** unter der Nachweisgrenze liegt. Demgegenüber sind die Kopplungen der ^{13}C -Kerne der Phenylgruppen in **26** deutlich stärker als in **25**, sodass sowohl in den Signalen der P- als auch der N-substituierten Phenylgruppen die Kopplungsbeträge bis hin zu $^4J_{\text{C,P}}$ deutlich aufgelöst sind (Dublettaufspaltung, Abb. 20b). In **25** sind bei den Signalen des PPh_2 -Substituenten lediglich die Kopplungen bis zu den *meta*-ständigen C-Atomen aufgelöst ($^3J_{\text{C,P}}$), bei den Signalen der NPh-Gruppe ausschließlich die des *ipso*-C-Atoms ($^2J_{\text{C,P}}$). Die genannten Signale zeigen ungewöhnliche Multipliett-aufspaltungen (Abb. 20a, S. 54). Diese können plausibel nur mit einer außergewöhnlich großen $^4J_{\text{P,P}}$ -Kopplung erklärt werden, wodurch die magnetischen Inäquivalenz der beiden P-Atome und damit Kopplungen höherer Ordnung sichtbar werden. Diese Annahme wurde durch Simulation einzelner ^{13}C -NMR-Signale von **25** bestätigt, wobei ein $|^4J_{\text{P,P}}|$ -Wert von 9,9 Hz ermittelt wurde. Eine Simulation des gesamten Spektrums gelang aufgrund mangelnder Kenntnisse über die Vorzeichenbeziehungen zwischen den einzelnen Kopplungskonstanten $^4J_{\text{P,P}}$ und $^nJ_{\text{C,P}}$ nicht.

Tabelle 20b. Beträge der ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen in den Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Y})\text{Ph}\}_2$ (**25**; **26**; jeweils in Chloroform-D bei 300 K; Angaben in Hz, Multiplizitäten in Klammern).

	Y	NPh-Substituent				PPh ₂ -Substituent			
		SiCH ₃	CN	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	CP	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH
		$ ^3J_{\text{C,P}} $	$ ^2J_{\text{C,P}} $	$ ^3J_{\text{C,P}} $	$ ^4J_{\text{C,P}} $	$ ^1J_{\text{C,P}} $	$ ^2J_{\text{C,P}} $	$ ^3J_{\text{C,P}} $	$ ^4J_{\text{C,P}} $
25	PPh ₂	9,6 (t)	8,3* (m)	(s)	(s)	18,4*(m)	22,1*(m)	(m)	(s)
26	PSPPh ₂	(s)	4,6 (d)	4,8 (d)	2,4 (d)	101,1 (d)	10,5 (d)	13,1 (d)	3,0 (d)

* simuliert

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **25** ist mit 50,2 ppm (Tabelle 21, S. 55) deutlich größer als die des zugrunde liegenden Amins ($\delta_{\text{P}} = 28,1$ ppm) und entspricht der der verwandten Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2$ ($\delta_{\text{P}} = 49,6$ ppm^[106]). Auch das ^{31}P -NMR-Signal von **26** ist gegenüber dem zugrunde liegenden Amin stark tieffeldverschoben.

Das ^{29}Si -NMR-Signal ist in beiden Verbindungen **25** und **26** verglichen mit den sekundären Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) um gut 10 ppm tieffeldverschoben (vgl. Tabelle

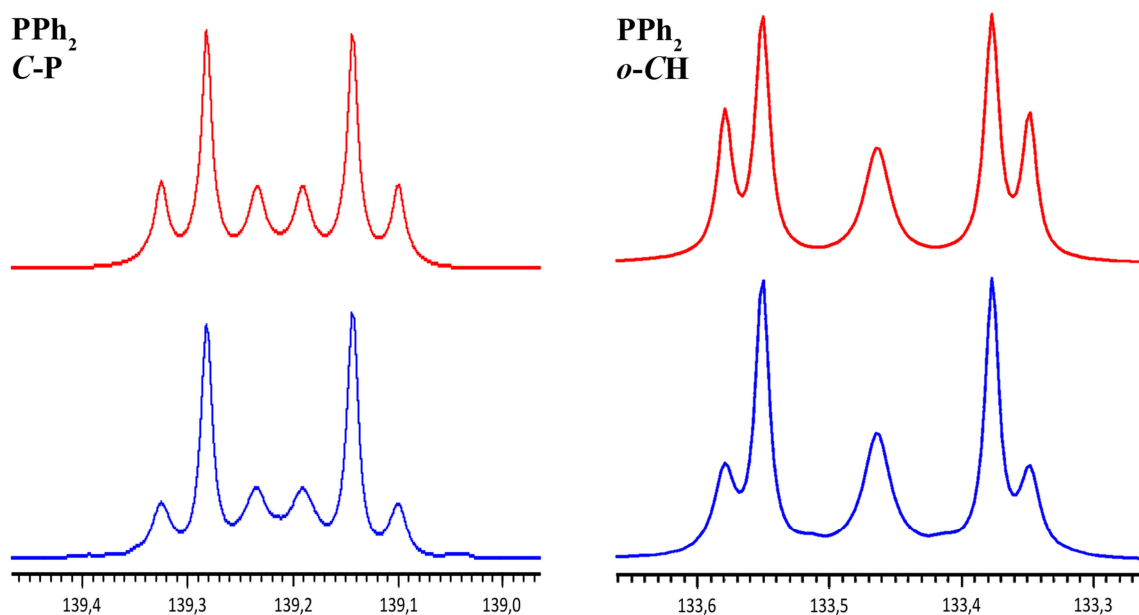


Abb. 20. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Signale der P-gebundenen Phenylgruppen in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**): simuliert (oben), experimentell (unten; gemessen in Chloroform-D bei 300 K).

16c, S. 46). Infolge einer $^2J_{\text{Si},\text{P}}$ -Kopplung mit den beiden äquivalenten P-Atomen ist dieses Signal zu einem Triplet aufgespalten, wobei die Kopplung in **26** um etwa den Faktor drei schwächer ist als in **25**. Für andere silylierte Aminophosphane sind ähnliche $|^2J_{\text{Si},\text{P}}|$ -Werte gefunden worden, auch die beobachtete Abschwächung der Kopplung durch Oxidation des P-Atoms deckt sich mit früheren Untersuchungen (z.B. $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PPh}_2)\text{Pym}$: $|^2J_{\text{Si},\text{P}}| = 27,9$ Hz, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PSePh}_2)\text{Pym}$: $|^2J_{\text{Si},\text{P}}| = 5,7$ Hz, Pym = 2-pyrimidyl; CONTRERAS et al. 2002 ^[109]).

Tabelle 21. ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Daten der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Y})_2$ (**25**, **26**) in Chloroform-D bei 300 K.

Verb.	Y	$\delta_{\text{Si}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$	$ ^2J_{\text{Si},\text{P}} / \text{Hz}$	$ ^2K_{\text{Si},\text{P}} / 10^{-20} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$
25	PPh_2	1,0	50,2	33,5	3,45
26	PSPPh_2	4,7	64,3	10,8	1,12

*Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Y})\text{Ph})_2$ (**25**: Y = PPh_2 ; **26**: Y = PSPPh_2):*

In den Verbindungen **25** (Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 21a, S. 55) und **26** (Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 21b, S. 55) enthält die asymmetrische Einheit jeweils ein monomeres Molekül. Die Si-N-Bindungen in **25** sind mit 174,6(2) und 175,7(2) pm kürzer als in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2$ (Si-N = 176,9(2) – 177,5(1) pm) ^[105], aber um etwa denselben Betrag länger als in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (Si-N = 172,2(3) – 174,1(3) pm) ^[99] (**20**; Tabelle 22, S. 55). Die Si-N-Abstände in **26** sind

dagegen mit 177,3(2) und 178,1(2) pm nahezu identisch mit denen in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2$. Die N-P-Abstände in **25** entsprechen mit 172,0(2) und 172,8(2) pm denen in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2$, (N-P = 172,2(1) – 172,4(2) pm) ^[105] während jene in **26** mit 168,8(2) und 169,5(2) pm geringfügig kleiner sind. Die P-S-Bindungslängen in **26** entsprechen mit 195,1(1) und 196,0(1) pm der Erwartung (PSPH_3 : P-S = 195,0(3) pm; CODDING, KERR 1978 ^[110]) und sind damit aufgrund der fehlenden Metallkoordination kleiner als in $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($7 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; P-S = 200,1(1) pm; vgl. S. 23f.).

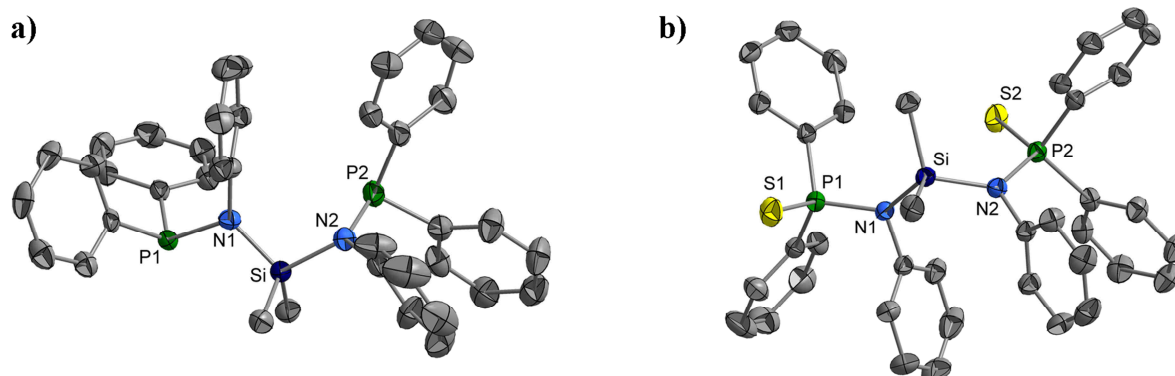


Abb. 21. Molekülstrukturen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**; a) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (**26**; b) im Kristall.

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (**26**) sowie verwandten Verbindungen (angegeben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Si-N	N-Si-N	N-P	Si-N-P
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (25)	174,6(2) – 175,7(2)	108,3(1)	172,0(2) – 172,8(2)	115,5(1) – 116,6(1)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (26)	177,3(2) – 178,1(2)	110,4(1)	168,8(2) – 169,5(2)	123,3(1) – 126,4(1)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2$ ^[105]	176,9(2) – 177,5(1)	116,88(8)	172,2(1) – 172,4(2)	117,48(8) – 119,48(9)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH}_2)$ (20) ^[99]	172,2(3) – 174,1(3)	111,3(2) – 112,0(2)		

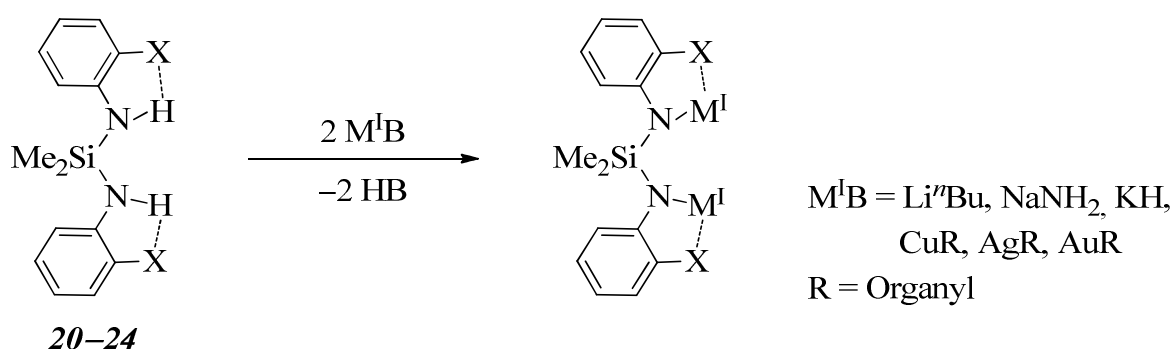
Die Umgebung des Si-Atoms ist sowohl in **25** als auch in **26** annähernd tetraedrisch, womit der N-Si-N-Winkel deutlich kleiner ist als in der Referenzverbindung (N-Si-N = 116,88(8)°) [105]. So besteht diesbzgl. eher eine Ähnlichkeit zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH}_2)$ (N-Si-N = 111,3(2) – 112,0(2)°) ^[99] als zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2$. Die Umgebung der N-Atome ist nahezu trigonal-planar, was einer für aromatische Amine erwarteten sp^2 -Hybridisierung entspricht. Der Si-N-P-Winkel ist in **26** mit 123,3(1) und 126,4(1)° größer als in **25** mit 123,3(1) und 126,4(1)°, was möglicherweise eine Folge des vergleichsweise großen sterischen Anspruchs

des PSPH_2 -Substituenten ist. Ferner ist auffällig, dass in beiden Verbindungen eine der funktionellen Gruppen am N-Atom nahezu in der SiN_2 -Ebene liegt (**25**: $\text{P-N-Si-N} = 3,2^\circ$; **26**: $\text{P-N-Si-N} = 9,5^\circ$), während die andere stark heraus gedreht ist (**25**: $\text{P-N-Si-N} = 62,4^\circ$; **26**: $\text{P-N-Si-N} = 82,9^\circ$; vgl. hierzu Kap. 5.1, S. 156ff.).

3. Ergebnisteil II: Reaktivität der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (20–24) gegenüber basischen Metallverbindungen

Aufgrund der vergleichsweise hohen Acidität der NH-Funktionen in silylierten Aminen lassen sich Silandiamine leicht in Metallderivate überführen. Am bekanntesten ist dabei die Reaktion mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zu entsprechenden Lithiumsilandiamiden [13, 14 16a, 19–21, 23–25, 27–29, 31–41]. Umsetzungen mit anderen Metallierungsreagenzien sind nur vereinzelt beschrieben und beschränken sich im Wesentlichen auf Verbindungen der s- und p-Metalle, z.B. Natriumhydrid (VEITH et al. 1987 [15]), Di(*n*-butyl)magnesium (LIMIN et al. 2009 [17]) sowie Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethyl (VEITH et al. 1985 [24a]; LECHNER 2009 [40a]). Analoge Reaktionen von Silandiaminen mit d-Metallhydriden oder -organylen sind dagegen kaum untersucht worden.

Im Folgenden wurde die Reaktivität der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (20–24) gegenüber geeigneten basischen Verbindungen der Alkalimetalle und der Münzmetalle untersucht. Dabei wurden jeweils die zweifach deprotonierten Derivate $\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (X = OMe, OPh, SMe, SPh) angestrebt (Schema 17). Voraussetzungen an die Metallierungsreagenzien sind eine hohe Basizität und eine geringe Nukleophilie gegenüber dem Si-Atom. Aus thermodynamischer Sicht kommen dabei vor allem Metallorganyle, -hydride und -amide in Frage, wohingegen z.B. Alkoxide ungeeignet sind.

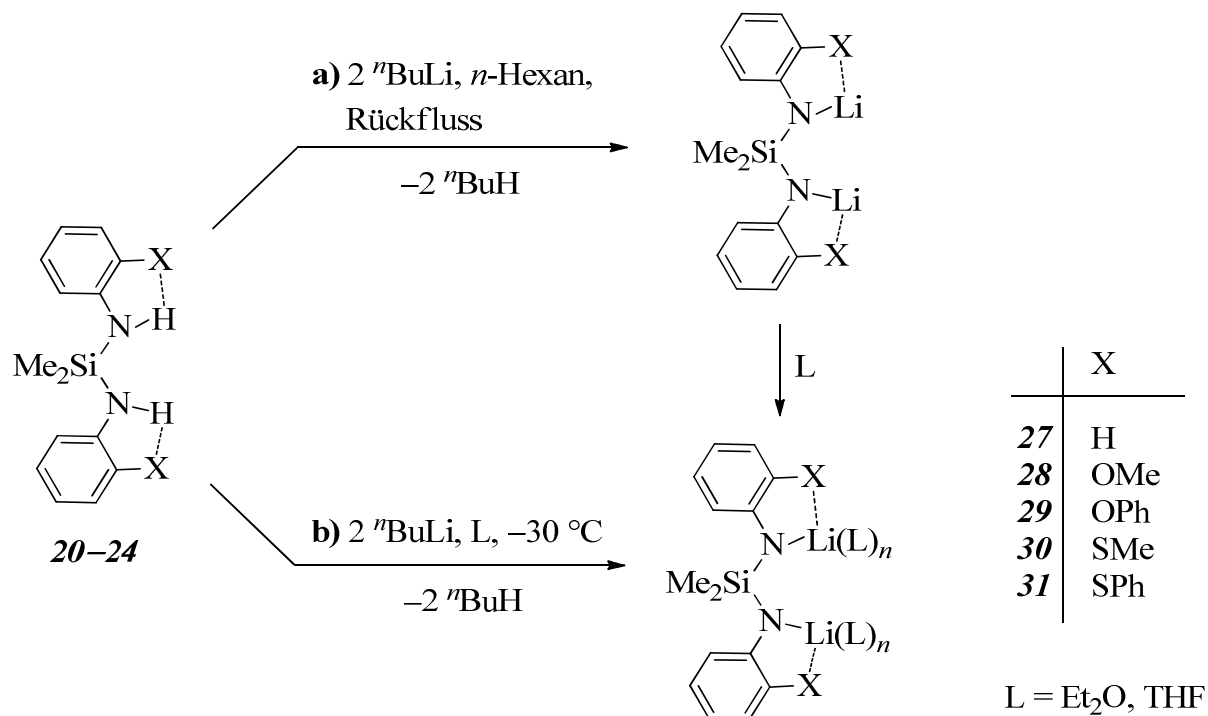


Schema 17. Allgemeines Prinzip der zweifachen Metallierung der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (20–23) mit einer basischen Metallverbindung des Typs $\text{M}^{\text{I}}\text{B}$.

3.1 Synthese und Eigenschaften von Lithiumsilandianiliden des Typs $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27–31)

Als reaktive Zwischenprodukte zur Synthese neuer Komplexe mit funktionalisierten Silandianilido-Liganden sind die entsprechenden Li-Derivate von besonderem Interesse. Die Verbindung $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (28) fand in der Literatur bereits Erwähnung als reaktives Zwischenprodukt (PÁRKÁNYI et al. 1987 ^[41]), wurde aber nicht isoliert und charakterisiert. Selbiges gilt für das unsubstituierte Analogon $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (27) ^[13, 14], welches als Referenzverbindung in die hier durchgeführten Untersuchungen einbezogen wurde.

Die Darstellung der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27–31) gelang durch Umsetzung der zugrunde liegenden Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (20–24) mit der stöchiometrischen Menge *n*-Butyllithium in siedendem *n*-Hexan (Schema 18a). Die Produkte wurden als farblose Pulver in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert. Die zweifache Lithiierung der Ausgangsverbindungen wurde u.a. durch acidimetrische Titration bestätigt (Tabelle 23, S. 59).



Schema 18. Synthese der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27–31) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 23. Ausbeuten und acidimetrische Titration der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**).

Verb.	X	Ausbeute	Basische Äquivalente
27	H	76 %	1,88
28	OMe	71 %	1,89
29	OPh	74 %	1,94
30	SMe	86 %	1,86
31	SPh	93 %	1,91

Die Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) sind wie die Lithiumanilide $\text{Li}(\text{NH-phn-X})$ (**1–4**) hydrolyse- und oxidationsempfindlich, allerdings laufen die Zersetzungsreaktionen bei den silylierten Verbindungen langsamer ab. Die S-funktionalisierten Li-Derivate $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}$ (**30**: R = Me; **31**: R = Ph) ähneln in ihrer Reaktivität der Referenzverbindung $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**), während die O-funktionalisierten Li-Derivate $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OR})_2\}$ (**28**: R = Me; **29**: R = Ph) deutlich inerte sind.

In etherischen Lösungsmitteln sind **27–31** relativ leicht (Diethylether) bis sehr leicht (THF) löslich. Durch Bildung von stabilen Solvaten ist der Lösungsvorgang stark exotherm. Dabei nimmt wie bei den Aniliden **1–4** die Löslichkeit von methyl- zu phenylsubstituierten und von S- zu O-funktionalisierten Spezies hin ab. Solvatisierte Lithiumsilandianilide werden direkt erhalten, wenn die Metallierung in Diethylether oder THF bei -30 °C durchgeführt wird (Schema 18b, S. 58). Diese gut kristallisierenden Solvate sind gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindlicher als die solvensfreien Verbindungen **27–31**, womit sie den Aniliden **1–4** ähneln.

NMR-Analysen:

Während die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **28** und **30** dieselbe Anzahl an Signalen wie die zugrunde liegenden Silandianiline enthalten (mit Ausnahme eines NH-Signals), zeigen die Spektren von **29** und **31** je zwei Signalsätze des Silandianilido-Liganden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf das Vorliegen eines langsamen Monomer-Dimer-Austauschs in Lösung zurückzuführen. Die Zuordnung der Signale gelang durch Variation der Probenkonzentration, da sich das Gleichgewicht mit zunehmender Verdünnung in Richtung des Monomers verschieben muss. Die Temperaturabhängigkeit des Monomer/Dimer-Verhältnisses ist dagegen im untersuchten Intervall von Raumtemperatur bis 50 °C zu gering, um hierüber eine zweifelsfreie Aussage treffen zu können.

Ob **28** und **30** in THF-Lösung als Monomer oder als Dimer vorliegen, geht aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten nicht hervor. Angesichts der vergleichsweise hohen Donorstärke und des

geringen sterischen Anspruchs der neutralen Donorgruppen ist es jedoch wahrscheinlich, dass beide Spezies als Dimer vorliegen. Ein weiteres Indiz für diese Annahme ist, dass **28** aus THF als Dimer kristallisiert (vgl. Kap. 3.2, S. 61ff.).

Die ^1H -NMR-Signale der Phenylengruppen in **28–31** sind verglichen mit denen in den Silandianilinen **21–24** infolge der erhöhten Elektronendichte größtenteils hochfeldverschoben (Tabelle 24a; vgl. Tabelle 16a, S. 45). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen ähneln denen von **21–24**, lediglich das Signal des N-gebundenen C-Atoms ist stark tieffeldverschoben, womit hier eher eine Ähnlichkeit zu den Lithiumaniliden **1–4** vorliegt (Tabelle 24b; vgl. Tabelle 16b, S. 45). ^{15}N -NMR-Daten waren von **27–31** nicht zugänglich, da anders als bei $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**) das INEPT-Experiment^[97] nicht anwendbar ist. Im Fall von ^{29}Si ist dies dagegen unverändert möglich. Dabei wurde gefunden, dass die ^{29}Si -Kerne in **27–31** durch die zweifache Lithiierung eine Hochfeldverschiebung um 7 bis 10 ppm erfahren. Infolge des genannten Monomer-Dimer-Gleichgewichts werden im Fall von **29** und **31** zwei Signale beobachtet, wobei das des Monomers stärker hochfeldverschoben ist als das des Dimers.

Tabelle 24a. ^1H -, ^{29}Si - und ^7Li -NMR-Verschiebungen der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; M = Monomer, D = Dimer).

Verb.	X	SiCH_3	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si	Li
27	H	0,29					-21,3	2,70
28	OMe	0,46	6,54	6,17	6,63	6,84	-17,4	2,10
29	OPh (M)	0,08	6,30	5,69	6,43	7,06	-18,6	3,37
	(D)	0,19	6,80	5,95	6,53	6,92	-16,5	
30	SMe	0,37	6,89	5,98	6,64	6,72	-20,4	3,59
31	SPh (M)	0,02	6,99	5,85	6,61	7,19	-23,6	3,51
	(D)	0,08	6,75	6,10	6,52	7,25	-17,6	

Tabelle 24b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; M = Monomer, D = Dimer).

Verb.	X	SiCH_3	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
27	H	3,3	163,8					
28	OMe	3,7	153,6	151,8	108,8	111,3	123,1	120,5
29	OPh (M)	2,4	159,4	150,5	116,9	106,0	125,1	122,1
	(D)	1,1	159,5	151,1	125,4	108,6	119,2	117,6
30	SMe	3,2	163,2	120,7	132,4	110,4	127,5	121,6
31	SPh (M)	1,5	166,6	115,3	137,8	109,1	130,7	123,0
	(D)	0,2	164,8	116,4	131,5	112,2	117,3	117,2

Im Gegensatz dazu wird für jede Verbindung **27–31** nur ein ^7Li -NMR-Signal beobachtet. Im Fall von **29** und **31** ist das Fehlen eines erwarteten zweiten Signals vermutlich mit der naturgemäß großen Signalbreite zu begründen, wodurch bei ähnlichen chemischen Verschiebungen die Aufspaltung nicht aufgelöst ist. Die ^7Li -NMR-Verschiebungen in **27–31** zeigen ein grundlegend anderes Verhalten als die in **1–4** (vgl. Tabelle 2a, S. 17). Dass das Signal jeder der Verbindungen bei sehr tiefem Feld gefunden wird, deutet darauf hin, dass die Li-Atome stark kovalent gebunden sind. Bei den funktionalisierten Spezies **28–31** handelt es sich vermutlich im Wesentlichen um ähnliche dimere Strukturen wie im festen Zustand, im Fall von **29** und **31** zusätzlich um Monomere mit chelatisierend gebundenen Li-Atomen. Der vergleichsweise kleine δ_{Li} -Wert von **28** gegenüber den anderen funktionalisierten Verbindungen **29–31** geht wahrscheinlich auf Unterschiede in den Koordinationszahlen der Li-Atome zurück. Da eine abnehmende Koordinationszahl allgemein eine Tieffeldverschiebung des ^7Li -NMR-Signals bewirkt ^[70], muss demnach in **28** im zeitlichen Mittel eine höhere Koordinationszahl vorliegen. In den Festkörperstrukturen realisieren die Li-Atome zwar stets Koordinationszahlen von vier bis fünf, im Fall von **29–31** ist die Koordination der neutralen Donorgruppen jedoch vergleichsweise schwach (z.B. [5]-Koordination in **28** vs. [3+2]-Koordination in **29–31**; vgl. Kap. 3.2, s.u.). Dieser Zusammenhang bekräftigt die Vermutung, dass die Struktur der Li-Derivate **28–31** in Lösung der im Festkörper ähnelt.

3.2 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Lithiumsilandianiliden des Typs $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_n]$ (L = Et₂O, thf; Solvate von **28–31**)

Die Kristallisation der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) gelang in Form von Diethylether- bzw. THF-Solvaten, welche i.d.R. als Dimere des Typs $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_n]$ ($n = 1, 2$) vorliegen. Wie bei den einfachen Lithumaniliden $\text{Li}(\text{N-phn-X})$ (**2–6**, vgl. Kap. 2.2, S. 19ff.) ist eine Dimerisierung typisch für diese Stoffklasse, wobei bereits verschiedene Strukturtypen gefunden worden sind. Am häufigsten ist dabei eine zweifach Si-überkappte Li_4N_4 -Heterokubanstruktur, welche z.B. bei $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (BRAUER et al. 1986 ^[19]), $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2]$ (VEITH et al. 1994 ^[111]), $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCHMePh})_2\}_2]$ (DIANSHENG et al. 2005 ^[112]) und $[\text{Li}_4\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}')_2\}_2]$ (R = Me, R' = *i*Pr und R = Ph, R' = Me; LECHNER 2009 ^[40]) vorliegt. In letzterem Fall wird die trigonalpyramidale Koordination der Li-Atome durch die zusätzlichen N-Donorgruppen zu einer tetraedrischen ergänzt. Im Fall von $[\text{Li}_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2]$ ^[40] und $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-8-chinoly})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (SMITHIES et al. 2000 ^[113]) liegt dagegen eine $\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Heteroadamantan-

struktur vor, in der die Li-Atome trigonal-planar bzw. tetraedrisch koordiniert sind. Mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten an Si- und N-Atomen kommt es in einigen Fällen zur Ausbildung einer offenen Leiterstruktur ($[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\}_2]$; POWER et al. 1991 ^[21]) oder einer anionischen $\text{Li}_3\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfigstruktur ($[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\}_2]$; MANE 2009 ^[13a]). In beiden Fällen sind die Li-Atome teilweise dreifach durch N-Atome koordiniert, teilweise liegen niedrigere Koordinationszahlen unter Stabilisierung durch Li-Aryl-Kontakte vor. Monomere Strukturen sind sehr selten und wurden beispielsweise im Fall von $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2]$ gefunden, wo die Li-Atome durch die THF-Coliganden eine verzerrt-tetraedrische Koordination realisieren (DEHNICKE et al. 1998 ^[20]).

Auch die Festkörperstrukturen der hier untersuchten O- und S-funktionalisierten Verbindungen **28–31** bestehen aus dimeren Molekülen (Abb. 22, S. 63). Die vier Li-Atome sind quadratisch-planar angeordnet, wobei zwei verschiedene Koordinationsmodi der $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden zu unterscheiden sind. In **28** · thf, **29** · Et_2O und **31** · $\frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ ist die SiN_2 -Einheit jeweils $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N:N':N'}$ -koordiniert, wodurch ein adamantanartiger $\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfig aufgespannt wird (Abb. 23a, S. 63). Dieser Strukturtyp entspricht u.a. dem in $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-8-chinoly})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ^[113]. Ähnliche Strukturen wurden bereits auch bei verwandten Verbindungen gefunden, bei denen die Li-Atome teilweise durch andere Metallatome substituiert sind (z.B. $[\text{Li}_2\text{In}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})\text{NHMe}\}_2]$; HOFFMAN et al. 1999 ^[114]).

In **30** · Et_2O liegt dagegen eine $\mu_3\text{-}\kappa^4\text{N,N':N:N'}$ -Koordination der SiN_2 -Einheit vor. Das zentrale Strukturelement ist damit ein verzerrt-quadratisches Prisma mit LiN_2Si -Grundflächen, das an den N,N-Kanten von zwei zusätzlichen Li-Atomen überkappt ist (Abb. 23b, S. 63). Der Übergang des Heteroadamantan-Strukturtyps zu einer solchen Doppeldecker-Struktur ist bereits bei anderen Verbindungsklassen beobachtet worden, insbesondere bei Gruppe-14-chalkogeniden des Typs $[(\text{RME})_4]$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{CMe}_2\text{-CHMe}_2$; MATSUMOTO et al. 1997 ^[116] und $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{E} = \text{S}; \text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}, \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COME}$; DEHNEN et al. 2009 ^[117]).

Die E-Donorgruppen in den beschriebenen Solvaten von **28–31** ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) koordinieren stets μ -verbrückend. Somit ist jedes der vier Li-Atome von zwei N- und zwei E-Atomen koordiniert. Das Koordinationsverhalten der O- bzw. S-Atome unterscheidet sich also auch von dem in den einfachen Aniliden $\text{Li}(\text{N-phn-X})_2$ (**2–4**), wo diese Gruppen teilweise nur monodentat (**2** · Et_2O) oder gar nicht (**4** · 2 thf; **5** · 2 thf) an die Li-Atome koordinieren (vgl. Kap. 2.2, S. 19ff.). In der zu **28–31** strukturverwandten Verbindung $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-8-chinoly})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ^[113] koordinieren die neutralen N-Donorfunktionen aufgrund der Aromatizität dieser Gruppen zwangsläufig ebenfalls nur terminal an zwei gegenüberliegende N-Atome.

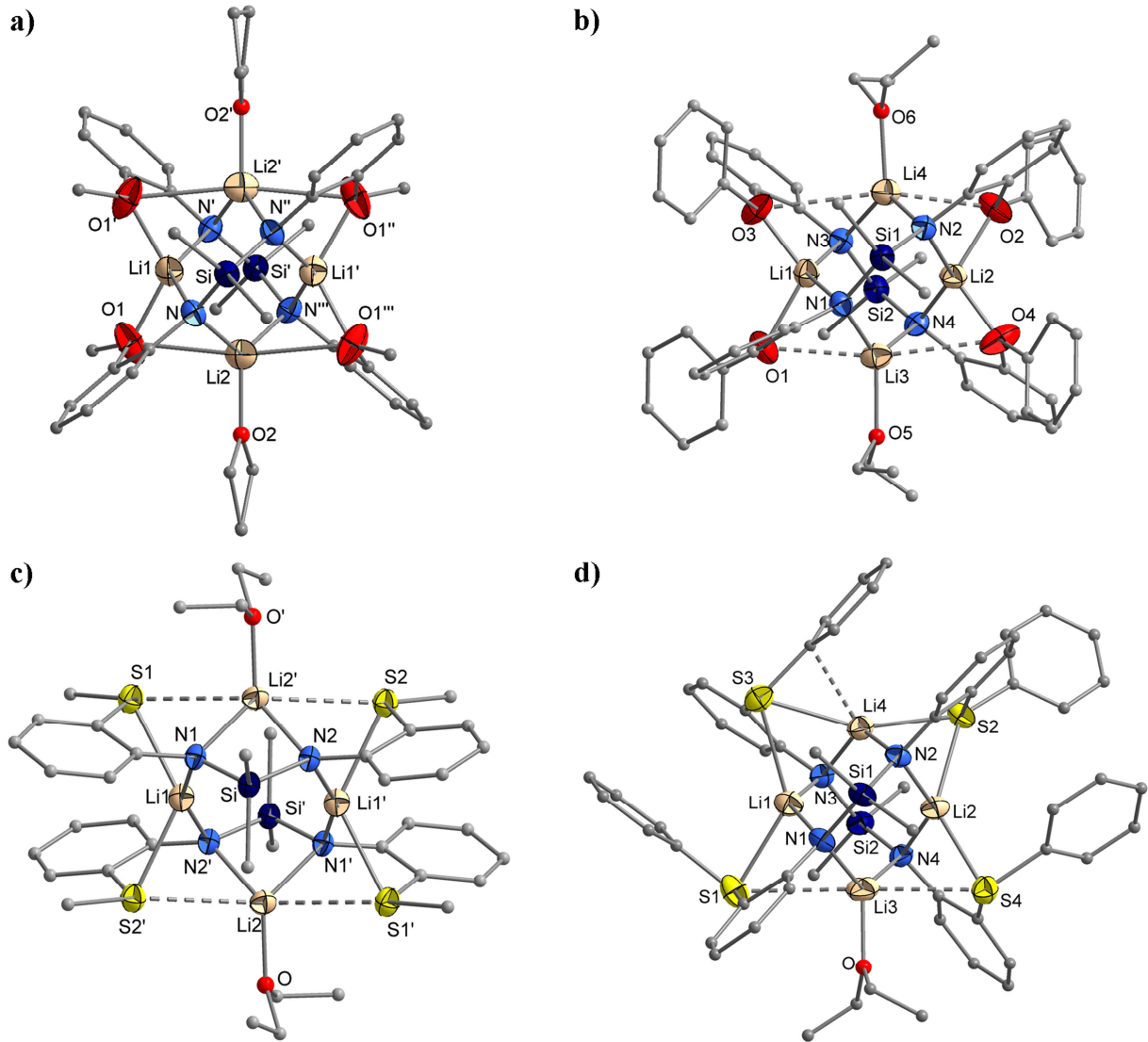


Abb. 22. Molekülstrukturen von O- und S-funktionalisierten Lithiumsilandianiliden im Kristall: $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}_2(thf)_2]$ ($28 \cdot thf$); a), $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-OPh)_2\}_2(Et_2O)_2]$ ($29 \cdot Et_2O$); b), $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_2(Et_2O)_2]$ ($30 \cdot Et_2O$); c), $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(Et_2O)]$ ($31 \cdot \frac{1}{2} Et_2O$); d).

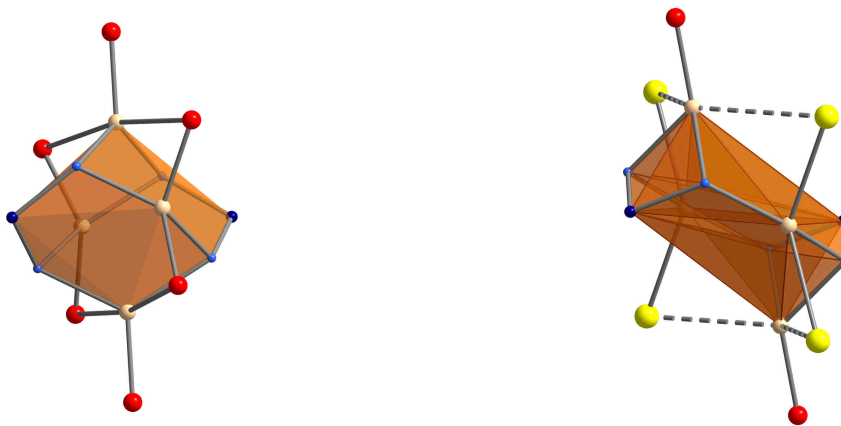


Abb. 23. Darstellung der zentralen $Li_4N_4Si_2$ -Körper: in $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}_2(thf)_2]$ ($28 \cdot thf$); Hetero-adamantan-Struktur; a), in $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_2(Et_2O)_2]$ ($30 \cdot Et_2O$); Doppeldecker-Struktur; b).

In $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{thf})_2]$ (**28** · thf; Raumgruppe $P\bar{4}n2$; Abb. 22a, S. 63) verläuft durch die beiden symmetrieäquivalenten Si-Atome eine zweizählige Symmetrieachse. Auf zwei weiteren, orthogonal dazu stehenden zweizähligen Achsen liegen je zwei symmetrieäquivalente Li-Atome, wodurch alle vier Anilidogruppen symmetrieäquivalent sind. Die beiden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}^{2-}$ -Liganden sind dabei jedoch nicht exakt orthogonal zueinander angeordnet, sondern die beiden SiN_2 -Ebenen schließen einen Winkel von $88,1(1)^\circ$ ein. Die asymmetrische Einheit von $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**29** · Et_2O ; Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 22b, S. 63) enthält ein ganzes dimeres Molekül, wobei die Anordnung der beiden Silandianilido-Liganden mit der in **28** · thf identisch ist ($\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 88,9(1)^\circ$). In $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})]$ (**31** · $\frac{1}{2}$ Et_2O ; Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 22d, S. 63) ist das dimere Molekül ebenfalls unsymmetrisch, wobei die Verzerrung des $\text{Li}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfigs durch Verdrehung der beiden Silandianilido-Liganden stärker ist als in ($\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 86,4(1)^\circ$). Die Kristallstruktur von $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**30** · Et_2O ; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 22c, S. 63) besteht aus zentrosymmetrischen Molekülen mit parallel zueinander angeordneten Silandianilido-Liganden ($\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 0^\circ$).

In **28** · thf, **29** · Et_2O und **30** · Et_2O tragen zwei gegenüberliegende Li-Atome je einen Solvens-Coliganden. In **31** · $\frac{1}{2}$ Et_2O ist einer dieser Coliganden formal durch eine π -koordinative Wechselwirkung des Li-Atoms (Li4) mit einer S-gebundenen Phenylgruppe ersetzt ($\text{Li-C}(\text{ipso}) = 240,7(5)$ pm). Die solvatisierten Li-Atome in **28** · thf (Li2, Li2'), **29** · Et_2O (Li3, Li4) und **31** · $\frac{1}{2}$ Et_2O (Li3) sind trigonal-planar durch zwei N-Atome und ein O-Atom koordiniert, was der Situation in $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-8-chinoly})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ^[113] entspricht. Durch zusätzliche Koordination von je zwei E-Donorgruppen (E = O, S) ist die Koordinationszahl im Gegensatz zu der Referenzverbindung auf fünf erhöht, wobei die E-Atome die axialen Positionen einer trigonalen Bipyramide besetzen. In **30** · Et_2O ist die fünffache Koordination des Li-Atoms Li2 dagegen unregelmäßig. Das Li-Atom befindet sich dabei in der tetradendaten Koordinationstasche des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden. Der Et_2O -Ligand befindet sich nicht in der SiN_2Li -Ebene, sondern schließt mit dieser einen Winkel von etwa 50° ein.

Bindungslängen und -winkel (Tabelle 25, S. 65):

Die Längen der Si-N-Bindungen in den beschriebenen Solvaten von **28–31** liegen in dem für Lithiumsilandiamide typischen Bereich von 169 – 174 pm ^[13a, 19–21, 40, 111–113, 115]. Diese Werte sind marginal kleiner als in den Silandiaminen (vgl. S. 47f.), was auf einen geringfügigen Doppelbindungsanteil der Si-N-Bindungen hindeutet (vgl. Schema 1, S. 1). Der N-Si-N-Winkel hängt maßgeblich vom Strukturtyp des Li-Derivats ab und kann i.A. Werte zwischen

Tabelle 25a. Ausgewählte Bindungslängen in den solvatisierten Lithiumsilandianiliden **28–31** und verwandten Verbindungen (angegeben in pm; E = intramolekulares Donoratom).

Verbindung	Si-N	Li-N	Li-E	Li-O _{solv.}
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }(thf) ₂] (28 · thf)	171,7(3)	197,2(4) – 207,5(5)	200,0(5) – 270,5(8)	189,2(9)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ }(Et ₂ O) ₂] (29 · Et ₂ O)	172,4(2) – 173,3(2)	196,6(5) – 208,8(5)	194,0(5) – 313,3(5)	192,4(5) – 194,5(5)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }(Et ₂ O) ₂] (30 · Et ₂ O)	172,3(2) – 172,4(2)	202,6(2) – 202,7(2)	254,9(4) – 319,5(4)	190,5(5)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(Et ₂ O)] (31 · ½ Et ₂ O)	173,1(2) – 174,1(2)	198,0(5) – 206,9(5)	244,5(4) – 312,2(5)	190,2(5)
[Li ₄ {Ph ₂ Si(N-CH ₂ CH ₂ -N ⁱ Pr) ₂ }] ^[40]	171,3(2) – 172,7(2)	196,5(4) – 202,1(4)	218,8(4) – 223,5(4)	

95 und 108° annehmen^[13a, 19–21, 40, 111–113, 115]. In den Verbindungen vom Heteroadamantan-Typ (**28** · thf, **29** · Et₂O, **31** · ½ Et₂O) liegt dieser Winkel bei 104,5±1,5°, was den in der strukturverwandten Spezies [Li₄{Me₂Si(N-8-chinoly)₂}(Et₂O)₂] gefundenen Werten von rund 104° entspricht^[113]. Im Mittel sind die N-Si-N-Winkel also kleiner als in den zugrunde liegenden Silandiaminen (vgl. S. 47f.), so auch in **31** · ½ Et₂O verglichen mit Me₂Si(NH-phn-SPh)₂ (**24**; Δ(N-Si-N) ≈ 4°). Dieser Effekt ergibt sich aus dem Einbau der SiN₂-Einheiten in SiN₃Li₂-Sechsringe des Li₄N₄Si₂-Heteroadamantan-Gerüsts. In **30** · Et₂O ist der N-Si-N-Winkel mit 98,6(1)° infolge der Konformationsänderung deutlich verkleinert, da die SiN₂-Einheiten hier nur in SiN₂Li-Vierringe eingebaut werden. Identische N-Si-N-Winkel wurden in anderen Verbindungen mit SiN₂Li-Vierringen gefunden, z.B. in solchen vom Heterokuban-Typ ([Li₄{Me₂Si(N-CH₂CH₂-NⁱPr)₂}]₂: N-Si-N = 98,6(1)°)^[40] und in [Li₂{Me₂Si(N^tBu)₂}(μ-thf)(thf)₂] (N-Si-N = 95,7(1)°)^[20].

Tabelle 25b. Ausgewählte Bindungswinkel in den solvatisierten Lithiumsilandianiliden **28–31** und verwandten Verbindungen (angegeben in Grad; E = O, S; N₂Si-SiN₂ ... Winkel zwischen den beiden SiN₂-Ebenen).

Verbindung	N-Si-N	N-Li-N	Li-N-Li	E-Li-E	N ₂ Si-SiN ₂ ^a
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }(thf) ₂] (28 · thf)	103,0(2)	121,0(5) – 134,1(5)	80,6(2)	122,4(4) – 169,2(5)	88,8(1)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ }(Et ₂ O) ₂] (29 · Et ₂ O)	103,9(1) – 104,4(1)	120,0(2) – 132,5(2)	80,1(2) – 86,1(2)	113,0(2) – 167,6(2)	88,9(1)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }(Et ₂ O) ₂] (30 · Et ₂ O)	98,6(1)	80,2(2) – 152,8(2)	98,1(2) – 101,6(2)	127,4(2) – 133,8(2)	0
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(Et ₂ O)] (31 · ½ Et ₂ O)	105,8(1) – 106,0(1)	120,6(2) – 131,0(3)	80,6(2) – 85,8(2)	133,0(2) – 178,2(2)	86,4(1)
[Li ₄ {Ph ₂ Si(N-CH ₂ CH ₂ -N ⁱ Pr) ₂ }] ^[40]	108,8(1) – 110,1(1)	119,7(2) – 121,7(2)	87,7(2) – 91,1(2)		90

Die Li-N-Abstände liegen in einem Bereich von 196 – 209 pm, wobei sich die Unterschiede aus den unterschiedlichen Koordinationszahlen der Metallatome ergeben. Dieses Intervall deckt sich mit dem in anderen Strukturen mit vierfach koordinierten N-Atomen gefundenen (z.B. $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\}_2]$: Li-N = 196(1) – 202(1) pm^[21]; $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{thf})_3]$ (Li-N = 203,6(5) – 205,3(5) pm^[20]). Der Erwartungsbereich der Li-N-Abstände in den beschriebenen Lithiumsilandiamiden ist somit identisch mit dem in einfachen Lithiumamiden (vgl. S. 21). Deutlich längere Li-N-Bindungen wurden dagegen in einigen Lithiumsilandiamiden mit fünffach koordinierten N-Atomen gefunden (z.B. $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCHMePh})_2\}_2]$: Li-N = 205,7(5) – 222,4(5) pm^[112]; $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$: Li-N = 188(1) – 227(1) pm^[115]). Beim Vergleich der Li-N-Bindungen an den Li-Atomen mit identischer Koordinationszahl (fünf) in **1–4** und **28–31** fällt auf, dass diese in **28–31** signifikant kürzer sind (vgl. Tabelle 3, S. 21). Die Li-O-Abstände zu den Solvens-Coliganden liegen mit 189 – 195 pm in demselben Bereich wie in anderen Lithiumsilandiamiden^[13a, 20, 113] und in den Lithiumaniliden **2–7**.

Die Li-N-Li-Winkel betragen in **28** · thf, **29** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O etwa 80 – 86° und sind somit größer als in den Aniliden **2–5** (Li-N-Li ≈ 75°, vgl. Tabelle 3, S. 21). In **30** · Et₂O sind diese Winkel dagegen mit 98,1(2) und 101,6(2)° stumpf und liegen näher am Tetraederwinkel. Dies könnte eine wesentliche Ursache für den Übergang von der Heteroadamantan- zur Doppeldecker-Struktur sein. In **28** · thf, **29** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O bilden die beiden N-Donoratome an den fünffach koordinierten Li-Atomen stets einen Koordinationswinkel um 120°, an den vierfach koordinierten Li-Atomen einen solchen von rund 130 – 135°. Diese Situation ähnelt der in $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-8-chonoly})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ^[113], wo aufgrund der terminalen Koordination der Chinolygruppen lediglich anstelle der trigonal-bipyramidalen Koordination zweier Li-Atome eine trigonal-planare Koordination vorliegt. In **30** · Et₂O sind infolge der Konformationsänderung die N-Li-N-Winkel an den vierfach koordinierten Li-Atomen auf bis zu 152,8(2)° aufgeweitet, die an den fünffach koordinierten Li-Atomen sind dagegen spitz.

Die koordinativen Abstände der intramolekularen Donorgruppen zu den fünffach koordinierten Li-Atomen sind stets sehr viel größer als jene zu den vierfach koordinierten, sodass die Koordination ersterer als [3+2] zu beschreiben ist. Dieser Fall wurde bereits in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**3** · Et₂O; vgl. Abb. 10b, S. 20) beobachtet. In **28** · thf und **29** · Et₂O liegen die Li-O-Abstände im Fall der vierfach koordinierten Li-Atome mit rund 200 pm in demselben Bereich wie die zu den Solvens-Coliganden und ähneln damit auch denen in $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**2** · Et₂O; Li-O = 203,4(3) pm). An den fünffach koordinierten Li-Atomen sind diese Bindungen um 270,5(8) pm (**28** · thf) bzw. 313,1(5) pm (**29** · Et₂O) verlängert, also besonders in letztem Fall sehr schwach. Ferner ist zu erwähnen, dass die

kurzen Li-OR-Bindungen in **28** · thf und **29** · Et₂O mit rund 200 pm deutlich kürzer sind als die entsprechenden Li-NR₂-Bindungen in [Li₄{Ph₂Si(N-CH₂CH₂-N^{*i*}Pr)₂]₂] von etwa 220 pm^[40], also als vergleichsweise stark anzusehen sind. In **30** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O sind die Li-S-Bindungen an den vierfach koordinierten Li-Atomen 244,5(4) – 270,7(5) pm lang und liegen damit in dem in anderen Thioether-Komplexe des Lithiums gefundenen Bereich von etwa 240 – 275 pm^[z.B. 71, 118–120]. Im Fall des π-koordinierten Li-Atoms in **31** · ½ Et₂O liegen die Li-S-Abstände mit 253,0(4) pm und 262,7(4) pm in demselben Bereich. Im Fall der fünffach koordinierten Li-Atome in **30** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O liegen die Li-S-Abstände zwischen 305,6(5) pm und 316,5(5) pm und sind damit noch länger als in [Li₂(NH-phn-SMe)₂(Et₂O)₂]₂ (**3** · Et₂O; Li-S = 291,9(4) – 301,4(3) pm). Ähnlich schwache Li-S-Wechselwirkungen wurden z.B. in [Li₃{(Me₃Si)₂CHP-phn-SMe}₃(thf)₄] gefunden (Li-S ≤ 311,3(6) pm, KZ(Li) = 3+2; IZOD et al. 2013^[120]).

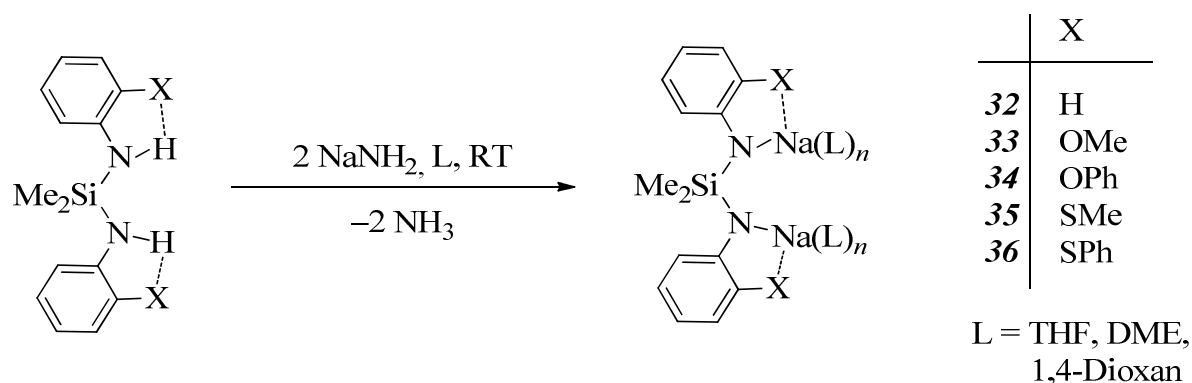
Die E-Li-E-Winkel an den vierfach koordinierten Li-Atomen unterscheiden sich in den vier beschriebenen Verbindungen deutlich. So sind die O-Li-O-Winkel in **29** · Et₂O mit 113,0(2)° und 114,4(2)° um 7° kleiner als der zugehörige N-Li-N-Winkel, in **28** · thf mit 122,4(4)° ungefähr genauso groß. Die entsprechenden S-Li-S-Winkel in **30** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O sind mit 127,4(2) – 133,0(4)° deutlich größer. An den fünffach koordinierten Li-Atomen liegt in **28** · thf, **29** · Et₂O und **30** · Et₂O eine Abwinkelung der beiden axialen E-Atome von 10 – 13° vor. In **31** · ½ Et₂O sind die beiden S-Donoren an den π-koordinierten Li-Atom (Li4) mit etwa 25° noch stärker abgewinkelt, während das Et₂O-koordinierte Li-Atom (Li3) nahezu linear von beiden S-Atomen koordiniert ist. Die Anordnung der intramolekularen Donorgruppen in den hier beschriebenen Heteroadamantan-Strukturen unterscheidet sich also von der in [Li₄{Me₂Si(N-8-chonoly)₂]₂(Et₂O)₂]^[113], wo diese Gruppen mit den Li-Atomen stets einen Winkel von etwa 120° einschließen. In der Doppeldecker-Struktur von **30** · Et₂O weicht die Koordinationssphäre der fünffach koordinierten Li-Atome sehr stark von der Form einer trigonalen Bipyramide ab, wobei die S-Li-S-Winkel mit rund 130° denen an den vierfach koordinierten Li-Atomen ähneln.

3.3 Synthese und Eigenschaften von Natriumsilandianiliden des Typs Na₂{Me₂Si(N-phn-X)₂} (**33–36**)

Während Lithiumsilandianilide in der Literatur umfassend beschrieben sind, wurden entsprechende Derivate der schwereren Alkalimetalle bisher kaum untersucht. Natriumsilandianilide zeichnen sich durch eine höhere Reaktivität als ihre Li-Analoga aus und können

so ebenfalls als reaktive Zwischenprodukte interessant sein. So wurde im Rahmen einer vorangegangenen eigenen Arbeit gezeigt, dass sich $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**32**) zur Synthese von Silandianilido-Komplexen des Aluminiums und des Titans eignet^[16a].

Die Silandianiline **20–24** reagieren mit zwei Äquivalenten Natriumamid in THF oder DME bei Raumtemperatur unter Ammoniak-Entwicklung (Schema 19). Aus THF konnte nur im Fall von $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**33**) ein kristallines Solvat isoliert werden.



Schema 19. Synthese der Natriumsilandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**32–36**).

Aufgrund einer sehr hohen Reaktivität und raschem THF-Verlust ist eine exakte Charakterisierung allerdings problematisch, sodass zu diesem Zweck auf die stabileren DME- oder 1,4-Dioxan-Solvate zurückgegriffen wurde. Aus DME konnten die Na-Derivate $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**33**) und $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**36**), aus 1,4-Dioxan die Na-Derivate $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}$ (**34**) und $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**35**) in solvatisierter Form mit moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden. Die zweifache Metallierung der Ausgangsverbindungen wurde u.a. durch acidimetrische Titration bestätigt (Tabelle 25). Zum Vergleich wurde das unsubstituierte Derivat $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**32**) · 3 dme^[16a] in die Untersuchungen einbezogen.

Tabelle 25. Ausbeuten und acidimetrische Titration der Na-Silandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**32–36**) · n L.

Verb.	X	L	n	Ausbeute	Basische Äquivalente
32	H ^[16a]	dme	3	62 %	2,15
33	OMe	dme	1	74 %	1,91
34	OPh	diox	2,5	40 %	2,08
35	SMe	diox	1	82 %	1,97
36	SPh	dme	1	56 %	2,24

Die Na-Derivate **32–36** reagieren bereitwillig mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, wobei ihre Reaktivität zwischen der ihrer Li-Analoga $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**; vgl. Kap. 3.1, S. 58ff.) und der der einfachen Natriumanilide $\text{Na}(\text{NH-phn-X})$ (**8–11**; vgl. Kap. 2.3, S. 24ff.) eizuordnen ist. Gelöst in DME ist $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**33**) weitgehend haltbar, während sich die anderen Derivate **34–36** allmählich zu den Aniliden **9–11** zersetzen. In THF läuft diese Zersetzung rascher ab. Neben dem jeweiligen Anilid **9–11**, welches meist auskristallisiert und so anhand seiner Zellmetrik identifiziert wurde, konnte kein definiertes Abbauprodukt zugeordnet werden.

NMR-Analysen:

Beim Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Natriumsilandianilide **33–36** mit denen der Li-analogen Verbindungen **28–31** lässt sich ein ähnlicher Trend wie bei den einfachen Aniliden (**1–4** und **8–11**; vgl. Tabelle 2, S. 17f.; Tabelle 7, S. 26) feststellen. So erfahren auch hier die meisten Signale eine Hochfeldverschiebung (Tabelle 26). Anders als bei den Li-Derivaten wird stets nur ein Satz von Signalen des Silandianilido-Liganden gefunden. Aufgrund des naturgemäß stärker ionischen Charakters der Na-Derivate wird

Tabelle 26a. ^1H -, ^{29}Si - und ^{23}Na -NMR-Verschiebungen der Natriumsilandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**32–36**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH_3	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si	Na
32	H	0,22					-24,3*	10,5
33	OMe	0,44	6,51	5,98	6,57	6,76	-21,0	14,0
34	OPh	0,21*	6,48	5,70	6,54	6,34	-18,0	6,3
35	SMe	0,20	6,62*	6,04*	6,42*	6,60*	-16,1	5,9
36	SPh	0,02	7,01	5,69	6,70	6,34	-16,6	5,5

* breit

Tabelle 26b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Natriumsilandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**32–36**) in THF-D_8 bei 300 K (E = O, S; Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH_3	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
32	H	2,1	162,8*					
33	OMe	2,7	153,1	151,1	107,7	109,0	123,5	121,0
34	OPh	2,4*	159,0	142,9	121,3	105,2	126,6	117,4
35	SMe	1,7*	159,6*	127,1*	125,5*	109,0*	121,9*	117,3*
36	SPh	1,8*	167,6	117,4	138,8	106,3	131,4	117,5*

* breit

angenommen, dass **32–36** in THF im zeitlichen Mittel in Form vollständig solvatisierter monomerer Spezies vorliegen. Im Fall von **35** sind alle Signale bei vergleichbarer Konzentration der Lösung stark verbreitert, sodass in diesem Fall die Ligandenaustauschprozesse relativ langsam sein müssen. Die Verbindung ähnelt diesbzgl. der unsubstituierten Spezies **32**. Das ^{29}Si -NMR-Signal von $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**33**) ist gegenüber der Li-analogen Verbindung $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**28**, vgl. Tabelle 24a, S. 60) um rund 4 ppm hochfeldverschoben. Für die unsubstituierten Derivate $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**32**) und $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**) wird selbiges Verhalten beobachtet, während es bei den S-funktionalisierten Spezies beim Übergang $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ zu einer Tieffeldverschiebung in etwa gleicher Größenordnung kommt. Eine verallgemeinerbare Abhängigkeit der ^{29}Si -NMR-Verschiebung von der M-N-Bindungspolarität lässt sich anhand der vorliegenden Daten also nicht feststellen.

Auch hinsichtlich der chemischen Verschiebung der ^{23}Na -Kerne ähnelt am ehesten das methoxysubstituierte **33** dem unsubstituierten **32**. Diese Verbindungen zeigen ein stark tieffeldverschobenes ^{23}Na -NMR-Signal, was auf eine stark kovalente Bindungssituation hindeutet. Diese Spezies könnten in Lösung entweder als dimere Moleküle wie im Festkörper (wie auch bei den Li-Derivaten vermutet, vgl. S. 59ff.) oder als Monomere mit chelatisierend gebundenen Na-Atomen vorliegen. Angesichts der genannten Verbreiterung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von **32** und **33** liegt möglicherweise ein dynamischer Austausch zwischen beiden Situationen vor. Demgegenüber wird für die anderen Na-Derivate **34–36** ein deutlich anderes Verhalten als bei deren Li-Analoga beobachtet, denn die ^{23}Na -NMR-Verschiebungen sind hier wesentlich kleiner. Die δ_{Na} -Werte liegen dabei im Bereich von solvatisierten Na^+ -Ionen in THF ($\delta_{\text{Na}} = 7,1 \text{ ppm}^{[121]}$), was die Existenz von Kontaktpaaren nahelegt. Dieser Befund entspricht angesichts des stärker ionischen Charakters der Na-Derivate gegenüber den Li-Derivaten der Erwartung.

3.4 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Natriumsilandianiliden des Typs $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\} \cdot n \text{ L}$ ($\text{L} = \text{dme, thf}$; Solvate von **33** und **36**)

Wie die einfachen Natriumanilide $\text{Na}(\text{N-phn-X})_2$ (**8–11**, vgl. Kap. 2.4, S. 27ff.) lassen sich die Natriumsilandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**33–36**) in einigen Fällen als DME-Solvate kristallisieren und strukturell charakterisieren. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist hier jedoch nicht einheitlich wie bei **8–11**, sondern variiert zwischen einem und zweieinhalb Äquivalenten DME pro Formeleinheit Silandianilid.

$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**33**) kristallisiert aus DME oder THF jeweils als zentrosym-

metrisches Dimer $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2\text{L}_4]$ (L = dme: $33 \cdot 2$ dme; Raumgruppe $C2/c$; Abb. 24a; L = thf: $33 \cdot 2$ thf; Raumgruppe $I4_1/a$; Abb. 24b). Beide Solvate zeichnen sich durch ein $\text{Na}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Heteroadamantan-Gerüst aus, gehören also demselben Strukturtyp an wie das Li-Derivat $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($28 \cdot \text{thf}$; vgl. Kap. 3.2, S. 61ff.).

So sind die vier Metallatome auch hier quadratisch-planar angeordnet und durch μ_4 - $\kappa^4\text{N:N':N':N'}$ -Koordination der beiden SiN_2 -Einheiten miteinander verknüpft. Wie in $28 \cdot \text{thf}$ sind alle vier Methoxygruppen μ -verbrückend koordiniert. Wie in dem Li-Derivat ist somit jedes Metallatom von zwei N-Atome und zwei Methoxygruppen koordiniert. Die beiden Silandianilido-Liganden sind in $33 \cdot 2$ dme nahezu ($\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 85,4(1)^\circ$), in $33 \cdot 2$ thf exakt orthogonal zueinander angeordnet ($\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 90^\circ$). Infolge des größeren Radius der Metallatome tragen anders als in $28 \cdot \text{thf}$ nicht nur zwei gegenüberliegende, sondern alle vier Metallatome einen Solvens-Coliganden.

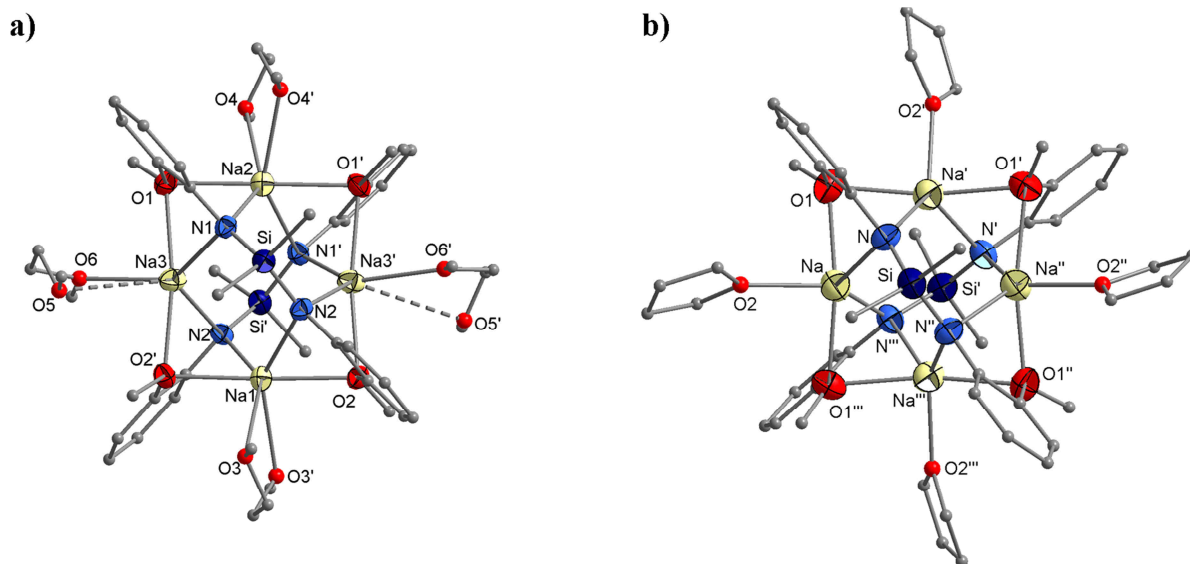


Abb. 24. Molekülstruktur von $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{dme})_4]$ ($33 \cdot 2$ dme; a) und $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{thf})_4]$ ($34 \cdot 2$ thf; b) im Kristall (C-Atome und Solvens-O-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

In $33 \cdot 2$ dme realisieren die Na-Atome durch je einen bidentat gebundenen DME-Liganden eine verzerrt-oktaedrische Koordination, wobei an zwei gegenüberliegenden, symmetrieäquivalenten Na-Atomen mit einer sehr langen Na-O-Bindung (Na-O = 341,3(3) pm) ein Grenzfall zur trigonal-bipyramidalen Koordination wie in $28 \cdot \text{thf}$ vorliegt. In $33 \cdot 2$ thf liegt das Si-Atom auf der speziellen Lage ($1/2; 1/4; z$), also auf einer zweizähligen Symmetrieachse. Die vier Na-Atome und die vier Anilidosubstituenten sind somit symmetrieäquivalent. So kommt allen vier Metallatomen anders als in $33 \cdot 2$ dme und $28 \cdot \text{thf}$ eine identische trigonal-

bipyramidale Koordinationssphäre mit den beiden Methoxy-O-Atomen in den axialen Positionen zu.

$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**36**) bildet kein strukturell analoges Dimer, sondern kristallisiert aus ammoniakalischer DME-Lösung als Monomer $[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme})_2(\text{NH}_3)]$ (**36** · 2 dme · NH_3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 25). Eines der Na-Atome (Na1) ist chelatisierend von der SiN_2 -Einheit des Silandianilido-Liganden koordiniert. Das andere Na-Atom (Na2) sitzt an einer exponierten Position und ist nur an ein N-Atom des Silandianilido-Liganden gebunden. Die SiN_2 -Einheit des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden realisiert also den Koordinationsmodus $\mu\text{-}\kappa^3\text{N,N':N}$. Eine solche unsymmetrische Koordination eines Silandiamido-Liganden ist für Alkalimetallderivate relativ selten und wurde bisher vor allen in Sn(II)- und Pb(II)-Verbindungen beobachtet, z.B. in $[\text{Sn}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ (VEITH et al. 1981 ^[122]).

Die Koordinationssphäre der Metallatome wird durch zwei DME-Liganden vervollständigt, wobei einer verbrückend über beide Na-Atome und einer chelatisierend an Na2 koordiniert. Na1 trägt ferner einen NH_3 -Liganden, die Na-S-Wechselwirkungen sind naturgemäß schwach ($\text{Na-S} = 299,3(1) - 317,4(2)$ pm). Na1 kommt somit eine unregelmäßige $[4+2]$ -Koordination zu, Na2 eine unregelmäßige $[5+1]$ -Koordination.

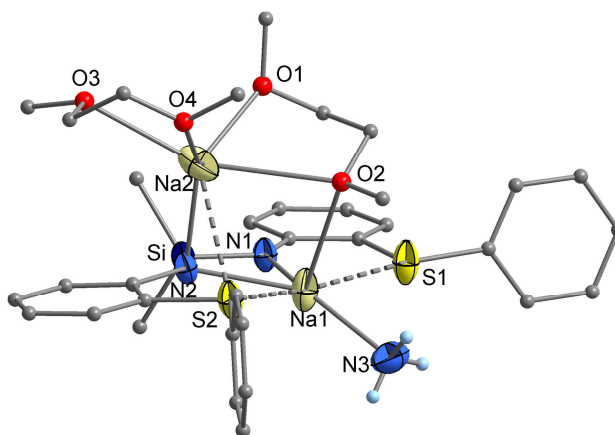


Abb. 25. Molekülstruktur von $[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme})_2(\text{NH}_3)]$ (**36** · 2 dme · NH_3) im Kristall (C- und O-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

Die Identität des NH_3 -Liganden wurde IR-spektroskopisch bestätigt, indem direkt Kristalle aus der Mutterlauge ohne vorherige Trocknung analysiert wurden ($\nu_{\text{NH}} = 3210 \text{ cm}^{-1}$). Ferner konnten Kristalle der Verbindung nur aus ammoniakalischer DME-Lösung, nicht aber aus reinem DME erhalten werden. Na-Komplexe mit NH_3 -Liganden sind bereits bekannt, z.B. das Hydrazid $[\text{Na}_2\{\text{PhN-N}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}\}_2(\text{NH}_3)_2]$ (SCHMIDT et al. 1996 ^[123]).

Bindungslängen und -winkel (Tabelle 27):

Die Si-N-Bindungslängen in **33** · 2 dme, **33** · 2 thf und in **36** · 2 dme · NH₃ sind mit 171±0,5 pm identisch mit denen in [Na(dme)₃][Na₃{Me₂Si(NPh)₂}₂(dme)₃] (**32** · 3 dme) ^[16a] und liegen damit in dem für Silandiamine und Lithiumsilandiamide erwarteten Bereich (vgl. Tabelle 17, S. 48, Tabelle 25a, S. 65). Die N-Si-N-Winkel sind mit 104 – 108° infolge des größeren Metallatomradius im Mittel wenig größer als in den Li-Derivaten **28–31** (Tabelle 27b, S. 73; vgl. Tabelle 25b, S. 65). In **32** · 3 dme ^[16a] und **36** · 2 dme · NH₃ ist dieser Winkel kleiner als in **33** · 2 dme und **33** · 2 thf, was sich aus der Größe des jeweils von der SiN₂-Einheit aufgespannten Rings ergibt (SiN₂Na-Vierring vs. SiN₃Na₂-Sechsring).

Tabelle 27a. Ausgewählte Bindungslängen in den solvatisierten Natriumsilandianiliden **32–36** und verwandten Verbindungen (angegeben in pm; M = Li, Na; E = O, S).

Verbindung	Si-N	M-N	M-E	M-O _{solv.}
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₂ (dme) ₄] (33 · 2 dme)	171,5(2) – 171,7(2)	242,8(2) – 248,8(2)	239,3(2) – 243,4(2)	246,9(3) – 341,3(3)
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₂ (thf) ₄] (33 · 2 thf)	171,4(2)	238,2(3) – 242,7(2)	238,9(2) – 240,7(2)	232,4(3)
[Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(dme) ₂ (NH ₃)] (36 · 2 dme · NH ₃)	171,2(2) – 171,8(2)	239,7(2) – 244,6(2)	299,3(1) – 317,4(2)	230,7(3) – 292,3(3)
[Na(dme) ₃][Na ₃ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }(dme) ₃] (32 · 3 dme) ^[16a]	171,0(2) – 171,1(2)	240,6(2) – 252,0(2)		232,1(3) – 256,0(2)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }(thf) ₂] (28 · thf)	171,7(3)	197,2(4) – 207,5(5)	200,0(5) – 270,5(8)	189,2(9)

Das Intervall der Na-N-Abstände in **33** · 2 dme, **33** · 2 thf und in **36** · 2 dme · NH₃ deckt sich mit 240 – 252 pm mit dem in der unsubstituierten Verbindung **32** · 3 dme ^[16a] und dem in den einfachen Natriumaniliden Na(NH-phn-X) (**8–12**) gefundenen (vgl. Tabelle 8, S. 31). Während diese Bindungslängen in **36** · 2 dme · NH₃ im Mittel identisch mit denen in dem korrespondierenden Anilid [Na₂(NH-phn-SPh)₂(dme)₂] (**11** · dme) sind, sind selbige in den Solvaten von **33** um bis zu 8 pm länger als in [Na₄(NH-phn-OMe)₄(dme)₄] (**8** · dme). Dieser Effekt ist nur mit dem sterischen Anspruch der beiden Silandianilido-Liganden in **33** · dme zu erklären, die kompakter angeordnet sind als die vier Anilido-Liganden in **8** · dme. Die Na-N-Abstände in **33** · 2 dme und **33** · 2 thf erstrecken sich über einen deutlich kleineren Bereich als die entsprechenden Li-N-Bindungen in **28** · thf, d.h. die Na-Derivate sind regelmäßiger aufgebaut (**33** · 2 dme: Δ(Na-N) = 6,0(2) pm; **33** · 2 thf: Δ(Na-N) = 4,5(2) pm; **28** · thf: Δ(Li-N) = 10,3(2) pm). Dieser Effekt könnte möglicherweise durch den größeren Metallatomradius herrühren, wodurch die sterischen Spannungen zwischen den Liganden geringer sind. Die N-

M-N-Winkel in beiden Solvaten von **33** sind aufgrund der höheren Koordinationszahlen der Metallatome mit 109,3(1) – 117,0(1)° deutlich kleiner als in dem Li-Derivat **28** · thf (N-Li-N = 121,0(5) – 134,1(5)°). Aus demselben Grund ist der N-M-N-Winkel an dem chelatisierend koordinierten Na-Atom in **36** · 2 dme · NH₃ (Na1) mit 67,6(1)° kleiner als an den entsprechend gebundenen Li-Atome in [Li₄{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}]₂(Et₂O)₂] (**30** · Et₂O; N-Li-N = 80,2(2)°). Die Na-N-Na-Winkel liegen in beiden Solvaten von **33** mit 81 – 85° in demselben Bereich wie in den strukturverwandten Li-Derivaten **28** · thf, **29** · Et₂O und **31** · ½ Et₂O (vgl. Tabelle 25b, S. 65).

Die Abstände der Methoxygruppen zu den Na-Atomen sind in **33** · 2 thf 238,9(2) – 240,7(2) marginal kleiner als in **33** · 2 dme thf (Na-O = 239,3(2) – 243,4(2) pm) und deutlich kleiner als in **8** · dme (Na-O = 248,4(3) – 289,9(3) pm). Damit erstrecken sich auch diese Na-O-Abstände über einen deutlich kleineren Bereich als die entsprechenden Li-O-Abstände in **28** · thf. Die Na-S-Abstände in **36** · 2 dme · NH₃ streuen über ein breiteres Intervall als in **11** · dme, welches sich mit dem typischen Erwartungsbereich von 303 – 320 pm^[81–83] deckt. In allen drei Na-Derivaten sind die Na-Atome annähernd linear von den intramolekularen Donorgruppen koordiniert (Abwinkelung von < 15°). In den Li-Derivaten trifft dies nur auf einen Teil der Li-Atome zu, wohingegen die übrigen (niedriger koordinierten Li-Atome) stärker gewinkelt koordiniert sind (vgl. Tabelle 25b, S. 65).

Tabelle 27b. Ausgewählte Bindungswinkel in den solvatisierten Natriumsilandianiliden **32–36** und verwandten Verbindungen (angegeben in Grad; M = Li, Na; E = O, S).

Verbindung	N-Si-N	N-M-N	M-N-M	E-M-E	N ₂ Si-SiN ₂ ^a
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₂ (dme) ₄ (33 · 2 dme)	108,0(1)	109,3(1) – 117,0(1)	84,0(1) – 84,6(1)	171,4(1) – 179,6(1)	85,4(1)
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₂ (thf) ₄ (33 · 2 thf)	106,5(2)	116,5(1)	81,0(1)	164,4(1)	90
[Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }] ₂ (dme) ₂ (NH ₃) (36 · 2 dme · NH ₃)	103,5(1)	67,6(1)	93,4(1)	165,4(1)	
[Na(dme) ₃][Na ₃ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }] ₂ (dme) ₃ (32 · 3 dme) ^[16a]	104,1(1)	66,4(1) – 119,7(1)	80,1(1) – 95,5(1)		67,4(1)
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₂ (thf) ₂ (28 · thf)	103,0(2)	121,0(5) – 134,1(5)	80,6(2)	121,9(5) – 169,2(5)	88,8(1)

^a Winkel zwischen den beiden SiN₂-Ebenen

Die Na-O-Abstände zu den chelatisierend gebundenen DME-Liganden erstrecken sich mit 246,9(3) – 261,2(3) pm (**33** · 2 dme) bzw. 230,7(3) – 267,7(2) pm (**36** · 2 dme · NH₃) über einen deutlich breiteren Bereich als in den Aniliden **8–12** (Na-O(dme) = 237,0(3) – 246,2(3)

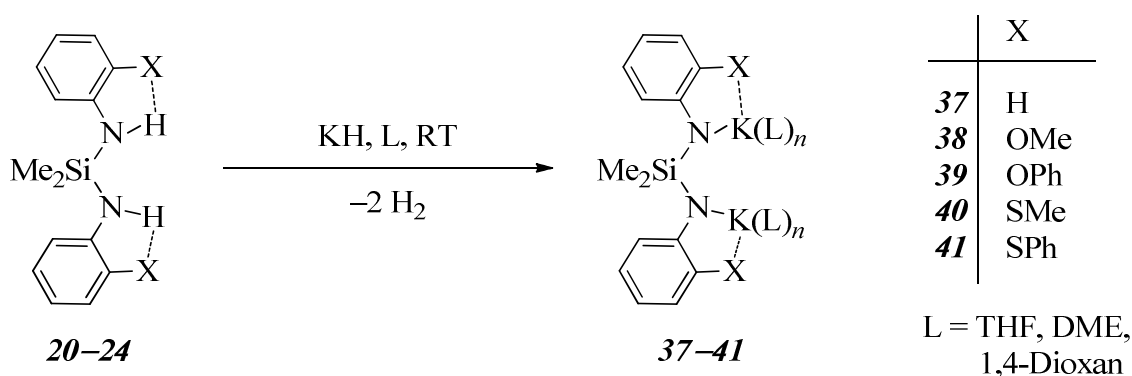
pm). Dass der Mindestabstand in $\mathbf{33} \cdot 2 \text{ dme}$ deutlich größer als in $\mathbf{36} \cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$ ist, ergibt sich wahrscheinlich aus der stärkeren Koordination der Methoxy- gegenüber der Phenylthio- gruppen. In $\mathbf{36} \cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$ ist eine dieser Bindungen aufgrund der μ -verbrückenden Koordination eines DME-Liganden auf 292,3(3) pm verlängert, in $\mathbf{33} \cdot 2 \text{ dme}$ aufgrund der hohen Koordinationszahl der Na-Atome auf 341,3(3) pm. Die Na-O(thf)-Distanz in $\mathbf{33} \cdot 2 \text{ thf}$ ist mit 232,4(3) pm um 15 pm kleiner als die kürzeste Na-O(dme)-Distanz in $\mathbf{33} \cdot 2 \text{ dme}$ und ähnelt damit der in $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{thf})_4]$ ($\mathbf{9} \cdot 2 \text{ thf}$; Na-O(thf) = 230,8(3) – 234,5(2) pm) und in anderen THF-solvatisierten Natriumamiden ^[79]. Der Na-N-Abstand zum NH_3 -Liganden in $\mathbf{36} \cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$ entspricht mit 240,9(3) pm denen zu den Silandianilido-N-Atomen und ist signifikant größer als der Na- NH_3 -Abstand in $[\text{Na}_2\{\text{PhN-N}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}\}_2(\text{NH}_3)_2]$ (235,4(2) pm ^[123]), was mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Na-Atoms durch die S-Donorgruppen zu begründen ist (4+2 vs. 4).

3.5 Synthese und Eigenschaften von Kaliumsilandianiliden des Typs $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\mathbf{37-41}$)

Die Vorversuche zu funktionalisierten Alkalimetallaniliden haben gezeigt, dass sich die K-Derivate stärker von den Na-Derivaten unterscheiden als letztere von den Li-Derivaten und eine größere strukturchemische Vielfalt aufweisen (vgl. Kap. 2.1–2.6, S. 14ff.). Im Fall der Silandianilide wurden bereits für das Na-Derivat $[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme})_2(\text{NH}_3)]$ ($\mathbf{36} \cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$) eine abweichende Struktur gefunden (vgl. S. 72ff.). Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend hin zu einer größeren strukturellen Komplexität bei den Kaliumsilandianiliden fortsetzt. Außerdem könnten diese Derivate aufgrund der hohen Affinität des Kaliums zu aromatischen π -Donorgruppen eine vergleichbare oder sogar höhere Stabilität hinsichtlich protolytischer und redoxchemischer Zersetzung als die Na-Derivate aufweisen.

Da die Klasse der Kaliumsilandiamide $\text{K}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2\}$ bisher unbekannt ist, wurde das unsubstituierte Silandianilin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ ($\mathbf{20}$) in die Untersuchungen einbezogen. Dieses und die funktionalisierten Spezies $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ ($\mathbf{21-24}$) reagieren mit zwei Äquivalenten Kaliumhydrid bei Raumtemperatur unter lebhafter Gasentwicklung und vollständiger Auflösung des Feststoffes. Bei Durchführung der Reaktion in THF oder DME konnte in keinem Fall das angestrebte K-Derivat $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\mathbf{37-41}$), sondern immer nur ein undefiniertes Stoffgemisch isoliert werden. Die ²⁹Si-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen jedoch im Wesentlichen jeweils nur ein Signal um –20 ppm, das NH-

Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fehlt. So ist davon auszugehen, dass die Reaktion selektiv zu den gewünschten K-Derivaten **37–41** verläuft (Schema 20). Als wesentlich günstiger hat sich die Reaktionsführung in 1,4-Dioxan erwiesen, da alle K-Derivate **37–41** mit diesem Lösungsmittel vergleichsweise schwer lösliche Solvate bilden und so in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden konnten (Tabelle 28).



Schema 20. Synthese der Kaliumsilandianilide **37–41**.

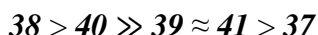
Tabelle 28. Ausbeuten und acidimetrische Titration der Kaliumsilandianilide $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**34–38**) · *n* diox.

Verb.	X	<i>n</i>	Ausbeute	Basische Äquivalente
37	H	1	70 %	1,95
38	OMe	0,5	78 %	1,83
39	OPh	5	22 %	2,12
40	SMe	2	71 %	1,89
41	SPh	4	32 %	2,07

Im Gegensatz zu den zugrunde liegenden Silandianilinen sind die phenylsubstituierten Derivate $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}$ (**39**) und $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**41**) deutlich leichter löslich als die methylsubstituierten $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**38**) und $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**40**), das unsubstituierte $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) liegt dazwischen.

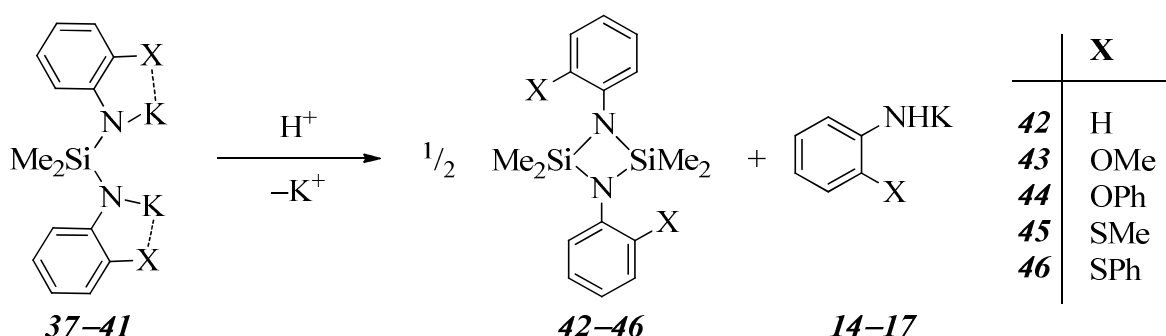
Bei den isolierten Dioxan-Solvaten fällt auf, dass die phenylsubstituierten Derivate **39** und **41** einen deutlich höheren Solvensgehalt als die übrigen Verbindungen **37**, **38** und **40** aufweisen. Erstere beide Verbindungen sind intensiv gelb, wohingegen die übrigen Solvate farblos sind. Dass die Farbigkeit der K-Derivate vom Solvensgehalt abhängt, ist besonders im Fall von **40** zu erkennen. So wurden aus der Mutterlauge des farblosen amorphen Pulvers von **40** · 2 diox wenige gelbe Kristalle der Zusammensetzung **40** · 3,5 diox erhalten.

Die K-Derivate unterscheiden sich nicht nur stark in Löslichkeit und Solvatbildung, sondern auch in ihrer Reaktivität. Dabei wurde folgende Reihe gefunden:



$38 \cdot 0,5$ diox ist im trockenen festen Zustand pyrophor, $40 \cdot 2$ diox färbt sich bei Sauerstoffkontakt abrupt schwarz. $39 \cdot 5$ diox und $41 \cdot 4,5$ diox laufen dagegen erst innerhalb einiger Sekunden dunkel an, $37 \cdot$ diox besonders langsam. Letztere drei Verbindungen ähneln damit in ihrer Reaktivität den DME-Solvaten der Na-Derivate **32–36** (vgl. Kap. 3.3, S. 67ff.) Die Reaktivitätsunterschiede lassen sich evtl. auf stabilisierende π -koordinative Wechselwirkungen in den Solvaten von **37**, **39** und **41** zurückführen, während selbige in den Solvaten von **38** und **40** offenbar fehlen bzw. schwächer sind (vgl. Kap. 3.6, S. 79ff.).

In Lösung weisen alle K-Derivate **37–41** eine geringere Haltbarkeit als die Na-Analoga auf. Im Fall der S-funktionalisierten Spezies **40** und **41** riechen die gealterten Lösungen dabei stark mercaptanartig, was auf eine Zersetzung unter Spaltung von C-S-Bindungen hindeutet. Auch scheinen sich die phenylsubstituierten Derivate **39** und **41** bereitwilliger zu zersetzen als die methylsubstituierten **38** und **40**. Im Fall von **41** kristallisieren beim Umkristallisationsversuch aus DME stets größere Mengen des Anilids $K(NH\text{-}phn\text{-}SPh)$ (**17**) \cdot dme (vgl. Kap. 2.5–2.6, S. 33ff.) aus, im Fall von **38** das Kondensationsprodukt $(Me_2Si)_2(N\text{-}phn\text{-}OPh)_2$ (**44**). Einen bevorzugten Zersetzungsweg der Kaliumsilandianilide scheint also die Kondensation zum Cyclodisilazan darzustellen, wobei formal ein Äquivalent des korrespondierenden Kaliumanilids frei wird. Das dafür benötigte Proton könnte möglicherweise aus dem etherischen Lösungsmittel stammen (Schema 21, vgl. alkalische Etherspaltung ^[124]).



Schema 21. Zersetzung der Kaliumsilandianilide $K_2\{Me_2Si(N\text{-}phn\text{-}X)_2\}$ (**37–41**) zu Cyclodisilazanen $(Me_2Si)_2(N\text{-}phn\text{-}X)_2$ (**42–46**).

Ein solches Cyclodisilazan $(Me_2Si)_2(N\text{-}phn\text{-}X)_2$ (**42–46**) konnte in einer gealterten Lösung jedes Kaliumsilandianilids **37–41** in THF, DME oder 1,4-Dioxan mittels ²⁹Si-NMR-

Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Zuordnung des Signals gelang dabei jeweils durch Vergleich mit dem Spektrum der gezielt dargestellten Verbindung (vgl. Kap. 3.7, S. 85ff.).

NMR-Analysen:

Bzgl. der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kaliumsilandianilide **37–41** gilt im Wesentlichen das zu den Na-Derivaten $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**32–36**) Gesagte (s. S. 69f.). So setzt sich auch hier der Trend der Hochfeldverschiebung der Signale mit steigender Ordnungszahl des Metalls fort, wobei der Effekt im Fall der ^1H -NMR-Signale stärker ist als im Fall der ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 29; vgl. Tabelle 26, S. 69). Ein Charakteristikum der funktionalisierten K-Derivate **38–41** ist eine starke Signalverbreiterung. Diese ist vermutlich auf Aggregations-/Dissoziationsprozesse zurückzuführen, welche evtl. durch Koordination der zusätzlichen Donorgruppen oder durch π -koordinative Wechselwirkungen verlangsamt sind. Die Silandianilide verhalten sich somit deutlich anders als die einfachen Kaliumanilide $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (**14–17**), welche sehr scharfe Signale zeigen (vgl. Tabelle 11, S. 35). Auch das unsubstituierte Silandianilid **37** zeigt ausschließlich scharfe Signale.

Tabelle 29a. ^1H - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Kaliumsilandianilide $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**37–41**) in THF-D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH ₃	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si
37	H	0,18					-28,9
38	OMe	0,13	6,47	5,83*	6,42	6,49*	-21,2
39	OPh	0,08*	6,10*	5,80*	6,53*	7,00*	-17,5
40	SMe	0,15	6,49*	5,92*	6,54*	6,26*	-27,8*
41	SPh	0,18*	7,18*	5,73*	6,58*	6,35*	-17,8

Tabelle 29b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kaliumsilandianilide $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**37–41**) in THF-D_8 bei 300 K (E = O, S; Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH ₃	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
37	H	2,4	161,6*					
38	OMe	2,6*		147,9	110,4		123,1	120,2*
39	OPh	0,9	158,5*	148,7*	112,2*	108,6*	126,0*	117,4*
40	SMe	1,5	159,6 *	127,4 *	125,6	107,4 *	121,4 *	116,2
41	SPh	1,5*	160,4*		133,1*	107,2*	127,6*	118,3*

Die ^{29}Si -NMR-Signale der K-Derivate **37–41** unterscheiden sich noch stärker voneinander als die der Li-Derivate **27–31** (vgl. Tabelle 24a, S. 60) und der Na-Derivate **32–36** (vgl. Tabelle 26a, S. 69). So liegt das Signal im Fall von **38**, **39** und **41** in dem für die Li- und Na-Analoga gefundenen Bereich und ist im Fall von **37** und **40** stark hochfeldverschoben (Tabelle 29a, S. 78). Im Fall des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$ -Liganden kommt es also in der Reihe $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ zu einer zunehmenden Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals. Dass die funktionalisierten K-Derivate **38–41** diesem Trend nicht folgen, zeigt jedoch, dass eine Vorhersage des δ_{Si} -Wertes anhand der M-N-Bindungspolarität nicht möglich ist.

3.6 Röntgeneinkristallstrukturanalysen von solvatisierten Kaliumsilandianiliden des Typs $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\} \cdot n \text{ diox}$ (Solvate von **37** und **40**)

Obwohl mit Ausnahme von $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**38**) alle Kaliumsilandianilide **37–41** aus 1,4-Dioxan in Form großer Einkristalle isoliert werden konnten, gelang mit diesen Kristallen nur im Fall von $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) und $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**40**) eine Strukturbestimmung. So streuen die Dioxan-Solvate die Röntgenstrahlung nur sehr schwach, was vermutlich auf einen hohen Gehalt an fehlgeordnetem Solvens zurückzuführen ist.

Entsprechend der Erwartung weisen die hier untersuchten Solvate der K-Derivate **37** und **40** eine große strukturelle Komplexität auf und unterscheiden sich deutlich von den verwandten Na-Derivaten $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**32**) $\cdot 3 \text{ dme}$ ^[16a] und $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**36**) $\cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$ (Kap. 3.4, S. 70ff.) sowie von den Solvaten der Li-Derivate $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) (Kap. 3.2, S. 61ff.).

Während die Struktur von **37** $\cdot 2 \text{ diox}$ von starken π -koordinativen Wechselwirkungen geprägt ist, sind die K-Atome in **40** $\cdot 3,5 \text{ diox}$ ausschließlich durch Solvens-Coliganden koordinativ abgesättigt. Diese beiden gegensätzlichen Aufbauprinzipien wurden bereits in den einfachen Kaliumaniliden $\text{K}(\text{N-phn-SMe})$ (**16**) und $\text{K}(\text{N-phn-SPh})$ (**17**) $\cdot \text{dme}$ beobachtet (s. Kap. 2.6, S. 36ff.).

$[[\text{K}_6\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3(\text{diox})_{5,5}]_{\infty}] \cdot \text{diox}$ (**37** $\cdot 2^{1/6} \text{ diox}$):

Die asymmetrische Einheit von **37** $\cdot 2^{1/6} \text{ diox}$ (Raumgruppe $C2/c$; Abb. 26, S. 80) enthält drei Formeleinheiten $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) sowie fünf ganze und drei halbe Moleküle 1,4-Dioxan. Eines der sechs K-Atome (K1) nimmt eine zentrale Position ein und ist chelatisierend von einer Me_2SiN_2 -Einheit eines Silandianilido-Liganden („L1“) koordiniert. Durch je ein N-

Atom der zwei anderen Silandianilido-Liganden (N3 von „L2“, N6 von „L3“) realisiert dieses K-Atom eine tetraedrische Koordination.

K2 ist ebenfalls chelatisierend von L2 koordiniert, ist darüber hinaus nur an ein weiteres N-Atom von L1 (N2) gebunden. Hierbei ist die η^1 -N-Koordination durch Einbeziehung des aromatischen π -Systems zu einer η^3 -Azaallyl-Koordination erweitert, welche schon bei $K(\text{NH-phn-SMe})$ (**16**) und $K(\text{NH-phn-SPh}) \cdot \text{dme}$ (s. S. 39f.) beobachtet wurde. Durch je ein O-Atom zweier Dioxan-Coliganden ist dieses K-Atom insgesamt fünffach koordiniert.

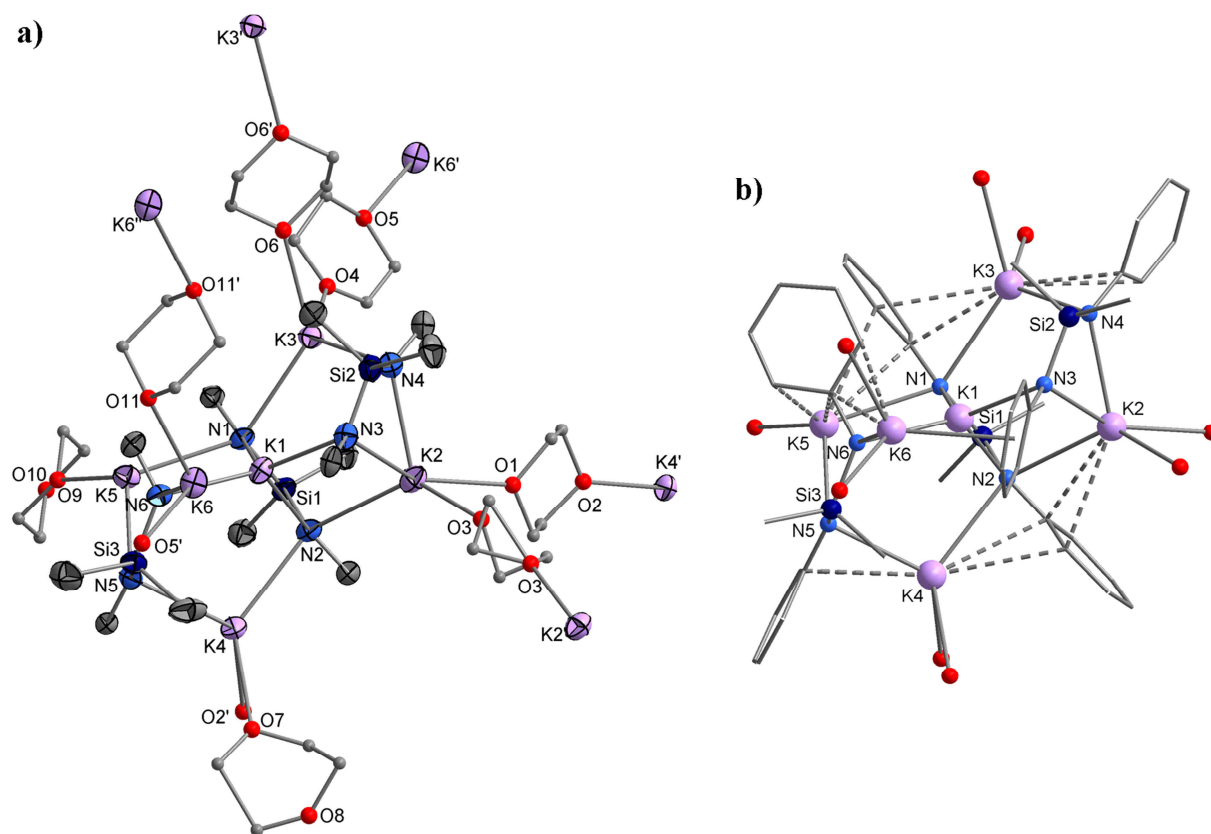


Abb. 26. Molekülstruktur von $[\{K_6\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3(\text{diox})_{5,5}\}_\infty]$ (**37** · 2 diox) im Kristall: asymmetrische Einheit und angrenzende K-Atome (a; Phenylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur durch *ipso*-C-Atome angedeutet, Dioxan-Liganden isotrop dargestellt), Darstellung der π -koordinativen Wechselwirkungen (Dioxan-Moleküle nur durch O-Atome angedeutet, C-Atome ausgeblendet).

K3 ist von je einer Anilidogruppe von L1 und L2 η^3 -azaallyl-koordiniert. Durch je ein O-Atom zweier Dioxan-Einheiten erreicht dieses K-Atom eine pseudo-tetraedrische Koordination. K4 besitzt eine identische Koordinationssphäre (gebunden an L1 und L3). K5 ist ebenfalls an je ein N-Atom von L1 und L3 gebunden, darüber hinaus aber nur an ein Dioxan-O-Atom. Außerdem unterscheidet sich bei diesem K-Atom das Muster der π -Koordination von dem an K2, K3 und K4. So ist im Fall von L3 nicht eine Anilidogruppe η^3 -koordinativ

gebunden, sondern dieser Bindungstyp ist formal auf zwei unterschiedliche Anilidogruppen aufgeteilt (η^1 -N-Koordination von N5 und η^2 -Koordination der Phenylgruppe an N6). Noch deutlicher unterscheidet sich die Koordinationssphäre von K6 von der der übrigen K-Atome. Dieses ist nicht an zwei, sondern an nur eine Anilidogruppe von L3 η^3 -azaallyl-koordinativ gebunden. Zusätzlich sind an dieses K-Atom zwei Dioxan-O-Atome koordiniert. Die vierte Koordinationsstelle zur Vervollständigung einer tetraedrischen Koordinationssphäre wird durch eine η^6 -Koordination eines Phenylrings von L2 besetzt.

L1 realisiert somit den Koordinationsmodus $\mu_5\text{-}\kappa^6\text{N,N':N:N:N:N}$, womit beiden N-Atomen die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl fünf zukommt. Dabei liegt wie in K(N-phn-SMe) (**16**; vgl. S. 36ff.) eine trigonal-bipyramidale Anordnung der drei K-Atome, des H-Atoms und des Arylsubstituenten vor. Die axialen Positionen werden von K-Atomen besetzt (an N1: K3 und K5; an N2: K2 und K4). Im Zusammenhang mit der Struktur von **16** wurde bereits erörtert, dass dieser Bindungssituation eine sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms und eine Bindungsordnung von 0,5 zu den axialen K-Atomen zugrunde zu legen sind. Bei vier der sechs K-N-Bindungen an L1 ist die η^1 -N-Koordination zu einer η^3 -Azaallyl-Koordination erweitert. Dies führt dazu, dass die beiden axialen K-Atome um etwa 45° abgewinkelt sind.

L2 ist der Koordinationsmodus $\mu_3\text{-}\kappa^4\text{N,N':N:N'}$ zuzuschreiben, L3 der Modus $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N:N':N'}$. Diese beiden Liganden weisen also ausschließlich vierfach koordinierte N-Atome auf. In L2 ist eine der K-N-Bindungen zu einer η^3 -Azaallyl-Koordination erweitert, die daran nicht beteiligte Phenylgruppe ist an ein weiteres K-Atom (K6) η^6 -koordiniert. Im Fall von L3 sind beide Anilidogruppen η^3 -azaallyl-koordiniert und eine zusätzliche η^2 -Ph-koordinative Wechselwirkung liegt vor.

Die trimeren Bausteine in $37 \cdot 2 \frac{1}{6}$ diox sind durch $\mu\text{-}\kappa\text{O:O'}$ -koordinierte 1,4-Dioxan-Liganden verbunden. Von den insgesamt sechseinhalb Äquivalenten 1,4-Dioxan der asymmetrischen Einheit realisieren dreieinhalb diesen Koordinationsmodus, während zwei weitere Dioxan-Moleküle nur monodentat koordinieren (freie O-Atome: O8, O10) und eines gar nicht. Aus diesem Bindungsmuster resultiert ein kompliziertes dreidimensionales Netzwerk.

$[[K_6\{Me_2Si(N\text{-phn-SMe})_2\}_3(diox)_{10}\}_\infty] \cdot 0,5 \text{ diox} (\mathbf{40} \cdot 3,5 \text{ diox})$:

Die asymmetrische Einheit des Dioxan-Solvats von **40** enthält drei Formeleinheiten des Kaliumsilandianilids sowie sieben ganze und sieben halbe Moleküle 1,4-Dioxan (Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 27, S. 82). Jeder der drei $\{Me_2Si(N\text{-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden koordiniert tetradentat an zwei K-Atome, sodass ein zweifach S-überkapptes bicyclisches K_2N_2Si -Strukturelement resultiert. Die K-S-Wechselwirkungen sind dabei erwartungsgemäß schwach

Ergebnisteil II

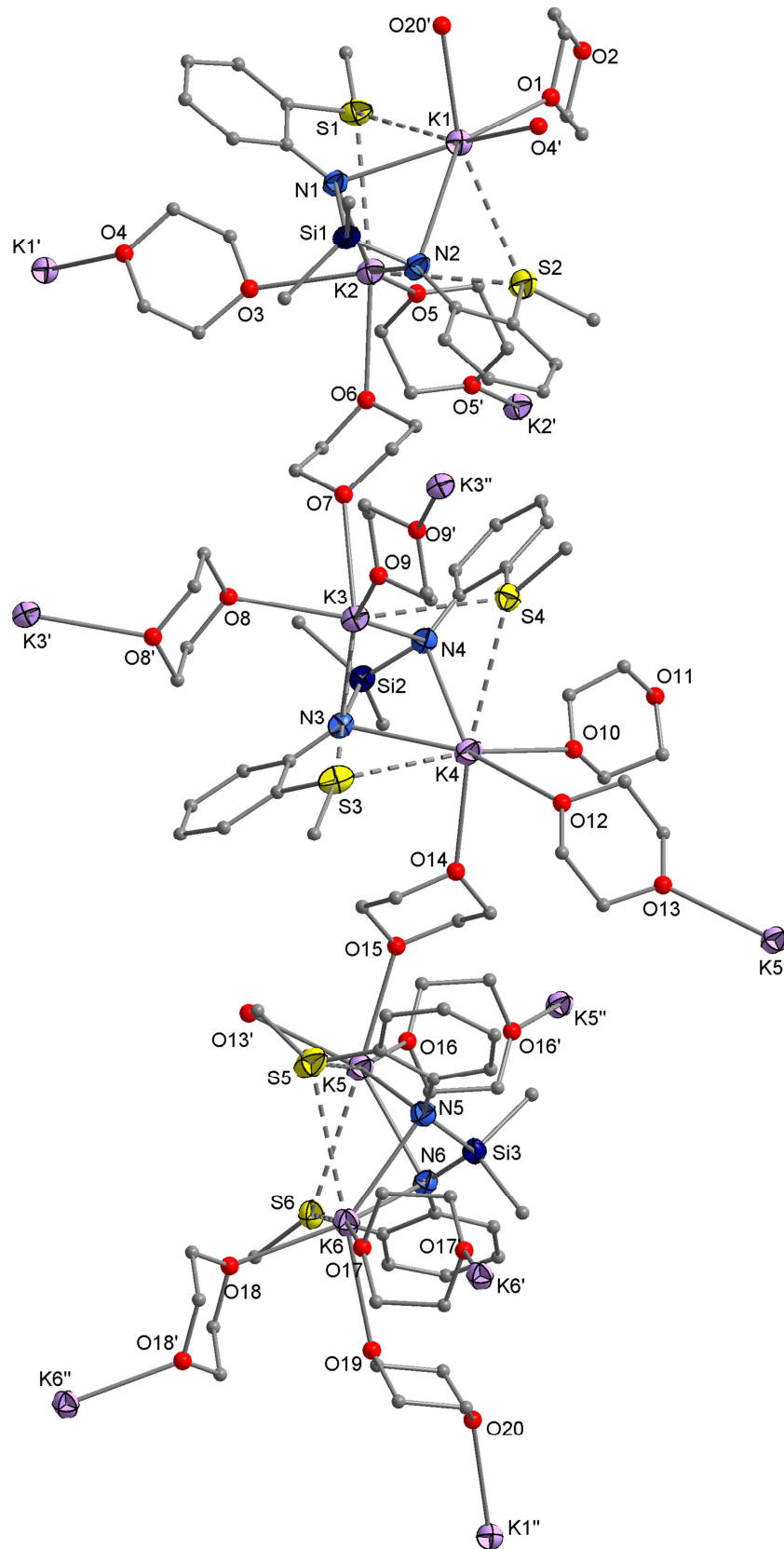


Abb. 27. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\{K_6\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_3(diox)_{10}\}_\infty] (40 \cdot 3 \frac{1}{3} diox)$ im Kristall (Dioxan-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

(K-S \geq 334,1(2) pm). Des Weiteren koordinieren an jedes K-Atom drei Dioxan-Moleküle, sodass den K-Atomen eine unregelmäßige [5+2]-Koordination zukommt. Anders als in K(NH-phn-SMe) (**16**), K(NH-phn-SPh) (**17**) \cdot dme und **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox ist das aromatische π -System der Liganden nicht an der Metallkoordination beteiligt.

Von den insgesamt zehneinhalb Formeleinheiten Dioxan in der asymmetrischen Einheit sind acht μ - κ O:O'-verbrückend gebunden, wohingegen zwei nur monodentat (O2, O11 frei) und eine halbe gar nicht koordiniert. Durch einen Dioxan-Liganden pro Formeleinheit **40** wird so eine polymere Kette aufgebaut, die übrigen beiden Dioxan-Liganden bewirken eine Vernetzung der Ketten in allen Raumrichtungen. Insgesamt ist **40** \cdot 3,5 diox also trotz ähnlicher Größe der asymmetrischen Einheit wie in den Solvaten von **37** regelmäßiger aufgebaut.

Bindungslängen und -winkel (Tabelle 30, S. 84):

Die Si-N-Abstände in **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox und in **40** \cdot 3,5 diox (Tabelle 30a) entsprechen denen in den bisher beschriebenen Li-Derivaten (vgl. S. 25a, S. 66) und in den Na-Derivaten (vgl. Tabelle 27a, S. 75). In **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox sind die N-Si-N-Winkel an den chelatisierend koordinierten $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}^{2-}$ -Liganden L1 und L2 gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**; N-Si-N = 111,3(2) – 112,0(2) $^\circ$ [99]) erwartungsgemäß verkleinert und ähneln mit ca. 104 $^\circ$ dem in $[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2(\text{dme})_2(\text{NH}_3)\}]$ (**36** \cdot 2 dme \cdot NH₃; N-Si-N = 103,5(1) $^\circ$; Tabelle 30b, S. 84). An dem μ_4 - κ^4 N:N':N':N'-koordinierten Liganden L3 unterscheidet sich dieser Winkel mit 110,8(2) $^\circ$ erwartungsgemäß weniger von dem in **20**. Verglichen mit den Solvaten der Li-Derivate **28–31** (vgl. Tabelle 25b, S. 67) und des Na-Derivats **33** (vgl. Tabelle 27b, S. 76) mit analog koordinierten Silandianilido-Liganden ist der N-Si-N-Winkel in dem K-Derivat infolge des größeren Metallionenradius geringfügig größer. In **40** \cdot 3,5 diox ist die SiN₂-Einheit infolge der zweifach chelatisierenden Metallkoordination noch stärker gewinkelt. Auch hier ist der N-Si-N-Winkel mit rund 101 $^\circ$ aufgrund des großen Metallionenradius größer als z.B. in Li-Derivaten wie $[\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2]$ (N-Si-N = 95,7(1) $^\circ$ [20]). Die K-N-Bindungslängen in **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox und **40** \cdot 3,5 diox liegen fast ausschließlich in dem für andere Kaliumamide gefundenen Intervall von etwa 270 – 303 pm [z.B. 22, 79, 88]. Die K-N-Abstände der vierfach koordinierten N-Atome und die äquatorialen K-N-Abstände der fünffach koordinierten K-Atome in **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox liegen gleichermaßen in einem Bereich von 270 – 285 pm, decken sich also mit denen in K(NH-phn-SMe) (**16**; vgl. S. 36ff.) und sind kleiner als in **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox (282,6(2) – 293,5(2) pm und 311,1(1) pm). Die K-N-Abstände in **40** \cdot 3,5 diox gleichen denen in $[\{\text{K}(\text{NPh}_2)(\text{diox})_2\}_\infty]$ [88] und sind um 5 – 10 pm größer als in **37** \cdot 2 $\frac{1}{6}$ diox, was angesichts der siebenfachen Koordination der K-Atome plausibel ist.

Tabelle 30a. Ausgewählte Bindungslängen in den solvatisierten Kaliumsilandianiliden **37** und **40** sowie verwandten Verbindungen (angegeben in pm; M = Na, K).

Verbindung	Si-N	M-N	M-C(Ar)	M-O _{solv.}
$[\{K_6\{Me_2Si(NPh)_2\}_3(diox)_{5,5}\}_\infty] \cdot diox$ (37 · 2 ¹ / ₆ diox)	170,2(3) – 171,8(4)	269,6(3) – 285,5(3) ^a ; 292,0(3) – 316,9(4) ^b	294,5(3) – 328,8(4) (η^2); 309,3(4) – 334,2(5) (η^6) ^c	262,3(5) – 280,7(6)
$[\{K_6\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_3(diox)_{10}\}_\infty] \cdot 0,5$ diox (40 · 3,5 diox)	169,0(4) – 171,0(4)	279,1(3) – 288,7(3)		267,2(4) – 301,5(5)
$[\{K_3(NMePh)_3\}_\infty]$ [79]		272,1(1) – 284,6(1)	285,7 – 315,5 (η^1 ; η^6)	
$[\{K(NPh_2)(diox)_2\}_\infty]$ [88]		279,(1) – 290,2(1)		266,6(1) – 275,2(1)
$[\{K_4(NH-phn-SMe)_4\}_\infty]$ (16)		274,1(1) – 279,8(1) ^a ; 283,0(1) – 311,1(1) ^b	314,2(1) – 329,4(1) (η^5); 317,6(1) – 324,4(1) (η^2) 323,7(1) – 337,5(1) (η^3)	
$[Na(dme)_3][Na_3\{Me_2Si(NPh)_2\}_2(dme)_3]$ (32 · 3 dme) [16a]	171,0(2) – 171,1(2)	240,6(2) – 252,0(2)		232,1(3) – 256,0(2)

^a äquatoriale Bindungen und tetraedrisch koordinierte N-Atome; ^b axiale Bindungen; ^c K-Ph = 291,6(3) pm

Tabelle 30b. Ausgewählte Bindungswinkel in den Kaliumsilandianiliden **37** · 2 diox und **40** · 3,5 diox sowie verwandten Verbindungen (angegeben in Grad; M = Li, Na, K).

Verbindung	N-Si-N	N-M-N	M-N-M
$[\{K_6\{Me_2Si(NPh)_2\}_3(diox)_{5,5}\}_\infty] \cdot diox$ (37 · 2 ¹ / ₆ diox)	103,8(2) – 110,8(2)	59,4(1) – 128,8(1) ^a ; 57,3(1) – 106,4(1) ^b ; 103,8(1) – 109,4(1) ^c	80,2(1) – 105,9(1) ^d ; 74,8(1) – 91,8(1) ^e ; 133,2(1) – 136,8(1) ^f
$[\{K_6\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_3(diox)_{10}\}_\infty] \cdot 0,5$ diox (40 · 3,5 diox)	100,9(2) – 101,4(2)	54,4(1) – 55,2(1) ^c	86,9(1) – 90,8(1)
$[Li_4\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_2(Et_2O)_2]$ (30 · Et ₂ O)	98,6(1)	80,2(2) – 152,8(2)	98,1(2) – 101,6(2)
$[Na_4\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}_2(dme)_4]$ (33 · 2 dme)	108,0(1)	109,3(1) – 117,0(1)	84,0(1) – 84,6(1)
$[Na_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(dme)_2(NH_3)]$ (36 · 2 dme · NH ₃)	103,5(1)	67,6(1)	93,4(1)

^a N₄K; ^b N₃K; ^c N₂K; ^d KZ(N) = 4; ^e KZ(N) = 5, äquatorial-axial; ^f KZ(N) = 5, axial-axial

In **40** · 3,5 diox sind alle N-Atome gleichermaßen nahezu rechtwinklig von den K-Atomen koordiniert (K-N-K = 86,9(1) – 90,8(1)°). In **37** · 2 diox nehmen die Koordinationswinkel an den μ -verbrückenden N-Atomen einen deutlich breiteren Bereich von 80,2(1) – 105,9(1)° ein. Auch die N-K-N-Winkel sind in **40** · 3,5 diox praktisch identisch und liegen infolge der chelatisierenden Koordination der Silandianilido-Liganden bei rund 55°. Für die beiden

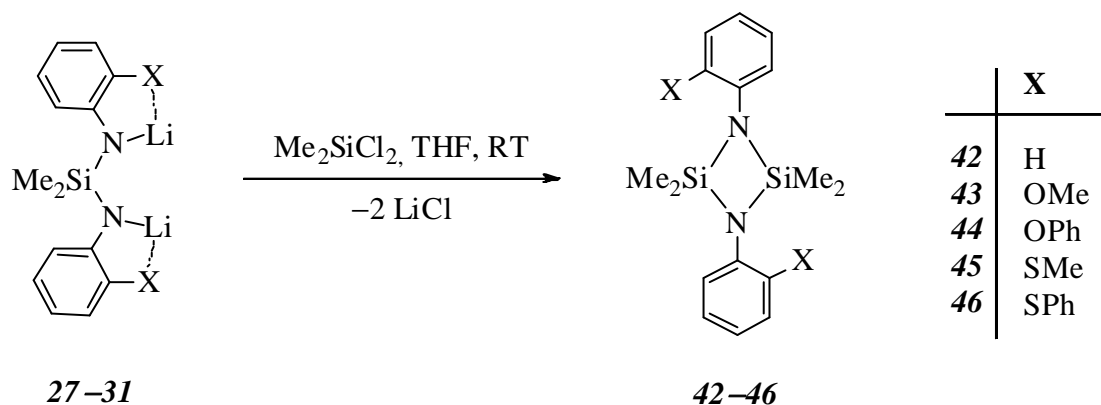
chelatisierend koordinierten K-Atome in $37 \cdot 2^{1/6}$ diox (K1, K2) wurden ähnliche Werte von $57,3(1)^\circ$ und $59,4(1)^\circ$ gefunden. Damit sind die N-M-N-Winkel in den SiN_2M -Vierringen im Fall der K-Derivate deutlich kleiner als in $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**30** · Et_2O ; N-Li-N = $80,2(2)^\circ$) und $[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{dme})_2(\text{NH}_3)]$ (**36** · $2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$; N-Na-N = $67,6(1)^\circ$). Diese Verkleinerung des N-M-N-Winkels in der Reihe $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ lässt sich mit der Erhöhung der Koordinationszahl des Metallatoms in dieser Richtung begründen. Die übrigen N-K-N-Winkel in $37 \cdot 2^{1/6}$ diox sind stumpf und mit Werten von $95,3(1) - 128,8(1)^\circ$ ebenfalls kleiner als in den Li-Derivaten **28–31** (vgl. Tabelle 25b, S. 67) und dem Na-Derivat **33**, wofür dieselbe Begründung gilt.

Während die K-O(diox)-Abstände in $37 \cdot 2^{1/6}$ diox mit $262,3(5) - 280,7(6)$ pm denen in $[\{\text{K}(\text{NPh}_2)(\text{diox})_2\}_\infty]$ (K-O = $266,6(1) - 275,2(1)$ pm^[88]) ähneln, sind selbige Bindungen in $40 \cdot 3,5$ diox infolge der höheren Koordinationszahl der Metallatome (sieben vs. vier, fünf) auf bis zu $301,5(5)$ pm verlängert. Die K-S-Abstände in $40 \cdot 3,5$ diox sind mit $334,1(2) - 360,6(2)$ pm ebenfalls vergleichsweise groß (K(NH-phn-SMe) (**16**): K-S = $331,0(1)$ pm), was aufgrund der μ -verbrückenden Koordination der Methylthiogruppen zu erwarten ist. Die K-C-Abstände der η^3 -koordinierten Azaallyl-Einheiten in $37 \cdot 2$ diox sind mit $294,5(3) - 328,8(4)$ pm im Mittel kleiner als in $\text{K}(\text{NH-phn-SPh})$ (**17**) · dme (K-C = $309,4(1) - 320,5(1)$ pm). Die K-C-Abstände zu den η^6 -koordinierten Phenylgruppen sind mit $309,3(4) - 334,2(5)$ pm um rund $10 - 20$ pm größer als in $[\{\text{K}_3(\text{NMePh})_3\}_\infty]$ ^[79], aber um bis zu 20 pm kleiner als in $\text{K}(\text{NH-phn-SMe})$ (**16**).

3.7 Synthese, Struktur und Eigenschaften von Cyclodisilazanen des Typs $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**)

Da die Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**43–46**) als Abbauprodukte der Kaliumsilandianilide $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**38–41**) auftreten, wurden diese Verbindungen auch gezielt dargestellt und umfassend charakterisiert.

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OMe})_2$ (**43**) ist bereits von PÁRKÁNYI et al. 1987 durch Umsetzung von in situ erzeugtem $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**28**) mit Dichlordimethylsilan synthetisiert worden^[45]. Diese Strategie wurde nun für die übrigen Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**29–31**) übernommen, wobei die neuen Cyclodisilazane **44–46** in guten Ausbeuten erhalten wurden (Schema 22, Tabelle 31, S. 86). Zum Vergleich wurde so auch das lange bekannte unsubstituierte Analogon $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ (**42**; FINK 1964^[14]) dargestellt.



Schema 22. Synthese der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**39–42**) aus den sekundären Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–23**).

Tabelle 31. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**; Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verb.	X	Ausbeute / %	Smp. / °C	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
42	H	20	≈ 200 ^a			
43	OMe	52	246			
44	OPh	87	263	70,0 (69,7)	6,02 (6,26)	5,7 (5,8)
45	SMe	56	194	54,6 (55,3)	6,35 (6,71)	7,0 (7,2)
46	SPh	80	166	66,2 (65,3)	5,80 (5,87)	5,3 (5,4)

^a Sublimation

Die Cyclodisilazane **42–46** sind deutlich inerte gegen Hydrolyse als die sekundären Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**20–24**; vgl. Kap. 2.7, S. 42ff.). Die Produkte **43–46** lassen sich unzersetzt schmelzen, wobei die Schmelzpunkte der O-funktionalisierten Spezies **43** und **44** deutlich höher liegen als die der S-funktionalisierten **45** und **46**. Alle vier Verbindungen beginnen bereits knapp oberhalb des Schmelzpunkts unter Zersetzung zu verdampfen. Im Fall von $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ (**42**) wurde dagegen in Übereinstimmung mit der Literatur^[14] eine unzersetzte Sublimation um 200 °C beobachtet.

Die IR-Spektren ähneln stark denen der zugrunde liegenden Silandianiline **20–24**, wobei zur Unterscheidung in erster Linie die nun fehlenden ν_{NH} -Banden heranzuziehen sind (Tabelle 32, S. 87; vgl. Tabelle 15, S. 44). Außerdem wird aufgrund der höheren Molekülsymmetrie in **42–46** nur noch eine ν_{SiN} -Bande gefunden, welche verglichen mit **20–24** zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ist. Auch die ν_{NC} -Bande ist in den zweifach silylierten Anilinderivaten um rund 10 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben.

Tabelle 32. Charakteristische IR-Banden der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**) und mögliche Zuordnung (Angaben in cm^{-1}).

Verb.	X	$\delta_{\text{Ring},\text{sym}}$	$\delta_{\text{Ring},\text{as}}$	ν_{NC}	$\nu_{\text{SiN},\text{as}}$	$\nu_{\text{SiC},\text{as}}$	$\nu_{\text{SiC},\text{sym}}$	$\delta_{\text{CH},\text{oop}}$
42	H	1592(s)	1484(s), 1495(s)	1299(s)	952(s)	816(w)	788(s)	752(s), 693(s)
43	OMe	1594(s)	1500(s)	1305(s)	954(s)	811(m)	790(s)	727(s)
44	OPh	1588(s), 1598(s)	1491(s)	1302(s)	955(s)	807(w)	792(s)	743(s) ^a
45	SMe	1580(s)	1464(s)	1305(s)	942(s)	819(m)	791(s)	745(s)
46	SPh	1582(s)	1467(s)	1314(s)	948(s)	813(m)	790(s)	750(s) ^a

^a Phenylen*NMR-Analysen:*

Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Signal der Si-gebundenen Methylgruppen sind in **42–46** verglichen mit **20–24** deutlich tieffeldverschoben (Tabelle 33; vgl. Tabelle 16, S. 45). Im Fall der Signale der Phenylengruppen ist dagegen kein allgemeiner Trend bzgl. der Änderungen der chemischen Verschiebungen erkennbar.

Die ^{29}Si -NMR-Signale der Cyclodisilazane liegen um 10 bis 15 ppm weiter im Tieffeld als die der Silandianiline und unterscheiden sich auch untereinander weitaus stärker. Gegenüber dem unsubstituierten Cyclodisilazan $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ (**42**) sind die ^{29}Si -NMR-Signale aller Spezies **43–46** tieffeldverschoben, und zwar die der S-funktionalisierten **45** und **46** stärker als die der O-funktionalisierten **43** und **44**. Zudem sind die Signale der methylsubstituierten Spezies stärker tieffeldverschoben als die der phenylsubstituierten, sodass **44** den größten und **45** den niedrigsten δ_{Si} -Wert besitzt.

Tabelle 33a. ^1H - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**) in Benzol- D_6 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH_3	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si
42	H	0,42					6,0
43	OMe	0,58	6,53	6,74	6,92	6,83	-0,5
44	OPh	0,68	6,65	6,55	6,87	6,86	3,2
45	SMe	0,77	7,37	6,73	6,88	7,04	-3,7
46	SPh	0,71	7,42	6,59	7,01	6,88	-1,9

Tabelle 33b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**) in Benzol- D_6 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verb.	X	SiCH ₃	CN	CX	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
42	H	1,4	146,7					
43	OMe	2,8	147,7	137,0	110,2	117,6	122,0	117,3
44	OPh	3,1	148,8	138,4	116,6	118,1	124,2	118,9
45	SMe	4,5	148,5	125,4	134,9	119,7	129,0	120,4
46	SPh	4,3	150,7	119,0	138,5	119,7	130,8	120,3

Röntgeneinkristallstrukturanalysen:

Die Verbindungen **44–46** liegen im Kristall wie die literaturbekannten $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ (**42**)^[125] und $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OMe})_2$ (**43**)^[41] als monomere zentrosymmetrische Moleküle vor. Die asymmetrische Einheit von $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OPh})_2$ (**44**; Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 28a) enthält dabei ein halbes Molekül, wohingegen in $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SMe})_2$ (**45**; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 28b) und in $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SPh})_2$ (**46**; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 28c) jeweils zwei symmetrieunabhängige Moleküle vorliegen.

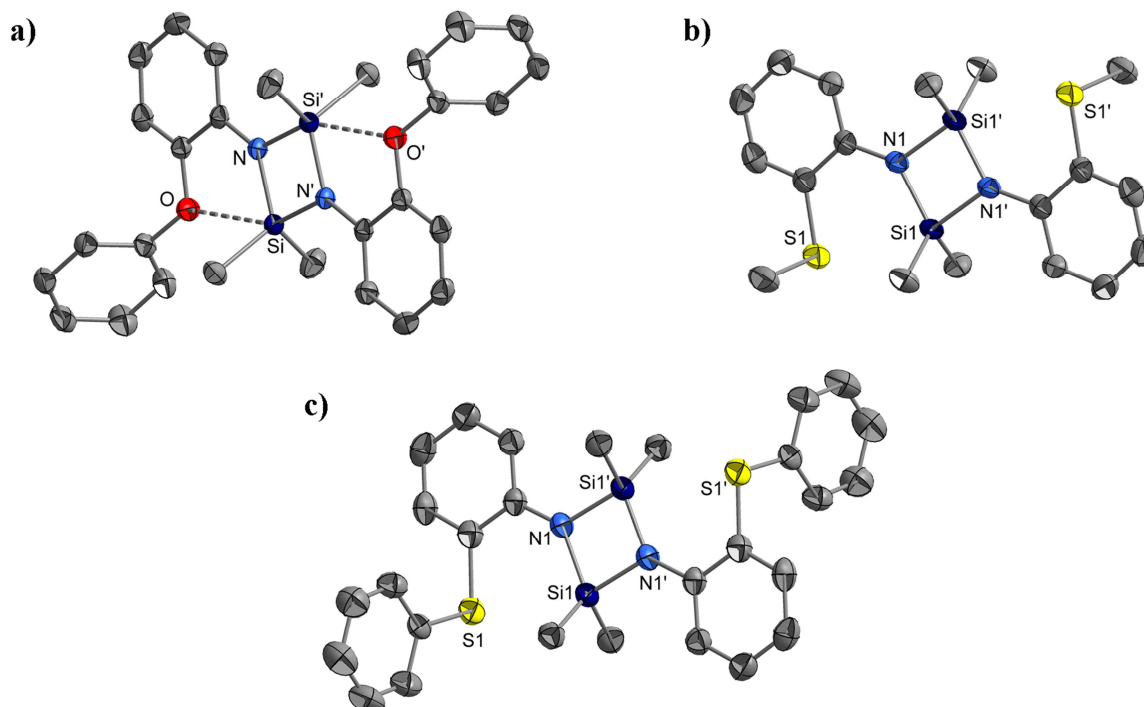


Abb. 28. Molekülstrukturen von Cyclodisilazanen im Kristall: $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OPh})_2$ (**44**; a), $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SMe})_2$ (**45**, Molekül 1; b) und $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SPh})_2$ (**46**, Molekül 1; c).

Die Si-N-Bindungen in **42–46** unterscheiden sich untereinander kaum und liegen in einem schmalen Intervall von 173 – 178 pm (Tabelle 34). In **43–46** sind diese Bindungen infolge des sterischen Anspruchs der funktionellen Gruppen um 1 – 3 pm länger als in $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2$ (**42**)^[125] (Tabelle 34, S. 93). Auch gegenüber den sekundären Silandianilinen **20**^[99] und **24** (vgl. Tabelle 17, S. 48) sind die Si-N-Bindungen infolge der Ringspannung des Si_2N_2 -Rings um rund 3 – 5 pm verlängert. Die N-Si-N-Winkel in **42–46** sind mit $85\pm 1^\circ$ infolge des Ringschlusses um rund 25° kleiner als in den Silandianilinen **20**^[99], **22** und **24**. Damit sind diese Winkel weitaus weniger flexibel und deutlich kleiner als in den Alkalimetallderivaten $\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–41**, M = Li, Na, K; N-Si-N = $98 - 110^\circ$), was angesichts der starren kovalenten Bindungssituation zu erwarten ist. Ebenfalls wenig variabel sind die Si-C-Abstände und C-Si-C-Winkel, welche in allen genannten Spezies nahezu identisch sind (Si-C = 185 ± 1 pm; C-Si-C = $112\pm 2^\circ$). Die Si-N-Si-Winkel sind mit rund 95° deutlich größer als die Li-N-Li-Winkel in den strukturverwandten Lithiumanilide $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-X})_2\text{L}_n]$ (**2–5**; Li-N-Li $\approx 75^\circ$, vgl. Tabelle 3, S. 21). In den Cyclodisilazanen ist der zentrale Vierring also geringfügig entlang der Si,Si-Achse gestreckt.

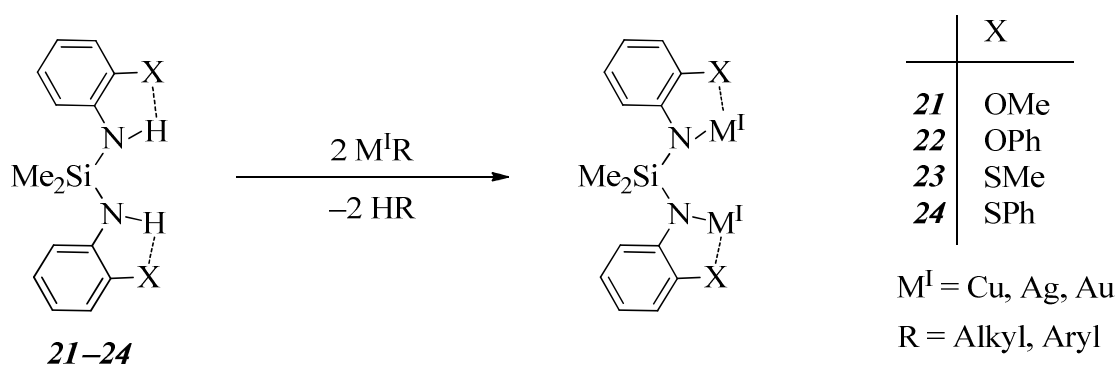
In **44** besteht wie in dem literaturbekannten **43**^[41] eine deutliche intramolekulare Si-O-Wechselwirkung, wobei der Atomabstand in **44** mit 273,3(2) pm nur unwesentlich größer ist. Durch diese Wechselwirkung ist die Phenoxygruppe zum Si-Atom hin abgewinkelt, sodass der Winkel zum aromatischen Ring nicht 120° , sondern nur $114,1(2)^\circ$ beträgt. In den S-funktionalisierten Cyclodisilazanen **45** und **46** ist diese Wechselwirkung erwartungsgemäß sehr viel schwächer, wobei die S-Donorgruppen in einem Winkel von 120° am aromatischen Ring gebunden sind (vgl. H-Brücken in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**), S. 47f.).

Tabelle 34. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in den Cyclodisilazanen $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**; Angaben in pm bzw. Grad; E = O, S).

Verb.	X	Si-N	Si-C	N-Si-N	C-Si-C	Si-N-Si	Si-E	E-C-C
42	H ^[100]	173,9(3) – 174,9(3)	184,5(4) – 185,2(4)	85,7(1)	110,4(2)	94,3(1)		
43	OMe ^[41]	173,7(2) – 175,7(2)	184,9(2) – 185,5(2)	84,2(1)	112,0(2)	95,8(1)	272,3(2)	113,6(1)
44	OPh	174,8(2) – 176,2(2)	184,8(2) – 185,9(2)	84,2(1)	111,3(1)	95,8(1)	273,3(2)	114,1(2)
45	SMe	174,6(2) – 178,3(2)	185,8(3) – 186,3(3)	84,2(1) – 84,3(1)	113,9(1) – 114,2(1)	95,7(1) – 95,8(1)	303,0(1) – 305,9(1)	120,3(1)
46	SPh	174,6(2) – 177,9(2)	185,4(3) – 186,3(3)	84,5(1) – 84,6(1)	114,4(1) – 114,5(1)	95,4(1) – 95,5(1)	307,3(1) – 308,9(1)	119,6(2) – 119,9(2)

3.8 Umsetzungen mit Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-organyle

Während in der Literatur Reaktionen von silylierten Aminen mit Organometallverbindungen diverser s- und p-Metalle beschrieben sind, wurde die Reaktivität gegenüber d-Metallorganyle kaum untersucht. Da ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Synthese von neuen Silandianilido-Komplexen der Münzmetalle lag, sollte die Reaktivität der funktionalisierten Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**21–24**) gegenüber Organyle dieser Metalle getestet werden. Ziel war dabei die zweifache Metallierung der Silandianiline zu entsprechenden Münzmetallderivaten $\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; Schema 23).



Schema 23. Zweifache Metallierung der sekundären Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**21–24**) durch Umsetzung mit Münzmetallorganyle.

Nebengruppenmetallorganyle zersetzen sich unter Normalbedingungen i.d.R. weitaus rascher als Hauptgruppenmetallorganyle, sodass die Verbindungen in den meisten Fällen schwer zugänglich und handhabbar sind. Einer der wenigen Kohlenwasserstoffe, der stabile Cu(I)- und Ag(I)-Derivate bildet, ist das sterisch anspruchsvolle Mesitylen. Sowohl Kupfer(I)-mesityl als auch Silber(I)-mesityl sind leicht durch eine Grignard-Metathese mit dem entsprechenden Metallchlorid zugänglich und im festen Zustand praktisch unbegrenzt haltbar (FLORIANI et al. 1989 ^[126]). Kupfer(I)-mesityl ist bereits erfolgreich als Ausgangsstoff für Kupfer(I)-Komplexe eingesetzt worden (GENGWEN, HONGPIN 2011 ^[57]).

Im Gegensatz zu Kupfer(I) und Silber(I) sind von Gold(I) zahlreiche sehr stabile Organyle der Typen $[\text{AuR}_2]^-$ und $[\text{AuR}(\text{L})]$ bekannt. Als Modellverbindung für die Umsetzung mit den Silandianilinen **21–24** wurde $[\text{AuEt}(\text{PPh}_3)]$ gewählt, welches leicht durch Grignard-Metathese ausgehend von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ zugänglich ist (TAMAKI, KOCHI 1973 ^[127]). Die mit den genannten Organometallverbindungen durchgeführten Versuche und die dabei gemachten Beobachtungen sind in Tabelle 35 (S. 91) zusammengefasst. Als Indikator zur Verfolgung der

Reaktion wurde jeweils die NH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum des Silandianilins (vgl. Tabelle 15, S. 44) herangezogen, die im Fall der Deprotonierung eine Intensitätsabnahme erfahren bzw. verschwinden sollten.

Tabelle 35. Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzung der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**21–24**) mit Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-organylen mit in THF.

X	MR	L	Bedingungen	Beobachtung	ν_{NH}
OMe (21)	CuMes	-	RT 5d	keine Reaktion	unverändert
OMe (21)	CuMes	-	Rückfl. 8h	keine Reaktion	unverändert
OMe (21)	CuMes	PPh_3	Rückfl. 8h	rötliche Lösung	schwach, breit
OMe (21)	CuMes	PMe_3	Rückfl. 2h	rötliche Lösung	schwach, breit
SMe (23)	CuMes	-	RT 18h	rote Lösung, Cu↓	schwach, breit
SMe (23)	CuMes	PMe_3	RT 18h	$[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]_{\downarrow}$, später gelb-orangefarbene Lösung	verschwunden
SPh (24)	CuMes	-	RT 18h	gelbe Lösung	schwach, breit
SPh (24)	CuMes	-	Rückfl. 5h	gelbgrüne Lösung	schwach, breit
SPh (24)	CuMes	PPh_3	RT 2d	grüne Lösung, später gelb	verschwunden
SPh (24)	CuMes	PMe_3	RT 18h	$[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]_{\downarrow}$, später gelbe Lösung	verschwunden
SMe (23)	AgMes	-	RT 5d	keine Reaktion	unverändert
SMe (23)	AgMes	PMe_3	0 °C	Schwarzfärbung, Ag↓	breit
SPh (24)	AgMes	-	RT 5d	keine Reaktion	unverändert
SPh (24)	AgMes	PMe_3	0 °C	Schwarzfärbung, Ag↓	breit
SMe (23)	[AuEt(PPh_3)]		RT 5d	blassgelbliche Lösung, Au↓	unverändert
SPh (24)	[AuEt(PPh_3)]		RT 5d	keine Reaktion	unverändert
SPh (24)	[AuEt(PPh_3)]		Rückfl. 2h	blassgelbliche Lösung, Au↓	unverändert

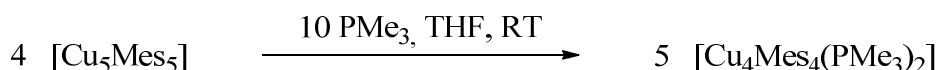
Während $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**) mit Kupfer(I)-mesityl in THF selbst nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss keine Reaktion zeigt, wird im Fall der schwefelanalogen Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**) schon bei Raumtemperatur eine Intensitätsschwächung der NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum beobachtet. Es ist also davon auszugehen, dass es hier zu einer partiellen Deprotonierung des Edukts **23** kommt. Die dabei entstehende rote Lösung zersetzt sich allerdings unter teilweiser Kupferabscheidung, sodass kein definiertes Produkt isoliert werden konnte.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**) zeigt bei Raumtemperatur eine ähnliche Reaktivität wie **23**, wobei jedoch keine Zersetzung beobachtet wurde. Selbst nach mehrstündigem Kochen ist das IR-Spektrum der Reaktionsmischung identisch mit jenem vor dem Erhitzen. Vermutlich kommt

die Reaktion also auch hier auf der Stufe eines partiell metallierten Silandianilins zum Erliegen, welches aber scheinbar deutlich stabiler ist als im Fall von **23**. Für eine zweifache Deprotonierung scheint die Basizität von Kupfer(I)-mesityl in jedem Fall zu gering zu sein.

Da Kupfer(I)-mesityl Aggregate $[\text{Cu}_n\text{Mes}_n]$ ($n = 2 \dots 5$) bildet ^[126], wurde nun versucht, diese durch Zugabe eines Phosphans aufzubrechen und so die Reaktivität zu erhöhen. **21** zeigt in der Siedehitze unter Anwesenheit einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan schließlich eine teilweise Deprotonierung. Bei **24** kommt es beim Zusatz von Triphenylphosphan schon bei Raumtemperatur zur vollständigen Deprotonierung der NH-Funktionen unter Grünfärbung der Lösung.

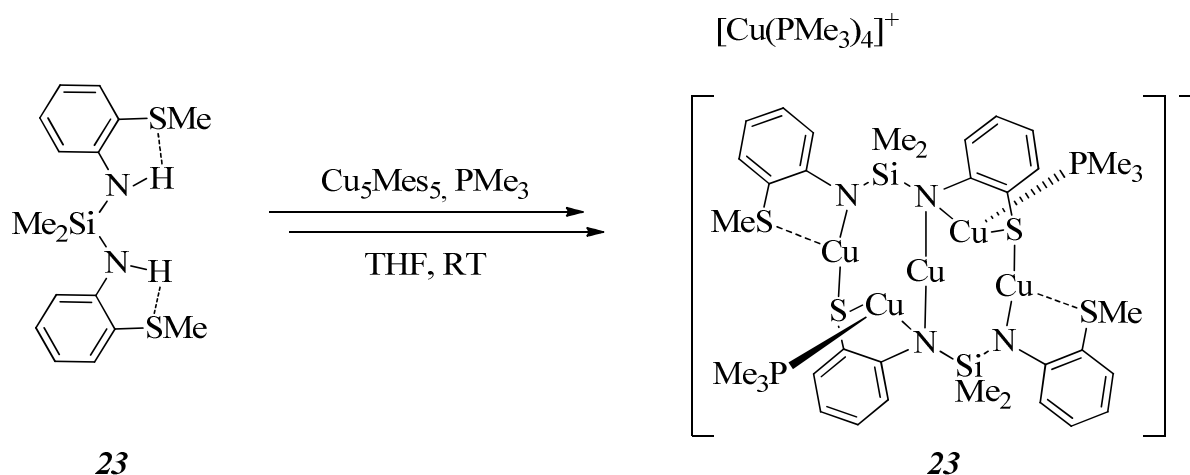
Wird zur Reaktionslösung von **23** oder **24** statt Triphenylphosphan eine äquimolare Menge Trimethylphosphan zugegeben, fällt sofort ein farbloser Feststoff aus, der als $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$ identifiziert wurde. Die gezielte Darstellung dieser Verbindung gelang unter analogen Bedingungen aus Kupfer(I)-mesityl und Trimethylphosphan in THF (Schema 24).



Schema 24. Darstellung von $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**) reagiert auch in Anwesenheit von Trimethylphosphan in der Siedehitze nur unvollständig mit Kupfer(I)-mesityl. Bei $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**) löst sich dagegen das zunächst gebildete $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$ innerhalb einiger Stunden vollständig, die NH-Valenzschwingungsbanden des Silandianilins im IR-Spektrum verschwinden dabei vollständig.

Obwohl bei einer Reihe von Umsetzungen mit Kupfer(I)-mesityl offenbar eine teilweise oder sogar vollständige Metallierung der NH-Funktionen beobachtet wurde, konnten dabei keinerlei definierte Produkte isoliert werden. Eine Ausnahme stellt die Umsetzung von **23** unter Anwesenheit von Trimethylphosphan dar. Hierbei wurden aus einer tiefroten Lösung wenige gelbliche Kristalle erhalten, die röntgenkristallografisch als $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]$ - $[\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**) identifiziert wurden (Schema 25, S. 93). Bei der Reaktion kommt es also zur partiellen Abspaltung von S-gebundenen Methylgruppen, wodurch $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}^{3-}$ -Liganden mit anionische Thiolat-Funktionen entstehen. Ähnliche Cu(I)-vermittelte Spaltungen von C-S-Bindungen sind verschiedenfach in der Literatur beschrieben, z.B. in thionylsubstituierten Pyridinen (RICHARDS et al. 1997 ^[128]). Die Charakterisierung des Abbauprodukts **62** erfolgt in Kapitel 4.5 (S. 128ff).



Schema 25. Zersetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**) bei der Umsetzung mit Kufer(I)-mesityl in Anwesenheit von Trimethylphosphan.

Silber(I)-mesityl geht selbst mit den vergleichsweise reaktiven Silandianilinen **23** und **24** in THF bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Beim Erhitzen unter Rückfluss tritt allmählich Zersetzung unter Silberabscheidung ein. Wird zur Reaktionslösung Trimethylphosphan zugegeben, kommt es zur abrupten Dunkelfärbung und Silberabscheidung.

$[\text{AuEt}(\text{PPh}_3)]$ reagiert in THF bei Raumtemperatur ebenfalls nicht mit **24**, wohingegen im Fall von **23** eine allmähliche Goldabscheidung beobachtet wird. Selbige erfolgt im Fall von **24** in der Siedehitze. Diese Zersetzung betrifft aber offenbar nur das Goldorganyl, da das Silandianilin anschließend in beiden Fällen IR- und NMR-spektroskopisch unzersetzt nachgewiesen wurde.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$:

In dieser Verbindung liegt eine zentrosymmetrische planare Anordnung der vier Cu-Atome vor, welche durch μ -Koordination der Mesityl-Anionen verknüpft sind (Raumgruppe $C2/c$; Abb. 29, S. 94). An den beiden spitzen Enden der rautenförmigen Cu_4 -Einheit sind zwei symmetrieäquivalente PMe_3 -Liganden gebunden, womit die Verbindung strukturell stark dem THT-Komplex $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{tht})_2]$ (FLORIANI et al. 1988 ^[126]) ähnelt.

Die Cu-C-Abstände in $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$ betragen 200,4(3) – 209,5(3) pm und sind somit im Mittel identisch mit denen in $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{tht})_2]$ (Cu-C = 202(1) – 207(1) pm) ^[126], streuen aber über einen breiteren Bereich (Tabelle 36, S. 94). Die Abstände zweier benachbarter Cu-Atome auf einer Kante des Cu_4 -Gerüsts (Cu1-Cu2, Cu1-Cu2') sind mit 246,0(1) und 246,3(1) pm identisch und wenig größer als in $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{tht})_2]$ (Cu-Cu = 243,9(2) – 244,4(3) pm) ^[126].

Der kürzeste Abstand zweier gegenüberliegender Cu-Atome (Cu2-Cu2') ist dagegen mit 256,6(1) pm kleiner als in der Referenzverbindung (Cu-Cu = 260,0(3) pm ^[126]), d.h. der Cu₄-Ring ist stärker entlang der E-E-Achse (E = P, S) gestreckt.

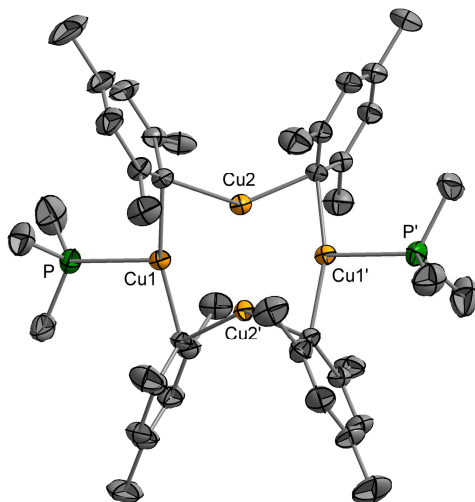


Abb. 29. Molekülstruktur von [Cu₄Mes₄(PMe₃)₂] im Kristall.

Die P-kordinierten Cu-Atome (Cu1) sind annähernd linear von zwei Mesityl-Einheiten koordiniert (Abwinkelung von 17°), während die Liganden an den anderen beiden Cu-Atomen (Cu2) um rund 42° abgewinkelt sind. Beide C-Cu-C-Winkel sind marginal kleiner als in der Referenzverbindung. Die Cu-C-Cu-Winkel sind dagegen in beiden Spezies praktisch identisch mit rund 74°.

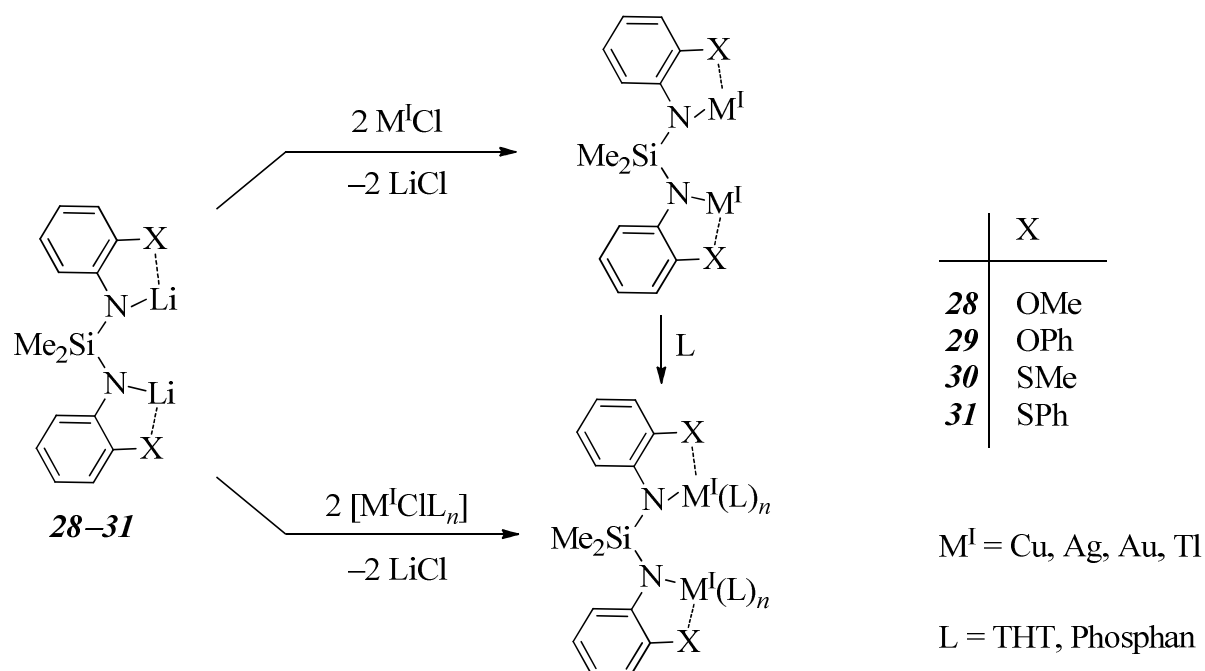
Tabelle 36. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in [Cu₄Mes₄(PMe₃)₂] verglichen mit der verwandten Verbindung [Cu₄Mes₄(tht)₂] (Angaben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Cu-C	Cu1-Cu2	Cu2-Cu2'	C-Cu-C	Cu-C-Cu
[Cu ₄ Mes ₄ (PMe ₃) ₂]	200,4(3) – 209,5(3)	246,0(1) – 246,3(1)	256,6(1)	138,3(1) – 163,0(1)	73,7(1) – 73,8(1)
[Cu ₄ Mes ₄ (tht) ₂] ^[126]	202(1) – 207(1)	243,9(2) – 244,4(3)	260,0(3)	140,6(4) – 167,3(4)	73,1(4) – 73,6(4)

4. Ergebnisteil III: Reaktivität der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (27–31) gegenüber Chloriden einwertiger Metalle und davon abgeleiteten Komplexen

Wie die vorangegangenen Versuche gezeigt haben, eignet sich für die Synthese von Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-silandianiliden die Methode der direkten Metallierung der zugrunde liegenden Silandianiline eher nicht (vgl. Kap. 3.8, S. 90ff.).

Eine alternative Darstellungsmethode für die angestrebten Verbindungen ist eine Salzmetathese ausgehend von den Lithiumsilandianiliden. Diese Strategie ist in der Literatur weit etabliert und wurde auf verschiedenste Metalle und Liganden angewendet ^[13, 23–25, 27–29, 31–40]. Dabei wird zumeist das jeweilige Li-Derivat mit einem Metallchlorids bzw. Chlorido-Komplex umgesetzt, wobei unter Eliminierung von Lithiumchlorid ein entsprechendes Metallderivat entsteht (Schema 26a). Auf diesem Wege wurden bereits Cu(I)-, Ag(I), Au(I)- und auch Tl(I)-Verbindungen mit silylierten Amidoliganden dargestellt, z.B. $[\text{Cu}_8\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (R = Me, Ph; WAGNER, MERZWEILER 2014 ^[36a]), $[\text{M}^I_n(\text{Me}_3\text{SiN-4-Mepy})_n]$ ($\text{M}^I = \text{Ag}, \text{Au}$, 4-Mepy = 4-Methyl-2-pyridyl; KEMPE et al. 2008 ^[38]) und $\text{Tl}_2\{(\text{RMe}_2\text{SiN})_2\text{C}_2\text{H}_6\}$ (R = Me, ^tBu; STALKE et al. 1997 ^[127]).



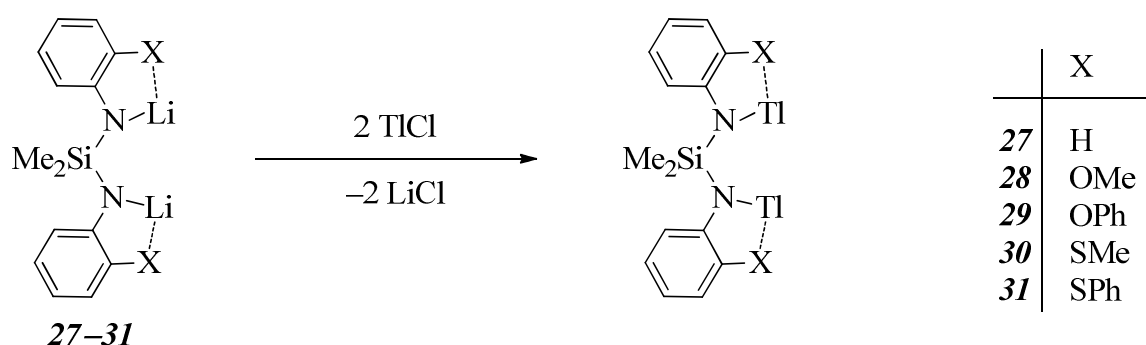
Schema 26. Allgemeines Prinzip der Synthese von Cu(I)-, Ag(I)-, Au(I)- und Tl(I)-Komplexen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (28–31).

Im Folgenden wurde die Reaktion der funktionalisierten Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) mit Metallchloriden des Typs $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag, Au, Tl}$) untersucht, wobei homoleptische Silandianilide $\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ angestrebt wurden. Im Fall der Münzmetalle wurden außerdem analoge Versuche mit entsprechenden Chrido-Komplexen $[\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{L})_n]$ ($\text{L} = \text{THT, Phosphan}$) durchgeführt, die zu Silandianilido-Komplexen $[\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{L})_n]$ führen sollten (Schema 26b, S. 95). Ferner wurden Versuche zur Darstellung heterobimetallischer Komplexe durchgeführt.

4.1 Umsetzungen mit Thallium(I)-chlorid

Im Gegensatz zu Thallium(III)-Derivaten von Silandiaminen, die bereits umfassend beschrieben worden sind (z.B. $[\text{TlX}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\}]$ ($\text{X} = \text{Me, Cl}$; VEITH et al. 1985^[24a]), existieren über silylierte Thallium(I)-amide weit weniger Informationen. Die einzigen bislang strukturell charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Diamide des Typs $\text{Tl}_2\{(\text{RMe}_2\text{SiN})_2(\text{CH}_2)_3\}$ ($\text{R} = \text{Me, }^t\text{Bu}$; STALKE et al. 1997^[129]).

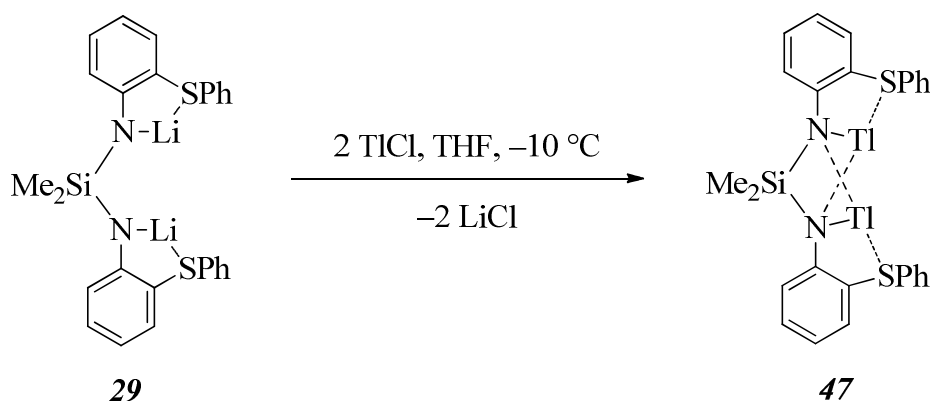
Im Folgenden wurde die Reaktion der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) gegenüber Thallium(I)-chlorid untersucht, wobei homoleptische Thallium(I)-silandianilide des Typs $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ angestrebt wurden (Schema 27).



Schema 27. Reaktion der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) mit Thallium(I)-chlorid zu Thallium(I)-silandianiliden $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$.

Wird eine Lösung des Lithiumsilandianilids $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**) in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension von Thallium(I)-chlorid in THF zugegeben, löst sich das Metallsalz zusehends unter Bildung einer gelbbraunen Lösung. Diese zersetzt sich beim langsamen Erwärmen oder Einengen im Vakuum unter intensiver Rotbraunfärbung und Bildung eines schwarzen Niederschlags, sodass kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Durch

Röntgenpulverdiffraktometrie wurde im Niederschlag metallisches Thallium nachgewiesen. Wird unter identischen Bedingungen $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OR})_2\}$ (**28**: R = Me; **29**: R = Ph) mit Thallium(I)-chlorid umgesetzt, färbt sich die Lösung unter Auflösung des Feststoffes rasch rotbraun. Beim langsamen Erwärmen oder Einengen im Vakuum durchläuft die Lösung verschiedene Grün- und Blautöne, was auf das Stattfinden von Anilinschwarz-Reaktionen^[67, 68] hindeutet. Schließlich fällt aus der Lösung viel metallisches Thallium aus. Angesichts dieser Beobachtungen ist davon auszugehen, dass die angestrebten O-funktionalisierten Thallium(I)-silandianilide $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OR})_2\}$ (R = Me, Ph) redoxchemisch noch instabiler sind als das unsubstituierte Analogon $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$. Wird dagegen eine Lösung eines S-funktionalisierten Lithiumsilandianilids $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}$ (**30**: R = Me; **31**: R = Ph) unter den genannten Bedingungen mit Thallium(I)-chlorid umgesetzt, bildet sich eine gelbe Suspension. Im Fall von **30** tritt beim Umkristallisationsversuch aus Toluol oder Diethylether Zersetzung unter Abscheidung eines undefinierten braunen Niederschlags ein. Mit **31** wurde dagegen durch Umkristallisation aus *n*-Hexan ein intensiv gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 26 % erhalten, der als das angestrebte homoleptische Thallium(I)-silandianilid $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**47**) identifiziert wurde (Schema 28).



Schema 28. Synthese von $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-Ph})_2\}$ (**47**) durch Lithiumchlorid-Metathese.

Da sich **47** bei Luftkontakt abrupt unter Thalliumabscheidung zersetzt, war eine Charakterisierung mittels Elementaranalyse nicht möglich. Auch belastbare IR-Daten von **47** waren nicht zugänglich, denn das Spektrum ist aufgrund der aeroben Messbedingungen praktisch identisch mit dem von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**). Das ^{29}Si -NMR-Signal von **47** ist mit $-25,0$ ppm noch stärker hochfeldverschoben als das des Li-Derivats $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**; vgl. Tabelle 24a, S. 58).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse von [Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}] (47):

Die Kristallstruktur des Tl(I)-Derivats **47** besteht aus niedersymmetrischen monomeren Molekülen (Raumgruppe $P2_1$; Abb. 30). Die beiden Amidogruppen des {Me₂Si(N-phn-SPh)₂}²⁻-Liganden koordinieren gleichzeitig bidentat an beide Tl-Atome (μ - $\kappa^4 N,N':N,N'$), woraus eine bicyclische SiN₂Tl₂-Einheit resultiert. Derselbe Koordinationsmodus wurde auch in den literaturbekannten Thallium(I)-silandiamiden (Tl₂{(RMe₂SiN)₂(CH₂)₃} (R = Me, ^tBu) [129] gefunden. Diese Bindungssituation ähnelt außerdem der in dem Kaliumsilandianilid [{K₆{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₃(diox)₁₀}_∞] · 0,5 diox (**40** · 3,5 diox; vgl. S. 81ff.) sowie der in dem Li-Derivat [Li₂{Me₂Si(N^tBu)₂}(μ-thf)(thf)₂] [20].

Die beiden S-Donorgruppen in **47** koordinieren schwach an eines der beiden Tl-Atome (Tl1), wohingegen dem anderen Tl-Atom (Tl2) nur eines der beiden S-Atome (S2) nahe genug für eine attraktive Wechselwirkung kommt. Auffällig ist, dass die Phenylthio-Substituenten stark zu letzterem Tl-Atom hin verdreht sind, was eine η^6 -Koordination der Phenylgruppen nahelegt.

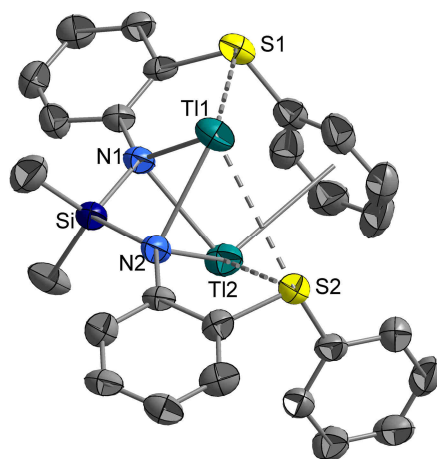


Abb. 30. Molekülstruktur von [Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}] (**47**) im Kristall.

Die Si-N-Abstände in **47** sind mit 171,2(9) – 174,1(8) pm praktisch identisch mit denen in Me₂Si(NH-phn-SPh)₂ (**24**; Si-N = 173,2(2) pm; Tabelle 37, S. 99). Der N-Si-N-Winkel ist mit 94,3(4)° aufgrund der chelatisierenden Koordination gegenüber **24** um rund 16° gestaucht und damit noch deutlich kleiner als in dem stukturverwandten K-Derivat **40** · 3,5 diox (N-Si-N = 100,9(2) – 101,4(2)°; vgl. S. 81ff.).

Die Tl-N-Abstände sind mit 255,2(8) – 267,6(9) pm weitaus größer als in dem verwandten Thallium(I)-silandiamid [Tl₂{(Me₃SiN)₂(CH₂)₃}] (Tl-N = 241(1) – 248(1) pm) [129], was eine Folge der geringeren Größe des durch die bidentate Koordination aufgespannten Rings sein

könnte (Vierring in **47** vs. Sechsring in $[\text{Tl}_2\{(\text{Me}_3\text{SiN})_2(\text{CH}_2)_3\}]$). Letzteres führt außerdem dazu, dass auch die N-Tl-N-Winkel in **47** mit $57,9(3)^\circ$ und $58,3(2)^\circ$ deutlich kleiner sind als in der Referenzverbindung (N-Tl-N = $73,9(4) - 74,8(4)^\circ$ ^[129]). Die intramolekulare Tl-Tl-Distanz ist mit $350,9(2)$ pm nahezu identisch mit der in der Referenzverbindung (Tl-Tl = $349,0(2)$ pm ^[129]), was wahrscheinlich eher eine Folge der chelatisierenden Koordination als einer nennenswerten intrametallischen Wechselwirkung ist. Auch intermolekular liegt eine solche Wechselwirkung nicht vor (Tl-Tl $\geq 637,5(1)$ pm), worin sich **47** wesentlich von der Referenzverbindung unterscheidet (Tl-Tl $\geq 369,7(3)$ pm; Ausbildung eindimensionaler Überstrukturen ^[129]).

Tabelle 37. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in $[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}]$ (**47**) und verwandten Verbindungen (Angaben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Si-N	Tl-N	Tl-S	Tl-C	N-Si-N	N-Tl-N
$[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}]$ (47)	171,2(9) – 174,1(8)	255,2(8) – 267,6(9)	331,9(3) – 359,3(3)	333,2(9) – 358,6(9) $(\eta^6)^a$	94,3(4)	57,9(3) – 58,3(2)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (24)	173,2(2)				110,5(1)	
$[\text{Tl}_2\{(\text{Me}_3\text{SiN})_2(\text{CH}_2)_3\}]$ ^[129]		241(1) – 248(1)				73,9(4) – 74,8(4)
$[\{\text{Tl}\{\text{BPh}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_3\}\}_\infty]$ ^[130]			308,1(4) – 314,9(3)	327,2(8) – 344,6(8) (η^6)		

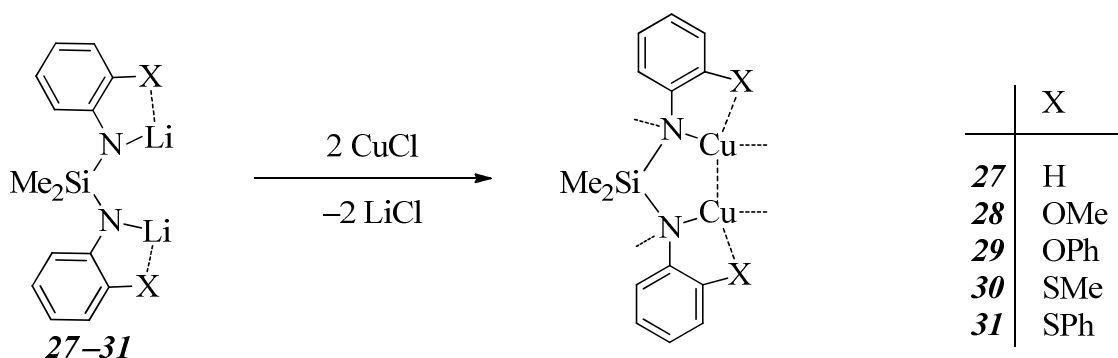
^a Tl-Ph = $317,7(9)$ pm

Wie Thallium(I)-amide sind auch relativ wenige Thallium(I)-Verbindungen mit koordinativ gebundenen Thioether-Funktionen strukturell charakterisiert worden. Ein Beispiel hierfür ist $[\{\text{Tl}\{\text{BPh}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_3\}\}_\infty]$, in dem sehr viel kleinere Tl-S-Abstände als in **47** (Tl-S = $331,9(3) - 359,3(3)$ pm) gefunden worden sind (Tl-S = $308,1(4) - 314,9(3)$ pm; RHEINGOLD et al. 1998 ^[130]). In dieser Verbindung liegt ebenfalls eine η^6 -koordinative Wechselwirkung des Tl-Atoms mit einer Phenylgruppe vor, welche ebenfalls signifikant stärker ist als in **47**. Die geringere Stärke der Tl-S-Wechselwirkung in **47** ist angesichts der vergleichsweise geringeren Lewis-Basizität der entsprechenden Donorgruppen plausibel.

4.2 Umsetzungen mit Kupfer(I)-chlorid

In unserer Arbeitsgruppe wurden von WAGNER bereits tetramere homoleptische Kupfer(I)-silandiamide $[\text{Cu}_8\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ gefunden, die sich durch einen Cu_8 -Clusterkern

auszeichnen (R = Me: Würfel; R = Ph: zwei flächenverknüpfte trigonale Prismen) ^[36]. Parallel zu diesen Arbeiten wurde untersucht, wie sich die Einführung einer O- bzw. S-Donorgruppe in *ortho*-Position der *N*-Phenylsubstituenten auf Reaktionsverlauf sowie Struktur und Eigenschaften der Produkte auswirkt. Zur Synthese wurde dabei auch hier die Strategie der Lithiumchlorid-Metathese ausgehend von den Lithiumsilandianiliden $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) herangezogen (Schema 29).



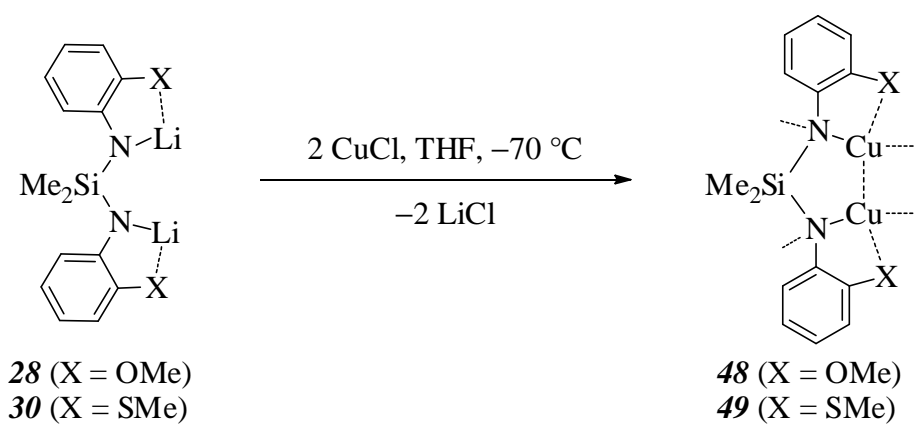
Schema 29. Reaktion der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) mit Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer(I)-silandianiliden $\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$.

Wird zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig eine Lösung eines Lithiumsilandianilids $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) zugetropft, löst sich der Feststoff allmählich unter Bildung einer gelben Lösung. Beim langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde für die einzelnen Umsetzungen ein sehr individuelles Verhalten beobachtet (Tabelle 38). Zum Vergleich wurde die Synthese des bereits bekannten Cu(I)-Derivats $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**) ^[36] unter identischen Bedingungen reproduziert.

Tabelle 38. Beobachtungen bei der Umsetzung der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) mit Kupfer(I)-chlorid in THF.

Verb.	X	T / °C	Farbe der Lösung
27	H ^[36a]	RT	gelb
28	OMe	RT	gelb
29	OPh	RT	gelbbraun, später fahlbraun, Cu-Abscheidung
30	SMe	$-70\text{ }^\circ\text{C}$	gelb
		$-50 \dots -20\text{ }^\circ\text{C}$	orangerot bis intensiv rot
31	SPh	$-70\text{ }^\circ\text{C}$	intensiv grün
		RT	intensiv rot, später fahlbraun, Cu-Abscheidung

Abgesehen von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**) wurde allein mit $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**28**) eine stabile gelbe Lösung erhalten, aus der durch Umfällen aus Toluol das angestrebte Cu(I)-Derivat $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**) in feinpulvriger Form isoliert wurde (Schema 30). Die Reaktivität von **28** gegenüber Kupfer(I)-chlorid ähnelt damit der der unsubstituierten Spezies $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**)^[36]. Wird die Reaktionslösung sofort mit *n*-Hexan überschichtet, wird das Produkt **49** in Form schwach gelblicher einkristalliner Plättchen erhalten (Abb. 31a). Im Fall von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}$ (**29**) zersetzt sich dagegen die Lösung allmählich unter Kupferabscheidung, sodass kein definiertes Produkt isoliert werden konnte.



Schema 30. Synthese der Kupfer(I)-silandianilide $\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**49**, **50**) durch Lithiumchlorid-Metathese.

Die Reaktionslösung mit dem besonders reaktiven $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) färbt sich bereits beim langsamen Aufwärmen von $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa $0 \text{ }^\circ\text{C}$ zusehends rot. Wird die Lösung in der Kälte zur Trockene eingeeengt und der Rückstand bei $8 \text{ }^\circ\text{C}$ aus Methylchlorid umkristallisiert, scheiden sich neben undefinierten Zersetzungsprodukten gelbe und rote Kristalle ab (Abb. 31b, c). Bei den gelben Kristallen handelt es sich im Wesentlichen um das Zielprodukt $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**50**).

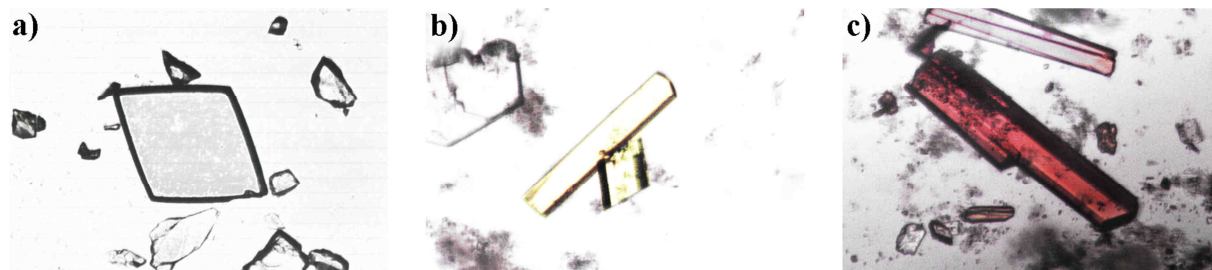
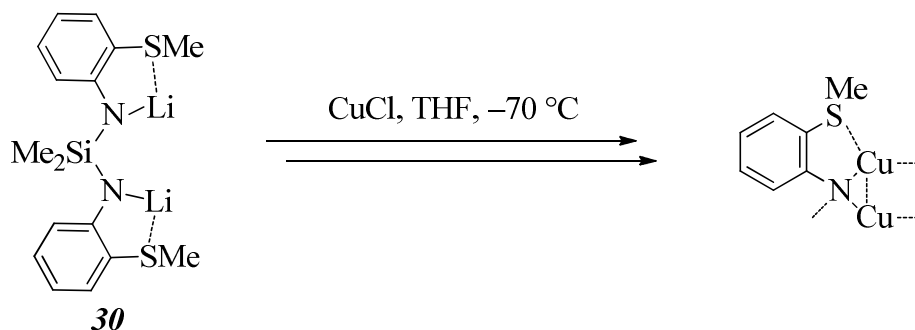


Abb. 31. Einkristalle von O- und S-funktionalisierten Kupfer(I)-silandianiliden: $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**; a), $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**50**; b), $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**51**; c).

Die roten Kristalle bestehen aus einem achtkernigen Aggregat der Zusammensetzung $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**51**). Verglichen mit **50** ist hier einer der $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden formal durch einen $(\text{N-phn-SMe})^{2-}$ -Liganden ersetzt, der aus der Zersetzung des Silandianilido-Liganden unter Spaltung einer Si-N-Bindung entstanden sein muss (Schema 31). In unserer Arbeitsgruppe erhielt FREUDENBERG bei der Umsetzung von $\text{Li}(\text{NH-phn-SMe})$ (**3**) mit Kupfer(I)-chlorid ein scharlachrotes Pulver, bei dem es sich mutmaßlich um das homoleptische Kupfer(I)-imid $\text{Cu}_2(\text{N-phn-SMe})$ handelt ^[53]. Imidokupfer(I)-Komplexe sind in der Literatur bereits häufig beschrieben, z.B. $[\text{Li}(\text{thf})_4]_4[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{12}]$ (FENSKE et al. 1996 ^[131]) und $[\text{Li}(\text{dme})_3]_3[\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Cu}_{12}(\text{NPh})_8]$ (REIB, FENSKE 2000 ^[132]).



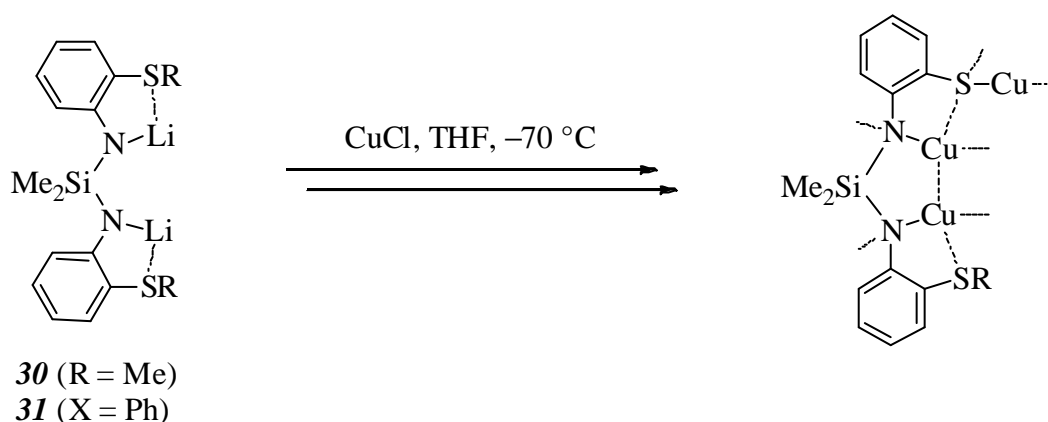
Schema 31. Beobachteter Abbau von Silandianilido-Liganden zu Imido-Liganden bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) mit Kupfer(I)-chlorid.

Wird die Reaktionslösung direkt mit *n*-Hexan überschichtet, bilden sich neben den Kristallen von **50** und **51** wenige feine gelbe Plättchen, die sich an der Luft abrupt schwarz färben und aufgrund ihrer geringen Stabilität und Ausbeute nicht umfassend charakterisiert werden konnten. Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse deutet auf ein ionisches Aggregat der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{thf})_n][\text{Cu}^{\text{I}}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3]$ (**52**) hin. Auch beim Li-Cu(I)-Austausch in $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) kommt es also zur partiellen Demethylierung der S-Funktionen, welche bereits bei der Umsetzung des zugrunde liegenden Silandianilins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**) mit Kupfer(I)-mesityl beobachtet wurde (Schema 32; vgl. Schema 25, S. 93).

Auch bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) mit der stöchiometrischen Menge Kupfer(I)-chlorid konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Bereits bei der Reaktions-temperatur von -70 °C färbt sich die Lösung hier rasch von gelb nach grün, was als Indikator für Zersetzungsprozesse anzusehen ist (vgl. S. 190ff.). Diese Färbung geht beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur allmählich nach Tiefrot über. Beim Einengen im Vakuum tritt

undefinierte Zersetzung unter Braunfärbung und teilweiser Kupferabscheidung ein.

Die Isolierung des grünen Intermediats durch Fällung mit *n*-Hexan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ blieb erfolglos. Bei der Durchführung der Umsetzung von **31** mit der doppelten Menge Kupfer(I)-chlorid wurde ein identisches Verhalten beobachtet. Allerdings konnte nun in geringer Ausbeute ein rotes kristallines Abbauprodukt isoliert werden, welches röntgenkristallografisch als $[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$ (**53**) identifiziert wurde. So unterliegt also auch der $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Ligand unter den gegebenen Bedingungen einer C-S-Bindungsspaltung (formal Ph^+ -Eliminierung) unter Bildung eines $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}^{3-}$ -Liganden.



Schema 32. Beobachtete Deorganylierung der S-funktionalisierten Silandianilido-Liganden bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}$ (**30**, **31**) mit Kupfer(I)-chlorid.

Die homoleptischen Kupfer(I)-silandianilide $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ (**49**: X = OMe, **50**: X = SMe) sind im kristallinen Zustand unter inerten Bedingungen praktisch unbegrenzt haltbar. In Lösung zersetzt sich **49** dagegen allmählich unter Abscheidung eines undefinierten farblosen Niederschlags, **50** deutlich rascher unter Grün- und später Rotfärbung der Lösung. Unter aeroben Bedingungen zersetzen sich beide kristalline Produkte erst innerhalb von Stunden unter Dunkelfärbung, in Lösung dagegen abrupt. Empfindlicher sind die Abbauprodukte $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**51**) und $[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$ (**53**), welche sich an der Luft auch im festen Zustand rasch braun färben. Aufgrund der Inertheit von **49** und **50** an der Luft sind diese Verbindungen einer quantitativ-analytischen Charakterisierung mittels Elementaranalyse zugänglich. Dabei wurden allerdings nur moderate Ergebnisse erzielt (Tabelle 39, S. 104). Der insbesondere deutlich zu niedrig gefundene N-Gehalt ist möglicherweise auf die Bildung von Nitriden oder Nitridsiliciden unter den gegebenen Analysenbedingungen zurückzuführen. Selbiges wurde bereits bei $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**) beobachtet^[36].

Tabelle 39. Ausbeuten und Elementaranalysen der Kupfer(I)-silandianilide **48–50** (Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verbindung	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }] ₄ (48)	52 %			
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₄ (49)	27 %	40,7 (44,9)	4,82 (4,72)	5,3 (6,5)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }] ₄ (50)	20 %	39,1 (41,8)	4,08 (4,39)	5,5 (6,1)

Der thermische Zersetzungspunkt von **49** ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit dem von **48**, wohingegen der von **50** um rund 75 °C höher liegt (Tabelle 40). Die S-Funktionalisierung hat also offenbar einen weitaus größeren stabilisierenden Einfluss auf das Kupfersilandianilid als die O-Funktionalisierung. Bei den Produkten der Pyrolyse unter inerter Atmosphäre handelt es sich stets um schwarze IR-transparente Feststoffe, die im Wesentlichen aus metallischem Kupfer bestehen. Im Fall von **49** wurde als kristalline Nebenphase zudem Kupfer(I)-oxid gefunden, bei **50** verschiedene Kupfersulfid-Phasen. Dies zeigt eine Beteiligung der neutralen Donorfunktionen an der thermischen Zersetzung auf. Die Masse des Pyrolyserückstandes ist stets größer als die zu erwartende im Fall von reinem Kupfer und den entsprechenden Chalkogeniden. Dies ist mit einer Verunreinigung der Produkte mit amorphen Rußpartikeln infolge einer unvollständigen Pyrolyse zu erklären.

Tabelle 40. Thermische Analysen der Kupfer(I)-silandianilide **48–50** (Argon-Atmosphäre, RT – 1000 °C).

Verbindung	$T_{Zers.} / ^\circ\text{C}$	$M_{Rest}^a (1000^\circ\text{C}) / \text{g/mol}$	Pyrolyseprodukte ^b
[Cu ₈ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }] ₄ (48)	131	694,4	Cu (8M = 508,4 g/mol)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₄ (49)	133	610,0	Cu (8M = 508,4 g/mol) Cu ₂ O (4M = 572,4 g/mol)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }] ₄ (50)	206	779,3	Cu (8M = 508,4 g/mol) Cu ₂ S (4M = 636,6 g/mol) CuS (8M = 768,7 g/mol)

^a Masse des Rückstandes bezogen auf die Molmasse der Ausgangsverbindung

^b identifiziert mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die UV/Vis-Reflexionsspektren der drei Kupfersilandianilide **48–50** zeigen jeweils eine scharfe Absorptionskante in einem Bereich von 2,3 – 2,7 eV (Abb. 32, S. 105). Der Vergleich mit dem Silandianilin Me₂Si(NH-phn-SPh)₂ (**24**; $E_e = 3,48$ eV) zeigt, dass es durch den Austausch H → Cu zu einer starken Rotverschiebung der Absorptionskante um rund 1 eV kommt. Die Spektren der anderen Silandianiline Me₂Si(NH-phn-X)₂ (**20–23**) und der Li-

Derivate $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**) waren aufgrund einer zu hohen Luftempfindlichkeit unter den gegebenen Messbedingungen nicht zugänglich. Die Einführung der neutralen Donorgruppen bewirkt ebenfalls eine geringfügige Rotverschiebung, und zwar im Fall der Methoxygruppe in **49** eine stärkere als im Fall der Methylthiogruppe in **50**.

Für andere aromatisch substituierte Kupfer(I)-amide wurden ähnliche Werte wie für **48–50** gefunden, z.B. für $[\text{Cu}_2\{\mu\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S}^t\text{Bu})_2\}_2]$ (Absorptionskante bei etwa 2,5 eV; HARKINS, PETERS 2004 ^[133]). Andere oligomere Kupfer(I)-silanamide zeigen dagegen ein grundsätzlich anderes Absorptionsverhalten, z.B. $[\text{Cu}_4\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ (scharfe Absorptionsmaxima bei 4,38 eV und 5,04 eV; MAVERICK et al. 1998 ^[134]). Diese Befunde zeigen, dass die optischen Eigenschaften der Verbindungen im Wesentlichen vom π -Elektronensystem der Liganden und kaum vom Aggregationsgrad des Kupfer(I)-amids beeinflusst werden. Während **48** unter UV-Bestrahlung ($\lambda = 366 \text{ nm}$) gelb fluoresziert ^[36b], zeigen die substituierten Derivate **49** und **50** dieses Verhalten nicht.

Die Abbauprodukte **51** und **53** zeigen ebenfalls eine scharfe Absorptionskante, welche sich gegenüber **50** um rund 0,5 eV rotverschoben befindet. Dieser Effekt geht wahrscheinlich nicht allein auf den erhöhten Elektronenreichtum der aromatischen Liganden zurück, denn bei anderen elektronenreichen Kupfer(I)-thiophenolaten liegen die Absorptionskanten mit 2,50 – 2,67 eV energetisch deutlich höher (z.B. $[\text{Cu}_7(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$; FENSKE et al. 2013 ^[135]).

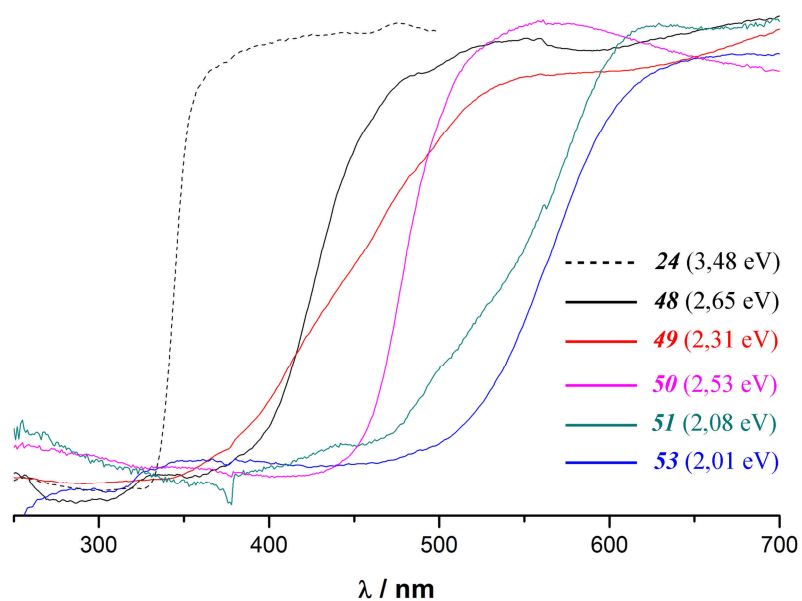


Abb. 32. UV/Vis-Reflexionsspektren der Cu(I)-Derivate **48–51** und **53** (zur Ermittlung der Absorptionskanten s. S. 218f.).

NMR-Analysen:

Die ^1H -Signale der Si-gebundenen Methylgruppen in **49** und **50** sind gegenüber den zugrunde liegenden Silandianilinen **21** und **23** um rund 0,2 ppm tieffeldverschoben. Die Signale der aromatischen Protonen in **49** zeigen einen geringfügigen Trend zur Hochfeldverschiebung, in **50** sind selbige dagegen fast identisch mit denen in **23** (Tabelle 41a; vgl. Tabelle 16a, S. 43). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind in beiden Spezies nahezu identisch mit denen in **21** bzw. **23** (Tabelle 41b; vgl. Tabelle 16b, S. 43). Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in **49** und **50** ähneln denen von **21** und **23** und sind damit verglichen mit $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**)^[36a] um rund 10 ppm tieffeldverschoben.

$[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$ (**53**) liefert sehr breite ^1H -NMR-Signale, welche im Fall der aromatischen Protonen keine vollständige Zuordnung erlauben. ^{13}C -NMR-Verschiebungen konnten von **53** nicht ermittelt werden, was wahrscheinlich auf eine zu geringe Löslichkeit in Verbindung mit großen Signalbreiten zurückzuführen ist. Das ^{29}Si -NMR-Signal des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}^{3-}$ -Liganden liegt **53** mit $-29,4$ ppm sehr viel weiter im Hochfeld als das Signal des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden in **50**. Das Abbauprodukt $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**51**) stand NMR-Untersuchungen aufgrund seiner Unlöslichkeit in THF nicht zur Verfügung.

Tabelle 41a. ^1H - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Kupfer(I)-silandianilide **48–50** in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

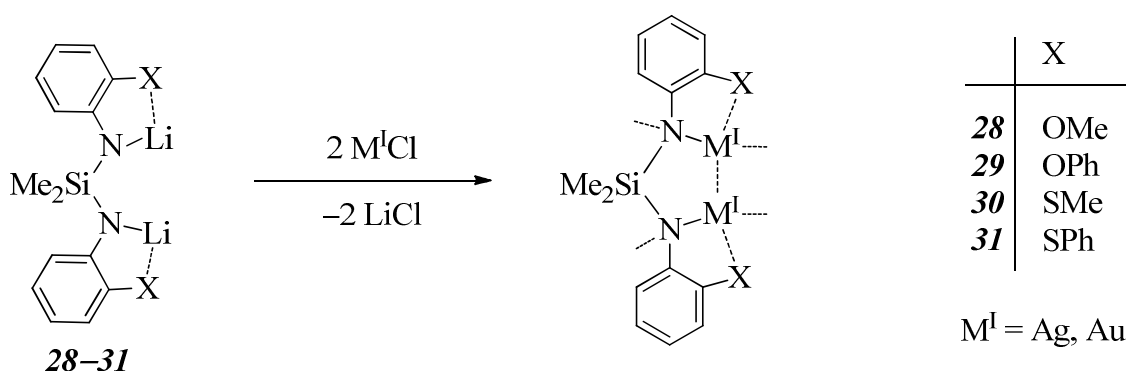
Verbindung	SiCH ₃	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (48) ^[36a]	0,35					-17,3
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (49)	0,38	6,96	6,63	6,57	6,76	-9,0
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (50)	0,47	7,35	6,62	7,00	7,06	-8,3

Tabelle 41b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kupfer(I)-silandianilide **48–50** in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verbindung	SiCH ₃	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (48) ^[36a]	-0,5	149,2					
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (49)	-1,1	149,0	137,3	110,8	118,4	121,6	115,9
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (50)	-1,4	148,1	124,0	134,8	119,5	129,8	116,4

4.3 Umsetzungen mit Silber(I)-chlorid und Gold(I)-chlorid

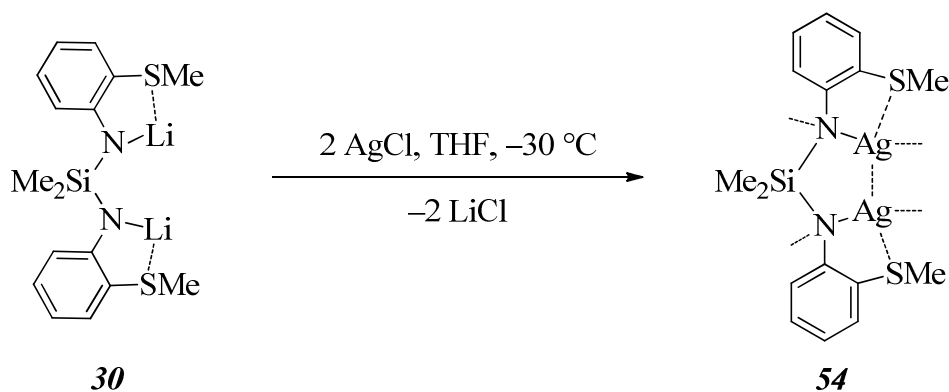
Während in unserer Arbeitsgruppe bereits homoleptische Kupfer(I)-silandianilide synthetisiert und strukturell charakterisiert worden sind ^[36], konnten entsprechende Silber(I)- und Gold(I)-Derivaten bislang noch nicht isoliert werden ^[36b]. Deshalb galt es im Folgenden zu untersuchen, wie sich die hier eingeführten O- und S-Donorfunktionen auf den Reaktionsverlauf und die Stabilität der angestrebten Produkte auswirken. Ziel war dabei die Darstellung und umfassende Charakterisierung von homoleptischen Silandianiliden des Typs $M_2\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}$ ($M = Ag, Au$; Schema 33).



Schema 33. Reaktion der Lithiumsilandianilide $Li_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ (**28–31**) zu Silber(I)-silandianiliden $Ag_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ bzw. Gold(I)-silandianiliden $Au_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$.

Wird Silber(I)-chlorid oder Gold(I)-chlorid in THF bei -70 °C mit $Li_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ (**28–31**) umgesetzt, tritt anders als im Fall von Kupfer(I)-chlorid zunächst keine Reaktion ein. Beim langsamen Erwärmen über etwa -40 °C hinaus beginnt sich das Metallsalz zu lösen, wobei sich die Lösung in den meisten Fällen unter Metallabscheidung dunkel färbt.

Das vergleichsweise reaktive $Li_2\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}$ (**30**) reduziert Silber(I)-chlorid bereits zum Metall, bevor sich das Metallsalz vollständig gelöst hat. Wird die Reaktionsmischung im Anfangsstadium der Zersetzung rasch mit *n*-Hexan überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt, scheiden sich innerhalb einiger Wochen neben schwarzen teerartigen Zersetzungsprodukten wenige kleine gelbe Kristalle ab. Diese konnten durch Röntgen-einkristallstrukturanalyse (vgl. S. 175f.) als $[Ag_8\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_4]$ (**54**) identifiziert werden (Schema 34, S. 108). Eine umfassende Charakterisierung gelang aufgrund der geringen Ausbeute nicht. Im kristallinen Zustand ist **54** inerte als das Cu(I)-Analogon $[Cu_8\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_4]$ (**50**) (vgl. Kap. 4.2, S. 99ff.) und färbt sich an der Luft nicht dunkel, sondern entfärbt sich infolge Hydrolyse langsam.



Schema 34. Synthese von $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**53**) durch Lithiumchlorid-Metathese.

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) reagiert deutlich langsamer mit Silber(I)-chlorid, wobei eine fahlbraune Lösung entsteht, aus der sich selbst bei Raumtemperatur nur langsam Silber abscheidet. Die direkte Isolierung eines homoleptischen Silber(I)-silandianilids gelang jedoch nicht. Stattdessen wurden nach Zugabe eines Überschusses THT bei -20 °C neben vielen farblosen Kristallen von $[\text{Ag}(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ (vgl. S. 109ff.) wenige schwach gelbliche Kristalle von $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**66**) erhalten. Die gezielte Darstellung und Charakterisierung dieser Verbindung ist in Kapitel 4.6 (S. 135ff.) beschrieben. Bei den Umsetzungen mit Gold(I)-chlorid konnte in keinem Fall ein definiertes Produkt isoliert werden.

4.4 Chlorido-Komplexe von Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I)

Zur Darstellung von Komplexen der Münzmetalle mit Silandianilido-Liganden mittels Lithiumchlorid-Metathese können nicht nur Metallchloride, sondern auch geeignete Chlorido-Komplexe der jeweiligen Metalle eingesetzt werden. Diese könnten den Vorteil einer erhöhten Löslichkeit und redoxchemischer Stabilität gegenüber den binären Metallchloriden haben. Im Fall von Kupfer(I) könnten auf diese Weise möglicherweise die beobachteten Abbaureaktionen der Silandianilido-Liganden (vgl. Schema 31 und 32, S. 102f.), im Fall von Silber(I) und Gold(I) evtl. die Reduktion zum Metall unterdrückt werden. Die Coliganden können dabei entweder im Komplex verbleiben oder durch den Silandianilido-Liganden verdrängt werden. Beispielsweise gelang in unserer Arbeitsgruppe durch Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit einem entsprechenden Lithiumsilandiamid in Anwesenheit von Triphenylphosphan die Darstellung des sechskernigen Kupfer(I)-silandiamids $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)_3\}]$ (LECHNER 2009^[40a]).

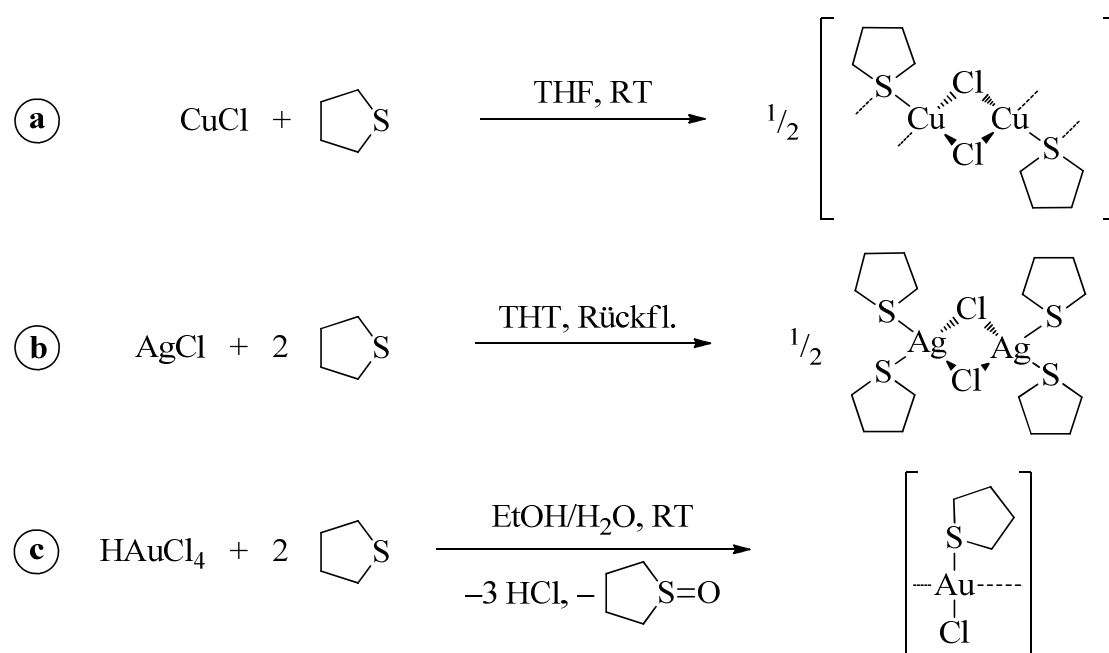
Im Folgenden wurde untersucht, wie sich Donorstärke, sterischer Anspruch, Zähigkeit und Menge eines neutralen Coliganden auf die Reaktivität gegenüber den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) sowie Struktur und Eigenschaften der Produkte auswirken.

Komplexe mit Tetrahydrothiophen (THT):

Aliphatische Thioether wie THT zeichnen sich durch eine geringe Polarität und Donorstärke aus. Dies bedingt eine hohe Löslichkeit der Komplexe in organischen Medien und eine hohe Reaktivität hinsichtlich Ligandenaustauschreaktionen. Aufgrund seiner Flüchtigkeit kann THT leicht abgetrennt und so bei Bedarf im Überschuss eingesetzt werden.

Kupfer(I)-chlorid bildet mit THT in Abhängigkeit vom Lösungsmittel eine Reihe polymerer Komplexe des Typs $[\{\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{tht})_n\}_\infty]$ ($n = 4/3, 2, 3$; WEISS et al. 1992 ^[136], FLORIANI et al. 1996 ^[137]). In THF bildet sich unabhängig von der eingesetzten THT-Menge das Schichtpolymer $[\{\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{tht})_2\}_\infty]$ ^[137], welches unter Vereinfachung der Literaturmethode durch direkte Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit THT in THF dargestellt wurde (Schema 35a).

Von Gold(I)-chlorid existiert ebenfalls ein Komplex des Typs $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, der im festen Aggregatzustand kettenförmige Überstrukturen durch Au-Au-Kontakte bildet (OSKARSSON et al. 1993 ^[138]). Dieser Komplex, der sich in Lösung unter Goldabscheidung zersetzt, ist leicht durch Reduktion von Tetrachloridogold(III)-säure mit einem Überschuss THT zugänglich (Schema 35c).



Schema 35. Darstellung von THT-Komplexen der einwertigen Münzmetallchloride: $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tht})_2\}_\infty]$ (a), $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tht})_4]$ (b), $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (c).

Von Silber(I)-chlorid ist bisher kein THT-Komplex bekannt. Das Salz zeigt bei der Umsetzung mit einem doppelten Überschuss THT in Chloroform oder THF keinerlei Reaktion. Jedoch wurde gefunden, dass sich Silber(I)-chlorid in reinem THT in der Siedehitze löst. Durch Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan und Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden farblose Nadeln erhalten, die sich oberhalb $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder bei Kontakt mit organischen Lösungsmitteln rasch wieder zu Silber(I)-chlorid zersetzen. Eine spektroskopische Charakterisierung war deshalb nicht möglich. Durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde die Identität des Produkts zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ ermittelt (Schema 35b, S. 109).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$:

Die Elementarzelle von $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ enthält ein zentrosymmetrisches Komplexmolekül mit einem zentralen Ag_2Cl_2 -Ring (Raumgruppe $P\bar{1}$, Abb. 33). Die beiden terminalen THT-Liganden vervollständigen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre des Ag-Atoms. Der THT-Komplex ähnelt damit strukturell stark dem entsprechenden Triphenylphosphan-Komplex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (CASSEL 1978 ^[139]). Die Ag-Cl-Abstände unterscheiden sich in beiden Komplexen kaum (Tabelle 42, S. 111). Allerdings ist der THT-Komplex aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Liganden entlang der Cl-Cl-Achse gestreckt ($\text{Cl-Ag-Cl} = 100,6(1)^{\circ}$), während in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ eine Streckung entlang der Ag-Ag-Achse vorliegt ($\text{Cl-Ag-Cl} = 88,03(6)^{\circ}$ ^[139]). Aus selbem Grund ist in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ der S-Ag-S-Winkel mit $118,3(1)^{\circ}$ kleiner als der P-Ag-P-Winkel in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit $122,91(7)^{\circ}$ ^[139]. Die Konformation des M_2Cl_2 -Rings in $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{tht})_4]$ ähnelt damit der in den polymeren Kupfer(I)-Komplexen $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_n\}_{\infty}]$ ($n = 4/3, 2, 3$ ^[136, 137]). Die Abwinkelung der THT-Liganden von $104,8(1) - 107,5(1)^{\circ}$ entspricht einer sp^3 -Hybridisierung der S-Atome. Die Ag-S-Abstände ähneln mit $255,2(2)$ pm und $262,3(2)$ pm denen in Ag(I)-Komplexen mit Thiokronenether-Liganden, z.B. $[\text{AgCl}(\text{9S3})]$ ($\text{9S3} = 1,4,7\text{-Trithiacyclononan}$, Ag-S = $259,8(1) - 261,8(1)$ pm; COOPER et al. 1989 ^[140]).

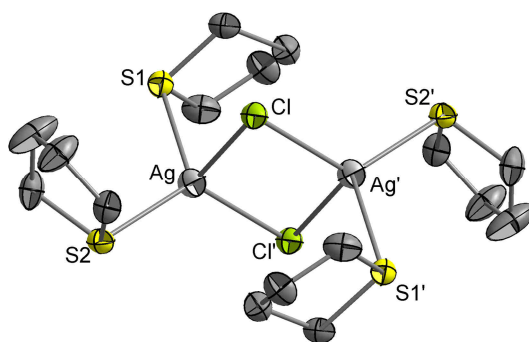


Abb. 33. Molekülstruktur von $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ im Kristall.

Tabelle 42. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ und verwandten Verbindungen (angegeben in pm; E = S, P; (9S3) = 1,4,7-Trithiacyclononan).

Verbindung	Ag-Cl	Ag-S	Cl-Ag-Cl	E-Ag-E
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$	255,8(2) – 274,7(2)	255,2(2) – 262,3(2)	100,6(1)	118,3(1)
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ ^[139]	259,6(2) – 274,1(2)		88,03(6)	122,91(7)
$[\text{AgCl}(9\text{S3})]$ ^[140]	238,9(1)	259,8(1) – 261,8(1)		

Komplexe mit tertiären Phosphanen PR₃:

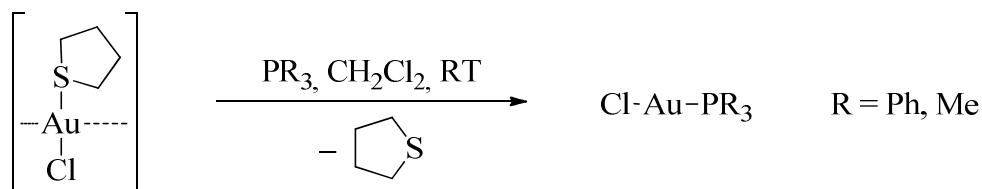
Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, Stabilität und chemischen Vielfalt sind in der Literatur Komplexe der Münzmetallchloride mit tertiären Phosphanen sehr umfassend beschrieben. Kupfer(I)-chlorid und Silber(I)-chlorid bilden zahlreiche Komplexe, in denen das Metall Koordinationszahlen von zwei bis vier realisiert (Tabelle 43). In Phosphan-Komplexen von Gold(I)-chlorid ist dagegen die Koordinationszahl zwei vorherrschend.

Tabelle 43. Literaturbekannte Münzmetallkomplexe des Typs $[\text{M}_n\text{Cl}_n\text{L}_m]$ mit Triphenylphosphan und Trimethylphosphan.

L	M = Cu	M = Ag	M = Au
PPh ₃	$[\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{PPh}_3)_4\}]$ ^[141] $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ ^[142] $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[143] $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[143]	$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ ^[139] $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[146]	$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[148] $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ ^[149]
PMe ₃	$[\{\text{Cu}_4(\mu_4\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_3\text{-}(\text{PMe}_3)_3\}_\infty]$ ^[144] $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{CuCl}_2]$ ^[145]	$[\{\text{Ag}_4(\mu_4\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_3\text{-}(\text{PMe}_3)_3\}_\infty]$ ^[147] $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)_4][\text{AgCl}_2]$ ^[147]	$[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ ^[150]

Da sich Komplexe von Kupfer(I)- und Silber(I)-chlorid mit tertiären Phosphanen sehr leicht bilden, wurden diese i.d.R. nicht isoliert, sondern für die jeweilige Umsetzung in situ erzeugt. Außerdem existieren in einigen Fällen keine Chlorido-Komplexe mit der angestrebten Stöchiometrie (z.B. $[\{\text{Ag}_4\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_3\}_\infty]$ statt „ $\text{AgCl} \cdot \text{PMe}_3$ “ ^[147]).

Chloridogold(I)-Komplexe mit Phosphanen wurden durch Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ in Anlehnung an eine Literaturmethode ^[151] gewonnen. Auf diese Weise wurden Komplexe mit Triphenylphosphan ^[148] und Trimethylphosphan ^[150] dargestellt (Schema 36, S. 112).

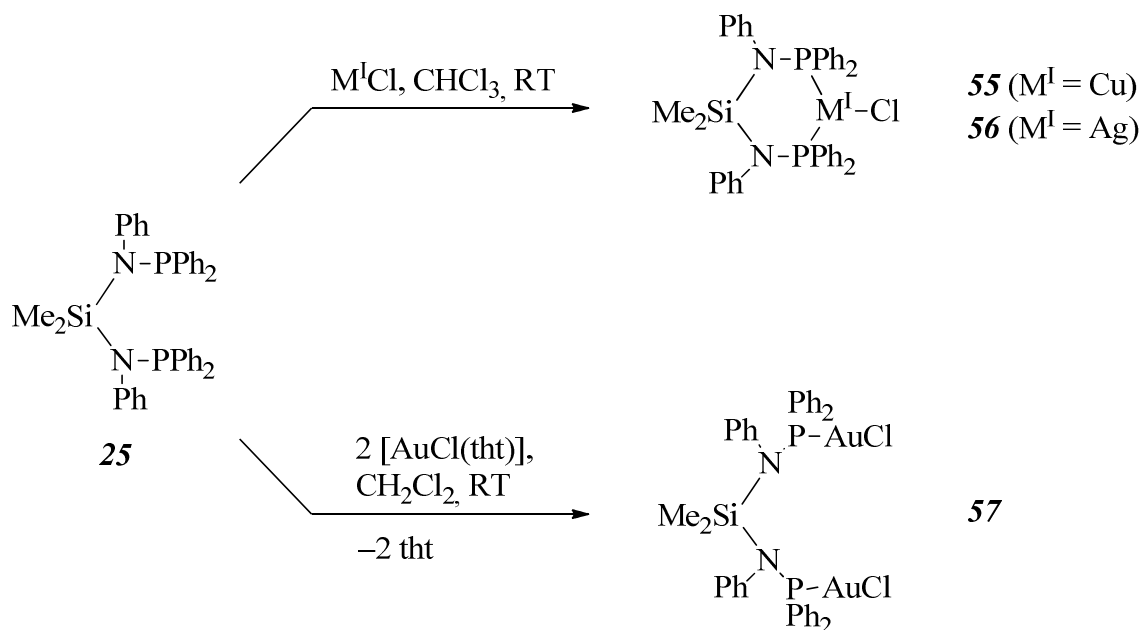


Schema 36. Darstellung von Komplexen des Gold(I)-chlorids mit tertiären Phosphanen.

*Komplexe mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**):*

Da das Silandianilin **25** keine sekundären, sondern tertiäre Aminofunktionen besitzt, steht die Verbindung für Metallierungsversuche nicht zur Verfügung. Allerdings sind von diesem Verbindungstyp stabile Koordinationsverbindungen mit den phosphophilen Übergangsmetallen Palladium(II) und Platin(II) (WOOLLINS et al. 2001 ^[105]) sowie Iridium(I) (PASARELLI, BENETOLLO 2011 ^[106]) bekannt. Somit ist zu erwarten, dass **25** auch mit Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) vergleichbar stabile Komplexe bildet.

Wird **25** zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid oder Silber(I)-chlorid in Chloroform gegeben, löst sich das Metallsalz unter Bildung eines Komplexes $\text{MCl} \cdot \mathbf{25}$ (**55**: $\text{M} = \text{Cu}$; **56**: $\text{M} = \text{Ag}$; Schema 37a). Auch beim Einsatz der doppelten Menge Metallchlorid wird nur ein Äquivalent umgesetzt, sodass sich selektiv **55** bzw. **56** bildet.



Schema 37. Komplexierung von Münzmetallchloriden mit $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ (**25**).

Wird im Gegensatz dazu Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) mit **25** in Methylenchlorid im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, lässt sich ausschließlich ein Komplex der Zusammensetzung $2 \text{ AuCl} \cdot \mathbf{25}$ isolieren (**57**; Schema 37b, S. 112). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält eine Vielzahl von Signalen im Bereich von 15 – 95 ppm, wobei das Signal des freien Liganden **25** bei 50,2 ppm fehlt. Es ist also davon auszugehen, dass die Bildung eines 1:1-Komplexes deutlich weniger begünstigt ist als im Fall von Kupfer und Silber. Die Darstellung des 2:1-Komplexes **57** gelang gezielt durch Einsatz der entsprechend stöchiometrischen Mengen beider Edukte.

Alle drei Komplexe **55–57** wurden so in sehr guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 44). Die Kristalle von **55** enthalten ein Äquivalent Chloroform, jene von **57** zwei Äquivalente Methylenchlorid. In beiden Fällen wird das Solvens beim Trocknen im Vakuum vollständig abgegeben.

Tabelle 44. Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_n]$ (**55–57**; Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verb.	M	<i>n</i>	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
55	Cu	2	89 %	65,2 (64,3)	5,04 (5,11)	3,9 (4,0)
56	Ag	2	88 %	60,5 (60,5)	4,45 (4,81)	3,6 (3,7)
57	Au	1	82 %	42,3 (42,4)	3,16 (3,37)	2,5 (2,6)

Die Komplexe **55–57** weisen sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung eine hohe Stabilität auf, lediglich **57** zersetzt sich in Lösung langsam unter Goldabscheidung. Auch unter aeroben Bedingungen hydrolysieren die kristallinen Produkte nur langsam.

Die thermische Stabilität von **55–57** nimmt mit steigender Ordnungszahl des Metalls ab, wobei allgemein die Zersetzungspunkte mit über 200 °C vergleichsweise hoch liegen (Tabelle 45, S. 114). Während sich **56** und **57** bis 1000 °C vollständig zu den Metallen zersetzen, bildet sich bei der Pyrolyse von **55** unter inerter Atmosphäre selektiv Kupfer(I)-phosphid. Dass die Masse des Pyrolyserückstandes jeweils größer ist als die theoretisch zu erwartende (insbesondere bei **56**), deutet darauf hin, dass neben den genannten kristallinen Produkten noch amorpher Ruß enthalten ist. Das freie Metallchlorid konnte in keinem Fall im Pyrolyserückstand nachgewiesen werden.

Tabelle 45. Thermische Analysen der Komplexe $[M_2Cl_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_n]$ (**55–57**; Argon-Atmosphäre, RT – 1000 °C).

Verb.	M	<i>n</i>	$T_{Zers.} / ^\circ C$	$M_{Rest}^a (1000 ^\circ C) / g/mol$	Pyrolyseprodukte ^b
55	Cu	2	310	323,6	Cu ₃ P (⁴ / ₃ <i>M</i> = 295,4 g/mol)
56	Ag	2	276	720,8	Ag (4 <i>M</i> = 431,5 g/mol)
57	Au	1	210	442,8	Au (2 <i>M</i> = 393,3 g/mol)

^a Masse des Rückstandes bezogen auf die Molmasse der Ausgangsverbindung^b identifiziert mittels Röntgenpulverdiffraktometrie*NMR-Analysen:*

Während die ¹H-NMR-Spektren von **55–57** wenig aussagekräftig sind und hier deshalb nicht erläutert werden sollen, sind die ¹³C-NMR-Spektren aufschlussreicher. Bei der Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen fällt auf, dass sich die Koordination der P-Funktionen am stärksten auf das *ipso*-C-Atom des Phosphanlysubstituenten auswirkt, am zweitstärksten auf das *ipso*-C-Atom der Anilinogruppe (Tabelle 46a). Beide Signale erfahren dabei eine Hochfeldverschiebung, wobei der Effekt mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls zunimmt. Die C-Atome der Si-gebundenen Methylgruppen erfahren dagegen in selber Richtung eine Tieffeldverschiebung. Insgesamt sind die ¹³C-NMR-Verschiebungen des Cu-Komplexes **55** und des Ag-Komplexes **56** praktisch identisch, wohingegen die des Au-Komplexes **57** signifikant abweichen.

Tabelle 46a. ¹³C-NMR-Verschiebungen der Komplexe $[M_2Cl_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_n]$ (**55–57**) im Vergleich mit den freien Liganden **25** (jeweils in Chloroform-D bei 300 K; Abgaben in ppm).

Verb.	M	<i>n</i>	SiCH ₃	NPh-Substituent				PPh ₂ -Substituent			
				CN	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH	CP	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH
25	-		2,4	144,6	128,6	128,1	124,8	139,3	133,6	127,7	130,7
55	Cu	2	2,8	143,1	130,4	128,7	125,9	133,7	133,9	128,3	130,3
56	Ag	2	2,9	143,1	130,6	128,7	126,0	133,9	133,9	128,5	130,3
57	Au	1	5,9	140,4	132,0	129,2	127,2	131,1	133,8	128,5	131,8

Reicher an Informationsgehalt als die chemischen Verschiebungen ist das Kopplungsverhalten mit dem ³¹P-Kernen der Phosphanlygruppen (Tabelle 46b, S. 115). Der Betrag der ³J_{C,P}-Kopplung der Si-gebundenen Methylgruppen ist in allen drei Komplexen **55–57** kleiner als im freien Liganden **25**. Die Kopplungen der ³¹P-Kerne mit den aromatischen ¹³C-Atomen

ändern sich durch die Erhöhung der Koordinationszahl des P-Atoms bei der Komplexbildung erwartungsgemäß stark. Die Signale zeigen in **55** und **56** infolge der Cyclisierung (Erhöhung des ^{31}P , ^{31}P -Kopplungsbetrages: $^4J_{\text{P,P}}$ vs. $^{2,4}J_{\text{P,P}}$) Kopplungsmuster höherer Ordnung, i.d.R. Pseudo-Tripletts.

Tabelle 46b. Beträge der ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen in den Komplexen $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_n]$ (**55–57**) im Vergleich mit den freien Liganden **25** (jeweils in Chloroform-D bei 300 K; Angaben in Hz, Multiplizitäten in Klammern).

Verb.	M	n	SiCH ₃	NPh-Substituent			PPh ₂ -Substituent			
				CN	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	CP	<i>o</i> -CH	<i>m</i> -CH	<i>p</i> -CH
			$^3J_{\text{C,P}}$	$^2J_{\text{C,P}}$	$^3J_{\text{C,P}}$	$^4J_{\text{C,P}}$	$^1J_{\text{C,P}}$	$^2J_{\text{C,P}}$	$^3J_{\text{C,P}}$	$^4J_{\text{C,P}}$
25	-		9,6 (t)	8,3 (m)	(s)	(s)	18,4 (m)	22,1 (m)	(m)	(s)
55	Cu	2	4,8 (t)	(m)	(s)	(s)	(m)	(m)	(m)	(s)
56	Ag	2	5,7 (t)	(m)	(s)	(s)	(m)	(m)	(m)	(s)
57	Au	1	2,7 (t)	7,5 (d)	3,5 (d)	2,1 (d)	67,2 (d)	14,9 (d)	12,2 (d)	2,5 (d)

Das ^{29}Si -NMR-Signal des $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ -Liganden erfährt durch die Koordination eine Tieffeldverschiebung, wobei der Effekt mit steigender Ordnungszahl des Metalls zunimmt (Tabelle 46c). Im Fall der ^{31}P -NMR-Verschiebungen gilt selbiges nur im Fall des Ag-Komplexes **56** und des Au-Komplexes **57**, welche diesbzgl. dem literaturbekannten Rh(I)-Komplex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 86,0$ ppm; PASARELLI, BENE-TOLLO 2011 ^[106]) und dem Pd(II)-Komplex $[\text{PdCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{-2-Py})_2\}]$ ($\delta_{\text{P}} = 64,4$ ppm; WOOLLINS et al. 2001 ^[105]) ähneln. Das ^{31}P -NMR-Signal im Cu(I)-Komplex **55** ist dagegen wider der Erwartung stark hochfeldverschoben, womit eher eine Ähnlichkeit zu dem Pt(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2\}]$ ($\delta_{\text{P}} = 42,3$ ppm ^[105]) besteht.

Tabelle 46c. ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_n]$ (**55–57**) im Vergleich mit den freien Liganden (jeweils in Chloroform-D bei 300 K).

Verb.	M	n	$\delta_{\text{Si}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$	$^2J_{\text{Si,P}} / \text{Hz}$
25	-		1,1	50,1	33,5
55	Cu	2	1,2	38,6	15,8
56	Ag	2	1,6	52,8	18,6
57	Au	1	4,8	66,6	15,8

Der Betrag der Kopplungskonstante $|^2J_{Si,P}|$ ist im Fall des Cu- und des Au-Komplexes um 50 % kleiner, im Fall des Ag-Komplexes nur um 40 % kleiner als in **25**. Dass dieser Kopplung durch Bindung des freien Valenzelektronenpaars am P-Atom schwächer wird, wurde bereits im Fall der Chalkogenide *N*-silylierter Phosphanylamine beobachtet (vgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSePh}_2)\text{Ph})_2$ (**26**), S. 55; $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PPh}_2)\text{Pym}$ und $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{PSePh}_2)\text{Pym}$, Pym = 2-Pyrimidyl ^[109]).

Das ^{31}P -NMR-Signal von **56** ist infolge der P-Ag-Kopplung zu einem breiten Dublett aufgespalten (Abb. 34a). Aufgrund der (auch bei tieferen Temperaturen) großen Signalbreite sind die beiden erwarteten ^{107}Ag - und ^{109}Ag -Signale nicht aufgelöst. Aufgrund der cyclischen Struktur des Komplexes ist zu erwarten, dass sich hinter den breiten Linien zusätzliche Kopplungsmuster höherer Ordnung verbergen (Überlagerung der Signale zweier AA'X-Spinsysteme; vgl. $[\text{RhCl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{-4-Me})_2)\text{L}\}]$: $|^2J_{\text{P,P}}| \approx 42$ Hz; L = PPh_3 , CO, $t\text{-BuCN}$ ^[106]). Da das Kopplungsmuster des ^{31}P -NMR-Signals in **56** aber von der besonders großen $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplung dominiert wird, kann zumindest der mittlere Betrag dieser Kopplungskonstante aus dem Abstand der beiden Linien abgeschätzt werden. Deren Wert von 376 Hz deutet auf eine sp^2 -Hybridisierung des Ag-Atoms hin (ber.: $|^1J_{\text{P,Ag}}| = 348$ Hz; MUETTERTIES, ALEGRANTI 1972 ^[152]; $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_2]$: $|^1J_{\text{P,Ag}}| = 316$ Hz; TAYLOR et al. 1982 ^[153]), d.h. der dimere Komplex **56** dissoziiert in Lösung vermutlich zu einer monomeren Spezies $[\text{AgCl}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$.

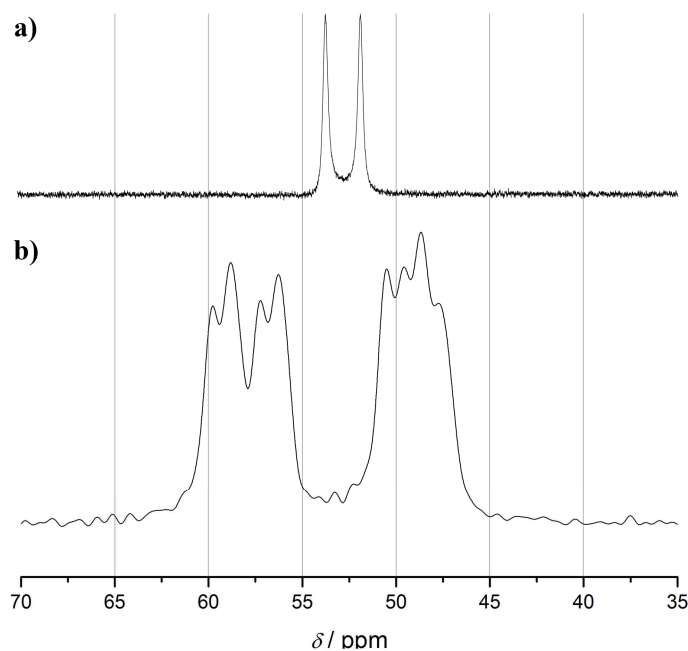


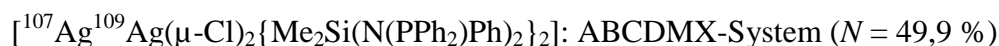
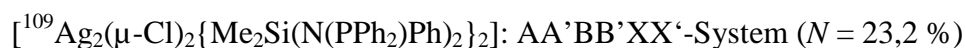
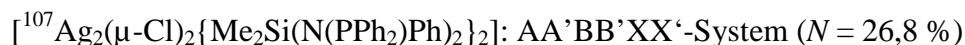
Abb. 34. ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**56**) bei $B_0 = 9,50$ T: gesättigte CHCl_3 -Lösung (27 °C; a), Festkörper (RT, 5 kHz MAS; b).

Zur Umrechnung in die reduzierte Kopplungskonstante $|^1K_{P,Ag}|$ für den Vergleich mit verwandten Komplexen wird der Mittelwert der gyromagnetischen Verhältnisse beider Isotope verwendet (vgl. Formel 5, S. 217). Dabei wird deutlich, dass die P-M-Kopplung in **56** stärker als in dem isostrukturellen Rh(I)-Komplex $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}_2]$ ^[106], aber wesentlich schwächer als in dem Pt(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)^2\text{Py})_2\}]$ ^[105] ist (Tabelle 46d).

Tabelle 46d. Beträge der M-P-Kopplung in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**56**) und verwandten Komplexen (jeweils in Chloroform-D bei 300 K).

Verbindung	δ_P / ppm	$ ^1J_{PM} $ / Hz	$ ^1K_{PM} $ / $10^{-18} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1}$
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (56)	52,8	376	1,77
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}_2]$ ^[106]	86,0	201,4	1,31
$[\text{PtCl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py})_2\}_2]$ ^[105]	42,3	3902	3,68

Im Festkörper-³¹P-NMR-Spektrum von **56** werden erwartungsgemäß zwei Multiplettsignale beobachtet, die jeweils aus vier Linien bestehen (Abb. 37b, S. 116). Hinter diesen müssen sich zusätzliche Aufspaltungen höherer Ordnung verbergen, da es sich bei dem beobachteten Muster aufgrund der dimeren Struktur von **56** um eine Überlagerung der Signale dreier komplizierter Spinsysteme handelt:



Da aufgrund der messtechnisch bedingten großen Signalbreite nicht alle Linien aufgelöst sind, ist es nicht möglich, aus dem Spektrum die Beträge der $|^1J_{P,Ag}|$ -Kopplungen zu extrahieren.

Röntgeneinkristallstrukturanalysen:

Die isostrukturellen Komplexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**55**) · CHCl_3 (Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 35a, S. 118) und $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**56**; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 35b, S. 118) bestehen aus einem zentrosymmetrischen M_2Cl_2 -Ring ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) und zwei symmetrieäquivalenten $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}$ -Liganden, die bidentat über die Phosphanyl-Funktionen an die Metallatome koordinieren. Letztere realisieren somit die Koordinationszahl vier. Während der zentrale Vierring planar ist, besitzt der durch die bidentate Koordination aufgespannte $\text{SiN}_2\text{P}_2\text{M}$ -Sechsring Wannenkonformation. Mit **55**

kristallisieren pro Formeleinheit zwei Moleküle Chloroform, welche durch eine H-Brücke an die Chlorido-Liganden gebunden sind ($C\cdots Cl = 345,0(5)$ pm).

Zum Vergleich mit analogen Komplexen mit anderen bidentaten Phosphanen bietet sich besonders solche mit 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (DPPP) an, da sich dieser Ligand wie $Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2$ (**25**) durch einen dreiatomigen Spacer zwischen den P-Atomen auszeichnet. Dieser bildet mit Kupfer(I)-chlorid einen Komplex $[Cu_2(\mu-Cl)_2(dppp)_2]$, der eine dem Komplex **55** analoge tricyclische Struktur aufweist (WHITE et al. 2005 ^[154]). Von Silber(I)-chlorid mit DPPP wurde dagegen bisher nur ein Komplex der Zusammensetzung $[AgCl(dppe-\kappa P,P')(dppe-\kappa P)]$ strukturell charakterisiert (WHITE et al. 1997 ^[155]).

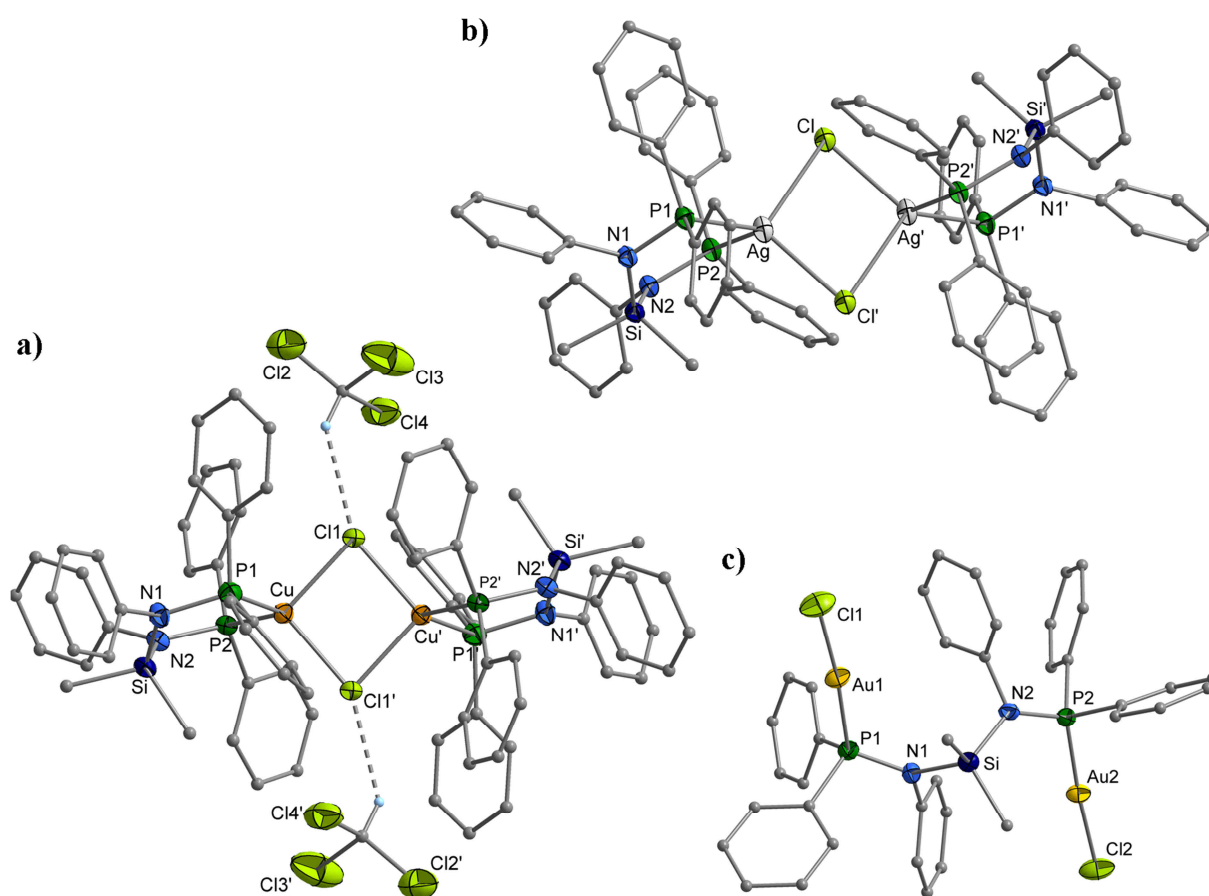


Abb. 35. Molekülstrukturen von Komplexen der Münzmetallchloride mit $Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2$ (**25**): $[Cu_2(\mu-Cl)_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**55**) \cdot 2 $CHCl_3$ (a), $[Ag_2(\mu-Cl)_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**56**; b) und $[Au_2Cl_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}]$ (**57**; c).

In $[Au_2Cl_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}]$ (**57**; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 35c) koordiniert jede der beiden PPh_2 -Gruppen monodentat an ein $AuCl$ -Fragment. Der Komplex ähnelt damit strukturell kaum den Komplexen **55** und **56**, wohl aber anderen Komplexen des Gold(I)-chlorids mit bidentaten Phosphan-Liganden wie $[Au_2Cl_2(\mu-dppp)]$ (KAIM et al. 2005 ^[156]).

Die geometrischen Parameter des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ -Liganden sind in **55** und **56** nahezu identisch (Tabelle 47). Die Si-N-Abstände sind mit rund 176,5 pm geringfügig länger als in **25** (Si-N = 174,6(2) – 175,7(2) pm), die N-P-Bindungen mit durchschnittlich 171 pm dagegen kürzer (**25**: N-P = 172,0(2) – 172,8(2) pm). Der N-Si-N-Winkel beträgt in beiden Komplexen rund 113° und ist damit deutlich größer als in **25** (N-Si-N = $108,3(1)^\circ$). Damit unterscheiden sich **55** und **56** von dem Pt(II)-Komplex $[\text{PtMe}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2\}]$ ^[91], wo der N-Si-N-Winkel mit $107,7(2)^\circ$ dem in **25** ähnelt. Auch die Si-N-P-Winkel sind in **55** und **56** gegenüber **25** (Si-N-P = 115,5(1) – 116,6(1) $^\circ$) um bis zu 6° aufgeweitet.

Tabelle 47a. Ausgewählte Bindungslängen in den Komplexen $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_n]$ (**55–57**) und verwandten Verbindungen (M = Cu, Ag, Au; Angaben in pm).

Verbindung	M-Cl	M-P	Si-N	N-P
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (55) · 2 CHCl_3	237,3(1) – 237,9(1)	223,3(1) – 224,6(1)	176,0(3) – 176,4(3)	171,5(3) – 171,9(3)
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (56)	257,4(1) – 263,6(1)	244,9(1) – 248,0(1)	176,4(2) – 176,6(2)	170,0(2) – 170,7(2)
$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (57)	228,3(2) – 228,4(2)	222,5(2) – 222,6(2)	176,1(5)	167,9(5) – 168,6(5)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (25)			174,6(2) – 175,7(2)	172,0(2) – 172,8(2)
$[\text{PtMe}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2\}]$ ^[105]		228,9(1) – 229,6(1)	177,3(4) – 178,5(4)	170,9(4) – 171,3(4)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppp})_2]$ ^[154]	237,26(4) – 239,08(5)	225,09(4) – 225,68(4)		
$[\text{AgCl}(\text{dppp-}\kappa\text{P},\text{P}')(\text{dppp-}\kappa\text{P})]$ ^[155]	256,7(5)	243,8(5) – 251,2(4)		
$[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppp})_2]$ ^[156]	230,8(3) – 231,0(3)	223,7(3) – 224,4(3)		

Der Länge der Cu-Cl-Bindungen in **55** entspricht mit 237,3(1) und 237,9(1) pm der in dem strukturell verwandten DPPP-Komplex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppp})_2]$ (Cu-Cl = 237,26(4); 239,08(5) pm) ^[154]. Die Ag-Cl-Bindungen in **56** sind dagegen mit 257,4(1) und 263,6(1) pm signifikant länger als in $[\text{AgCl}(\text{dppe-}\kappa\text{P},\text{P}')(\text{dppe-}\kappa\text{P})]$ (Ag-Cl = 256,7(5) pm) ^[155], was angesichts der μ -verbrückenden Koordination der Chlorido-Liganden in **56** zu erwarten ist. Verglichen mit dem strukturell näher verwandten Komplex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (Ag-Cl = 259,6(2) – 274,1(2) pm) ^[139] sind die Ag-Cl-Bindungen in **56** relativ kurz. Die Cu-P-Abstände sind in **55** mit 223,3(1) und 224,6(1) pm wenig kleiner als in dem DPPP-Komplex (Cu-P = 225,09(4), 225,68(4) pm) ^[154]. Die Ag-P-Abstände sind dagegen mit 244,9(1) und 248,0(1) pm im Mittel identisch mit denen in $[\text{AgCl}(\text{dppp-}\kappa\text{P},\text{P}')(\text{dppp-}\kappa\text{P})]$ (Ag-P = 243,8(5), 251,2(4) pm

^[155]) und in $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{Ag-P} = 246,7(2), 247,2(2)$ pm) ^[139]. Der zentrale Cu_2Cl_2 -Ring ist in **55** ($\text{Cl-Cu-Cl} = 95,9(1)^\circ$) weniger stark entlang der Cl-Cl-Achse gestreckt als in $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppp})_2]$ ($\text{Cl-Cu-Cl} = 100,95(2)^\circ$) ^[154], was eine Folge des größeren sterischen Abspruchs des Phosphan-Liganden in **55** sein könnte. In **56** ist der Cl-M-Cl-Winkel mit $99,9(1)^\circ$ größer als in **55**.

Tabelle 47b. Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplexen $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_n]$ (**55–57**) und verwandten Verbindungen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; Angaben in Grad).

Verbindung	Cl-M-Cl	P-M-P	N-P-M	N-Si-N	Si-N-P
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (55) · 2 CHCl_3	95,9(1)	110,7(1)	107,7(1) – 112,2(1)	112,5(1)	116,7(1) – 122,0(1)
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (56)	99,9(1)	103,6(1)	106,0(1) – 109,8(1)	112,8(1)	120,2(1) – 123,3(1)
$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (57)			116,6(2) – 117,4(2)	110,1(2)	128,6(3) – 129,8(3)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (25)				108,3(1)	115,5(1) – 116,6(1)
$[\text{PtMe}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py}))_2\}]$ ^[105]		95,24(4)		107,7(2)	118,6(2) – 119,2(2)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dppp})_2]$ ^[154]	100,95(2)	103,55(2)			

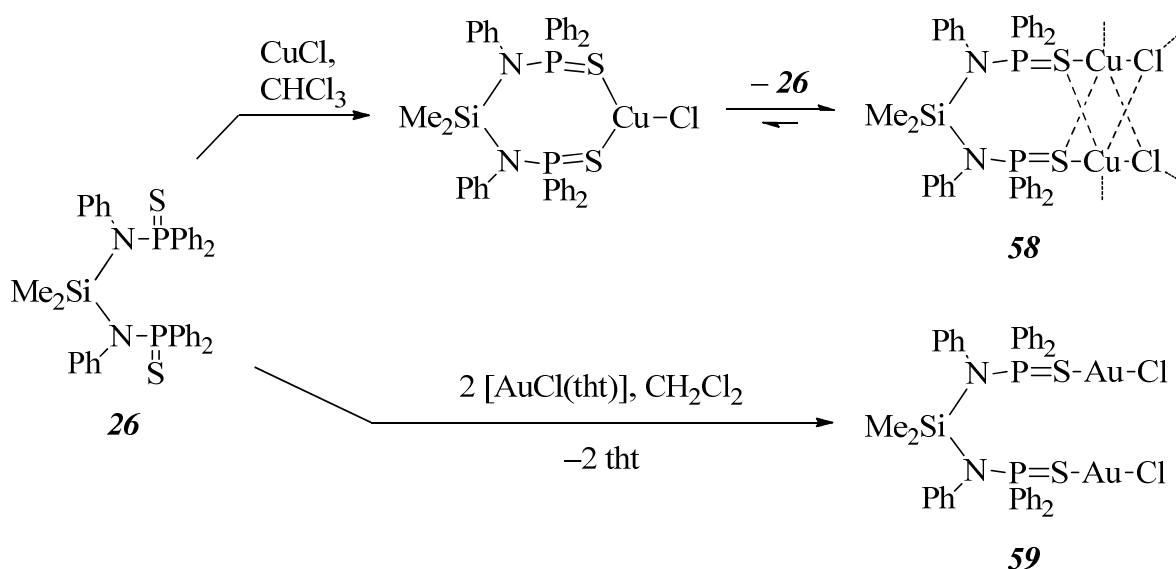
In **57** sind sowohl die Au-Cl-Bindungen ($228,3(2)$ und $228,4(2)$ pm) als auch die Au-P-Bindungen ($222,5(2)$ und $222,6(2)$ pm) geringfügig kürzer als in $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppp})_2]$ ($\text{Au-Cl} = 230,8(3), 231,0(3)$ pm; $\text{Au-P} = 223,7(3), 224,4(3)$ pm) ^[156]. Mit P-Au-Cl-Winkeln von $174,5^\circ$ – $175,6(1)^\circ$ sind die Au-Atome erwartungsgemäß nahezu linear koordiniert ($[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppp})]$: $\text{P-Au-Cl} = 173,0(1) - 177,6(1)^\circ$ ^[156]). Die PPh_2 -Gruppen sind in **57** anders als im freien Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**; vgl. S. 55f.) gleichmäßig aus der SiN_2 -Ebene heraus gedreht ($\text{P-N-Si-N} = 100,2(1) - 102,0(1)^\circ$). Selbige Substituenten nehmen dabei eine *anti*-Konformation ein, sodass die beiden AuCl-Fragmente voneinander weggerichtet sind ($\text{Au-Au} = 737,9(1)$ pm) und somit anders als in $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppp})]$ ($\text{Au-Au} = 323,68(9)$ pm ^[156]) keine attraktive Au-Au-Wechselwirkung besteht.

Die Si-N-Abstände entsprechen mit $176,1(5)$ pm denen in **25**, **55** und **56**, wohingegen die P-N-Bindungen in **57** mit $167,9(5) - 168,6(5)$ pm um bis zu 4 pm verkürzt sind. Der N-Si-N-Winkel hat mit $110,1(2)^\circ$ annähernd den Wert des Tetraederwinkels und ähnelt aufgrund der offenkettigen Struktur am ehesten dem des freien Liganden **25**. Auffällig im Vergleich mit **25** und allen anderen aufgeführten Komplexen ist außerdem eine besonders starke Aufweitung des Si-N-P-Winkels in **57** auf $128,6(3)$ und $129,8(3)^\circ$.

*Komplexe mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (**26**):*

Da sich nicht nur Phosphane, sondern auch Phosphansulfide grundsätzlich als Liganden für weiche Metalle eignen, erscheint auch mit dem thiophosphorylfunktionalisierten Silandianilin **26** die Darstellung stabiler Cu(I)-, Ag(I)- und Au(I)-Komplexe möglich. Während dieser Si-haltige Ligandtyp bisher unbekannt ist, existieren in der Literatur Daten über einige eng verwandte Liganden wie $(\text{CO})\{\text{NH}(\text{PSPH}_2)_2\}$ (WOOLLINS et al. 2000 ^[157]). Von Komplexen der Münzmetalle mit bidentaten Phosphansulfid-Liganden sind weit weniger bekannt als solche mit entsprechenden Phosphan-Liganden. Beispiele hierfür sind $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Ph}_2\text{PS})_2(\text{CH}_2)_2)_2]$ (BROWN 1979 ^[158]), $[\text{Ag}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{CH}_2\}_2]\text{NO}_3$ (STRUCHKOV et al. 1993 ^[159]) und $[\text{Au}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{C-CN}\}(\text{PPh}_3)]$ (VAN ZYL et al. 2012 ^[160]).

Werden Kupfer(I)-chlorid, Silber(I)-chlorid oder Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) mit **26** unter den für $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**25**; S. 112f.) beschriebenen Bedingungen umgesetzt, so zeigt jede der Metallverbindungen anders als im Fall von **25** eine individuelle Reaktivität. Mit einem Äquivalent Kupfer(I)-chlorid reagiert **26** in Chloroform vollständig unter Bildung einer klaren farblosen Lösung. Anstatt eines Produktes der angestrebten Zusammensetzung $\text{CuCl} \cdot \text{26}$ wurde dabei allerdings ein Gemisch aus dem kristallinen freien Liganden **26** und einem schwerlöslichen amorphen Feststoff isoliert. IR-Spektrum und Elementaranalyse deuten darauf hin, dass es sich bei letzterem um einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**58**) handelt (Schema 38a).



Schema 38. Synthese von Münzmetallkomplexen mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2$ (**26**): $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**58**; a), $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**59**; b).

Angesichts dieser Befunde ist davon auszugehen, dass sich bei der Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit **26** im molaren Verhältnis 1:1 ein entsprechender Komplex $\text{CuCl} \cdot \mathbf{26}$ zunächst bildet, dieser aber aufgrund der sehr viel geringeren Löslichkeit des CuCl-reicheren Komplexes **58** zur Ligandenspaltung neigt. Durch Umsetzung beider Edukte im molaren Verhältnis 1:2 wurde der Komplex **58** gezielt erhalten.

Bei der Umsetzung von **26** mit einem Äquivalent Silber(I)-chlorid löst sich das Salz nur in Pyridin vollständig, jedoch wurde bei diversen Umkristallisationsversuchen immer nur der freie Ligand **26** isoliert. Es ist also davon auszugehen, dass ein Ag(I)-Komplex mit dem Liganden **26** nicht hinreichend stabil ist.

Mit zwei Äquivalenten Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) reagiert **26** in Methylenchlorid quantitativ unter Ligandenaustausch, wobei in hoher Ausbeute der kristalline Komplex $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**59**) isoliert wurde (Schema 38b, S. 121, Tabelle 48).

Tabelle 48. Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**57**, **58**; Angaben der Elementgehalte in Massen-%).

Verb.	M	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
58	Cu	86 %	53,2 (52,3)	4,39 (4,16)	3,0 (3,2)
59	Au	77 %	37,9 (40,0)	3,44 (3,18)	2,0 (2,5)

Die Verbindungen **58** und **59** sind im Gegensatz zu den verwandten Phosphan-Komplexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**55**) und $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**57**) stark hydrolyseempfindlich. Dabei kommt es zur bereitwilligen Si-N-Bindungsspaltung, sodass beim Stehenlassen von Lösungen bzw. Suspensionen der Komplexe in Chloroform unter aeroben Bedingungen bereits nach kurzer Zeit ein desilylierter Komplex $[\{\text{CuCl}(\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}_\infty]$ (**60**) bzw. $[\text{AuCl}\{\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}]$ (**61**) auskristallisiert (Schema 39a, S. 123). Bei der Komplexierung des phosphanyl-funktionalisierten Silandianilins $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)(2\text{-Py})\}_2$ sind vergleichbare Abbauprodukte gefunden worden, deren Auftreten ebenfalls auf eine hydrolytische Ligandenspaltung zurückgeführt wurde^[105]. Eine Hydrolyse der P-S-Bindung wurde dagegen in keinem Fall beobachtet. Gegenüber Sauerstoff sind beide Spezies **58** und **59** unreaktiv. **59** zersetzt sich in Lösung unter inerten Bedingungen langsam unter Goldabscheidung. Die thermischen Analysen von **58** und **59** zeigen, dass die Verbindungen auch thermisch weitaus weniger stabil als die Phosphan-Komplexe **55** und **57** sind (Tabelle 49, S. 123; vgl. Tabelle 45, S. 114).

Tabelle 49. Thermische Analysen der Komplexe $[M_2Cl_2\{Me_2Si-(N(PSPPh_2)Ph)_2\}]$ (**57**, **58**; Argon-Atmosphäre, RT – 1000 °C).

Verb.	M	$T_{Zers.} / ^\circ C$	M_{Rest}^a (1000 °C) / g/mol	Pyrolyseprodukte ^b
58	Cu	132	210,1	Cu ($2M = 127,1$ g/mol) Cu ₂ S ($M = 159,2$ g/mol)
59	Au	115	407,3	Au ($2M = 393,3$ g/mol)

^a Masse des Rückstandes bezogen auf die Molmasse der Ausgangsverbindung^b identifiziert mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die gezielte Darstellung der Abbauprodukte **60** und **61** gelang in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid bzw. Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) mit *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin unter analogen Bedingungen wie mit dem Silandianilin **26** (Schema 39b). Diese Verbindungen sind sehr schwer löslich und im trockenen Zustand luftstabil. Lediglich im feuchten Zustand läuft die Cu(I)-Verbindung **60** infolge Oxidation langsam dunkelblau an.

**Schema 39.** Hydrolyse des Silandianilins **26** bei der Umsetzung mit Münzmetallchloriden (a); gezielte Darstellung der Spaltprodukte ausgehend von *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (b).**Tabelle 50.** Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe $[MCl\{NH(PSPPh_2)Ph\}]$ (**60**, **61**; Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verb.	M	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
60	Cu	95 %	55,0 (52,9)	3,81 (3,95)	3,6 (3,4)
61	Au	91 %	40,1 (39,9)	2,71 (2,98)	2,4 (2,6)

Anders als die eingesetzten Kupfer(I)- und Gold(I)-Verbindungen reagiert Silber(I)-chlorid mit (Diphenylthiophosphoryl)anilin in Chloroform oder Pyridin nur bei Einsatz eines großen Überschusses des Liganden vollständig. Bei diversen Umkristallisationsversuchen konnte dabei allerdings kein definierter Komplex, sondern immer nur der freie Ligand isoliert werden.

*Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $[Au_4Cl_4\{Me_2Si(N(PSPPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**59**):*

Die asymmetrische Einheit von **59** (Raumgruppe $I4_1/acd$; Abb. 36) enthält eine Formeleinheit $AuCl$ und einen halben $Me_2Si\{N(PSPPh_2)Ph\}_2$ -Liganden, wobei sich das Si-Atom auf der speziellen Lage (x ; y ; $1/8$) mit der Punktsymmetrie $..2$ befindet. Das S-Atom ist durch das P-Atom und das Au-Atom gewinkelt koordiniert, das Au-Atom linear von dem S- und dem Cl-Atom. Der resultierende monomere Komplex $Au_2Cl_2\{Me_2Si(N(PSPPh_2)Ph)_2\}$ ähnelt damit strukturell $[Au_2Cl_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}]$ (**57**; s. S. 117ff.), wobei formal in die beiden P-Au-Bindungen je ein S-Atom eingeschoben ist. Anders als in **57** liegen in **59** zwischen zwei Molekülen sehr kurze Au-Au-Kontakte vor ($Au-Au = 306,2(1)$ pm), sodass es zur Bildung eines cyclischen Dimers mit einem 18-gliedrigen $Au_4S_4P_4N_4Si_2$ -Ring kommt.

Eine derartige Dimerbildung mit zwei unabhängigen Au_2 -Einheiten wurde bereits in Komplexen des Gold(I)-chlorids mit anderen bidentaten Liganden beobachtet, z.B. in $[Au_2Cl_2(N-Tos-[9c3-NS_2])]$ ($[9c3-NS_2] = N$ -Tosyl-7-aza-1,4-dithiacyclononan; SCHRÖDER et al. 1999 ^[161]) und in $[Au_2Cl_2(ftp)]$ ($ftp = 2,5$ -bis(diphenylphosphanyl)thiophen; PATRICK et al. 2005 ^[162]).

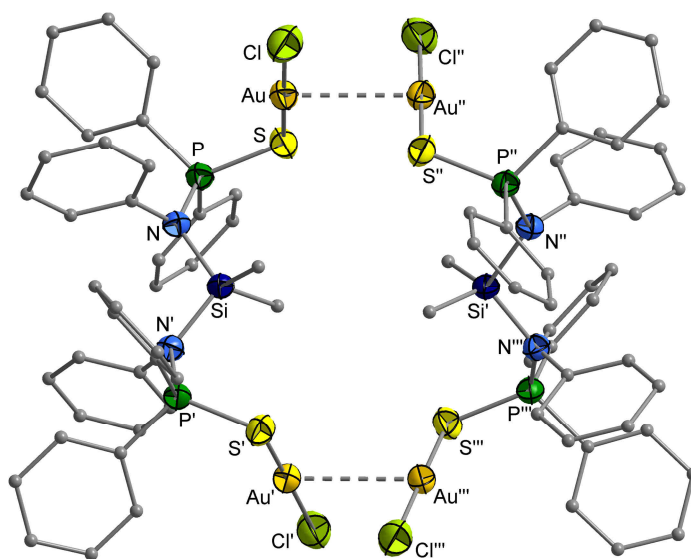


Abb. 36. Molekülstruktur von $[Au_4Cl_4\{Me_2Si(N(PSPPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**59**; a) im Kristall.

Der Au-Cl-Abstand in **59** ist mit 227,6(3) pm nahezu identisch mit dem in **57** (Au-Cl = 228,3(2) – 228,4(2) pm) und wenig länger als in [AuCl(Ph₃PS)] (Au-Cl = 225,5(1) pm; HUSSAIN, SCHLEMPER 1996^[163]; Tabelle 51a). Der Au-S-Abstand beträgt 227,5(3) pm und ist damit ebenfalls größer als in [AuCl(Ph₃PS)] (Au-S = 225,6(1) pm)^[163]. Das Au-Atom ist mit einem S-Au-Cl-Winkel von 178,1(1)° weniger stark gewinkelt koordiniert als in [AuCl(Ph₃PS)] (S-Au-Cl = 175,59(5)°)^[163]. Der Koordinationswinkel des S-Atoms ist in beiden Spezies mit 106,4° gleich groß (Tabelle 51b).

Der P-S-Abstand ist in beiden Komplexen identisch (**59**: P-S = 201,8(4) pm; [AuCl(Ph₃PS)]: P-S = 201,7(1) pm^[163]). Gegenüber dem freien Liganden Me₂Si(N(PSPPh₂)Ph)₂ (**26**; P-S = 195,1(1), 196,0(1) pm) ist die P-S-Bindung damit infolge der Metallkoordination deutlich verlängert. Die P-N-Bindungen sind in **59** mit 166,9(7) pm dagegen wenig kürzer als in **26** (P-N = 168,8(2), 169,5(2) pm). Die Si-N-Abstände ändern sich durch die Metallkoordination nicht signifikant, während der N-Si-N-Winkel kleiner wird (**59**: N-Si-N = 107,5(5)°; **26**: N-Si-N = 110,4(1)°).

Im Gegensatz zu **59** liegen in [AuCl(Ph₃PS)] keine Au-Au-Kontakte vor^[163]. Die Au-Au-Abstände in **59** sind mit 306,2(1) pm signifikant kürzer als in [Au₂Cl₂(N-Tos-[9c3-NS₂])] (Au-Au = 311,55(5) pm^[161]) und in [Au₂Cl₂(ptp)] (Au-Au = 309,66(5) pm^[162]).

Tabelle 51a. Ausgewählte Bindungslängen in [{Au₂Cl₂{Me₂Si(N(PSPPh₂)Ph)₂}₂]}₂ (**59**) und verwandten Verbindungen (Angaben in pm).

Verbindung	Au-Cl	Au-S	P-S	P-N	Si-N
[{Au ₂ Cl ₂ {Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂ } ₂]} ₂ (59)	227,6(3)	227,5(3)	201,8(4)	166,9(7)	178,9(7)
Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂ (26)			195,1(1) – 196,0(1)	168,8(2) – 169,5(2)	177,3(2) – 178,1(2)
[AuCl(Ph ₃ PS)] ^[163]	225,5(1)	225,6(1)	201,7(1)		

Tabelle 51b. Ausgewählte Bindungswinkel in [{Au₂Cl₂{Me₂Si(N(PSPPh₂)Ph)₂}₂]}₂ (**59**) und verwandten Verbindungen (Angaben in Grad).

Verbindung	S-Au-Cl	P-S-Au	N-P-S	N-Si-N
[{Au ₂ Cl ₂ {Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂ } ₂]} ₂ (59)	178,1(1)	106,4(1)	115,9(3)	107,5(5)
Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂ (26)			113,9(1) – 116,7(1)	110,4(1)
[AuCl(Ph ₃ PS)] ^[136]	175,59(5)	106,35(6)		

Röntgeneinkristallstrukturanalysen von $[M^I Cl\{NH(PSPPh_2)Ph\}]$ (**60**: $M^I = Cu$; **61**: $M = Au$):

Die asymmetrische Einheit des Cu(I)-Komplexes **60** (Raumgruppe $Pbca$, Abb. 37a) enthält ein Cu-Atom, ein Cl-Atom und eine Formeleinheit des Liganden $NH(PSPPh_2)Ph$. Letzterer koordiniert ausschließlich über das S-Atom terminal an das Cu-Atom. Das Cl-Atom koordiniert dagegen μ -verbrückend an zwei symmetrieäquivalente Cu-Atome, woraus eine polymere Kettenstruktur resultiert. Dem Cu-Atom kommt somit eine trigonal-planare Koordination durch das S-Atom und zwei symmetrieäquivalente Cl-Atome zu. Die Aminofunktion bildet zudem eine Wasserstoffbrücke zum Cl-Atom der nächsten CuCl-Einheit in der Polymerkette aus, sodass auch das Cl-Atom die Koordinationszahl drei realisiert ($N\cdots Cl = 332,0(3)$ pm). Derartige lineare Koordinationspolymere der Zusammensetzung $[(CuXL)_\infty]$ sind bereits weitreichend bekannt, z.B. mit $L =$ Pyrazin und $L = 4,4'$ -Bipyridin ($X = Cl, Br, I$; PENNINGTON et al. 2000 ^[164]). Auch Komplexe des Kupfer(I)-chlorids mit Phosphansulfid-Liganden sind bereits strukturell charakterisiert worden, z.B. $[Cu_3(\mu-Cl)_3(\mu-Me_2PS)_3]$ (MEEK et al. 1973 ^[165]) und $[Cu_2(\mu-Cl)_2\{(Ph_2PS)_2(CH_2)_2\}]$ ^[131].

Die asymmetrische Einheit von **61** (Raumgruppe $P2_1/n$, Abb. 37b) besteht aus einer Formeleinheit des Au-Komplexes. Auch hier ist der $NH(PSPPh_2)Ph$ -Ligand lediglich über das S-Atom an das Au-Atom gebunden. Im Gegensatz zum Cu(I)-Komplex **60** ist hier auch das Cl-Atom terminal an das Metallatom koordiniert, sodass eine für Au(I) typische lineare Koordination resultiert. Die Bindungssituation des Au-Atoms entspricht somit der in Komplexen mit gewöhnlichen Phosphansulfiden, z.B. $[AuCl(Ph_3PS)]$ ^[163]. Durch Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen Aminogruppe und Cl-Atom in **61** entsteht ein Dimer mit einem zentrosymmetrischen $P_2S_2N_2H_2Au_2Cl_2$ -Zwölfring ($N\cdots Cl = 331,0(3)$ pm).

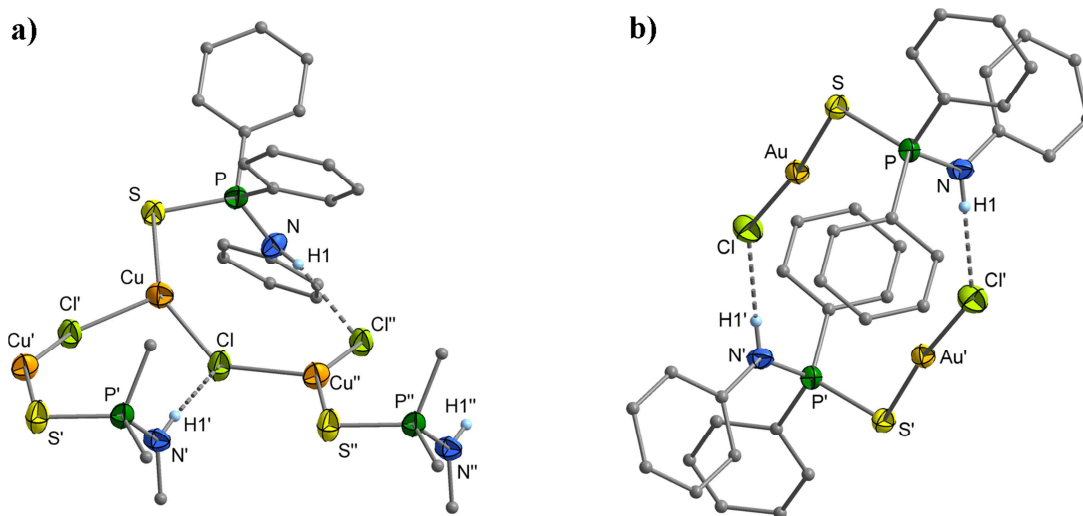


Abb. 37. Molekülstrukturen von $[\{CuCl(NH(PSPPh_2)Ph)\}_\infty]$ (**60**; a) und $[\{AuCl(NH(PSPPh_2)Ph)\}_2]$ (**61**; b) im Kristall (C-Atome isotrop dargestellt).

Eine der Cu-Cl-Bindungen in **60** ähnelt mit ihrer Länge von 221,7(1) pm denen in $[\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-Me}_3\text{PS})_3]$ (Cu-Cl = 220,9(2) – 222,0(1) pm) ^[165], wohingegen die andere mit 234,4(1) pm stark verlängert ist (Tabelle 52a). Die Cu-S-Bindung ist in **60** mit 219,6(1) pm kürzer als in $[\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-Me}_3\text{PS})_3]$ (Cu-S = 226,4(1) – 226,7(2) pm) ^[165], was sich aus der μ -verbrückenden Koordination des Phosphansulfids in letzterer Verbindung ergibt. Die S-Cu-Cl-Winkel in **60** weichen mit 111,9(1) – 143,3(1)° deutlich vom regelmäßigen trigonal-planaren Fall ab (Tabelle 52b, S. 128).

Der Au-Cl-Abstand in **61** ist mit 226,3(1) pm praktisch identisch mit dem in $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ (Au-Cl = 225,5(1) pm) ^[163] und marginal kleiner als in $[\{\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**59**; Au-Cl = 227,6(3) pm). Der Au-S-Abstand von 227,2(1) pm entspricht dagegen eher dem in **59** (Au-S = 227,5(3) pm) als dem in $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ (Au-S = 225,6(1) pm) ^[163]. Der Koordinationswinkel am Au-Atom weicht in **61** mit 172,9(1)° stärker vom linearen Fall ab als in **59** (S-Au-Cl = 178,1(1)°) und $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ (S-Au-Cl = 175,59(5)°) ^[163].

Tabelle 52a. Ausgewählte Bindungslängen in den Komplexen $[\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}\{\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}]$ (**60**: $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$; **61**: $\text{M}^{\text{I}} = \text{Au}$) und verwandten Verbindungen (Angaben in pm).

Verbindung	M-Cl	M-S	P-S	P-N
$[\{\text{CuCl}(\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})\}_\infty]$ (60)	221,7(1) – 234,4(1)	219,6(1)	199,2(1)	163,7(3)
$[\text{AuCl}\{\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}]$ (61)	226,3(1)	227,2(1)	202,1(2)	163,9(3)
$[\text{Au}_4\text{Cl}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (59)	227,6(3)	227,5(3)	201,8(4)	166,9(7)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2$ (26)			195,1(1) – 196,0(1)	168,8(2) – 169,5(2)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2(\text{CH}_2)_2\}]$ ^[158]	230,5(2) – 263,9(2)	230,3(3) – 230,5(3)	198,5(3) – 198,6(3)	
$[\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-Me}_3\text{PS})_3]$ ^[165]	220,9(2) – 222,0(1)	226,4(1) – 226,7(2)	202,4(2) – 202,6(1)	
$[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ ^[163]	225,5(1)	225,6(1)	201,7(1)	

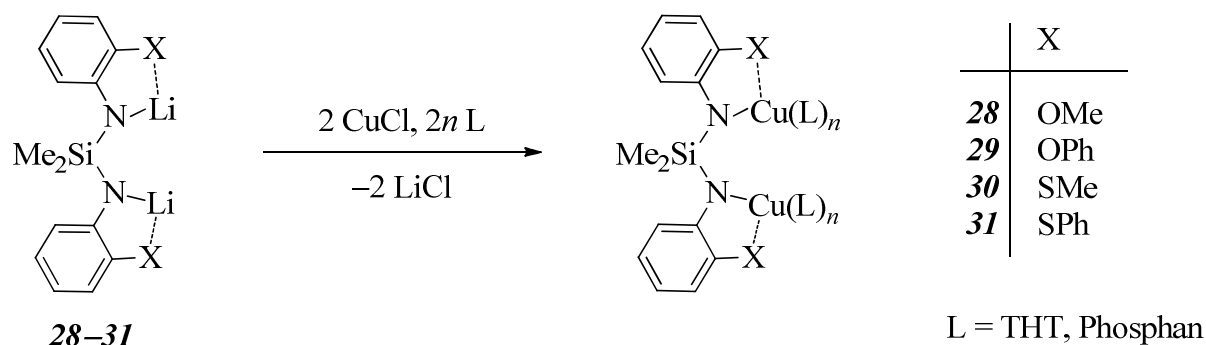
Tabelle 52b. Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplexen $[\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}\{\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}]$ (**60**: $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$; **61**: $\text{M}^{\text{I}} = \text{Au}$) und verwandten Verbindungen (Angaben in Grad).

Verbindung	S-M-Cl	P-S-M	N-P-S
$[\{\text{CuCl}(\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})\}_\infty]$ (60)	111,9(1) – 143,3(1)	98,6(1)	118,0(1)
$[\text{AuCl}\{\text{NH}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}]$ (61)	172,9(1)	104,1(1)	117,7(1)
$[\text{Au}_4\text{Cl}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (59)	178,1(1)	106,4(1)	115,9(3)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2$ (26)			113,9(1) – 116,7(1)
$[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ ^[163]	175,59(5)	106,35(6)	

Die Verlängerung der P-S-Bindung durch die Metallkoordination ist im Fall des Goldes stärker als im Fall des Kupfers (vgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ (**26**): P-S = 195,1(1), 196,0(1) pm). In **60** entspricht der P-S-Abstand mit 199,2(1) pm dem in $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2(\text{CH}_2)_2\}]$ (P-S = 198,5(3) – 198,6(3) pm) ^[158]. In **61** ist der P-S-Abstand mit 202,1(2) pm identisch mit dem in **59** (P-S = 201,8(4) pm) und in $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PS})]$ (Au-S = 201,7(1)°) ^[163]. Der Vergleich von **60** und **61** mit **26** zeigt zudem, dass durch die Koordination der Thiophosphorylgruppe die P-N-Bindungslänge in beiden Komplexen gleichermaßen um 5 pm kleiner wird (**26**: P-N = 168,8(2) – 169,5(2) pm). Auch der N-P-S-Winkel ist in beiden Komplexen mit rund 118° identisch und somit größer als in **26** (N-P-S = 113,9(1) – 116,7(1) pm). Der P-N-Abstand in **61** (P-N = 163,9(3) pm) ist signifikant kleiner als in **59** (P-N = 166,9(7) pm), der N-P-S-Winkel mit 117,7(1)° größer (**59**: N-P-S = 115,9(3)°). Der Bindungswinkel am S-Atom liegt üblicherweise in einem Intervall von 104 – 107° ^[158, 163] und ist in **60** mit 98,6(1)° auffällig klein.

4.5 Umsetzungen mit Chloridokupfer(I)-Komplexen

Die vorangegangenen Versuche zur Darstellung von Kupfer(I)-silandianiliden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) waren nur teilweise erfolgreich, sodass nur im Fall der methylsubstituierten Spezies **28** (X = OMe) und **30** (X = SMe) die angestrebten Cu(I)-Verbindungen in mäßigen Ausbeuten isoliert werden konnten (vgl. Kap. 4.2, S. 99ff.). Bei den S-funktionalisierten Spezies **30** (X = SMe) und **31** (X = SPh) wurden zudem Nebenreaktionen unter Spaltung von S-C-Bindungen beobachtet. Im Folgenden wurde deshalb untersucht, wie sich die Anwesenheit eines neutralen Coliganden auf Reaktionsverlauf und Eigenschaften der Produkte auswirkt (Schema 40).



Schema 40. Darstellung von Cu(I)-Komplexen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**).

Hierzu wurden zahlreiche Kombinationen bzgl. Funktionalisierung des Li-Derivats sowie Art und Menge des Coliganden getestet. In einem typischen Experiment wurde dabei zunächst Kupfer(I)-chlorid mit einer definierten Menge Coligand in THF vorgelegt, wobei sich zumeist rasch ein schwer löslicher (mit PMe_3 : leicht löslicher) Komplex bildet. Anschließend wurde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ die äquivalente Menge des jeweiligen Li-Derivats **28–31** in THF langsam zugetropft, wodurch sich der in situ gebildete Chloridokupfer(I)-Komplex wieder löst.

Beim Aufarbeitungsversuch (langames Erwärmen oder Einengen) zeigte jeder Ansatz ein individuelles Verhalten, wobei häufig undefinierte Zersetzung eintrat. In einigen Fällen konnten dagegen definierte Produkte, teils in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 53, 54, S. 132).

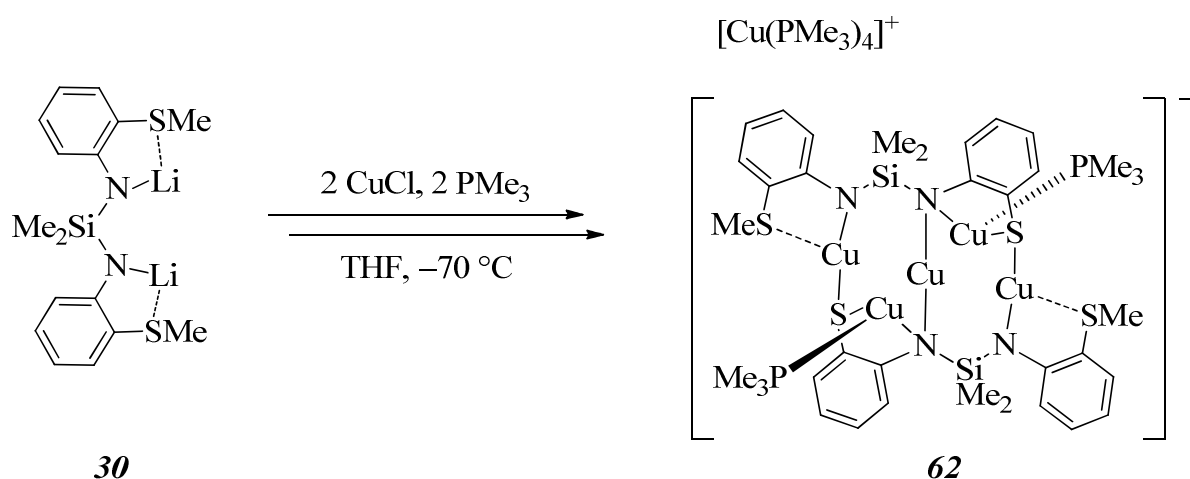
Tabelle 53. Ergebnisse der Umsetzung der Lithiumsilandiamide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) mit Kupfer(I)-chlorid in THF in Anwesenheit von Coliganden L (n ... Molares Verhältnis L : $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$; Zers. = undefinierte Zersetzung).

Verb.	X	L	n	$T / ^\circ\text{C}$	Beobachtung
28	OMe	PMe_3	2	RT	Stabile gelbe Lösung
30	SMe	THT	2	-70 $-30 \dots \text{RT}$	Intensiv grüne Lösung Tiefrotfärbung, Zers.
30	SMe	PPh_3	2	-70 $-30 \dots \text{RT}$	Intensiv grüne Lösung Tiefrotfärbung, Zers.
30	SMe	PMe_3	2	$-70 \dots -30$ RT	Gelborangefarbene Lösung Grün- und dann Fahlgelbfärbung
31	SPh	THT	2	-70 $-30 \dots \text{RT}$	Gelbe Lösung Grün- und dann Rotfärbung, Zers.
31	SPh	PPh_3	2	-70 $-70 \dots 0$ RT	Gelbgrüne Lösung Intensive Grünfärbung Tiefrotfärbung, Zers.
31	SPh	PMe_3	1	$-70 \dots \text{RT}$	Allmähliche Tiefrotfärbung, Zers.
31	SPh	PMe_3	2	$-70 \dots \text{RT}$ RT	Gelbe Lösung Allmähliche Gelborangefärbung
31	SPh	PMe_3	4	$-70 \dots \text{RT}$	Stabile gelbe Lösung
31	SPh	25	1	-70 $-30 \dots \text{RT}$	Fahlgrüne Lösung. Braunfärbung, Zers.

Wird $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**28**) mit Kupfer(I)-chlorid und einer äquivalenten Menge Trimethylphosphan umgesetzt, wird wie bei der Umsetzung ohne Coligand eine stabile gelbe Lösung erhalten (vgl. Kap. 4.2, S. 99ff.). Aus dieser konnte jedoch kein entsprechender Cu(I)-

Komplex mit Trimethylphosphan, sondern lediglich das homoleptische Silandianilid $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**) in geringer Ausbeute isoliert werden.

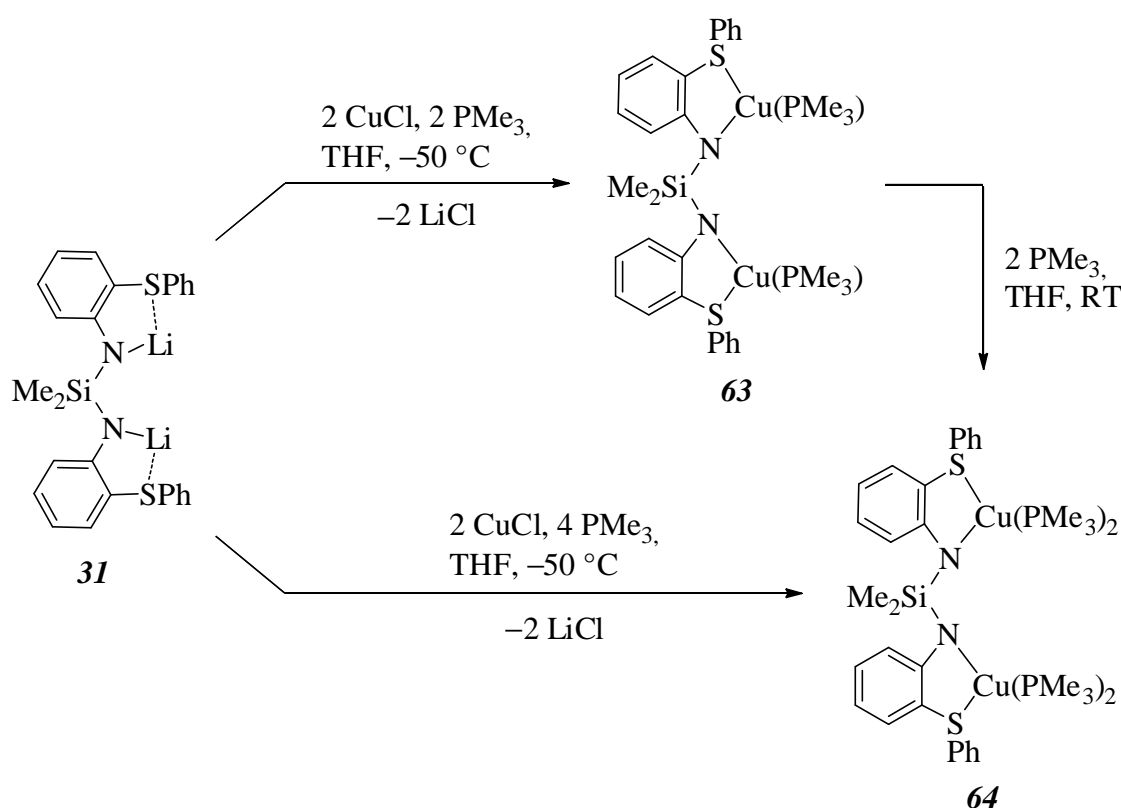
Bei Versuchen mit den S-funktionalisierten Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) und $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) und THT oder Triphenylphosphan als Coligand wurde stets eine Zersetzung unter intensiver Grün- und später Tiefrotfärbung der Lösung beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei der Umsetzung von **31** mit Kupfer(I)-chlorid ohne Coligand beobachtet. Dieser Farbwechsel konnte dort als Indikator für Zersetzung des Silandianilido-Liganden unter C-S-Bindungsspaltung gedeutet werden (vgl. Kap. 4.2, S. 99ff.). Bei der Umsetzung von **30** mit Kupfer(I)-chlorid in Anwesenheit von Trimethylphosphan tritt ebenfalls eine vorübergehende Grünfärbung ein. Dabei gelang nun aber die Isolierung des Abbauproduktes $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**) in 9%-iger Ausbeute, welches bereits bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**) mit Kupfer(I)-mesityl gefunden wurde (Schema 41, vgl. Kap. 3.8, S. 90ff.). Dieser Befund stützt die These, dass eine vorübergehende Grünfärbung der Reaktionslösung als Indikator für eine Zersetzung des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}^{2-}$ -Liganden zu einem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SR})\}^{3-}$ -Liganden zu deuten ist (zum Mechanismus vgl. S. 190ff.). Auch eine oft beobachtete allmähliche Tiefrotfärbung deutet auf Zersetzungsreaktionen hin.



Schema 41. Zersetzung des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) mit Kupfer(I)-chlorid und Trimethylphosphan in THF.

Im Fall der Umsetzung von **31** mit Kupfer(I)-chlorid wurde gefunden, dass diese Abbauprozesse durch Trimethylphosphan unterdrückt werden, wobei die Haltbarkeit der gelben Lösung mit zunehmender Menge des Phosphans steigt. So wurde bei Anwesenheit von einem Äquivalent Trimethylphosphan eine unveränderte Zersetzung unter Tiefrotfärbung

beobachtet. Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Trimethylphosphan kommt es dagegen bei Raumtemperatur nur zu einer langsamen Orangerotfärbung, wobei in 62%-iger Ausbeute das Zielprodukt $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**) isoliert werden konnte. Unter Anwesenheit von vier Äquivalenten des Phosphans wurde selbst nach mehreren Wochen keine Verfärbung der gelben Reaktionslösung beobachtet, wobei ebenfalls ein Produkt der entsprechenden Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**) in hoher Ausbeute isoliert wurde. Die Verbindung **64** kann alternativ durch Umsetzung von **63** mit zwei Äquivalenten Trimethylphosphan dargestellt werden (Schema 42). Beide Komplexe **63** und **64** bilden gelbe Kristalle, die sich an der Luft rasch schwarz färben (Abb. 38).



Schema 42. Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) zu den monomeren Silandianilidokupfer(I)-Komplexen **63** und **64**.

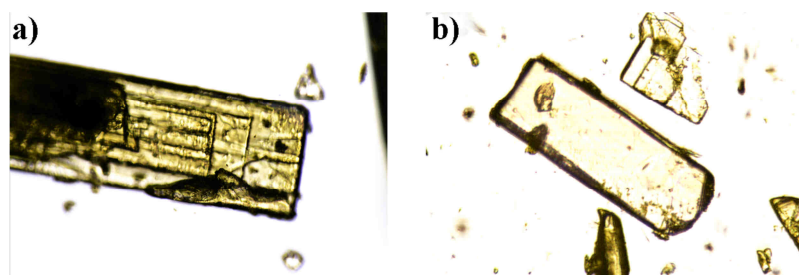


Abb. 38. Einkristalle von $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**;a), $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**;b).

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit waren die Komplexe **62–64** Elementaranalysen nicht zugänglich. Zur quantitativ-analytischen Charakterisierung der Produkte wurden stattdessen photometrische Kupfergehaltsbestimmungen durchgeführt, mit denen die Zusammensetzung der Verbindungen bestätigt wurde (Tabelle 54).

Tabelle 54. Ausbeuten und Metallgehaltsbestimmung der Cu(I)-Komplexe **62–64**.

Verbindung	Ausbeute	Cu-Gehalt in m-%	
		exp. (ber.)	rel. (= exp./ber.)
$[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (62)	9 %	26,2 % (25,9 %)	101,2 %
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (63)	62 %	16,8 % (17,3 %)	97,1 %
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (64)	71 %	14,7 % (15,9 %)	92,4 %

Die Komplexe **62–64** sind im kristallinen Zustand unter inerten Bedingungen mehrere Monate lang haltbar, zersetzen sich aber an der Luft sehr viel schneller als die homoleptischen Verbindungen $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ (**48**: X = OMe; **49**: X = SMe; vgl. S. 99ff.) unter Schwarzfärbung. Während sich **62** und **63** in Lösung unter inerten Bedingungen allmählich undefiniert unter Orangerotfärbung zersetzen, wurde derartige für **64** nicht beobachtet. Die Durchführung von thermischen Analysen und die Anfertigung von UV/Vis-Reflexionspektren der Verbindungen **62–64** waren aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit messtechnisch nicht möglich.

NMR-Analysen:

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **62** zeigt jeweils einen Satz von Signalen des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}^{3-}$ -Liganden (Tabelle 55a, b; S. 133). Zudem werden sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ein breites Singulett- und ein Dublettsignal des PMe_3 -Liganden beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die ionische Struktur von **62** in Lösung erhalten bleibt (vgl. Röntgeneinkristallstrukturanalyse, S. 179ff.).

Im Fall von **63** wird ebenfalls je ein Satz von Signalen des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden gefunden, jedoch nur ein Dublettsignal des PMe_3 -Liganden. **63** besitzt in Lösung also wahrscheinlich eine ähnliche neutrale monomere Struktur wie im festen Zustand (vgl. Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Kap. 5.1, S. 156ff.). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von **63** sind dabei gegenüber denen des zugrunde liegenden Silandianilins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**) größtenteils hochfeldverschoben (Tabelle 55a, b; vgl. Tabelle 16, S. 43). Die einzelnen Signallagen unterscheiden sich deutlich von denen des korrespondierenden Li-Derivats

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**), sowohl von denen des Monomers als auch des Dimers (vgl. Tabelle 24a, b; S. 58f.).

Tabelle 55a. ^1H -NMR-Verschiebungen der Cu(I)-Komplexe **62–64** in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *N* = neutrale Arylgruppe, *A* = anionische Anilidogruppe).

Verbindung		SiCH ₃	PCH ₃	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
[Cu(PMe ₃) ₄][Cu ₅ {Me ₂ Si(N-phn-S)- (N-phn-SMe)} ₂ (PMe ₃) ₂] (62)	(<i>N</i>)	0,03	1,05(A) ^a ;	7,28	6,37	6,76	6,77
	(<i>A</i>)		1,26* ^b	7,53	6,06	6,58	7,79
[Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(PMe ₃) ₂] (63)		0,36	1,04	7,23	6,11	6,82	7,33
[Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(PMe ₃) ₄] (64)		0,30	1,10*	7,00	5,80	6,72	7,03
		0,09		7,12	5,95	6,70	7,53*
		0,21		7,16	6,10	6,74	7,37

* breit, ^a Anion, ^b Kation

Tabelle 55b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von [Cu(PMe₃)₄][Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂] (**62**), [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₂] (**63**) und [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₄] (**64**) in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm; *N* = neutrale Arylgruppe, *A* = anionische Arylgruppe)

Verb.		SiCH ₃	PCH ₃	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
62	(<i>N</i>)	2,5	16,9 ^a ;	160,5	123,0	135,1	117,2	129,2	120,7
	(<i>A</i>)		17,5* ^b			132,9	111,1	123,6	123,9
63		4,5	15,4	163,9	118,4	137,0	112,4	131,2	121,9
64		4,7	16,8*	164,5	118,2	138,0*	108,2	131,1	122,4
		0,9		164,2*	119,2*	136,7	110,6	130,8	124,3*
		1,8		163,2	120,2	136,8	112,9	131,7	137,9

* breit, ^a Anion, ^b Kation

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **64** zeigen je drei Sätze von Signalen des {Me₂Si(N-phn-SPh)₂}²⁻-Liganden mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 7:7:5. Die δ_{H} - bzw. δ_{C} -Werte von einem dieser Signalsätze ähneln weitgehend denen von **63**, sodass diese vermutlich der monomeren Spezies [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₄] zuzuordnen sind. Von den anderen beiden Spezies sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Si-gebundenen Methylgruppen hochfeldverschoben, die der aromatischen Kerne größtenteils tieffeldverschoben. Zwischen den drei Spezies findet offenbar ein mittelschneller dynamischer Austausch von PMe₃-Liganden statt, da sowohl in ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein breites Singulettsignal des Phosphans beobachtet wird.

Das ^{29}Si -NMR-Signal von **62** ist gegenüber dem von [Cu₈{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₄] (**50**) um nur rund 8 ppm hochfeldverschoben, also deutlich weniger stark als in dem Thiolato-Komplex

[Cu₂₄Li₂{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SPh)}₆Cl₈(thf)₆] (**53**) ($\delta_{\text{Si}} = -29,4$ ppm). Das ²⁹Si-NMR-Signal von **63** und zwei der drei Signale von **64** liegen im selben Bereich wie bei **62**, das dritte Signal von **64** um rund 3 ppm weiter im Hochfeld (Tabelle 55c, Abb. 39a, S. 135).

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **62** wird ein Singulett signal gefunden, welches dem [Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂]⁻-Anion zuzuordnen ist. Dabei ist zu erwähnen, dass die theoretisch zu erwartende Aufspaltung in zwei 1:1:1:1-Quartettsignale infolge einer ¹J_{P,Cu}-Kopplung (⁶³Cu: $I = 3/2$; ⁶⁵Cu: $I = 3/2$) nicht beobachtet wird, da die beiden Isotope des Cu-Kerns aufgrund eines großen Kernquadrupolmoments ^[87] in der niedersymmetrischen Umgebung des Clusteranions zu schnell relaxieren. Das ³¹P-NMR-Signal des hochsymmetrischen [Cu(PMe₃)₄]⁺-Kation zeigt dagegen ebendiese Aufspaltung, wobei der isotopengemittelte Betrag der ¹J_{P,Cu}-Kopplung etwa 790 Hz beträgt. Der exakte Wert von $|^1J_{\text{P},63\text{Cu}}|$ wurde aus dem ⁶³Cu-NMR-Spektrum zu 763 Hz ermittelt, wobei bei 279 ppm erwartungsgemäß ein Quintettsignal beobachtet wird. Sowohl δ als auch J -Wert stimmen ungefähr mit dem in [Cu(PMe₃)₄][BF₄] ($\delta_{\text{Cu}} = 286$ ppm in CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, $|^1J_{\text{P},63\text{Cu}}| = 790$ Hz; (SPICER et al. 1990 ^[166]) überein, was bestätigt, dass in **62** isolierte [Cu(PMe₃)₄]⁺-Ionen vorliegen. Die theoretisch zu erwartenden drei ⁶³Cu-NMR-Signale des Clusteranions von **62** werden aufgrund der genannten Eigenschaften des ⁶³Cu-Kerns erwartungsgemäß nicht beobachtet.

Tabelle 55c. ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Daten der Cu(I)-Komplexe **62–64** in THF-D₈ bei 300 K.

	$\delta_{\text{Si}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$	$ ^1J_{\text{P,C}} / \text{Hz}$	$ ^2J_{\text{P,H}} / \text{Hz}$
[Cu(PMe ₃) ₄][Cu ₅ {Me ₂ Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)} ₂ (PMe ₃) ₂] (62)	-17,7	-43,3 ^a	21,4	6,4
[Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh)} ₂ (PMe ₃) ₂] (63)	-15,1	-43,0	23,4	6,9
[Cu ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh)} ₂ (PMe ₃) ₄] (64)	-16,4*, -16,7, -19,4	-48,1* ^a		

* breit, ^a Anion

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **63** zeigt lediglich ein Singulett, was die für die mutmaßlich vorliegende monomere Struktur der Erwartung entspricht. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **64** enthält dagegen neben einem Singulett noch ein breites 1:1:1:1-Quartett mit einem Kopplungsbetrag von rund 810 Hz, ähnelt also stark dem von **62** (Abb. 39b, S. 135). In der THF-Lösung von **64** müssen also ebenfalls [Cu(PMe₃)₄]⁺-Ionen vorliegen. Dies wurde durch Anfertigung eines ⁶³Cu-NMR-Spektrums bestätigt, wobei bei 286 ppm erwartungsgemäß ein Quintettsignal mit $|^1J_{\text{P},63\text{Cu}}| = 783$ Hz gefunden wurde (Abb. 39c, S. 135).

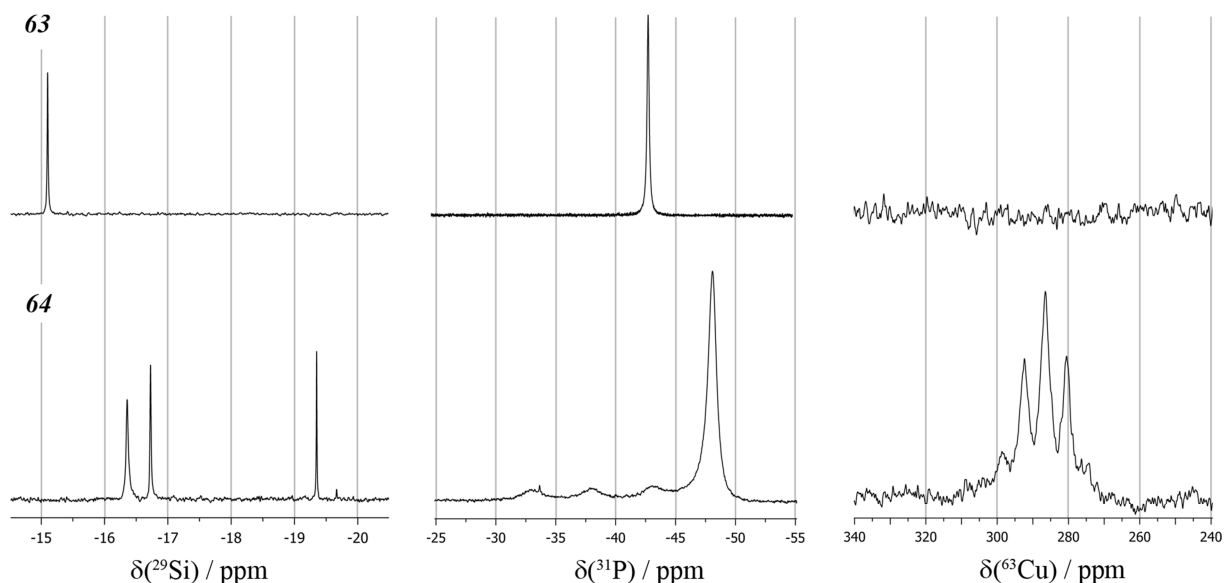
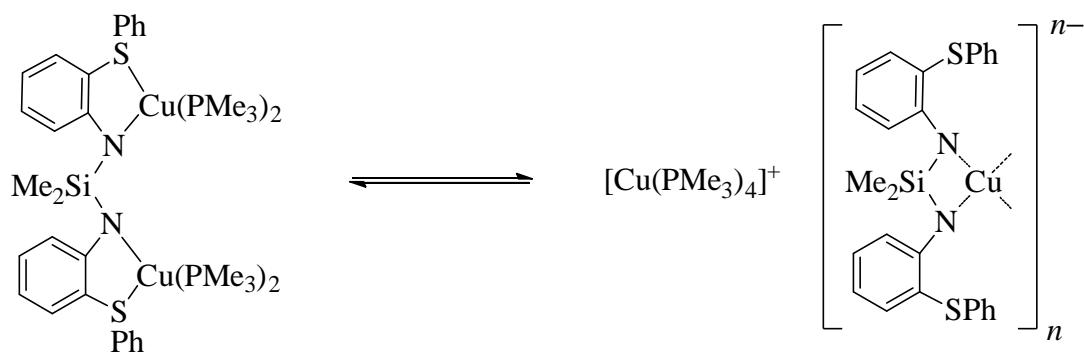


Abb. 39. ^{29}Si -, ^{31}P - und ^{63}Cu -NMR-Spektren von **63** (oben) und **64** (unten) in THF- D_8 bei 27 °C, $B_0 = 11,75$ T.

Aus den gesammelten NMR-Daten von **64** kann abgeleitet werden, dass die monomere neutrale Spezies von **64** in Lösung offenbar mit zwei unterschiedlichen anionischen Aggregaten des Typs $[\text{Cu}_{2n-x}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_n(\text{PMe}_3)_m]^{x-}$ mit $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+$ als Gegenion im Gleichgewicht steht (Schema 43).

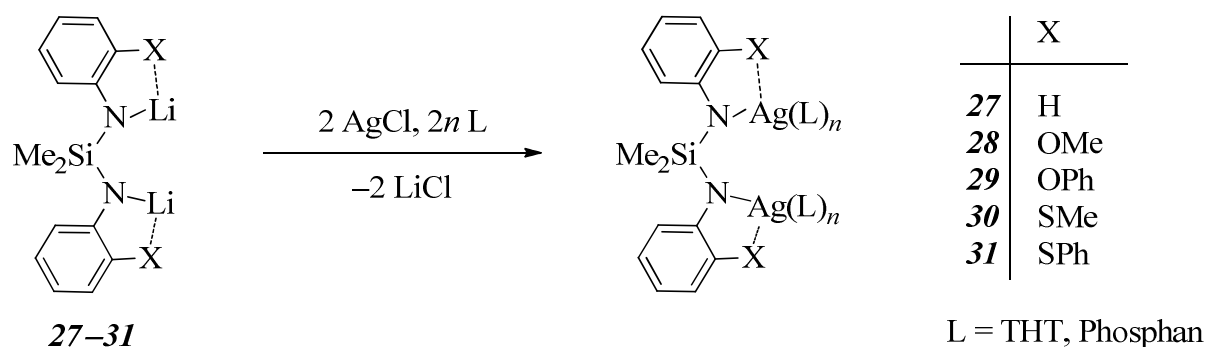


Schema 43. Mögliche Formulierung des Ligandenaustauschgleichgewichts von $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**) in Lösung.

4.6 Umsetzungen mit Chloridosilber(I)-Komplexen

Der geringe Erfolg der bisherigen Syntheseveruche von Silber(I)-silandianiliden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) lässt sich damit erklären, dass Silber(I)-chlorid zum einen schwerer löslich als Kupfer(I)-chlorid ist und zum anderen, wenn einmal

gelöst, sehr viel leichter zum Metall reduziert wird. Beide Probleme sind möglicherweise durch Zugabe eines neutralen Coliganden auszuräumen, da hierdurch die Löslichkeit des Ag(I)-Precursors gesteigert und gleichzeitig das Redoxpotential des Metalls gesenkt wird (Schema 44).



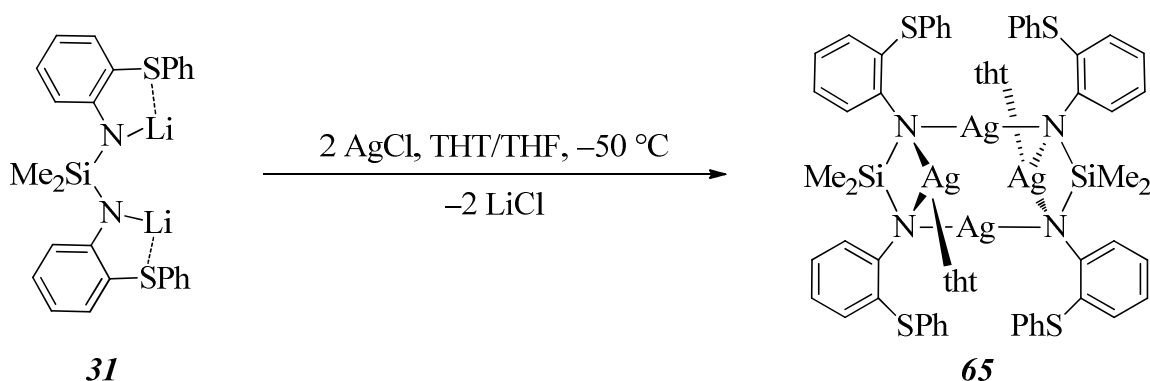
Schema 44. Darstellung von Ag(I)-Komplexen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**).

Da Silber(I)-chlorid mit THT einen sehr labilen Komplex bildet, wird der Ligand in diesem Fall als Lösungsmittel eingesetzt und die Komplexbildung des Silbersalzes in der Siedehitze durchgeführt (vgl. S. 109f.). Die Komplexbildung mit Phosphanen erfolgte wie im Fall von Kupfer(I)-chlorid in THF bei 60 °C. Bei anschließender Umsetzung mit dem jeweiligen Lithiumsilandianilid **26–29** bei –70 bis –30 °C wurde in einigen Fällen eine klare gelbe Lösung erhalten, die keine Zersetzungserscheinungen zeigt (Tabelle 56, S. 137). Dabei konnten häufig die angestrebten Produkte, teilweise in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 57, S. 139). Abbauprodukte aus Ligandenspaltungen wie im Fall der analogen Umsetzungen mit Kupfer(I)-Komplexen wurden hier nicht gefunden.

Wird zu einer Suspension von $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ in THT (vgl. S. 109f.) eine Lösung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2$ (**30**) oder $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2$ (**31**) in THF zugetropft, bildet sich bereits bei –50 °C eine fahlbraune Lösung. Während sich im Fall von **30** beim Aufarbeitungsversuch viel metallisches Silber abscheidet, schreitet die Zersetzung im Fall von **31** deutlich langsamer voran. So konnte durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan bei –20 °C ein Silandianilido-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**) in moderater Ausbeute isoliert werden (Schema 45, S. 137). Dieser wurde bereits bei der Umsetzung von **30** mit Silber(I)-chlorid und nachträglicher Zugabe von THT erhalten (vgl. Kap. 4.3, S. 107ff.).

Tabelle 56. Durchgeführte Umsetzungen der Lithiumsilandiamide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**28–31**) mit Silber(I)-chlorid in Anwesenheit von Coliganden L ($n \dots$ Stoffmengenverhältnis L : $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$).

Verb.	X	L	n	$T / ^\circ\text{C}$	Beobachtung
27	H	PMe_3	2	-70	Dunkelfärbung, Ag ↓
28	OMe	PMe_3	2	-70	Dunkelfärbung, Ag ↓
30	SMe	THT	25	-70	Dunkelfärbung, LiCl ↓, Ag ↓
30	SMe	PPh_3	2	-70 ... RT	Gelbbraune Lösung, bei -20 °C $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ↓
30	SMe	PCy_3	2	-30 ... RT	Gelbbraune Lösung / aus Toluol $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_4]$ ↓
30	SMe	PMe_3	1 – 2	-30 ... RT	Dunkelbraune Lösung
31	SPh	THT	25	-70 ... 0	Fahlbraune Lösung, LiCl ↓
31	SPh	PPh_3	2	-70 ... RT	Gelbbraune Lösung, bei -20 °C $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ↓
31	SPh	PCy_3	2	-30 ... RT	Gelbbraune Lösung
31	SPh	PMe_3	2 – 4	-30 ... RT	Gelbbraune Lösung
31	SPh	dcpe	1	-30 ... RT	Dunkelbraune Lösung
31	SPh	25	1	-70 ... -20	Dunkelbraune Lösung, 56 ↓



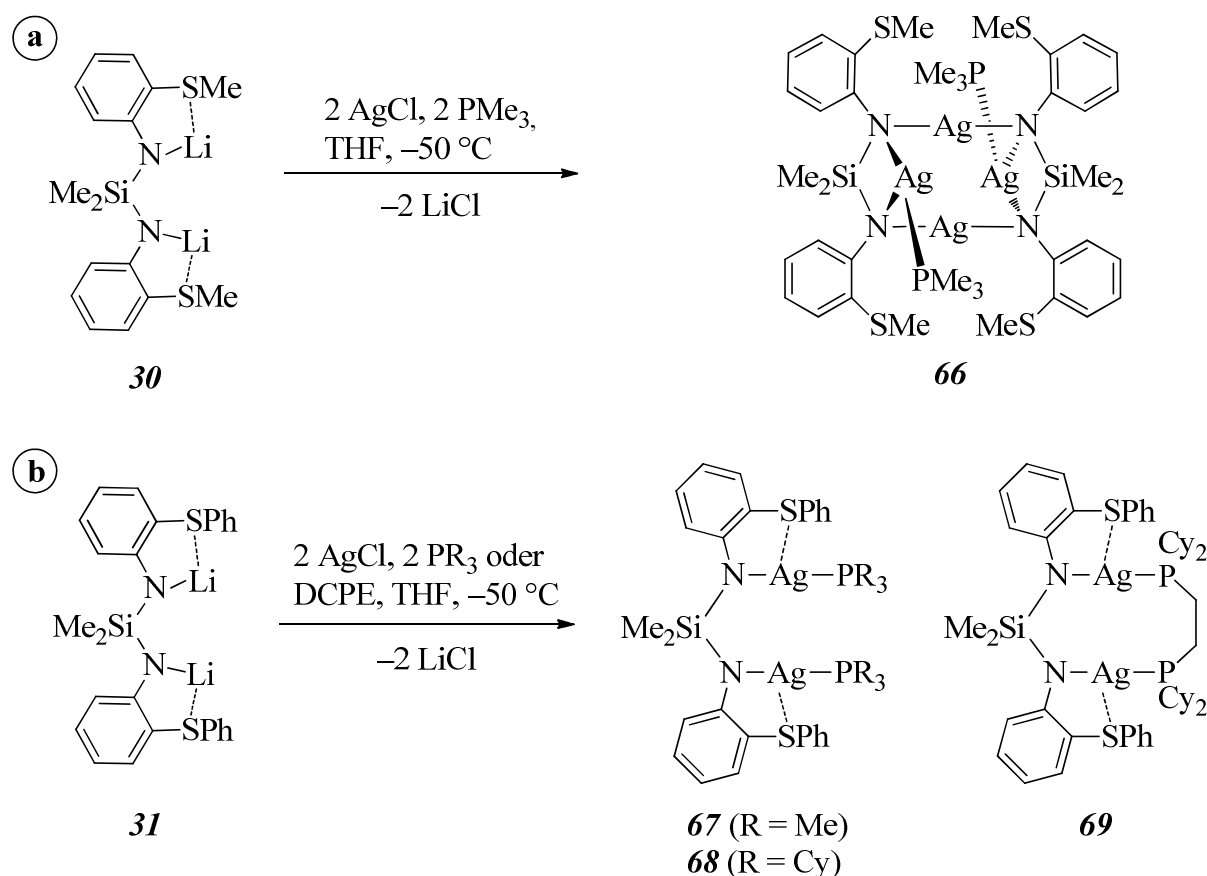
Schema 45. Synthese des dimeren Silandianilidosilber(I)-Komplexes $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2(\text{tht})_2\}]$ (**65**).

Mit Triphenylphosphan als Coligand kristallisiert aus der Reaktionslösung bei -20 °C stets in großer Menge ein farbloser Feststoff, der mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse als $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{thf}$ identifiziert wurde. Eine Reaktion des Chloridosilber(I)-Komplexes mit dem jeweiligen Lithiumsilandianilid muss aber stattgefunden haben, da sich der schwerlösliche Precursorkomplex zunächst aufgelöst hat. Diese Reaktion ist also offenbar reversibel. Da Silber(I)-chlorid und Triphenylphosphan im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, muss bei der Kristallisation von $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3]$ noch eine große Menge an Silber(I) in Lösung sein. Beim Umkristallisationsversuch aus Toluol färbte sich die Lösung unter allmählicher Silberabscheidung zusehends dunkler.

Auch bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**27**), $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**28**) oder

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2$ (**30**) mit Silber(I)-chlorid in Anwesenheit von Trimethylphosphan färbt sich die Reaktionslösung bereits bei tiefen Temperaturen dunkel. Im Fall von **30** konnte durch Umkristallisation aus Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dennoch ein Silandianilido-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**66**) in moderater Ausbeute isoliert werden (Schema 46a). Wird die Umsetzung mit dem im Produkt vorliegenden Phosphan/Metall-Verhältnis von 1:2 durchgeführt, zersetzt sich die Lösung deutlich schneller unter Metallabscheidung. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass **66** in Lösung nur mit einem Überschuss Trimethylphosphan einige Zeit haltbar ist.

Im Fall von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) wurden dagegen bei Anwesenheit von zwei Äquivalenten Trimethylphosphan eine vergleichsweise stabile gelbbraune Lösung erhalten, aus der ein Komplex $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) in guter Ausbeute isoliert wurde (Schema 46b). Ein dem Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**63**) analoger Ag(I)-Komplex mit vier PMe_3 -Liganden konnte nicht isoliert werden. Vielmehr wurde bei der Umsetzung von **31** mit Silber(I)-chlorid in Anwesenheit von vier Äquivalenten Trimethylphosphan ebenfalls **67** erhalten.



Schema 46. Synthese dimeren (a) und monomeren (b) Silandianilidosilber(I)-Komplexen mit Phosphan-Coliganden.

Wird bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) statt Trimethylphosphan das sterisch anspruchsvollere Tricyclohexylphosphan als Coligand verwendet, wird ebenfalls eine relativ stabile gelbbraune Lösung erhalten. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde ein kristallines Produkt erhalten, welches mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse als $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_3]$ identifiziert wurde. Wie bei der Verwendung von Triphenylphosphan ist die Salzmetathesereaktion also offenbar reversibel, wobei selektiv ein Chlorido-Komplex mit einem höheren Phosphan/Metall-Verhältnis als dem eingesetzten von 1:1 auskristallisiert. $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) lieferte dagegen unter analogen Bedingungen einen Silandianilido-Komplex $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**) in moderater Ausbeute.

Mit dem bidentaten Phosphan Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan (DCPE) färbt sich die Reaktionslösung rasch dunkel. Dennoch wurde durch Umkristallisation aus Toluol ein Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (**69**) isoliert. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) mit $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (**56**; vgl. S. 112ff.) beobachtet. Jedoch kristallisiert in diesem Fall lediglich der Chlorido-Komplex **56** in geringer Menge.

Alle isolierten Ag(I)-Komplexe **65–69** bilden farblose bis blass gelbliche Kristalle (Abb. 40, S. 140). **65** und **69** sind mit Silber(I)-chlorid und elementarem Silber verunreinigt, wohingegen **66–68** elementaranalytisch weitestgehend rein erhalten wurden (Tabelle 57).

Tabelle 57. Ausbeuten und Elementaranalysen der Ag(I)-Komplexe **65–69** (Angabe der Elementgehalte in Massen-%).

Verbindung	Ausbeute	C-Gehalt	H-Gehalt	N-Gehalt
		exp. (ber.)	exp. (ber.)	exp. (ber.)
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (65)	23 %	nicht reproduzierbar		
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (66)	38 %	36,6 (36,6)	4,76 (4,68)	4,1 (4,5)
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (67)	61 %	47,5 (46,6)	4,99 (5,13)	3,4 (3,4)
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (68)	33 %	61,3 (60,4)	6,67 (7,36)	2,5 (2,3)
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (69)	32 %	nicht reproduzierbar		

Die kristallinen Ag(I)-Komplexe **65–69** sind weniger luftempfindlich als der Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; vgl. S. 132) und zerfließen nur langsam unter Hydrolyse, färben sich dabei aber nicht dunkel. Dabei sind die monomeren Komplexe **67–69** inerte als die dimeren Spezies **65** und **66**. Unter inerten Bedingungen unterliegen alle Verbindungen **65–69** innerhalb mehrerer Monate lediglich einer oberflächlichen Silberabscheidung. Von **67** und **68** konnten zudem thermische Analysen durchgeführt werden. Der

Zersetzungspunkt liegt bei **68** mit 97 °C infolge der sperrigen Ligandensphäre erwartungsgemäß höher als bei **67** mit 81 °C. Beide Komplexe zersetzen sich bis 1000 °C quantitativ zu Silber. In Lösung weisen **65–69** eine deutlich geringere Haltbarkeit auf und zersetzen sich allmählich unter Silberabscheidung. Eine vergleichsweise langsame Zersetzung in Lösung wird bei **67** und **68** gefunden, eine herausragende Labilität weist dagegen **66** auf.

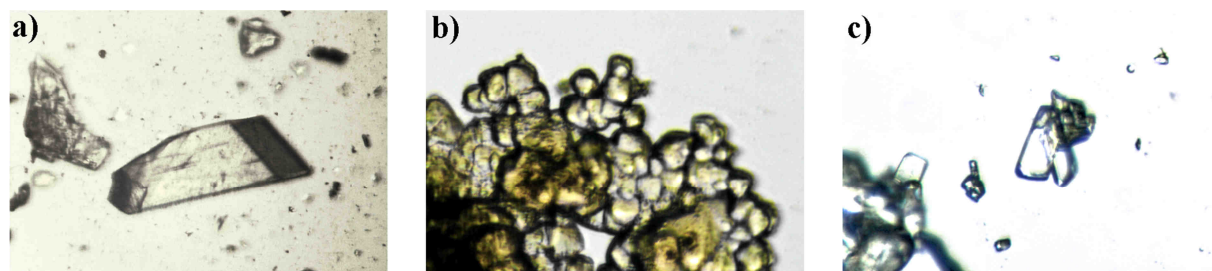


Abb. 40. Einkristalle von Silandianilidosilber(I)-Komplexen: $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**66**; a), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; b), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**; c).

Die UV/Vis-Reflexionsspektren von **65**, **67** und **68** zeigen jeweils eine scharfe Absorptionskante, deren Lage mit etwa 2,9 eV bei allen drei Verbindungen praktisch identisch ist (Abb. 41). Dies zeigt, dass das Absorptionsverhalten wie im Fall der Cu(I)-Derivate kaum vom Aggregationsgrad abhängt. Auch die Variation des neutralen Coliganden wirkt sich kaum auf die optischen Eigenschaften aus, was angesichts des aliphatischen Charakters der hier verwendeten Liganden THT, Trimethylphosphan und Tricyclohexylphosphan zu erwarten ist.

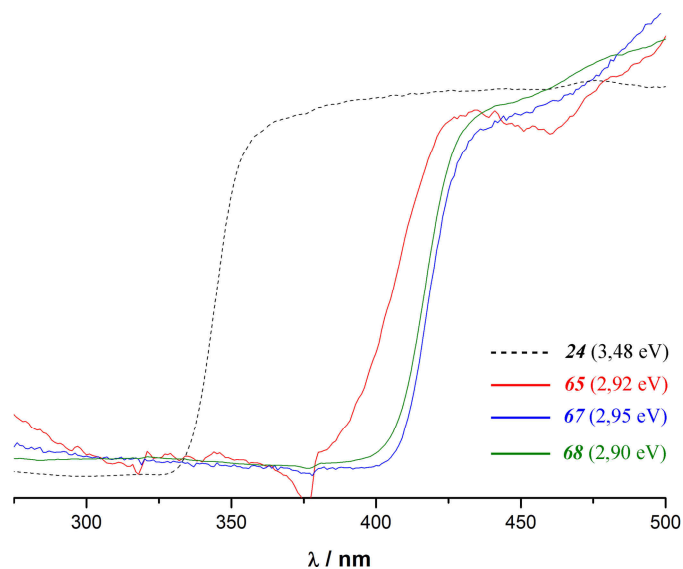


Abb. 41. UV/Vis-Reflexionsspektren von Silandianilidosilber(I)-Komplexen: $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**68**), zum Vergleich $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**; zur Bestimmung der Absorptionskanten s. S. 218f.).

Die höheren elektronischen Anregungsenergien der Ag(I)-Derivate gegenüber den Cu(I)-Derivaten $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ (**48–50**; $E_e \approx 2,3 - 2,7$ eV; vgl. Abb. 32, S. 105) lassen sich mit der höheren effektiven Kernladung des Silbers erklären, da es hierdurch zu einer stärkeren Aufspaltung der elektronischen Energieniveaus des Metallatoms kommt.

NMR-Analysen:

Sowohl die dimeren Komplexe **65** und **66** als auch die monomeren Komplexe **67–69** zeigen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum je einen Satz von Signalen des Silandianilido-Liganden (Tabelle 58). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **67** sind verglichen mit der Cu-analogen Verbindung $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**) größtenteils geringfügig hochfeldverschoben (vgl. Tabelle 55a, b, S. 133). Die ^{29}Si -NMR-Signale von **67–69** sind gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**) um 2 bis 5 ppm hochfeldverschoben. Die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von **67** ist somit nahezu identisch mit der von **63**. In dem dimeren Komplex **66** ist das Signal gegenüber dem zugrunde liegenden Silandianilin ebenfalls um rund 5 ppm hochfeldverschoben, in **65** dagegen um etwa denselben Betrag tieffeldverschoben. Eine Aussage über den Koordinationsmodus des Silandianilido-Liganden und damit den Aggregationsgrad der Verbindungen in Lösung ist aus diesen Daten nicht abzuleiten. So wurde z.B. im Fall der Li-Derivats $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) sowohl für das Monomer als auch für das Dimer ein gegenüber **24** hochfeldverschobenes Signal gefunden (vgl. Tabelle 24a, S. 58).

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Trimethylphosphan-Komplexe **66** und **67** zeigen jeweils nur ein Singulett. Die theoretisch zu erwartende Aufspaltung in zwei Dublettsignale infolge einer $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplung (^{107}Ag : $I = 1/2$, $N = 51,8$ %; ^{109}Ag : $I = 1/2$, $N = 48,2$ % ^{187}I) wird somit nicht beobachtet. Dieser häufig bei Silber(I)-Komplexen mit Phosphan-Liganden auftretende Effekt

Tabelle 58a. ^1H - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen des Silandianilido-Liganden in den Ag(I)-Komplexe **65–69** in THF- D_8 bei 300 K (Angabe der δ -Werte in ppm).

Verbindung	SiCH ₃	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	Si
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (65)	0,11	7,25	6,28*	6,69	6,56	-5,4
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (66)	0,56	6,86	6,43	6,79	6,85	-15,2
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (67)	0,25	7,25	6,04	6,81	6,97	-14,7
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (68)	0,36	7,08	5,89	6,76	6,48	-11,8
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (69)	0,14	7,24	6,07	6,80	6,84	-11,8

* breit

Tabelle 58b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Silandianilido-Liganden in den Ag(I)-Komplexe **65–69** in THF- D_8 bei 300 K (Angabe der δ -Werte in ppm).

	SiCH ₃	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }- (PMe ₃) ₂] (65)	1,4	156,5	121,6	126,1	115,6	125,5	121,0
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }- (tht) ₂] (66)	4,0*	153,8*	120,5*	135,5*	118,0*	127,0*	126,1*
[Ag ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }- (PMe ₃) ₂] (67)	3,7	162,3	116,2	138,8	111,8	131,1	122,8
[Ag ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }- (PCy ₃) ₂] (68)	5,9	164,7	128,4	138,6	109,7	131,5	118,6
[Ag ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }- (dcpe)] (69)	0,7	162,0	117,8	137,8	112,1	131,1	122,4

* breit

ist auf die für Silber(I)-Komplexe charakteristische kinetische Labilität in Lösung zurückzuführen. Der dadurch bedingte schnelle dynamische Austausch der Phosphan-Liganden ist erst bei sehr tiefen Temperaturen hinreichend verlangsamt, sodass die erwartete $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplung sichtbar wird (z.B. in [AgCl(PPh₃)_n], $n = 2, 3$; TAYLOR et al. 1982 ^[153]).

Einer Lösung von **67** in THF- D_8 zeigt selbst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich eine moderate Verbreiterung des Singulettsignals, jedoch noch keine Aufspaltung. Erst bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ deutet sich eine Aufspaltung infolge der $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplung an (Abb. 42a, S. 143). Für eine vollständige Separation in zwei scharfe Dublettsignale wäre eine Messung bei noch deutlich tieferen Temperaturen notwendig, die messtechnisch nicht realisiert werden konnte.

Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der festen Verbindung **67** wird dagegen nicht nur die erwartete Aufspaltung in vier Linien infolge der $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplung, sondern zusätzlich eine Aufspaltung in zwei Resonanzsignale infolge der Nichtäquivalenz der beiden P-Atome im Kristall beobachtet (vgl. Röntgeneinkristallstrukturanalyse, S. 157ff.). Die Zuordnung der insgesamt acht Resonanzlinien gelingt mithilfe der Bedingung

$$\frac{{}^1J_{\text{P},109\text{Ag}}}{{}^1J_{\text{P},107\text{Ag}}} = \frac{\gamma_{109\text{Ag}}}{\gamma_{107\text{Ag}}} \approx 1,15.$$

Damit ergeben sich die Beträge der $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplungskonstanten zu

$$|{}^1J_{\text{P},107\text{Ag}}| = 560\text{ Hz}; |{}^1J_{\text{P},109\text{Ag}}| = 635\text{ Hz}$$

und $|{}^1J_{\text{P},107\text{Ag}}| = 583\text{ Hz}; |{}^1J_{\text{P},109\text{Ag}}| = 667\text{ Hz}.$

Es ist gefunden worden, dass der $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplungsbetrag im Phosphan-Komplexen mit steigendem *s*-Anteil des Hybridorbitals am Ag-Atom steigt (MUETTERTIES, ALEGRANTI 1972 ^[152]). Somit ist naheliegend, dass das Signal mit den größeren Kopplungskonstanten dem-

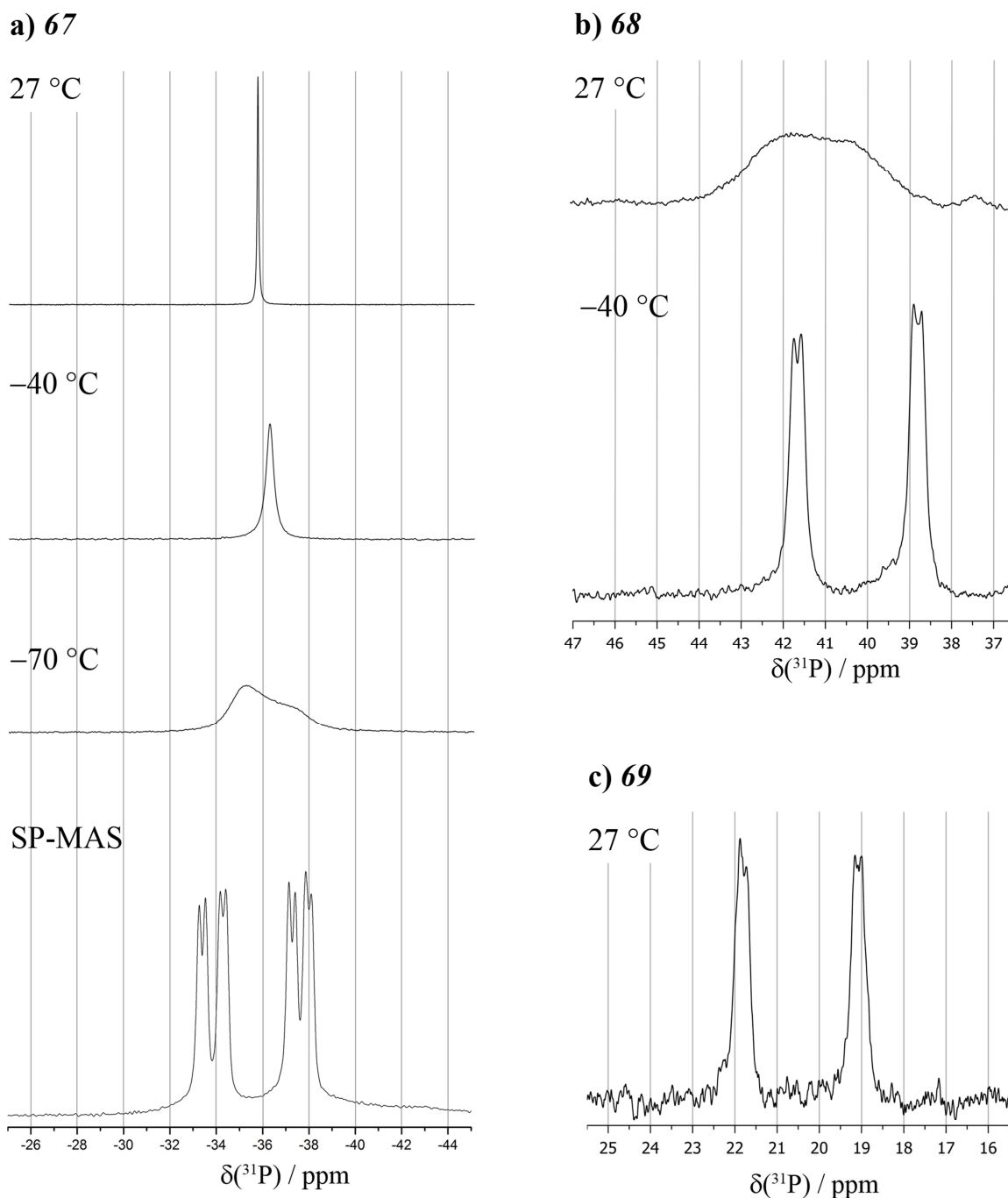


Abb. 42. ^{31}P -NMR-Spektren von Silandianilidosilber(I)-Komplexen (Lösungs-NMR-Spektren bei $B_0 = 11,75 \text{ T}$, SP-NMR-Spektrum bei $B_0 = 9,50 \text{ T}$, 5 kHz MAS): $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; a), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**; b), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{dcpe})]$ (**69**; c).

jenigen P-Atom zuzuordnen ist, dessen Bindungssituation am wenigsten von der idealen sp-Hybridisierung abweicht ($\text{N-Ag-P} \approx 180^\circ$, P1 in Abb. 49a, S. 157). Das Signal mit den kleineren Kopplungsbeträgen ist somit dem stärker gewinkelt koordinierten Ag-Atom zuzuordnen (P2 in Abb. 49a, S. 157). Verglichen mit homoleptischen linearen Phosphan-Komplexen sind die in **67** gefundenen Werte sehr groß ($[\text{Ag}(\text{PEt}_3)_2][\text{BF}_4]$: $|^1J_{\text{P},107\text{Ag}}| = 482 \text{ Hz}$;

SOCOL, VERKADE 1984 ^[167]). Dies könnte damit zu erklären sein, dass der Silandianilido-Ligand einen geringeren *trans*-Einfluss auf den Phosphan-Liganden ausübt als ein zweiter Phosphan-Ligand. Angesichts der geringeren Lewis-Basizität des Silandianilido-Liganden ist ein solches Verhalten zu erwarten.

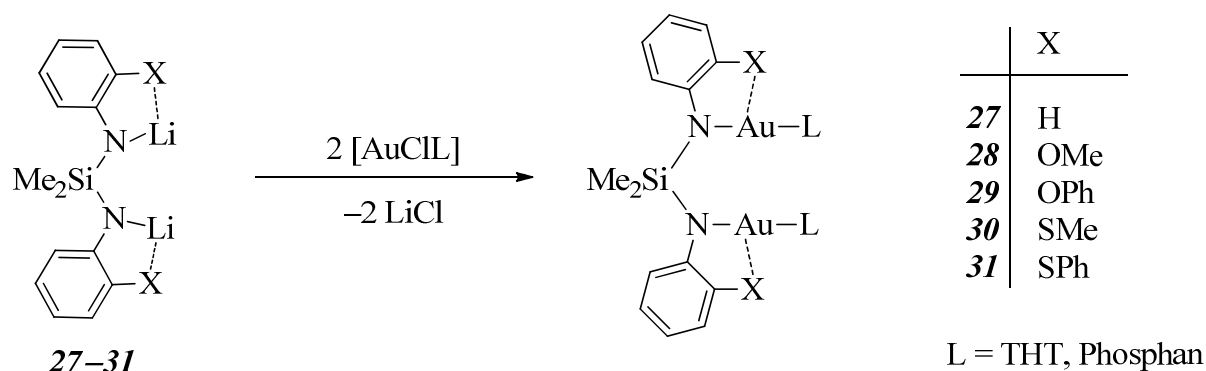
Das ³¹P-NMR-Spektrum einer Lösung von **68** in THF-D₈ bei Raumtemperatur ähnelt dem von **67** bei -70 °C (Abb. 42b, S. 143). In diesem Komplex kommt es schon bei -40 °C zu einer vollständigen Aufspaltung in vier Resonanzlinien, aus denen sich die Kopplungskonstanten zu $|^1J_{P,107Ag}| = 540$ Hz und $|^1J_{P,109Ag}| = 616$ Hz ergeben. Der dynamische Austausch der Phosphan-Liganden in Lösung ist im Fall des sterisch anspruchsvollen Tricyclohexylphosphan also vergleichsweise langsam, was sich mit Untersuchungen an anderen Silber(I)-Komplexen deckt (z.B. [AgCl(PCy₃)₂]: ¹J_{P,Ag}-Kopplung sichtbar bei -20 °C; WHITE et al. 1996 ^[168]).

Die für **68** gefundenen Werte sind nur unwesentlich kleiner als die aus dem Festkörper-NMR-Spektrum von **67** ermittelten. **68** muss also in Lösung eine Struktur mit linear koordinierten Ag-Atomen besitzen, wahrscheinlich die der im festen Zustand entsprechenden monomeren Struktur (vgl. Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Abb. 49b, S. 157).

Werden die beiden PCy₃-Liganden in **68** formal durch einen μ-κP:P'-koordinierten DCPE-Liganden ausgetauscht, wird der dynamische Austausch dieser Liganden in Lösung noch weiter verlangsamt. So werden im ³¹P-NMR-Spektrum einer Lösung von **69** in THF-D₈ bereits bei Raumtemperatur zwei gut aufgelöste Dublettsignale gefunden (Abb. 42c, S. 143). Die Kopplungskonstanten von $|^1J_{P,107Ag}| = 521$ Hz und $|^1J_{P,109Ag}| = 583$ Hz ähneln denen in **67** und **68**. Somit liegt nahe, dass auch **69** in Lösung seine monomere Struktur mit linear koordinierten Ag-Atomen beibehält (vgl. Röntgeneinkristallstrukturanalyse, Abb. 49a, S. 158).

4.7 Umsetzungen mit Chloridogold(I)-Komplexen

Die Umsetzung der Lithiumsilandianilide Li₂{Me₂Si(N-phn-X)₂} (**28–31**) mit Gold(I)-chlorid zu entsprechend Gold(I)-silandiamiden ist mit ähnlichen Problemen wie die Umsetzung mit Silber(I)-chlorid behaftet (vgl. Kap. 4.3, S. 107f.). So ist auch Gold(I)-chlorid bei tiefen Temperaturen unlöslich und wird oberhalb einer Grenztemperatur rasch zu metallischem Gold reduziert. Auch hier kann beiden Problemen mit der Einführung eines stabilisierenden neutralen Coliganden begegnet werden. Da Thioether- und Phosphankomplexe von Gold(I)-chlorid leichter zugänglich sind als Gold(I)-chlorid selbst, wurden die eingesetzten Precursorkomplexe zuvor separat dargestellt und nicht wie im Fall von Kupfer(I)-chlorid und Silber(I)-chlorid in situ erzeugt (Schema 47, S. 145).

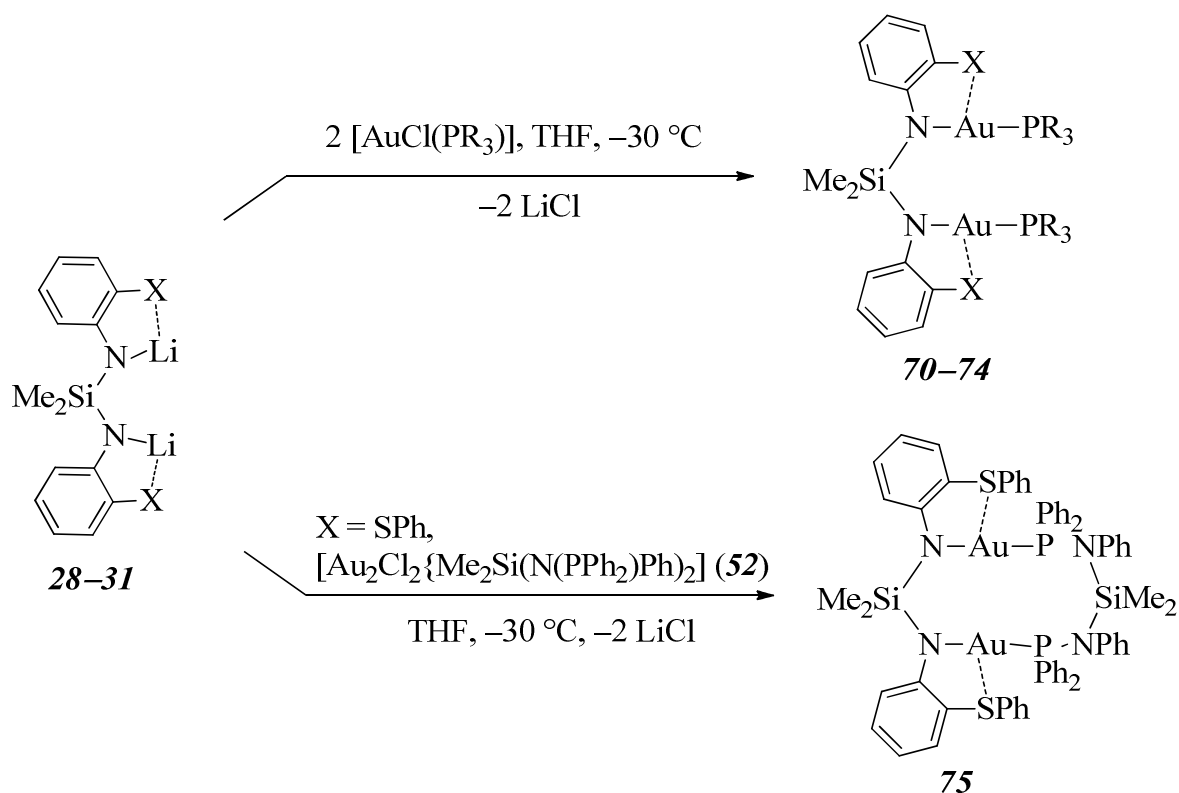


Schema 47. Darstellung von Au(I)-Komplexen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ausgehend von den Li-Derivaten $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**27–31**).

Wird eine Lösung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) oder $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) mit einer Suspension von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, tritt rascher als mit binärem Gold(I)-chlorid eine Zersetzung unter Goldabscheidung und Dunkelfärbung der Lösung ein. Es ist also davon wie im Fall von Kupfer(I) (vgl. Kap. 4.5, S. 129f.) auszugehen, dass der schwache Coligand THT die Reaktivität des Precursorkomplexes erhöht, aber nicht die redoxchemische Zersetzung des Silandianilids durch Gold(I) als Oxidationsmittel unterdrückt. Wird anstelle von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ein Phosphan-Komplex $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (R = Ph, Me) umgesetzt, entsteht dagegen stets eine klare gelbe bis gelbbraune Lösung. Aus dieser konnten i.d.R. gut kristallisierende Komplexe des Typs $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PR}_3)_2]$ (**70–76**) in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 48a, Tabelle 59, S. 146). Je nach Löslichkeit des Produkts erfolgte die Isolierung dabei direkt aus der Reaktionslösung durch Übersichten mit *n*-Hexan (relativ schwerlösliche Produkte **70**, **73** und **74**) oder durch Umkristallisation aus Toluol (relativ leicht lösliche Produkte **71** und **72**). Einzig im Fall der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ wurde aus Toluol wieder der Ausgangskomplex isoliert, sodass hier eine ungünstige Lage des Reaktionsgleichgewichts vorzuliegen scheint (vgl. dazu Umsetzungen mit AgCl/PPh_3 , S. 137f.).

Auch durch Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**29**) mit $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**56**) unter analogen Bedingungen gelang die Darstellung eines entsprechenden Silandianilido-Komplexes $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**75**; Schema 48b, S. 146).

Die Komplexe **70–75** bilden farblose, hochbrechende Kristalle, die der Verbindung **76** sind gelb (Abb. 43, S. 147).



Schema 48. Umsetzung der Lithiumsilandianilide $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**26-29**) zu Silandianilidogold(I)-Komplexen $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PR}_3)_2]$ (**70-75**).

Tabelle 59. Ausbeuten und Elementaranalysen der Au(I)-Komplexe **70-76** (Angabe der Elementehalte in Massen-%).

Verbindung	Ausbeute	C-Gehalt exp. (ber.)	H-Gehalt exp. (ber.)	N-Gehalt exp. (ber.)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (70)	18 %	30,0 (28,2)	4,36 (4,03)	3,4 (3,3)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (71)	39 %	29,5 (31,2)	4,29 (4,52)	3,0 (3,3)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72)	37 %	37,8 (39,6)	4,40 (4,36)	2,5 (2,9)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (73)	68 %	27,5 (30,1)	4,23 (4,36)	2,7 (3,2)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74)	24 %	54,3 (54,2)	3,91 (3,96)	2,0 (2,0)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (75)	47 %	37,0 (38,3)	4,20 (4,22)	2,5 (2,8)
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}-\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76)	59 %	53,5 (52,6)	4,09 (4,14)	3,4 (3,8)

Die Komplexe **70-76** ähneln in ihrer Luftempfindlichkeit den Ag-Komplexen **65-69** und zerfließen langsam infolge Hydrolyse, färben sich aber nicht dunkel. Unter inerten Bedingungen sind die kristallinen Produkte mehrere Monate haltbar, wohingegen es in Lösung innerhalb einiger Tage zur Zersetzung unter teilweiser Goldabscheidung und Ausflocken eines undefinierten farblosen Feststoffs kommt. **75** zersetzt sich thermisch ab 94 °C

und ist damit stabiler als die Ag(I)-analoge Verbindung $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; $T_{\text{Zers.}} = 81\text{ }^\circ\text{C}$). Bei den sperriger substituierten **74** tritt die thermische Zersetzung erst bei $108\text{ }^\circ\text{C}$ ein. Beide Komplexe zersetzen sich bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ zu metallischem Gold.

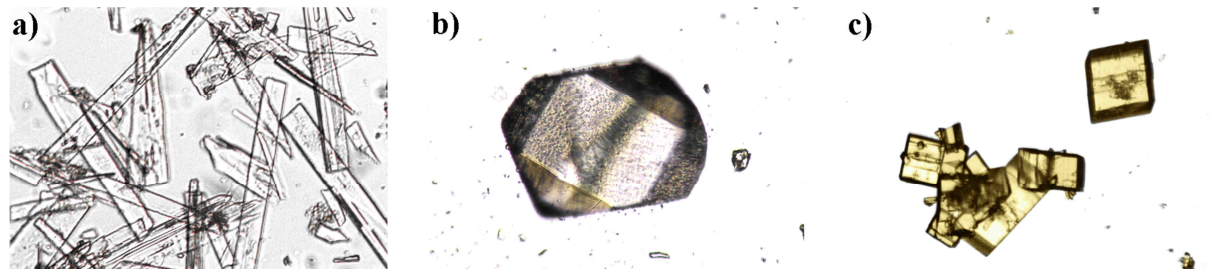


Abb. 43. Einkristalle von Silandianilidogold(I)-Komplexen: $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**71**; a), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**; b), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**76**; c).

Die UV/Vis-Reflexionsspektren der Au-Komplexe **70–76** zeigen jeweils eine deutliche Absorptionskante (Abb. 44). Der Vergleich der isotypen Komplexe $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**; $E_e = 3,05\text{ eV}$) und $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; $E_e = 2,95\text{ eV}$) zeigt, dass die Blauverschiebung der Absorptionskante durch den formalen Austausch $\text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ weitaus geringer als beim Austausch $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$. Die Lage der Absorptionskante ist in den Komplexen $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**71**: $\text{X} = \text{OMe}$; **72**: $\text{X} = \text{OPh}$; **75**: $\text{X} = \text{SPh}$) im Rahmen der Messgenauigkeit mit etwa $3,0\text{ eV}$ identisch mit der unsubstituierten Verbindung **70** ($\text{X} = \text{H}$). Dies zeigt, dass die elektronische Struktur des Komplexes kaum von der intramolekularen Donorgruppe beeinflusst wird. Lediglich im Fall von **73** ($\text{X} = \text{SMe}$)

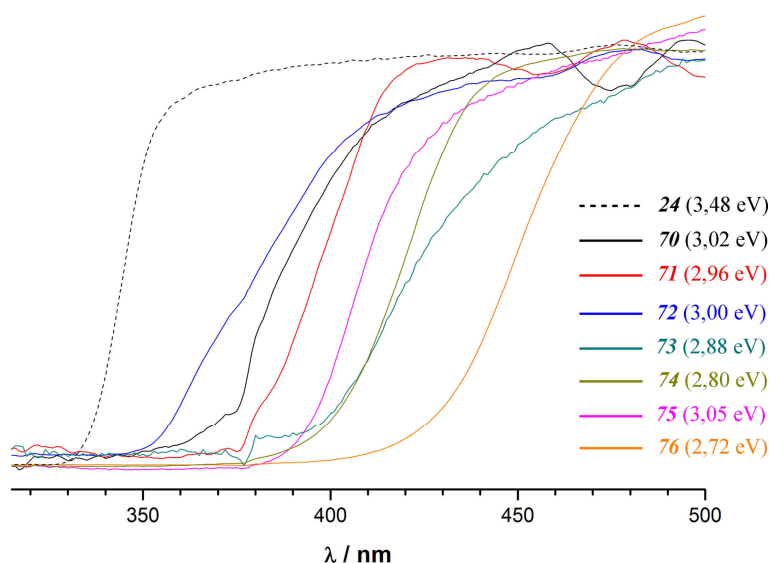


Abb. 44. UV/Vis-Reflexionsspektren der Au(I)-Komplexe $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{L})_2]$ (**70–76**; zur Bestimmung der Absorptionskanten s. S. 218f.).

wird mit 2,88 eV ein auffällig kleiner Wert gefunden. Auch in $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**74**; $E_e = 2,80$ eV) und $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**76**; $E_e = 2,72$ eV) ist die Absorptionskante deutlich rotverschoben, was sich in diesen Fällen mit einer Beteiligung der aromatischen π -Elektronensysteme der Coliganden erklären lässt.

NMR-Analysen:

Jeder der Gold(I)-Komplexe **70–76** zeigt erwartungsgemäß nur einen Satz von ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen des Silandianilido-Liganden und des entsprechenden Phosphan-Liganden (Tabelle 60a, b). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden in $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**) sind gegenüber der Ag-analogen Verbindungen $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) größtenteils tieffeldverschoben und

Tabelle 60a. ^1H -NMR-Verschiebungen der Au(I)-Komplexe **70–76** in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verbindung	SiCH ₃	PCH ₃	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (70)	0,37	1,42				
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (71)	0,26	1,43	6,60	6,28	6,54	7,13
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72)	0,22	1,24	6,66	6,32	6,71	7,18
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (73)	0,21	1,44	7,08	6,41	6,80	7,04
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74)	0,27		7,25	6,30	6,75	7,37
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (75)	0,27	1,25	7,20	6,28	6,87	7,16
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}-\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76)	0,01		7,29	6,40	6,86	7,05

Tabelle 60b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Au(I)-Komplexe **70–76** in THF- D_8 bei 300 K (Angaben in ppm).

Verbindung	SiCH ₃	PC	CN	CE	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (70)	3,5	16,0	158,4					
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (71)	4,9	16,5	153,3	148,7	112,6	114,8	121,1	124,8
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72)	4,5	16,2	150,9	148,5	122,2	115,4	124,8	125,9
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (73)	4,7	16,5	157,3	130,6	128,9	116,6	125,8	125,0
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74)	5,1	132,3	160,5	121,8	137,1	116,2	129,7	125,6
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (75)	4,5	16,5	160,8	121,1	137,8	115,4	129,7	125,0
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}-\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76)	4,9		159,8	122,4	137,0	116,2	130,1	125,2

ähneln damit stark denen des Cu-Derivats $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; vgl. Tabelle 55a, b, S. 133; Tabelle 58, S. 141f.). Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **70–76** liegen im selben Bereich wie die des Cu(I)-Komplexes **63** und der Ag(I)-Komplexe **65–69**. Die exakte Lage des ^{29}Si -NMR-Signals in Abhängigkeit vom Coliganden ist wie im Fall von **65–69** nicht vorhersagbar. So ist z.B. das Signal im Fall des Trimethylphosphan-Komplexes **75** verglichen mit dem zugrunde liegenden Silandianilin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**; $\delta_{\text{Si}} = -10,2$ ppm) hochfeldverschoben, das des Triphenylphosphan-Komplexes **74** dagegen tieffeldverschoben. Die NMR-Parameter des PMe_3 -Coliganden (insbesondere δ_{P} , $|^1J_{\text{P,C}}|$, $|^2J_{\text{P,H}}|$, Tabelle 60c) können herangezogen werden, um in den analog aufgebauten Komplexen **70–73** und **75** den *trans*-Einfluss der unterschiedlichen Silandianilido-Liganden zu studieren. Damit ist eine Aussage über den Einfluss der Funktionalisierung des Liganden auf die Bindungssituation möglich. Bzgl. der ^{31}P -NMR-Verschiebung wird dabei festgestellt, dass einerseits die methylsubstituierten Komplexe **71** und **73** und andererseits die phenylsubstituierten Komplexe **72** und **75** sehr ähnliche δ_{P} -Werte besitzen. Dies deutet darauf hin, dass dieser Parameter im Wesentlichen durch den sterischen Anspruch des Substituenten (Beeinflussung der Bindungswinkel am P-Atom und damit der Hybridisierung) und kaum durch die Art des zusätzlichen Donoratoms beeinflusst wird. Die Beträge der $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplung zeigen nur geringfügige Unterschiede von maximal 0,6 Hz, wobei kein klarer Trend bzgl. Donoratom oder sterischem Anspruch des Substituenten erkennbar ist. Die Unterschiede in den Beträgen der $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten sind nicht signifikant. Insgesamt ist also anzunehmen, dass sich das Au-Atom nahezu indifferent gegenüber den zusätzlichen Donorfunktionen am Silandianilido-Liganden verhält und dessen Bindungssituation weitaus stärker durch die Wahl des Coliganden zu beeinflussen ist.

Tabelle 60c. ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Daten der Au(I)-Komplexe **70–76** in THF- D_8 bei 300 K.

Verbindung	δ_{Si} / ppm	δ_{P} / ppm	$ ^1J_{\text{P,C}} $ / Hz	$ ^2J_{\text{P,H}} $ / Hz
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (70)	-13,6	-10,6	37,3	10,5
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (71)	-13,6	-12,4	36,8	10,3
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72)	-11,3	-10,6	37,2	10,4
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (73)	-15,1	-12,1	36,6	10,3
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74)	-8,4	34,8	56,4	
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (75)	-11,2	-10,7	36,8	10,4
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}-\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76)	-11,2*	67,4		

* Silandianilido-Ligand

4.8 Versuche zur Synthese von heterobimetallischen Silandianilido-Komplexen

Die zuvor beschriebenen Versuche zeigen, dass sich die funktionalisierten Silandianilido-Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}$) zur Darstellung verschiedener zwei-, vier- und achtkerniger Komplexe einwertiger Metalle eignen. Die dabei erzielten Ergebnisse beschränken sich auf die Synthese homometallischer Komplexe und sollten im Folgenden auf heterobimetallische Komplexe ausgeweitet werden. Solche sind von besonderem Interesse, da sie aufgrund der größeren chemischen Komplexität eine größere Struktur- und Reaktivitätsvielfalt erwarten lassen.

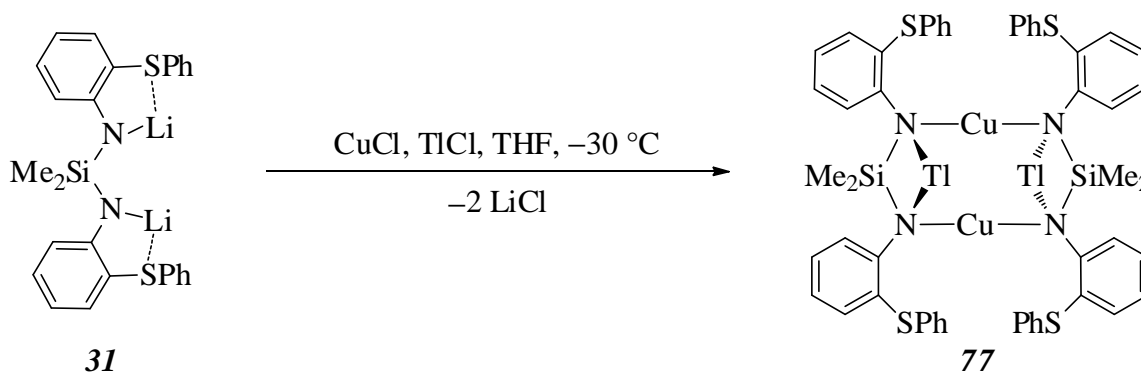
Bei den in der Literatur beschriebenen heterobimetallischen Verbindungen von Kupfer(I), Silber(I), Gold(I) und Thallium(I) handelt es sich in erster Linie um Ag(I)/Au(I)-Komplexe. In einigen dieser Verbindungen liegen direkte Metall-Metall-Kontakte vor (z.B. in $[\text{Ag}(\mu\text{-dppm})_2(\text{AuMes})_2]\text{ClO}_4$; CONTEL 1997 ^[169]), in anderen sind dagegen die verschiedenen Metallzentren durch die Ligandensphäre weit separiert (z.B. $[\text{Ag}\{\text{ArCH}_2\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}_2]\text{ClO}_4$, $\text{Ar} = 6\text{-Methyl-2-pyridyl}$; LAGUNA et al. 1999 ^[170]). Ebenfalls weitreichend bekannt sind Cu(I)/Au(I)-Komplexe, z.B. $[\text{Cu}_2\text{Au}_2(\text{S-2-Py})_2(\text{Ph}_2\text{P-2-Py})_2][\text{PF}_6]_2$ (EISENBERG et al. 2000 ^[171]) und $[\text{CuAu}(\text{CN})_2\text{L}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{L} = \text{Amin}$; PATRICK et al. 2001 ^[172]).

Für heterobimetallische Verbindungen mit der Kombination Cu(I)/Ag(I) existieren dagegen nur wenige Beispiele wie $[\text{Ag}_n\text{Cu}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Z}\}_4(\text{C}=\text{C-R})_n](\text{ClO}_4)_2$ ($n = 4, 6$; $\text{Z} = \text{NH}, \text{CH}_2$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$; ZHONG-NING et al. 2004 ^[173]). Auch von gemischten Verbindungen der einwertigen Münzmetalle mit Thallium(I) sind bisher nur wenige bekannt. Die einzigen strukturell charakterisierten Komplexe dieses Typs von Kupfer(I) bzw. Silber(I) sind $\text{Tl}[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})\{(\text{tBu}_2\text{PCH}_2)_2\text{BAR}_2\}_2]$, $\text{Ar} = 3,5\text{-dimethylphenyl}$; THOMAS, PETERS 2004 ^[174]) und $\text{Tl}_2[\text{Ag}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2\}_3]$ (BLASCHETTE et al. 2003 ^[175]). Die umfassendsten Daten liegen von Au(I)/Tl(I)-Komplexen vor, wobei die Metallatome entweder durch die Ligandensphäre separiert sind (z.B. in $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{Cp-PPH}_2)_4]$; ANDERSON, RATH 1991 ^[176]) oder in direktem Kontakt stehen (z.B. in $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{Me}_2\text{CO})]$; LAGUNA et al. 2002 ^[177]).

Eine der in der Literatur etablierten Synthesemethoden ist die direkte Darstellung durch Umsetzung eines Gemisches von Salzen zweier oder mehrerer verschiedener Metalle mit dem verbrückenden Liganden (z.B. CATALANO, HORNER 2003 ^[178]). Diese Methode wurde nun auf eine Reihe von Modellversuchen mit dem Lithiumsilandianilid $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**3I**) angewandt, wobei letztere Verbindung mit Gemischen aus Kupfer(I)-, Silber(I)-, Gold(I)- und Thallium(I)-chlorid umgesetzt wurden.

Wird ein äquimolares Gemisch von Kupfer(I)-chlorid und Thallium(I)-chlorid in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit **3I** umgesetzt, bildet sich eine tiefrote Lösung. Anders als im Fall der Umsetzung

mit Kupfer(I)-chlorid allein (vgl. Kap. 4.2, S. 99ff.) konnte durch Umkristallisation aus THF/Toluol ein rotes kristallines Produkt in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden (Abb. 45a). Hierbei handelt es sich um das heterobimetallische Silandianilid $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (**77**; Schema 49). Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent THF, welches durch Trocknen im Vakuum abgegeben wird. Wird die Reaktionslösung dagegen zur Trockene eingeeengt und der Rückstand aus reinem Toluol umkristallisiert, so werden orangefarbene Kristalle eines Solvats $77 \cdot \text{thf}$ erhalten (Abb. 45b). Die Verbindung **77** ist weniger reaktiv als das homoleptische Tl(I)-Derivat $[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (**47**; vgl. Kap. 4.1, S. 96ff.) und zersetzt sich bei Luftkontakt langsamer unter Thalliumabscheidung. In Lösung tritt bei Luftkontakt Blaufärbung ein.



Schema 49. Synthese des dimeren heterobimetallichen Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{thf})_2]$ (**77**).

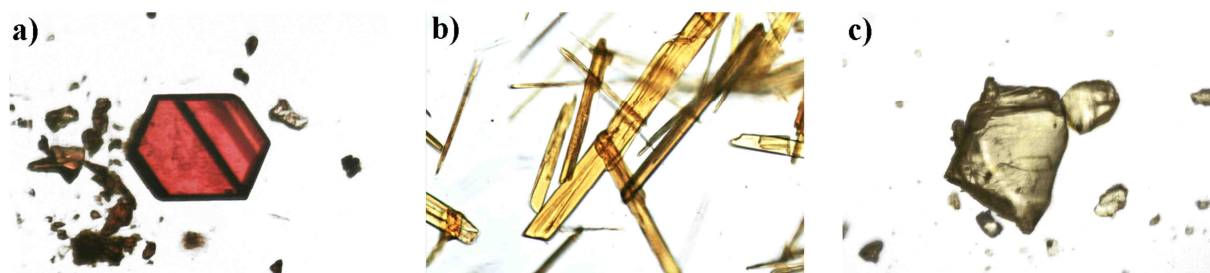


Abb. 45. Einkristalle von heterobimetallichen Silandianilido-Komplexen: $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (**77**; a), $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{thf})_2]$ (**77** · thf; b), $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**; c).

Die ^1H -NMR-Verschiebungen des Silandianilido-Liganden in **77** unterscheiden sich deutlich von denen in den homometallischen Verbindungen $[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (**47**) und $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; Tabelle 61a, S: 152). Im Fall der ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind die Unterschiede zwischen allen drei Spezies im Allgemeinen geringer (Tabelle 61b, S. 152). Die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von **77** ähnelt mehr der der Cu(I)-Verbindung **63** als der des Tl(I)-Derivats **47**.

Tabelle 61a. ^1H - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen des heterobimetallischen Komplexes **77** verglichen mit den homometallischen Spezies **47** und **63** in THF- D_8 bei 300 K (Angabe der δ -Werte in ppm).

Verbindung	SiCH_3	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH	<i>Si</i>
$[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (77)	0,42*	7,10	6,45*	6,69	7,22	-10,2
$[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}]$ (47)	0,24	7,18	6,12	7,03	6,59	-25,0
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (63)	0,36	7,23	6,11	6,82	7,33	-15,1

* breit

Tabelle 61b. ^{13}C -NMR-Verschiebungen des heterobimetallischen Komplexes **77** verglichen mit den homoleptischen Silandianiliden **47** und **50** in THF- D_8 bei 300 K (Angabe der δ -Werte in ppm).

Verbindung	SiCH_3	CN	CS	3-CH	4-CH	5-CH	6-CH
$[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (77)	1,3	149,6	119,5	138,0		130,8*	124,9*
$[\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}]$ (47)	4,1	161,8	119,6	139,8	112,6	131,0	124,5
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (63)	4,5	163,9	118,4	137,0	112,4	131,2	121,9

* breit

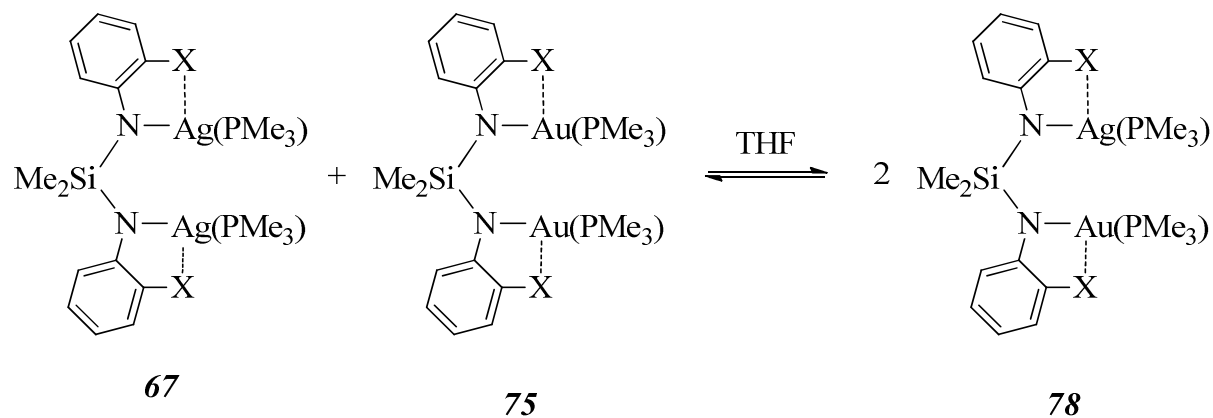
Bei analogen Versuchen mit Silber(I)-chlorid/Thallium(I)-chlorid und Gold(I)-chlorid/Thallium(I)-chlorid wurde stets eine Zersetzung unter Schwarzfärbung der Lösung unter Abscheidung des Münzmetalls beobachtet.

Ein äquimolares Gemisch aus Kupfer(I)-chlorid und Silber(I)-chlorid bildet in THT eine klare farblose Lösung, d.h. es tritt keine Redoxreaktion zu Kupfer(II)-chlorid und metallischem Silber ein, welche im Fall eines hypotetischen wässrigen Systems ohne Ausfällung schwerlöslicher Chloride zu erwarten wäre (EMK der Reaktion $\text{Cu}^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^0$: $\Delta E^0 = +0,64 \text{ V}$ ^[98b]). Wird eine solche Lösung bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**31**) in THF umgesetzt, entsteht eine tiefgrüne Lösung, die sich allmählich unter Abscheidung eines Silberspiegels tiefblau färbt. Somit ist davon auszugehen, dass die o.g. Redoxreaktion zwischen Kupfer(I) und Silber(I) stattfindet, d.h. dass der $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Ligand die beiden Metalle in ihrer einwertigen Oxidationsstufe nicht nebeneinander zu stabilisieren vermag.

Eine andere Strategie zur Synthese heterobimetallischer Silandianilido-Komplexe ist ein Metall-Metall-Austausch ausgehend von homometallischen Spezies. Selbst wenn keinerlei attraktive Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Metallionen vorliegen, ist ein solcher Austausch zumindest entropisch begünstigt. In diesem Zusammenhang wurden Modellversuche mit den Komplexen $[\text{M}^1_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{M}^1 = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) mit dem Ziel der Synthese entsprechender heterobimetallischer Komplexe durchgeführt.

Werden Lösungen von $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**) und $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) in THF bei Raumtemperatur zusammengegeben, tritt sofort Silberabscheidung und Tiefblaugrünfärbung der Lösung ein. Bei dieser Beobachtung handelt es sich wahrscheinlich um die bereits beobachtete Redoxreaktion zwischen Kupfer(I) und Silber(I) zu Kupfer(II) und Silber(0), die hier selbst durch Anwesenheit des Coliganden Trimethylphosphan nicht unterdrückt werden kann. Wird **63** dagegen mit $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**) unter identischen Bedingungen umgesetzt, entsteht eine unverändert gelbe Lösung. Diese zersetzt sich jedoch allmählich unter Abscheidung eines undefinierten braunen Niederschlags, sodass kein definiertes Produkt isoliert werden konnte.

Auch bei der Umsetzung von **67** und **75** unter analogen Bedingungen wird eine goldgelbe Lösung erhalten, die sich nur sehr langsam unter Metallabscheidung zersetzt. Aus dieser konnten mit 76%-iger Ausbeute schwach gelbliche Kristalle der formalen Zusammensetzung $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**) isoliert werden (Schema 50, Abb. 45c, S. 151). Dass es sich dabei um die reine Verbindung **78** und nicht um statistische Mischkristalle aus den drei isotypen Spezies **67**, **75** und **78** handelt, konnte zweifelsfrei mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie und Röntgeneinkristallstrukturanalyse belegt werden.



Schema 50. Metall-Metall-Austausch zwischen den Silandianilido-Komplexen $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) und $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**) in Lösung.

So zeigt das UV/Vis-Spektrum von **78** eine definierte Absorptionskante gefunden, welche mit 3,00 eV im Rahmen der Messgenauigkeit exakt zwischen der des Ag-Komplexes **67** und der des Au-Komplexes **75** liegt (Abb. 46, S. 154). Im Fall einer statistischen Mischung aus **67**, **75** und **78** wären dagegen drei voneinander unabhängige Absorptionskanten zu erwarten.

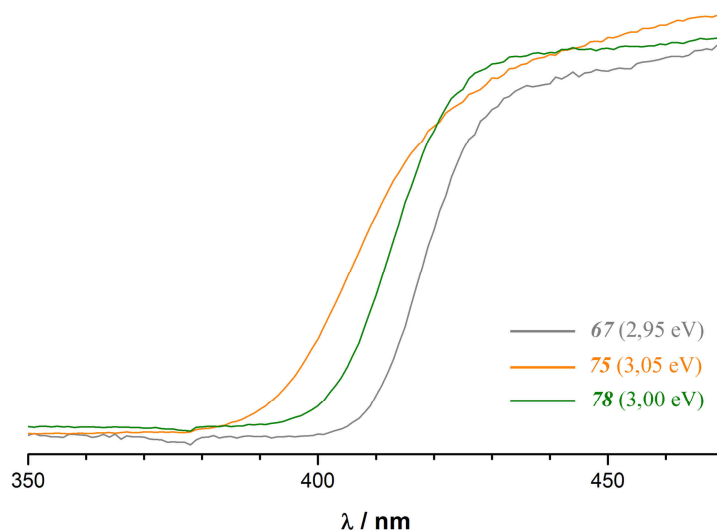


Abb. 46. UV/Vis-Reflexionsspektrum von $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**) im Vergleich mit den homometallanalogen Komplexen $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) und $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**; zur Bestimmung der Absorptionskanten s. S. 218f.).

Ein weiterer Beweis dafür, dass an dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden stets genau ein Ag-Atom und ein Au-Atom gebunden ist, ist das SP-MAS- ^{31}P -NMR-Spektrum von **78** (Abb. 47b). Dieses enthält erwartungsgemäß nur ein Doppeldublett des Ag-gebundenen PMe_3 -Liganden und ein breites Singulett des Au-gebundenen PMe_3 -Liganden. Im Fall einer statistischen Mischung aus **67**, **75** und **78** wären dagegen insgesamt drei Doppeldublettsignale (P-Ag) und drei Singulettssignale (P-Au) zu erwarten. Die Beträge der $^1J_{\text{P,Ag}}$ -Kopplungskons-

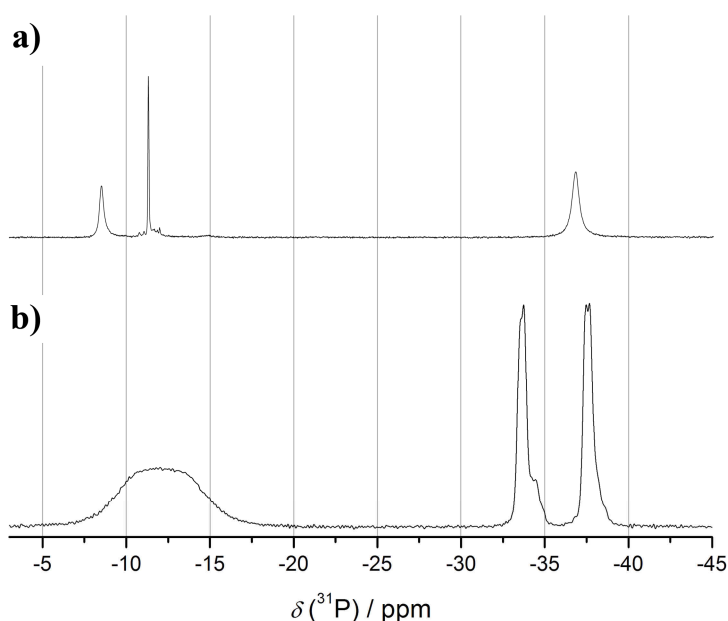


Abb. 47. ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**): in THF-Lösung (a; $B_0 = 11,75$ T), im Festkörper (5 kHz MAS, $B_0 = 9,50$ T; b).

tanten sind mit 606 Hz (^{107}Ag) bzw. 666 Hz (^{109}Ag) um rund 7 % größer als in **67**, was die Folge einer direkten Metall-Metall-Wechselwirkung sein könnte (vgl. Abb. 42a, S. 143). Gelöst in THF werden dagegen neben zwei breiten ^{31}P -NMR-Signalen, die **78** zuzuordnen sind, ein scharfes Singulett beobachtet, welches dem Au(I)-Komplex **75** zugeordnet werden kann (Abb. 47a, S. 154). Dies zeigt, dass es in Lösung zu einem langsamen Ag/Au-Austausch kommt und die drei Spezies **67**, **75** und **78** miteinander im Gleichgewicht stehen. Das dabei erwartete ^{31}P -NMR-Signal von **67** fällt aufgrund der großen Linienbreite vermutlich mit dem Ag- PMe_3 -Signal von **78** zusammen und wird deshalb nicht beobachtet. Auch das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum enthalten die Signale aller drei Spezies, sodass eine vollständige Zuordnung der Signale von **78** nicht gelang.

5. Ergebnisteil IV: Kristallstrukturen von Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-verbindungen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden

5.1 Monomere Silandianilido-Komplexe des Typs $[\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{L})_n]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag, Au}$)

Koordinieren beide N-Atome des Silandianilido-Liganden an jeweils nur ein Metallatom, resultiert ein monomerer zweikeriniger Komplex. Zur koordinativen Absättigung der Metallatome können einerseits die intramolekularen Donorfunktionen und zum anderen zusätzliche Coliganden wie Phosphane beitragen. Dieser Strukturtyp wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits bei dem Al-Komplex $[(\text{AlMe}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)\}]$ (LECHNER 2008 ^[40a]) gefunden und tritt auch bei Komplexen mit ähnlichen tetradentaten Liganden auf (z.B. $\text{M}^{\text{II}}_2\{\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N-phn-NCH}_2\text{tBu})_2\}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge, Sn}$; FRENKING et al. 2008 ^[179]).

In $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2] \cdot \text{PhMe}$ (**63**; Raumgruppe $C2/c$, Abb. 48a) befinden sich die beiden symmetrieäquivalenten Cu-Atome in den bidentaten N,S-Koordinations-taschen des Silandianilido-Liganden. Durch je einen PMe_3 -Liganden wird eine trigonal-planare Koordination der Metallatome realisiert. Zudem ist aufgrund eines geringen intermolekularen Abstandes von einer π -koordinativen Wechselwirkung mit einer Phenylgruppe eines benachbarten Komplexmoleküls auszugehen, wobei das *meta*-ständige C-Atom dem Cu-Atom am nächsten kommt ($\text{Cu-C} = 323,4(1)$ pm). Verglichen mit anderen Cu(I)-Komplexen mit π -Liganden ist diese Wechselwirkung jedoch schwach (z.B. $[\text{Zr}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_{10}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$: $\text{Cu-C} = 223,5(8) - 238,5(8)$ pm; DATTELBAUM, MARTIN 2006 ^[180]).

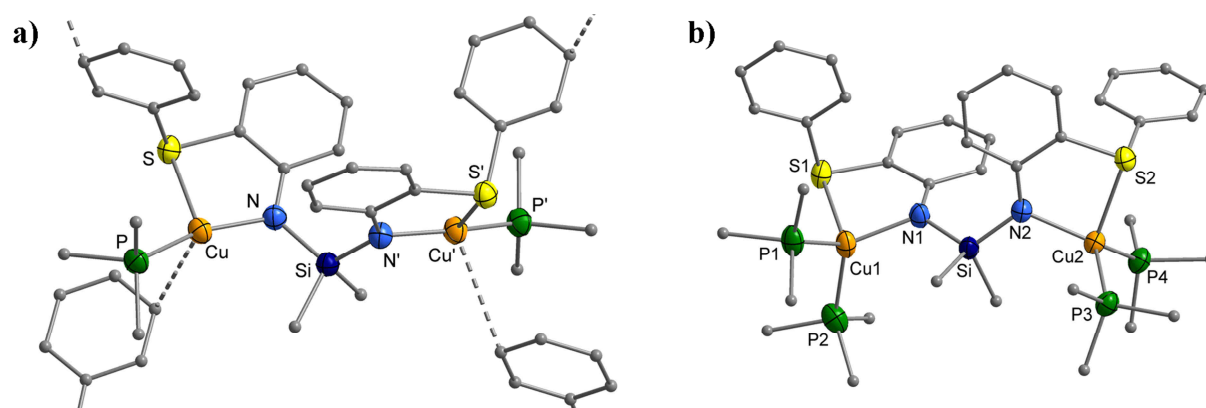


Abb. 48. Molekülstrukturen von monomeren Silandianilidokupfer(I)-Komplexen im Kristall: $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; a) und $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**; b; C-Atome isotrop dargestellt).

In $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**; Raumgruppe $P2_1/n$, Abb. 48b, S. 156) ist die intermolekulare π -koordinative Wechselwirkung formal durch einen weiteren PMe_3 -Liganden ersetzt, wodurch den Cu-Atomen eine tetraedrische Koordination zukommt.

Im Gegensatz zu den Cu-Komplexen **63** und **64** sind in den Ag-Komplexen $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\text{L}_2]$ (**67**: $\text{L} = \text{PMe}_3$; **68**: PCy_3 ; Abb. 49a, b) und den Au-Komplexen $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}\text{L}_2]$ (**71–74**; $\text{R} = \text{H, OPh, SMe, SPh}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3$; Abb. 49c–g) die Metallatome annähernd linear von je einem N-Atom und einem Phosphan-Coliganden koordiniert, während die M-E-Wechselwirkung ($\text{E} = \text{O, S}$) schwach ist. Für den heterobi-

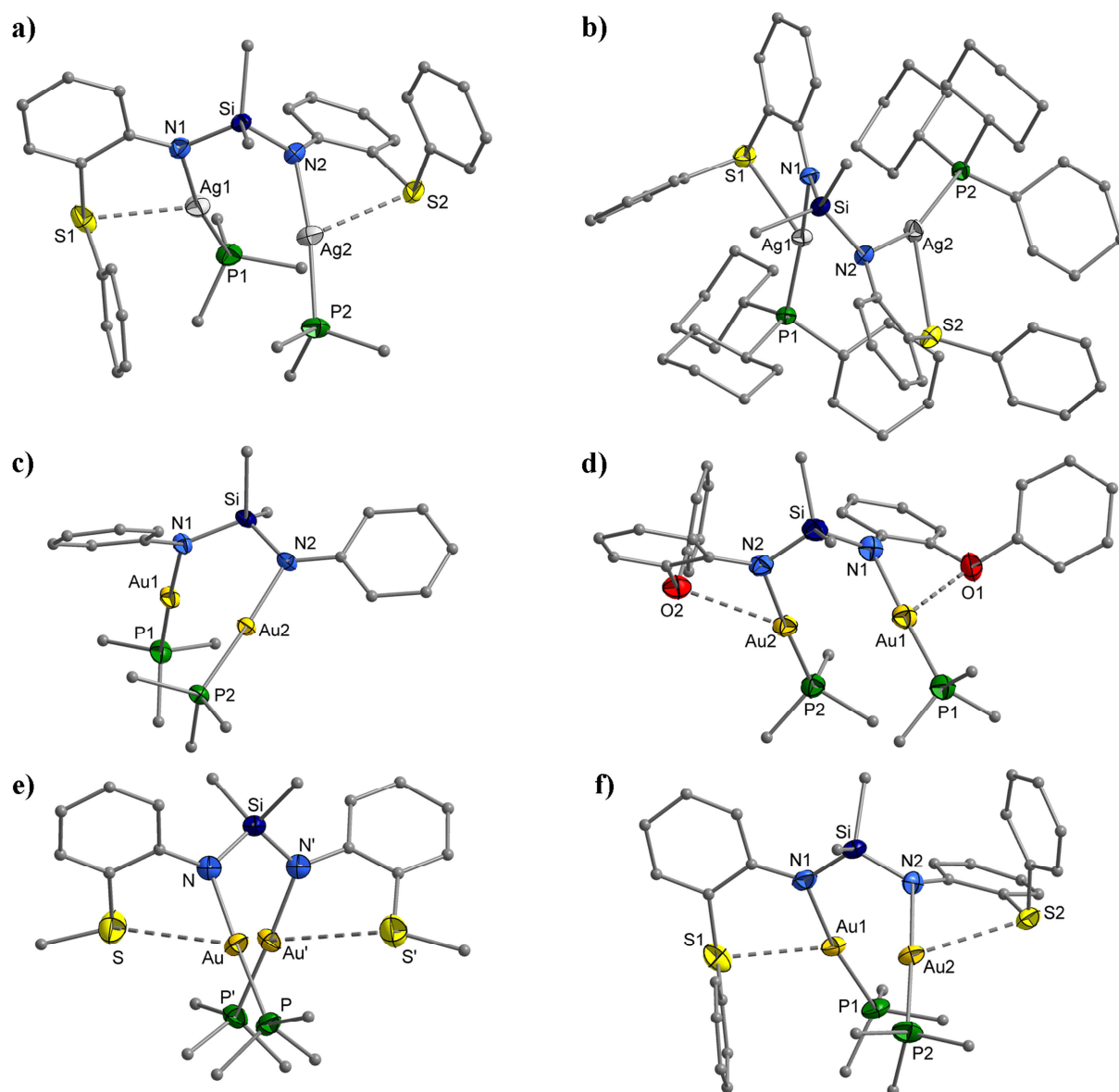


Abb. 49. Molekülstrukturen von monomeren Silandianilidosilber(I)- und -gold(I)-Komplexen mit monodentaten Phosphan-Liganden im Kristall: $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; a), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**; b), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**70**; c), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**72**; d), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**73**; e), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**; f).

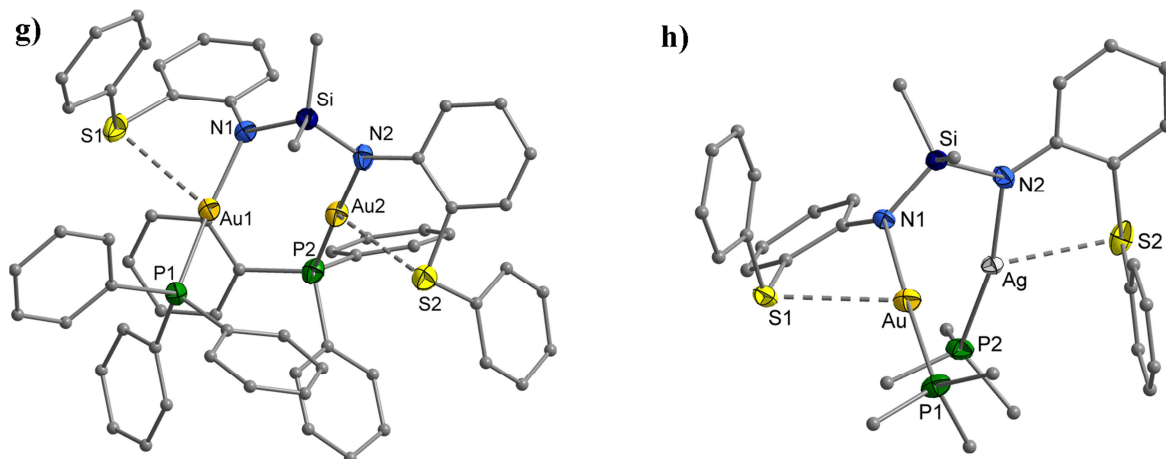


Abb. 49 (Fortsetzung). Molekülstrukturen von monomeren Silandianilidosilber(I)- und -gold(I)-Komplexen mit monodentaten Phosphan-Liganden im Kristall: $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74; g) und $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (78; h).

metallischen Komplex $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (78, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Abb. 49h) gilt selbiges.

Auch die Komplexe mit den bidentaten Phosphan-Liganden DCPE und $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ (25) folgen diesem Strukturprinzip. So sind in $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (69, Raumgruppe $P2_1/n$, Abb. 50a) und in $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (75, Raumgruppe $P\bar{1}$, Abb. 50b) formal lediglich die beiden monodentaten Phosphan-Liganden durch den $\kappa P, P'$ -koordinierten bidentaten Liganden ersetzt, wodurch im Fall von DCPE ein neungliedriges, im Fall von 25 ein zehngliedriges Ringsystem aufgespannt wird.

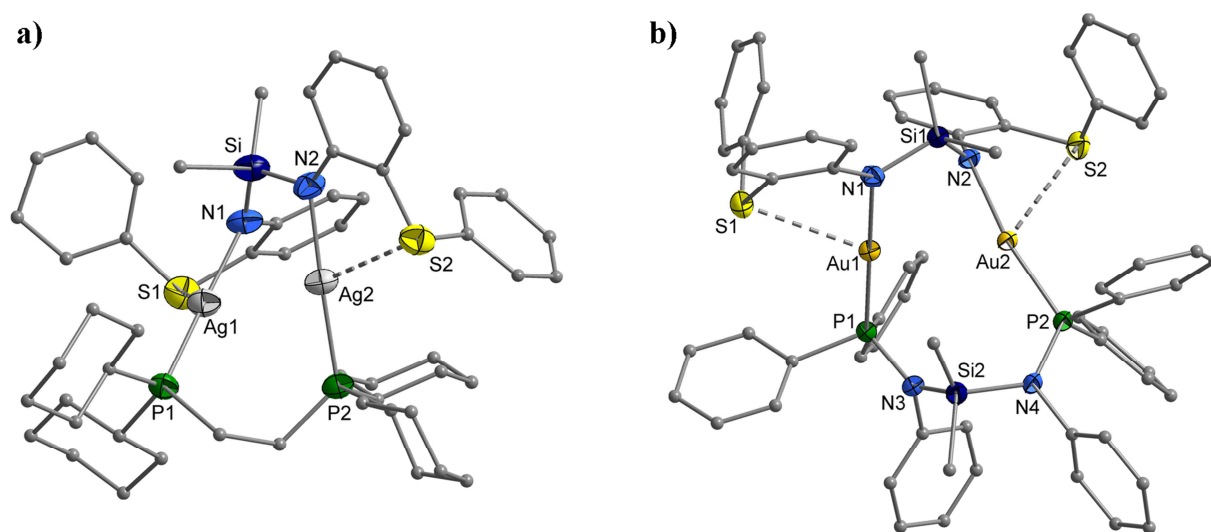


Abb. 50. Molekülstrukturen von monomeren Silandianilidosilber(I)- und -gold(I)-Komplexen mit bidentaten Phosphan-Liganden im Kristall: $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (69; a) und $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (75; b).

Der methoxyfunktionalisierte Komplex $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**70**, Raumgruppe $P\bar{1}$) stellt einen Sonderfall dar. So enthält die asymmetrische Einheit zwei Komplexmoleküle, die sich stark in ihrer Konformation unterscheiden. In einem Molekül koordinieren beide Methoxygruppen an je ein Au-Atom, die Struktur dieses Moleküls entspricht also der in den zuvor beschriebenen Au-Komplexen **71–74** (Abb. 51b). In dem anderen Molekül koordiniert nur eine Methoxygruppe an ein Au-Atom (Abb. 51a). Die andere Methoxygruppe ist dagegen zum Si-Atom gerichtet, wobei der Si-O-Abstand mit 280,6(6) pm nur wenig größer ist als in $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-OMe})_2$ (**43**; Si-O = 272,3(2) pm^[41]). Die gemeinsame Kristallisation der beiden Konformere von **70** deutet darauf hin, dass die attraktive Wechselwirkung der Methoxygruppe mit dem Si-Atom energetisch nahezu äquivalent mit der Koordination an das Au-Atom ist.

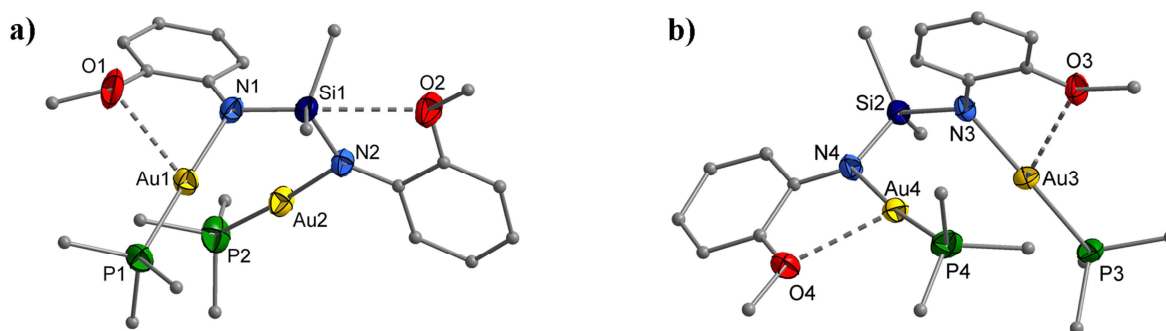


Abb. 51. Molekülstrukturen der beiden Konformere von $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**70**) im Kristall: Au-O- und Si-O-Kontakt (a), ausschließlich Au-O-Kontakte (b).

Bindungslängen und -winkel (Tabelle 62, S. 160f.):

Die Si-N-Bindungslängen liegen in allen untersuchten Verbindungen in einem schmalen Intervall von 172 ± 2 pm, sind also praktisch identisch mit den in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**; Si-N = 172,8(2) pm) und den in den Li-Derivaten $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2(\text{L})_n]$ (**28–31**; Si-N = 171,7(3) – 174,1(2) pm) gefundenen. Die Abhängigkeit von der Funktionalisierung des Silandianilido-Liganden, der Art des koordinierten Metalls und des Coliganden lässt sich aufgrund der geringen Spannbreite dieser Bindungslängen nicht beurteilen. Der N-Si-N-Winkel ist in allen Ag(I)- und Au(I)-Komplexen **67–75** mit $107\pm 2^\circ$ nahezu gleich groß und damit kleiner als in **24** (N-Si-N = $110,5(1)^\circ$). Dieser Effekt ergibt sich wahrscheinlich aus dem sterischen Anspruch der beiden $\text{M}(\text{PR}_3)$ -Fragmente und nicht aus einer attraktiven Metall-Metall-Wechselwirkung, da der N-Si-N-Winkel in **67–75** nicht mit dem Metall-Metall-Abstand (s. u.) korreliert. In den Cu(I)-Komplexen ist dagegen selbiger Winkel mit $114,2(1)^\circ$ (**63**) bzw. $117,1(1)^\circ$ (**64**) größer als in **24**.

Tabelle 62a. Ausgewählte Atomabstände in den Komplexen $[M_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}_2L_2]$ (**63**, **64**, **67–76**, **78**; Angaben in pm).

Verb.	M	X	L	M-N	M-E	M-M	M-P	Si-N
63 · PhMe	Cu	SPh	PMe ₃	191,1(2)	244,4(1)	606,0(1)	216,3(1)	173,2(2)
64	Cu	SPh	(PMe ₃) ₂	201,7(2) – 202,4(2)	243,2(1) – 244,8(1)	640,2(1)	226,4(1) – 226,8(1)	172,2(2)
67	Ag	SPh	PMe ₃	212,0(3) – 213,4(3)	283,8(1) – 292,0(1)	339,6(1)	233,0(1) – 233,7(1)	171,1(3) – 173,2(3)
68	Ag	SPh	PCy ₃	217,2(2) – 217,4(2)	277,7(1) – 278,5(1)	303,6(1)	237,4(1)	171,5(2) – 171,9(2)
69 · 2 PhMe	Ag	SPh	½ dcpe	212,5(3) – 213,7(3)	290,6(1) – 304,0(1)	302,4(1)	234,1(1) – 235,9(1)	171,1(3) – 173,3(3)
70	Au	H	PMe ₃	204,8(5)		369,6(1)	221,9(1) – 223,3(2)	173,3(4)
71 ^a	Au	OMe	PMe ₃	205,9(6) – 208,1(6)	272,7(6) – 277,4(5)	346,0(1)	221,6(2) – 222,6(2)	171,8(6) – 172,6(6)
71 ^b	Au	OMe	PMe ₃	205,7(6) – 207,9(5)	282,6(6)	337,1(1)	221,6(2) – 222,4(2)	173,4(6) – 174,2(6)
72 · thf	Au	OPh	PMe ₃	205,5(5) – 206,0(5)	285,7(5) – 295,3(5)	345,0(1)	221,7(2) – 222,5(2)	172,6(5) – 172,7(6)
73 · thf	Au	SMe	PMe ₃	205,7(5)	341,3(2)	306,2(1)	222,8(2)	169,9(5)
74	Au	SPh	PPh ₃	204,6(6) – 207,3(6)	309,8(2) – 310,4(2)	341,7(1)	222,5(2) – 223,4(2)	171,7(7) – 172,6(7)
75	Au	SPh	PMe ₃	206,9(8) – 207,9(8)	295,1(4) – 310,4(4)	336,4(1)	222,8(3) – 223,3(3)	171,5(9) – 172,9(9)
76 · 2,5 PhMe	Au	SPh	½ 25	204,8(3) – 205,8(3)	312,7(1) – 330,0(1)	316,4(1)	222,1(1) – 222,7(1)	172,1(3) – 173,8(3)
78	Ag	SPh	PMe ₃	214,0(6)	285,7(2)	328,4(1)	231,7(2)	172,0(5)
	Au	SPh	PMe ₃	205,9(5)	308,6(2)		223,3(2)	172,4(5)

^a nur Au-O-Kontakte, ^b Au-O- und Si-O-Kontakt

Die Cu-N-Bindungen in **63** sind mit 191,1(2) pm aufgrund der höheren Koordinationszahl der Cu-Atome deutlich länger als in dem verwandten zweikernigen Cu(I)-Komplex $[Cu_2\{Me_2Si(NAr)(NMe_2)\}_2]$ (Cu-N = 184,8(2) pm; KZ(Cu) = 2; Ar = 2,6-dimethylphenyl; CHEN 2010^[181]). Aus demselben Grund sind in **64** die Cu-N-Abstände auf 201,7(2) und 202,4(2) pm verlängert. Demgegenüber sind die Cu-S-Abstände in **63** und **64** mit rund 244 pm gleich groß und damit identisch mit denen in $[Cu_2(\mu-X)_2(Ph_2P-C_{10}H_6-SPh)_2]$ (C₁₀H₆ = 1,8-naphthylen; X = Br: Cu-S = 244,2(2) pm; X = I: Cu-S = 244,4(2) pm; WOOLLINS et al. 2009^[182]). Die Cu-P-Abstände sind in **63** mit 216,3(1) pm geringfügig kleiner als in $[Cu_4(\mu_4-Cl)(\mu-Cl)_3(PMe_3)_3]$ (Cu-P = 218,4(3) pm; WHITE et al. 1995^[144]). In **64** sind selbige Bindungen infolge der um eins erhöhten Koordinationszahl der Cu-Atome um rund 10 pm größer als in **63** und nahezu

identisch mit denen in $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{CuCl}_2]$ ($\text{Cu-P} = 227,2(2)$ pm; DUESLER et al. 1992 ^[145]). Der relativ große N-Cu-P-Winkel von $156,3(1)^\circ$ in **63** zeigt, dass hier ein Zwischenfall zwischen trigonal-planarer N,S,P-Koordination und linearer N,P-Koordination vorliegt. Auch in **64** sind von den Koordinationswinkeln an den Cu-Atomen die N-Cu-P-Winkel mit $110,8(1) - 127,6(1)^\circ$ jeweils am größten. Das Vorliegen einer direkten attraktiven Cu-Cu-Wechselwirkung ist für beide Verbindungen auszuschließen ($\text{Cu-Cu} > 600$ pm).

Tabelle 62b. Ausgewählte Bindungswinkel und Torsionswinkel in den Komplexen $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_2]$ (**63**, **64**, **67–75**, **77**; Angaben in Grad).

Verb.	M	X	L	N-M-P	N-M-E	N-Si-N	N-Si-N-M
63 · PhMe	Cu	SPh	PMe ₃	156,3(1)	88,0(1)	114,2(1)	115,7(1)
64	Cu	SPh	(PMe ₃) ₂	110,8(1) – 127,6(1)	85,7(1)	117,1(1)	140,5(1) – 149,3(1)
67	Ag	SPh	PMe ₃	167,6(1) – 173,1(1)	73,6(1) – 76,0(1)	109,8(2)	0,5(2) – 73,5(2)
68	Ag	SPh	PCy ₃	156,6(1) – 166,3(1)	74,1(1) – 78,1(1)	104,8(1)	31,0(1) – 42,2(1)
69 · 2 PhMe	Ag	SPh	½ dcpe	170,8(1) – 174,4(1)	71,0(1) – 75,4(1)	109,0(2)	24,5(2) – 75,3(2)
70	Au	H	PMe ₃	174,8(1) – 177,2(1)		109,4(2)	0,3(3) – 83,2(3)
71 ^a	Au	OMe	PMe ₃	172,8(2) – 174,8(2)	67,1(2) – 69,0(2)	108,6(3)	3,9(4) – 80,9(3)
71 ^b	Au	OMe	PMe ₃	174,5(2) – 176,4(2)	65,8(2)	107,8(3)	1,9(4) – 75,5(4)
72 · thf	Au	OPh	PMe ₃	175,2(2) – 175,5(2)	67,0(2) – 68,6(2)	108,7(2)	9,8(3) – 81,8(3)
73 · thf	Au	SMe	PMe ₃	175,2(1)	58,4(1)	107,1(4)	30,9(2)
74	Au	SPh	PPh ₃	171,2(2) – 174,5(2)	70,9(2) – 72,0(2)	108,8(3)	8,8(5) – 78,3(4)
75	Au	SPh	PMe ₃	170,3(3) – 177,8(3)	70,7(3) – 76,6(3)	110,3(5)	2,2(7) – 69,5(7)
76 · 2,5 PhMe	Au	SPh	½ 25	169,7(1) – 178,6(1)	65,9(1) – 70,4(1)	108,5(1)	18,1(2) – 73,8(2)
78	Ag	SPh	PMe ₃	166,9(2)	75,8(2)	109,6(3)	0,5(4)
	Au	SPh	PMe ₃	177,6(2)	71,1(2)		70,8(3)

^a nur Au-O-Kontakte, ^b Au-O- und Si-O-Kontakt

Die Ag-N-Abstände in **67** und **69** sind mit 213 ± 1 pm nahezu identisch und damit größer als in $[\text{Ag}_6(\text{Me}_3\text{SiN-5-Mepy})_6]$ ($\text{Ag-N} = 209,5(7)$ pm; 5-Mepy = 5-Methy-2-pyridyl; KEMPE et al. 2008 ^[38]), was eine Folge des *trans*-Einflusses der starken Phosphan-Liganden sein könnte. In **68** sind selbige Bindungen aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen PCy₃-Liganden auf

217,2(2) und 217,4(2) pm verlängert. Die Ag-S-Abstände in **67–69** unterscheiden sich deutlich stärker als die Ag-N-Abstände in selbigen Komplexen. Die kürzesten Ag-S-Bindungen wurden in **68** mit 277,7(1) und 278,5(1) pm gefunden, was sich möglicherweise aus einer starken Verdrehung des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden infolge der sperrigen PCy₃-Coliganden ergibt. In **67** sind die Ag-S-Abstände mit 277,7(1) und 278,5(1) pm deutlich größer, in **69** mit 290,6(1) und 304,0(1) pm am größten. Verglichen mit anderen Ag(I)-Komplexen mit aromatischen Thioether-Liganden sind die Ag-S-Wechselwirkungen als schwach zu beurteilen (z.B. $[\{\text{Ag}\{\text{C}_6(\text{SMe})_6\}\}_\infty][\text{PF}_6]_\infty$: Ag-S = 253,6(1) – 259,9(2) pm, MORIMOTO et al. 1999 ^[183], $[\text{Ag}(\text{NO}_3)\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-phn-SMe})_3\}]$: 254,8(1) – 256,6(1) pm; SUZUKI et al. 2014 ^[184]). Ein Indiz für die Tatsache, dass überhaupt attraktive Ag-S-Wechselwirkungen vorliegen, ist eine Abwinkelung der linearen N-Ag-P-Einheiten um 6 – 25°.

Die Ag-P-Abstände liegen in allen drei Komplexen in einem schmalen Intervall von 235±2 pm, wobei in **67** die kürzesten, in **68** die längsten Bindungen gefunden werden. Diese Werte sind geringfügig kleiner als die in den binären linearen Ag(I)-Komplexen derselben Phosphane gefundenen, z.B. in $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)_2][\text{PF}_6]$ (Ag-P = 237,5(1) – 237,8(1) pm; MEEHAN et al. 2002 ^[185]) und $[\text{Ag}(\text{PCy}_3)_2][\text{PF}_6]$ (Ag-P = 237,8(2) – 238,0(2) pm; ALTAF, STOECKLI-EVANS 2010 ^[186]). Dieser Befund zeigt, dass es sich bei dem Silandianilido-Liganden verglichen mit dem Phosphan um einen schwächeren *trans*-Liganden handelt.

Die intramolekularen Ag-Ag-Abstände sind in **68** und **69** nahezu identisch und liegen mit rund 303 pm im Bereich schwacher attraktiver Ag-Ag-Wechselwirkungen ($[\text{Ag}_2\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-SPh}\}_2](\text{ClO}_4)_2$: Ag-Ag = 295,01(8) – 297,32(9) pm; JONES et al. 1998 ^[187], $[\text{Ag}_6(\text{Me}_3\text{SiN-5-Mepy})_6]$: Ag-Ag = 290,99(8) pm ^[38]). In **67** sind die Ag-Ag-Abstände mit 339,6(1) pm sehr viel größer, was gegen eine nennenswerte Ag-Ag-Wechselwirkung spricht.

Die Au-N-Abstände liegen in allen Au(I)-Komplexen **70–76** in einem Bereich von 206±2 pm und sind damit ebenfalls unwesentlich größer als in dem literaturbekannten Gold(I)-silylamid $[\text{Au}_4(\text{Me}_3\text{SiN-5-Mepy})_4]$ (Au-N = 202(1) – 204(1) pm ^[38]). Die geringe Spannbreite dieser Bindungslängen zeigt, dass die Au-N-Bindungsstärke sowohl von Funktionalisierung des Silandianilido-Liganden als auch von der Art des Coliganden kaum beeinflusst wird. So sind auch in den beiden Konformeren von **71** die Au-N-Bindungslängen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die koordinativen Au-O-Abstände unterscheiden sich in den beiden Konformeren von **71** signifikant und sind in dem Molekül mit Si-O-Kontakt mit 282,6(6) pm größer als in dem Molekül mit ausschließlich Au-O-Kontakten (Au-O = 272,7(6) – 277,4(5) pm). In **72** sind die Au-O-Abstände mit 285,7(5) – 295,3(5) pm nochmals deutlich größer, was aus der geringeren Lewis-Basizität der Phenoxygruppe herrühren könnte. Auch

die Au-S-Abstände in den Komplexen **73–76** unterscheiden sich deutlich und streuen über ein breites Intervall von 318 ± 23 pm, sind also im Mittel weitaus größer als die Ag-S-Abstände in **67–69**. Dieser Befund und die geringere Abwinkelung der linearen N-Au-P-Einheiten von nur maximal 10° decken sich mit der stärkeren Neigung des Goldes zur Ausbildung einer linearen Koordination. Auch die Au-Au-Abstände nehmen einen breiten Bereich von 306 – 369 pm ein und unterscheiden sich damit nicht wesentlich von den Ag-Ag-Abständen in **67–69**. Hierbei zeichnet sich eine Korrelation zwischen Au-S- und Au-Au-Abstand ab. So sind beispielsweise die Au-S-Abstände in **73** (Au-S = 341,3(2) pm) entgegen der Erwartung deutlich größer als in **75** (Au-S = 295,1(4) – 310,4(4) pm; höhere Lewis-Basizität der SMe- gegenüber der SPh-Gruppe). Dagegen ist der Au-Au-Abstand in **73** mit 306,2(1) pm sehr viel kleiner als in **74** mit 336,4(1) pm. Dass mit abnehmender Stärke der Au-S-Wechselwirkung die attraktive Au-Au-Wechselwirkung grundsätzlich zunimmt, ist aus den vorliegenden Daten jedoch nicht ersichtlich. Gegen eine solche Abhängigkeit spricht vor allem, dass in dem unsubstituierten Komplex **70** der größte Au-Au-Abstand von 369,6(1) pm gefunden wurde.

Ein weiterer Indikator dafür, dass die O- bzw. S-Donorgruppen in **71–76** nur einen untergeordneten Einfluss auf die Molekülstrukturen haben, sind die Au-P-Bindungslängen. So sind diese in allen funktionalisierten Komplexen **71–76** mit denen in der unsubstituierten Verbindung **70** identisch. Mit 222 ± 1 pm decken sich diese Atomabstände auch mit denen in $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (Au-P = 223,5(3) pm; SOBOROFF et al. 1976 ^[148]), in $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ (Au-P = 223,3(3) – 223,4(4) pm; SCHMIDBAUR et al. 1994 ^[150]) sowie in $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**57**; Au-P = 222,5(2) – 222,6(2) pm).

In dem heterobimetallischen Komplex **78** befindet sich das Ag-Atom erwartungsgemäß an der Position mit der stärker gewinkelten N,P-Koordination (N-Ag-P = $166,9(2)^\circ$), das Au-Atom an der Position mit der nahezu linearen N,P-Koordination (N-Au-P = $177,6(2)^\circ$). Die geometrischen Parameter beider Metallatome sind dabei nahezu identisch mit denen in den entsprechenden homometallischen Komplexen **67** und **75**. Der Metall-Metall-Abstand ist dagegen mit 328,4(1) pm um rund 10 pm kleiner als der Mittelwert der homometallischen Abstände in **67** und **75**. Ob dieser Effekt auf eine stärkere attraktive Metall-Metall-Wechselwirkung in **78** zurückgeht, ist fraglich, da der kürzeste Metall-Metall-Kontakt eigentlich in dem Au-Komplex **75** zu erwarten wäre („Aurophilie“ infolge relativistischer d_{10} - d_{10} -Closed-Shell-Wechselwirkungen ^[188]). Verglichen mit anderen Komplexen, in denen sowohl Ag(I)- als auch Au(I)-Atome linear koordiniert sind, ist der Ag-Au-Abstand in **78** dennoch relativ groß (z.B. $[\text{Ag}(\mu\text{-dppm})_2(\text{AuMes})_2]\text{ClO}_4$: Ag-Au = 294,4(2) – 294,6(2) pm ^[169]).

In den beiden Cu(I)-Komplexen **63** und **64** sind die Metallatome mit Cu-N-Si-N-

Torsionswinkeln von $> 90^\circ$ gleichmäßig stark aus SiN_2 -Ebene herausgedreht und *anti*-ständig zu dieser angeordnet (Abb. 52a, b). Im Gegensatz dazu liegt in dem korrespondierenden Ag(I) -Komplex **67** eines der beiden Metallatome fast in der SiN_2 -Ebene, während das andere einen Winkel von $73,5(2)^\circ$ mit dieser einschließt (Abb. 52c). In den sperriger substituierten Komplex **68** sind dagegen beide Ag -Atome relativ gleichmäßig mit Winkeln um 35° aus der SiN_2 -Ebene heraus gedreht und *anti*-ständig angeordnet (Abb. 52d). In **69** unterscheiden sich dagegen die Ag-N-Si-N -Winkel deutlich stärker, zudem werden die Ag -Atome aufgrund des μ -verbrückenden DCPE-Liganden in eine *syn*-Konformation gezwungen (Abb. 52e).

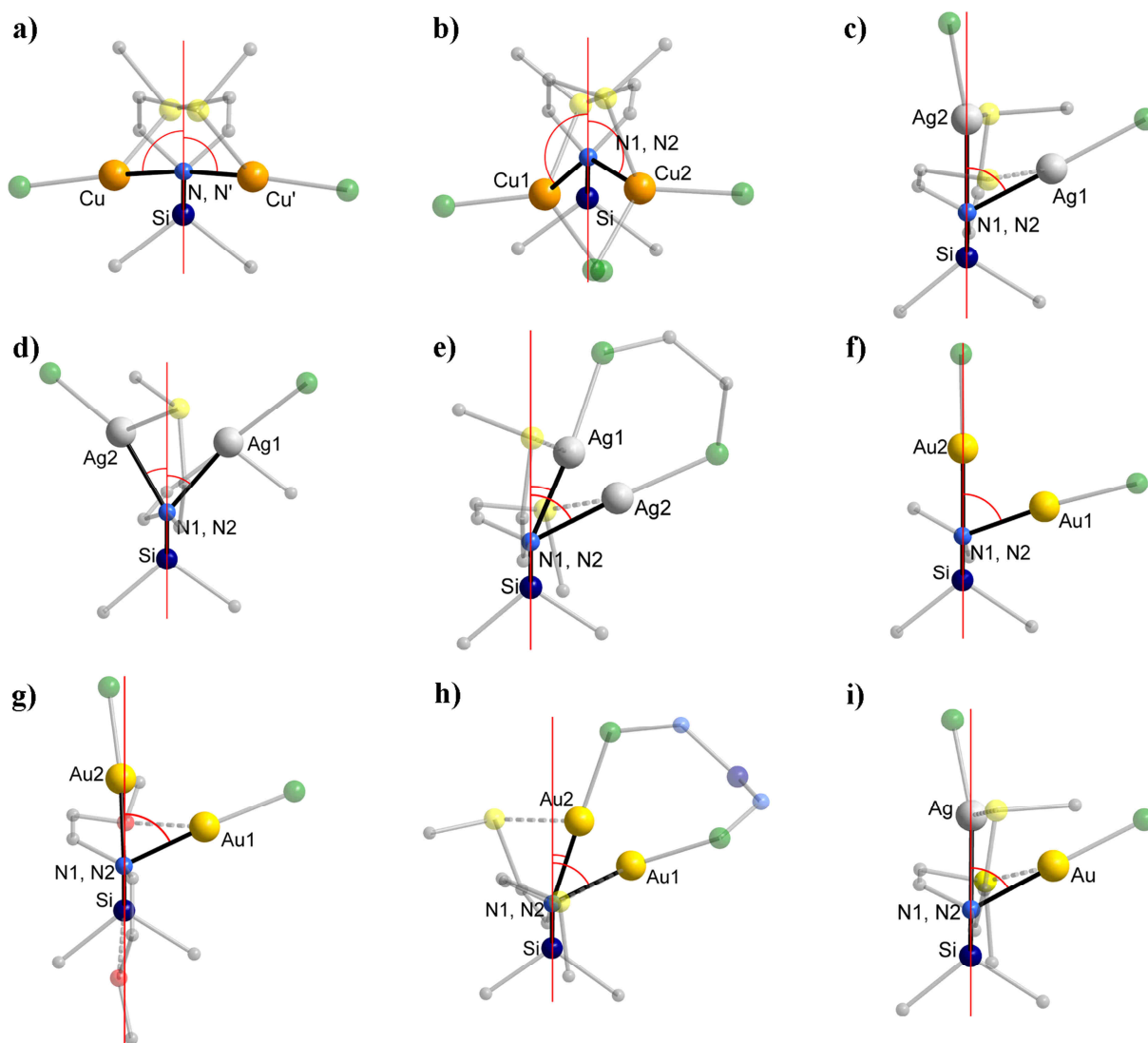


Abb. 52. Ausschnitt aus der Koordinationssphäre der Metallatome in monomeren Silandianilido-Komplexen mit Blick entlang der SiN_2 -Ebene: $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; a), $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**; b), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; c), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**; d), $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}-(\text{dcpe})]$ (**69**; e), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**70**; f), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**71**; g), $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**76**; h), $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**; i).

Die Torsion der Au-Atome in **70–75** aus der SiN₂-Ebene entspricht der der Ag-Atome in **67** (Au(1)-N-Si-N < 10°; Au(2)-N-Si-N ≈ 75°; (Abb. 52f, S. 164). So ändert sich diese Anordnung auch nicht durch Drehung der Arylgruppe zum Si-Atom in **71** (Abb. 52g; S. 164). Die Situation in dem cyclischen Komplex **76** ähnelt der in dem ebenfalls cyclischen Komplex **69** (Au(1)-N-Si-N ≈ 20°; Au(2)-N-Si-N ≈ 75°, *syn*-Konformation; Abb. 52h, S. 164). In dem heterobimetallischen Komplex liegt das Ag-Atom in der SiN₂-Ebene, während das Au-Atom aus dieser herausgedreht ist (Abb. 52i, S. 164).

Vergleicht man die Länge der Si-N- und der N-P-Bindungen des {Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}-Liganden in **76** mit denen in [Au₂Cl₂{Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}] (**57**), so stellt man jeweils eine marginale Verlängerung fest (Tabelle 62c). Dieser Effekt geht vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des {Me₂Si(N-phn-SPh)₂}²⁻-Liganden zurück. Aus demselben Grund sind der N-Si-N-Winkel und die N-P-Au-Winkel in **76** geringfügig aufgeweitet.

Tabelle 62c. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂-Liganden in [Au₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}₂{Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}] (**75**) und [Au₂Cl₂{Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}] (**57**); Angaben in pm bzw. Grad).

Verbindung	Au-P	N-P	Si-N	N-P-Au	N-Si-N
57 · 2 CH ₂ Cl ₂	222,5(2) –	167,9(5) –	176,1(5)	116,6(2) –	110,1(2)
	222,6(2)	168,6(5)		117,4(2)	
75 · 2,5 PhMe	222,1(1) –	168,9(3) –	177,0(3)	116,4(1) –	111,3(2)
	222,7(1)	169,6(3)		119,5(1)	

5.2 Dimeren Silandianilido-Komplexe des Typs [M^I₄{Me₂Si(N-phn-X)₂}₂(L)_n] (M^I = Tl, Cu, Ag)

Die vorherigen Ausführungen haben gezeigt, dass die funktionalisierten Silandianilide M^I₂{Me₂Si(N-phn-X)₂} (M^I = Cu, Ag, Au; X = OMe, OPh, SMe, SPh) in Anwesenheit von monodentaten oder bidentaten Phosphan-Coliganden monomere Komplexe mit terminal koordinierenden N-Atomen bilden. Die Untersuchungen zu den Li-Derivaten Li₂{Me₂Si(N-phn-X)₂} (**28–31**) haben dagegen gezeigt, dass durch μ -verbrückende Koordination der N-Atome auch dimere Strukturen mit vier Metallatomen realisierbar sind (vgl. Kap. 3.2, S. 61ff.). Eben solche Aggregate wurden in einigen Fällen auch bei Derivaten des Kupfers und Silbers gefunden. Diese bestehen formal aus einer zentralen [M^I₂{Me₂Si(N-phn-X)₂}₂]²⁻-Einheit. Die beiden übrigen Münzmetallatome sind im Fall des Kupfer(I)-Derivats durch Thallium(I) ersetzt.

Dimere Silandianilidosilber(I)-Komplexe:

Das Silber(I)-silandianilid $\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ kristallisiert aus THF/THT in Form des zentrosymmetrischen dimeren Komplexes $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**; Raumgruppe $P2_1/n$; Abb. 53a). Ein analog aufgebautes Aggregat wurde mit $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**66**; Raumgruppe $Pccn$; Abb. 53b) gefunden. Ähnlich wie in dem Li-Derivat $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**27** · Et_2O ; vgl. Abb. 22c, S. 63) liegen in **65** und **66** die vier Metallatome in einer Ebene, wobei zwei Typen von Metallatomen zu unterscheiden sind. Eines der Ag-Atome der asymmetrischen Einheit (Ag1) wird linear von je einem N-Atom beider Silandianilido-Liganden koordiniert und wippenförmig von den S-Donorgruppen selbiger Liganden überkappt. Das andere Ag-Atom (Ag2) ist dagegen chelatisierend von der SiN_2 -Einheit eines Silandianilido-Liganden koordiniert und wechselwirkt nur schwach mit den S-Funktionen desselben Liganden. Durch einen fehlgeordneten THT-Coliganden (**65**) bzw. einen PMe_3 -Coliganden (**66**) kommt diesem exponierten Ag-Atom eine trigonal-planare Koordination zu. In **65** befindet sich etwa senkrecht zu dieser Koordinationsebene ein THF-Molekül, welches schwach an Ag2 koordiniert ($\text{Ag-O} = 348,7(3)$ pm; $\text{O-Ag-S} = 70,5(1) - 99,4(1)^\circ$). Zudem befindet sich in der asymmetrischen Einheit von **65** ein weiteres Molekül THF, welches nicht mit dem Komplex in Wechselwirkung steht.

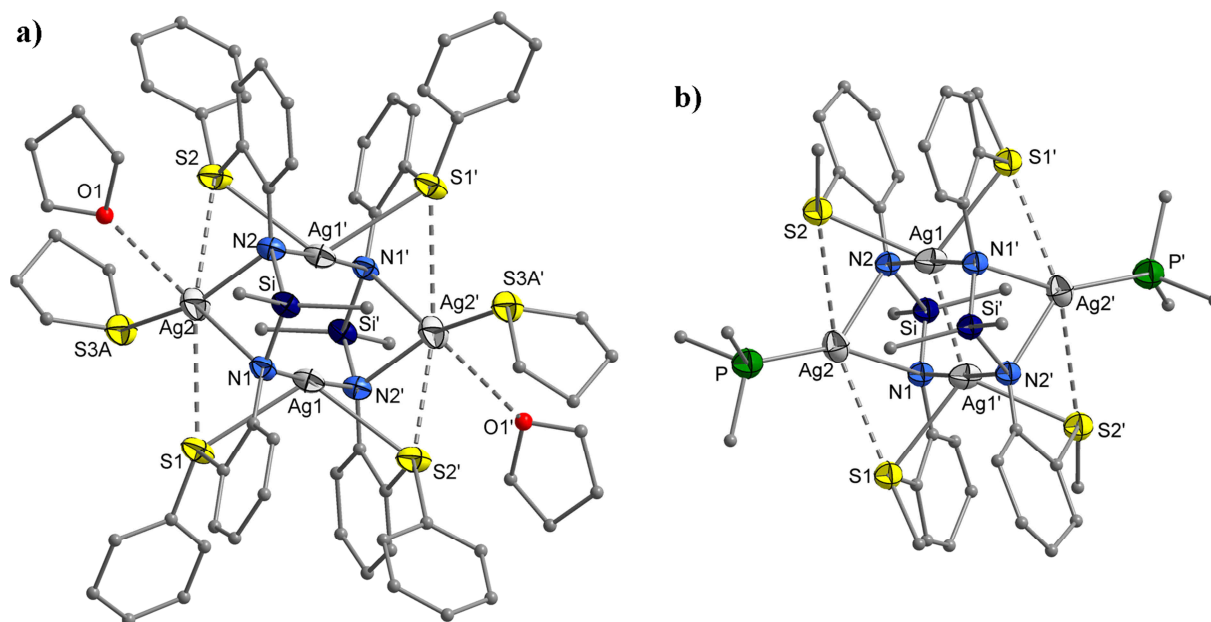


Abb. 53. Molekülstrukturen von dimeren Silandianilidosilber(I)-Komplexen im Kristall: $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**; a) und $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**66**; b, C- und O-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

Der Silandianilido-Ligand in **65** und **66** bindet also nicht an alle vier, sondern nur an drei Metallatome (Koordinationsmodus $\mu_3\text{-}\kappa^4\text{N,N':N:N'}$). Infolge dieser Bindungssituation ist die Ag_4 -Einheit stark entlang der $\text{Ag2-Ag2}'$ -Achse gestreckt. Hierdurch kommen sich die beiden „inneren“ Ag-Atome (Ag1 , $\text{Ag1}'$) besonders nahe, was auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen diesen Atomen hindeutet. Die beiden symmetrieäquivalenten Silandianilido-Liganden sind parallel zueinander angeordnet (Winkel zwischen den beiden SiN_2 -Flächen: $\text{N}_2\text{Si-SiN}_2 = 0^\circ$). **65** und **66** sind damit wie **30** · Et_2O dem Doppeldecker-Strukturtyp [z.B. 116, 117] zuzuordnen. Das zentrale Strukturelement ist in den Ag(I)-Komplexen ein unregelmäßig verzerrtes quadratisches Prisma mit SiN_2Ag -Grundflächen, in das an den N,N-Kanten zwei zusätzliche Ag-Atome eingeschoben sind.

Komplexe mit trigonal-planar koordinierten Ag-Atomen und terminalen THT-Liganden wie in **65** sind selten. In der Regel realisiert THT stattdessen eine μ -verbrückende Koordination, z.B. in $[\text{Ag}_4(\text{CF}_3\text{COO})_4(\mu\text{-tht})_2]$ (PUELLES et al. 2006 [189]). Der terminale Koordinationsmodus wird dagegen meist nur beobachtet, wenn das Ag-Atom durch andere Liganden koordinativ abgesättigt ist, z.B. in $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-I})_4(\text{tht})_4]$ (NORÉN, OSKARSSON 1985 [190]). In **65** könnte diese Situation durch schwach bindende Wechselwirkungen des trigonal-planar koordinierten Ag-Atoms mit den Phenylthiogruppen und mit dem nah gelegenen THF-Molekül stabilisiert werden. Außerdem könnte eine μ -verbrückende Koordination des THT-Liganden durch die Phenylthiogruppen sterisch gehindert sein.

Die wichtigsten geometrischen Parameter der Komplexe **65** und **66** sind in Tabelle 63 (S. 168) zusammengefasst. Die Si-N-Bindungslängen entsprechen mit 173 ± 1 pm denen in $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**24**; Si-N = 172,8(2) pm) und in $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**; Si-N = 171,1(3) – 173,2(3) pm). Der N-Si-N-Winkel ist dagegen aufgrund der chelatisierenden Koordination des Silandianilido-Liganden mit $101,0(2)^\circ$ (**65**) bzw. $102,2(1)^\circ$ (**66**) deutlich kleiner als in **24** (N-Si-N = $110,3(1)^\circ$) und **67** (N-Si-N = $109,8(2)^\circ$), aber aufgrund des größeren Metallionenradius größer als in dem strukturell verwandten Li-Derivat $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**30**; N-Si-N = $98,6(1)^\circ$).

Die Ag-N-Bindungen des zentralen Ag-Atoms (Ag1) sind in **65** mit 217,6(3) und 219,0(3) pm deutlich länger als die Ag-N-Bindungen in dem monomeren Komplex **67** (Ag-N = 212,0(3) – 213,4(3) pm). Dieser Befund ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass an dieses Ag-Atom in **65** zwei S-Atome koordinieren anstatt nur einem in **67** ([2+2]- vs. [2+1]-Koordination). In **66** sind die entsprechenden Ag-N-Abstände mit 221,9(4) und 223,2(5) pm signifikant größer als in **65**, was aus der stärkeren S-Koordination (s.u.) herrühren könnte. Die Ag-N-Bindungen des exponierten Ag-Atoms (Ag2) sind dagegen im Mittel identisch.

Aufgrund der höheren Koordinationszahl des Ag-Atoms (trigonal-planar vs. linear) und der Ringspannung des AgN₂Si-Rings sind diese Bindungen mit 233,1(3) und 245,5(3) pm (**65**) bzw. 234,0(5) und 242,7(4) pm (**66**) weitaus länger als die des inneren Ag-Atoms. Der N-Ag-N-Winkel sowohl am inneren als auch am exponierten Ag-Atoms ist in beiden Komplexen **65** und **66** identisch. Dabei ist am inneren Ag-Atom die Abweichung der N-Ag-N-Koordination vom linearen Fall mit 176,4° weniger stark als die der N-Ag-P-Koordination in **67** (N-Ag-P = 167,6(1) – 173,1(1)°).

Tabelle 63a. Ausgewählte Atomabstände in den dimeren Ag(I)-Komplexen **65** und **66** im Vergleich mit dem monomeren Komplex **67** (Angaben in pm).

Verbindung	Ag ^a -N	Ag ^b -N	Ag-S	Ag-Ag	Si-N
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(tht) ₂] (65) · 4 thf	217,6(3) – 219,0(3)	233,1(3) – 245,5(3)	292,3(1) – 292,7(1)	281,4(1)	172,2(3) – 173,6(3)
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }(PMe ₃) ₂] (66) · 2 PhMe	221,9(4) – 223,2(5)	234,0(5) – 242,7(4)	280,7(2) – 284,4(2)	277,6(1)	172,1(5) – 173,0(5)
[Ag ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(PMe ₃) ₂] (67)	212,0(3) – 213,4(3)		283,8(1) – 292,0(1)	339,6(1)	171,1(3) – 173,2(3)

^a linear, ^b trigonal-planar koordiniert

Tabelle 63b. Ausgewählte Bindungswinkel in den dimeren Ag(I)-Komplexen **65** und **66** (Angaben in Grad).

Verbindung	N-Ag-N	S-Ag-S	Ag-N-Ag	N-Si-N
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ }(tht) ₂] (65) · 4 thf	176,4(1) ^a ; 68,4(1) ^b	110,5(1)	84,0(1) – 86,6(1)	102,2(1)
[Ag ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }(PMe ₃) ₂] (66) · 2 PhMe	176,4(2) ^a ; 67,9(2) ^b	103,3(1)	83,5(2) – 86,2(2)	101,0(2)

^a linear, ^b trigonal-planar koordiniert

Die koordinativen Ag-S-Abstände am inneren Ag-Atom in **65** sind mit 292,3(1) und 292,7(1) pm praktisch identisch und entsprechen damit dem größten in **67** (Ag-S = 283,8(1) – 292,0(1) pm) gefundenen Wert. In **65** wurden mit 280,7(2) – 284,4(2) pm deutlich kleinere Ag-S-Abstände gefunden, was sich mit der höheren Donorstärke der Methylthio- gegenüber der Phenylthiogruppe erklären lässt. Der S-Ag-S-Winkel ist dabei in **66** mit 103,3(1)° infolge des geringeren sterischen Anspruchs der S-Donorgruppen kleiner als in **65** mit 110,5(1)°.

Der Abstand der beiden inneren Ag-Atome zueinander ist mit 281,4(1) pm (**65**) bzw. 277,6(1) pm (**66**) sehr viel kleiner als in **67** (Ag-Ag = 339,6(1) pm). Dass diese Abstände in **65** und **66** auch signifikant kleiner sind als in metallischem Silber (Ag-Ag = 289 pm ^[98c]), deutet auf das Vorliegen vergleichsweise starker attraktiver Ag-Ag-Wechselwirkungen hin.

Die μ -verbrückenden N-Atome schließen mit den Ag-Atomen jeweils einen spitzen Winkel von rund 85° ein, womit sich die Umgebung der N-Atome deutlich von der in dem strukturell verwandten Li-Derivat **30** · Et₂O (Li-N-Li = $98,4(2)^\circ - 101,6(2)^\circ$) unterscheidet. Die N-Atome besitzen somit annähernd eine trigonal-pyramidale Umgebung mit dem exponierten Ag-Atom in der axialen Position. Den N-Atomen ist damit entgegen der Erwartung eine sp^2 -Hybridisierung, welche eigentlich für stark ionische Metallamide charakteristisch ist (vgl. $K_2\{Me_2Si-(NPh)_2\}$ (**37**) · 2 $\frac{1}{6}$ diox, S. 79ff.), zuzuschreiben. Die dimeren Ag(I)-Derivate kann man sich also formal aus $[Ag_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2]^{2-}$ -Anionen und Ag^+ -Gegenionen aufgebaut vorstellen. Dass eine ähnliche Situation in **30** · Et₂O trotz der höheren M-N-Bindungspolarität nicht vorliegt, geht möglicherweise auf eine Vergrößerung des Li-N-Li-Winkels durch elektrostatische Abstoßung der Metallatome zurück. Im Fall der Ag(I)-Derivate sind dagegen attraktive M-M-Wechselwirkungen nicht auszuschließen (**65**: Ag1-Ag2 = $310,4(1) - 310,5(1)$ pm; **66**: Ag1-Ag2 = $310,6(1) - 312,3(1)$ pm).

Die Ag-P-Bindung in **66** ist mit $235,6(2)$ pm trotz der höheren Koordinationszahl des Ag-Atoms nur unwesentlich länger als die in **67** (Ag-P = $233,0(1) - 233,7(1)$ pm). Die Bindung des fehlgeordneten THT-Liganden zum Ag-Atom in **65** ist dagegen mit $239,9(2) - 247,1(2)$ pm weitaus kürzer als in $[Ag_2(\mu-Cl)_2(tht)_4]$ (Ag-S = $255,2(2) - 262,3(2)$ pm), was angesichts der niedrigeren Koordinationszahl des Ag-Atoms in **65** der Erwartung entspricht.

$[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2]$ (**77**) und $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(thf)_2]$ (**77** · thf):

Die heterobimetallische Verbindung $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2]$ (**77**; Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 54a, S. 170) sowie deren THF-Solvat $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(thf)_2]$ (**77** · thf; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 54b, S. 170) weisen eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu den zuvor beschriebenen Ag(I)-Komplexen **65** und **66** auf. Die Koordinationssphäre der beiden Cu-Atome entspricht dabei jeweils der der beiden inneren Ag-Atome. Auch hier ist eine lineare Koordination durch zwei N-Atome und eine zusätzliche gewinkelte Koordination durch zwei S-Atome gegeben. Die Lage der Tl-Atome entspricht der der exponierten Ag-Atome in **65** und **66**, wobei ebenfalls eine chelatisierende Koordination durch die SiN_2 -Einheit eines $\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}^{2-}$ -Liganden vorliegt. In **77** sind die Tl-Atome durch die beiden S-gebundene Phenylgruppen desselben Liganden koordinativ abgesättigt. In **77** · thf ist die Koordinationszahl des Tl-Atoms durch einen THF-Liganden auf drei erhöht. Wie aufgrund des freien Valenzelektronenpaares von Thallium(I) zu erwarten ist, wird anders als im Fall von Silber(I) keine trigonal-planare Koordination realisiert, sondern der THF-Ligand ist stark

aus der TlN_2 -Ebene heraus abgewinkelt (trigonal-pyramidale Koordination, $O-TlN_2 = 97,2(1)^\circ$). Durch den zusätzlichen Liganden ist eine dieser beiden Phenylthiogruppen nach außen gedreht, wodurch das S-Atom dem Tl-Atom näher kommt als die Phenylgruppe. Die π -koordinative Wechselwirkung mit der anderen Phenylgruppe bleibt dagegen praktisch unverändert.

Die asymmetrische Einheit von **77** enthält zwei Moleküle THF, die keine spezifischen Wechselwirkungen mit dem dimeren Komplex eingehen ($Tl-O \geq 597$ pm). Die Kristalle von **77** und **77** · thf sind damit solvationsisomer (vgl. z.B. Hydrationsisomerie von $[Cr^{III}Cl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2 H_2O$, $[Cr^{III}Cl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ und $[Cr^{III}(H_2O)_6]Cl_3$ [191]).

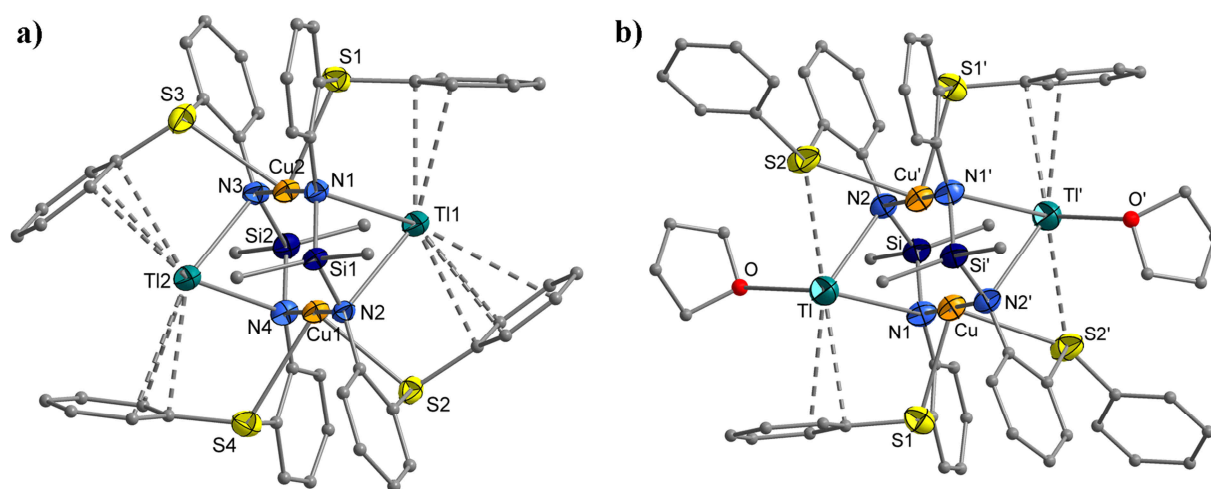


Abb. 54. Molekülstruktur von $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2]$ (**77**; a) und $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(thf)_2]$ (**77** · thf; b) im Kristall (C- und O-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit isotrop dargestellt).

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in **77** und **77** · thf sind in Tabelle 64 (S. 171) wiedergegeben. Die Si-N-Bindungen sind mit 174 ± 1 pm marginal länger als in meisten bisher beschriebenen Verbindungen (z.B. $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**): Si-N = $173,2(2)$ pm), entsprechen aber im Mittel denen in $[Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}]$ (**47**; Si-N = $171,2(9) - 174,1(8)$ pm) und in $[Cu_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}(PMe_3)_2]$ (**63**; Si-N = $173,2(2)$ pm). Die N-Si-N-Winkel sind in beiden Spezies mit rund 104° geringfügig größer als in dem strukturverwandten Ag(I)-Komplex $[Ag_4\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2(tht)_2]$ (**65**; N-S-N = $102,2(1)^\circ$), was mit dem größeren Radius des Tl-Atoms gegenüber dem Ag-Atom zu erklären ist.

Die Cu-N-Abstände ähneln mit rund 192 ± 1 pm trotz der unterschiedlichen koordinativen Umgebung denen in **63** (Cu-N = $191,1(2)$ pm; KZ(Cu) = 3). Die Abwinkelung der N-Cu-N-Einheit entspricht mit maximal 4° der der N-Ag-N-Einheit in **65** (N-Ag-N = $176,4(1)^\circ$). Die Cu-S-Abstände sind in beiden Spezies mit $275,4(1) - 294,2(1)$ (**77**) bzw. $278,2(1) - 290,9(2)$

(**77** · thf) im Mittel identisch und sehr viel größer als in **63** (Cu-S = 244,4(1) pm). Dabei schließen beiden S-Donorgruppen mit dem Cu-Atom in **77** einen Winkel von durchschnittlich rund 80°, in **77** · thf einen Winkel von 87,1(1)° ein.

Tabelle 64a. Ausgewählte Atomabstände in [Cu₂Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]₂ (**77**) und [Cu₂Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]₂(thf)₂ (**77** · thf) im Vergleich mit [Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}] (**47**) und [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]₂(PMe₃)₂ (**63**; Angaben in pm).

Verb.	Cu-N	Cu-S	Cu-Cu	Tl-N	Tl-S	Tl-C	Si-N
77	190,4(3) – 192,6(3)	275,4(1) – 294,2(1)	277,1(1)	274,8(3) – 281,6(3)	351,1(1) – 380,3(1)	309,8(4) – 358,8(5) (η ² – (η ⁴))	173,0(3) – 174,6(4)
77 · thf	192,1(3) – 192,5(3)	278,2(1) – 290,9(2)	270,0(1)	272,7(3) – 277,6(3)	324,8(1)	329,4(5) – 344,7(5) (η ²)	173,6(3) – 173,9(3)
63	191,1(2)	244,4(1)	606,0(1)				173,2(2)
47				255,2(8) – 267,6(9)	331,9(3) – 359,3(3)	333,2(9) – 358,6(9) (η ⁶)	171,2(9) – 174,1(8)

Die Tl-N-Abstände sind in **77** mit 274,8(3) – 281,6(3) pm größer als in **77** · thf mit 272,7(3) – 277,6(3) pm, was darauf hindeutet, dass die Koordination der Phenylgruppen an das Tl-Atom stärker ist als die des THF-Moleküls. Verglichen mit **47** (Tl-N = 255,2(8) – 267,6(9) pm) sind die Tl-N-Bindungen sehr lang, was für einen stark ionischen Charakter des heterobimetallischen Derivats spricht (formal (Tl⁺)₂ [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]²⁻). Ein weiteres Indiz hierfür sind die kleinen Cu-N-Tl-Winkel von 76,9(1) – 77,2(1)° (**77**) bzw. 79,8(1) – 84,8(1)° (**77** · thf), wodurch die N-Atome eine näherungsweise trigonal-pyramidale Umgebung mit dem Tl-Atom in der axialen Position realisieren. Diese Umgebung entspricht am ehesten einer sp²-Hybridisierung der N-Atome, welche durch die höhere M-N-Bindungspolarität noch günstiger ist als im Fall der dimeren Ag-Derivate **65** und **66** (vgl. S. 166ff.).

Tabelle 64b. Ausgewählte Bindungswinkel in [Cu₂Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]₂ (**77**), [Cu₂Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}]₂(thf)₂ (**77** · thf) und [Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}] (**47**; Angaben in Grad).

Verb.	N-Cu-N	S-Cu-S	N-Tl-N	Cu-N-Tl	N-Si-N
77	177,6(2) – 178,4(2)	78,9(1) – 82,1(1)	59,2(1) – 59,7(1)	76,9(1) – 77,2(1)	103,9(2) – 104,9(2)
77 · thf	175,7(2)	87,1(1)	59,3(1)	79,8(1) – 84,8(1)	103,2(2)
47			57,9(3) – 58,3(2)		94,3(4)

Die N-Tl-N-Winkel sind mit rund 59° wenig größer als in **47** (N-Tl-N = $57,9(3) - 58,3(2)^\circ$). Die kürzesten Tl-C-Kontakte ähneln in **77** · thf mit $329,4(1)$ pm denen in **47** (Tl-C $\geq 333,2(9)$ pm), während in **77** der Tl-C-Mindestabstand mit $309,8(4)$ pm deutlich kleiner ist. Die Tl-S-Abstände sind in **77** · thf mit $324,8(1)$ pm ebenfalls kleiner als in **47** (Tl-S $\geq 331,9(3)$ pm). In **77** existieren dagegen offenbar keine direkten Tl-S-Wechselwirkungen (Tl-S $\geq 351,1(1)$ pm). Der Cu-Cu-Abstand in **77** · thf ähnelt mit $269,9(1)$ pm denen in $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**; Cu-Cu = $265,7(1) - 267,3(1)$ pm ^[36a]), in **77** · thf ist selbiger mit $277,1(1)$ pm deutlich größer. In beiden Fällen ist der intermetallische Abstand also deutlich größer als in metallischem Kupfer (Cu-Cu = $255,6$ pm ^[98c]), sodass in den Komplexen allenfalls schwache attraktive Cu-Cu-Wechselwirkungen vorliegen könnten. Der Cu-Tl-Abstand ist in **77** · thf mit $308,4(1) - 319,2(1)$ pm deutlich größer als in **77** mit $297,8(1) - 302,1(1)$ pm. In letzterem Fall liegen diese Abstände im Bereich der Summe der Metallatomradien von $297,8$ pm ^[98c]. Diese ergeben sich vermutlich ausschließlich aus der μ -verbrückenden Koordination der N-Atome, denn Hinweise auf eine starke attraktive Cu-Tl-Wechselwirkung sind aus der Molekülstruktur nicht ersichtlich. Auch bei anderen heterobimetallischen Komplexen von Kupfer(I) und Thallium(I) wie $\text{Tl}[\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})\{(\text{tBu}_2\text{PCH}_2)_2\text{-BAR}_2\}_2]$ (Ar = 3,5-dimethylphenyl) ^[174] sind keine derartigen Wechselwirkungen diskutiert worden.

5.3 Tetramere Silandianilide des Typs $[\text{M}^{\text{I}}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$)

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die funktionalisierten Silandianilide $\text{M}^{\text{I}}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; X = OMe, OPh, SMe, SPh) in Anwesenheit neutraler Coliganden monomere oder dimere Strukturen ausbilden. In unserer Arbeitsgruppe wurde von WAGNER bereits gefunden, dass Kupfer(I)-silandianilide in Abwesenheit intramolekularer Donorfunktionen und zusätzlicher Coliganden tetramere Aggregate $[\text{Cu}_8\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (R = Me, Ph) ausbilden ^[36a]. Im Folgenden ist beschrieben, wie sich die Einführung einer intramolekularen O- oder S-Donorgruppe auf die Ausbildung derartiger Strukturen auswirkt. Während homoleptische Cu(I)- und Ag(I)-Derivate der methylsubstituierten Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**21**: X = OMe; **22**: X = SMe) in Form ebensolcher Tetramere isoliert werden konnten, wurden selbige mit den phenylsubstituierten Liganden Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**22**: X = OPh; **24**: X = SPh) nicht erhalten.

49 und **50** bestehen jeweils aus einem unregelmäßig verzerrten kubischen Cu_8 -Clusterkern, wobei je vier Cu-Atome einer Würfel­fläche durch eine $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N:N':N'}$ -koordinierte SiN_2 -Einheit eines $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden verbunden sind (Abb. 55). Die vier Si-Atome

sind dabei in einer Ebene angeordnet, sodass jedes Cu-Atom linear von zwei N-Atomen koordiniert ist und näherungsweise eine lokale vierzählige Molekülsymmetrie resultiert. Die Konnektivität zwischen Cu-Atomen und N-Donorgruppen ist damit identisch zu jener in dem unsubstituierten Analogon $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**)^[36a]. Auch mit anderen Ligandtypen sind häufig kubische Cu_8 -Cluster erhalten worden, z.B. $[\text{Cu}_8(\mu_4\text{-C}_4\text{R}_4)_4]$ ($\text{C}_4\text{R}_4 = 1,3$ -butadiendiyl, $\text{R} = \text{Et}, \text{ }^n\text{Pr}$; ZHENGFU et al. 2014^[192]).

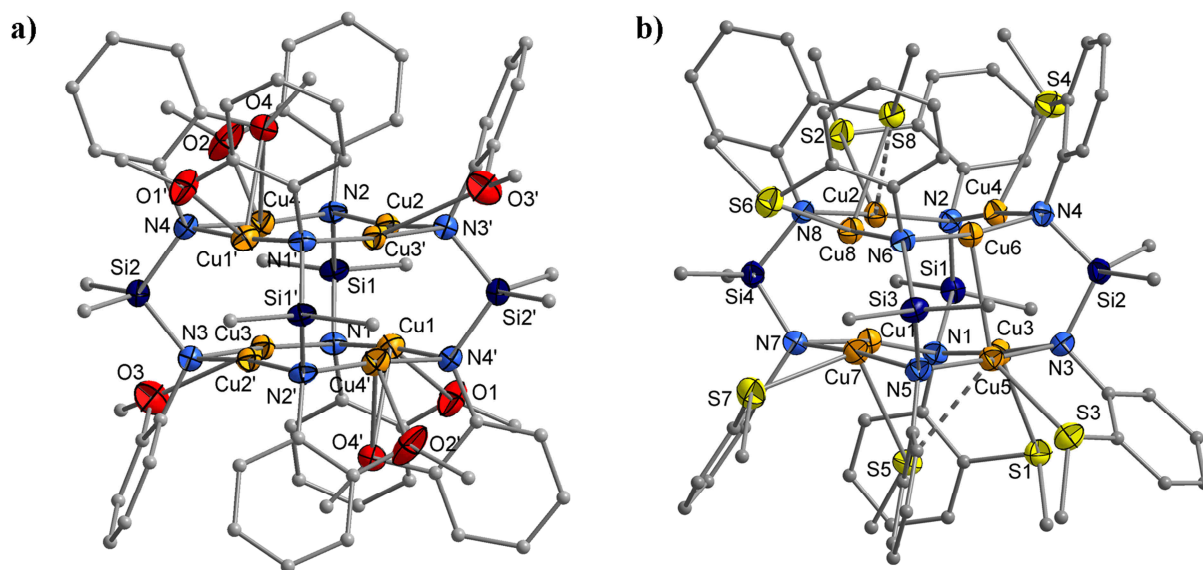


Abb. 55. Molekülstrukturen von tetrameren Silandianilidokupfer(I)-Komplexen im Kristall: $[\text{Cu}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**; a) und $[\text{Cu}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**50**; b, C-Atome isotrop dargestellt).

In **49** koordinieren sechs der acht O-Donorgruppen (O1, O2, O3, O1', O2', O3') an je ein Cu-Atom, die zwei übrigen (O4, O4') μ -verbrückend an zwei Cu-Atome. Von zwei gegenüberliegenden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}^{2-}$ -Liganden sind die neutralen Donorgruppen *anti*-ständig zur SiN_2 -Ebene angeordnet und koordinieren terminal an zwei gegenüberliegende Cu-Atome auf einer Würfel­fläche (Abb. 56a, S. 174). Von den anderen beiden Silandianilido-Liganden koordiniert dagegen nur eine Methoxygruppe terminal, die andere μ -verbrückend an zwei Cu-Atome auf einer Würfelkante („semizentrierte“ Anordnung, Abb. 56b, S. 174). In **50** liegt eine analoge Situation vor, allerdings sind hier *trans*-ständige und semizentrierte Liganden nicht alternierend, sondern benachbart angeordnet. Außerdem ist im Fall der μ -verbrückend koordinierten S-Atomen (S5, S8) eine der beiden Cu-S-Bindungen stark aufgeweitet, sodass ein Grenzfall zu einer *cis*-ständigen Anordnung des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden vorliegt. Insgesamt sind sowohl in **49** als auch in **50** vier Cu-Atome von je zwei Donorgruppen überkappt, zwei weitere durch je eine Donorgruppe und die beiden übrigen durch keine Donorgruppe.

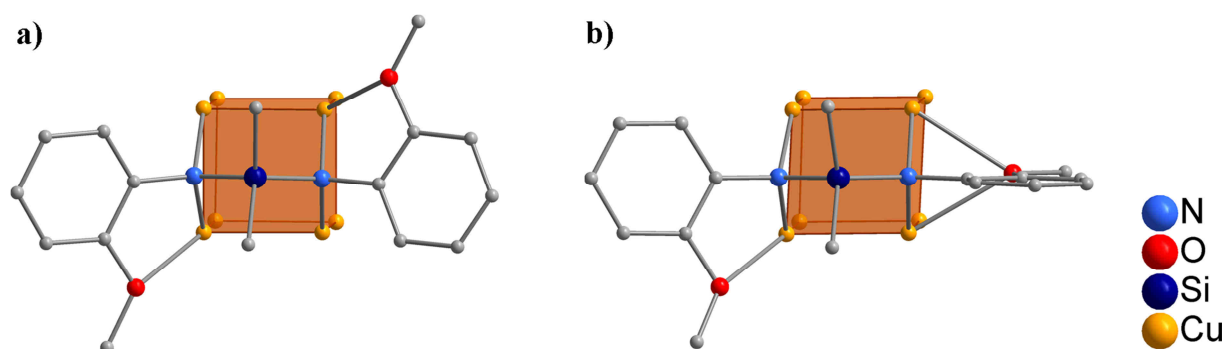


Abb. 56. Anordnungen der $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}^{2-}$ -Liganden in $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**): Arylgruppen *anti*-ständig zur SiN_2 -Ebene (a), semizentriert (b).

Bindungslängen und -winkel (Tabelle 65, S. 174):

Die Si-N-Abstände sind in **49** und **50** mit rund 175 pm identisch mit denen in $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**)^[36a] und damit gegenüber den bisher beschriebenen Verbindungen vergleichsweise lang (z.B. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**): Si-N = 173,2(2) pm; $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**): Si-N = 173,2(2) pm). Die N-Si-N-Winkel sind in **49** mit 106,1(2) und 106,4(1)° ebenfalls identisch mit denen in **48** (N-Si-N = 106,6(1)°)^[36b]. In **50** trifft dies nur auf zwei der vier N-Si-N-Winkel zu, wohingegen die übrigen beiden auf 108,9(1) pm bzw. 109,1(1) pm aufgeweitet sind.

Die Cu-N-Abstände in **49** sind mit 190,9(3) – 195,1(3) pm im Mittel wenig größer als in **48** (Cu-N = 191,1(3) – 191,4(3) pm)^[36a] und streuen über ein breiteres Intervall. In **50** ist dieser Effekt mit Cu-N-Abständen von 188,9(4) – 197,9(4) pm noch stärker ausgeprägt. Ähnliches wurde für die Cu-Cu-Abstände gefunden, welche in **49** 258,6(1) – 271,3(1) pm betragen und sich in **50** über einen noch größeren Bereich von 257,9(1) – 298,6(1) pm erstrecken (**48**: Cu-Cu = 257,9(1) – 298,6(1) pm^[36a]). Die kleinsten Cu-Cu-Abstände ähneln dabei dem in metallischem Kupfer von 255,6 pm^[98c]. Die kubische Cu_8 -Einheit ist also in beiden Verbindungen stärker verzerrt als in **48**, und zwar in **50** stärker als in **49**. Diese Befunde entsprechen der Erwartung, dass die Methylthiogruppe in **50** stärker an die Cu-Atome koordiniert als die Methoxygruppe in **49**. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dass der durchschnittliche Cu-S-Abstand in **50** mit 265,0 pm (Cu-S = 258,1(1) – 272,0(1) pm; die beiden schwachen Cu-S-Kontakte von 302,4(1) pm und 308,7(1) pm sind ausgenommen) kleiner ist als der mittlere Cu-O-Abstand in **49** von 268,4 pm (Cu-O = 247,6(3) – 289,2(3) pm). Verglichen mit $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; Cu-S = 244,4(1) pm) und $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**; Cu-S = 243,2(1) – 244,8(1) pm) sind die Cu-S-Wechselwirkungen in **50** aber eher schwach. Cu(I)-Verbindungen mit O-Liganden sind in der Literatur selten. Ein Beispiel hierfür ist ein calixaren-analoger Komplex mit P,P,O,O-

koordinierten Cu-Atomen, wo der Abstand des Cu-Atoms zur Methoxy-Donorgruppe mit 246,6(2) pm dem kleinsten in **49** gefundenen ähnelt (ZHENG-ZHI et al. 2006 ^[193]).

Die N-Cu-N-Winkel in **50** weichen mit 168,1(2) – 176,9(2)° stärker vom linearen Fall ab als in **49** (N-Cu-N = 172,3(1) – 175,5(1)°) und dort wiederum stärker als in **48** (N-Cu-N = 175,5(2) – 176,2(2)°) ^[36a], was ebenfalls mit den genannten zusätzlichen koordinativen Wechselwirkungen zu begründen ist. Die Verzerrung des kubischen Cu₈-Clusters wirkt sich auch auf die Cu-N-Cu-Winkel aus. Diese streuen in **49** mit 87,0(1) – 89,8(1)° über einen wenig größeren, in **50** mit 82,8(1) – 95,8(2)° über einen sehr viel größeren Bereich als in **48** (Cu-N-Cu = 88,1(1) – 88,6(1)°) ^[36a]. Abgesehen von dem kleinen Cu-N-Cu-Winkel sind die N-Atome annähernd tetraedrisch koordiniert, sodass diesen anders als in den dimeren Verbindungen **65**, **66** und **77** eine sp³-Hybridisierung zuzuordnen ist.

Tabelle 65a. Ausgewählte Atomabstände in den Kupfer(I)-silandianiliden [Cu₈{Me₂Si(N-phn-X)₂}]₄ (**48–50**; E = O, S; Angaben in pm).

Verbindung	Cu-N	Cu-E	Cu-Cu	Si-N
[Cu ₈ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }] ₄ (48) · 6 thf ^[36a]	191,1(3) – 191,4(3)		265,7(1) – 267,3(1)	174,9(3) – 175,0(3)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₄ (49)	190,9(3) – 195,1(3)	247,6(3) – 289,2(3)	258,6(1) – 271,3(1)	174,2(3) – 176,0(3)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }] ₄ (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	188,9(4) – 197,9(4)	258,1(1) – 308,7(1)	257,9(1) – 298,6(1)	174,4(4) – 175,1(4)

Tabelle 65b. Ausgewählte Bindungswinkel in den Kupfer(I)-silandianiliden [Cu₈{Me₂Si(N-phn-X)₂}]₄ (**48–50**; E = O, S; Angaben in Grad).

Verbindung	N-Cu-N	E-Cu-E	Cu-N-Cu	N-Si-N
[Cu ₈ {Me ₂ Si(NPh) ₂ }] ₄ (48) · 6 thf ^[36a]	175,5(2) – 176,2(2)		88,1(1) – 88,6(1)	106,6(1)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ }] ₄ (49)	172,3(1) – 175,5(1)	81,9(1) – 89,8(1)	87,0(1) – 89,8(1)	106,1(2) – 106,4(2)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ }] ₄ (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	168,1(2) – 176,9(2)	100,2(1) – 100,3(1)	82,8(1) – 95,8(2)	105,9(2) – 109,1(2)

Der Ag-Derivat [Ag₄{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}]₄ (**54**; Raumgruppe $P\bar{1}$; Abb. 56, S. 176) besteht aus einem verzerrt-kubischen Ag₈-Clusterkern. Jedes Ag-Atom ist durch $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N:N':N'}$ -Koordination der vier SiN₂-Einheiten annähernd linear von zwei N-Atomen koordiniert, woraus annähernd eine lokale vierzählige Symmetrie resultiert. Die S-Funktionen zweier benachbarter {Me₂Si(N-phn-SMe)₂}²⁻-Liganden sind *anti*-ständig angeordnet, die der anderen

beiden semizentriert. So sind vier Ag-Atome (Ag1, Ag2, Ag3, Ag6) je zweifach S-überkappt, zwei Ag-Atome (Ag7, Ag8) einfach S-überkappt und zwei Ag-Atome (Ag4, Ag5) von keiner S-Funktion koordiniert. **54** ist damit isostrukturell zur Cu-analogen Verbindung **50** (vgl. Abb. 55b, S. 173). Mit $[\text{Ag}_8(\mu_8\text{-X})\{\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6][\text{PF}_6]$ sind kürzlich Verbindungen mit ähnlichen kubischen Ag_8 -Clustereinheiten gefunden worden (X = F: Ag-Ag = 316(7) pm, X = Cl: Ag-Ag = 333(6) pm, X = Br: Ag-Ag = 336(3) pm; LIU et al. 2014^[194]). In **54** sind die Ag-Ag-Abstände mit durchschnittlich 297 pm sehr viel kleiner als in den genannten Verbindungen, was wahrscheinlich im Wesentlichen auf das Fehlen eines endohedralen Halogenatoms zurückzuführen ist. Eine vollständige Analyse der Bindungsparameter in **54** ist aufgrund der sehr geringen Qualität des röntgenografischen Datensatzes (zu geringe Kristallgröße) nicht möglich.

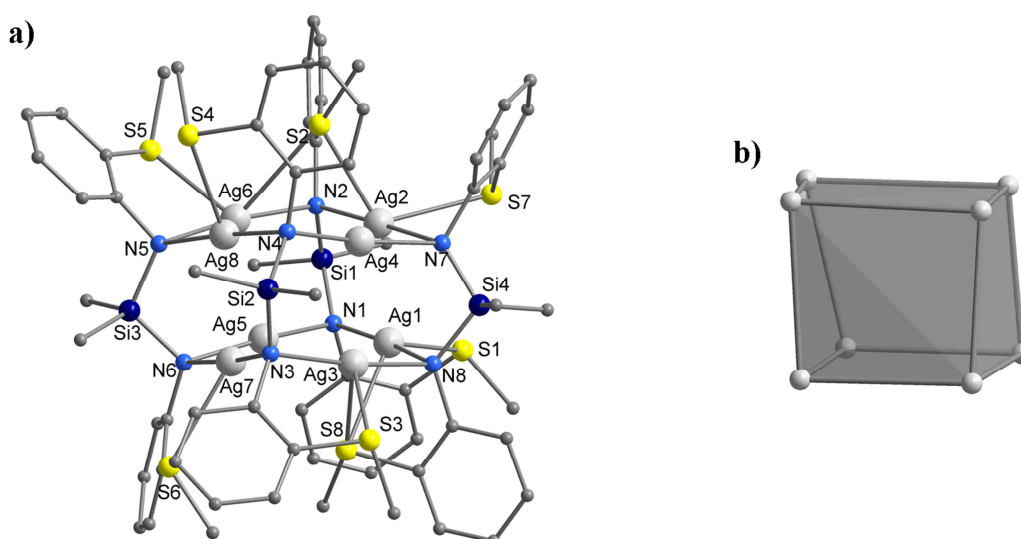


Abb. 57. Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**54**) im Kristall (a), zentrale Ag_8 -Clustereinheit (b).

5.4 Abbauprodukte von Kupfer(I)-silandianiliden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, dass Kupfer(I) mit funktionalisierten Silandianilido-Liganden des Typs $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ sowohl monomere, zweikernige Komplexe $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_n]$ (**63**: $n = 2$; **64**: $n = 4$; vgl. Kap. 5.1, S. 156ff.) als auch tetramere, achtkernige Aggregate $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ (**49**: X = OMe; **50**: X = SMe; vgl. Kap. 5.3, S. 172ff.) bildet. Neben diesen Verbindungen wurde auch eine Reihe von Produkten aus Ligandspaltungsreaktionen (Si-N- und S-C-Bindungsspaltungen) isoliert und strukturell charakterisiert. Diese weisen eine noch größere strukturelle Komplexität, teilweise mit ungerader oder besonders großer Anzahl an Cu-Atomen auf.

$[Cu_8\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_3(N-phn-SMe)]$ (**51**):

Die Verbindung **51** (Raumgruppe $P2_1$, Abb. 58) besteht aus einer verzerrt-kubischen Cu_8 -Einheit mit analoger Anordnung der SiN_2 -Einheiten wie in **50** (vgl. Abb. 55b, S. 173). Einer der vier $\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}^{2-}$ -Liganden ist formal durch einen $(N-phn-SMe)^{2-}$ -Liganden ersetzt, wobei das N-Atom μ_4 -verbrückend an alle Cu-Atome einer Würfelfläche koordiniert. Damit ist jedes der acht Cu-Atome nach wie vor von zwei N-Atomen koordiniert. Die S-Funktionen der beiden $\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}^{2-}$ -Liganden in Nachbarschaft zum $(N-phn-SMe)^{2-}$ -Liganden sind semizentriert koordiniert, der Silandianilido-Ligand gegenüber des Imido-Liganden ist dagegen *anti*-ständig angeordnet. Das S-Atom des $(N-phn-SMe)^{2-}$ -Liganden koordiniert ebenfalls an nur ein Cu-Atom (Cu2). Damit sind nun insgesamt drei Cu-Atome (Cu2, Cu4, Cu5) von je zwei S-Donorgruppen überkappt, ebenfalls drei Cu-Atome (Cu1, Cu7, Cu8) von je einer S-Donorgruppe und zwei Cu-Atome (Cu3, Cu6) von keiner S-Donorgruppe.

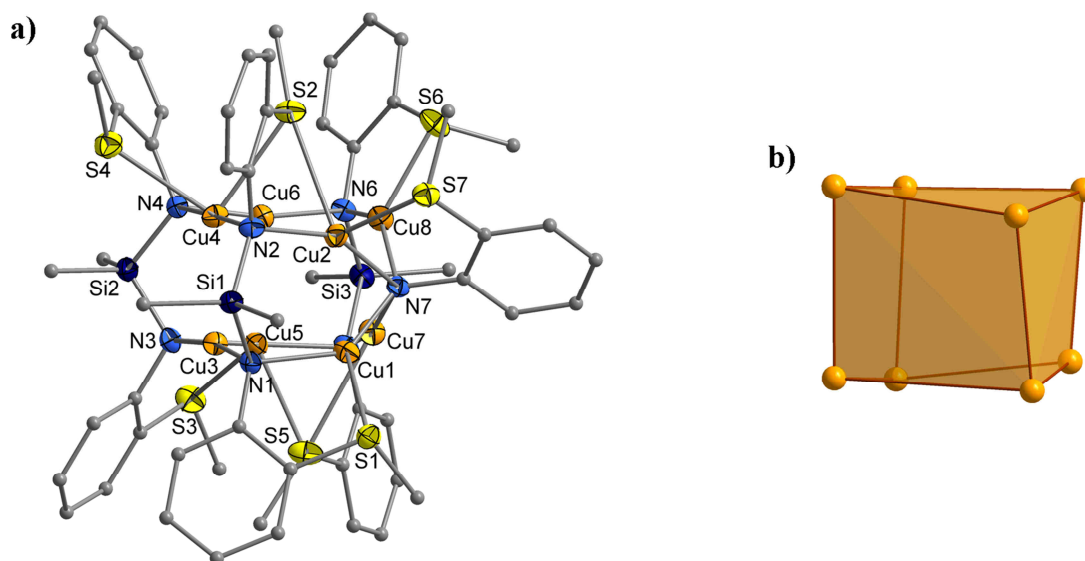


Abb. 58. Molekülstruktur von $[Cu_8\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_3(N-phn-SMe)]$ (**51**) im Kristall (a; C-Atome isotrop dargestellt), zentrale Cu_8 -Clustereinheit (b).

Die Si-N-Abstände und N-Si-N-Winkel in **51** sind praktisch identisch mit denen in $[Cu_8\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}_4]$ (**50**; Tabelle 66, S. 178). Die Cu-N- und die Cu-S-Bindungslängen der Silandianilido-Liganden sowie die Cu-Cu-Abstände in **51** streuen über einen noch breiteren Bereich als in **50**. Während der kleinste Cu-N-Abstand in beiden Spezies rund 190 pm beträgt, ist die längste Cu-N-Bindung in **51** mit 207,9(4) pm deutlich länger als in **50** mit 197,9(4) pm. Für die Cu-S-Abstände gilt Entgegengesetztes, welche in **51** auf bis zu 227,1(1) pm verkürzt sind und damit im Bereich sehr starker koordinativer Wechselwirkungen liegen

(**50**: Cu-S (stark) = 258,1(1) – 272,0(1) pm; [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)(PMe₃)₂}] (**63**): Cu-S = 244,4(1) pm). Die μ -verbrückenden S-Atome sind dabei gleichmäßiger koordiniert als in **50**. Von den Cu-Cu-Abständen ist in **51** der größte mit 299,6(1) pm nahezu identisch mit dem in **50**, (Cu-Cu = 257,9(1) – 298,6(1) pm). Der kleinste Cu-Cu-Kontakt ist dagegen mit 239,0 pm stark verkürzt und liegt im Bereich einer deutlichen intermetallischen Wechselwirkung (vgl. metallisches Kupfer: Cu-Cu = 255,6 pm^[98c]). Insgesamt weist der kubische Cu₈-Clusterkern in **51** also eine noch stärkere unregelmäßige Verzerrung auf als jener in **50**. Die Cu-N-Abstände des (N-phn-SMe)²⁻-Liganden liegen mit 191,1(4) – 201,8(4) pm in demselben Bereich wie die der {Me₂Si(N-phn-SMe)₂}²⁻-Liganden und ähneln auch denen in [Li(thf)₄]₄[Cu₂₄(NPh)₁₂] (Cu-N = 193,0(6) – 196,7(6) pm; FENSKE et al. 1996^[131]).

Tabelle 66a. Ausgewählte Atomabstände in [Cu₈{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₃(N-phn-SMe)] (**51**) und verwandten Verbindungen (Angaben in pm).

Verbindung	Cu-N ^a	Cu-N ^b	Cu-S	Cu-Cu	Si-N
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₃ (N-phn-SMe)] (51) · 2 CH ₂ Cl ₂	190,8(4) – 207,9(4)	191,1(4) – 201,8(4)	227,1(1) – 277,1(2)	239,0(1) – 299,6(1)	174,1(5) – 176,0(4)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₄] (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	188,9(4) – 197,9(4)		258,1(1) – 308,7(1)	257,9(1) – 298,6(1)	174,4(4) – 175,1(4)
[Li(thf) ₄] ₄ [Cu ₂₄ (NPh) ₁₂] ^[131]		193,0(6) – 196,7(6)		248,9(1) – 285,3(1)	

^a Silandianilido-Liganden, ^b Imido-Ligand

Tabelle 66b. Ausgewählte Bindungswinkel in [Cu₈{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₃(N-phn-SMe)] (**51**) und [Cu₈{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₄] (**50**; Angaben in Grad).

Verbindung	N-Cu-N	S-Cu-S	Cu-N-Cu ^a	Cu-N-Cu ^b	N-Si-N
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₃ (N-phn-SMe)] (51) · 2 CH ₂ Cl ₂	135,7(2) – 178,4(2)	90,8(1) – 98,9(1)	84,7(2) – 97,2(2)	74,9(1) – 135,3(2)	106,8(2) – 108,2(2)
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₄] (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	168,1(2) – 176,9(2)	100,2(1) – 100,3(1)	82,8(1) – 95,8(2)		105,9(2) – 109,1(2)

^a Silandianilido-Liganden, ^b Imido-Ligand

Während die N-Cu-N-Winkel an den vier Cu-Atomen, welche nur von Silandianilido-Liganden koordiniert sind (Cu3, Cu4, Cu5, Cu6) wie in **50** annähernd 180° betragen, sind die Winkel an den übrigen vier Cu-Atomen mit Koordination des μ_4 -Imido-Liganden (Cu1, Cu2, Cu7, Cu8) auf rund 135° verkleinert. Auch die S-Cu-S-Winkel an den zweifach S-koordinierten Cu-Atomen (Cu2, Cu4, Cu5) sind mit 90,8(1) – 98,9(1)° kleiner als in **50** (S-Cu-S = 100,2(1) – 100,3(1)°). Die Cu-N-Cu-Winkel an den Silandianilido-N-Atomen sind mit 84,7(2)

– 97,2(2)° unwesentlich größer als in **50** (Cu-N-Cu = 82,8(1) – 95,8(2)°). Im Fall des Imido-N-Atoms (N7) erstrecken sich diese Winkel als Folge der μ_4 -verbrückenden Koordination zwangsläufig über einen weitaus breiteren Bereich von 74,9(1) – 135,3(2)°.

[Cu(PMe₃)₄][Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂] (62):

In der asymmetrischen Einheit von **62** (Raumgruppe *C2/c*; Abb. 59) befinden sich zwei ganze und zwei halbe Cu-Atome, ein {Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}³⁻-Ligand und drei PMe₃-Liganden. Eines der Cu-Atome (Cu4) liegt auf einer zweizähligen Symmetrieachse und ist mit zwei PMe₃-Liganden verknüpft, woraus ein [Cu(PMe₃)₄]⁺-Kation resultiert. Das zweite Cu-Atom (Cu1), das auf einem Inversionszentrum liegt, bildet das Zentrum eines fünfkernigen anionischen Komplexes der Zusammensetzung [Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂]⁻. Dieses Cu-Atom ist linear von den N-Atomen der beiden symmetrieäquivalenten (N-phn-S)-Einheiten koordiniert. Die übrigen beiden Cu-Atome der asymmetrischen Einheit befinden sich in den bidentaten Koordinationstaschen der (N-phn-S)-Einheit (Cu3) bzw. der (N-phn-SMe)-Einheit (Cu4). Beide Typen von Metallatomen sind annähernd trigonal-planar koordiniert. Im Fall von Cu3 wird diese Koordination durch einen PMe₃-Liganden, im Fall von Cu4 durch das Thiolat-S-Atom des symmetrieäquivalenten {Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}³⁻-Liganden vervollständigt. Die SiN₂-Einheit ist also μ_3 - κ^3 N:N:N'-koordiniert, durch die beiden S-Donorfunktionen ist der Koordinationsmodus auf μ_4 - κ^6 N:N,S:S:N',S' erweitert.

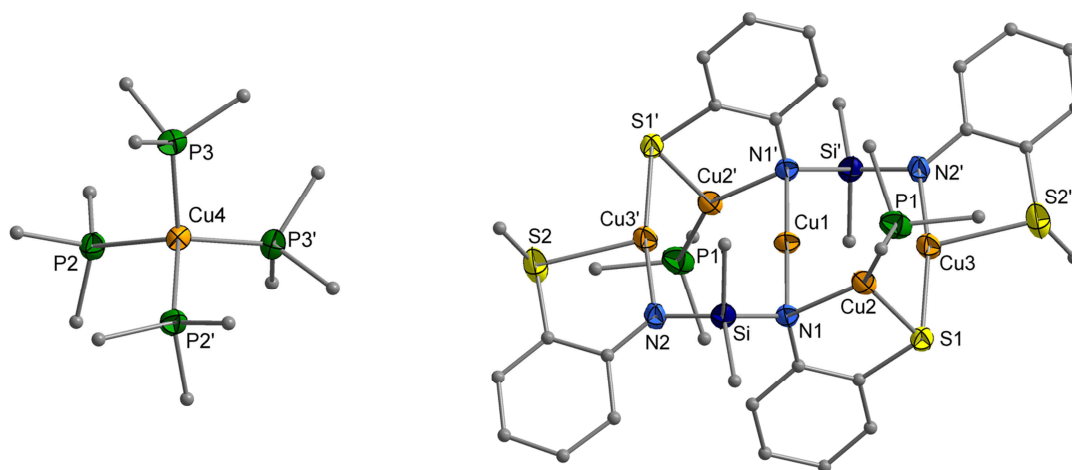


Abb. 59. Molekülstruktur von [Cu(PMe₃)₄][Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂] (**62**) im Kristall.

Die wichtigsten geometrischen Parameter der Verbindung **62** sind in Tabelle 67 (S. 180) zusammengefasst. Von den Si-N-Bindungen entspricht eine in ihrer Länge mit 174,7(2) pm denen in **50** (Si-N = 174,4(4) – 175,1(4) pm), während die andere auf 171,8(2) pm verkürzt

ist. Der N-Si-N-Winkel ist mit $114,1(1)^\circ$ deutlich größer als in **50** (N-Si-N = $105,9(2) - 109,1(2)^\circ$) und damit identisch mit dem in $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**; N-Si-N = $114,2(1)^\circ$).

Die Cu-N-Abstände in **62** sind mit $191,8(2) - 201,4(2)$ pm wenig länger als in $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**50**; Cu-N = $188,9(4) - 197,9(4)$ pm). Die koordinative Bindung der Methylthiogruppe ist dagegen mit $248,3(1)$ pm weitaus kürzer als in **50** (Cu-S (stark) = $258,1(1) - 272,0(1)$ pm) und ähnelt der in **63** (Cu-S = $244,4(1)$ pm). Auch die Cu-S-Bindungen der Thiolat-Funktion sind mit $218,9(1) - 228,2(1)^\circ$ gegenüber anderen Kupfer(I)-thiolaten mit trigonal-planar koordinierten Cu-Atomen vergleichsweise kurz (z.B. $[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$: Cu-S = $228,2(1) - 233,7(1)$ pm; FENSKE et al. 2013^[135]).

Die μ -verbrückenden Donoratome N1 und S1 schließen mit den Cu-Atomen jeweils einen spitzen Winkel ein. Der Cu-N-Cu-Winkel liegt dabei mit $84,3(1)^\circ$ in dem in **50** (Cu-N-Cu = $82,8(1) - 95,8(2)^\circ$) gefundenen Intervall. Der Cu-S-Cu-Winkel ähnelt mit $75,1(1)^\circ$ dem des analog koordinierten S-Atoms in $[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$ (Cu-S-Cu = $72,4(1)^\circ$)^[135].

Tabelle 67a. Ausgewählte Atomabstände in $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**) und verwandten Verbindungen (Angaben in pm).

Verbindung	Cu-N	Cu-S ⁻	Cu-SMe	Cu-P	Cu-Cu	Si-N
$[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (62)	$191,8(2) - 201,4(2)$	$218,9(1) - 228,2(1)$	$248,3(1)$	$217,3(1)^a$; $226,9(1) - 228,5(1)^b$	$263,9(1) - 272,7(1)$	$171,8(2) - 174,7(2)$
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	$188,9(4) - 197,9(4)$		$258,1(1) - 272,0(1)$		$257,9(1) - 298,6(1)$	$174,4(4) - 175,1(4)$
$[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$ ^[135]		$228,2(1) - 233,7(1)^c$		$222,3(1)^c$	$272,7(1)$	

^a Anion, ^b Kation, ^c KZ(Cu) = 3

Tabelle 67b. Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**) und verwandten Verbindungen (Angaben in Grad).

Verbindung	N-Cu-N	S-Cu-S	Cu-N-Cu	Cu-S-Cu	N-Si-N
$[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (62)	180	$105,1(1)$	$84,3(1)$	$75,1(1)$	$114,1(1)$
$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (50) · 2 CH ₂ Cl ₂	$168,1(2) - 176,9(2)$	$100,2(1) - 100,3(1)$	$82,8(1) - 95,8(2)$		$105,9(2) - 109,1(2)$
$[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$ ^[135]		$107,53(4)^a$		$72,4(1)^b$	

^a KZ(Cu) = 3, ^b KZ(S) = 3

Die Cu-P-Bindungslänge im Clusteranion ist mit 217,3(1) pm identisch mit der in **63** (Cu-P = 216,3(1) pm), die im $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+$ -Kation sind mit 226,9(1) – 228,5(1) pm marginal größer als in $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{CuCl}_2]$ (Cu-P = 225,9(2) – 227,0(1) pm ^[145]). Die Cu-Cu-Abstände ähneln mit 263,9(1) – 272,7(1) pm denen in $[\text{Cu}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$ (Cu-Cu = 272,7(1) pm) ^[135] und liegen in dem in **50** gefundenen Bereich (Cu-Cu = 257,9(1) – 298,6(1) pm).

$[\text{Li}_2\text{Cu}_{24}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$ (**53**):

Die asymmetrische Einheit von **53** (Raumgruppe $R\bar{3}$; Abb. 60a) enthält vier Cu-Atome, einen $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}^{3-}$ -Liganden und einen THF-Liganden. Außerdem liegen auf der $\bar{3}$ -Achse ein Li-Atom und ein weiteres Cl-Atom (Cl1).

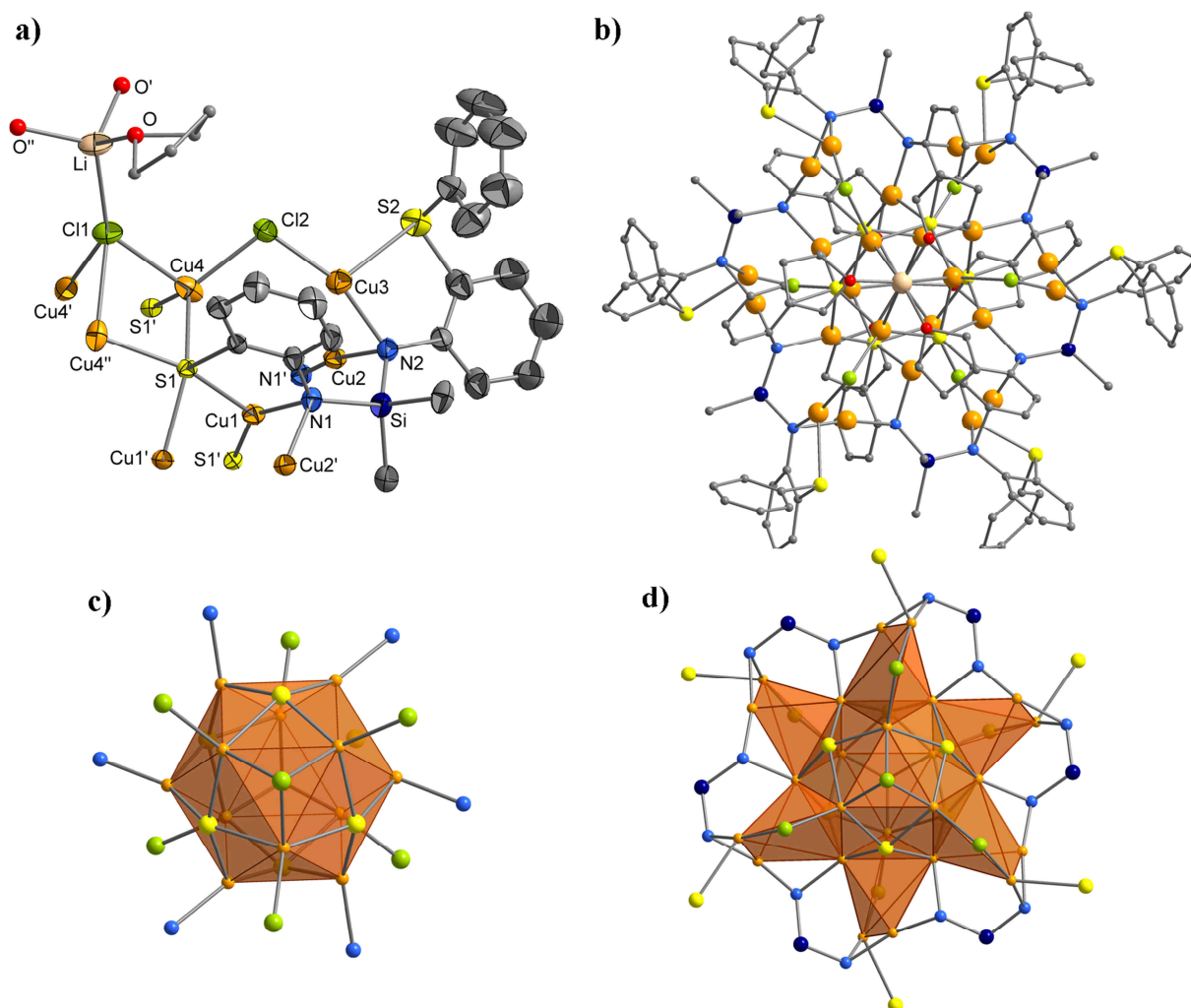


Abb. 60. Molekülstruktur von $[\text{Li}_2\text{Cu}_{24}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6]$ (**53**) im Kristall: asymmetrische Einheit (a), Molekül mit Blickrichtung entlang der $\bar{3}$ -Achse (b), Cu_{12} -Clusterkern (c), Cu_{24} -Clusterkern (d).

Eines der Cu-Atome (Cu1) ist bidentat von der (N-phn-S)-Funktion und zusätzlich von einem anionischen S-Atom einer symmetrieäquivalenten (N-phn-S)-Einheit koordiniert, woraus eine verzerrt-trigonale Koordination resultiert. Cu2 ist ebenfalls durch zwei symmetrieäquivalente Thiolat-Funktionen koordiniert und erreicht durch Bindung an beide Cl-Atome eine tetraedrische Koordination. Cu3 befindet sich in der bidentaten Koordinationstasche der (N-phn-SPh)-Einheit, durch Cl2 wird eine trigonal-planare Koordination vervollständigt. Cu4 ist lediglich linear durch zwei symmetrieäquivalente N-Atome ebendieser (N-phn-SPh)-Einheit koordiniert. Das Li-Atom ist an Cl1 gebunden und wird durch drei symmetrieäquivalente THF-Liganden koordinativ abgesättigt.

Cl1 ist damit tetraedrisch von dem Li-Atom und drei symmetrieäquivalenten Cu-Atomen (Cu4) koordiniert, Cl2 lediglich gewinkelt von Cu3 und Cu4. Die SiN₂-Einheit des {Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SPh)}³⁻-Liganden besitzt mit $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N':N':N'}$ denselben Koordinationsmodus wie in **49** und **50** (vgl. S. 172ff.) sowie **51** (vgl. S. 177ff.). Während die neutrale Phenylthiogruppe monodentat an nur ein Cu-Atom (Cu3) koordiniert, hat das Thiolat-S-Atom infolge einer μ_4 -Koordination (an Cu1, Cu1', Cu4, Cu4') eine quadratisch-pyramidale Umgebung. Cu1 und Cu2 sowie deren Symmetrieäquivalente bilden einen kuboktaedrischen Cu₁₂-Clusterkern (Abb. 60c, S. 181). Dieser ist an jeder Cu1,Cu1',Cu2-Dreiecksfläche von zwei weiteren Cu-Atomen (Cu3, Cu4) überkappt, woraus ein offenes Cu₂₄-Gerüst resultiert (Abb. 60d, S. 181). Das Li-Atom ist tetraedrisch von einem Cl-Atom (Cl1) und drei symmetrieäquivalenten THF-Liganden koordiniert.

Während Komplexe mit μ -verbrückenden Chlorido-Liganden sehr häufig sind (z.B. [M₂(μ -Cl)₂(PPh₃)₄], M = Cu^[145], Ag^[147]), sind Komplexe mit μ_4 -verbrückenden Chlorido-Liganden kaum bekannt (Ausnahmen z.B. [M₄(μ -Cl)₄(μ_4 -Cl)(PMe₃)₃]_∞], M = Cu^[144], Ag^[147]). Stattdessen ist diese Bindungssituation charakteristisch für viele binäre Chloride des Zinkblende-Strukturtyps, z.B. Kupfer(I)-chlorid^[195]. Heterometallische Komplexverbindungen mit dem [LiCl(thf)₃]-Fragment wurden bereits sehr häufig gefunden, jedoch ist das Cl-Atom dabei ausschließlich an nur ein weiteres Metallatom koordiniert (z.B. [M^{IV}{N(SiMe₃)₂}₂Cl₂(μ -Cl)Li(thf)₃], M^{IV} = Zr, Hf; ZI-LING et al. 2009^[196] und [Nd{N(SiMe₃)₂}₃(μ -Cl)Li(thf)₃]; HÅKANSSON et al. 1994^[197]).

Das beschriebene Strukturmodell von **53** ist nur von moderater Qualität. So wurde bei der Strukturverfeinerung in Nachbarschaft zu den Cu-Atomen Cu2 und Cu4 Elektronendichtemaxima gefunden, die sich nicht auf Abbrucheffekte zurückführen lassen, sondern auf eine Fehlordnung dieser Atome hindeuten. Da eine solche als physikalisch nicht sinnvoll erachtet wird, ist als Ursache für diese Effekte auch eine Zwillingsbildung der Kristalle denkbar.

6. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

6.1 Zu Synthese und Eigenschaften von *ortho*-funktionalisierten Silandianilinen

Im Rahmen dieser Arbeit sind neben den literaturbekannten Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**)^[16a, 99] und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**)^[41] drei neue funktionalisierte Derivate $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (**22**: X = OPh; **23**: X = SMe; **24**: X = SPh) nach einer Standardmethode synthetisiert worden. Die O- und S-funktionalisierten Verbindungen **21–24** unterscheiden sich in ihrer Reaktivität hinsichtlich Säure/Base- als auch Redoxreaktionen sowohl untereinander als auch von der unsubstituierten Verbindung **20** nicht wesentlich.

Im Gegensatz zu den O- und S-funktionalisierten Silandianilinen gelang die Synthese von P-funktionalisierten Analoga $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (X = PPh₂, POPh₂, PSPPh₂) nicht, was mit der Neigung zu Umlagerungsreaktionen unter Knüpfung von P-N- oder Si-O-Bindungen begründbar ist. Die zu diesen Verbindungen isomeren *N*-funktionalisierten Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Y})\text{Ph}\}_2$ (Y = PPh₂, PSPPh₂) können dagegen vergleichsweise einfach in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Diese Verbindungen besitzen allerdings keine freien NH-Funktionen und eignen sich deshalb nicht zur Darstellung von Silandianilido-Komplexen. Analoge Verbindungen mit sekundären Aminogruppen wären deshalb koordinationschemisch interessanter. Mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHP}^t\text{Bu})_2$ ist eine solche Verbindung bereits literaturbekannt (STALKE et al. 2008^[170]).

Da die Einführung von Phosphanylsubstituenten aufgrund ihrer hohen Donorstärke koordinationschemisch von besonderem Interesse ist, erscheinen umfassendere Versuche zur Darstellung entsprechender Liganden lohnenswert. Möglicherweise können die bei den *ortho*-funktionalisierten Verbindungen auftretenden Nebenreaktionen schon durch die Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten am Si-Atom (z.B. Phenyl, Mesityl) unterdrückt werden. Zudem gilt zu untersuchen, ob Syntheseveruche mit entsprechenden *meta*- oder *para*-funktionalisierten Anilinen zum selben Ergebnis führen. Orientierende Versuche mit dem aliphatischen Phosphanylamin $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ haben gezeigt, dass das davon abgeleitete Dimethylsilandiamin nicht kondensationsstabil ist. Weitere potentielle Möglichkeiten zur Synthese von phosphanylsubstituierten Silandianilinen ergeben sich durch die Einführung dieser Donorgruppen an den Si-gebundenen Substituenten.

Eine für die weiteren Umsetzungen unerwünschte Reaktion der Silandianiline ist die Anilinschwarzreaktion, bei der die Anilino-Gruppe im basischen Milieu zu chemisch uneinheitlichen

chinoiden Spezies oxidiert wird ^[68]. Aufgrund der bei den hier durchgeführten Versuchen herrschenden extrem basischen Bedingungen (Deprotonierung der Anilinogruppen) läuft diese Reaktion naturgemäß sehr leicht ab, was sich u.a. in einer raschen Dunkelfärbung der Lösungen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff äußert. Diese Art der Reaktivität ist ein grundsätzlicher Nachteil der Silandianilido-Liganden, insbesondere wenn die Darstellung von Komplexen edler Metalle wie Silber und Gold angestrebt wird.

Die genannte Reaktion muss umso leichter ablaufen, je elektronenreicher die N-gebundene Arylgruppe ist. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Substitution letzterer mit einer Elektronendonorguppe (Abb. 61a) grundsätzlich nachteilig auf die Redoxstabilität des Liganden auswirkt. Bei der zuvor diskutierten PPh₂-Gruppe handelt es sich dagegen um einen Akzeptorsubstituenten, sodass dieser sich positiv auf die Redoxstabilität des Liganden auswirken würde (Abb. 61b).

Eine andere Möglichkeit zur Optimierung der redoxchemischen Stabilität der Silandianilido-Liganden ist die Verwendung eines elektronenärmeren Arylsubstituenten wie Pyridyl (Abb. 61c). Ag(I)- und Au(I)-Amide mit solchen Substituenten sind bereits synthetisiert und strukturell charakterisiert worden ^[37, 38]. Die Einführung von Alkoxy- bzw. Alkylthio-Donorgruppen an einem solchen Substituenten ist allerdings synthetisch weitaus aufwändiger als im Fall der Anilinderivate. Alternativ könnten sich Anilinderivate eignen, in denen die oxidative Kondensation durch weitere Substituenten sterisch blockiert ist, z.B. Derivate des *p*-Tolylamins (Abb. 61d).

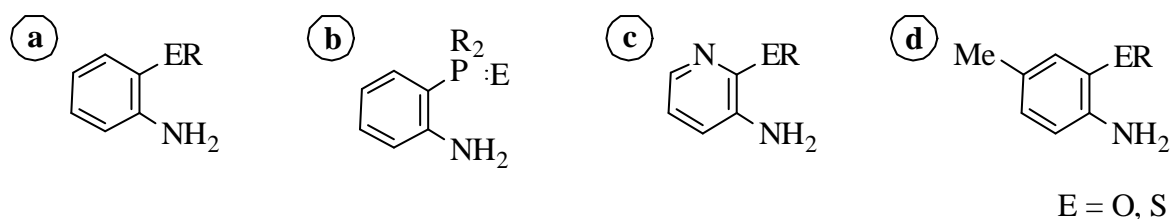


Abb. 61. *ortho*-Donorfunktionalisierte Aniline (a) und Beispiele für Derivate mit erhöhter Redoxstabilität: Akzeptorfunktionalisierung (b), Elektronenarmer Heteroaromat (c), Oxidation blockiert durch Substituenten (d).

6.2 Zu Synthese und Eigenschaften von O- und S-funktionalisierten Silandianiliden der Alkalimetalle und des Thalliums

Aufgrund der hohen NH-Acidität von silylierten Aminen verglichen mit z.B. Alkylaminen lassen sich die Silandianiline Me₂Si(NH-phen-X)₂ (**20–24**) relativ leicht zu Silandianilid-

Anionen $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ deprotonieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich für diese zweifache Deprotonierung die Basen *n*-Butyllithium, Natriumamid und Kaliumhydrid eignen. Zur Darstellung von Thallium(I)-derivaten wurde die Salzmetathesereaktion zwischen den Li-Derivaten und Thallium(I)-chlorid herangezogen. Diese war jedoch nur im Fall von $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**47**) erfolgreich.

Die Eigenschaften der Silandianilide ändern sich durch die Variation des Metalls zum Teil deutlich. Die Li-Derivate zersetzen sich in Lösung nur langsam und eignen sich deshalb i.d.R. am besten als reaktive Zwischenstufen zur Darstellung von Silandianilido-Komplexen. Die Na- und K-Derivate sind leichter löslich und reaktiver als die Li-Derivate. Da sich diese Verbindungen deshalb in Lösung auch rascher zersetzen (z.B. durch Säure/Base-Reaktionen mit dem Lösungsmittel ^[124], Kondensation), ist ihre Anwendung beschränkt.

Das Tl(I)-Derivat **47** ähnelt in seinen Löslichkeits- und Kristallisationseigenschaften den K-Derivaten, was aufgrund ähnlicher Metallionenradien allgemein häufig beobachtet wird. Die Handhabung von **47** ist gegenüber den K-Derivaten dadurch zusätzlich erschwert, dass besonders in Lösung eine bereitwillige Zersetzung unter Metallabscheidung eintritt ($E^\theta(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ V}$; $E^\theta(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92 \text{ V}$ ^[98b]).

Einfluss des Metalls auf die Reaktivität:

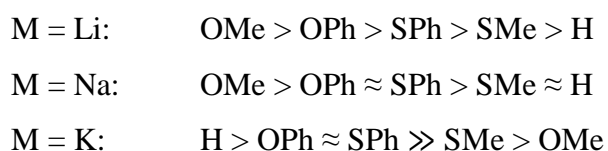
Dass in Lösung im Allgemeinen die Reaktivität mit steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls zunimmt, ist mit dem zunehmenden ionischen Charakter der M-N-Bindung zu erklären. Im Fall der festen solvatisierten Verbindungen wurde dagegen ein teilweise abweichendes Verhalten beobachtet. Zur Abschätzung der Reaktivität kann dabei die Geschwindigkeit, mit der sich die festen Produkte an der Luft schwarz färben, dienen. Dabei wurde festgestellt, dass die Li-Derivate sich in jedem Fall am langsamsten zersetzen. Die Na- und K-Derivate unterscheiden sich dagegen weniger in ihrer Reaktivität. Im Fall der unsubstituierten Verbindungen $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**32**) und $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) ist das K-Derivat sogar inerte als das Na-Derivat.

Dieser Effekt ist vermutlich mit der höheren Affinität des Kaliums zu π -Donorgruppen zu erklären. So wurde gefunden, dass in dem besonders reaktionsträgen $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) die Phenylgruppen an die K-Atome koordinieren, in dem sehr reaktiven $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**40**) dagegen nicht (vgl. Kap. 3.6, S. 79ff.). Die Ausbildung von π -koordinativen Wechselwirkungen steht dabei in Konkurrenz mit der Koordination von intramolekularen Donorgruppen und Solvensmolekülen. Das daraus resultierende individuelle Verhalten der einzelnen Kaliumsilandianilide führt dazu, dass Struktur und Reaktivität schwer vorher-

zusagen sind. Zur genaueren Quantifizierung der einzelnen Einflussfaktoren sind umfassendere Untersuchungen mit einer größeren Bandbreite an Verbindungen notwendig. Zur Darstellung möglichst inerter Modellverbindungen kann auch hier die Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten am Si-Atom zielführend sein. So könnten ferner auch Silandianilide des Rubidiums und des Cäsiums zugänglich sein. Es ist zu erwarten, dass der Einfluss π -koordinativer Wechselwirkungen auf die Eigenschaften der Silandianilide hier noch stärker ist als beim Kalium. Die Derivate der sehr schweren Alkalimetalle sind deshalb nicht nur strukturechemisch, sondern auch hinsichtlich ihrer Reaktivität interessant. Da bei den Tl(I)-Derivaten eine Zersetzung unter Metallabscheidung vorherrscht, ist deren Reaktivität schlecht direkt mit der der Alkalimetallderivate vergleichbar.

Einfluss der Donorsubstituenten auf die Reaktivität:

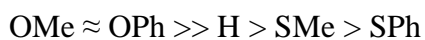
Nicht nur hinsichtlich der Koordination der Arylsubstituenten, sondern auch bzgl. des Einflusses der O- bzw. S-Donorgruppen auf die Reaktivität zeigen die Derivate der genannten Metalle ein sehr vielfältiges Verhalten. Auch hier kann als Modellreaktion die oxidative Zersetzung der festen Produkte durch Luftsauerstoff dienen. Dabei lässt sich für die einzelnen Alkalimetalle die Reaktivität der Silandianilide $M_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ in Abhängigkeit vom Substituenten X folgendermaßen einordnen:



Im Fall von Lithium und Natrium sind die methoxysubstituierten Derivate besonders inert, da hier durch eine starke Koordination der Donorgruppen an die Metallatome kompakte Strukturen mit hoch koordinierten Metallatomen ausgebildet werden (vgl. Kap. 3.2, S. 61ff., Kap. 3.4, S. 70ff.). Im Fall von Kalium führt die Einführung der Methoxygruppe dagegen zu einer Reaktivitätssteigerung, sodass der Substituent hier offenbar einen destruktiven Einfluss auf die Ausbildung stabilisierender π -koordinativer Wechselwirkungen (möglicherweise aus sterischen Gründen) hat. Bei den Silandianiliden aller drei Alkalimetalle fällt auf, dass die phenylthiosubstituierten Spezies stets weniger reaktiv sind als die methylthiosubstituierten. Da ersterer Substituent eine geringere Donorstärke aufweist, deutet dies darauf hin, dass sich der sterische Anspruch des Substituenten stärker auf die Reaktivität auswirkt als die Donorstärke des Heteroatoms. Hierfür spricht auch, dass sich bei allen drei Alkalimetallen das phenoxy- und das phenylthiosubstituierte Derivat in ihrer Reaktivität stark ähneln. Dieser Befund wäre mit Silandianiliden mit Substituenten ohne σ -Donoreigenschaften und einem

vergleichbaren sterischen Anspruch zu verifizieren, z.B. X = Et, CH₂Ph.

Die Einordnung der Reaktivität der Tl(I)-Derivate ist aufgrund der Geschwindigkeit der Zersetzung bei der Reaktion des Li-Derivats mit Thallium(I)-chlorid möglich:



Die Zersetzung der Tl(I)-Derivate unter Metallabscheidung ähnelt mechanistisch wahrscheinlich der zuvor diskutierten Anilinschwarzreaktion, d.h. Anilidogruppen werden durch das Metall zu chinoiden Strukturen oxidiert ^[68]. Dass das phenylthiosubstituierte Derivat isolierbar ist und sich das methylthiosubstituierte beim Aufarbeitungsversuch vergleichsweise langsam zersetzt, zeigt, dass die attraktiven Tl-S-Wechselwirkungen grundsätzlich stark genug sein müssen, um die redoxchemische Zersetzung zu unterdrücken. Dass sich umgekehrt die O-funktionalisierten Spezies schneller zersetzen als das nichtfunktionalisierte Derivat, geht wahrscheinlich darauf zurück, dass die leichtere Oxidierbarkeit der Anilidogruppen durch die Einführung der Donorsubstituenten hier überwiegt.

6.3 Zur Synthesestrategien von Silandianiliden der Münzmetalle und deren Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit sind zahlreiche Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-Komplexen mit Silandianilido-Liganden des Typs {Me₂Si(N-phn-X)₂}²⁻ (X = H, OMe, OPh, SMe, SPh) durchgeführt worden. Hierbei wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt.

Direktsynthese aus den Silandianilinen vs. Salzmetathese:

Die direkte Darstellung durch Deprotonierung der zugrunde liegenden Silandianiline mit Metallorganyle hat sich als wenig geeignet erwiesen. Da hier als Nebenprodukt lediglich ein leicht abtrennbarer Kohlenwasserstoff zu erwarten ist, ist diese Methode zwar grundsätzlich attraktiv. Die verwendeten Organometallverbindungen Kupfer(I)-mesityl, Silber(I)-mesityl und Ethyl(triphenylphosphan)gold(I) weisen allerdings eine zu geringe Reaktivität auf und vermögen die Silandianiline in den meisten Fällen nicht oder nur partiell zu deprotonieren. Unter den dafür erforderlichen Bedingungen (i.d.R. mehrere Tage RT oder einige Stunden Rückfluss) dominieren undefinierte Zersetzungsreaktionen. Die Erhöhung der Reaktivität des Metallprecursors durch Variation des organischen Restes ist nur sehr begrenzt möglich, da die meisten Kupfer(I)- und Silber(I)-organyle aufgrund ihrer Labilität kaum handhabbar sind. Mit

Ethyl(triphenylphosphan)gold(I) wurde bereits eine der reaktivsten Organogoldverbindungen (geringer sterischer Anspruch des Organylrestes, hohe Basizität) gewählt. Auch der vermeintlich geringere Syntheseaufwand gegenüber der klassischen Salzmetathese ausgehend von den Lithiumsilandianiliden wird durch die relativ aufwändige Synthese der Metallorganyle aufgewogen.

Im Gegensatz dazu sind die Lithiumsilandianilide leicht aus den zugrunde liegenden Silandianilinen zugänglich und reagieren in den meisten Fällen bereits bei -70 °C mit Chloriden bzw. Chlorido-Komplexen der Münzmetalle bereitwillig. Während nach dieser Strategie in vielen Fällen die angestrebten Silandianilide bzw. Silandianilido-Komplexe erhalten wurden, wurden in anderen Fällen verschiedene Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen beobachtet (Tabelle 69). Diese lassen sich in vier Typen einordnen:

- Redoxchemische Zersetzung unter Metallabscheidung (vgl. Tl(I)-Derivate, s.o.)
- Desilylierung des Silandianilids zum Anilid bzw. Imid (Si-N-Spaltung)
- Deorganylierung von Thioethergruppen zum Thiolat (S-C-Spaltung)
- Gleichgewichtseinstellung (Isolierung von Chordomünzmetallkomplexen)

Tabelle 69. Ergebnisse der Syntheseversuche von Münzmetallverbindungen mit Silandianilido-Liganden $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2]^{2-}$ in Abhängigkeit vom Substituenten X und Coliganden L (✓ ... Zielprodukt isoliert; M↓ ... Metallabscheidung; Ggw. ... Gleichgewichtsreaktion; Z ... Sonstige Zersetzung, z.B. Ligandspaltung).

M	L	X = H	X = OMe	X = OPh	X = SMe	X = SPh
Cu	-	✓	✓	M↓	Z	Z
Cu	THT				Z	Z
Cu	PPh ₃				Z	Z
Cu	PMe ₃				Z	✓
Ag	-	M↓ ^[36b]	M↓		M↓	M↓
Ag	THT				M↓	✓
Ag	PPh ₃				Ggw.	Ggw.
Ag	PMe ₃	M↓	M↓		✓	✓
Au	-	M↓	M↓		M↓	M↓
Au	THT				M↓	M↓
Au	PPh ₃				Ggw.	✓
Au	PMe ₃	✓	✓	✓	✓	✓

Redoxchemische Stabilität:

Die bereits bei den Tl(I)-Derivaten diskutierte redoxchemische Zersetzung dominiert erwartungsgemäß bei den edlen Metallen Silber und Gold und ist mit der relativ leichten Oxidierbarkeit der Anilidogruppen^[68] zu begründen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, dass sich diese Reaktion durch neutrale Coliganden unterdrücken lässt. Dieses

Prinzip beruht auf der Absenkung des Redoxpotentials des Metalls durch Komplexbildung. Während sich die schwache Lewis-Base THT hierfür i.d.R. als ungeeignet erwiesen hat, wurden die besten Ergebnisse mit dem stark Lewis-basischen Trimethylphosphan erzielt. Im Fall von Gold(I) wurden dabei Komplexe des Typs $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ mit jedem der untersuchten Silandianilido-Liganden in guten Ausbeuten erhalten. Der phenoxy- und der phenylthiosubstituierte Komplex sind dabei am stabilsten gegenüber Hydrolyse und redoxchemischer Zersetzung, die Unterschiede zwischen den einzelnen Komplexen allgemein aber gering. Dieser Befund zeigt, dass bei den Au(I)-Komplexen der sterische Anspruch der Substituenten einen größeren Einfluss auf die Reaktivität hat als die Art der eingeführten Donorgruppen.

Mit Silber(I) konnten nur mit den S-funktionalisierten Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph) entsprechende Komplexe isoliert werden. Dabei ähnelt $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) in seiner Reaktivität den o.g. Au(I)-Komplexen, während $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**66**) in Lösung deutlich labiler ist. Dass mit den O-funktionalisierten Liganden keine entsprechenden Komplexe isoliert werden konnten, deutet darauf hin, dass die S-Donorgruppe einen deutlich stärkeren positiven Einfluss auf die Redoxstabilität des Silber(I)-silandianilid hat als die O-Donorgruppe. Der Einfluss der eingeführten Donorgruppen ist im Fall der Ag(I)-Derivate also offenbar stärker als im Fall der Au(I)-Derivate. Dies lässt sich mit der Dominanz der Koordinationzahl zwei bei Gold(I) erklären, wohingegen im Fall von Silber(I) sehr viel leichter eine Erhöhung der Koordinationszahl auf drei oder vier möglich ist. Die grundsätzlich geringere redoxchemische Stabilität der Ag(I)-Komplexe gegenüber den Au(I)-Komplexen trotz des geringeren Redoxpotentials des Silbers ergibt sich aus der kinetischen Labilität ersterer in Lösung. Auch dieser Effekt ist auf den leichten Wechsel zwischen den Koordinationszahlen zwei, drei und vier bei den Ag(I)-Komplexen zurückzuführen, wohingegen lineare Au(I)-Komplexe sehr inert sind.

Bei den Versuchen zu Kupfer(I)-Derivaten der Silandianiline wurde eine Zersetzung unter Metallabscheidung nur selten beobachtet. Hier sind auch andere Zersetzungsprozesse von Bedeutung, wobei für jeden der untersuchten Silandianilido-Liganden ein individuelles Verhalten beobachtet wurde. Mit dem Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}^{2-}$ bildet Kupfer(I) ein Aggregat $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**), das wie das unsubstituierte $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ ^[36a] (**48**) vergleichsweise reaktionsträge ist. Dass die Ausbildung solcher tetramerer Aggregate thermodynamisch stark begünstigt ist, wird u.a. dadurch demonstriert, dass ein solches im Fall von **49** auch in Anwesenheit des starken Coliganden Trimethylphosphan isoliert wurde.

Während **49** in Lösung mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung haltbar ist, tritt im Fall des Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}^{2-}$ beim Aufarbeitungsversuch undefinierte Zersetzung unter teilweiser Metallabscheidung ein. Angesichts der Reaktionsträgheit des unsubstituierten Derivats **48** kann dieser Unterschied kaum von der geringeren Donorstärke der Phenoxy- gegenüber der Methoxygruppe herrühren. Vielmehr ist anzunehmen, dass der vergleichsweise hohe sterische Anspruch der Phenoxygruppe sich negativ auf die Stabilität des Kupfer(I)-silandianilids auswirkt. Dies ist vermutlich so zu verstehen, dass hierdurch die Aggregation zu einem entsprechenden Tetramer verhindert wird und kleinere Oligomere der Verbindung reaktiver sind.

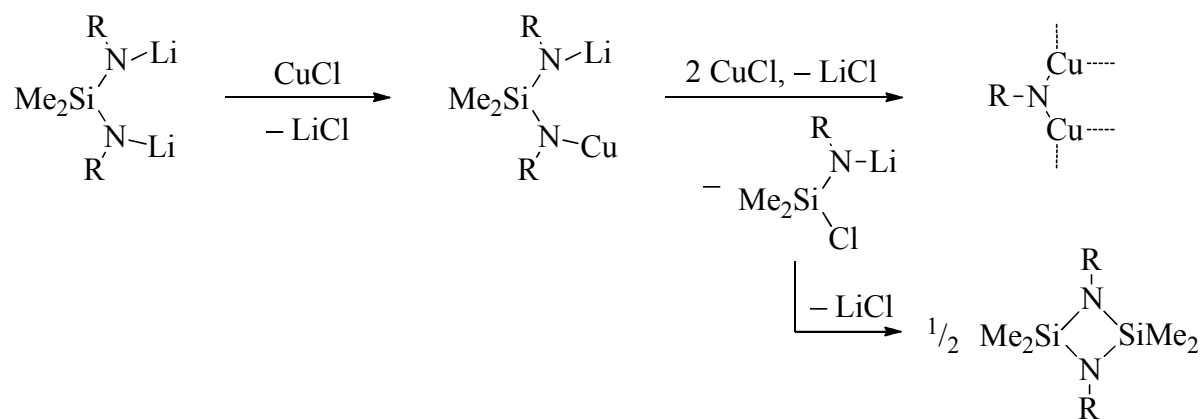
Cu(I)-vermittelte Spaltung von Silandianilido-Liganden:

Im Gegensatz zu den O-funktionalisierten Liganden dominieren im Fall der S-funktionalisierten Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}^{2-}$ (R = Me, Ph) Ligandenspaltungsreaktionen. Durch Isolierung des Imido-Komplexes $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**51**) konnte festgestellt werden, dass es sich dabei einerseits um eine Desilylierung, also eine Si-N-Bindungsspaltung handelt. Zum mechanistischen Verständnis dieser Abbaureaktion ist in erster Linie die Identifizierung weiterer Produkte notwendig, insbesondere um den Verbleib der Dimethylsilylen-Einheit festzustellen.

Eine der Möglichkeiten zur Erklärung des Abbauproduktes **51** ist eine Verunreinigung der Reaktionsmischung mit dem Lithumanilid $\text{Li}(\text{NH-phn-SMe})$ (**3**) bzw. entsprechender Spezies, welche durch Hydrolyse des Zwischenprodukts $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) entstehen können. Gegen diesen Zersetzungsweg spricht, dass derartige Hydrolyseprodukte weder in der Ausgangsverbindung **30** noch in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnten und die vergleichsweise hohe Ausbeute von **51** nicht zu einer Verunreinigung passt. Der genannte Mechanismus wäre mit Versuchen zur gezielten Darstellung von **51** ausgehend von einem Gemisch aus **3** und **30** zu verifizieren.

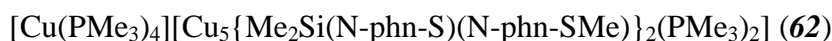
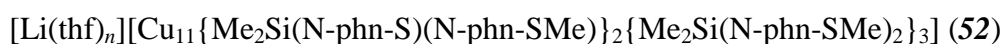
Denkbar ist andererseits auch eine Si-N-Spaltungsreaktion durch nuklephilen Angriff eines Chlorid-Ions am Si-Atom, wobei formal u.a. ein lithiiertes Aminochlorsilan entstehen kann (Schema 51, S. 191). Ein solches ist wahrscheinlich nicht stabil und zerfällt unter Eliminierung von Lithiumchlorid, wobei ein kondensiertes Silandiamin, z.B. ein Cyclodisilazan, entstehen muss. Ein solches konnte allerdings nicht eindeutig durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Zur Untermuerung des vorgeschlagenen Mechanismus könnten sich etwa analoge Versuche mit Kupfer(I)-bromid und Kupfer(I)-iodid eignen, da die jeweiligen Anionen eine geringere Nukleophilie aufweisen. Umgekehrt sollte die Reaktion bei der

Zugabe eines Fluorids bevorzugt ablaufen. Zudem wäre es sinnvoll, diese Untersuchungen auf die anderen hier diskutierten Liganden auszuwerten. Schließlich ist die Tatsache, dass ein Produkt der Desilylierung nur im Fall des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden isoliert wurde, kein Beleg dafür, dass diese Reaktion nicht auch bei den anderen Liganden eine Rolle spielt.



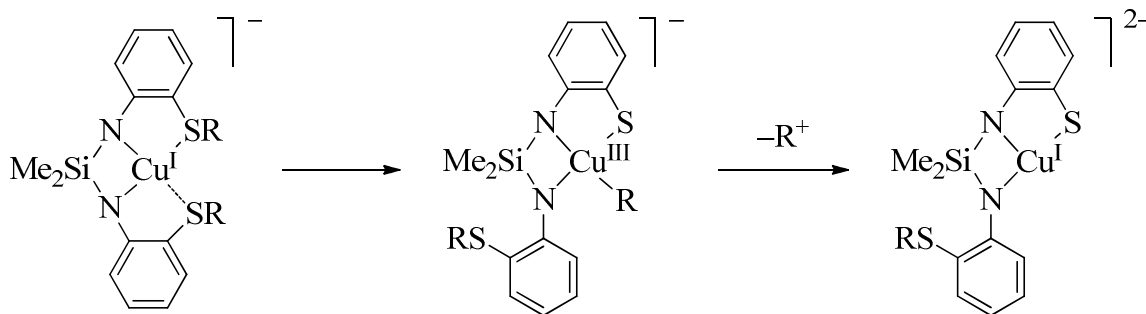
Schema 51. Möglicher Mechanismus der Desilylierung von Lithiumsilandianiliden bei der Umsetzung mit Kupfer(I)-chlorid.

Als weitere charakteristische Zersetzungsreaktion bei der Umsetzung der S-funktionalisierten Liganden mit Kupfer(I)-Verbindungen wurde die Deorganylierung einer der beiden Thioether-Funktionen zum Thiolat, d.h. eine C-S-Bindungsspaltung identifiziert. So wurde im Verlauf dieser Arbeit eine Reihe von Produkten dieser Reaktion identifiziert:



Diese Reaktion ist in der Literatur häufig beschrieben ^[z.B. 128] und verläuft vermutlich nach einem Additions-/Eliminierungsmechanismus, der dem anderer Cu(I)-vermittelter Übertragungen von Organylresten ähnelt (z.B. Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung ^[199]). Dabei kommt es in der zunächst gebildeten Silandianilidokupfer(I)-Spezies vermutlich zu einer intramolekularen oxidativen Addition einer Thioethergruppe unter Bindung eines Organokupfer(III)-Intermediats (Schema 52, S. 192).

Die bei den durchgeführten Umsetzungen häufig beobachtete vorübergehende intensiv grüne Farbe der Lösung ist vermutlich auf eine solche Kupfer(III)-Verbindung zurückzuführen. Es wurde bereits umfassend untersucht, dass die dreiwertige Oxidationsstufe des Kupfers durch ein quadratisch-planares Ligandenfeld optimal stabilisiert wird ^[z.B. 200]. Da eine solche Koordinationsgeometrie durch die hier diskutierten tetradentaten Liganden bereits vororgani-



Schema 52. Vermuteter Mechanismus der Deorganylierung von S-funktionalisierten Kupfer(I)-silandianiliden

siert ist, könnte die oxidative Addition im Fall dieser Liganden besonders begünstigt sein. Tatsächlich wurde bei analogen Versuchen mit dem verwandten Liganden $\text{Me}_3\text{Si}(\text{N-phn-SPh})^-$ in unserer Arbeitsgruppe keine entsprechende Grünfärbung der Lösung beobachtet (HEISER 2015^[54]). Ein weiteres Indiz für das Stattfinden einer oxidativen Addition ist die Beobachtung, dass die Zersetzung im Fall des Liganden $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ durch koordinative Absättigung des Cu-Atoms mit Trimethylphosphan vollständig unterdrückt wird. Bei Anwesenheit des schwachen Coliganden THT findet die Zersetzungsreaktion dagegen unverändert, im Fall von Triphenylphosphan lediglich zeitverzögert statt.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus zu beweisen, wären analoge Versuche mit sehr elektronenarmen Silandianilido-Liganden interessant (z.B. mit perfluorierten Arylsubstituenten). Diese könnten zu isolierbaren Kupfer(III)-Verbindungen führen.

Die mutmaßliche sich anschließende reduktive Eliminierung des Organylrestes kann i.d.R. anhand der Färbung der Reaktionslösung nach Tiefrot beobachtet werden. In welcher Form der formal positiv geladene Organylrest abgespalten wird, ist auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse schwer zu deuten. Hierfür existieren verschiedenste Möglichkeiten wie die Wanderung zu einem N-Atom oder die Beteiligung des Lösungsmittels THF, sodass zum Verständnis weitere systematische Untersuchungen erforderlich sind (z.B. ^{13}C -Markierungsexperimente).

Aktuelle Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe beschäftigen sich mit der gezielten Darstellung von Komplexen mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SR})\}^{3-}$ -Liganden. Als Ausgangsverbindungen von Interesse sind dabei Silandianiline mit besonders leicht abzuspaltenden Substituenten am S-Atom, z.B. *tert.*-Butyl oder Trimethylsilyl (ALBRECHT 2015^[201]). Zur gezielten Abspaltung einer der beiden Organylreste erscheinen unsymmetrisch substituierte Silandianiline wie $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})(\text{NH-phn-S}^t\text{Bu})$ als besonders geeignet.

Gleichgewichte mit Chlorido-Komplexen:

Die bisher diskutierten Versuche im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass durch Zugabe von Phosphanen als Coliganden Zersetzungsreaktionen effektiv unterdrückt werden können. Dies betrifft im Fall von Ag(I) und Au(I) vor allem die redoxchemische Zersetzung unter Metallabscheidung. Bei der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (**3I**) mit Kupfer(I)-chlorid konnte mithilfe von Trimethylphosphan zudem die Zersetzung des Liganden unter C-S-Spaltung unterbunden werden. In einigen Fällen wurde jedoch anstelle des angestrebten Silandianilido-Komplexes ein Chloridokomplex $[\text{MCl}(\text{PR}_3)_n]$ isoliert. Dies gilt insbesondere für die Versuche zur Synthese von Silber(I)- und Gold(I)-Komplexen mit Triphenylphosphan als Coligand. Derartige Ergebnisse wurden bei ähnlichen Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe, auch im Fall von Kupfer(I)-Verbindungen, häufig erzielt ^[36b, 40a, 53, 202].

Dieses Verhalten ist vermutlich mit der vergleichsweise hohen thermodynamischen Stabilität und geringen Löslichkeit der Chlorido-Komplexe zu erklären, sodass diese mit den angestrebten Silandianilido-Komplexen in einem Ligandenaustauschgleichgewicht stehen und in einigen Fällen bevorzugt auskristallisieren. Diesem Problem könnte mit der Verwendung anderer Metallprecursorverbindungen anstelle der Chloride begegnet werden. Bromide oder Iodide erscheinen dabei aus thermodynamischer Sicht als wenig vorteilhaft, weil die Neigung zur Li-X-Bindungsknüpfung hier schwächer ist als im Fall von Chlorid (vgl. Gitterenergien der Lithiumhalogenide ^[203]). Zur Synthese des literaturbekannten Silber(I)-silylamids $[\text{Ag}_6(\text{Me}_3\text{SiN-5-Mepy})_6]$ ist Silber(I)-nitrat aus Ausgangsverbindung verwendet worden ^[38]. In unserer Arbeitsgruppe sind bereits erfolgreich Silananilidokupfer(I)-Komplexe ausgehend von Kupfer(I)-benzoat dargestellt worden (MORGENSTERN 2014 ^[202]). In beiden Fällen ist als wesentliche Triebkraft der Reaktion die Knüpfung der thermodynamisch sehr stabilen Li-O-Bindung zu nennen. Eigene orientierende Versuche mit von Kupfer(I)-sulfat abgeleiteten Komplexen haben dagegen gezeigt, dass in diesem Fall eine nukleophile Substitution der Amidosubstituenten am Si-Atom unter Bildung von Silylsulfaten vorherrscht.

Alternativ können die Lithiumsilandianilide durch andere reaktive Zwischenprodukte ersetzt werden. Im Fall der Na-Derivate ist z.B. zu erwarten, dass durch deren höhere Reaktivität und die geringere Löslichkeit des gebildeten Natriumchlorids das Reaktionsgleichgewicht in die gewünschte Richtung verschoben wird ^[16a]. Die Einsatzmöglichkeiten der schwereren Alkali-metallderivate sind aufgrund ihrer geringeren Haltbarkeit in Lösung allerdings begrenzt (vgl. Kap. 6.2, S. 184).

6.4 Zu Strukturtypen von Silandianilido-Komplexen einwertiger Metalle und dem Einfluss der *ortho*-Funktionalisierung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die strukturelle Charakterisierung von Verbindungen einwertiger Metalle mit Silandianilido-Liganden des Typs $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}$). Gegenstand der Untersuchungen waren dabei Verbindungen der Alkalimetalle, der einwertigen Münzmetalle und von Thallium(I). Dabei handelt es sich einerseits um homoleptischen Silandianilide $\text{M}^I_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ als andererseits auch um Silandianilido-Komplexen mit zusätzlichen Liganden, $[\text{M}^I_{2n}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_n(\text{L})_m]$.

Struktureller Einfluss von Substituenten und Coliganden:

Die genannten Verbindungen weisen unterschiedliche Aggregationsgrade auf, welche in Tabelle 70 zusammengefasst sind. Das größte bislang gefundenes Aggregat ist ein Tetramer, welches in dem Cu(I)-Derivat $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ ^[36b] (**48**) vorliegt. Die Aggregation beruht auf μ -verbrückender Koordination der N-Atome, da diese im Regelfall die Koordinationszahl vier anstreben. Bei stark ionischen Verbindungen kann auch eine μ_3 -Verbrückung durch trigonal-bipyramidale Koordination des N-Atoms erfolgen, so auch in dem K-Derivat $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**, s.u.).

Tabelle 70. Strukturell charakterisierte Verbindungen einwertiger Metalle mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden ($\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{OPh}, \text{SMe}, \text{SPh}$) nach Aggregationsgrad n ($\text{L}^1 = \text{Et}_2\text{O}, \text{thf}, \text{dme}$; $\text{L}^2 = \text{Phosphan}$).

n	$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$	$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$
1	$[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme})_2(\text{NH}_3)]$ (36) $[\{\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{diox}_{3,5})_\infty\}]$ (40)	$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2(\text{PMe}_3)_n]$ (63, 64) $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\text{L}^2_2]$ (67–69) $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\text{L}^2_2]$ (70–76)
2	$[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}^1_n]$ (28–31) $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2\text{L}^1_n]$ (33)	$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2(\text{tht})_2]$ (65) $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (65)
> 2	$[\{\text{K}_6\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3(\text{diox}_{5,5})_\infty]$ (37)	$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2]$ (48–50) $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2]$ (54)

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Einflussfaktoren von Bedeutung, die der genannten Aggregation entgegenwirken. Zum einen ist der sterische Anspruch von Silandianilido-Liganden zu berücksichtigen. Dabei gilt allgemein, dass die Aggregation durch Verwendung sperriger Substituenten an Si- und N-Atomen gehemmt wird. Demgemäß sollte der maximal erreichbare Aggregationsgrad bei den Silandianiliden mit den sterisch vergleichsweise

anspruchsvollen Phenoxy- und Phenylthiosubstituenten kleiner sein als bei den methoxy- und methylthiosubstituierten Derivaten. Diese These wird dadurch untermauert, dass tetramere Silandianilide des Kupfers und des Silbers nur mit den sterisch wenig anspruchsvollen Methoxy- und Methylthiosubstituenten isoliert werden konnten. Die Erniedrigung des Aggregationsgrades durch die formale Substitution Methyl \rightarrow Phenyl wurde auch im Fall der Ag(I)-Komplexe $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**66**) und $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) festgestellt.

Da die Koordination der N-Atome außerdem mit der Koordination anderer Liganden bzw. intramolekularer Donorfunktionen in Konkurrenz steht, wird eine Aggregation durch Abwesenheit letzterer begünstigt. Auch dieses Prinzip wird am Beispiel des Ag(I)-Komplexes **66** deutlich, wobei der Aggregationsgrad gegenüber des homoleptischen Derivats $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (**54**) durch die Koordination von Trimethylphosphan von vier auf zwei erniedrigt ist. Die Koordinationszahl der N-Atome von vier ändert sich dabei allerdings nicht, sodass dieser Effekt hier wohl in erster Linie auf den sterischen Anspruch der zusätzlichen Liganden zurückgeht. Werden die Metallatome dagegen durch andere Liganden koordinativ abgesättigt, wird häufig nur monomere Verbindungen mit trigonal-planar koordinierten N-Atomen gebildet. Dieser Fall ist charakteristisch für die Silandianilidogold(I)-Komplexe $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{L})_2]$ (**70–76**; L = Phosphan) mit linearer N-Au-P-Koordination. Angesichts der beschriebenen Konkurrenzsituation zwischen N-Koordination und der Koordination anderer Liganden ist leicht zu verstehen, dass die Aggregation durch Variation der Donorstärke des Coliganden steuerbar ist. Dies wird im Fall der Ag(I)-Komplexe $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**) und $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**) deutlich. Während der schwache Ligand THT die Ag-N-Bindungen nicht aufzubrechen vermag, kommt es mit dem starken Liganden Trimethylphosphan zu einer Erniedrigung der Koordinationszahl der N-Atome von vier auf drei.

Im Fall der Derivate der oxophilen Alkalimetalle zählen zu den konkurrierenden Liganden insbesondere auch Donorlösungsmittel wie Diethylether und THF. Für das Aggregationsverhalten der Silandianilide ist nicht nur die Koordinationszahl des N-Atoms, sondern auch die der Metallatome von Bedeutung. Dabei ist festzustellen, dass der Einfluss von zusätzlichen Coliganden auf die Aggregation steigt, je kleiner die favorisierte Koordinationszahl des Metalls ist. Bei den Münzmetallen steigt dieser Einfluss deshalb in der Reihe $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$, da die Dominanz der Koordinationszahl zwei in dieser Richtung zunimmt. Angesichts dieser Erkenntnis ist es plausibel, dass mit Gold(I) in Anwesenheit eines Phosphan-Coliganden ausschließlich monomere Komplexe erhalten wurden. Bei den Alkali-

metallen nimmt der Einfluss von Coliganden dagegen mit steigender Ordnungszahl des Metalls ab und ist grundsätzlich kleiner als bei den Münzmetallen ($KZ(\text{Li}) = 3, 4, 5$; $KZ(\text{Na}) = 4, 5, 6$; $KZ(\text{K}) = 5, 6, 7$). Ferner ist hier zu berücksichtigen, dass die Bildung größerer Oligomere durch elektrostatische Abstoßung der Metallatome infolge der vergleichsweise polaren N-M-Bindungen weniger begünstigt ist als im Fall der Münzmetalle. Eine Aggregation durch μ -verbrückende Koordination von bidentaten Coliganden (v.a. bei $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) und $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**40**) mit 1,4-Dioxan) sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden.

Koordinationsmodi der SiN_2 -Einheit in monomeren Silandianiliden:

Der primär strukturbestimmende Faktor in den Silandianiliden ist die bidentate SiN_2 -Einheit. Zuvor wurde bereits erörtert, dass die beiden N-Atome in fast allen der hier untersuchten Verbindungen entweder terminal ($KZ(\text{N}) = 3$) oder μ -verbrückend ($KZ(\text{N}) = 4$) koordinieren. Im Regelfall besitzen dabei beide N-Atome des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden dieselbe Koordinationszahl.

Die trigonal-planare Koordination der N-Atome führt in den hier untersuchten Verbindungen stets zu einer neutralen monomeren Struktur (Abb. 62a). Dieser Fall wird nur dann realisiert, wenn die Metallatome durch eine intramolekulare Donorfunktion (vgl. S. 198ff.) und zusätzliche Coliganden koordinativ abgesättigt werden. Diese Situation liegt in Münzmetallkomplexen des Typs $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{L})_n]$ (**63**, **64**, **67–76**; $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{L} = \text{Phosphan}$) vor. Auch bei Komplexen anderer Metalle mit ähnlichen Diamido-Liganden (z.B. $[(\text{AlMe}_2)_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$ ^[40a], $\text{M}^{\text{II}}_2\{\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N-phn-NCH}_2\text{tBu})_2\}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ^[179]) wurde dieser Strukturtyp bereits beobachtet.

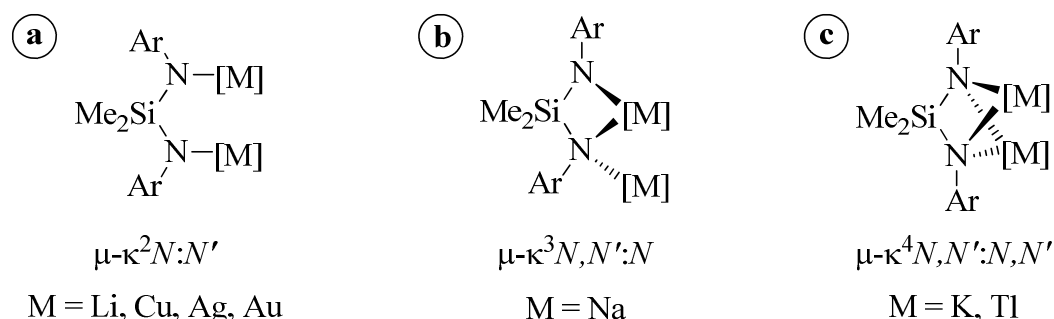


Abb. 62. Koordinationsmodi von Silandianilido-Liganden in monomeren Komplexen einwertiger Metalle ([M] = Metallfragment mit weiteren koordinativen Bindungen).

In dem Dioxan-Solvat des K-Derivats $K_2\{Me_2Si(N\text{-phn-SMe})_2\}$ (**40**) und in dem TI-Derivat $Tl_2\{Me_2Si(N\text{-phn-SPh})_2\}$ (**47**) liegen ebenfalls monomere Bausteine vor, die sich in ihrer Konnektivität jedoch von den zuvor genannten unterscheiden. Dabei koordinieren die beiden N-Atome chelatisierend an beide Metallatome, wodurch ein bicyclisches SiN_2M_2 -Gerüst aufgebaut wird (Abb. 62c, S. 196). Das Strukturmotiv einer isolierten bicyclischen SiN_2M_2 -Einheit wie in **40** und **47** wurde bisher nur vereinzelt beobachtet, z.B. in $[Li_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}(thf)_3]$ ^[20] und in $[(AlCl_2)_2\{(CH_2)_4Si(N^tBu)_2\}]$ (SANG et al. 2002 ^[204]).

In dem monomeren Na-Derivat $[Na_2\{Me_2Si(N\text{-phn-SPh})_2\}(dme)_2(NH_3)]$ (**36** · 2 dme · NH_3) liegt mit dem unsymmetrischen Koordinationsmodus $\mu\text{-}\kappa^3N,N':N$ ein Zwischenfall zwischen den beiden zuvor beschriebenen vor (Abb. 62b, S. 196). Dieser Fall ist vor allem charakteristisch für Sn(II)- und Pb(II)-Derivate (vgl. z.B. $[Sn_4\{Me_2Si(N^tBu)_2\}(N^tBu)_3]$ ^[122]).

Die diskutierten Ergebnisse sind so zu deuten, dass die chelatisierende Koordination des Silandianilido-Liganden unter Ausbildung von SiN_2M -Ringen mit zunehmendem Radius des Metallatoms günstiger wird. Angesichts der zunehmenden M-N-Abstände und damit abnehmenden Ringspannung in dieser Richtung ist dieser Trend plausibel. Somit ist davon auszugehen, dass die Struktur der Silandianilide der noch schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium noch stärker von diesem Strukturprinzip dominiert wird.

Strukturtypen oligomerer Silandianilide:

Koordinieren die beiden N-Atome nicht μ -verbrückend an zwei, sondern an mehrere Metallatome, kommt es zur Ausbildung oligomerer Aggregate. Dabei wurden im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen im Wesentlichen Dimere oder Tetramere gefunden, wobei zwischen zwei verschiedenen Koordinationsmodi der SiN_2 -Einheiten zu unterscheiden ist. Am häufigsten wurde der Modus $\mu_4\text{-}\kappa^4N:N:N':N'$ beobachtet (Abb. 63b, S. 198). Dieser liegt in den dimeren Li- und Na-Derivaten $[M_4\{Me_2Si(N\text{-phn-X})_2\}_2L_n]$ des Heteroadamantan-Strukturtyps (**28**, **29**, **31**, **33**; M = Li, Na; L = Et_2O , thf, dme) vor, womit die Bindungssituation der Liganden der in den ionischen Dimeren $[Li(thf)_4][Li_3\{Ph_2Si(NMes)_2\}_2]$ ^[13a] und $[Na(dme)_3][Na_3\{Me_2Si(NPh)_2\}_2(dme)_3]$ (**32** · 3 dme) ^[16a] ähnelt. In den tetrameren Cu(I)- und Ag(I)-Derivaten $[M_8\{Me_2Si(N\text{-phn-X})_2\}_4]$ (**48–50**; M = Cu; **54**; M = Ag) liegt ebenfalls eine $\mu_4\text{-}\kappa^4N:N:N':N'$ -Koordination der SiN_2 -Einheiten vor.

Für Silandianilide vom Doppeldecker-Strukturtyp ist dagegen eine $\mu_3\text{-}\kappa^4N,N':N:N'$ -Koordination der SiN_2 -Einheiten charakteristisch, wobei zwei terminal koordinierte Metallatome formal durch ein chelatisierend koordiniertes Metallatom ersetzt sind (Abb. 63a, S. 198).

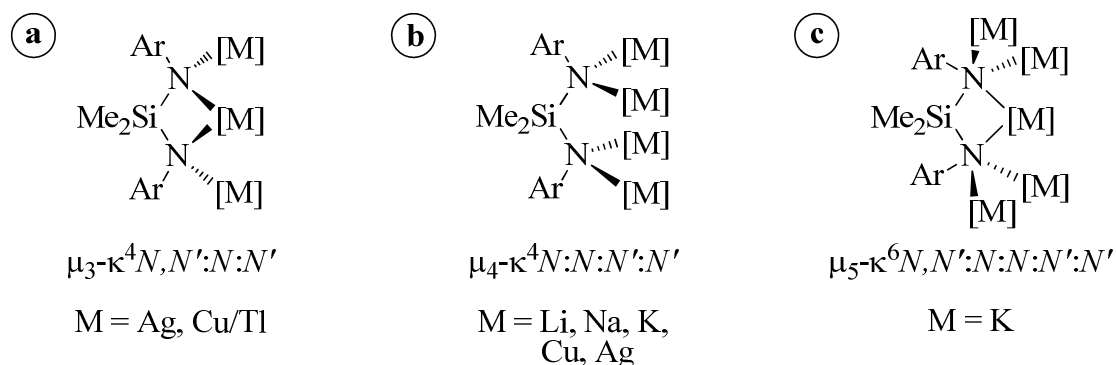


Abb. 63. Koordinationsmodi von Silandianilido-Liganden in oligomeren Komplexen einwertiger Metalle ([M] = Metallfragment mit weiteren koordinativen Bindungen).

Hierzu zählt neben den dimeren Münzmetallerivaten $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}_2\text{L}_2]$ (**65**, **66**; $\text{R} = \text{Me, Ph}$; $\text{L} = \text{tht, PMe}_3$) und $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (**77**) das Li-Derivat $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (**30** · Et_2O).

In dem aus niedersymmetrischen trimeren Bausteinen aufgebauten K-Derivat $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}$ (**37**) · 2 diox liegt eine Kombination der beiden zuletzt genannten Typen vor. Während der Koordinationsmodus von zwei der drei Silandianilido-Liganden mit $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{N:N:N':N'}$ dem in den Li- und Na-Derivaten vom Heteroadamantan-Typ entspricht, ist am dritten Liganden ein fünftes K-Atom chelatisierend wie in **65**, **66** und **77** gebunden ($\mu_5\text{-}\kappa^6\text{N,N':N:N:N':N'}$ -Koordination, Abb. 63c).

Die adamantanartige $\text{M}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfigstruktur der dimeren Li- und Na-Derivate $[\text{M}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_n]$ ($\text{M} = \text{Li, Na}$; Solvate von **28**, **29**, **31** und **33**; Abb. 64a, S. 199) zeichnet sich durch N-M-N-Winkel von $110 - 135^\circ$ aus. Dies begünstigt diesen Strukturtyp wahrscheinlich aufgrund der vergleichsweise hohen Koordinationszahlen der Metallatome ($\text{KZ}(\text{Li}) \leq 5$; $\text{KZ}(\text{Na}) \leq 6$) wesentlich gegenüber einer Doppeldecker-Struktur. In letzterer sind zwei der vier N-M-N-Winkel durch chelatisierende Koordination der SiN_2 -Einheit spitz, die anderen beiden auf bis zu 180° aufgeweitet (Abb. 64c, S: 199). Dies stellt für die Alkalimetalle eine eher ungünstige Anordnung, für die Münzmetalle dagegen eine sehr günstige Anordnung dar. Hierdurch kommen sich außerdem die beiden linear koordinierten Metallatome sehr nahe, was aus elektrostatischer Sicht ebenfalls bei den Münzmetallen weitaus günstiger ist als bei den Alkalimetallen.

Für die Ausbildung einer ähnlichen Doppeldecker-Struktur in dem Li-Derivat **30** · Et_2O ist eine andere Argumentation heranzuziehen. Hier sind die Koordinationswinkel der beiden „inneren“ Metallatome nicht auf 180° , sondern nur auf etwa 150° vergrößert, wodurch der $\text{M}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfig formal durch Zusammenschieben der beiden MN_2Si -Grenzflächen gestaucht

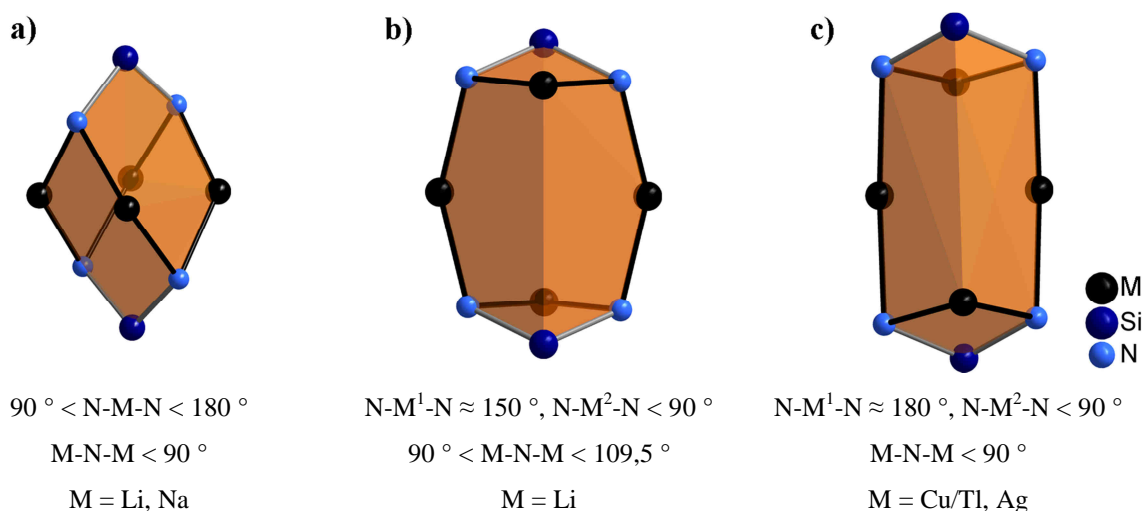


Abb. 64. Abhängigkeit der N-M-N- und M-N-M-Winkel vom Strukturtyp in dimeren Silindianiliden des Typs $[\text{M}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2\text{L}_n]$: Heteroadamantan-Struktur (a), gestauchte Doppeldecker-Struktur (b), gestreckte Doppeldecker-Struktur (c; M-N-Bindungen hervorgehoben).

ist (Abb. 64b). Hierdurch kommt es nun zu einer Vergrößerung der Koordinationswinkel an den N-Atomen, sodass die Bindungssituation letzterer einer idealen sp^3 -Hybridisierung näher kommt. Durch die beschriebene Stauchung des $\text{M}_4\text{N}_4\text{Si}_2$ -Käfigs wird außerdem auch der Abstand der beiden inneren Metallatome größer, womit der stärkeren elektrostatischen Abstoßung im Vergleich zu den Münzmetallen Rechnung getragen wird. Die literaturbekannten Gruppe14-chalkogenide $[(\text{RME})_4]$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{E} = \text{S, Se}$ ^[116, 117]) vom Doppeldecker-Strukturtyp sind zu den hier diskutierten invers aufgebaut, denn dort befinden sich an den Positionen der N-Atome Metallatome, an den Positionen der Si- und der Metallatome dagegen Chalkogenatome. All diese Verbindungen besitzen eine gestauchte Struktur wie das hier beschriebene Li-Derivat **30** · Et₂O, was sich aus der bevorzugten gewinkelten Koordination der Chalkogenatome ergibt. Die gestreckte Doppeldecker-Struktur der Münzmetallkomplexe **65**, **66** und **77** ist dagegen neuartig.

In letzteren Verbindungen verläuft die günstige lineare N,N-Koordination von zwei Münzmetallatomen auf Kosten der übrigen beiden Metallatome, welchen eine deutlich weniger bevorzugte spitzwinklige N,N-Koordination zukommt. Die Bindung dieser beiden Metallatome hat einen ausgeprägten ionischen Charakter, wie insbesondere der bevorzugte Einbau von Thallium(I) an diesen Koordinationsplätzen in der Verbindung **77** (s.u.) gezeigt hat. Im Fall der Ag(I)-Derivate **65** und **66** wird diese Struktur durch Hinzuziehen eines THT- bzw. PMe_3 -Coliganden stabilisiert, wodurch die exponierten Ag-Atome eine trigonal-planare Koordination erreichen. Analog aufgebaute Dimere mit Cu(I)- oder Au(I)-Atomen an den exponierten Koordinationsplätzen wurden nicht gefunden. Dies deckt sich mit der zuvor

festgestellten Abhängigkeit der Stabilität des SiN_2M -Rings vom Metallatomradius. So ist das Ag-Atom deutlich größer als das Cu-Atom ^[98c], weshalb die chelatisierende Koordination der SiN_2 -Einheit im Fall des Kupfers weniger bevorzugt wird. Im Fall von Gold(I) wäre selbige zwar hinsichtlich des Metallionradius denkbar, aber nicht mit der großen Neigung des Metalls zur Ausbildung einer linearen Koordination vereinbar.

Angesichts dieser Erkenntnisse wird die bevorzugte Bildung des heterobimetallischen Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (77) verständlich. So liegen die Cu-Atome an den inneren Koordinationsplätzen mit einer günstigen linearen N,N-Koordination, während sich die Tl-Atome in einer für dieses Metall günstigen SiN_2 -Koordinationstasche befinden. Damit ist naheliegend, dass auch weitere, strukturell analog aufgebaute heterobimetallische Komplexe des Typs $[\text{M}^1_2\text{M}^2_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_2]$ existieren könnten. M^1 ist hierbei das einwertige Münzmetall mit Neigung zur linearen Koordination, M^2 ein großes weiches Metallatom wie Kalium, Thallium(I), Rubidium oder Cäsium.

Das Prinzip der linearen Koordination durch zwei N-Atome bestimmt auch die Struktur der tetrameren Cu(I)- und Ag(I)-Silandianilide $[\text{M}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ (48–50, 54; $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$). Diese für die einwertigen Münzmetalle charakteristische Aggregatbildung mit relativ kleinen Metall-Metall-Abständen ist mit der geringen M-N-Bindungspolarität und einer damit geringen elektrostatischen Abstoßung zwischen den Metallatomen zu erklären. Der zentrale M_8N_8 -Clusterkern setzt sich formal aus zwei planaren M_4N_4 -Achtringen zusammen, die durch die vier Dimethylsilylenbrücken verknüpft sind. Von Verbindungen der einwertigen Münzmetalle mit einfachen Amido-Liganden werden analoge monocyclische Strukturen ausgebildet, z.B. im Fall der Hexamethyldisilazide $[\text{M}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ^[134]), Ag ^[205], Au ^[206]). Dieser Umstand legt nahe, dass auch gold(I)-analoge Verbindungen der tetrameren Silandianilide $[\text{M}^1_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ existieren.

In den quadratisch-planaren M_4 -Einheiten sind die M-N-M-Winkel infolge der linearen Koordination der Metallatome zu 90° gegeben (Abb. 65b, S. 201). Dieser Wert ist deutlich kleiner als der Winkel an einem ideal sp^3 -hybridisierten N-Atom von ca. $109,5^\circ$. Die Innenwinkelsumme eines regelmäßigen planaren M_nN_n -Ring mit linear koordinierten Metallatomen und tetraedrisch koordinierten N-Atomen ist gegeben durch

$$\sum \omega = n \cdot 109,5^\circ.$$

Zusammen mit der notwendigen Bedingung für die Winkelsumme in einem planaren Polygon

$$\sum \omega = (n - 2) \cdot 180^\circ$$

ergibt sich der theoretisch optimale Aggregationsgrad zu

$$n = \frac{360^\circ}{180^\circ - 109,5^\circ} \approx 5.$$

Dass in der Realität anstatt Pentameren nur Tetramere gefunden werden, lässt sich nicht mit einer Abwinkelung der N-Atome aus der Ebene oder einer anderweitigen Verzerrung des planaren M_4N_4 -Rings erklären. So sind diese Effekte in den genannten Verbindungen zu gering, um sich nennenswert auf die M-N-M-Winkel auszuwirken. Vielmehr ist als Ursache der sterische Anspruch der Substituenten am N-Atom anzuführen, welche sich im Fall eines Pentamers sehr nahe kommen würden (Abb. 65c). Für diese These spricht, dass mit sterisch sehr anspruchsvollen Amido-Liganden lediglich Trimere erhalten worden sind, z.B. $[M_3(\text{pyr})_3]$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$, pyr = 2,5-bis(2-pyridyl)pyrrolid; XIAO-YI et al. 2014 ^[207]; Abb. 65a). Das in unserer Arbeitsgruppe gefundene sechskernige Kupfer(I)-silandiamid $[\text{Cu}_6\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NMe}_2)_2\}_3]$ ^[40a], welches aus zwei analog aufgebauten Cu_3N_3 -Ringen besteht, ist möglicherweise aus demselben Grund gegenüber einem achtkernigen Aggregat bevorzugt. Dass die Metallatome in den trimeren Amidinen stark gewinkelt koordiniert sind, lässt verstehen, dass bisher keine analogen Au(I)-Verbindungen bekannt sind. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse könnten gezielt weitere trimere Kupfer(I)- und evtl. auch Silber(I)-silandiamide synthetisiert werden, wenn entsprechende, an den N-Atomen sperrig substituierte Liganden verwendet werden. Dies könnte sich allerdings auch anderweitig auf die Struktur der Aggregate auswirken. Beispielsweise hat der Cu_8 -Clusterkern in $[\text{Cu}_8\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ die Form zweier flächenverknüpfter trigonalen Prismen ^[36a], was eine Folge des höheren sterischen Anspruchs der Substituenten am Si-Atom verglichen mit $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**) sein könnte.

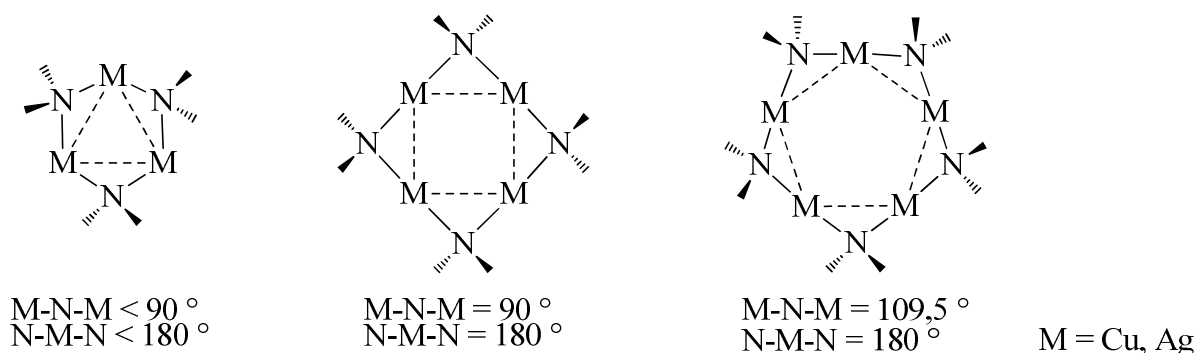


Abb. 65. Trimere (a) und tetramere (b) Münzmetallamide, hypothetisches Pentamer (c).

Struktureller Einfluss der neutralen Donorgruppen:

Während die N-Atome der Silandianilido-Liganden und eventuelle Coliganden vergleichsweise fest an die Metallatome gebunden sind, wurde für die in *ortho*-Position der N-gebundenen Phenylgruppen eingeführten Donorgruppen ein unterschiedliches Verhalten beobachtet. Je nach der Stärke der koordinativen Wechselwirkung mit den Metallatomen wirkt sich die Einführung der Donorgruppen auch unterschiedlich stark auf die Molekülstruktur aus. Die Einschätzung der Bindungsstärke dieser Donorgruppe erfolgt dabei ausschließlich auf Grundlage der geometrischen Parameter in den untersuchten Molekülstrukturen, v.a. auf den M-E-Abständen ($E = O, S$) und den Koordinationswinkeln an den Metallatomen. Die gefundenen Intervalle der intramolekularen M-E-Abstände sind in Abb. 66 dargestellt. Als Vergleichswerte dienen zum einen die Atomabstände in den binären Chalkogeniden M_2E [208–214] und zum anderen die Summe aus Metallatomradius und Van-der-Waals-Radius des Chalkogenatoms [98c].

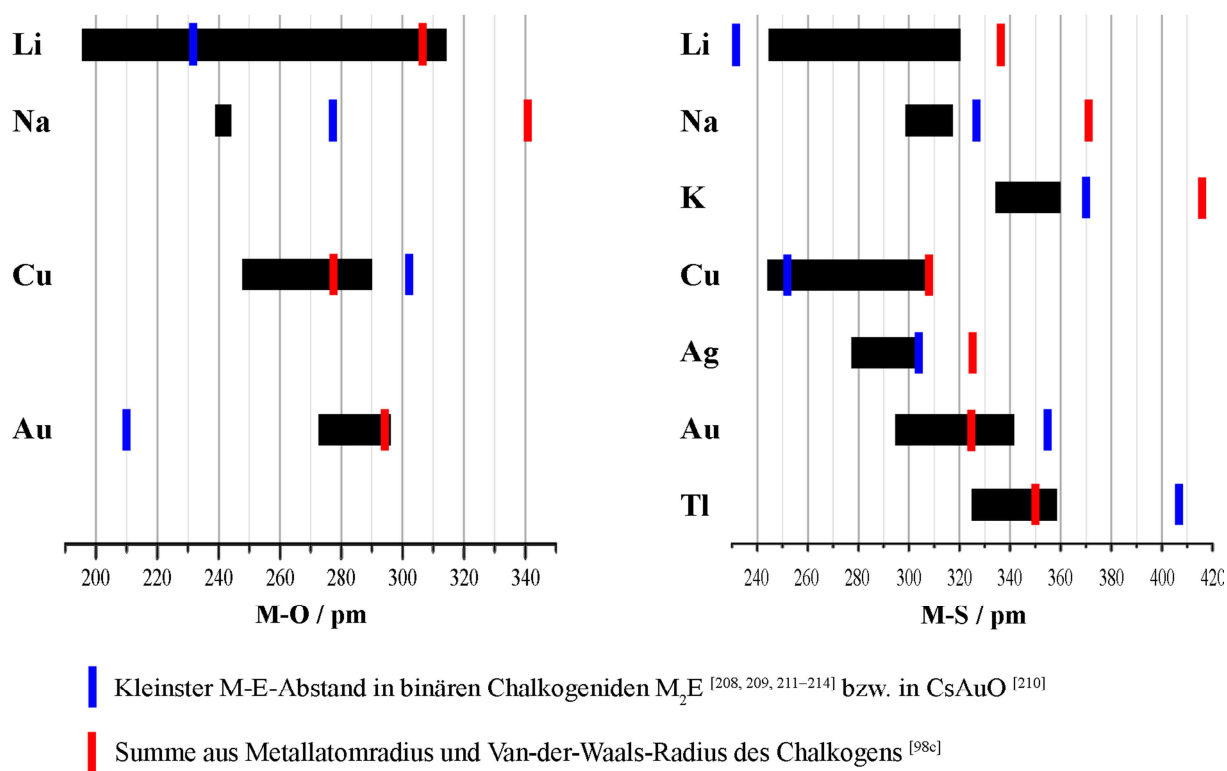


Abb. 66. Übersicht über die gefundenen M-E-Abstände in Verbindungen mit $\{Me_2Si(N-phn-ER)_2\}^{2-}$ -Liganden verglichen mit Referenzwerten ($M = Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Tl; E = O, S$).

Für die O-Donorgruppen wurde erwartungsgemäß eine besonders hohe Affinität zu den oxophilen Alkalimetallen Lithium und Natrium gefunden. So liegen in $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}_2(thf)_2]$ (**28** · thf), $[Li_4\{Me_2Si(N-phn-OPh)_2\}_2(Et_2O)_2]$ (**29** · Et_2O) und $[Na_4\{Me_2Si(N-$

phn-OMe)₂}₂L_n] (**33**; L = thf, dme) die kleinsten gefundenen intramolekularen M-O-Abstände deutlich unter denen in den binären Oxiden, wobei in letzteren allerdings die O-Atome deutlich höher koordiniert sind (KZ(M) = 6, KZ(O) = 6). In den Li-Derivaten **28** · thf und **29** · Et₂O liegen neben den starken Li-O-Bindungen auch noch sehr lange sekundäre Li-O-Kontakte vor, die die axialen Bindungen der trigonal-bipyramidal koordinierten Li-Atome betreffen (Grenzfall zwischen trigonal-bipyramidal und trigonal-planarer Koordination). In dem Na-Derivat **33** sind dagegen alle intramolekularen Na-O-Kontakte stark, was sich auch der Favorisierung der höheren Koordinationszahlen fünf und sechs des Natriums ergibt. Sowohl in den Li-Derivaten als auch in dem Na-Derivat haben die O-Donorgruppen einen wesentlichen strukturbestimmenden Einfluss. So ist der Heteroadamantan-Strukturtyp charakteristisch für die hier diskutierten Verbindungen und wurde bei entsprechenden Derivaten ohne zusätzliche Donorgruppen in keinem Fall gefunden. Solche Verbindungen bilden stattdessen z.B. anionische dreikernige Käfigstrukturen ([Li(thf)₄][Li₃{Ph₂Si(NMes)₂}₂]^[13a], [Na(dme)₃][Na₃{Me₂Si(NPh)₂}₂(dme)₃]^[16a]) oder eine neutrale offene Leiterstruktur (z.B. [Li₄{Me₂Si(NMes)₂}₂(Et₂O)₂]^[13a]). Der Vergleich der Li-Derivate **28** · thf und **29** · Et₂O mit dem strukturverwandten [Li₄{Me₂Si(N-8-chinoly)₂}₂(Et₂O)₂]^[113] zeigt außerdem, dass für die Ausbildung dieses Strukturtyps nur die primären, starken Li-O-Bindungen essentiell sind (nur terminale Koordination der aromatische 8-Chinolygruppe möglich). Ob die O-funktionalisierten K-Derivate K₂{Me₂Si(N-phn-OR)₂} (**38**: R = Me; **39**: R = Ph) denselben Strukturtyp favorisieren ist fraglich, da die Struktur hier möglicherweise zusätzlich durch π-koordinative Wechselwirkungen beeinflusst werden könnte.

Für die S-funktionalisierten Lithiumsilandianilide [Li₄{Me₂Si(N-phn-SMe)₂}₂(Et₂O)₂] (**30** · Et₂O) und [Li₄{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}₂(Et₂O)] (**31** · ½ Et₂O) gilt im Wesentlichen das für die O-funktionalisierten Derivate Gesagte. So nehmen auch hier die Li-S-Abstände ein sehr breites Intervall ein und es ist anzunehmen, dass nur die kurzen Li-S-Kontakte strukturbestimmend sind. Insgesamt unterschreiten diese Abstände deutlich die Summe der Atomradien, sind aber größer als in Lithiumsulfid^[208]. Anders liegen die Verhältnisse in dem Na-Derivat [Na₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}₂(dme)₂(NH₃)] (**36** · 2 dme · NH₃) und in dem K-Derivat K₂{Me₂Si(N-phn-SMe)₂} (**40**) · 3,5 diox, wo die M-S-Abstände deutlich kleiner als in den binären Sulfiden^[208] sind. Dennoch wird die Struktur dieser Verbindungen in erster Linie durch die stärker koordinierenden Solvens-Coliganden bestimmt und womöglich durch die sekundären, schwach attraktiven M-S-Wechselwirkungen stabilisiert. Im Einklang mit dieser Erkenntnis steht auch, dass **36** · 2 dme · NH₃ keine dimere Struktur des Heteroadamantan-Typs realisiert, da die Na-S-Wechselwirkung gegenüber der Na-O(dme)-Wechselwirkung zu

schwach ist. Im Fall der K-Derivate ist als dritter potentiell strukturbestimmender Faktor noch π -koordinative Wechselwirkungen der Arylgruppen zu berücksichtigen, wie der Vergleich von **40** · 3,5 diox mit dem unsubstituierten Derivat $[\{K_6\{Me_2Si(NPh)_2\}_3(diox)_{5,5}\}_\infty] \cdot 0,5$ diox (**37** · 2 diox) zeigt. Die Vorversuche zu den funktionalisierten Kaliumaniliden K(NH-phn-X) (**14–19**) haben allerdings gezeigt, dass der Einfluss der π -Koordination schwer vorherzusagen ist. So ist diese Art der Wechselwirkung in K(N-phn-SMe) (**16**) vorherrschend, in K(N-phn-SPh) (**17**) · dme dagegen spielt sie trotz Einführung einer zusätzlichen Arylgruppe nur eine untergeordnete Rolle. Auf Grundlage der vergleichsweise wenigen Strukturdaten zu den Kaliumsilandianiliden ist eine quantitative Beurteilung dieser drei konkurrierenden Einflüsse kaum möglich.

Die gemeinhin bekannte strukturelle Verwandtschaft zwischen Kalium- und Thallium(I)-verbindungen aufgrund ähnlicher Ionenradien spiegelt sich auch in den Silandianiliden wider. So liegen die M-S-Abstände in den Tl(I)-Verbindungen $[Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}]$ (**47**) und $[Cu_2Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}_2]$ (**77**) im selben Bereich wie in dem K-Derivat **40** · 3,5 diox. Auch hier sind die M-S-Wechselwirkungen nicht primär strukturbestimmend, wie insbesondere der Vergleich von **47** mit der strukturverwandten Verbindung $[Tl_2\{(Me_3SiN)_2(CH_2)_3\}]$ ^[129] deutlich macht. Sowohl in **47** als auch in **77** koexistieren die Tl-S-Kontakte mit Tl-Aryl-Kontakten, was eine ähnliche Konkurrenzsituation beider Wechselwirkungen wie im Fall der K-Derivate aufzeigt.

Bei den S-funktionalisierten Silandianiliden und Silandianilido-Komplexen der Münzmetalle nehmen die intramolekularen M-S-Abstände ähnlich wie in der Reihe der Alkalimetalle mit steigender Ordnungszahl des Metalls zu. Die kleinsten gefundenen Abstände unterschreiten dabei jeweils die in den binären Metallsulfiden vorliegenden ($KZ(M) = 2$, $KZ(S) = 4$) ^[211–213]. Stellt man die gefundenen M-S-Abständen der Summe der jeweiligen Atomradien gegenüber, so zeichnet sich eine deutliche Abnahme der M-S-Interaktion in der Reihe Cu → Ag → Au ab. Diese Einordnung deckt sich mit den gewonnenen Erkenntnissen, dass Kupfer(I) eine C-S-Bindungsspaltung an den $\{Me_2Si(N-phn-SR)_2\}^{2-}$ -Liganden bewirken kann, während selbiges im Fall von Silber(I) und Gold(I) in keinem Fall beobachtet wurde (vgl. S. 190ff.). Für die M-O-Wechselwirkungen in entsprechend funktionalisierten Münzmetallverbindungen liegen weit weniger Daten vor, allerdings kann hier ein ähnlicher Trend angenommen werden. So sind die Cu-O-Abstände in $[Cu_8\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}_4]$ (**49**) deutlich kleiner als in Kupfer(I)-oxid ($KZ(Cu) = 2$, $KZ(O) = 4$) ^[209], die Au-O-Abstände in $[Au_2\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}(PMe_3)_2]$ (**71**) und $[Au_2\{Me_2Si(N-phn-OPh)_2\}(PMe_3)_2]$ (**72**) weitaus größer als in dem Oxid CsAuO ($KZ(Au) = 2$, $KZ(O) = 2$) ^[210].

Der Einfluss der M-E-Wechselwirkung (E = O, S) auf die Molekülstruktur unterscheidet sich in den einzelnen Cu(I)-, Ag(I)- und Au(I)-Verbindungen. Die unterschiedliche Stärke der S-Koordination in Abhängigkeit vom Metall wird besonders im Fall der monomeren S-funktionalisierten Silandianilido-Komplexe deutlich. Im Fall der Cu(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_n]$ (**63**: $n = 2$; **64**: $n = 4$) sind die beiden Metallatome fest in je einer N,S-Koordinationstasche gebunden und somit weit voneinander separiert (Abb. 67a). Formal entspricht diese Situation also der Verbrückung zweier Moleküle eines einfachen Chelatkomplexes (z.B. $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\{\text{O-phn-C}(\text{tBu})\text{N-phn-PPh}_2\}$; TANG et al. 2013 ^[215] und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}\{2\text{-PyC}(\text{O})\text{N-phn-SMe}\}]$; PATRA et al. 2013 ^[216]) durch eine Silylengruppe. Für die Ausbildung dieses Strukturtyps ist die Cu-S-Bindung essentiell.

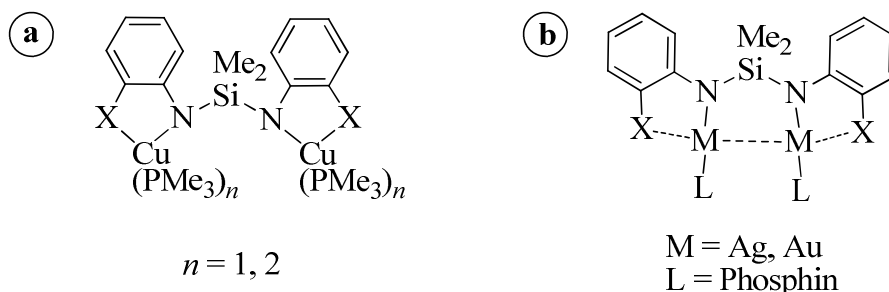


Abb. 67. Monomere funktionalisierte Silandianilido-Komplexe mit starken (a) und mit schwachen M-E-Wechselwirkungen (b).

Anders liegen die Verhältnisse in den monomeren Silandianilido-Komplexen von Silber(I) und Gold(I), $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}\text{L}_2]$ (**67–76**; M = Ag, Au; L = Phosphan). Das primäre Strukturmerkmal ist hier die annähernd lineare Koordination der Metallatome durch je ein N-Atom und ein P-Atom eines Phosphan-Coliganden (Abb. 67b). Der Vergleich mit dem unsubstituierten Au(I)-Komplex $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**70**) zeigt, dass sich die Donorfunktionalisierung kaum auf die Molekülstruktur auswirkt. Die Tatsache, dass isolierbare Ag(I)-Komplexe dieses Strukturtyps nur mit dem Phenylthio-Substituenten erhalten wurden, ist womöglich auch auf eine effektive sterische Abschirmung der Ag-Atome durch diesen Substituenten zurückzuführen.

Auch in den dimeren Ag(I)-Komplexen $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}_2\text{L}_2]$ (**65, 66**; R = Me, Ph; L = tht, PMe_3) wird die Molekülstruktur weitaus stärker durch die Koordination der SiN_2 -Einheit und der Coliganden als durch die S-Donorgruppen geprägt (lineare bzw. trigonalplanare Koordination der Ag-Atome). Da jedoch analoge Strukturen ohne diese Donorgruppen bisher nicht bekannt sind, könnte eine wesentliche Stabilisierung durch die

zusätzlichen Ag-S-Kontakte vorliegen. Allerdings ist wie im Fall der monomeren Ag(I)-Komplexe (**67–69**; vgl. Abb. 67b, S. 205) zu berücksichtigen, dass auch die sterische Abschirmung der Ag-Atome durch die Substituenten eine Stabilisierung bewirkt.

Obwohl wahrscheinlich auch in den tetrameren Kupfer(I)- und Silber(I)-silandianiliden $[\text{M}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-EMe})_2\}_4]$ (**49**, **50**, **54**; M = Cu, Ag; E = O, S) attraktive M-E-Wechselwirkungen vorliegen, sind hier andere Schlussfolgerungen als für die dimeren Derivate **65** und **66** zu ziehen. Das analog aufgebaute unsubstituierte Aggregat $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**) zeigt, dass die genannten M-E-Wechselwirkungen nicht für die Realisierung dieses Strukturtyps essentiell ist. Im Gegenteil zeigt der Vergleich der drei Cu(I)-Derivate $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ **48**: X = H; **49**: X = OMe; **50**: X = SMe), dass es mit steigender Stärke der M-E-Wechselwirkung zu einer zunehmenden unregelmäßigen Verzerrung des kubischen Cu_8 -Clusterkerns kommt. Als Maß für diese Verzerrung eignet sich u.a. die Intervallbreite der Cu-Cu-Abstände, welche in einem idealen Würfel Null wäre (Abb. 68). Dieser Befund lässt erwarten, dass es bei einer weiteren Erhöhung der Cu-E-Bindungsstärke (z.B. bei der Verwendung von phosphanylsubstituierten Silandianilido-Liganden) zu einer Änderung des Strukturtyps kommt.

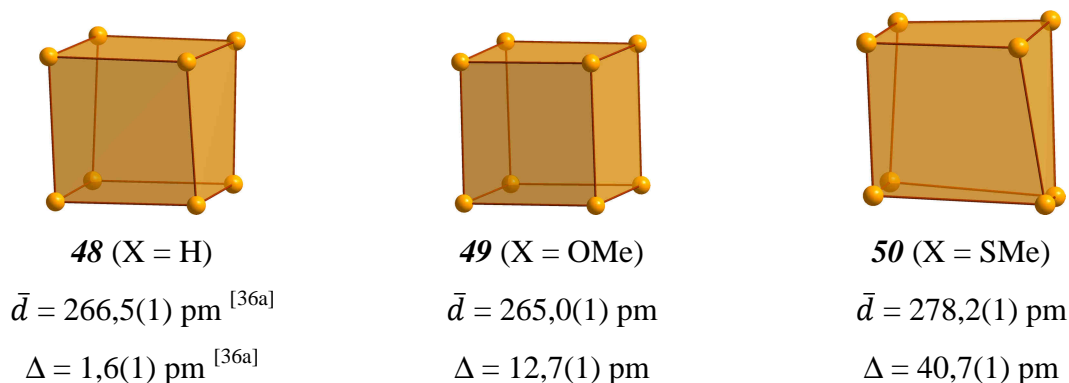
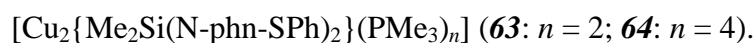
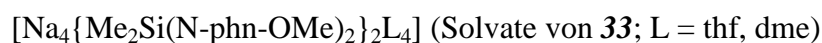
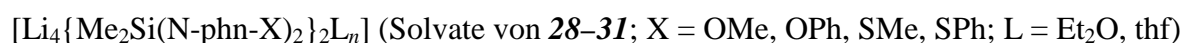


Abb. 68. Verzerrung des kubischen Cu_8 -Kerns in tetrameren Kupfer(I)-silandianiliden $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}_4]$ in Abhängigkeit vom Substituenten X (\bar{d} ... mittlerer Cu-Cu-Abstand; Δ ... Intervallbreite der gefundenen Cu-Cu-Abstände).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Einführung von O- bzw. S-Donorgruppen in *ortho*-Position der N-gebundenen Phenylgruppen nur in folgenden Fällen maßgeblich auf die Molekülstruktur auswirkt:



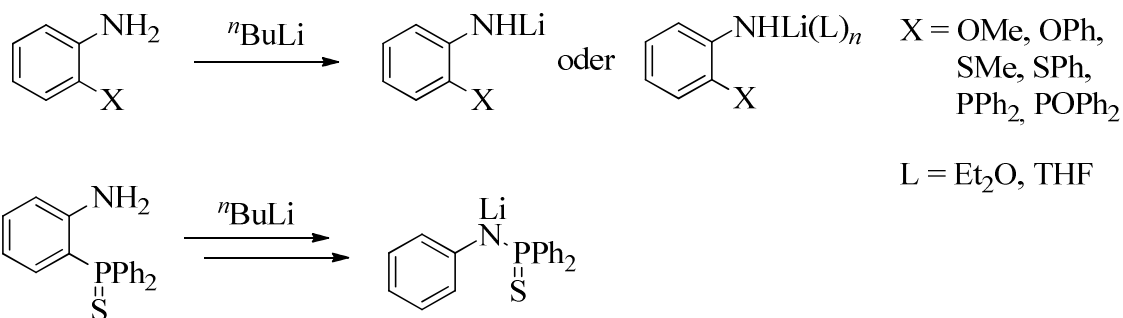
In allen anderen diskutierten Verbindungen liegen allenfalls schwache koordinative Wechselwirkungen der eingeführten Donorgruppen vor. Ob die gefundenen Strukturen durch diese Wechselwirkungen oder in erster Linie durch die sterische Abschirmung der Metallatome durch die Substituenten stabilisiert werden, ist auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht immer zweifelsfrei zu unterscheiden. Hierzu wären vergleichende Versuche mit Substituenten ohne Donoreigenschaften notwendig, die in ihrem sterischen Anspruch den hier untersuchten Donorgruppen entsprechen (z.B. Benzyl vs. Phenylthio).

Besonders interessant wären jedoch weiterführende Untersuchungen mit stärkeren Donor-substituenten wie Phosphanylgruppen, da hiermit neue Strukturtypen von Münzmetallkomplexen zu erwarten wären. Um eine ebenfalls starke Donorgruppe handelt es sich auch bei der in einigen Cu(I)-Verbindungen vorliegenden Thiolatogruppe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, dass mit so funktionalisierten Silandianilido-Liganden sehr komplexe Strukturen resultieren. Solche wären auch bei entsprechenden Ag(I)- und Au(I)-Komplexen zu erwarten. Angesichts des Mangels an systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiet sollen die gefundenen Cu(I)-Komplexe mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SR})\}^{3-}$ -Liganden (R = Me, Ph) an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert werden.

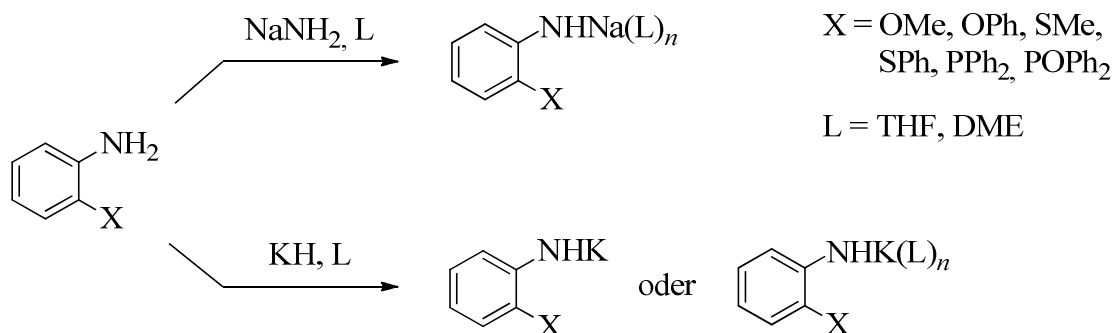
7. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und umfassende Charakterisierung von Komplexen der einwertigen Metalle Li, Na, K, Cu(I), Ag(I), Au(I) und Tl(I) mit $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}^{2-}$ -Liganden (X = O-, S- oder P-Donorgruppe). Die dabei erzielten Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

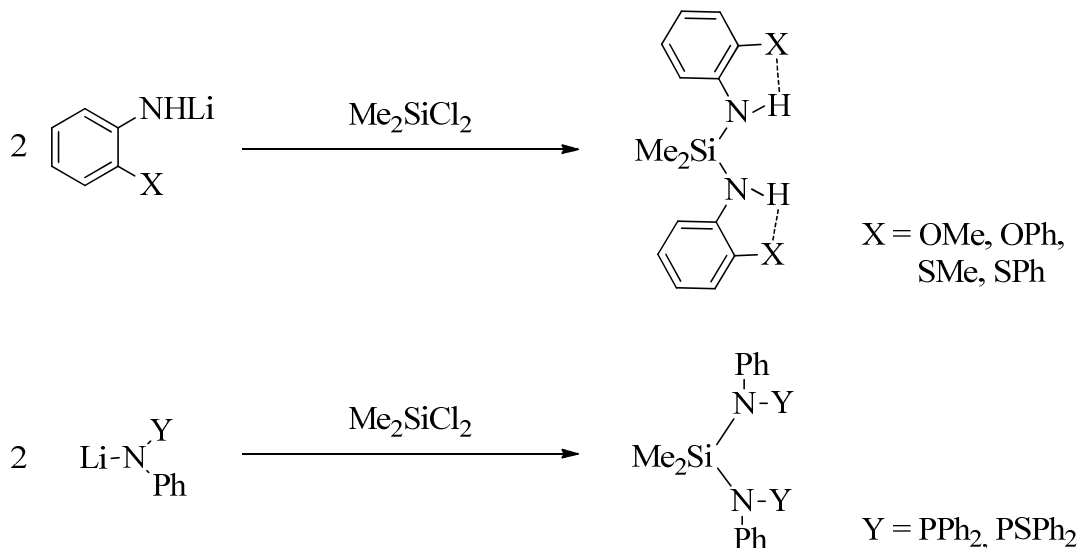
1. *ortho*-Funktionalisierte Aniline $\text{H}_2\text{N-phn-X}$ reagieren mit *n*-Butyllithium zu entsprechenden Lithiumaniliden $\text{Li}(\text{HN-phn-X})$, die als reaktive Zwischenprodukte bedeutsam sind. Aus *n*-Hexan werden diese Verbindungen in solvensfreier Form erhalten, aus Diethylether oder THF in Form von Solvaten. Im Fall von $\text{H}_2\text{N-phn-PSPH}_2$ wird das Umlagerungsprodukt $\text{Li}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}$ erhalten. Alle dieser Verbindungen bilden in solvatisierter Form Dimere mit planaren Li_2E_2 -Ringen (E = N, O, S).



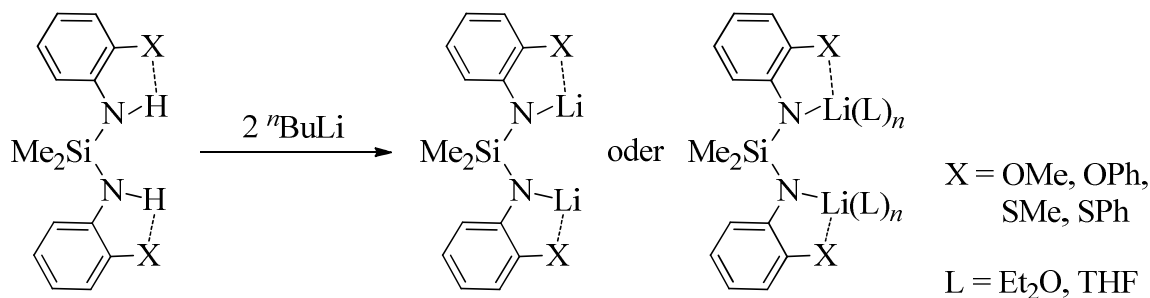
2. Mit Natriumamid reagieren die funktionalisierten Aniline zu Na-Derivaten $\text{Na}(\text{HN-phn-X})$, mit Kaliumhydrid zu K-Derivate $\text{K}(\text{HN-phn-X})$. Die THF- bzw. DME-Solvate dieser Verbindungen liegen im festen Zustand als Dimere, Oligomere oder Polymere vor.



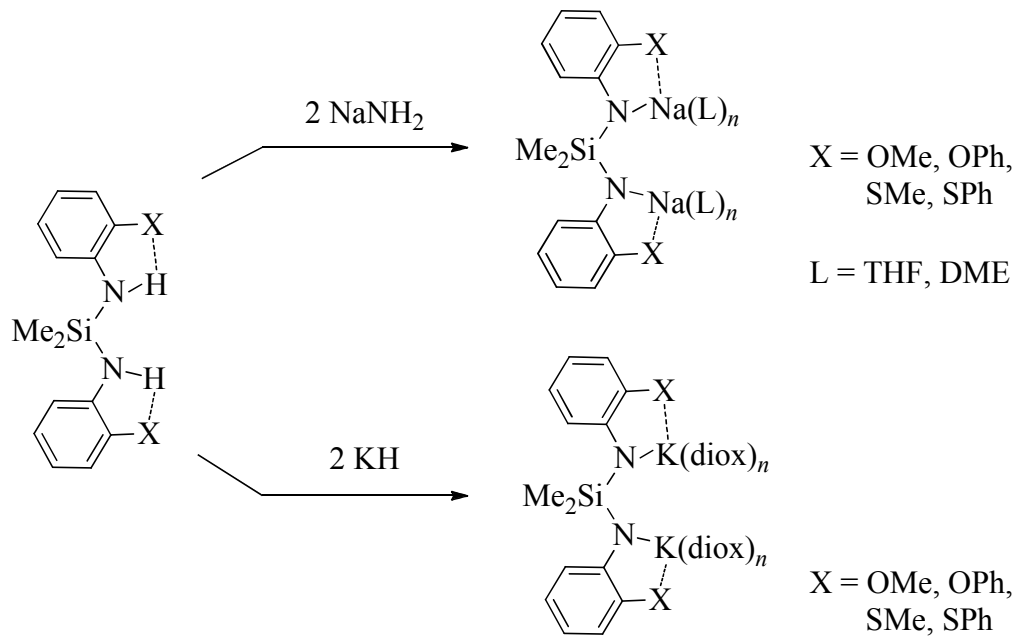
3. Die O- und S-funktionalisierten Lithiumanilide $\text{Li}(\text{HN-phn-X})$ reagieren mit Dimethyldichlorsilan zu Dimethylsilandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2$. Die Darstellung analoger P-funktionalisierter Silandianiline gelang nicht. Die Umsetzung der konstitutionsisomeren Lithiumanilide $\text{Li}\{\text{N}(\text{Y})\text{Ph}\}$ ($\text{Y} = \text{PPh}_2, \text{PSPPh}_2$) führt dagegen zu entsprechenden Silandianilinen $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{Y})\text{Ph}\}_2$.



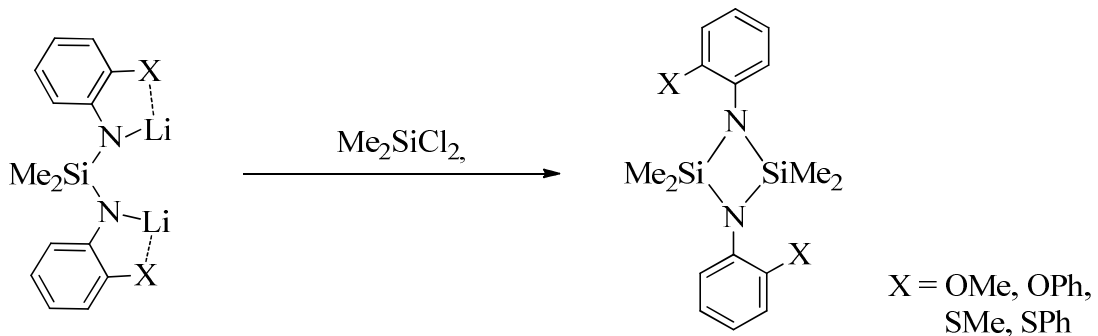
4. Die Umsetzung der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ mit *n*-Butyllithium führt zu entsprechenden Lithiumsilandianiliden $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$. Aus *n*-Hexan werden die Verbindungen solvensfrei erhalten, aus Diethylether oder THF in Form kristalliner Solvate. Letztere bilden im festen Zustand i.d.R. dimere Aggregate mit einer Heteroadamantan-Struktur.



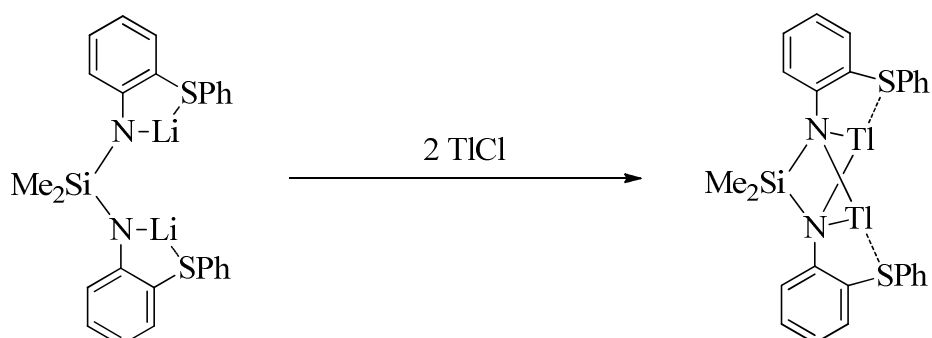
5. Mit Natriumamid reagieren die Silandianiline zu Natriumsilandianiliden $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$, mit Kaliumhydrid zu entsprechenden K-Derivaten $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$. Diese weisen im festen Zustand eine größere strukturelle Vielfalt als die Li-Derivate auf. Gegenüber Kupfer(I)-mesityl, Silber(I)-mesityl und Ethyl(triphenylphosphan)gold(I) sind die Silandianiline weitaus unreaktiver und liefern i.d.R. keine definierten Produkte.



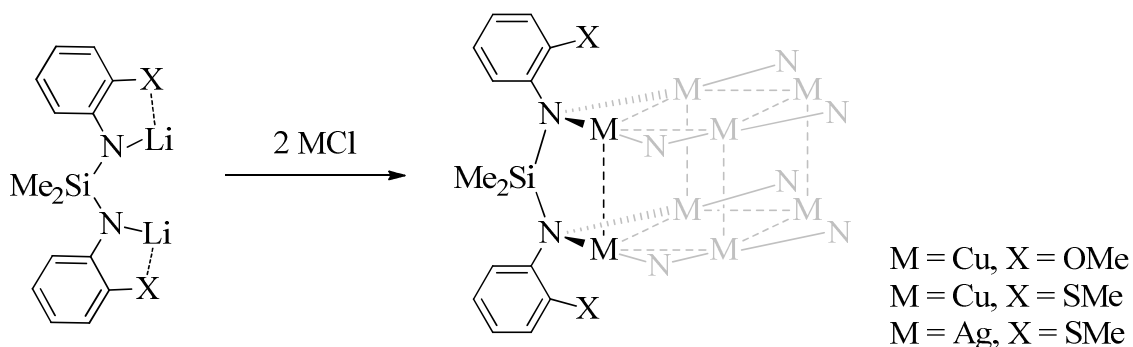
6. Die Li-Derivate $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ reagieren mit Dichlordimethylsilan zu Cyclodisilazanen $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$.



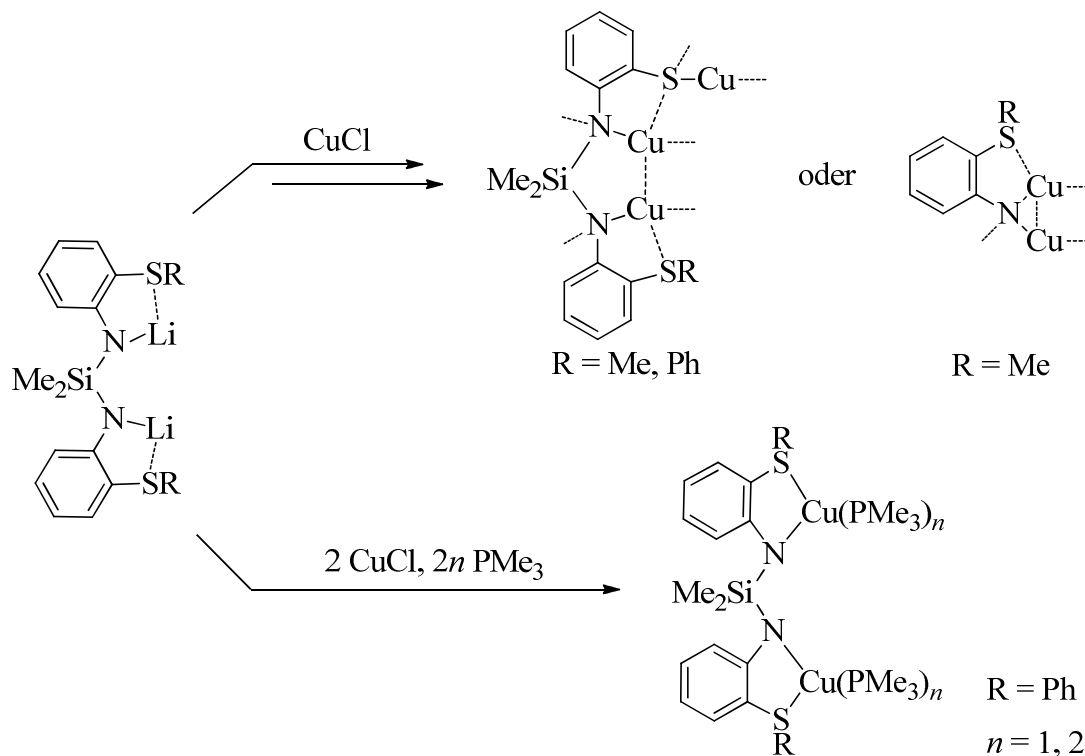
7. Mit Thallium(I)-chlorid reagieren die Lithiumsilandianilide i.d.R. unter Zersetzung. Einzig im Fall von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ wurde ein stabiles Tl(I)-Derivat $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ isoliert. Dieses kristallisiert in Form eines niedersymmetrischen Monomers.



8. Die Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{SMe}$) mit Kupfer(I)-chlorid führt zu tetrameren Verbindungen $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-EMe})_2\}_4]$, die strukturell dem unsubstituierten $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ ähneln. Mit Silber(I)-chlorid bildet sich das stukturanaloge Derivat $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$. Die Umsetzung der Li-Derivate mit Gold(I)-chlorid führt zur Zersetzung unter Metallabscheidung.

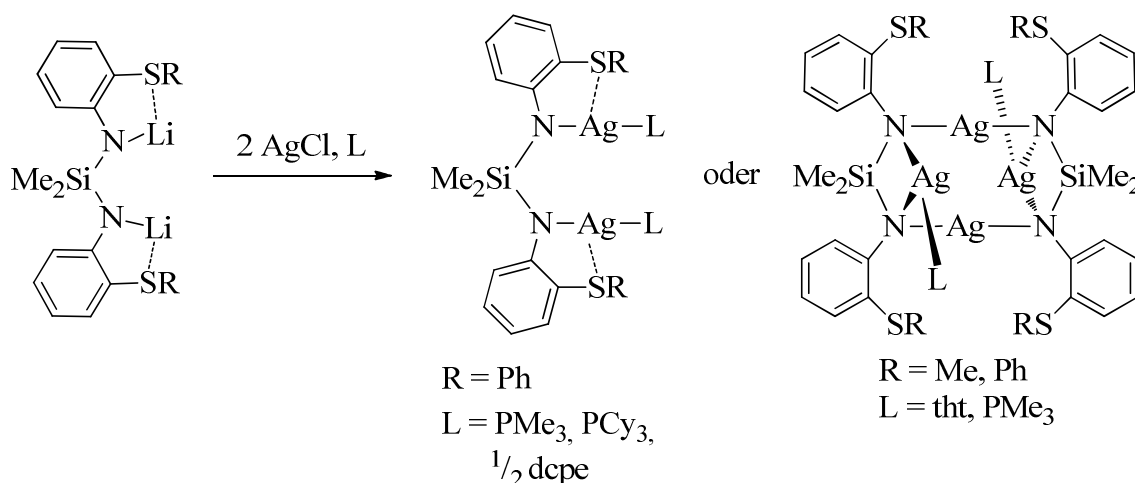


9. Im Fall der Umsetzung der S-funktionalisierten Lithiumsilandianilide mit Kupfer(I)-chlorid treten Zersetzungsreaktionen des Silandianilido-Liganden auf. Einerseits kann eine Si-N-Spaltung stattfinden, was durch Isolierung des Produkts $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ belegt wurde. Andererseits tritt eine C-S-Spaltung ein, wobei die Abbauprodukte $\text{Li}[\text{Cu}_{11}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2]$, $[\text{Cu}_{24}$ -

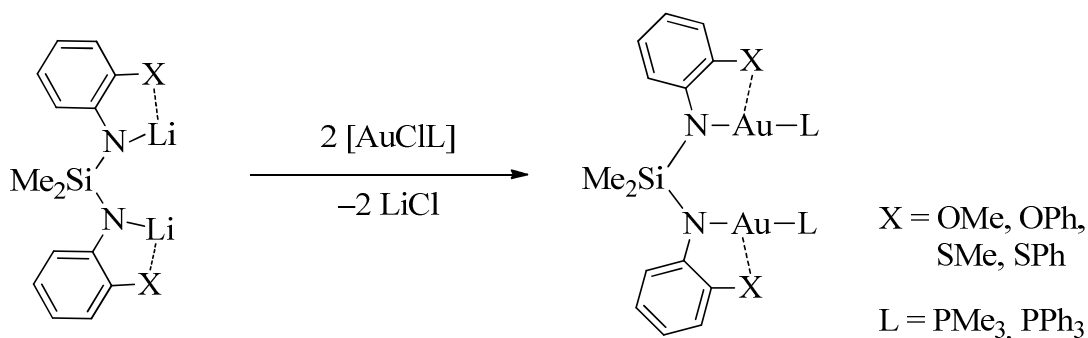


$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6\text{Cl}_8(\text{thf})_6$ und $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ gefunden wurden. Im Fall des $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden wird letzterer Abbauweg, der vermutlich über ein Cu(III)-Intermediat verläuft, durch Zugabe von Trimethylphosphan unterdrückt. Dabei werden monomere Komplexe $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_n]$ ($n = 2, 4$) erhalten.

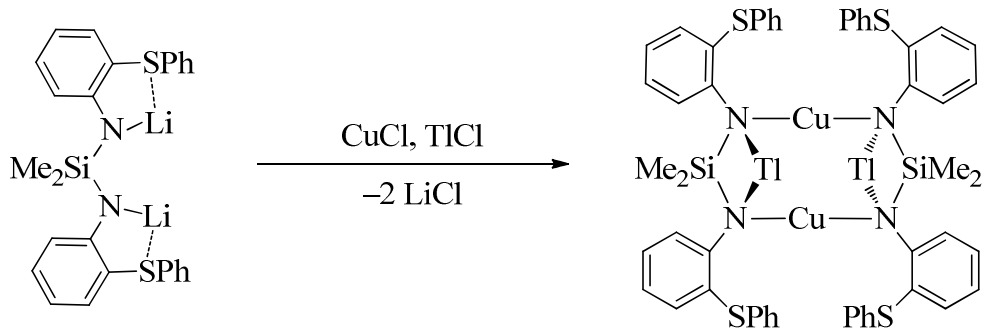
10. Durch Umsetzung der S-funktionalisierten Lithiumsilandianilide mit Silber(I)-chlorid in Anwesenheit neutraler Coliganden werden in einigen Fällen entsprechende Ag(I)-Komplexe erhalten. Dabei handelt es sich entweder um monomere Spezies des Typs $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PCy}_3, \frac{1}{2} \text{dcpe}$) oder um dimere Spezies des Typs $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SR})_2\}_2\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{Me, Ph; L} = \text{tht, PMe}_3$). Die Ag-S-Wechselwirkungen in diesen Komplexen sind vergleichsweise schwach.



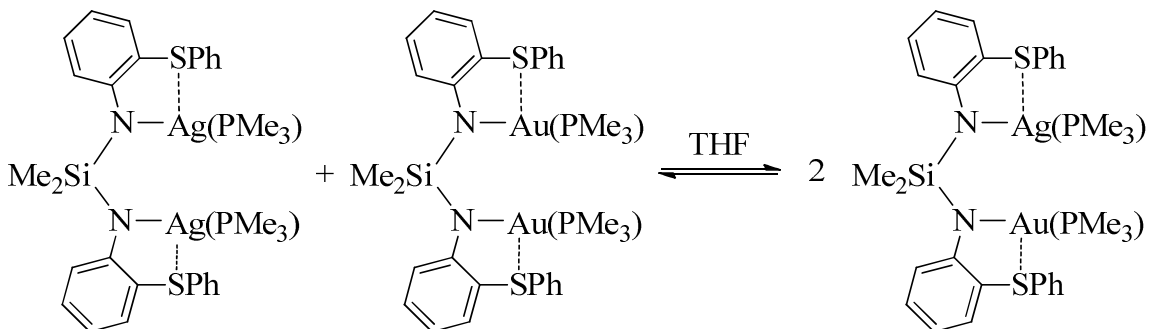
11. Mit Chloridotetrahydrothiophengold(I) reagieren die Lithiumsilandianilide unter Zersetzung. Im Fall von Phosphan-Komplexen $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$) werden dagegen monomere Silandianilido-Komplexe $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{H, OMe, OPh, SMe, SPh}$) erhalten, die strukturell den monomeren Ag(I)-Komplexen ähneln.



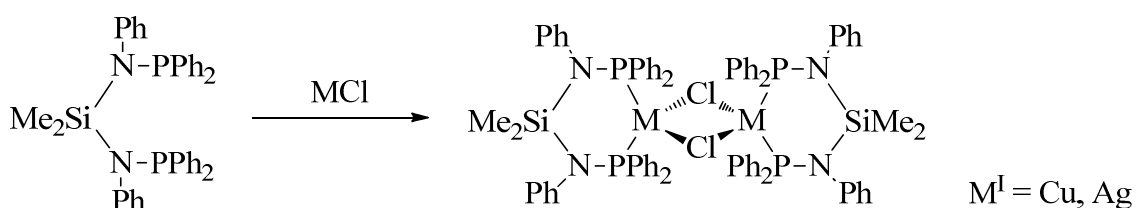
12. Durch Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ mit einem 1:1-Gemisch aus Kupfer(I)-chlorid und Thallium(I)-chlorid wird der heterobimetallische Komplex $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ erhalten, der strukturell den dimeren Silandianilidosilber(I)-Komplexen ähnelt.

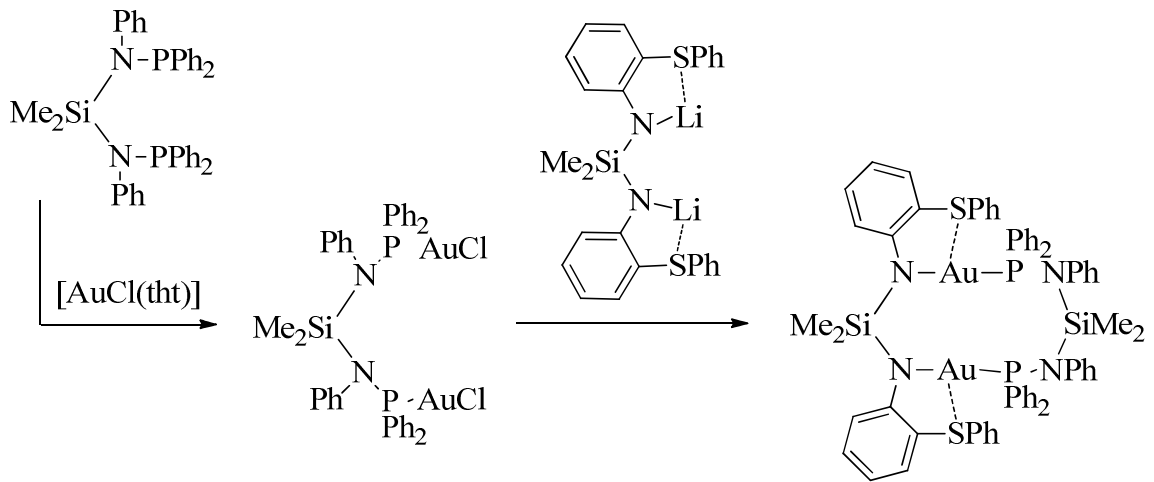


13. Die isotypen Komplexe $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ und $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ stehen in Lösung in einem Metall-Metall-Austauschgleichgewicht. Aus einer Lösung mit beiden Komplexen kristallisiert selektiv der heterobimetallische Komplex $[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$.

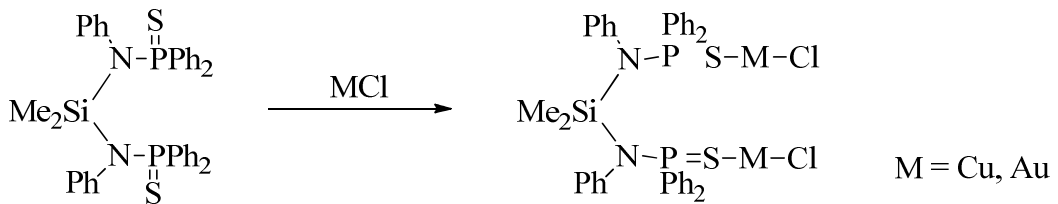


14. Das tertiäre P-funktionalisierte Silandianilin $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ bildet mit Kupfer(I)-chlorid und Silber(I)-chlorid Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$), mit Gold(I)-chlorid einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})\}]$. Letzterer reagiert mit $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ zu dem cyclischen Komplex $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})\}]$.





15. $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}_2$ bildet mit Kupfer(I)-chlorid und Gold(I)-chlorid Komplexe des Typs $[\text{M}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$). Im Fall von Silber(I)-chlorid kann dagegen kein definierter Komplex isoliert werden.



8. Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden

8.1.1 Allgemeines

Alle präparativen Arbeiten, ausgenommen der mit „A“ gekennzeichneten, erfolgten unter anaeroben Bedingungen mit Hilfe der Schlenktechnik^[217] oder in einer Master Glove Box der Firma *M. Braun*. Als Schutzgas diente Argon der Firma *Linde*. *n*-Pentan, *n*-Hexan, THF, Diethylether, DME, 1,4-Dioxan und Toluol wurden nach den jeweils gängigen Verfahren absolutiert und unter Schutzgasatmosphäre destilliert^[218a]. Glasgeräte wurden unmittelbar vor der Verwendung im Feinvakuum (10^{-3} ... 10^{-2} mbar) bei 150 °C ausgeheizt. Alle Lösungsmittel und Chemikalien waren kommerziell bei den Firmen *Sigma-Aldrich* und *Acros* erhältlich und wurden, mit Ausnahme der oben genannten, ohne Vorbehandlung verwendet. Die Arbeiten mit Silberverbindungen wurden weitgehend unter Lichtausschluss durchgeführt.

8.1.2 Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Die röntgenografischen Daten wurden an Geräten der Typen *STOE IPDS 2* und *IPDS 2T* mit Imageplate-Detektor (34 cm) unter Verwendung einer Mo-Röntgenröhre (Mo-K_α: $\lambda = 71,073$ pm, Graphit-Monochromator) aufgenommen. Die Aufbereitung der gemessenen Daten erfolgte mit der Software *X-Area* und *X-Red*^[219], die Strukturlösung mit der Software *SIR 97*^[220]. Bei Verbindungen mit Elementen mit $Z > 18$ wurden dazu Patterson-Methoden verwendet, bei allen anderen Verbindungen direkte Methoden. Die Strukturverfeinerung erfolgte durch Variationsrechnung der Strukturparameter nach der Least-Square-Methode (Full Matrix) mit der Software *SHELXL-97*^[221]. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, Wasserstofflagen geometrisch fixiert und isotrop verfeinert. Die zur Validierung der Ergebnisse herangezogenen Gütewerte sind definiert nach

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (1)$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2}} \quad (2)$$

mit F_o ... gemessene Strukturfaktoren

F_c ... berechnete Strukturfaktoren.

Die verwendete Wichtungsfunktion ω ist gegeben durch

$$\omega^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2) \quad (4)$$

mit σ ... Standardabweichung der F_o -Werte

a ... Parameter

Die Illustration der Molekülstrukturen erfolgte mit der Software *DIAMOND 3.2k* ^[222]. In den anisotropen Darstellungen beziehen sich die Ellipsoide auf eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C-gebundenen H-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen weggelassen.

8.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Lösungs-NMR-Experimente wurden mit den FT-NMR-Spektrometern *Gemini 2000* ($B_0 = 9,50$ T; $\nu_0(^1\text{H}) = 400$ MHz) und *Inova 500* ($B_0 = 11,75$ T; $\nu_0(^1\text{H}) = 500$ MHz) der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt. Die Analyse der Ausgangsverbindungen (außer CuMes und AgMes) erfolgte unter aeroben Bedingungen. Alle anderen Proben wurden unter streng anaeroben Bedingungen in abgeschmolzenen Röhren gemessen, das Lösungsmittel wurde hierzu jeweils von einer Natrium-Kalium-Legierung (23 % Na, 77 % K; THF-D₈, Benzol-D₆) bzw. von Calciumhydrid (CDCl₃) destilliert.

Alle Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 27 °C. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die für die jeweiligen Kerne üblichen Standards ^[87] und sind in ppm angegeben (Tabelle 72, S. 217). Die Auswertung und Visualisierung der Daten erfolgte mit der Software *MestReNova 6.0.2* ^[223]. Die Multiplizitäten der ¹H-NMR-Signale der *o*-Phenylengruppe wurden zur Vereinfachung als „m“ (Multiplett) deklariert, d.h. die entsprechenden H-H-Kopplungen wurden nicht im Detail ausgewertet. Die Spektrensimulation erfolgte mit der Software *Pearch 2010* ^[224].

Tabelle 72. Gyromagnetische Verhältnisse und verwendete Referenzsubstanzen der analysierten Isotopen ^[87].

Kern	$\gamma / 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\gamma/2\pi / \text{MHz T}^{-1}$	Referenz
¹ H	267,5	42,58	Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels: C ₆ HD ₅ : 7,16 ppm; CHCl ₃ : 7,26 ppm THF-D ₇ (C ₄ HD ₇ O): 1,73 ppm
⁷ Li	104,0	16,55	LiCl (1,0 mol L ⁻¹) in D ₂ O, $\delta_{Li} = 0$ ppm
¹³ C	67,3	10,70	Deuteriertes Lösungsmittel: C ₆ D ₆ : 128,1 ppm; CDCl ₃ : 77,2 ppm THF-d ₈ (C ₄ D ₈ O): 25,4 ppm
¹⁵ N	-27,12	-4,32	MeNO ₂ (rein), $\delta_N = 0$ ppm
²³ Na	70,8	11,26	NaCl (0,1 mol L ⁻¹) in D ₂ O, $\delta_{Na} = 0$ ppm
²⁹ Si	-53,2	-8,47	SiMe ₄ (1 %) in CDCl ₃ , $\delta_{Si} = 0$ ppm
³¹ P	108,3	17,24	H ₃ PO ₄ (85 %) in D ₂ O, $\delta_P = 0$ ppm
⁶³ Cu	71,1	11,32	[Cu(MeCN) ₄]ClO ₄ in MeCN + 10 % C ₆ D ₆ , $\delta_{Cu} = 0$ ppm

Die reduzierten Kopplungskonstanten K wurden berechnet nach

$$K_{A,X} = \frac{4\pi^2}{h\gamma_A\gamma_X} J_{A,X} \quad (5)$$

mit $J_{A,X}$... Kopplungskonstante in Hz

γ_A, γ_X ... Gyromagnetische Verhältnisse in Hz T⁻¹

Die Festphasen-MAS-NMR-Messungen erfolgten mit dem Spektrometer *Bruker Avance II WB* ($B_0 = 9,50$ T; $\nu_0(^1\text{H}) = 400$ MHz) mit einer Rotationsfrequenz von 5 kHz. Die Auswertung und Visualisierung der Spektren erfolgte mit der Software *Origin Pro 8G* ^[225].

8.1.4 Elementaranalysen

Die C-, H- und N-Gehalte wurden mit einem *Vario EL* Elementaranalysensystem ermittelt. Die Bestimmung der Li-, Na- und K-Gehalte erfolgte indirekt durch Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration mit dem Gerät *TitroLine 6000* der Firma *SI Analytics*. Dabei wurden die Proben mit sauerstofffreiem Wasser (30 mL pro 5 mmol) hydrolysiert, das freiwerdende Amin dreimal mit Diethylether extrahiert (3 × 20 mL pro 5 mmol) bzw. abfiltriert (**5**, **6**, **7**, **12**, **13**, **18**, **19**) und die wässrige Phase anschließend mit Salzsäure (0,1 mol L⁻¹) gegen eine Standard-pH-Elektrode titriert.

Die photometrische Kupfergehaltsbestimmung erfolgte als Tetraamminkupfer(II)-Komplex

bei einer Wellenlänge von 695 nm mit dem UV/Vis-Spektrometer *Cary 4E* unter Verwendung von 10mm-Quarzküvetten. Hierzu wurden die Proben mit einer konzentrierten HCl/H₂O₂-Lösung aufgeschlossen und dann abgeraucht. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, filtriert und eine NH₃-Konzentration von 0,67 mol/L eingestellt (5 mL NH₃-Lösung (25%) auf 100 mL Probelösung). Die Kalibrierung erfolgte mit Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in einem Konzentrationsbereich von 1 mmol/L bis 25 mmol/L.

8.1.5 Sonstige instrumentell-analytische Methoden

Infrarot-Spektroskopie (IR):

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit dem FT-IR-Spektrometer *BRUKER TENSOR 27* mit Diamant-ATR-Einheit im Intervall von $\tilde{\nu} = 4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *OPUS 6.5* ^[226]. Die Absorptionsmaxima sind in cm^{-1} angegeben.

Thermogravimetrische Analyse (TGA) und differentielle Scanningkalorimetrie (DSC):

Die thermischen Analysen wurden mit der Thermowaage *NETZSCH STA 449 C* unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 10 K min⁻¹. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *Origin Pro 8G* ^[225].

Röntgenpulverdiffraktometrie:

Die pulverdiffraktometrischen Messungen erfolgten mit dem Gerät *Bruker D8 Advanced* mit Cu-Röntgenquelle ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$, Bragg-Brentano-Aufbau). Die Referenzdaten zur Zuordnung der einzelnen Spezies wurden den entsprechenden *Powder Diffraction Files* (PDF) ^[227] entnommen.

UV/Vis-Spektroskopie:

Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte mit dem UV/Vis/NIR-Reflektionsspektrometer *PERKIN ELMER Lambda 19* im Intervall von $\lambda = 250 - 800 \text{ nm}$. Als Weißstandard wurde Bariumsulfat verwendet. Die sehr luftempfindlichen Verbindungen **65** und **70–73** wurden als Paraffinverreibung vermessen.

Die Bestimmung der Absorptionskanten E_e (in eV) erfolgte grafisch nach der KUBELKA-

MUNK-Methode (Auftragung $F(R)$ gegen E in eV) ^[228]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R\lambda} \quad (6)$$

mit R ... Reflektivität

λ ... Wellenlänge in nm

8.2 Synthese der Ausgangsstoffe und Referenzverbindungen

8.2.1 P-funktionalisierte Aniline

8.2.1.1 *N*-BOC-anilin ^{A [62]}:

PhNHBoc = C₁₁H₁₅NO₂; $M = 194,13$ g/mol.

Die Synthese erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von Phenylisocyanat (55 mL; 0,50 mol) und *tert*-Butanol (40 g; 0,54 mol). Das feste Produkt wird mechanisch zerkleinert, mit *n*-Hexan (3 x 50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 96 g (quantitativ bzgl. PhNCO).

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff; löslich in Chloroform, mäßig löslich in Diethylether, schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3310(s), 3042(w), 3006(w), 2984(w), 2934(w), 1687(s), 1597(m), 1527(s), 1502(m), 1488(m), 1478(w), 1439(s), 1391(m), 1367(m), 1313(s), 1299(m), 1268(m), 1241(s), 1083(m), 1054(s), 1021(m), 999(w), 909(m), 895(w), 824(m), 776(m), 744(s), 692(s), 596(w), 511(m), 459(w), 417(w), 373(w), 359(w), 336(m), 282(w), 209(m).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1,52 (s, 9H; C(CH₃)₃), 6,49 (s br, 1H; NH), 7,03 (m, 1H; *p*-CH), 7,28 (m, 2H; *m*-CH), 7,36 (m, 2H; *o*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 28,3 (s; C(CH₃)₃), 80,5 (s; C(CH₃)₃), 118,5 (s; *p*-CH), 123,0 (s; *o*-CH), 128,9 (s; *m*-CH), 138,3 (s; CN), 152,7 (s; CO).

8.2.1.2 2-(Diphenylphosphanyl)-*N*-BOC-anilin ^[61]:

BocNH-phn-PPh₂ = C₂₃H₂₅NO₂P; $M = 378,43$ g/mol.

Die Synthese und Aufarbeitung ^A erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von *N*-BOC-anilin (25,2 g; 0,13 mol), *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (1,7 M; 170 mL; 0,29 mol) und Chlordiphenylphosphan (24,0 mL; 0,13 mol) in Diethylether (300 mL). Das Produkt enthält bis zu 8 % des korrespondierenden Phosphanoxids ($\delta_p = 36,1$ ppm), welches im nächsten

Reaktionsschritt abgetrennt wird. Ausbeute: 37,9 g. (77 % bzgl. PhNHboc).

Eigenschaften: farbloser bis gelblicher Feststoff; löslich in Diethylether, Methylenchlorid und Chloroform, schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3331(m), 3071(w), 3062(w), 3002(w), 2983(w), 2933(w), 1726(s), 1576(s), 1524(m), 1508(s), 1476(m), 1432(s), 1391(m), 1366(m), 1295(s), 1267(w), 1241(s), 1224(m), 1154(s), 1130(m), 1103(w), 1093(w), 1069(m), 1047(m), 1025(s), 998(w), 951(w), 898(m), 874(w), 829(w), 773(m), 762(s), 741(s), 691(s), 627(m), 546(m), 512(s), 495(s), 476(s), 461(m), 449(w), 419(w), 406(w), 383(w), 337(m), 252(w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,41 (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,91 (dd, 1H; 3-CH), 6,98 (t, 1H; 4-CH), 7,27–7,37 (4×m, 11H; 5-CH + o-CH + m-CH + p-CH), 7,99 (m, 1H; 6-CH); NH fehlt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 28,2 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80,3 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120,6 (s; 4-CH), 123,6 (s; 5-CH), 128,7 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 7,0 Hz; m-CH), 129,0 (s; p-CH), 130,3 (s; 3-CH), 132,0 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 10,1 Hz; Phenylen-CP), 133,6 (s, $^2J_{\text{C,P}}$ = 19,2 Hz; o-CH), 134,1 (s; 6-CH), 134,9 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 6,7 Hz; Phenyl-CP), 141,8 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 17,6 Hz; CN), 152,9 (s; CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -21,2 (s).

8.2.1.3 2-(Diphenylphosphanyl)anilin^A:

$\text{H}_2\text{N-phn-PPh}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NP}$; $M = 277,31$ g/mol.

Das obige Rohprodukt wird in Methylenchlorid (300 mL) gelöst und konzentrierte Salzsäure (75 mL) zugegeben. Die Reaktion äußert sich in einer lebhaften Gasentwicklung und Abscheidung des feinpulvrigen Aminhydrochlorids. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und letzte flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erneut in Methylenchlorid (200 mL) gelöst und wässrige Natronlauge (10 g in 100 mL, 0,25 mol) zugegeben, woraufhin sich das Hydrochlorid löst. Nach portionsweiser Zugabe von weiterem Natriumhydroxid bis zur schwach basischen Reaktion (ca. 12 g; 0,30 mol) wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid (50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, dann filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe ölige Rückstand wird in Ethanol (50 mL) aufgenommen. Das über Nacht bei 8 °C kristallisierte Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei -20 °C innerhalb einiger Tage eine zweite Produktfraktion, die analog isoliert wird. Das Produkt wird unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Ausbeute: 18,3 + 2,8 g. (76 % bzgl. BocNH-phn-PPh₂, 58 % bzgl. PhNHboc).

Eigenschaften: farblose bis gelbliche Nadeln; löslich in Diethylether, THF, Methylenchlorid, Chloroform und Toluol; schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3443(m), 3558(m), 3312(w), 3301(w), 3062(w), 3008(w), 1963(w), 1908(w), 1890(w), 1825(w), 1610(s), 1585(m), 1565(m), 1475(s), 1432(s), 1300(s), 1276(w), 1252(m), 1177(w), 1158(w), 1142(w), 1118(w), 1088(w), 1068(w), 1050(w), 1025(m), 998(w), 974(w), 941(w), 919(w), 856(w), 823(w), 744(s), 695(s), 618(w), 566(w), 554(w), 541(w), 504(s), 493(s), 475(s), 456(s), 424(m), 396(m), 278(m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4,14 (s br, 2H; NH_2), 6,69 (d, 1H; 6-CH), 6,69 (dd, 1H; 4-CH), 6,78 (dd, 1H; 3-CH), 7,18 (dd, 1H; 5-CH), 7,31–7,36 (3×m, 10H; *o*-CH + *m*-CH + *p*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 115,4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2,6$ Hz; 6-CH), 118,7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 1,9$ Hz; 4-CH), 119,4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 8,5$ Hz; Phenylen-CP), 128,6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7,0$ Hz; *m*-CH), 128,8 (s; *p*-CH), 130,4 (s; 5-CH), 133,6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19,1$ Hz; *o*-CH), 134,3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2,6$ Hz; 3-CH), 135,4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 7,9$ Hz; Phenyl-CP), 149,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19,8$ Hz; CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -20,3 (s).

8.2.1.4 2-(Diphenylphosphoryl)anilin^{A [56]}:

$\text{H}_2\text{N-phn-POPh}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NOP}$; $M = 293,31$ g/mol.

Die Synthese erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin (5,5 g; 20 mmol; s.o.) und wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %, 2,5 mL; 25 mmol) in Chloroform (50 mL). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Produkt wird durch Zugabe von *n*-Hexan (100 mL) gefällt, mit *n*-Hexan (50 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 5,34 g (91 % bzgl. $\text{H}_2\text{N-phn-PPh}_2$).

Eigenschaften: farbloser bis sandfarbener kristalliner Feststoff; löslich in THF, Methylenchlorid, Chloroform und Ethanol; schwer löslich in Diethylether, DME, Alkanen und Wasser.

IR: 3424(w), 3383(w), 3305(m), 3209(m), 3051(w), 3023(w), 1640(m), 1622(m), 1595(m), 1561(m), 1481(s), 1447(s), 1435(s), 1320(m), 1282(w), 1253(w), 1169(s), 1154(s), 1117(s), 1094(m), 1069(w), 1026(m), 997(w), 927(w), 863(w), 839(m), 751(s), 738(m), 708(s), 693(s), 618(w), 550(s), 539(s), 518(s), 499(s), 469(m), 439(m), 413(w), 394(w), 296(m).

$^1\text{H-NMR}$: δ 5,24 (s br, 2H; NH_2), 6,58 (dd, 1H; 4-CH), 6,67 (dd, 2H; 6-CH), 6,77 (dd, 1H; 3-CH), 7,24 (t, 1H; 5-CH), 7,46 (m, 4H; *m*-CH), 7,54 (m, 2H; *p*-CH), 7,64 (m, 4H; *o*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 111,6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 105,6$ Hz; Phenylen-CP), 116,4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 12,9$ Hz; 6-CH), 116,8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8,2$ Hz; 4-CH), 128,4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 12,2$ Hz; *m*-CH), 131,9 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2,8$ Hz; *p*-CH), 132,0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10,0$ Hz; *o*-CH), 132,8 (s; 5-CH), 133,2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 11,2$ Hz; Phenyl-CP), 133,3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2,4$ Hz; 3-CH), 152,5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4,4$ Hz; CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 35,3 (s).

8.2.1.5 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin^{A [63]}:

$\text{H}_2\text{N-phn-PSPPh}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NPS}$; $M = 309,38$ g/mol.

Die Synthese erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von 2-(Diphenylphosphanyl)anilin (5,5 g; 20 mmol; s.o.) und Schwefel (0,65 g; 20 mmol) in Toluol (200 mL). Die Lösung wird filtriert, auf 100 mL eingengt und dann *n*-Hexan (200 mL) zugegeben. Das über Nacht kristallisierende Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (50 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 4,02 g (65 % bzgl. $\text{H}_2\text{N-phn-PPh}_2$).

Eigenschaften: gelblicher kristalliner Feststoff; löslich in Toluol, Chloroform und THF; schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3430(w), 3375(w), 3356(w), 3312(w), 3217(w), 3052(w), 3017(w), 1619(m), 1592(m), 1562(m), 1476(s), 1434(s), 1311(m), 1250(m), 1182(w), 1159(w), 1101(s), 1073(w), 1059(w), 1025(w), 997(w), 980(w), 945(w), 853(w), 836(m), 748(s), 732(w), 708(s), 688(s), 628(s), 611(s), 559(m), 538(m), 517(s), 499(s), 466(s), 414(m), 400(w), 342(w), 290(w), 269(w).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 5,15 (s br, 2H; NH), 6,61 (m, 1H; 4-CH), 6,64 (m, 1H; 3-CH), 6,70 (m, 1H; 6-CH), 7,27 (m, 1H; 5-CH), 7,47 (m, 4H; *m*-CH), 7,54 (m, 2H; *p*-CH), 7,74 (m, 4H; *o*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 112,8 (d, $|^1J_{\text{C,P}}| = 87,7$ Hz; Phenylen-CP), 117,4 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 12,4$ Hz; 4-CH), 117,6 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 8,0$ Hz; 6-CH), 128,7 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 12,7$ Hz; *m*-CH), 131,8 (d, $|^1J_{\text{C,P}}| = 85,6$ Hz; Phenyl-CP), 131,9 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 3,0$ Hz; *p*-CH), 132,5 (d, $|^2J_{\text{C,P}}| = 10,8$ Hz; *o*-CH), 133,0 (d, $|^2J_{\text{C,P}}| = 9,5$ Hz; 3-CH), 133,3 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 2,4$ Hz; 5-CH), 150,9 (d, $|^2J_{\text{C,P}}| = 6,0$ Hz; CN).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 39,6 (s).

8.2.1.6 *N*-(Diphenylphosphanyl)anilin^[66]:

$\text{PhNH-PPh}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NP}$; $M = 277,31$ g/mol.

Die Synthese erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von Chlordiphenylphosphan (19,5 mL; 0,1 mol) und Anilin (18,2 mL; 0,2 mol) in Toluol (200 mL). Die Produktlösung wird auf 30 mL eingengt und *n*-Hexan (150 mL) zugegeben. Das über Nacht bei -20 °C kristallisierende Produkt wird abfiltriert und auf Abwesenheit von $[\text{PhNH}_3]\text{Cl}$ geprüft (IR), falls nötig erneut aus Toluol umkristallisiert. Anschließend wird mit *n*-Pentan (2×30 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 17,5 g (63 % bzgl. Ph_2PCl).

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff; löslich in THF, Toluol und Chloroform; schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3329(m), 3068(w), 3047(w), 3038(w), 3012(w), 1593(s), 1493(s), 1481(s), 1433(m), 1389(w), 1379(m), 1288(s), 1236(s), 1176(m), 1154(w), 1097(m), 1076(m), 1026(m), 994(m), 918(w), 890(s), 785(w), 738(s), 691(s), 615(w), 584(w), 521(m), 503(s), 468(m), 446(s), 416(m), 409(m), 399(m), 378(m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4,41 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 7,8$ Hz, 1H; *NH*), 6,84 (m, 1H; *p-CH NPh*), 7,04 (m, 2H; *o-CH NPh*), 7,22 (m, 2H; *m-CH NPh*), 7,38 (m, 4H; *o-CH PPh*), 7,39 (m, 2H; *p-CH PPh*), 7,48 (m, 4H; *m-CH PPh*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 115,9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 13,0$ Hz; *o-CH NPh*), 119,4 (s; *p-CH NPh*), 128,5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6,4$ Hz; *m-CH PPh*), 129,0 (s; *p-CH PPh*), 129,2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 1,0$ Hz; *m-CH NPh*), 131,2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 20,6$ Hz; *o-CH PPh*), 140,1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 12,0$ Hz; *CP*), 146,5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 17,3$ Hz; *CN*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 28,1 (s).

8.2.1.7 *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin ^[64, 65]:

$\text{PhNH-PSPPh}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NPS}$; $M = 309,38$ g/mol.

Eine Mischung aus Schwefel (3,31 g; 0,1 mol) und Chlordiphenylphosphan (19,5 mL; 0,1 mol) wird sechs Stunden bei 130 °C gerührt. Das resultierende homogene Öl wird in Methylenchlorid (300 mL) aufgenommen, dann Anilin (18,4 mL; 0,2 mol) zugetropft und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser (3 × 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,2 g (33 % bzgl. Ph_2PCI).

Eigenschaften: farbloser kristalliner Feststoff; löslich in THF, Methylenchlorid und Chloroform; schwer löslich in Toluol, Alkanen und Wasser.

IR: 3188(s), 3058(w), 3022(w), 2953(w), 2861(w), 2775(w), 1599(s), 1489(s), 1438(s), 1395(m), 1327(w), 1312(w), 1298(w), 1283(s), 1226(s), 1185(m), 1162(w), 1103(s), 1083(w), 1032(m), 1000(m), 917(s), 892(m), 822(w), 801(m), 745(s), 715(s), 689(s), 639(s), 613(s), 557(m), 533(w), 510(s), 479(s), 450(m), 427(s), 371(m), 304(w).

$^1\text{H-NMR}$: δ 4,91 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 6,3$ Hz, 1H; *NH*), 6,91 (m, 2H; *o-CH NPh*), 6,92 (m, 1H; *p-CH NPh*), 7,15 (m, 2H; *m-CH NPh*), 7,47 (m, 4H; *m-CH PPh*), 7,51 (m, 2H; *p-CH PPh*), 8,02 (m, 4H; *o-CH PPh*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 119,0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7,0$ Hz; *o-CH NPh*), 121,9 (s; *p-CH NPh*), 128,9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 13,3$ Hz; *m-CH PPh*), 129,2 (s; *m-CH NPh*), 131,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 11,4$ Hz; *o-CH PPh*), 132,2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3,0$ Hz; *p-CH PPh*), 133,8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 103,1$ Hz; *CP*), 140,2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1,8$ Hz; *CN*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 52,4 (s).

8.2.2 Metallsalze

Kupfer(I)-chlorid ^{A [229a]}:

Die Synthese erfolgt wie in der Literatur beschrieben ausgehend von Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat (250 g, 1 mol), Natriumchlorid (59 g, 1 mol) und Schwefeldioxid in Wasser (1500 mL). Das farblose kristalline Produkt wird abfiltriert, im Argonstrom rasch

nacheinander mit verdünnter Salzsäure (100 mL), Ethanol (2 × 150 mL) und Diethylether (2 × 100 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Abwesenheit von Sulfat und Wasser wird IR-spektroskopisch kontrolliert.

Silber(I)-chlorid^A:

Die Darstellung erfolgt durch Fällung aus wässriger Silber(I)-nitrat-Lösung mit Natriumchlorid-Lösung. Das Produkt wird im Dunkeln abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 120 °C getrocknet, fein gemörsert und nochmals einige Stunden bei 120 °C getrocknet (Kontrolle mittels IR).

Gold(I)-chlorid^{A [229b]}:

Die Darstellung erfolgt wie in der Literatur beschrieben durch thermische Zersetzung von Tetrachloridogold(III)-säure-trihydrat im Vakuum.

8.2.3 Chloridkomplexe der Münzmetalle

Chlorido(tetrahydrothiophen)kupfer(I)^[136, 137]

$[\{\text{CuCl}(\text{tht})\}_\infty] = \text{C}_4\text{H}_8\text{ClCuS}$; $M = 187,17 \text{ g/mol}$.

Zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid (4,9 g; 50 mmol) in THF (50 mL) wird bei Raumtemperatur THT (4,8 mL; 55 mmol) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wird auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere drei Stunden gerührt. Der farblose Niederschlag wird nach Erkalten auf Raumtemperatur abfiltriert, mit THF (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9,0 g (96 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: schwer lösliches farbloses Pulver oder Plättchen, die an der Luft gelb anlaufen.

IR: 2954(w), 2936(m), 2904(m), 2861(w), 1457(w), 1426(s), 1305(w), 1271(w), 1255(m), 1212(w), 1130(w), 1078(w), 1033(w), 953(m), 877(s), 802(w), 667(s), 514(m), 470(w).

$[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\{\text{PhNH-PSPPh}_2\}_\infty]$ (**60**):

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClCuNPS}$, $M = 408,37 \text{ g/mol}$.

Zu einer Lösung von *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (1,55 g; 5 mmol; s. S. 218) in Chloroform (30 mL) wird Kupfer(I)-chlorid (0,50 g; 5 mmol) zugegeben und dann über Nacht gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen

und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,95 g (95 % bzgl. *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin).
Eigenschaften: schwerlöslicher voluminöser, luftstabiler Feststoff.

EA: 55,0 % C (ber. 52,9 %), 3,81 % H (ber. 3,95 %), 3,6 % N (ber. 3,4 %).

IR: 3199(s), 3081(w), 3053(w), 2860(w), 2773(w), 1559(s), 1575(w), 1497(s), 1481(m), 1472(m), 1437(s), 1395(s), 1315(w), 1296(m), 1282(s), 1238(w), 1225(s), 1190(w), 1162(w), 1103(s), 1076(w), 1033(m), 999(m), 939(s), 889(w), 789(w), 747(s), 717(m), 708(s), 686(s), 622(s), 596(s), 527(m), 507(s), 487(s), 430(s), 408(w), 357(w), 326(m), 314(m), 292(w), 266(m).

¹H-NMR (CDCl₃): 5,46 (d br, |²J_{H,P}| = 4,2 Hz, 1H; *NH*), 6,90 (m, 2H; *o-CH* NPh), 6,94 (m, 1H; *p-CH* NPh), 7,14 (m, 2H; *m-CH* NPh), 7,48 (m, 4H; *m-CH* PSPPh₂), 7,55 (m, 2H; *p-CH* PSPPh₂), 8,01 (m, 4H; *o-CH* PSPPh₂).

³¹P-NMR (CDCl₃): 52,7 (s br).

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung in Chloroform mit *n*-Hexan werden Einkristalle von **60** erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. S. XLIX.

Di-μ-chloridobis(bis(tetrahydrothiophen)silber(I))^A:

[Ag₂(μ-Cl)₂(tht)₄] = C₁₆H₃₂Ag₂Cl₂S₄; *M* = 639,33 g/mol.

Silber(I)-chlorid (0,72 g; 5 mmol) wird in THT (6 mL; 68 mmol) suspendiert und dann vier Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wird der ungelöste Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet und dann bei –20 °C aufbewahrt. Über Nacht bilden sich farblose Nadeln, die sich beim Isolationsversuch rasch wieder zu Silber(I)-chlorid zersetzen. Bei –70 °C geben die Kristalle nur langsam THT ab und sind 1 – 2 Tage haltbar.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. S. XLIV.

Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I)^{A [138]}:

[AuCl(tht)] = C₄H₈AuClS; *M* = 320,59 g/mol.

Gold ^a (50 mmol; 9,85 g) wird in einem Überschuss Königswasser gelöst und die Stickoxide dann unter mehrmaliger Zugabe von konzentrierter Salzsäure und dann Wasser ausgetrieben. Anschließend wird die Lösung bis fast zur Trockene eingengt ^b und dann Ethanol (400 mL) zugegeben. Nun wird Tetrahydrothiophen (10,6 mL, 120 mmol) zugetropft und unter Lichtausschluss zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung vollständig entfärbt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol (30 mL) und Diethylether (3 × 50 mL) gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet. Ausbeute: 15,05 g (94 % bzgl. Au).

^a aus zurückgewonnenem Rohgold: die Lösung in Königswasser wird filtriert und dann analog umgesetzt.

^b Achtung: beim Kochen bis zur Trockene tritt Zersetzung unter Rotfärbung und teilweiser Goldabscheidung ein

Eigenschaften: farbloses lichtempfindliches Pulver; löslich in Methylenchlorid und Chloroform; schwer löslich in Ethanol, THF, Diethylether und Alkanen; in Lösung allmähliche Zersetzung unter Goldabscheidung.

IR: 2992(w), 2962(w), 2946(w), 2934(w), 2917(w), 2857(w), 2844(w), 1457(w), 1431(m), 1424(m), 1325(w), 1306(w), 1265(m), 1252(m), 1193(w), 1139(w), 1095(w), 1082(w), 1039(w), 1021(w), 1010(w), 951(w), 897(m), 883(m), 795(w), 666(m), 655(m), 524(m), 478(w), 346(s), 327(s), 299(w), 278(w), 259(w).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,16 (s br, 4H; β-CH₂), 3,38 (s br, 4H; α-CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 30,5 (s; β-CH₂), 40,1 (s br; α-CH₂).

Chloridogold(I)-Komplexe mit tertiären Phosphanen ^[152]:

Zu einer frischen (!) Lösung von Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I) (3,21 g; 10 mmol; s. S. 220) in Methylenchlorid (50 mL) wird bei 0 °C das jeweilige Phosphan (10 mmol) langsam zugegeben. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der farblosen Lösung wird *n*-Hexan (50 mL) zugegeben und das Methylenchlorid dann im Vakuum entfernt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Chlorido(triphenylphosphan)gold(I) ^A:

[AuCl(PPh₃)] = C₁₈H₁₅AuClP; *M* = 494,71 g/mol.

Ausbeute: 4,83 g (97 % bzgl. [AuCl(tht)]).

Eigenschaften: farbloses Pulver; löslich in Methylenchlorid, Chloroform und Toluol; schwer löslich in Ethanol, THF, Diethylether, Alkanen und Wasser.

IR: 3073(w), 3059(w), 3015(w), 2991(w), 1589(w), 1481(m), 1434(s), 1330(w), 1312(w), 1295(w), 1179(w), 1100(s), 1072(w), 1025(w), 996(m), 930(w), 843(w), 747(s), 712(s), 690(s), 617(w), 544(s), 499(s), 447(m), 438(m), 327(s), 323(s), 253(w).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7,44 – 7,56 (3 × m, 15H; CH Ph).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 128,7 (d, |¹J_{C,P}| = 62 Hz; CP), 129,2 (d, |²J_{C,P}| = 12 Hz; *m*-CH), 132,0 (d, |⁴J_{C,P}| = 3

Hz; *p*-CH), 134,1 (d, $|^2J_{C,P}| = 14$ Hz; *o*-CH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 33,2 (s).

Chlorido(trimethylphosphan)gold(I):

$[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)] = \text{C}_3\text{H}_9\text{AuClP}$; $M = 308,50$ g/mol.

Ausbeute: 2,90 g (94 % bzgl. $[\text{AuCl}(\text{tht})]$).

Eigenschaften: farbloses Pulver; löslich in Methylenchlorid; schwer löslich in Chloroform, Ethanol, THF, Diethylether, Toluol, Alkanen und Wasser.

IR: 2976(w), 2954(w), 2907(w), 2894(w), 11434(m), 1415(m), 1302(w), 1283(m), 953(s), 879(w), 861(m), 847(m), 804(w), 750(s), 680(m), 380(m), 353(w), 308(s), 274(m).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 1,62 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 15,9 (s br).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 2,7 (s br), -10,2 (s br).

$[\text{AuCl}(\text{PhNH-PSPPh}_2)]$ (**61**):

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{AuClNPS}$, $M = 675,21$ g/mol.

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt analog der von $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; s. S. 221) ausgehend von $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (1,61 g; 5 mmol) und *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (1,55 g; 5 mmol; s. S. 218), Methylenchlorid (20 mL) und *n*-Hexan (20 mL). Ausbeute: 3,07 g (91 % bzgl. *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin).

Eigenschaften: schwerlöslicher luftstabiler Feststoff.

EA: 40,1 % C (ber. 39,9 %), 2,71 % H (ber. 2,98 %), 2,4 % N (ber. 2,6 %).

IR: 3243(s), 3048(w), 1596(m), 1573(w), 1499(s), 1485(m), 1472(m), 1436(s), 1385(s), 1317(w), 1301(w), 1284(m), 1221(m), 1182(w), 1158(w), 1102(s), 1080(m), 1036(m), 1028(w), 998(m), 952(s), 893(m), 799(w), 748(s), 719(s), 705(s), 686(s), 621(s), 582(s), 506(s), 484(s), 437(m), 428(s), 412(w), 381(w), 335(s), 270(w).

^1H -NMR (CDCl_3): 5,22 (d br, $|^2J_{\text{H,P}}| = 4,2$ Hz, 1H; *NH*), 6,96 (m, 2H; *o*-CH NPh), 7,09 (m, 1H; *p*-CH NPh), 7,22 (m, 2H; *m*-CH NPh), 7,57 (m, 4H; *m*-CH PSPPh_2), 7,67 (m, 2H; *p*-CH PSPPh_2), 8,05 (m, 4H; *o*-CH PSPPh_2).

^{31}P -NMR (CDCl_3): 55,2 (s br).

Durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan wird das Produkt in einkristalliner Form erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. S. L.

8.2.4 Organometallverbindungen

Mesitylmagnesiumbromid (als Lösung in THF) [230]:

MesMgBr = C₉H₁₁BrMg; *M* = 223,40 g/mol.

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (2,9 g; 0,12 mol) in THF (100 mL) wird 2-Brommesitylen (25,1 mL; 0,1 mol) zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und dann filtriert. Die Konzentration an Grignard-Reagenz wird durch indirekte alkalimetrische Titration bestimmt.

Kupfer(I)-mesityl [126]:

CuMes = C₉H₁₁Cu; *M* = 182,73 g/mol.

Eine frisch präparierte Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF (0,1 mol; s.o.) wird wie in der Literatur beschrieben mit Kupfer(I)-chlorid (9,9 g; 0,1 mol) umgesetzt und das Magnesiumsalz durch Fällen mit 1,4-Dioxan (60 mL) abgetrennt. Die Lösung des Produkts in Toluol (120 mL) wird auf 40 mL eingeeengt und dann *n*-Pentan (80 mL) zugegeben. Der so gefällte Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol (5 mL) und *n*-Pentan (2 × 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,59 g (47 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: gelber kristalliner Feststoff, der sich an der Luft orange und später schwarz färbt; löslich in Benzol, Toluol und THF; schwer löslich in Alkanen.

IR: 3011(m), 2961(m), 2907(m), 2847(m), 2714(w), 1723(w), 1594(s), 1529(m), 1493(w), 1443(s), 1402(m), 1367(s), 1282(m), 1261(w), 1223(w), 1080(w), 1028(m), 1028(w), 923(w), 880(w), 846(s), 804(m), 731(s), 711(m), 695(m), 577(w), 537(s), 484(w), 464(m), 366(s), 314(m), 280(w).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 1,89 (s, 3H; *p*-CH₃ P), 2,01 (s, 3H; *p*-CH₃ D), 2,91 (s, 6H; *o*-CH₃ D), 2,92 (s, 6H; *o*-CH₃ P), 6,58 (s, 2H; CH P), 6,66 (s, 2H; CH D); *D* : *P* = 66 : 34.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 21,3 (s; *p*-CH₃ P), 21,4 (s; *p*-CH₃ D), 29,1 (s; *o*-CH₃ D), 29,4 (s; *o*-CH₃ P), 126,7 (s; CH P), 126,8 (s; CH D), 127,9 (s; CCu₂ P), 128,3 (s; CCu₂ D), 140,7 (s; *p*-CCH₃ P), 141,2 (s; *p*-CCH₃ D), 152,8 (s; *o*-CCH₃ P), 154,8 (s; *o*-CCH₃ D).

(*D* = Dimer, *P* = Pentmer).

Kupfer(I)-mesityl · 0,5 PMe₃:

[Cu₄Mes₄(PMe₃)₂] = C₄₂H₆₂Cu₄P₂; *M* = 883,09 g/mol.

Zu eine Lösung von Kufer(I)-mesityl (0,46 g; 2,50 mmol; s.o.) in THF (10 mL) wird bei Raumtemperatur Trimethylphosphan (0,13 mL; 1,25 mmol) zugetropft und dann eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird *n*-Hexan (30 mL) gefällt, abfiltriert, mit

Diethylether (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,33 g (60 % bzgl. Kupfer(I)-mesityl).

Eigenschaften: farbloses, schwerlösliches hydrolyseempfindliches Pulver oder Kristalle.

Cu-Bestimmung: 29,0 % (ber. 28,8 %).

IR: 2997(w), 2963(m), 2901(m), 2855(w), 2842(w), 2802(w), 2705(w), 1589(w), 1637(w), 1376(w), 1448(w), 1418(m), 1362(w), 1302(w), 1286(m), 1257(w), 1215(w), 1164(w), 1024(w), 939(s), 873(w), 844(s), 730(s), 710(w), 670(m), 576(w), 538(m), 484(w), 357(m), 328(m), 301(m), 275(w).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 0,60 (s br, 18H; PCH₃), 2,08 (s, 12H; *p*-CH₃), 2,73 (s, 24H; *o*-CH₃), 6,68 (s, 8H; CH).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 15,4 (s br; PCH₃), 21,4 (s; *p*-CH₃), 28,7 (s; *o*-CH₃), 125,6 (s; CH), 127,4 (s; CCu₂), 134,4 (s; *p*-CCH₃), 150,0 (s; *o*-CCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ -44,6 (s br).

Durch Überschichten der Reaktionslösung mit n-Hexan werden Einkristalle von [Cu₄Mes₄(PMe₃)₂] erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXVI.

Silber(I)-mesityl^[126]:

AgMes = C₉H₁₁Ag; *M* = 227,06 g/mol.

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt analog der von Kupfer(I)-mesityl (s.o.) ausgehend von einer Mesitylmagnesiumbromid-Lösung in THF (0,1 mol, s.o.) und Silber(I)-chlorid (14,3 g; 0,1 mol). Ausbeute: 9,54 g (42 % bzgl. AgCl).

Eigenschaften: farbloser luft- und lichtempfindlicher Feststoff; löslich in Benzol, Toluol und THF; schwer löslich in Alkanen.

IR: 3010(m), 2954(m), 2904(s), 2846(m), 2711(w), 1719(w), 1593(m), 1545(w), 1442(m br), 1400(w), 1368(s), 1283(m), 1224(w), 1029(m br), 878(w), 845(s), 726(m), 702(w), 692(w), 580(w), 529(s), 463(w), 315(s), 281(m).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 2,00 (s, 3H; *p*-CH₃ *T*), 2,10 (s, 3H; *p*-CH₃ *D*), 2,72 (s, 6H; *o*-CH₃ *D*), 2,73 (s, 6H; *o*-CH₃ *T*), 6,69 (s, 2H; CH *T*), 6,76 (s, 2H; CH *D*); *D* : *T* = 77 : 23.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 21,3 (s; *p*-CH₃ *T*), 21,3 (s; *p*-CH₃ *D*), 30,0 (m; *o*-CH₃ *D*), 30,4 (m; *o*-CH₃ *T*), 126,4 (s; CH *D*), 126,5 (s; CH *T*), 127,9 (s; CAg₂ *T*), 128,3 (s; CAg₂ *D*), 140,6 (s; *p*-CCH₃ *T*), 140,8 (s; *p*-CCH₃ *D*), 153,0 (s; *o*-CCH₃ *T*), 154,7 (s; *o*-CCH₃ *D*).

(*D* = Dimer, *T* = Tetramer).

Ethyl(triphenylphosphan)gold(I)^[127, 218b]:

[AuEt(PPh₃)] = C₂₀H₂₀AuP; *M* = 488,32 g/mol.

Ethylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether wird wie in der Literatur ^[218b] beschrieben frisch aus Ethylbromid und Magnesiumspänen dargestellt und der Gehalt dann durch indirekte alkalimetrische Titration bestimmt. 10 mmol dieser Lösung werden wie in der Literatur ^[127] beschrieben mit Chlorido(triphenylphosphan)gold(I) (4,95 g; 10 mmol; s. S. 221f.) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 2,15 g (48 % bzgl. [AuCl(PPh₃)]).

Eigenschaften: gelbliche Kristalle; löslich in Diethylether, Benzol und Toluol; schwer löslich in Alkanen und Wasser.

IR: 3072(w), 3057(w), 2955(w), 2875(w), 2855(w), 2804(w), 1587(w), 1480(m), 1435(s), 1367(w), 1332(w), 1311(w), 1178(m), 1159(w), 1101(s), 1072(w), 1027(m), 999(m), 850(w), 745(s), 711(m), 693(s), 619(w), 545(w), 523(s), 498(s), 449(m), 436(m), 330(w).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 2,09 (q, ³J_{H,H} = ⁴J_{H,P} = 7,7 Hz; CH₃ Et), 2,24 (dq, ³J_{H,P} = 9,6 Hz, ³J_{H,H} = 7,7 Hz; CH₂ Et), 6,90 – 6,98 (2 × m, 9H; *m*-CH + *p*-CH Ph), 7,43 (m, 6H; *o*-CH Ph).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 17,4 (d, ³J_{C,P} = 4,6 Hz; CH₃), 24,0 (d, ²J_{C,P} = 98,2 Hz; CH₂), 129,0 (d, ³J_{C,P} = 10,2 Hz; *m*-CH), 130,7 (d, ⁴J_{C,P} = 2,1 Hz; *p*-CH), 132,5 (d, ¹J_{C,P} = 44,5 Hz; CP), 134,6 (d, ²J_{C,P} = 13,7 Hz; *o*-CH).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 45,2 (s).

8.3 Synthese der funktionalisierten Alkalimetallanilide 1–19

8.3.1 Lithiumanilide Li(NH-phn-X) (1–6) und Li{N(PSPPh₂)Ph} (7)

Darstellung solvensfreier Verbindungen:

Zu einer Suspension des jeweiligen Anilins (5,0 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3,1 mL, 1,6 mol/L, 5,0 mmol) vorsichtig zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: farblose Pulver, die sich an der Luft rasch braun färben; löslich in THF; mäßig bis schwer löslich in Diethylether; schwer löslich in Alkanen; in Wasser lebhaft hydrolytische Zersetzung.

Lithium(2-methoxyphenyl)amid (1):

Li(NH-phn-OMe) = C₇H₈LiNO; *M* = 129,09 g/mol.

Ausbeute: 0,62 g (96 % bzgl. *o*-Anisidin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,875.

IR: 3065(w), 3047(w), 3002(w), 2963(w), 2942(w), 2838(w), 1594(m), 1572(m), 1495(s), 1450(s), 1406(w), 1347(m), 1307(w), 1263(s), 1215(s), 1187(s), 1173(m), 1102(s), 1045(m), 1028(s), 894(w), 841(m), 801(w), 757(m), 730(s), 682(s), 597(s), 555(m), 527(w), 747(s), 450(s), 428(m), 373(s), 344(m), 306(s), 269(m), 235(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 2,97 (s br, 1H; NH), 3,67 (s, 3H; OCH_3), 5,91 (m, 1H; 4-CH), 6,27 (m, 1H; 6-CH), 6,41 (m, 1H; 5-CH), 6,45 (m, 1H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 54,8 (s; OCH_3), 108,2 (s br; 4-CH), 109,2 (s; 3-CH), 115,6 (s; 6-CH), 122,7 (s; 5-CH), 149,1 (s; CO), 153,9 (s br; CN).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,20 (s).

Lithium(2-phenoxyphenyl)amid (2):

$\text{Li}(\text{NH-phn-OPh}) = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{LiNO}$; $M = 191,16$ g/mol.

Ausbeute: 0,94 g (98 % bzgl. 2-Phenoxyanilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,967.

IR: 3266(w), 3059(w), 3039(w), 3014(w), 1591(s), 1570(m), 1489(s), 1449(s), 1339(m), 1302(m), 1266(s), 1202(s), 1169(s), 1159(m), 1092(s), 1071(w), 1041(m), 1021(w), 1004(w), 912(w), 874(s), 831(w), 813(m), 799(s), 733(s), 689(s), 636(w), 613(w), 593(w), 552(s), 531(m), 504(s), 473(s), 440(s), 353(s), 319(s), 296(s), 247(s), 212(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 4,28 (s br, 1H; NH), 6,39 (s br, 1H; 4-CH), 6,70 (m br, 1H; 3-CH), 6,72 (m, 1H; *p*-CH), 6,82 (m br, 1H; 6-CH), 6,89 (m, 2H; *o*-CH), 6,93 (m br, 1H; 5-CH), 7,22 (m, 2H; *m*-CH Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 117,0 (s br; 3-CH), 117,4 (s; *o*-CH), 121,3 (s; *p*-CH), 122,5 (s br; 5-CH), 125,8 (s; 6-CH), 130,2 (s; *m*-CH Ph), 143,2 (s; Phenylen-CO), 159,5 (s br; Phenyl-CO), CN und 4-CH fehlt.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,14 (s).

Lithium(2-(methylthio)phenyl)amid (3):

$\text{Li}(\text{NH-phn-SMe}) = \text{C}_7\text{H}_8\text{LiNS}$; $M = 145,15$ g/mol.

Ausbeute: 0,70 g (96 % bzgl. 2-(Methylthio)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,887.

IR: 3242(w), 3052(w), 2991(w), 2920(w), 1577(s), 1473(s), 1434(s), 1336(m), 1292(s), 1249(s), 1184(m), 1154(w), 1118(s), 1084(w), 1055(w), 1030(s), 966(m), 916(w), 833(s), 740(s), 720(s), 684(m), 671(s), 576(s), 522(m), 478(m), 426(s), 379(m), 349(s), 319(m), 272(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 2,19 (s, 3H; SCH_3), 3,94 (s br, 1H; NH), 5,92 (s br, 1H; 4-CH), 6,49 (m, 1H; 6-CH), 6,70 (m br, 1H; 5-CH), 7,03 (m, 1H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 17,7 (s; SCH_3), 109,5 (s br; 4-CH), 116,7 (s; 6-CH), 118,4 (s; CS), 129,2 (s; 5-CH), 134,5 (s; 3-CH), CN fehlt.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,83 (s).

Lithium(2-(phenylthio)phenyl)amid (4):

$\text{Li}(\text{NH-phn-SPh}) = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{LiNS}$; $M = 207,22 \text{ g/mol}$.

Ausbeute: 1,03 g (99 % bzgl. 2-(Phenylthio)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,979.

IR: 3054(w), 3002(w), 1579(s), 1551(w), 1475(s), 1458(s), 1433(s), 1334(m), 1296(s), 1246(s), 1187(m), 1156(m), 1118(m), 1080(w), 1024(s), 998(w), 965(w), 934(w), 901(w), 836(s), 737(s), 689(s), 574(s), 541(m), 490(s), 432(s), 412(s), 382(s), 323(m), 275(s), 246(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 4,89 (s br, 1H; NH), 6,18 (s br, 1H; 4-CH), 6,65 (m br, 1H; 6-CH), 6,96 (m br, 1H; 5-CH), 6,97 (m br, 1H; p-CH), 7,03 (m, 2H; o-CH), 7,10 (m, 2H; m-CH), 7,20 (s br, 1H; 3-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- D_8): δ 116,6 (s br; 6-CH), 125,0 (s br; p-CH), 126,6 (s br; o-CH), 129,3 (s; m-CH), 131,5 (s; 5-CH), 138,5 (s; 3-CH), 4-CH, Phenylen-CS, Phenyl-CS, CN fehlen.

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,61 (s).

Darstellung von Diethylether- bzw. THF-Solvaten:

Zu einer Lösung des entsprechendenamins (5 mmol) in Diethylether oder THF (15 mL) wird bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 mol/L, 3,12 mL, 5 mmol) zugetropft. Nach 30-minütigem Rühren wird die farblose bis gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Kristallisation des Produkts (s.u.) wird dieses abfiltriert, mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften (außer Verbindung **6** · thf, s.u.): farblose Kristalle, die sich an der Luft rasch braun färben und zerfließen; löslich in THF; mäßig bis schwer löslich in Diethylether; schwer löslich in Alkanen; in Wasser lebhaft hydrolytische Zersetzung.

Lithium(2-methoxyphenyl)amid (1) · 1,5 thf:

Das Produkt fällt unmittelbar aus. Die Mutterlauge wird mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet, woraufhin sich innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur feine farblose Nadeln bilden.

Lithium(2-phenoxyphenyl)amid (2) · Et₂O:

Das Produkt fällt unmittelbar aus. Die Mutterlauge wird bei $8 \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, woraufhin sich innerhalb einer Woche wenige farblose Plättchen bilden.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. I.

Lithium(2-(methylthio)phenyl)amid (3) · Et₂O:

Die Lösung wird auf 5 mL eingengt, mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet und bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bilden sich stäbchenförmige Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. I.

Lithium(2-(phenylthio)phenyl)amid (4) · 2 THF:

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb weniger Tage bilden sich bei Raumtemperatur große farblose Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. II.

Lithium(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)amid (5) · 2 THF:

$\text{Li}(\text{NH-phn-PPh}_2)(\text{thf})_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{LiO}_2\text{NP}$; $M = 427,45 \text{ g/mol}$.

Das Produkt fällt unmittelbar aus. Die Mutterlauge wird bei 8 °C aufbewahrt, woraufhin sich über Nacht große farblose Kristalle bilden. Ausbeute: 1,97 g (92 % bzgl. 2-(Diphenylphosphanyl)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,037.

IR: 3056(w), 3001(w), 2977(m), 2874(m), 1613(w), 1586(m), 1577(m), 1537(w), 1476(m), 1458(m), 1434(s), 1385(w), 1342(w), 1317(s), 1256(m), 1197(m), 1151(w), 1123(w), 1089(w), 1056(s), 1021(m), 915(m), 900(m), 836(m), 744(s), 732(m), 697(s), 649(s), 570(s), 550(m), 534(w), 498(s), 477(s), 428(m), 419(s), 395(s), 355(m), 292(m), 261(w).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 1,78 (m, 8H; $\beta\text{-CH}_2$ thf), 3,62 (m, 8H; $\alpha\text{-CH}_2$ thf), 5,83 (s br, 1H; 4-CH), 6,34 (s br, 1H; 6-CH), 6,48 (m br, 1H; 5-CH), 6,76 (s br, 1H; 3-CH), 7,21 (2 × m, 6H; *o*-CH + *p*-CH), 7,26 (m, 4H; *m*-CH), NH nicht gefunden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ 26,5 (s; $\beta\text{-CH}_2$ thf), 68,3 (s; $\alpha\text{-CH}_2$ thf), 108,9 (s br; 4-CH), 117,5 (s br; 5-CH), 128,4 (s; *p*-CH), 128,7 (d, $|^2J_{\text{C,P}}| = 6,2 \text{ Hz}$; *o*-CH), 130,3 (s; 3-CH), 134,6 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 18,9 \text{ Hz}$; *m*-CH), 135,0 (s; 6-CH), 140,4 (s br; Phenyl-CP); Phenylen-CP, CN fehlt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ -19,2 (s).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,66 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. III.

Lithium(2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (6):

$\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2) = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{LiNOP}$; $M = 299,24 \text{ g/mol}$.

Das Produkt fällt aus Diethylether unmittelbar aus. Dieses wird abfiltriert, mit Diethylether (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,29 g (86 % bzgl. 2-(Diphenylphosphoryl)anilin).

Eigenschaften: gelbliches hydrolyseempfindliches Pulver; löslich in THF; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,996.

IR: 3070(w), 3055(w), 3024(w), 3008(w), 1593(s), 1563(w), 1484(s), 1436(m), 1398(w), 1332(w), 1283(s), 1266(s), 1182(m), 1150(w), 1120(s), 1083(s), 1065(s), 1029(s), 998(s), 977(s), 929(w), 878(w), 851(w), 786(s).

745(s), 721(s), 692(s), 627(s), 610(s), 533(s), 523(s), 487(m), 439(s), 398(w), 362(s), 314(s), 293(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 5,98 (s br, 1H; *NH*), 6,39 (s br, 1H; 4-*CH*), 6,58 (s br, 1H; 6-*CH*), 6,68 (s br, 1H; 3-*CH*), 7,07 (s br, 1H; 5-*CH*), 7,42 (m, 4H; *m-CH*), 7,49 (m, 2H; *p-CH*), 7,61 (m, 4H; *o-CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 129,9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,4$ Hz; *m-CH*), 132,0 (s br; Phenyl-CP), 132,9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9,2$ Hz; *o-CH*), 133,4 (s; *p-CH*); CN, Phenylen-CP, Phenylen-CH fehlen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 31,9 (s br).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,57 (s), 1,53 (s br).

Lithium(2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (6) · THF:

$\text{Li}(\text{NH-phn-POPh}_2)(\text{thf}) = \text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{LiNO}_2\text{P}$; $M = 371,35$ g/mol.

Die Reaktionslösung in THF wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei Raumtemperatur ein kristalliner Niederschlag.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. IV.

Lithium-N-(diphenylthiophosphoryl)anilid (7) · Et₂O:

$\text{Li}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph}\}(\text{Et}_2\text{O}) = \text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{LiNOPS}$; $M = 389,43$ g/mol.

Das Produkt fällt unmittelbar aus. Dieses wird abfiltriert, mit Diethylether (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,42 g (73 % bzgl. N-(Diphenylthiophosphoryl)anilin). Eigenschaften: farbloses hydrolyseempfindliches Pulver; löslich in THF; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Die Mutterlauge wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb weniger Tage bilden sich große Einkristalle.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,006.

IR: 3056(w), 3020(w), 3006(w), 2979(w), 2937(w), 2897(w), 1590(m), 1562(w), 1482(s), 1435(m), 1388(w), 1327(w), 1294(s), 1264(s), 1182(m), 1156(w), 1146(w), 1104(s), 1065(s), 1034(m), 1000(s), 983(s), 912(m), 871(w), 837(w), 797(w), 772(m), 751(s), 742(m), 713(m), 691(s), 636(s), 612(s), 575(m), 542(w), 504(m), 491(s), 477(m), 455(s), 417(s), 382(s), 329(m), 301(w), 287(w).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 6,44 (m br, 1H; *p-CH* NPh), 6,70 (m br, 2H; *o-CH* NPh), 6,83 (m br, 2H; *m-CH* NPh), 7,28 (m, 2H; *p-CH* PPh), 7,30 (m, 4H; *m-CH* PPh), 7,92 (m, 4H; *o-CH* PPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 122,0 (s br; *o-CH* NPh), 128,2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,9$ Hz; *m-CH* PPh), 128,8 (s; *p-CH* PPh), 130,4 (s br; *m-CH* NPh), 132,6 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10,3$ Hz; *o-CH* PPh); CP, CN, *p-CH* NPh fehlen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 40,5 (s br).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,61 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. V.

8.3.2 Natriumanilide Na(NH-phn-X) (8–13)

Zu einer Lösung des jeweiligen Anilins (5,0 mmol) in DME (15 mL) wird Natriumamid (0,20 g, 5,0 mmol) zugegeben und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf 10 mL eingengt. Das kristallisierte Produkt (s.u.) wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften (außer Verbindung **13** · dme, s.u.): farblose bis gelbliche Kristalle, die sich an der Luft rasch braun färben und zerfließen; löslich in THF und DME; mäßig bis schwer löslich in Diethylether; schwer löslich in Alkanen; in Wasser lebhaft Hydrolyse.

Natrium(2-methoxyphenyl)amid (8) · DME:

Na(NH-phn-OMe)(dme) = C₁₁H₁₈NNaO₃; *M* = 235,26 g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei –20 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bildet sich ein Niederschlag aus kristallinen Plättchen. Ausbeute: 1,16 g (99 % bzgl. *o*-Anisidin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,989.

IR: 3055(w), 2995(w), 2935(m), 2907(m), 2828(m), 1589(m), 1576(m), 1551(w), 1501(m), 1490(s), 1468(m), 1446(s), 1372(w), 1350(m), 1306(s), 1277(m), 1249(w), 1224(m), 1204(s), 1168(s), 1152(m), 1129(m), 1088(s), 1075(s), 1045(m), 1023(s), 913(w), 870(w), 845(s), 807(m), 743(s), 732(m), 708(s), 663(m), 643(m), 585(s), 572(m), 541(w), 511(w), 453(m), 384(m), 208(s).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 3,17 (s, 1H; NH), 3,26 (s, 6H; CH₃ dme), 3,43 (s, 4H; CH₂ dme), 3,71 (s, 3H; OCH₃), 5,75 (m, 1H; 4-CH), 6,18 (m, 1H; 3-CH), 6,34 (m, 1H; 5-CH), 6,41 (m, 1H; 6-CH).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 54,9 (s; OCH₃), 59,0 (s; CH₃ dme), 72,7 (s; CH₂ dme), 106,1 (s; 3-CH), 109,4 (s; 4-CH), 115,5 (6-CH), 122,9 (s; 5-CH), 148,4 (s; CO), 155,0 (s br; CN).

²³Na{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 10,0 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. VI.

Natrium(2-phenoxyphenyl)amid (9) · DME:

Na(NH-phn-OPh)(dme) = C₁₆H₂₀NNaO₃; *M* = 297,33 g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei 5°C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bilden sich große farblose Kristalle, die allmählich rötlich-grün dichroitisch anlaufen. Ausbeute: 1,32 g (89 % bzgl. 2-Phenoxyanilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,009.

IR: 3276(w), 3060(w), 3039(w), 3008(w), 2936(w), 2916(w), 2882(w), 2861(w), 2823(w), 1890(w), 1842(w), 1801(w), 1585(s), 1486(s), 1445(s), 1393(w), 1362(w), 1324(s), 1305(m), 1245(w), 1215(s), 1189(w), 1172(s), 1159(s), 1122(m), 1111(s), 1068(s), 1026(s), 985(m), 903(w), 877(s), 858(s), 814(s), 776(m), 749(s), 723(s), 690(s), 659(s), 625(w), 610(w), 587(w), 557(s), 541(m), 509(m), 492(s), 446(s), 360(m), 311(w), 294(m), 239(s), 207(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 3,12 (s, 1H; NH), 3,26 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 5,78 (m, 1H; 4-CH), 6,39 (m, 1H; 3-CH), 6,51 (m, 1H; 6-CH), 6,57 (m, 1H; *p*-CH), 6,83 (m, 1H; 5-CH), 6,88 (m, 2H; *o*-CH), 7,15 (m, 2H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,7 (s; CH_2 dme), 106,6 (s; 4-CH), 116,9 (s; *o*-CH), 117,4 (3-CH), 121,3 (s; 5-CH), 121,3 (s; *p*-CH), 126,4 (2; 6-CH), 129,9 (s; *m*-CH), 142,9 (s; Phenylen-CO), 156,9 (s br; CN), 160,4 (s; Phenyl-CO).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 8,5 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. VII.

Natrium(2-phenoxyphenyl)amid (9) · 2 THF:

$\text{Na}(\text{NH-phn-OPh})(\text{thf})_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NNaO}_3$; $M = 327,40$ g/mol.

Die Reaktion wird in THF anstatt DME durchgeführt. Die Lösung wird mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bilden sich extrem empfindliche Kristalle, die beim Isolationsversuch zerfließen, aber unter Paraffinöl bei -70 °C einige Zeit haltbar sind.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. VIII.

Natrium(2-(methylthio)phenyl)amid (10) · DME:

$\text{Na}(\text{NH-phn-SMe})(\text{dme}) = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NNaO}_2\text{S}$; $M = 251,32$ g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bilden sich große stäbchenförmige Kristalle. Ausbeute: 1,16 g (92 % bzgl. 2-(Methylthio)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,042.

IR: 3261(w), 3071(w), 3036(w), 3020(w), 2993(w), 2933(w), 2915(m), 2828(m), 1879(w), 1781(w), 1569(s), 1538(w), 1472(s), 1435(s), 1370(w), 1334(m), 1320(m), 1308(s), 1246(m), 1208(w), 1195(w), 1174(w), 1163(w), 1150(w), 1124(w), 1103(s), 1073(s), 1051(w), 1028(s), 957(w), 891(w), 855(s), 838(s), 817(s), 750(w), 730(m), 716(s), 667(s), 656(m), 571(m), 556(m), 504(m), 437(m), 404(w), 370(w), 344(w), 294(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 2,23 (s, 3H; SCH_3), 3,26 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 3,66 (s, 1H; NH), 5,74 (m, 1H; 4-CH), 6,24 (m, 1H; 6-CH), 6,54 (m, 1H; 5-CH), 6,80 (m, 1H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 15,9 (s; SCH_3), 59,0 (s; CH_3 dme), 72,7 (s; CH_2 dme), 106,9 (s; 4-CH), 115,5 (s; 6-

CH), 117,6 (s; CS), 128,3 (s br; 5-CH), 130,6 (s br; 3-CH), 165,0 (s; CN).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 8,1 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. IX.

Natrium(2-(phenylthio)phenyl)amid (11) · DME:

$\text{Na}(\text{NH-phn-SPh})(\text{dme}) = \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NNaS}$; $M = 281,40$ g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Große gelbliche Kristalle bilden sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur. Ausbeute: 1,34 g (95 % bzgl. 2-(Phenylthio)-anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,020.

IR: 3260(w), 3060(w), 2996(w), 2935(w), 2900(w), 2823(w), 1579(s), 1528(w), 1475(s), 1468(s), 1434(s), 1366(m), 1327(s), 1281(w), 1264(m), 1245(m), 1210(w), 1193(w), 1174(w), 1127(m), 1107(s), 1084(s), 1073(m), 1018(s), 998(m), 988(m), 923(w), 900(w), 862(m), 843(m), 827(m), 739(s), 728(s), 691(s), 568(w), 550(w), 519(m), 480(m), 469(m), 427(w), 408(w), 278(m), 252(m).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 3,26 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 4,48 (s, 1H; NH), 6,00 (m, 1H; 4-CH), 6,47 (m, 1H; 6-CH), 6,84 (m, 1H; *p*-CH), 6,94 (m, 1H; 5-CH), 7,03 – 7,13 (3 × m, 5H; 3-CH + *o*-CH + *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,7 (s; CH_2 dme), 110,4 (s br; 4-CH), 111,1 (s; Phenylen-CS), 116,9 (s; 6-CH), 124,7 (s; *p*-CH), 126,6 (s; *o*-CH), 129,2 (s; *m*-CH), 131,6 (s; 5-CH), 138,6 (s; 3-CH), 140,9 (s; Phenyl-CS), 161,9 (s br; CN).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 6,8 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. X.

Natrium(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)amid (12) · DME:

$\text{Na}(\text{NH-phn-PPh}_2)(\text{dme}) = \text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NNaO}_2\text{P}$; $M = 389,41$ g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Große gelbe Kristalle bilden sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur. Ausbeute: 1,89 g (97 % bzgl. 2-(Diphenylphosphanyl)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,019.

IR: 3330(w), 3054(w), 2999(w), 2928(w), 2894(w), 2821(w), 1568(m), 1531(w), 1474(s), 1464(w), 1432(s), 1366(w), 1322(s), 1306(m), 1268(m), 1243(m), 1191(w), 1177(w), 1152(m), 1129(m), 1108(s), 1089(w), 1044(s), 1024(w), 998(w), 974(w), 923(m), 864(m), 839(m), 828(s), 743(m), 727(s), 660(m), 619(w), 566(w), 555(w), 547(w), 519(m), 498(s), 488(s), 470(s), 425(w), 407(m), 368(w), 326(w), 279(m).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 3,26 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 3,87 (s br, 1H; NH), 5,76 (m, 1H; 4-CH), 6,22 (m, 1H; 6-CH), 6,29 (m, 1H; 5-CH), 6,67 (m, 1H; 3-CH), 7,22 (m, 4H; *o*-CH), 7,24 (m, 2H; *p*-CH), 7,28 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,7 (s; CH_2 dme), 108,8 (s br; 4-CH), 114,5 (s br; Phenylen-CP), 116,8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3$ Hz; 6-CH), 128,4 (s; p -CH), 128,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6,4$ Hz; o -CH), 130,7 (s; 5-CH), 134,6 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 18,6$ Hz; m -CH), 135,1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1,4$ Hz; 3-CH), 140,3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 10,5$ Hz; Phenyl-CP), 166,3 (s br; CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -16,4 (s).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,6 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XI.

Natrium(2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (13) · DME:

$\text{Na}(\text{NH-phn-POP}_2)(\text{dme}) = \text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NNaO}_3\text{P}$; $M = 405,41$ g/mol.

Die Lösung wird mit n -Hexan (20 mL) überschichtet. Kurzerhand bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag. Ausbeute: 1,20 g (59 % bzgl. 2-(Diphenylphosphoryl)anilin).

Eigenschaften: gelbe hydrolyseempfindliche Plättchen, die sich an der Luft entfärben; mäßig löslich in THF und DME; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,037.

IR: 3228(w), 3074(w), 3057(w), 3021(w), 3010(w), 2989(w), 2913(w), 2847(w), 2817(w), 1588(m), 1564(w), 1522(w), 1480(m), 1468(m), 1447(s), 1436(s), 1366(w), 1354(w), 1332(m), 1268(m), 1242(w), 1207(w), 1172(m), 1156(m), 1141(m), 1118(s), 1090(s), 1069(m), 1047(m), 1021(s), 998(m), 930(w), 864(w), 841(m), 818(w), 748(m), 738(m), 708(s), 693(s), 670(m), 618(w), 566(m), 552(s), 543(s), 521(s), 482(s), 433(s), 392(m), 322(m), 282(m), 250(m), 222(s).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 3,27 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 5,01 (s br, 1H; NH), 5,81 (m, 1H; 4-CH), 6,20 (m, 1H; 6-CH), 6,38 (m, 1H; 3-CH), 6,79 (m, 1H; 5-CH), 7,32 (m, 4H; m -CH), 7,41 (m, 2H; p -CH), 7,63 (m, 4H; o -CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,8 (s; CH_2 dme), 108,2 (s br; 4-CH), 119,8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8,7$ Hz; 6-CH), 128,8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,8$ Hz; m -CH), 131,4 (s; p -CH), 133,1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9,9$ Hz; o -CH), 133,1 (s; 5-CH), 135,1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13,0$ Hz; 3-CH), 136,7 (s; Phenyl-CP), 166,3 (s br; CN); Phenylen-CP fehlt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 36,6 (s).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 5,3 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XII.

8.3.3 Kaliumanilide $\text{K}(\text{NH-phn-X})$ (14–19)

Zu einer Lösung des jeweiligen Anilins (5,0 mmol) in DME (15 mL) oder THF (15 mL) wird Kaliumhydrid (0,20 g, 5,0 mmol) zugegeben und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Das kristallisierte Produkt (s.u.) wird abfiltriert, mit n -Pentan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften (außer Verbindung **19**, s.u.): farblose (**14**, **15**) bis gelbe (**16–18**) Pulver oder Kristalle, die sich an der Luft rasch dunkel färben; löslich in THF und DME; mäßig bis schwer löslich in Diethylether; schwer löslich in Alkanen; in Wasser lebhaft hydrolytische Zersetzung.

Kalium(2-methoxyphenyl)amid (14):

$\text{K}(\text{NH-phn-OMe}) = \text{C}_7\text{H}_8\text{KNO}$; $M = 161,24 \text{ g/mol}$.

Die Lösung wird auf 2 mL eingengt und mit Diethylether (20 mL) ein amorphes voluminöses Produkt gefällt. Ausbeute: 0,64 (79 % bzgl. *o*-Anisidin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,986.

IR: 3503(w), 3047(w), 2995(w), 2942(w), 2910(w), 2832(w), 2727(w), 2674(w), 1578(s), 1503(m), 1481(s), 1443(s), 1348(w), 1302(s), 1223(m), 1201(s), 1168(s), 1114(s), 1042(m), 1018(s), 909(w), 884(w), 841(m), 817(w), 719(s), 583(m), 534(w), 506(w), 455(m), 370(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 3,70 (s, 1H; NH), 3,72 (s, 3H; OCH_3), 5,82 (m, 1H; 4-CH), 6,19 (m, 1H; 3-CH), 6,37 (m, 1H; 5-CH), 6,44 (m, 1H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 55,0 (s; OCH_3), 107,3 (s; 4-CH), 110,3 (s; 6-CH), 114,9 (s; 3-CH), 122,9 (s; 5-CH), 148,2 (s; CO), 151,5 (s br; CN).

Kalium(2-phenoxyphenyl)amid (15):

$\text{K}(\text{NH-phn-OPh}) = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{KNO}$; $M = 223,32 \text{ g/mol}$.

Die Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in Diethylether (5 mL) aufgenommen. Das Produkt wird mit *n*-Hexan (10 mL) gefällt, abfiltriert und nochmals mit 50 °C warmem *n*-Hexan (10 mL) ausgelaut. Ausbeute: 1,00 g (90 % bzgl. 2-Phenoxyanilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,951.

IR: 3502(w), 3036(w), 2996(w), 2954(w), 2926(w), 2871(w), 2854(w), 2736(w), 1934(w), 1582(s), 1486(s), 1475(s), 1454(m), 1443(s), 1307(s), 1270(m), 1214(s), 1190(m), 1153(s), 1072(m), 1023(m), 878(s), 814(m), 777(w), 743(s), 690(s), 610(w), 584(w), 556(w), 540(w), 494(m), 448(m), 362(w), 296(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 3,28 (s br, 1H; NH), 5,65 (m, 1H; 4-CH), 6,23 (m, 1H; 3-CH), 6,48 (m, 1H; 6-CH), 6,53 (m, 1H; 5-CH), 6,82 (m, 2H; *p*-CH), 6,87 (m, 2H; *o*-CH), 7,14 (m, 2H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 104,6 (s; 4-CH), 116,6 (s; *o*-CH), 117,2 (s; 3-CH), 121,0 (s; *p*-CH), 121,8 (s; 6-CH), 126,9 (s; 5-CH), 129,9 (s; *m*-CH), 141,9 (s; Phenylen-CO), 157,1 (s; CN), 160,5 (s; Phenyl-CO).

Kalium(2-(methylthio)phenyl)amid (16):

$K(\text{NH-phn-SMe}) = \text{C}_7\text{H}_8\text{KNS}$; $M = 177,31$ g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur bilden sich ein polykristalliner gelblicher Niederschlag sowie einige große perlmuttfarbene Kristalle. Ausbeute: 0,77 g (87 % bzgl. 2-(Methylthio)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,001.

IR: 3503(m), 3238(w), 3045(w), 3012(w), 2946(w), 2909(w), 2828(w), 2721(m), 1914(m), 1606(s), 1531(w), 1471(m), 1447(m), 1431(s), 1326(s), 1303(s), 1252(s), 1168(m), 1152(m), 1099(s), 1050(m), 1027(s), 1012(s), 968(s), 952(m), 921(w), 898(w), 886(w), 831(m), 823(m), 761(m), 738(m), 728(s), 717(s), 692(s), 667(m), 561(m), 549(m), 495(m), 462(m), 441(m), 383(m), 284(s), 220(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 2,20 (s, 3H; SCH_3), 4,14 (s, 1H; NH), 5,70 (m, 1H; 4- CH), 6,13 (m, 1H; 6- CH), 6,53 (m, 1H; 5- CH), 6,78 (m, 1H; 3- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 15,8 (s; SCH_3), 106,5 (s; 4- CH), 114,6 (s; 6- CH), 117,4 (s; CS), 128,5 (s; 5- CH), , 130,7 (s; 3- CH), 162,8 (s; CN).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XIII.

Kalium(2-(phenylthio)phenyl)amid (17) · DME:

$K(\text{NH-phn-SPh})(\text{dme}) = \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{KNS}$; $M = 297,51$ g/mol.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur große gelbliche Kristalle. Ausbeute: 1,12 g (75 % bzgl. 2-(Phenylthio)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,002.

IR: 3065(w), 3051(w), 2991(w), 2940(w), 2891(w), 2829(w), 1580(s), 1526(w), 1477(s), 1446(s), 1438(s), 1369(m), 1337(s), 1317(s), 1259(s), 1242(m), 1210(w), 1193(w), 1170(s), 1143(w), 1124(m), 1103(w), 1077(s), 1032(w), 1023(m), 1010(s), 966(w), 953(w), 930(w), 856(m), 842(m), 832(m), 738(s), 727(s), 702(m), 689(s), 561(m), 546(m), 509(w), 489(m), 466(m), 419(w), 404(m), 290(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 3,26 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 4,32 (s, 1H; NH), 5,70 (m, 1H; 4- CH), 6,28 (m, 1H; 6- CH), 6,72 (m, 1H; 5- CH), 6,92 (m, 1H; *p*- CH), 7,02 (m, 1H; 3- CH), 7,05 – 7,10 (2 × m, 4H; *o*- CH + *m*- CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,7 (s; CH_2 dme), 106,1 (s; 4- CH), 109,0 (s; Phenylen- CS), 116,8 (s; 6- CH), 124,1 (s; *p*- CH), 126,2 (s; *o*- CH), 128,9 (s; *m*- CH), 131,6 (s; 5- CH), 138,9 (s; 3- CH), 142,0 (s; Phenyl- CS), 165,2 (s; CN).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XIV.

Kalium(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)amid (18) · DME:

$K(\text{NH-phn-PPh}_2)(\text{dme}) = \text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{KNO}_2\text{P}$; $M = 405,52 \text{ g/mol}$.

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur neben amorphem Feststoff einige große gelbliche Kristalle. Ausbeute: 1,05 g (52 % bzgl. 2-(Diphenylphosphanyl)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,992.

IR: 3230(w), 3050(w), 3020(w), 2999(w), 2979(w), 2915(w), 2892(w), 2819(w), 2655(w), 1899(w), 1843(w), 1774(w), 1575(s), 1526(w), 1474(m), 1460(m), 1430(s), 1366(w), 1322(s), 1290(w), 1272(m), 1242(w), 1192(w), 1176(w), 1151(w), 1130(m), 1105(s), 1087(s), 1042(w), 1022(s), 998(w), 922(w), 883(w), 854(m), 838(m), 824(m), 756(m), 741(s), 724(s), 696(s), 671(w), 653(s), 566(w), 544(w), 515(s), 502(s), 492(s), 460(s), 425(m), 405(m), 395(m), 364(w), 278(m), 220(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 3,27 (s, 6H; CH_3 dme), 3,43 (s, 4H; CH_2 dme), 4,16 (s br, 1H; NH), 5,82 (m, 1H; 4-CH), 6,18 (m, 1H; 6-CH), 6,29 (m, 1H; 3-CH), 6,70 (m, 1H; 5-CH), 7,24 (m, 4H; *p*-CH), 7,26 (m, 2H; *o*-CH), 7,29 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 59,0 (s; CH_3 dme), 72,8 (s; CH_2 dme), 109,6 (s br; 4-CH), 114,8 (s br; Phenylen-CP), 116,3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 2,9 \text{ Hz}$; 6-CH), 128,6 (s; *p*-CH), 128,9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6,5 \text{ Hz}$; *o*-CH), 130,7 (s; 5-CH), 134,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1,9 \text{ Hz}$; 3-CH), 134,8 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 18,8 \text{ Hz}$; *m*-CH), 140,0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 10,5 \text{ Hz}$; Phenyl-CP), 163,4 (s br; CN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -14,6 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XV.

Kalium(2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (19):

$K(\text{NH-phn-POPh}_2) = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{KNOP}$; $M = 331,40 \text{ g/mol}$.

Das Produkt fällt direkt in gelblichen Flocken aus. Nach Überschichten der Mutterlauge mit *n*-Hexan (10 mL) bilden sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur einige gelbe Kristalle. Ausbeute: 0,75 g (45 % bzgl. 2-(Diphenylphosphoryl)anilin).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 0,970.

IR: 3228(w), 3056(w), 2975(w), 2949(w), 2857(w), 2707(w), 1592(m), 1565(w), 1523(w), 1482(m), 1470(w), 1437(s), 1321(m), 1267(w), 1173(s), 1156(m), 1148(s), 1118(s), 1095(s), 1069(m), 1053(m), 1028(m), 1020(m), 999(m), 891(w), 864(w), 841(m), 753(m), 709(s), 696(s), 566(m), 553(s), 543(s), 521(s), 485(s), 438(m), 426(m), 397(w), 320(w), 303(m), 232(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 5,64 (s br, 1H; NH), 6,09 (s br, 1H; 4-CH), 6,39 (m, 1H; 6-CH), 6,56 (m, 1H; 3-CH), 6,94 (m, 1H; 5-CH), 7,38 (m, 4H; *m*-CH), 7,45 (m, 2H; *p*-CH), 7,63 (m, 4H; *o*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 111,7 (s br; 4-CH), 118,8 (s br; 6-CH), 128,9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,7 \text{ Hz}$; *m*-CH), 131,7 (s; *p*-CH), 132,9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9,5 \text{ Hz}$; *o*-CH), 133,2 (s; 5-CH), 134,5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,9 \text{ Hz}$; 3-CH), 135,9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 102,6 \text{ Hz}$; Phenyl-CP); Phenylen-CP, CN fehlen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 34,2 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XVI.

8.4 Umsetzung von Lithiumaniliden mit Dichlordimethylsilan

8.4.1 Synthese der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-X})_2$ (20–24) ^[13a, 16a, 41]

Zu einer frisch präparierten Lösung des jeweiligen Lithiumanilids (PhNHLi bzw. **1–4**; 0,2 mol, s. S. 232) in THF (400 mL) wird bei Raumtemperatur langsam Dichlordimethylsilan (12,0 mL; 0,1 mol) zugetropft. Anschließend wird über Nacht gerührt und dann noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht *. Die Reaktionslösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in Toluol (100 mL) aufgenommen. Der Rückstand wird abfiltriert.

* **22** wird aufgrund seiner thermischen Empfindlichkeit nicht gekocht, sondern nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur direkt aufgearbeitet.

Dimethylsilandianilin (20) ^[13a, 16a]

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$; $M = 242,40$ g/mol.

Die Lösung wird auf 20 mL eingengt, dann n-Pentan (30 mL) zugegeben und die Lösung bei 8 °C aufbewahrt. Das über Nacht kristallisierende Produkt wird abfiltriert, mit n-Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 15,3 g (63 % bzgl. Me_2SiCl_2).

IR: 3373(w), 3072(w), 3041(m), 2961(w), 1618(w), 1597(s), 1497(s), 1478(w), 1390(sm), 1291(s), 1258(m), 1235(w), 1179(m), 1153(w), 1075(w), 1028(m), 995(m), 908(s), 888(s), 831(m), 790(s), 750(s), 720(w), 689(s), 659(m), 615(w), 504(m), 464(s), 390(w), 374(m), 291(m).

^1H -NMR (C_6D_6): 0,13 (s+d [$^2J_{\text{H,Si}}$] = 6,5 Hz, 6H; SiCH_3), 3,26 (s br+d, [$^1J_{\text{H,N}}$] = 76,2 Hz, 2H; NH), 6,70 (m, 4H; *o*-CH), 6,75 (m, 2H; *p*-CH), 7,09 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -1,3 (s+d, [$^1J_{\text{C,Si}}$] = 66 Hz; SiCH_3), 117,2 (s; *o*-CH), 119,0 (s; *p*-CH), 129,6 (s; *m*-CH), 146,7 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -11,2 (s).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -311,8 (s+d, [$^1J_{\text{N,Si}}$] = 20,0 Hz).

Dimethylsilanbis((2-methoxyphenyl)amin) (21) ^[41]

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$; $M = 302,45$ g/mol.

Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 28,7 g (95 % bzgl. Me_2SiCl_2).

Eigenschaften: hydrolyseempfindliche, hochviskose gelbliche Masse; mischbar mit Diethylether, THF, DME, Benzol, Toluol und Alkanen; Sdp.: 257 °C.

IR: 3391(m br), 3065(w), 3044(w), 2999(w), 2957(w), 2937(w), 2906(w), 2842(w), 1614(m), 1596(s), 1500(s), 1459(m), 1445(m), 1384(s), 1319(s), 1295(s), 1257(m), 1238(s), 1224(m), 1213(s), 1174(m), 1142(s), 1071(w), 1048(m), 1026(s), 908(s), 897(s), 830(s), 795(s), 779(m), 735(s), 659(m), 590(w), 562(w), 498(m), 484(w), 448(m), 366(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,25 (s+d, $^2J_{\text{H,Si}}$ = 6,8 Hz, 6H; SiCH_3), 3,31 (s, 6H; OCH_3), 4,53 (s br+d, $^1J_{\text{H,N}}$ = 77,2 Hz, 2H; NH), 6,54 (m, 2H; 6-CH), 6,70 (m, 2H; 5-CH), 6,79 (m, 2H; 4-CH), 7,23 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -1,4 (s+d, $^1J_{\text{C,Si}}$ = 67,1 Hz; SiCH_3), 55,0 (s; OCH_3), 110,4 (s; 3-CH), 115,6 (s; 6-CH), 118,4 (s; 4-CH), 121,7 (s; 5-CH), 136,7 (s; CN), 148,3 (s; CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -10,4 (s).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -323,6 (s+d, $^1J_{\text{N,Si}}$ = 19,9 Hz).

Dimethylsilanbis((2-phenoxyphenyl)amin) (22):

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OPh})_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$; $M = 426,59$ g/mol.

Das Filtrat bis fast zur Trockene eingengt und dann *n*-Pentan (100 mL) zugegeben. Das bei -20 °C kristallisierte Produkt wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 27,2 g (64 % bzgl. Me_2SiCl_2).

Eigenschaften: mäßig hydrolyseempfindlicher ockerfarbener Feststoff; löslich in Diethylether, THF, DME, Benzol, Toluol, schwer löslich in Alkanen und Wasser.

EA: 74,1 % C (ber. 73,2 %), 6,12 % H (ber. 6,14 %), 6,5 % N (ber. 6,6 %).

IR: 3389(m), 3060(w), 3039(w), 2955(w), 1601(s), 1584(s), 1496(s), 1487(s), 1463(m), 1382(s), 1298(s), 1256(m), 1236(s), 1212(s), 1185(s), 1159(m), 1151(m), 1099(s), 1070(m), 1044(s), 1021(m), 965(w), 912(s), 899(s), 862(s), 825(s), 793(s), 742(s), 735(s), 711(m), 691(s), 662(s), 624(w), 613(w), 594(w), 554(m), 505(s), 487(s), 465(m), 447(m), 437(s), 380(m), 340(m), 325(m), 284(m), 254(w), 239(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,03 (s+d, $^2J_{\text{H,Si}}$ = 6,6 Hz, 6H; SiCH_3), 4,36 (s br+d, $^1J_{\text{H,N}}$ = 77,2 Hz, 2H; NH), 6,58 (m, 2H; 4-CH), 6,83 (m, 2H; *p*-CH Ph), 6,84 (m, 2H; 5-CH), 6,85 (m, 2H; 6-CH), 6,95 (m, 4H; *o*-CH), 7,03 (m, 4H; *m*-CH), 7,16 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -1,8 (s+d, $^1J_{\text{C,Si}}$ = 67,5 Hz; SiCH_3), 117,1 (s; 3-CH), 117,7 (s; *o*-CH), 119,1 (s; 4-CH), 120,4 (s; 6-CH), 123,0 (s; *p*-CH), 125,3 (s; 5-CH), 130,0 (s; *m*-CH), 139,1 (s; CN), 145,0 (s; Phenylen-CO), 158,3 (s; Phenyl-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -9,8 (s).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -322,7 (s).

Dimethylsilanbis(2-(methylthio)phenylamin) (23):

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 334,58$ g/mol.

Die Aufarbeitung erfolgt analog der von **21** (S. 236). Ausbeute: 32,8 g (98 % bzgl. Me_2SiCl_2).
Eigenschaften: hydrolyseempfindliches, viskoses gelbliches Öl; mischbar mit Diethylether, THF, DME, Benzol, Toluol und Alkanen; Sdp.: 280 °C; im Vakuum oder in Lösung thermische Zersetzung unterhalb 100 °C.

EA: 56,8 % C (ber. 57,4 %), 6,68 % H (ber. 6,63 %), 8,4 % N (ber. 8,4 %).

IR: 3322(m br), 3064(w), 3018(w), 2983(w), 2961(w), 2920(w), 1606(m), 1586(s), 1569(m), 1478(s), 1447(s), 1373(s), 1297(s), 1258(s), 1209(m), 1159(w), 1126(w), 1069(m), 1058(m), 1036(s), 1023(m), 969(s), 912(s), 900(s), 829(s), 796(s), 745(s), 660(m), 560(w), 520(m), 492(w), 459(s), 403(w), 347(w), 297(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,27 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,8$ Hz, 6H; SiCH_3), 1,96 (s, 6H; SCH_3), 5,27 (s br, 2H; NH), 6,60 (m, 2H; 4-CH), 6,94 (m, 2H; 5-CH), 7,16 (m, 2H; 6-CH), 7,39 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -1,5 (s+d; $|^1J_{\text{C,Si}}| = 67,3$ Hz; SiCH_3), 18,4 (s; SCH_3), 115,8 (s; 6-CH), 119,4 (s; 4-CH), 123,5 (s; CS), 129,6 (s; 5-CH), 134,5 (s; 3-CH), 147,5 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -10,0 (s).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -310,3 (s+d, $|^1J_{\text{N,Si}}| = 18,9$ Hz).

Dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamin) (24):

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2 = \text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 458,72$ g/mol.

Das Filtrat wird bis fast zur Trockene eingengt und dann *n*-Hexan (100 mL) zugegeben. Das über Nacht bei 8 °C kristallisierende Produkt wird in der Kälte abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 34,4 g (75 % bzgl. Me_2SiCl_2).

Eigenschaften: feine farblose, mäßig hydrolyseempfindliche Nadeln, löslich in THF, Benzol und Toluol, schwer löslich in Alkanen und Wasser, Smp.: 82 °C, Sdp.: 352 °C.

EA: 69,0 % C (ber. 68,1 %), 5,54 % H (ber. 5,71 %), 6,1 % N (ber. 6,1 %).

IR: 3358(m), 3330(m), 3068(w), 3023(w), 2961(w), 1585(s), 1568(m), 1475(s), 1446(s), 1410(w), 1374(s), 1301(s), 1260(s), 1224(w), 1166(w), 1156(w), 1126(w), 1078(w), 1070(w), 1058(w), 1035(m), 1024(m), 998(w), 940(w), 920(s), 900(s), 853(w), 827(s), 794(s), 749(s), 739(s), 691(s), 660(s), 616(w), 589(w), 556(m), 505(m), 482(s), 470(m), 443(m), 397(m), 330(m), 307(m), 292(m), 275(m), 261(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -0,05 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 7,0$ Hz, 6H; SiCH_3), 5,16 (s+d, $|^1J_{\text{H,N}}| = 76,0$ Hz, 2H; NH), 6,60 (m, 2H; 4-CH), 6,82 (m, 2H; *p*-CH), 6,89 (m, 4H; *m*-CH), 6,97 (m, 2H; 6-CH), 6,98 (m, 2H; 5-CH), 7,07 (m, 4H; *o*-CH), 7,54 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -2,4 (s+d, $|^1J_{\text{C,Si}}| = 67,9$ Hz), 115,9 (s; 6-CH), 117,6 (s; Phenylen-CS), 119,0 (s; 4-CH), 125,3 (s; *p*-CH), 126,7 (s; *o*-CH), 128,9 (s; *m*-CH), 131,4 (s; 5-CH), 137,1 (s; Phenyl-CS), 137,5 (s; 3-CH), 148,7 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -10,2 (s).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -308,4 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XVII.

8.4.2 Umsetzung von P-funktionalisierten Lithiumaniliden

Umsetzung von Lithium-(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)amid (5):

Zu einer frisch präparierten Suspension von Lithium-2-(diphenylphosphanyl)phenyl)amid (**5**; 20 mmol; s. S. 227) in THF (100 mL) wird bei 0 °C Dichlordimethylsilan (1,20 mL, 10 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete voluminöse Niederschlag dann abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,75 g.

Eigenschaften: schwerlöslicher voluminöser, farbloser Feststoff.

IR: 3061(w), 3013(w), 2996(w), 2898(w), 1584(s), 1553(m), 1466(s), 1431(s), 1390(w), 1305(s), 1267(m), 1257(m), 1245(s), 1182(w), 1167(m), 1132(m), 1092(w), 1068(m), 1045(m), 1026(w), 998(w), 950(s), 943(s), 871(s), 847(m), 809(m), 793(s), 757(s), 745(s), 693(s), 647(m), 634(m), 515(s), 497(s), 481(s), 458(m), 434(s), 426(m), 401(s), 379(m), 367(s), 281(m), 261(w).

Analyse des eingeeengten Filtrats:

IR: identisch mit 2-(Diphenylphosphanyl)anilin (vgl. S. 221).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ -20,3 (s; 2-(Diphenylphosphanyl)anilin).

Umsetzung von Lithium-(2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (6):

Zu einer frisch präparierten Suspension von Lithium-2-(diphenylphosphoryl)phenyl)amid (**6**; 20 mmol; s. S. 228) in THF (100 mL) wird bei -10 °C Dichlordimethylsilan (1,20 mL, 10 mmol) langsam zugetropft, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit THF (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: schwerlöslicher voluminöser, farbloser Feststoff.

IR: 3060(w), 2974(w), 2897(w), 2872(w), 1593(m), 1563(m), 1477(s), 1444(s), 1390(m), 1302(s), 1263(m), 1233(w), 1192(m), 1180(s), 1164(w), 1135(m), 1119(m), 1105(m), 1071(m), 1042(m), 1031(w), 997(w), 910(s), 893(s), 872(m), 836(s), 807(s), 757(m), 740(s), 723(s), 705(s), 695(s), 677(m), 617(w), 590(s), 560(m), 583(s), 525(s), 466(m), 439(m), 420(m), 394(w), 332(s), 322(m), 300(m), 257(w).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 33,0 (s+d, $^2J_{\text{P,Si}} = 10,5$ Hz), 33,8 (s br), 34,0 (s+d, $^2J_{\text{P,Si}} = 9,8$ Hz).

Analyse des eingengten Filtrats:

IR: identisch mit 2-(Diphenylphosphoryl)anilin (s. S. 216).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): identisch mit 2-(Diphenylphosphoryl)anilin (s. S. 216).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 35,3 (s; 2-(Diphenylphosphoryl)anilin).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): kein Signal.

Synthese von Dimethylbis(N-(diphenylphosphanyl)phenylamino)silan (25):

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}$; $M = 610,75$ g/mol.

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt analog der von **24** (s. S. 236, 238) ausgehend von *N*-(Diphenylphosphanyl)anilin (27,7 g, 0,10 mol; s. S. 217), *n*-Butyllithium in Hexan (62,5 mL, 1,6 mol/L, 0,10 mol) und Dichlordimethylsilan (6,1 mL, 0,05 mol) in THF (200 mL) und Toluol (50 mL). Ausbeute: 20,2 g (66 % bzgl. Me_2SiCl_2).

Eigenschaften: wenig hydrolyseempfindliche farblose Kristalle; löslich in THF, Toluol und Chloroform, schwer löslich in Alkanen und Wasser; Smp.: 140 °C.

EA: 74,2 % C (ber. 74,7 %), 5,63 % H (ber. 5,94 %), 4,5 % N (ber. 4,6 %).

IR: 3071(w), 3056(m), 3031(w), 3016(w), 3002(w), 2966(w), 2953(w), 1591(m), 1485(s), 1434(s), 1403(w), 1307(w), 1248(s), 1220(m), 1208(s), 1186(w), 1171(w), 1154(w), 1094(m), 1071(m), 1027(m), 1006(w), 975(w), 943(s), 920(w), 899(s), 867(s), 834(w), 822(m), 804(s), 772(m), 739(s), 692(s), 658(m), 628(m), 618(w), 525(s), 505(s), 491(s), 478(s), 435(w), 422(m), 412(w), 387(m), 333(s), 317(s), 273(m), 261(w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,56 (t, $|^4J_{\text{H,P}}| = 1,8$ Hz, 6H; SiCH_3), 6,61 (m, 4H; *o*-CH NPh), 6,92 (m, 4H; *m*-CH NPh), 6,96 (m, 2H; *p*-CH NPh), 7,19 – 7,29 (3 \times m, 20H; CH PPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 2,4 (t, $|^3J_{\text{C,P}}| = 9,6$ Hz, 6H; SiCH_3), 124,8 (s; *p*-CH NPh), 127,7 (m; *m*-CH PPh), 128,1 (s; *m*-CH NPh), 128,6 (s; *o*-CH NPh), 130,7 (s; *p*-CH PPh), 133,6 (m; *o*-CH PPh), 139,3 (m; CP), 144,6 (m; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 1,0 (t, $|^2J_{\text{Si,P}}| = 33,5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 50,2 (s+d, $|^2J_{\text{P,Si}}| = 33,5$ Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XVIII.

Synthese von Dimethylbis(N-(diphenylthiophosphoryl)phenylamino)silan (26):

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 674,88$ g/mol.

Die Synthese erfolgt analog der von **20–24** (s. S. 236) ausgehend von *N*-(Diphenylthiophosphoryl)anilin (30,9 g, 0,10 mol; s. S. 218), *n*-Butyllithium in Hexan (62,5 mL, 1,6 mol/L, 0,10 mol) und Dichlordimethylsilan (6,1 mL, 0,05 mol) in THF (200 mL). Die Reaktionslösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in Methylenchlorid (150 mL)

aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit *n*-Hexan (300 mL) überschichtet. Der innerhalb weniger Tage gebildete kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2 x 50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 16,2 g (48 % bzgl. Me₂SiCl₂).

Eigenschaften: stark hydrolyseempfindlicher kristalliner Feststoff; löslich in THF, Toluol, Chloroform und Methylchlorid, schwer löslich in Alkanen; Smp.: 266 °C.

EA: 67,5 % C (ber. 67,6 %), 5,12 % H (ber. 5,38 %), 4,0 % N (ber. 4,2 %).

IR: 3080(w), 3059(w), 2959(w), 1593(m), 1484(s), 1452(w), 1437(s), 1411(w), 1313(m), 1256(s), 1198(s), 1180(s), 1161(w), 1150(s), 1074(m), 1028(m), 1001(w), 984(m), 960(s), 941(s), 890(s), 878(s), 835(s), 819(s), 788(m), 756(m), 749(m), 717(s), 692(s), 678(s), 651(s), 627(m), 611(s), 526(s), 504(s), 487(s), 462(m), 431(m), 359(w), 339(m), 327(s), 311(m), 280(w), 256(w).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,56 (s+d, ²J_{H,Si} = 7,0 Hz, 6H; SiCH₃), 6,83 (m, 4H; *o*-CH NPh), 6,95 (m, 4H; *m*-CH NPh), 7,02 (m, 2H; *p*-CH NPh), 7,16 (m, 8H; *m*-CH PPh), 7,28 (m, 4H; *p*-CH NPh), 7,64 (m, 8H; *o*-CH PPh).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 5,2 (s+d, ¹J_{C,Si} = 68,5 Hz; SiCH₃), 126,4 (d, ⁵J_{C,P} = 2,7 Hz; *p*-CH NPh), 127,7 (d, ³J_{C,P} = 13,1 Hz; *m*-CH PPh), 128,5 (d, ⁴J_{C,P} = 2,4 Hz; *m*-CH NPh), 131,0 (d, ⁴J_{C,P} = 3,0 Hz; *p*-CH PPh), 132,7 (d, ³J_{C,P} = 4,8 Hz; *o*-CH NPh), 132,7 (d, ²J_{C,P} = 10,5 Hz; *o*-CH PPh), 134,3 (d, ¹J_{C,P} = 101,1 Hz; CP), 141,7 (d, ²J_{C,P} = 4,6 Hz; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 4,7 (t, ²J_{Si,P} = 10,8 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 64,3 (s+d, ²J_{P,Si} = 10,8 Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XIX.

8.5 Synthese der Alkalimetallerivate der Silandianiline 20–24

8.5.1 Lithiumsilandianilide Li₂{Me₂Si(N-phn-X)₂} (27–31)

Darstellung solvensfreier Verbindungen:

Das jeweilige Silandianilin (20–24, 5 mmol) wird in *n*-Hexan (30 mL) gelöst bzw. suspendiert und unter kräftigem Rühren eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 mol/L, 6,3 mL, 10 mmol) zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Produkt abfiltriert *, mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

* 22 wird aufgrund der thermischen Empfindlichkeit nicht erhitzt, sondern über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Eigenschaften: farblose hydrolyseempfindliche Pulver, die sich an der Luft braun färben; löslich in THF, Diethylether und Toluol; schwer löslich in Alkanen.

Lithium(dimethylsilanbis(phenylamid)) (27):

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\} = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}$; $M = 254,26$ g/mol.

Ausbeute: 0,97 g (76 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,88.

IR: 3063(w), 3043(w), 3012(w), 2955(w), 1600(m), 1582(s), 1466(s), 1474(s), 1375(m), 1287(s), 1275(s), 1251(s), 1214(s), 1178(s), 1152(w), 1075(m), 1027(m), 992(s), 923(s), 915(s), 905(m), 890(s), 869(s), 813(s), 787(s), 768(s), 751(s), 733(m), 705(m), 692(s), 660(w), 642(w), 615(w), 582(s), 560(m), 511(s), 488(s), 421(s), 397(s), 377(s), 252(m), 342(m), 312(s), 289(s).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,29 (s, 6H; SiCH_3), 5,96 (m, 2H; *p*-CH), 6,62 (m, 4H; *o*-CH), 6,68 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,3 (s; SiCH_3), 109,8 (s; *p*-CH), 123,5(s; *o*-CH), 128,2 (s; *m*-CH), 163,8 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -21,3 (s).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,70 (s).

Lithium(dimethylsilanbis(2-methoxyphenylamid)) (28):

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\} = \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$; $M = 314,32$ g/mol.

Ausbeute: 1,12 g (71 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,89.

IR: 3058(w), 3047(w), 2990(w), 2945(w), 2838(w), 1584(m), 1549(w), 1502(w), 1476(s), 1448(s), 1413(w), 1385(w), 1332(w), 1319(m), 1286(s), 1269(s), 1236(s), 1207(s), 1169(s), 1154(m), 1112(s), 1045(m), 1023(s), 926(s), 839(m), 809(s), 749(s), 730(s), 638(w), 610(s), 574(w), 520(m), 446(s), 400(s).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,46 (s, 6H; SiCH_3), 3,60 (s, 6H; OCH_3), 6,17 (m, 2H; 4-CH), 6,54 (m, 2H; 3-CH), 6,63 (m, 2H; 5-CH), 6,84 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,7 (s; SiCH_3), 55,6 (s; OCH_3), 108,8 (s; 3-CH), 111,3 (s; 4-CH), 120,5 (s; 6-CH), 123,1 (s; 5-CH), 151,8 (s; CO), 153,6 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -17,4 (s).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,10 (s).

Lithium(dimethylsilanbis(2-phenoxyphenylamid)) (29):

$\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\} = \text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$; $M = 438,46$ g/mol.

Ausbeute: 1,62 g (74 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2$ (**22**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,94.

IR: 3061(w), 3041(w), 3013(w), 2947(w), 2874(w), 2851(w), 1583(s), 1551(w), 1489(s), 1469(s), 1443(m), 1401(w), 1379(m), 1299(m), 1273(s), 1240(s), 1201(s), 1164(s), 1148(m), 1096(s), 1074(m), 1039(m), 1023(m), 1004(w), 936(s), 918(s), 862(m), 843(w), 817(m), 798(s), 767(w), 735(s), 690(s), 639(w), 605(s), 569(m), 482(s), 447(s), 399(s), 278(s), 260(m).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,08 (s, 6H; SiCH_3 D), 0,19 (s, 6H; SiCH_3 M), 5,69 (m, 2H; 4-CH D), 5,95 (m, 2H; 4-CH

M), 6,30 (m, 2H; 3-*CH D*), 6,43 (m, 2H; 5-*CH D*), 6,53 (m, 2H; 5-*CH M*), 6,80 (m, 2H; 3-*CH M*), 6,92 (m, 2H; 6-*CH M*), 6,97 (m, 2H; *p-CH D*), 6,99 (m, 2H; *o-CH M*), 7,06 (m, 2H; 6-*CH D*), 7,08 (m, 2H; *o-CH D*), 7,18 (m, 2H; *p-CH M*), 7,25 (m, 2H; *m-CH D*), 7,31 (m, 2H; *m-CH M*).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 1,1 (s; SiCH₃ *M*), 2,4 (s; SiCH₃ *D*), 106,0 (s; 4-*CH D*), 108,6 (s; 4-*CH M*), 116,9 (s; 3-*CH D*), 117,6 (s; 6-*CH M*), 117,7 (s; *p-CH D*), 119,2 (s; 5-*CH M*), 120,4 (s; *o-CH D*), 122,1 (s; 6-*CH D*), 122,7 (s; *p-CH M*), 123,0 (s; *o-CH M*), 125,1 (s; 5-*CH D*), 125,4 (s; 3-*CH M*), 129,9 (s; *m-CH D*), 130,2 (s; *m-CH M*), 150,5 (s; Phenylen-CO *D*), 151,1 (s; Phenylen-CO *M*), 155,9 (s; Phenyl-CO *D*), 158,5 (s; Phenyl-CO *M*), 159,4 (s; CN *D*), 159,5 (s; CN *M*).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -16,5 (s; *M*), -18,6 (s; *D*).

(*M* = Monomer; *D* = Dimer)

⁷Li{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 3,37 (s).

Lithium(dimethylsilanbis(2-(methylthio)phenylamid)) (30):

Li₂{Me₂Si(N-phn-SMe)₂} = C₁₆H₂₀Li₂N₂S₂Si; *M* = 346,45 g/mol.

Ausbeute: 1,49 g (86 % bzgl. Me₂Si(N-phn-SMe)₂ (**23**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,86.

IR: 3064(w), 3047(w), 2990(w), 2945(w), 2919(w), 1572(s), 1547(w), 1478(m), 1452(s), 1434(s), 1398(w), 1375(w), 1291(m), 1257(s), 1227(s), 1161(w), 1131(m), 1058(m), 1039(m), 956(w), 904(s), 895(s), 837(w), 811(s), 758(s), 721(m), 682(m), 599(s), 557(w), 479(s), 445(m), 411(m), 397(w), 362(m), 329(w), 257(s).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,37 (s br, 6H; SiCH₃), 2,08 (s br, 6H; SCH₃), 5,98 (m br, 2H; 4-*CH*), 6,64 (s br, 2H; 5-*CH*), 6,72 (m, 2H; 6-*CH*), 6,89 (m, 2H; 3-*CH*).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 3,2 (s br; SiCH₃), 19,5 (s br; SCH₃), 110,4 (s br; 4-*CH*), 120,7 (s; CS), 121,6 (s; 6-*CH*), 127,7 (s; 5-*CH*), 132,4 (s br; 3-*CH*), 163,2 (s br; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -20,4 (s).

⁷Li{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 3,59 (s).

Lithium(dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamid)) (31):

Li₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂} = C₂₆H₂₄Li₂N₂S₂Si; *M* = 470,59 g/mol.

Ausbeute: 2,19 g (93 % bzgl. Me₂Si(N-phn-SPh)₂ (**24**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,91.

IR: 3084(w), 3069(w), 3057(w), 3046(w), 2954(w), 1577(s), 1539(w), 1476(s), 1450(s), 1425(s), 1375(m), 1286(s), 1261(m), 1236(s), 1180(w), 1163(m), 1128(m), 1070(w), 1051(m), 1030(m), 997(w), 913(s), 838(m), 806(s), 753(s), 731(s), 689(s), 665(m), 595(s), 555(w), 502(s), 482(s), 470(s), 429(s), 385(m), 342(m), 314(w), 287(s), 260(m).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,02 (s, 6H; SiCH₃ *D*), 0,08 (s, 6H; SiCH₃ *M*), 5,85 (m, 2H; 4-*CH D*), 6,10 (m, 2H; 4-*CH M*), 6,52 (m, 2H; 5-*CH M*), 6,61 (m, 2H; 5-*CH D*), 6,75 (m, 2H; 3-*CH M*), 6,79 (m, 2H; *p-CH M*), 6,95 (m, 4H; *m-CH M*), 6,99 (m, 2H; 3-*CH D*), 7,00 (m, 2H; *p-CH D*), 7,06 (m, 2H; *o-CH M*), 7,14 (m, 4H; *m-CH D*), 7,16

(m, 4H; *o*-CH *D*), 7,19 (m, 2H; 6-CH *D*), 7,25 (m, 2H; 6-CH *M*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,2 (s; SiCH₃ *M*), 1,5 (s; SiCH₃ *D*), 109,1 (s; 4-CH *D*), 112,2 (s; 4-CH *M*), 115,3 (s; Phenylen-CS *D*), 116,4 (s; Phenylen-CS *M*), 117,2 (s; 6-CH *M*), 117,3 (s; 5-CH *M*), 122,5 (s; *p*-CH *M*), 123,0 (s; 6-CH *D*), 124,7 (s; *p*-CH *D*), 127,2 (s; *o*-CH *M*), 127,3 (s; *o*-CH *D*), 129,0 (s; *m*-CH *D*), 129,5 (s; *m*-CH *M*), 130,7 (s; 5-CH *D*), 131,5 (s; 3-CH *M*), 137,8 (s; 3-CH *D*), 137,9 (s; Phenyl-CS *D*), 138,6 (s; Phenyl-CS *M*), 164,8 (s; CN *M*), 166,6 (s; CN *D*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -17,6 (s; *M*), -23,6 (s; *D*).

(*M* = Monomer, *D* = Dimer).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,51 (s).

Darstellung von Diethylether- bzw. THF-Solvaten:

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**20–23**; 2,5 mmol) in Diethylether oder THF (15 mL) wird bei -30 °C eine Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (3,13 mL, 1,6 mol/L, 5,0 mmol) vorsichtig zugetropft. Die klare farblose bis gelbliche Lösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Eigenschaften: farbloses hydrolyseempfindliches Pulver oder Kristalle, die sich an der Luft dunkel färben; löslich in THF; mäßig bis schwer löslich in Diethylether; schwer löslich in Benzol, Toluol und Alkanen.

Lithium(dimethylsilanbis(2-methoxyphenylamid)) (28) · 2 THF:

$[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{thf})_2] \cdot 2 \text{ thf} = \text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$; $M = 851,07 \text{ g/mol}$.

Nach Überschichten mit *n*-Hexan (20 mL) bilden sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur große farblose Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XX.

Lithium(dimethylsilanbis(2-phenoxyphenylamid)) (29) · Et₂O:

$[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2] = \text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2$; $M = 1025,16 \text{ g/mol}$.

Das Produkt fällt als Pulver aus und wird abfiltriert. Die Mutterlauge wird bei 8 °C aufbewahrt, woraufhin sich innerhalb einer Woche farblose Kristalle bilden.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXI.

Lithium(dimethylsilanbis(2-(methylthio)phenylamid)) (30) · Et₂O:

$[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2] = \text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Si}_2$; $M = 841,14 \text{ g/mol}$.

Das Produkt fällt teilweise als Pulver aus. Die Mutterlauge wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet, woraufhin sich innerhalb einiger Tage große farblose Kristalle bilden.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXIII.

Lithium(dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamid)) (31) · 0,5 Et₂O:

$[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{Et}_2\text{O})] = \text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$; $M = 1015,30$ g/mol.

Nach Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan (12 mL) bilden sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur große farblose Stäbchen.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXIV.

8.5.2 Natriumsilandianilide $\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (32–36)

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**20–24**; 2,5 mmol) in THF, DME oder 1,4-Dioxan (15 mL) wird Natriumamid (0,20 g, 5,0 mmol) zugegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hat (1 – 4 h). Dabei wird, wenn im Folgenden nicht anders erwähnt, der freiwerdende Ammoniak mehrmals durch Anlegen eines leichten Unterdrucks ausgetrieben und die Lösung anschließend auf 12 mL eingengt.

Natrium(dimethylsilanbis(phenylamid)) (32) · 3 DME ^[16a]:

$[\text{Na}(\text{dme})_3][\text{Na}_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2(\text{dme})_3] = \text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{Si}_2$; $M = 1113,46$ g/mol.

Die Aufarbeitung erfolgt wie in einer vorangegangenen Arbeit ^[16a] beschrieben. Ausbeute: 0,92 g (62 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ (**20**)).

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 2,15.

IR: 3057(w), 3033(w), 2998(w), 2988(w), 2937(m), 2929(w), 2899(w), 2887(w), 2825(w), 1574(s), 1540(w), 1497(w), 1465(s), 1367(w), 1321(w), 1295(s), 1248(m), 1232(w), 1221(w), 1212(w), 1190(w), 1172(m), 1144(w), 1121(m), 1109(w), 1080(s), 1072(m), 1022(s), 979(s), 925(s), 912(m), 852(s), 806(w), 789(s), 741(s), 730(w), 692(s), 668(w), 644(w), 617(w), 611(w), 599(w), 569(m), 543(w), 519(m), 466(w), 422(m), 377(s), 352(m), 296(w), 286(w).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,22 (s, 6H; SiCH₃), 3,28 (s, 6H; CH₃ dme), 3,44 (s, 4H; CH₂ dme), 5,94 (m br, 2H; *p*-CH), 6,47 (m, 4H; *o*-CH), 6,69 (m, 4H; *m*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 2,1 (s; SiCH₃), 59,0 (s; CH₃ dme), 72,7 (s; CH₂ dme), 109,3 (s br; *p*-CH), 121,3 (s br; *o*-CH), 129,2 (s; *m*-CH), 162,8 (s br; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -24,3 (s br).

²³Na{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 10,5 (s br).

Natrium(dimethylsilanbis(2-methoxyphenylamid)) (33) · 2 DME:

$[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{dme})_2] = \text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_8\text{Si}_2; M = 873,08 \text{ g/mol.}$

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (15 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich große farblose Kristalle, die abfiltriert, mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,81 g (74 % bzgl. $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**2I**)).

Eigenschaften: stark luftempfindliche farblose Kristalle; löslich in THF und DME; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,91.

IR: 3081(w), 3042(w), 2997(w), 2934(m), 2897(m), 2850(w), 2824(w), 1596(w), 1578(s), 1542(m), 1503(m), 1472(s), 1443(s), 1393(w), 1369(w), 1320(m), 1305(m), 1282(s), 1242(s), 1224(m), 1199(s), 1163(s), 1127(m), 1113(s), 1085(s), 1052(m), 1021(s), 928(s), 882(m), 860(m), 851(m), 777(w), 761(m), 734(s), 723(s), 714(s), 644(m), 609(w), 589(m), 572(w), 560(w), 512(w), 482(w), 473(w), 386(m), 334(w), 316(w), 292(w).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,44 (s, 6H; SiCH_3), 3,25 (s, 6H; CH_3 dme), 3,42 (s, 4H; CH_2 dme), 3,58 (s, 6H; OCH_3), 5,98 (m, 2H; 4-CH), 6,51 (m, 2H; 3-CH), 6,57 (m, 2H; 5-CH), 6,76 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,7 (s; SiCH_3), 54,8 (s; OCH_3), 59,0 (s; CH_3 dme), 72,8 (s; CH_2 dme), 107,7 (s; 3-CH), 109,0 (s; 4-CH), 121,0 (s; 6-CH), 123,5 (s; 5-CH), 151,1 (s; CO), 153,1 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -21,0 (s).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 14,0 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **33** · 3 dme: s. Anhang S. XXV.

Natrium(dimethylsilanbis(2-methoxyphenylamid)) (33) · 2 THF:

$[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_2(\text{thf})_4] = \text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_8\text{Si}_2; M = 981,26 \text{ g/mol.}$

Das Produkt fällt teilweise als Pulver aus. Nachdem sich dieses abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet. Über Nacht bilden sich bei Raumtemperatur große farblose Kristalle, die beim Entfernen aus der Lösung rasch trüb werden.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **33** · 3 thf: s. Anhang S. XXVI.

Natrium(dimethylsilanbis(2-phenoxyphenylamid)) (34) · 2,5 1,4-Dioxan:

$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{diox})_{2,5} = \text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}; M = 694,85 \text{ g/mol.}$

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (25 mL) überschichtet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bildet sich ein kristalliner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,69 g (40 % bzgl.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OPh})_2$ (**22**)).

Eigenschaften: gelbliche Kristalle, die an der Luft unter Schwarzfärbung zerfließen; löslich in THF, DME und 1,4-Dioxan; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 2,08.

IR: 3052(w), 3041(w), 3012(w), 2962(w), 2914(w), 2889(w), 2855(m), 1584(s), 1540(w), 1485(s), 1444(s), 1376(w), 1366(w), 1302(s), 1291(s), 1253(m), 1241(m), 1214(s), 1160(s), 1113(s), 1076(s), 1046(m), 1024(m), 985(w), 934(m), 910(w), 934(s), 910(w), 887(m), 871(s), 828(w), 816(m), 797(m), 774(m), 750(s), 731(s), 692(s), 613(s), 595(w), 587(w), 556(m), 545(m), 497(m), 449(s), 377(m), 348(w), 333(w), 279(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,21 (s br, 6H; SiCH_3), 3,56 (s, 20H; CH_2 diox), 5,70 (m, 2H; 4-CH), 6,34 (m, 2H; 6-CH), 6,48 (m, 2H; 3-CH), 6,57 (m, 2H; 5-CH), 6,84 (m, 2H; *p*-CH), 6,89 (m, 4H; *o*-CH), 7,15 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,4 (s br; SiCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 105,2 (s; 4-CH), 116,8 (s; *o*-CH), 117,4 (s; 6-CH), 121,1 (s; *p*-CH), 121,3 (s; 3-CH), 126,6 (s; 5-CH), 129,8 (s; *m*-CH), 142,9 (s; Phenylen-CO), 159,0 (s; CN), 160,5 (s; Phenyl-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -18,0 (s).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 6,3 (s br).

Natrium(dimethylsilanbis(2-(methylthio)phenylamid)) (35) · 1,4-Dioxan:

$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (diox) = $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}$; $M = 466,65$ g/mol.

Die Lösung wird mit mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bildet sich ein kristalliner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,96 g (82 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**)).

Eigenschaften: Farbloses kristallines Pulver, das an der Luft rasch unter Schwarzfärbung zerfließt; löslich in DME und THF; schwer löslich in Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,97.

IR: 3058(w), 3040(w), 2958(m), 2916(m), 2889(w), 2855(m), 1585(w), 1562(s), 1532(m), 1477(m), 1452(s), 1429(s), 1372(m), 1327(s), 1290(s), 1254(s), 1238(m), 1226(m), 1152(w), 1113(s), 1078(s), 1048(m), 1029(s), 964(m), 932(s), 888(m), 869(s), 824(m), 313(m), 794(s), 743(s), 715(s), 672(s), 659(m), 613(s), 589(m), 556(w), 502(w), 473(m), 439(m), 366(s), 320(m), 277(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,20 (s, 12H; SiCH_3), 2,24 (s, 12H; SCH_3), 3,56 (s, 8H; CH_2 diox), 6,04 (s br, 4H; 4-CH), 6,42 (s br, 4H; 5-CH), 6,60 (s br, 4H; 6-CH), 6,62 (s br, 4H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 1,7 (s br; SiCH_3), 14,2 (s br; SCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 109,0 (s br; 4-CH), 117,3 (s br; 6-CH), 121,9 (s br; 5-CH), 125,5 (s br; 3-CH), 127,1 (s br; CS), 159,6 (s br; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -16,1 (s).

$^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 5,9 (s br).

Natrium(dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamid)) (36) · 2 DME · NH₃:

$[\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme})_2(\text{NH}_3)] = \text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$; $M = 699,96$ g/mol.

Der freiwerdende Ammoniak wird nicht ausgetrieben, sondern die Lösung sofort mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich große farblose Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXVII.

$\text{Na}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dme}) = \text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 592,81$ g/mol.

Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei der Ammoniak-Ligand und ein DME-Ligand abgegeben wird. Ausbeute: 0,83 g (56 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**)).

Eigenschaften: stark luftempfindliche gelbliche Kristalle; löslich in THF und DME; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 2,24.

IR: 3063(w), 3047(w), 3026(w), 2984(w), 2939(w), 2895(w), 2836(w), 1584(w), 1563(s), 1526(w), 1474(s), 1447(s), 1427(s), 1369(m), 1343(m), 1304(s), 1266(m), 1250(m), 1236(m), 1226(m), 1191(w), 1151(w), 1116(m), 1105(s), 1080(s), 1066(s), 1029(s), 1020(m), 1000(w), 987(w), 960(w), 934(s), 861(w), 848(m), 826(m), 814(s), 796(s), 755(s), 742(s), 731(s), 708(s), 693(s), 676(s), 665(s), 653(m), 613(w), 592(m), 570(w), 553(w), 523(s), 491(w), 458(s), 427(w), 372(s), 355(s), 296(m), 282(m), 253(s).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,02 (s br, 12H; SiCH₃), 3,27 (s, 12H; CH₃ dme), 3,43 (s, 8H; CH₂ dme), 5,69 (m, 2H; 4-CH), 6,34 (m, 2H; 6-CH), 6,70 (m, 2H; 5-CH), 6,90 (m, 2H; *p*-CH), 7,01 (m, 2H; 3-CH), 7,05 (2 × m, 8H; *o*-CH + *m*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 1,8 (s br; SiCH₃), 59,0 (s; CH₃ dme), 72,8 (2; CH₂ dme), 106,3 (s; 4-CH), 117,4 (s; Phenylen-CS), 117,5 (s br; 6-CH), 124,0 (s; *p*-CH), 126,3 (s; *o*-CH), 128,9 (s; *m*-CH), 131,4 (s; 5-CH), 138,8 (s br; 3-CH), 142,1 (s br; Phenyl-CS), 167,6 (s; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -16,6 (s).

²³Na{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 5,5 (s br).

8.5.3 Kaliumsilandianilide $\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-X})_2\}$ (**37–41**)

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**20–24**; 2,5 mmol) in 1,4-Dioxan (20 mL) wird bei Raumtemperatur Kaliumhydrid (0,20 g, 5,0 mmol) zugegeben und bis zum Abklingen der Gasentwicklung bei dieser Temperatur gerührt (2 – 6 h).

Kalium(dimethylsilanbis(phenylamid)) (37) · n 1,4-Dioxan:

$[\{\text{K}_6\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3(\text{diox})_6\}]_\infty = \text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{K}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Si}_3$; $M = 1490,42$ g/mol.

Die Reaktionslösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich große Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXIX.

$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{diox}) = \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$; $M = 408,70$ g/mol.

Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,72 g (70 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$ (**20**)).

Eigenschaften: Farbloser kristalliner Feststoff, der sich an der Luft allmählich dunkel färbt; löslich in THF, DME und 1,4-Dioxan; schwer löslich in Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,95.

IR: 3040(w), 2958(w), 2918(w), 2892(w), 2859(w), 1602(m), 1575(s), 1540(w), 1466(s), 1370(w), 1292(s), 1257(s), 1245(m), 1172(s), 1148(w), 1117(s), 1082(m), 1048(w), 1024(m), 982(s), 957(w), 927(s), 909(m), 891(m), 872(s), 790(s), 770(m), 752(s), 721(m), 700(s), 670(w), 643(m), 615(s), 565(w), 522(s), 450(w), 420(m), 408(m), 370(s), 352(w), 281(s).

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,18 (s, 6H; SiCH_3), 3,56 (s, 8H; CH_2 diox), 5,94 (m, 2H; *p*-CH), 6,36 (m, 4H; *o*-CH), 6,75 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,4 (s+d, $|^1J_{\text{C,Si}}| = 53,7$ Hz; SiCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 108,9 (s; *p*-CH), 120,7 (s; *o*-CH), 130,1 (s; *m*-CH), 161,6 (s br; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -28,9 (s br).

Kalium(dimethylsilanbis(2-methoxyphenylamid)) (38) · 0,5 1,4-Dioxan:

$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2\} \cdot 0,5 \text{ diox} = \text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$; $M = 422,68$ g/mol.

Das Produkt fällt feinpulvrig aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,82 g (78 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$ (**21**)).

Eigenschaften: pyrophores farblores Pulver; mäßig löslich in THF und DME; schwer löslich in 1,4-Dioxan und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,83.

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,13 (s, 6H; SiCH_3), 3,56 (s, 4H; CH_2 diox), 3,64 (s br, 6H; OCH_3), 5,83 (m br, 2H; 4-CH), 6,42 (m, 2H; 5-CH), 6,47 (m, 2H; 3-CH), 6,49 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 2,6 (s br; SiCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 110,4 (s; 3-CH), 120,2 (s br; 6-CH), 123,1 (s; 5-CH), 147,9 (s br; CO); 4-CH, CN fehlen.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -21,2 (s).

Kalium(dimethylsilanbis(2-phenoxyphenylamid)) (39) · 5 1,4-Dioxan:

$K_2\{Me_2Si(NH-phn-OPh)_2\} \cdot 5 \text{ diox} = C_{46}H_{64}K_2N_2O_{12}Si$; $M = 943,30 \text{ g/mol}$.

Die Reaktionslösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0,52 g (22 % bzgl. $Me_2Si(NH-phn-OPh)_2$ (**22**)).

Eigenschaften: senfgelbes Pulver, das sich an der Luft dunkel färbt; löslich in THF, DME und 1,4-Dioxan; schwer löslich in Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 2,12.

1H -NMR (THF- D_8): δ 0,08 (s br, 6H; $SiCH_3$), 3,55 (s, 40H; CH_2 diox), 5,80 (m br, 2H; 4-*CH*), 6,10 (m br, 2H; 3-*CH*), 6,31 (m br, 4H; *o*-*CH*), 6,39 (m br, 2H; *p*-*CH*), 6,53 (m br, 2H; 5-*CH*), 6,62 (m br, 4H; *m*-*CH*), 7,00 (m, 2H; 6-*CH*).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,9 (s; $SiCH_3$), 67,9 (s; CH_2 diox), 108,6 (s br; 4-*CH*), 112,2 (s br; 3-*CH*), 116,2 (s br; *o*-*CH*), 117,4 (s br; 6-*CH*), 118,4 (s br; *p*-*CH*), 126,0 (s br; 5-*CH*), 130,1 (s br; *m*-*CH*), 148,7 (s br; Phenyl-CO), 158,5 (s br; CN), 165,3 (s br; Phenyl-CO).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -17,5 (s).

Kalium(dimethylsilanbis(2-(methylthio)phenylamid)) (40) · n 1,4-Dioxan:

$K_2\{Me_2Si(NH-phn-SMe)_2\} \cdot 2 \text{ diox} = C_{24}H_{36}K_2N_2O_4S_2Si$; $M = 586,97 \text{ g/mol}$.

Die Aufarbeitung erfolgt analog der von **38** · 0,5 diox (s. S. 39). Ausbeute: 1,04 g (71 % bzgl. $Me_2Si(NH-phn-SMe)_2$ (**23**)).

Eigenschaften: farbloses amorphes Pulver, das sich an der Luft sofort schwarz färbt; löslich in THF und DME; schwer löslich in 1,4-Dioxan und Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 1,89.

1H -NMR (THF- D_8): δ 0,15 (s+d, $|^2J_{H,Si}| = 5,7 \text{ Hz}$, 6H; $SiCH_3$), 2,19 (s, 6H; SCH_3), 3,56 (s, 16H; CH_2 diox), 5,92 (m br, 2H; 4-*CH*), 6,26 (s br, 2H; 6-*CH*), 6,49 (m br, 2H; 3-*CH*), 6,54 (m br, 2H; 5-*CH*).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ 1,5 (s+d, $|^1J_{C,Si}| = 49,3 \text{ Hz}$; $SiCH_3$), 14,0 (s br; SCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 107,4 (s br; 4-*CH*), 116,2 (s; 6-*CH*), 121,4 (s br; 5-*CH*), 125,6 (s; 3-*CH*), 127,4 (s br; CS), 159,6 (s br; CN).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -27,8 (s br).

$K_2\{Me_2Si(NH-phn-SMe)_2\} \cdot 3,5 \text{ diox} = C_{30}H_{48}K_2N_2O_7S_2Si$; $M = 719,13 \text{ g/mol}$.

Die Mutterlauge wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich wenige gelbe Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXI.

Kalium(dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamid)) (41) · 4 1,4-Dioxan:

$\text{K}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2\} \cdot 4 \text{ diox} = \text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}$; $M = 887,33 \text{ g/mol}$.

Die Aufarbeitung erfolgt analog der von **39** · 5 diox (s. S. 40). Ausbeute: 0,72 g (32 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$ (**24**)).

Eigenschaften: neongelbes Pulver, das sich an der Luft dunkel färbt; löslich in THF, DME und 1,4-Dioxan; schwer löslich in Alkanen.

Basische Äquivalente durch acidimetrische Titration: 2,07.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,18 (s br, 6H; SiCH_3), 3,56 (s, 36H; CH_2 diox), 5,73 (m br, 2H; 4-CH), 6,35 (m br, 2H; 6-CH), 6,58 (m br, 2H; 5-CH), 7,04 (m, 2H; *p*-CH), 7,18 (m br, 2H; 3-CH), 7,27 (m br, 4H; *m*-CH), 7,40 (m br, 2H; *o*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 1,5 (s br; SiCH_3), 67,9 (s; CH_2 diox), 107,2 (s br; 4-CH), 118,3 (s br; 6-CH), 127,0 (s br; *p*-CH), 127,6 (s br; 5-CH), 129,6 (s; *m*-CH), 133,1 (s br; 3-CH), 133,4 (s br; *o*-CH), 139,0 (s br; Phenyl-CS); 160,4 (s br; CN); Phenylen-CS fehlt.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -17,8 (s).

8.6 Synthese der Cyclodisilazane $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-X})_2$ (**42–46**)^[14, 41]

Zu einer frisch präparierten Lösung des jeweiligen Lithiumsilandianilids (**27–31**; 10 mmol, s. S. 250) in THF (100 mL) wird bei Raumtemperatur langsam Dichlordimethylsilan (1,21 mL; 10 mmol) zugetropft. Anschließend wird über Nacht gerührt und dann noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht *. Die Reaktionslösung wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Toluol (50 mL) aufgenommen und dann filtriert. Das Filtrat wird auf 15 mL eingeeengt, mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 10 mL; **42, 43**) oder Diethylether (2 × 10 mL; **44–46**) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

* **23** wird aufgrund seiner thermischen Empfindlichkeit nicht gekocht, sondern nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur direkt aufgearbeitet.

Eigenschaften: mäßig hydrolyseempfindliche farbloses Pulver oder Kristalle; löslich in THF, DME, Benzol und Toluol; schwer löslich in Alkanen und Wasser.

1,3-Diphenyl-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (42)^[14]:

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NPh})_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2$; $M = 298,54 \text{ g/mol}$.

Ausbeute: 0,60 g (20 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$). Smp: $\approx 200 \text{ °C}$ (Sublimation).

IR: 3058(w), 3029(w), 2959(w), 2951(w), 2649(w), 1592(s), 1570(w), 1529(w), 1496(m), 1484(s), 1450(w), 1395(w), 1299(s), 1251(s), 1178(m), 1154(w), 1109(w), 1079(m), 1031(m), 996(m), 952(s), 895(s), 875(s), 816(m), 693(s), 651(m), 520(m), 394(m), 384(s), 347(s).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,42 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,9$ Hz, 12H; SiCH_3), 6,61 (m, 4H; *o*-CH), 6,82 (m, 2H; *p*-CH), 7,16 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 1,4 (s; SiCH_3), 118,2 (s; *o*-CH), 118,9 (s; *p*-CH), 130,0 (s; *m*-CH), 146,6 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 6,0 (s).

1,3-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (43) ^[41]:

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NH-phn-OMe})_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$; $M = 358,59$ g/mol.

Ausbeute: 1,86 g (52 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OMe})_2$). Smp.: 246 °C.

IR: 3065(w), 3036(w), 2994(w), 2966(w), 2940(w), 2903(w), 2835(w), 1594(m), 1579(w), 1499(s), 1463(w), 1452(s), 1408(m), 1329(s), 1305(s), 1269(s), 1250(s), 1225(s), 1181(s), 1120(s), 1051(s), 1028(s), 953(s), 893(s), 833(w), 812(m), 790(s), 727(s), 694(m), 653(w), 642(m), 577(m), 501(m), 464(w), 401(s), 379(s), 308(w), 300(w), 281(w), 248(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,58 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,8$ Hz, 12H; SiCH_3), 3,22 (s, 6H; OCH_3), 6,53 (m, 2H; 3-CH), 6,74 (m, 2H; 4-CH), 6,83 (m, 2H; 6-CH), 6,92 (m, 2H; 5-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 2,8 (s; SiCH_3), 53,6 (s; OCH_3), 110,2 (s; 3-CH), 117,3 (s; 6-CH), 117,6 (s; 4-CH), 122,0 (s; 5-CH), 137,6 (s; CO), 149,7 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -0,5 (s).

1,3-Bis(2-phenoxyphenyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (44):

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NH-phn-OPh})_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$; $M = 482,73$ g/mol.

Ausbeute: 4,20 g (87 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-OPh})_2$). Smp.: 263 °C.

EA: 70,0 % C (ber. 69,7 %), 6,02 % H (ber. 6,26 %), 5,7 % N (ber. 5,8 %).

IR: 3065(w), 3051(w), 3034(w), 2955(w), 2901(w), 1598(m), 1588(m), 1574(m), 1520(w), 1491(s), 1449(m), 1403(w), 1319(s), 1302(s), 1267(s), 1252(s), 1212(s), 1160(m), 1114(s), 1073(w), 1046(m), 1022(w), 955(s), 922(w), 914(w), 892(s), 869(m), 843(w), 792(s), 743(s), 695(s), 655(m), 640(m), 613(w), 575(w), 495(m), 463(w), 424(m), 395(s), 358(s), 282(m), 250(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,68 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 7,1$ Hz, 6H; SiCH_3), 6,55 (m, 2H; 4-CH), 6,65 (m, 2H; 3-CH), 6,86 (2 \times m, 4H; 6-CH + *p*-CH), 6,87 (m, 2H; 5-CH), 6,92 (m, 4H; *o*-CH), 7,03 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 3,1 (s; SiCH_3), 116,6 (s; 3-CH), 118,1 (s; 4-CH), 118,9 (s; 6-CH), 120,1 (s; *o*-CH), 123,8 (s; *p*-CH), 124,2 (s; 5-CH), 130,2 (s; *m*-CH), 138,4 (s; Phylen-CO), 148,8 (s; CN), 156,1 (s; Ph-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 3,2 (s).

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **44** in THF oder Toluol mit *n*-Hexan werden Einkristalle erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXIII.

1,3-Bis(2-(methylthio)phenyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (45):

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NH-phn-SMe})_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$; $M = 290,72$ g/mol.

Ausbeute: 1,63 g (56 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$). Smp.: 194 °C.

EA: 54,6 % C (ber. 55,3 %), 6,35 % H (ber. 6,71 %), 7,0 % N (ber. 7,2 %).

IR: 3052(w), 3017(w), 2960(w), 2917(w), 2902(w), 1580(m), 1553(w), 1464(s), 1430(m), 1400(w), 1305(s), 1279(w), 1260(m), 1245(s), 1163(m), 1129(w), 1060(m), 1043(m), 942(s), 870(s), 819(m), 791(s), 746(s), 731(m), 713(w), 693(m), 649(w), 637(m), 546(w), 476(m), 456(m), 427(s), 397(s), 349(s), 291(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,77 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 7,0$ Hz, 12H; SiCH_3), 1,90 (s, 6H; SCH_3), 6,73 (m, 2H; 4-CH), 6,88 (m, 2H; 5-CH), 7,04 (m, 2H; 6-CH), 7,37 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 4,5 (s+d, $|^1J_{\text{C,Si}}| = 66,8$ Hz; SiCH_3), 20,7 (s; SCH_3), 119,7 (s; 4-CH), 120,4 (s; 6-CH), 125,4 (s; CS), 129,0 (s; 5-CH), 134,9 (s; 3-CH), 148,5 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -3,7 (s).

Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **45** in Benzol bilden sich bei 8 °C innerhalb einiger Tage Einkristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXIV.

1,3-Bis(2-(phenylthio)phenyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan (46):

$(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NH-phn-SPh})_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$; $M = 514,86$ g/mol.

Ausbeute: 4,12 g (80 % bzgl. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SPh})_2$). Smp.: 166 °C.

EA: 66,2 % C (ber. 65,3 %), 5,80 % H (ber. 5,87 %), 5,3 % N (ber. 5,4 %).

IR: 3072(w), 3058(w), 3025(w), 3004(w), 2971(w), 2948(w), 2903(w), 1582(s), 1554(m), 1520(w), 1467(s), 1430(s), 1398(w), 1314(s), 1238(w), 1246(s), 1179(w), 1162(m), 1132(m), 1080(w), 1060(m), 1042(m), 1024(m), 998(w), 948(s), 871(s), 845(m), 832(m), 813(s), 790(s), 750(s), 729(s), 711(m), 685(s), 646(m), 633(m), 549(w), 500(m), 465(s), 429(s), 412(m), 396(s), 365(s), 277(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,71 (s, 12H; SiCH_3), 6,59 (m, 2H; 4-CH), 6,79 (m, 2H; *p*-CH), 6,88 (m, 2H; 6-CH), 6,88 (m, 4H; *m*-CH), 7,01 (m, 2H; 5-CH), 7,02 (m, 4H; *o*-CH), 7,42 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 4,3 (s; SiCH_3), 119,0 (s; Phenylen-CS), 119,7 (s; 4-CH), 120,3 (s; 6-CH), 125,7 (s; *p*-CH), 127,1 (s; *o*-CH), 129,3 (s; *m*-CH), 130,8 (s; 5-CH), 138,5 (s; 3-CH), 139,4 (s; Phenylen-CS), 150,7 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -1,9 (s).

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **44** in Toluol mit *n*-Hexan werden Einkristalle erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXV.

8.7 Umsetzung der P-funktionalisierten Silandianiline **24** und **25** mit Metallchloriden

8.7.1 Synthese von Chloridokupfer(I)-Komplexen

Die Umsetzung erfolgt analog der von PhNH-PSPPh₂ (s. S. 224) ausgehend von dem jeweiligen Silandianilins (**25**, **26**; 5 mmol) und der jeweils stöchiometrischen Menge Kupfer(I)-chlorid in Chloroform (**25**: 50 mL; **26**: 100 mL).

$[Cu_2(\mu-Cl)_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**55**):

C₇₆H₇₂Cl₂Cu₂N₄P₄Si₂, *M* = 1419,51 g/mol.

Die farblose Lösung wird filtriert und das Produkt dann mit *n*-Hexan (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,16 g (89 % bzgl. **25**).

Eigenschaften: farbloses, wenig hydrolyseempfindliches Pulver oder Kristalle; löslich in Chloroform; schwer löslich in THF, Toluol, Diethylether und Alkanen.

EA: 65,2 % C (ber. 64,3 %), 5,04 % H (ber. 5,11 %), 3,87 % N (ber. 3,95 %).

TGA/DSC: *T*_{Zers.} = 310 °C, Zers. zu Cu₃P (*PDF* 71-2261)^[227] bis 1000 °C (Δm = 77,2 %; ber. 79,2 %).

IR: 3082(w), 3051(w), 3027(w), 3017(w), 3005(w), 2968(w), 1593(m), 1583(w), 1485(s), 1449(w), 1432(m), 1411(w), 1398(w), 1314(w), 1264(m), 1256(m), 1215(s), 1156(w), 1094(m), 1073(w), 1027(m), 1001(w), 952(s), 940(s), 902(s), 886(s), 877(s), 825(m), 808(s), 782(m), 744(s), 738(s), 691(s), 659(w), 636(s), 619(w), 527(s), 518(s), 503(s), 496(s), 476(m), 444(w), 430(m), 409(m), 336(m), 303(w), 282(w).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,35 (s br, 12H; SiCH₃), 6,75 (m, 8H; *o*-CH NPh), 7,02 (m, 4H; *p*-CH NPh), 7,03 (m, 8H; *m*-CH NPh), 7,24 (m, 16H; *m*-CH PPh), 7,36 (m, 8H; *p*-CH PPh), 7,47 (m, 16H; *o*-CH PPh).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 2,8 (t, $|^3J_{C,P}|$ = 4,8 Hz; SiCH₃), 125,9 (s; *p*-CH NPh), 128,3 (*m*; *m*-CH PPh), 128,7 (s; *m*-CH NPh), 130,3 (s; *p*-CH PPh), 130,4 (s; *o*-CH NPh), 133,7 (*m*; CP), 133,9 (*m*; *o*-CH PPh), 143,1 (*m*; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 1,2 (t, $|^2J_{Si,P}|$ = 15,8 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 38,6 (s).

Wird die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet und wenige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wird das Produkt in einkristalliner Form erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **55** · CHCl₃: s. Anhang S. XLV.

$[Cu_2Cl_2\{Me_2Si(N(PSPPh_2)Ph)_2\}]$ (**58**):

$C_{38}H_{36}Cl_2Cu_2N_2P_2Si$, $M = 872,88$ g/mol.

Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Chloroform (10 mL) und Diethylether (15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,48 g (86 % bzgl. **26**).

Eigenschaften: voluminöser hydrolyseempfindlicher, schwerlöslicher farbloser Feststoff.

EA: 53,2 % C (ber. 52,3 %), 4,39 % H (ber. 4,16 %), 3,0 % N (3,2 %).

TGA/DSC: $T_{Zers.} = 132$ °C, Zers. zu Cu (*PDF 03-1005*) und Cu_2S (*PDF 72-1071*)^[227] bis 1000 °C, ($\Delta m = 75,9$ %; ber. (Cu) 85,4 %).

IR: 3058(w), 2982(w), 2974(w), 1586(m), 1574(w), 1486(s), 1450(w), 1437(s), 1413(w), 1395(w), 1311(w), 1281(w), 1255(m), 1236(w), 1195(s), 1170(w), 1162(w), 1101(s), 1072(m), 1028(m), 998(w), 938(s), 911(w), 895(s), 875(s), 843(m), 825(s), 792(s), 746(s), 700(s), 687(s), 666(s), 639(s), 619(m), 596(s), 532(w), 520(s), 489(s), 457(s), 430(w), 400(m), 354(w), 347(m), 322(s), 299(w), 287(w), 262(w), 251(w).

1H -NMR ($CDCl_3$): 0,13 (s, 6H; $SiCH_3$), 6,89 (m, 4H; *o-CH* NPh), 6,93 (m, 2H; *p-CH* NPh), 7,13 (m, 4H; *m-CH* NPh), 7,47 (m, 8H; *m-CH* $PSPPh_2$), 7,54 (m, 4H; *p-CH* $PSPPh_2$), 8,00 (m, 8H; *o-CH* $PSPPh_2$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): 52,5 (s).

Wird die Umsetzung mit der halben Menge Kupfer(I)-chlorid durchgeführt, entsteht eine klare Lösung. Beim Überschichten mit *n*-Hexan (100 mL) scheidet sich amorphes **58** ab und innerhalb weniger Tage Kristalle von **26** (s. S. 246).

8.7.2 Synthese von Chloridosilber(I)-Komplexen

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**25**, **26**; 5 mmol) in Chloroform (**25**: 50 mL; **26**: 100 mL) wird Silber(I)-chlorid (0,72 g; 5 mmol) zugegeben und dann über Nacht gerührt.

$[Ag_2(\mu-Cl)_2\{Me_2Si(N(PPh_2)Ph)_2\}_2]$ (**56**):

$C_{76}H_{72}Ag_2Cl_2N_4P_4Si_2$, $M = 1508,15$ g/mol.

Die gelbliche Lösung wird filtriert und das Produkt dann mit *n*-Hexan (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,77 g (88 % bzgl. **25**).

Eigenschaften: farbloser, wenig hydrolyseempfindlicher kristalliner Feststoff; löslich in Chloroform; schwer löslich in THF, Toluol, Benzol, Diethylether und Alkanen.

EA: 60,5 % C (ber. 60,5 %), 4,45 % H (ber. 4,81 %), 3,57 % N (ber. 3,72 %).

TGA/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 276 \text{ }^\circ\text{C}$, Zers. zu Ag (*PDF 04-0783*^[227]) bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 52,2 \text{ } \%$; ber. 71,4 %).

IR: 3072(w), 3052(w), 3014(w), 2987(w), 2945(w), 1592(m), 1585(w), 1485(s), 1448(w), 1434(m), 1408(w), 1318(w), 1260(m), 1208(s), 1174(w), 1159(w), 1095(m), 1071(w), 1029(w), 998(w), 942(s), 894(s), 880(s), 856(w), 829(m), 811(s), 784(m), 752(m), 739(s), 694(s), 634(s), 617(w), 523(s), 498(s), 480(s), 424(m), 407(m), 339(s), 300(m), 283(m).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,36 (s br, 12H; SiCH₃), 6,71 (m, 8H; *o*-CH NPh), 7,00 (m, 4H; *p*-CH NPh), 7,01 (m, 8H; *m*-CH NPh), 7,28 (m, 16H; *m*-CH PPh), 7,39 (m, 8H; *p*-CH PPh), 7,46 (m, 16H; *o*-CH PPh).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 2,9 (t, $|^3J_{C,P}| = 5,7 \text{ Hz}$; SiCH₃), 126,0 (s; *p*-CH NPh), 128,5 (*m*; *m*-CH PPh), 128,7 (s; *m*-CH NPh), 130,3 (s; *p*-CH PPh), 130,6 (s; *o*-CH NPh), 133,9 (*m*; *o*-CH PPh), 133,9 (*m*; CP), 143,1 (*m*; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 1,6 (t, $|^2J_{Si,P}| = 18,6 \text{ Hz}$).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ 52,8 (d br, $|^1J_{P,Ag}| = 376 \text{ Hz}$).

³¹P{¹H}-NMR (SP-MAS): δ 47,7 – 59,8 (2 × m).

Wird die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet, wird das Produkt in einkristalliner Form erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XLVI.

Umsetzung von Me₂Si(N(PSPPh₂)Ph)₂ (26):

Die Lösung wird mit *n*-Hexan (100 mL) überschichtet. Innerhalb weniger Tage bildet sich ein kristalliner Niederschlag von **26**. Wird die Umsetzung analog Bedingungen in THF oder Pyridin durchgeführt, wird ebenfalls nur **26** isoliert.

8.7.3 Synthese von Chloridogold(I)-Komplexen

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt analog der für [AuCl(PR₃)] beschriebenen (R = Me, Ph; s. S. 221) ausgehend von [AuCl(tht)] (1,61 g; 5 mmol), dem jeweiligen Silandianilin (**25**, **26**; 2,5 mmol), Methylenchlorid (30 mL) und *n*-Hexan (30 mL) Das isolierte Produkt wird mit Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

[Au₂Cl₂{Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}] (57):

C₃₈H₃₆Au₂Cl₂N₂P₂Si, $M = 1075,59 \text{ g/mol}$.

Ausbeute: 2,92 g (82 %).

Eigenschaften: luftstabile farblose Stäbchen; löslich in Methylenchlorid und Chloroform; schwer löslich in Toluol, THF, Diethylether und Alkanen.

EA: 42,3 % C (ber. 42,4 %), 3,16 % H (ber. 3,37 %), 2,5 % N (ber. 2,6 %).

TGA/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$, Zers. zu Au (PDF 04-0784)^[227] bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 58,8 \%$; ber. 59,9 %).

IR: 3072(w), 3056(w), 3030(w), 2945(w), 1586(m), 1574(w), 1483(s), 1450(w), 1433(m), 1396(w), 1313(w), 1264(s), 1192(s), 1170(w), 1156(w), 1100(s), 1072(w), 1027(w), 1000(w), 978(w), 954(s), 896(m), 884(s), 850(w), 827(m), 810(s), 788(m), 746(m), 736(s), 711(w), 692(s), 660(m), 619(w), 544(s), 517(s), 502(s), 455(w), 439(m), 419(w), 401(w), 332(s), 283(m), 273(w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,05 (s br, 6H; SiCH_3), 6,71 (m, 4H; *o*-CH NPh), 7,03 (m, 4H; *m*-CH NPh), 7,11 (m, 2H; *p*-CH NPh), 7,29 (m, 8H; *m*-CH PPh), 7,38 (m, 8H; *o*-CH PPh), 7,40 (m, 4H; *p*-CH PPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 5,9 (t, $^3J_{\text{C,P}} = 2,7 \text{ Hz}$; SiCH_3), 127,2 (s; *p*-CH NPh), 128,5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 12,2 \text{ Hz}$; *m*-CH PPh), 129,2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2,1 \text{ Hz}$; *m*-CH NPh), 131,1 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 67,2 \text{ Hz}$; CP), 131,8 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2,5 \text{ Hz}$; *p*-CH PPh), 132,0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3,5 \text{ Hz}$; *o*-CH NPh), 133,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 14,9 \text{ Hz}$; *o*-CH PPh), 140,4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7,5 \text{ Hz}$; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 4,8 (t, $^2J_{\text{Si,P}} = 15,8 \text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 66,6 (s).

Durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan wird das Produkt in einkristalliner Form erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $57 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: s. Anhang S. XLVII.

Wird die Umsetzung mit der doppelten Menge $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ durchgeführt, werden nur wenige Kristalle von **57** isoliert.

$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (**59**):

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 1139,72 \text{ g/mol}$.

Ausbeute: 2,19 g (77 % bzgl. **26**).

Eigenschaften: hydrolyseempfindliche Kristalle oder Pulver; löslich in Methylchlorid; mäßig löslich in Chloroform und THF; schwer löslich in Toluol, Diethylether und Alkanen; in Lösung langsame Zersetzung unter Goldabscheidung.

EA: 37,9 % C (ber. 40,0 %), 3,44 % H (ber. 3,18 %), 2,0 % N (ber. 2,5 %).

TGA/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, Zers. zu Au (PDF 04-0784)^[227] bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 64,3 \%$; ber. 65,5 %).

IR: 3059(w), 3049(w), 2981(w), 2959(w), 2897(w), 1587(m), 1572(w), 1481(s), 1447(w), 1435(s), 1393(w), 1311(w), 1263(m), 1253(m), 1180(s), 1172(m), 1159(w), 1099(s), 1074(m), 1026(m), 999(w), 970(s), 941(s), 906(m), 889(s), 874(s), 841(s), 818(s), 796(s), 750(s), 718(s), 696(s), 691(s), 670(s), 645(s), 623(m), 610(s), 588(s), 525(s), 514(s), 506(s), 486(s), 473(m), 458(w), 430(m), 363(m), 328(s), 309(m), 281(w), 274(w), 255(w).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,61 (s br, 6H; SiCH_3), 6,92 (s br, 4H; *o*-CH NPh), 7,07 (m br, 4H; *m*-CH NPh), 7,15 (m br, 2H; *p*-CH NPh), 7,22 (m br, 8H; *m*-CH PSPPh₂), 7,38 (m br, 4H; *p*-CH PSPPh₂), 7,60 (m br, 8H; *o*-CH PSPPh₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 64,6 (s br).

Durch Überschichten einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des Produkts in THF mit *n*-Hexan werden Einkristalle erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XLVIII.

8.8 Umsetzung der Lithiumsilandianilide 27–31 mit Thallium(I)-chlorid

Zu einer Suspension von Thallium(I)-chlorid (1,20 g; 5,0 mmol) in THF (5 mL) wird eine frisch präparierte Lösung des jeweiligen Lithiumsilandianilids (27–31; 2,5 mmol; vgl. 250) in THF (15 mL) bei –30 °C langsam zugetropft.

Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(NPh)_2\}$ (27):

Das Metallsalz löst sich unter Bildung einer intensiv gelbbraunen Lösung, die sich innerhalb einer Stunde tiefrot färbt. Beim Einengen im Vakuum kommt es zur Metallabscheidung.

Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(N-phn-OMe)_2\}$ (26) und $Li_2\{Me_2Si(N-phn-OPh)_2\}$ (27):

Die Reaktionslösung färbt sich unter Thalliumabscheidung tiefblau und später schwarz. Durchführung der Umsetzung bei –70 °C führt zu selbigem Ergebnis.

Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(N-phn-SMe)_2\}$ (28):

Die gelbe Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockene eingengt. Der intensiv gelbe Rückstand wird in Toluol (5 mL) aufgenommen und dann filtriert. Aus der nunmehr rotbraunen Lösung scheiden sich beim Überschichten mit *n*-Hexan (15 mL) metallisches Thallium und ein undefinierter brauner Feststoff ab.

Synthese von Thallium(I)-(dimethylsilanbis(2-(phenylthio)phenylamid) (47):

$Tl_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\} = C_{26}H_{24}N_2S_2SiTl_2$; M = 851,47 g/mol.

Die gelbe Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockene eingengt. Der intensiv gelbe Rückstand wird in Toluol (5 mL) aufgenommen und dann filtriert. Die Lösung wird bis fast zur Trockene eingengt, dann *n*-Pentan (5 mL) zugegeben und bei 8 °C gelagert. Innerhalb einiger Wochen bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0,55 g (26 % bzgl. TlCl).

Eigenschaften: Intensiv gelbe Plättchen, die sich an der Luft rasch unter Thalliumabscheidung zersetzen; löslich in THF, Diethylether, Toluol und Alkanen.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,24 (s, 6H; SiCH_3), 6,12 (m, 2H; 4-CH), 6,59 (m, 2H; 6-CH), 6,88 (m, 2H; *p*-CH), 7,03 (m, 2H; 5-CH), 7,04 (m, 4H; *m*-CH), 7,16 (m, 4H; *o*-CH), 7,18 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,1 (s; SiCH_3), 112,6 (s; 4-CH), 119,6 (s; Phenylen-CS), 124,5 (s; 6-CH), 125,4 (s; *p*-CH), 127,0 (s; *o*-CH), 129,6 (s; *m*-CH), 131,0 (s; 5-CH), 139,3 (s; Phenyl-CS), 139,8 (s; 3-CH), 161,8 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -25,0 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXVII.

8.9 Syntheseveruche von Kupfer(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen

8.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Umsetzung eines Silandianilins (20–24) mit Kupfer(I)-mesityl (Methode A):

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**21–24**; 1,25 mmol) in THF (5 mL) wird eine Lösung von Kupfer(I)-mesityl (0,46 g; 2,50 mmol) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird eine Probe zur Trockene eingengt und der Rückstand IR-spektroskopisch analysiert.

Umsetzung eines Lithiumsilandianilids (27–31) mit einer Chloridkupfer(I)-verbindung (Methode B):

Zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid (0,50 g; 5,0 mmol) oder eines entsprechenden Precursorkomplexes ^a (5,0 mmol) in THF (5 mL) wird eine frisch präparierte Lösung des jeweiligen Lithiumsilandianilids (**27–31**; 2,5 mmol; s. S. 250) in THF (15 mL) bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Die Aufarbeitung erfolgt wie individuell beschrieben.

^a Phosphan-Komplexe werden in situ erzeugt. Hierzu wird Kupfer(I)-chlorid in THF suspendiert und das Phosphan bei Raumtemperatur zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur (Trimethylphosphan) bzw. bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Triphenylphosphan) gerührt.

8.9.2 Synthese von $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$ (**48**) ^[36a]

$\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Cu}_8\text{N}_8\text{Si}_4$; $M = 1469,90\text{ g/mol}$.

Nach Methode B:

Die vorübergehend klare gelbe Lösung wird innerhalb drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach einer weiteren Stunde bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol (2 × 20 mL) extrahiert und dann filtriert. Die intensiv gelbe Lösung wird auf 5 mL eingengt und das Produkt dann mit *n*-Hexan (20 mL) gefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit THF (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,48 g (52 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: schwach sandfarbenes Pulver; löslich in Toluol, mäßig löslich in THF; schwer löslich in Diethylether, Methylenchlorid und Alkanen.

IR: 3084(w), 3058(w), 3021(w), 2955(w), 2849(w), 1585(s), 1484(s), 1473(s), 1445(m), 1309(w), 1244(s), 1186(s), 1154(m), 1120(w), 1074(m), 1027(m), 998(w), 978(w), 914(s), 899(m), 883(s), 875(s), 832(s), 803(s), 770(s), 738(m), 696(s), 654(w), 629(m), 609(m), 581(m), 502(s), 467(w), 397(w), 370(m), 334(w), 282(m), 257(m).

TG/DSC: $T_{dec} = 131$ °C, Zers. zu Cu (PDF 03-1005^[227]) bis 1000 °C ($\Delta m = 52,8$ %; ber. 65,4 %).

UV/Vis: $E_e = 2,65$ eV.

8.9.3 Synthese von [Cu₈{Me₂Si(N-phn-OMe)₂}]₄ (49)

C₆₄H₈₀Cu₈N₈O₈Si₄; $M = 1710,10$ g/mol.

Nach Methode A:

Keine Reaktion findet statt. Nach anschließendem sechsständigem Erhitzen unter Rückfluss werden ebenfalls nur die Edukte nachgewiesen.

Nach Methode B:

Die Aufarbeitung erfolgt analog der von **48**. Ausbeute: 0,29 g (27 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: schwach sandfarbenes Pulver; löslich in Toluol und Methylenchlorid, mäßig löslich in THF; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

EA: 40,7 % C (ber. 44,9 %), 4,82 % H (ber. 4,72 %), 5,3 % N (ber. 6,5 %).

TGA/DSC: $T_{Zers.} = 133$ °C, Zers. zu Cu (PDF 03-1005) mit Beimengungen von Cu₂O (PDF 05-0667)^[227] bis 1000 °C ($\Delta m = 64,3$ %; ber. (Cu rein) 70,3 %).

IR: 3055(w), 3012(w), 2950(w), 2936(w), 2894(w), 2831(w), 1585(m), 1482(s), 1460(m), 1449(s), 1435(w), 1298(w), 1282(w), 1233(s), 1194(s), 1168(s), 1111(s), 1094(m), 1021(s), 925(s), 911(s), 888(s), 847(m), 830(s), 803(s), 767(s), 739(s), 695(w), 620(w), 609(w), 561(w), 513(w), 468(s), 373(m), 300(w).

UV/Vis: $E_e = 2,31$ eV.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): 0,38 (s+d [$^2J_{\text{H,Si}} = 7,1$ Hz, 24H; SiCH_3), 3,81 (s, 24H; OCH_3), 6,57 (m, 8H; 5-*CH*), 6,63 (m, 8H; 4-*CH*), 6,76 (m, 8H; 6-*CH*), 6,96 (m, 8H; 3-*CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): g -1,1 (s; SiCH_3), 55,7 (s; OCH_3), 110,8 (s; 3-*CH*), 115,9 (s; 6-*CH*), 118,4 (s; 4-*CH*), 121,6 (s; 5-*CH*), 137,3 (s; CO), 149,0 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): -9,0 (s).

Wird die Reaktionslösung direkt mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt, bilden sich innerhalb einiger Wochen neben einem polykristalline Niederschlag feine einkristalline Plättchen.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. XXXVIII.

8.9.4 Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}^{2-}$ -Liganden

Nach Methode A:

Wird zur Reaktionslösung Triphenylphosphan (0,66 g; 2,50 mmol) zugegeben, färbt sich die Lösung beim Rühren über Nacht rötlich (v_{NH} : schwach, breit). Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss bleibt das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches unverändert. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Nach Methode B:

Die Umsetzung erfolgt in Anwesenheit von Trimethylphosphan (0,53 mL; 5,0 mmol), wobei eine klare gelbe Lösung erhalten wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog der Umsetzung ohne Coligand. Ausbeute: 0,09 g **49** (10 % bzgl. CuCl).

8.9.5 Versuche zur Synthese von $\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}$

Nach Methode B:

Die Umsetzung erfolgt analog der von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}$ (**26**). Aus der gelbbraunen Lösung scheidet sich neben Kupfer ein undefinierter farbloser Niederschlag ab. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

8.9.6 Synthese von $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (50)

$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4] = \text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Cu}_8\text{N}_8\text{S}_8\text{Si}_4$; $M = 1838,63 \text{ g/mol}$.

Nach Methode A:

Die Lösung färbt sich von gelb nach orangerot (IR: eine breite ν_{NH} -Bande, \neq 23). Beim Aufarbeitungsversuch färbt sich die Lösung unter teilweiser Kupferabscheidung tiefrot. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Nach Methode B:

Die Reaktionsmischung färbt sich über schwach blaugrün und dann gelbgrün nach gelb, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Die schließlich intensiv gelborangefarbene Lösung wird innerhalb von drei Stunden auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid ($2 \times 10 \text{ mL}$) extrahiert und dann filtriert. Das orangerote Filtrat wird mit *n*-Hexan (40 mL) überschichtet und bei $8 \text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Innerhalb von vier Wochen bilden sich neben einem undefinierten amorphen Niederschlag wenige gelbe Plättchen, die durch partikelgröÙenselektive Filtration isoliert werden. Das Produkt wird mit Diethylether ($2 \times 5 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,23 g (20 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: Gelbe seidenglänzende Plättchen, die sich an der Luft allmählich schwarz färben; löslich in THF, Toluol und Methylenchlorid; schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

EA: 39,1 % C (ber. 41,8 %), 4,08 % H (ber. 4,39 %), 5,5 % N (ber. 6,1 %).

TG/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 206 \text{ }^\circ\text{C}$, Zers. zu Cu (PDF 03-1005), Cu_2S (PDF 26-1116; PDF 72-1071) und CuS (PDF 76-1725)^[227] bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dm = 57,6 %; ber. (Cu rein) 72,3 %; ber. (CuS rein) 57,6 %).

IR: 3045(w), 2996(w), 2954(w), 2941(w), 2918(w), 2886(w), 1574(s), 1453(s), 1426(s), 1313(w), 1271(m), 1246(s), 1193(s), 1156(w), 1127(m), 1060(m), 1038(m), 968(w), 954(w), 939(m), 892(s), 856(s), 827(s), 792(s), 762(s), 740(s), 720(s), 675(w), 668(m), 644(w), 612(m), 605(w), 584(w), 569(m), 531(m), 466(s), 453(m), 420(w), 390(s), 382(m), 356(m), 337(w), 317(w), 294(w), 279(w), 255(w).

UV/Vis: $E_g = 2,53 \text{ eV}$.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): 0,47 (s+d [$^2J_{\text{H,Si}} = 7,0 \text{ Hz}$, 24H; SiCH₃), 2,30 (s, 24H; SCH₃), 6,62 (m, 8H; 4-CH), 7,00 (m, 8H; 5-CH), 7,06 (m, 8H; 6-CH), 7,35 (m, 8H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): g -1,4 (s; SiCH₃), 18,6 (s; SCH₃), 116,4 (s; 6-CH), 119,5 (s; 4-CH), 124,0 (s; CS), 129,8 (s; 5-CH), 134,8 (s; 3-CH), 148,1 (s; CN).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (THF- D_8): -8,3 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $50 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: s. Anhang S. XXXIX.

Das isolierte Produkt ist mit unlöslichen roten Nadeln verunreinigt, die sich an der Luft allmählich braun färben.

$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (**5I**) = $\text{C}_{55}\text{H}_{67}\text{Cu}_8\text{N}_7\text{S}_7\text{Si}_3$; $M = 1643,27$ g/mol.

IR: 3082(w), 3051(w), 2986(w), 2958(w), 2949(w), 2917(w), 1571(s), 1481(w), 1453(s), 1426(s), 1310(m), 1264(m), 1244(s), 1215(s), 1197(s), 1157(m), 1125(s), 1159(m), 1138(s), 971(w), 959(w), 943(m), 930(m), 902(s), 893(s), 856(s), 823(s), 799(s), 789(s), 765(s), 751(s), 735(s), 720(s), 675(s), 637(w), 610(s), 588(w), 571(m), 528(s), 474(m), 462(m), 448(s), 428(m), 414(w), 401(w), 388(m), 345(w), 337(w), 292(m), 284(m), 262(w).

UV/Vis: $E_g = 2,08$ eV.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **5I** · 2 CH_2Cl_2 : s. Anhang S. XLI.

8.9.7 Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden

Nach Methode A:

Wird zur Reaktionslösung sofort Trimethylphosphan (0,26 mL; 2,50 mmol) zugetropft, bildet sich kurzerhand ein kristalliner Niederschlag von $[\text{Cu}_4\text{Me}_8\text{S}_4(\text{PMe}_3)_2]$ (s. S. 228), der sich beim Rühren über Nacht wieder weitgehend löst. Die gelbe Lösung wird filtriert und dann zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Toluol (15 mL) aufgenommen, die nun orangerote Lösung mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Neben undefinierten tiefroten und braunen Zersetzungsprodukten bilden sich innerhalb einer Woche wenige Kristalle von $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**, s. u.).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LI.

Nach Methode B mit $[\text{CuCl}(\text{tht})]$:

Die intensiv grüne Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei allmählich ein Farbumschlag nach blutrot eintritt. Nach zwei Stunden wird die Lösung zur Trockene eingengt. Ein Umkristallisationsversuch des rotbraunen Rückstandes aus Toluol oder THF führt zur Zersetzung unter Abscheidung eines undefinierten braunen Niederschlags.

Nach Methode B mit CuCl/PPh_3 :

Die grünlichgelbe Suspension wird eine Stunde bei -20 °C gerührt, wobei sich der Precursorkomplex vollständig löst. Die nunmehr intensiv grüne Lösung wird eine Stunde bei

Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockene eingengt. Beim Umkristallisationsversuch aus Toluol fällt nahezu quantitativ Triphenylphosphan aus. Die Lösung färbt sich dabei allmählich tiefrot, kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Nach Methode B mit CuCl/PMe₃:

Die goldgelbe Lösung wird innerhalb zwei Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Die nunmehr orangerote Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C gelagert. Innerhalb einer Woche bilden sich große Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

[Cu(PMe₃)₄][Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)}₂(PMe₃)₂] (**62**) = C₄₈H₈₈Cu₆N₄P₆S₄Si₂;

M = 1472,81 g/mol.

Ausbeute: 0,17 g (9 % bzgl. **30**).

Eigenschaften: blassgelbe Plättchen, die sich an der Luft schwarz färben; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Diethylether, Benzol und Alkanen.

Cu-Bestimmung: 26,2 % (ber. 25,9 %).

IR: 3036(w), 2962(m), 2929(w), 2916(w), 2899(m), 2807(w), 1572(s), 1532(w), 1453(s), 1446(s), 1422(s), 1320(s), 1301(m), 1283(s), 1267(m), 1235(s), 1208(s), 1153(m), 1124(m), 1056(w), 1034(m), 934(s), 902(s), 854(w), 839(w), 807(s), 786(s), 744(s), 725(s), 700(w), 670(m), 652(m), 615(w), 608(w), 578(w), 547(w), 512(w), 471(w), 455(m), 426(w), 411(w), 362(w), 352(m), 329(m), 300(w), 284(m), 266(m).

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,03 (s br, 12H; SiCH₃), 1,05 (d, |²J_{H,P}| = 6,4 Hz, 18H; PCH₃ Anion), 1,26 (s br, 36H; PCH₃ Kation), 2,40 (s, 6H; SCH₃), 6,06 (m, 2H; 4-CH N-phn-S), 6,37 (m, 2H; 4-CH N-phn-SMe), 6,58 (m, 2H; 5-CH N-phn-S), 6,76 (m, 2H; 5-CH N-phn-SMe), 6,77 (m, 2H; 6-CH N-phn-SMe), 7,28 (m, 2H; 3-CH N-phn-SMe), 7,53 (m, 2H; 3-CH N-phn-S), 7,79 (m, 2H; 6-CH N-phn-S).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 2,5 (s; SiCH₃), 16,9 (d, |¹J_{C,P}| = 21,3 Hz; PCH₃ Anion), 17,5 (s br; PCH₃ Kation), 21,2 (s; SCH₃), 111,1 (s; 4-CH N-phn-S), 117,2 (s; 4-CH N-phn-SMe), 120,7 (s; 6-CH N-phn-SMe), 123,0 (s; CS N-phn-SMe), 123,6 (s; 5-CH N-phn-S), 123,9 (s; 6-CH N-phn-S), 129,2 (s; 5-CH N-phn-SMe), 132,9 (s; 3-CH N-phn-S), 135,1 (s; 3-CH N-phn-SMe), 160,5 (s; CN N-phn-SMe), CN N-phn-S und CS N-phn-S fehlen.

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -17,7 (s).

³¹P{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -40,5 (qa; |¹J_{P,Cu}| = 790 Hz; [Cu(PMe₃)₄]⁺), -43,3 (s; PMe₃ Anion).

⁶³Cu{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 279 (qi; |¹J_{P,⁶³Cu}| = 763 Hz; [Cu(PMe₃)₄]⁺).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LI.

8.9.8 Versuche zur Synthese von $\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$

Nach Methode A:

Die gelbe Lösung wird fünf Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei ein leichter Farbumschlag von gelb nach gelbgrün eintritt. Die IR-Spektren vor und nach dem Erhitzen sind identisch (eine breite ν_{NH} -Bande, $\neq \mathbf{24}$).

Nach Methode B:

Die intensiv grüne Lösung wird innerhalb von zwei Stunden auf 0 °C erwärmt, dann mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 0 °C aufbewahrt. Über Nacht färbt sich die Lösung blutrot bis fahlbraun. Allmählich scheidet sich metallisches Kupfer ab, kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Wird die Umsetzung mit der doppelten Menge Kupfer(I)-chlorid durchgeführt und analog aufgearbeitet, wird ein identisches Verhalten beobachtet. Wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan überschichtet und aufbewahrt, bilden sich innerhalb von ein bis zwei Monaten neben metallischen Kupfer wenige rote Kristalle. Diese werden gesammelt und im Vakuum getrocknet.

$[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\text{Cl}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6(\text{thf})_6]$ (**53**) = $\text{C}_{144}\text{H}_{162}\text{Cl}_8\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Si}_6$,
 $M = 4392,79 \text{ g/mol}$.

Eigenschaften: rote Kristalle, die sich an der Luft braun färben; löslich in THF; schwer löslich in Alkanen.

IR: 3049(w), 2977(w), 2957(w), 2943(w), 2933(w)m 2875(w), 1575(s), 1554(w), 1476(m), 1453(s), 1431(m), 1375(w), 1302(w), 1273(w), 1258(s), 1199(s), 1159(m), 1127(m), 1967(w), 1050(m), 1083(s), 1025(m), 1000(w), 913(s), 893(s), 853(m), 824(m), 803(s), 784(s), 738(s), 688(s), 674(m), 655(w), 613(w), 601(w), 563(w), 532(w), 504(m), 487(w), 448(m), 440(m), 405(w), 346(w), 304(w), 299(w), 287(w).

UV/Vis: $E_g = 2,01 \text{ eV}$.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): 0,30 (s br, 36H; SiCH_3), 1,78 (m, 12H; CH_2 thf), 3,62 (m, 12H; OCH_2 thf), 6,59 – 7,44 (11 \times m, 78H; Ar-CH).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- D_8): 1,51 (s).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (THF- D_8): -29,4 (s).

8.9.9 Versuche zur Synthese von Kupfer(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden

Nach Methode A:

Wird zur Lösung Triphenylphosphan (0,66 g; 2,50 mmol) zugegeben, färbt sich die Lösung intensiv grün und innerhalb einer Stunde wieder gelb (IR: ν_{NH} -Bande verschwunden). Nach erneutem Rühren über Nacht wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche scheidet sich ein undefiniertes schwerlösliches graues Pulver ab. Aus der Mutterlauge kann kein definiertes Produkt isoliert werden.

Wird anstelle von Triphenylphosphan zur Reaktionslösung Trimethylphosphan (0,26 mL; 2,50 mmol) zugegeben, bildet sich kurzerhand ein kristalliner Niederschlag von $[\text{Cu}_4\text{Mes}_4(\text{PMe}_3)_2]$ (vgl. S. 227), der sich beim Rühren über Nacht wieder löst. Die intensiv gelbe Lösung wird mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche scheidet sich ein undefiniertes schwerlösliches farbloses Pulver ab. Aus der Mutterlauge kann kein definiertes Produkt isoliert werden.

Nach Methode B mit $[\text{CuCl}(\text{tht})]$:

Die gelbe Reaktionslösung wird innerhalb zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, weitere zwei Stunden gerührt und dann zur Trockene eingengt. Beim Umkristallisationsversuch des Rückstandes aus Toluol oder THF tritt ein Farbumschlag nach intensiv grün und später fahlbraun ein. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Nach Methode B mit $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)]$:

Vorgehensweise und Ergebnis entsprechen dem der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**) mit CuCl/PPh_3 (s. S. 270).

*Synthese von $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**) nach Methode B:*

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 735,96$ g/mol.

Die intensiv gelbe Lösung wird innerhalb zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog der von $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**; s. S. 270). Ausbeute: 1,14 g (62 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: zitronengelber kristalliner Feststoff, der sich an der Luft schwarz färbt; löslich in THF, Diethylether und Toluol; schwer löslich in Benzol und Alkanen.

Cu-Bestimmung: 16,8 % (ber. 17,3 %).

IR: 3061(w), 3039(w), 3028(w), 2970(w), 2959(w), 2935(w), 2906(w), 2887(w), 2809(w), 2575(w), 1576(s), 1532(w), 1497(w), 1474(m), 1450(s), 1429(s), 1382(w), 1313(s), 1285(m), 1276(w), 1262(s), 1239(s), 1182(w), 1162(m), 1125(w), 1081(w), 1071(w), 1048(w), 1025(m), 955(s), 946(m), 925(s), 919(s), 841(w), 822(s), 781(s), 742(s), 733(s), 690(s), 676(w), 662(s), 614(m), 549(w), 501(m), 464(s), 437(m), 408(w), 368(m), 357(m), 335(s), 306(m), 289(m), 270(m).

UV/Vis: $E_e = 2,40$ eV.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,36 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,2$ Hz, 6H; SiCH₃), 1,04 (d, $|^2J_{\text{H,P}}| = 6,9$ Hz, 6H; PCH₃), 6,11 (m, 2H; 4-CH), 6,82 (m, 2H; 5-CH), 7,07 (m, 2H; *p*-CH), 7,16 (m, 4H; *m*-CH), 7,19 (m, 4H; *o*-CH), 7,23 (m, 2H; 3-CH), 7,33 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,5 (s; SiCH₃), 15,4 (d, $|^1J_{\text{C,P}}| = 23,4$ Hz; PCH₃), 112,4 (s; 4-CH), 118,3 (s; Phenylen-CS), 121,9 (s; 6-CH), 126,0 (s; *p*-CH), 127,9 (s; *m*-CH), 129,5 (s; *o*-CH), 131,2 (s; 5-CH), 137,0 (s; 3-CH), 138,3 (s; Phenyl-CS), 163,9 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -15,1 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -43,0 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **63** · PhMe: s. Anhang S. LII.

Synthese von [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₄] (64) nach Methode B:

$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Si}$; $M = 888,12$ g/mol.

Die intensiv gelbe Reaktionslösung wird innerhalb zwei Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog der von [Cu(PMe₃)₄][Cu₅{Me₂Si(N-phn-S)(N-phn-SMe)₂}(PMe₃)₂] (**62**; s. S. 270). Ausbeute: 1,58 g (71 % bzgl. CuCl).

Eigenschaften: zitronengelbe Plättchen, die sich an der Luft schwarz färben; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Diethylether, Benzol und Alkanen.

Cu-Bestimmung: 14,7 % (ber. 15,9 %).

IR: 3068(w), 3053(w), 3030(w), 3015(w), 2960(m), 2896(m), 2806(w), 1578(s), 1522(w), 1474(m), 1459(s), 1446(s), 1423(s), 1329(s), 1302(m), 1278(m), 1265(s), 1243(w), 1230(m), 1200(w), 1174(w), 1150(m), 1122(m), 1077(w), 1069(w), 1042(w), 1019(m), 938(s), 926(s), 915(s), 861(w), 840(w), 832(w), 808(s), 771(m), 734(s), 721(s), 689(s), 658(s), 616(w), 595(w), 549(w), 491(m), 462(s), 431(m), 410(w), 342(s), 301(m), 274(w).

UV/Vis: $E_e^1 = 2,38$ eV, $E_e^2 = 2,53$ eV.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,09 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 7,4$ Hz, 6H; SiCH₃ O1), 0,21 (s, 6H; SiCH₃ O2), 0,30 (s, 6H; SiCH₃ M), 1,10 (s br, 36H; PCH₃), 5,80 (m, 2H; 4-CH M), 5,95 (m, 2H; 4-CH O1), 6,10 (m, 2H; 4-CH O2), 6,70 (m, 2H; 5-CH O1), 6,72 (m, 2H; 5-CH M), 6,74 (m, 2H; 5-CH O2), 6,91 (m, 2H; *p*-CH O2), 7,00 (m, 2H; 3-CH M), 7,03 (m, 2H; 6-CH M), 7,05 – 7,23 (3 × m, 5H; Ph-CH M; 2 × m, 4H; *o*-CH + *m*-CH O1; 3 × m, 5H; Ph-CH O2). 7,12 (m, 2H; 3-CH O1), 7,16 (m, 2H; 3-CH O2), 7,37 (m, 2H; 6-CH O2), 7,53 (m br, 2H; 4-CH O1).

M : O1 : O2 = 37 : 37 : 26.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,9 (s; SiCH₃ O1), 1,8 (s; SiCH₃ O2), 4,7 (s; SiCH₃ M), 16,8 (s br; PCH₃), 108,2 (s;

4-CH *M*), 110,6 (s; 4-CH *O1*), 112,9 (s; 4-CH *O2*), 118,2 (s; Phenylen-CS *M*), 119,2 (s br; Phenylen-CS *O1*), 120,2 (s; Phenylen-CS *O2*), 122,4 (s; 6-CH *M*), 124,3 (s br; 6-CH *O1*), 125,7 – 129,6 (9 × m; Ph-CH), 130,8 (s; 5-CH *O1*), 131,1 (s; 5-CH *M*), 131,7 (s; 5-CH *O2*), 136,7 (s; 3-CH *O1*), 136,8 (s; 3-CH *O2*), 137,9 (s; 6-CH *O2*), 138,0 (s br; 3-CH *M*), 141,3 (s; Phenyl-CS *M*), 141,9 (s br; Phenyl-CS *O1*), 142,0 (s; Phenyl-CS *O2*), 163,2 (s; CN *O2*), 164,2 (s br; CN *O1*), 164,5 (s; CN *M*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ –16,4 (s br; *M*), –16,7 (s; *O1*), –19,4 (s; *O2*).

(*M* = Monomer, *O1* = Oligomer 1, *O2* = Oligomer 2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ –40,5 (qa br; $|^1J_{\text{P,Cu}}| \approx 810$ Hz; $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+$), –48,1 (s br).

$^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 286 (qi; $|^1J_{\text{P},^{63}\text{Cu}}| = 783$ Hz; $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+$).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LIII.

*Synthese von $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**) aus $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**63**):*

Zu einer Lösung von **63** (0,74 g; 1 mmol) in THF (10 mL) wird bei Raumtemperatur Trimethylphosphan (0,21 mL; 2 mmol) zugetropft und anschließend zwei Stunden gerührt. Die unverändert gelbe Lösung wird mit *n*-Hexan (25 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Diethylether (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0,52 g (58 % bzgl. **63**).

8.10 Syntheseveruche von Silber(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen

8.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Umsetzung eines Silandianilins (21–24) mit Silber(I)-mesityl (Methode A):

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**21–24**; 1,25 mmol) in THF (5 mL) wird eine Lösung von Silber(I)-mesityl (0,57 g; 2,50 mmol) in THF (10 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird eine Probe zur Trockene eingengt und der Rückstand IR-spektroskopisch analysiert.

Umsetzung eines Lithiumsilandianilids (27–31) mit einer Chloridosilber(I)-verbindung (Methode B):

Zu einer Suspension von fein gemörsertem Silber(I)-chlorid (0,72 g; 5,0 mmol) oder eines entsprechenden Precursorkomplexes (5,0 mmol) in THF bzw. THT (10 mL) ^a wird eine frisch präparierte Lösung des jeweiligen Lithiumsilandianilids (**27–31**; 2,5 mmol; s. S. 244) in THF (15 mL) bei –70 °C innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie individuell beschrieben.

^a Phosphan-Komplexe werden in situ erzeugt. Hierzu wird fein gemörsertes Silber(I)-chlorid in THF suspendiert und das Phosphan bei Raumtemperatur zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde bei 60 °C gerührt. Zur Umsetzung mit THT als Coligand wird Silber(I)-chlorid in THT anstatt THF suspendiert und eine Stunde unter Rückfluss gekocht.

8.10.2 Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OR})_2\}$ (R = Me, Ph)

Beim langsamen Erwärmen färbt sich die Reaktionslösung unter Silberabscheidung zunehmend dunkel, noch bevor sich das Silber(I)-chlorid vollständig gelöst hat. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

8.10.3 Versuche zur Synthese von $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (54)

$\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Ag}_8\text{N}_8\text{S}_8\text{Si}_4$; $M = 2064,68$ g/mol.

Nach Methode A:

Keine Reaktion findet statt. Beim Erhitzen zum Sieden tritt allmählich Zersetzung unter Silberabscheidung ein.

Nach Methode B:

Die Reaktionslösung wird langsam auf -30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur drei Stunden gerührt, wobei sich das Silbersalz weitgehend löst. Anschließend wird die tiefbraune Lösung in der Kälte auf 10 mL eingengt, mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche scheiden sich neben schwarzen amorphen Zersetzungsprodukten wenige kleine gelbe Kristalle ab.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: $[\text{Ag}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4]$ (54) · x thf.

8.10.4 Versuche zur Synthese von Silber(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}^{2-}$ -Liganden

Nach Methode A mit PMe_3 :

Wird zur Reaktionslösung bei 0 °C Trimethylphosphan (0,26 mL; 2,50 mmol) zugetropft, tritt rasche Zersetzung unter Silberabscheidung ein.

Nach Methode B mit AgCl in THF:

Die intensiv gelborangefarbene Suspension wird innerhalb von drei Stunden auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei sich der Feststoff weitgehend löst. Beim Aufarbeitungsversuch tritt Zersetzung unter Tiefbraunfärbung und Silberabscheidung ein. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Nach Methode B mit AgCl/PPh₃:

Die Umsetzung erfolgt mit einem Äquivalent Triphenylphosphin (1,31 g; 5,0 mmol). Die gelbe Suspension wird innerhalb 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Anschließend wird über Nacht gerührt, die nun gelbbraune Lösung mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und dann bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Über Nacht bildet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{thf}$.

Ein Umkristallisationsversuch aus Toluol führt zu allmählicher Zersetzung unter Dunkelfärbung und Silberabscheidung. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Synthese von $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}i\text{-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (66) nach Methode B:

$\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Si}_2$; $M = 1246,75\text{ g/mol}$.

Der in der Kälte ausgefallene Precursorkomplex löst sich vollständig. Nach einer Stunde wird die intensiv gelborangefarbene Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol (10 mL) aufgenommen und filtriert. Die nunmehr gelbbraune Lösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bilden sich große farblose Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether ($2 \times 10\text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,59 g (38 % bzgl. AgCl).

Eigenschaften: hochbrechende farblose Kristalle oder Pulver; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Diethylether und Alkanen; in Lösung Zersetzung unter Silberabscheidung, mit Überschuss Trimethylphosphan einige Tage haltbar.

EA: 36,6 % C (ber. 36,6 %), 4,76 % H (ber. 4,68 %), 4,1 % N (ber. 4,5 %).

IR: 3068(w), 3047(w), 2958(w), 2899(w), 1584(m), 1568(s), 1495(w), 1479(s), 1453(s), 1430(s), 1304(w), 1273(s), 1259(s), 1241(s), 1180(w), 1159(m), 1130(m), 1082(m), 1039(s), 1026(s), 957(m), 948(s), 922(s), 838(w), 829(m), 817(m), 804(s), 750(m), 736(s), 720(s), 698(s), 674(s), 633(w), 604(m), 587(m), 555(w), 493(w), 648(s), 437(s), 403(s), 340(w), 329(w), 295(w), 279(m).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,56 (s br, 12H; SiCH_3), 1,26 (d, $|^2J_{\text{H,P}}| = 7,6$ Hz, 18H; PCH_3), 1,85 (s, 12H; SCH_3), 6,43 (m, 4H; 4-CH), 6,79 (m, 4H; 5-CH), 6,85 (m, 4H; 6-CH), 6,86 (m, 4H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 1,4 (s; SiCH_3), 15,6 (d, $|^1J_{\text{C,P}}| = 21,3$ Hz; PCH_3), 16,3 (s; SCH_3), 115,6 (s; 4-CH), 121,0 (s; 6-CH), 121,6 (s; CS), 125,5 (s; 5-CH), 126,1 (s; 3-CH), 156,5 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -15,2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -37,3 (s br).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **66** · 3 PhMe: s. Anhang S. LVI.

Nach Methode B mit AgCl/PCy_3 :

Die Umsetzung erfolgt mit zwei Äquivalenten Tricyclohexylphosphan (1,40 g; 5,0 mmol). Die Suspension wird eine Stunde bei -20 °C und drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Feststoff vollständig löst. Die gelbe Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich große gelbliche Kristalle.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_3]$.

Beim erneuten Umkristallisationsversuch aus THF tritt allmähliche Zersetzung unter Dunkel-färbung und Silberabscheidung ein. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

8.10.5 Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$:

Nach Methode A:

Keine Reaktion findet statt. Beim Erhitzen zum Sieden tritt allmählich Zersetzung unter Silberabscheidung ein.

Nach Methode B:

Die Reaktionslösung wird langsam auf -30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur fünf Stunden gerührt, wobei sich das Silbersalz weitgehend löst. Anschließend wird die gelbbraune Suspension filtriert, mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei -20 °C aufbewahrt. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden. Beim Umkristallisationsversuch aus Toluol tritt Zersetzung unter Silberabscheidung ein.

Wird die filtrierte Reaktionslösung auf 8 mL eingengt, THT (5 mL) zugegeben und bei -20 °C aufbewahrt, bilden sich innerhalb von drei Wochen neben vielen Kristallen von $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{tht})_4]$ (s. S. 220) wenige Kristalle von $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_4]$ (**65**; s. u.).

8.10.6 Versuche zur Synthese von Silber(I)-Komplexen mit dem $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}^{2-}$ -Liganden

Nach Methode A mit PMe_3 :

Wird zur Reaktionslösung bei 0 °C Trimethylphosphan (0,56 mL; 2,50 mmol) zugetropft, tritt rasche Zersetzung unter Silberabscheidung ein.

*Synthese von $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (**65**) nach Methode B:*

$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{S}_6\text{Si}_2$; $M = 1521,23$ g/mol.

Die zunächst hellgelbe Suspension wird drei Stunden bei –30 °C und anschließend 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die mittlerweile gelbbraune Suspension wird filtriert und das Filtrat bei –20 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der in der Kälte abfiltriert, mit Diethylether (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0,44 g (23 % bzgl. AgCl; verunreinigt mit LiCl, AgCl, Ag).

Eigenschaften: gelblich-graues hydrolyseempfindliches Pulver; löslich in THF, THT und Toluol; schwer löslich in Diethylether und Alkanen; in Lösung allmähliche Zersetzung unter Metallabscheidung.

IR: 3067(w), 3034(w), 2979(w), 2947(w), 2937(w), 1566(s), 1474(m), 1451(s), 1428(s), 1394(w), 1302(w), 1286(m), 1266(s), 1242(s), 1174(w), 1157(m), 1126(m), 1081(w), 1067(w), 1055(m), 1036(m), 1022(m), 1000(w), 923(s), 878(w), 839(m), 820(s), 803(s), 770(s), 750(s), 739(s), 719(s), 705(m), 690(s), 679(s), 639(w), 615(w), 602(m), 586(m), 552(w), 520(s), 461(m), 448(w), 435(w), 413(s), 380(m), 304(w), 297(w), 260(m).

UV/Vis: $E_g = 2,92$ eV.

$^1\text{H-NMR}$: 0,11 (s, 12H; SiCH_3), 1,89 (m, 8H; CH_2 tht), 2,74 (m, 8H; SCH_2 tht), 6,28 (m br; 4H; 4-CH), 6,56 (m; 4H; 6-CH), 6,69 (m; 4H; 5-CH), 7,03 (m; 8H; o-CH), 7,08 (m; 4H; p-CH), 7,13 (m; 8H; m-CH), 7,25 (m; 4H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 4,0 (s br; SiCH_3), 31,9 (s; CH_2 tht), 32,1 (s; SCH_2 tht), 118,0 (s br; 4-CH), 120,5 (s br; Phenylen-CS), 126,1 (s br; 6-CH), 127,0 (s br; 5-CH), 127,8 (s; p-CH), 130,0 (s br; o-CH), 130,2 (s; m-CH), 135,5 (s br; 3-CH), 136,1 (s br; Phenyl-CS), 153,8 (s br; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: –5,4 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats **65** · 4 thf: s. Anhang S. LIV

Nach Methode B mit AgCl/PPh_3 :

Vorgehensweise und Ergebnis sind identisch mit denen der Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (**30**; s. S. 276).

Synthese von $[Ag_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)_2\}(PMe_3)_2]$ (**67**) nach Methode B:

$C_{32}H_{42}Ag_2N_2P_2S_2Si$; $M = 824,60$ g/mol.

Die Umsetzung erfolgt mit zwei Äquivalenten Trimethylphosphan (0,53 mL; 5,0 mmol). Die Suspension wird auf -30 °C erwärmt und bei dieser Temperatur zwei Stunden gerührt, wobei sich der Precursorkomplex vollständig löst. Die fahlgelbe bis grünlich-graue Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 15 mL eingengt, mit *n*-Hexan (30 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb einiger Tage bilden sich große farblose Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1,26 g (61 % bzgl. **24**).

Wird die Reaktion mit der doppelten Menge Trimethylphosphan durchgeführt, wird ebenfalls der Komplex **67** isoliert. Ausbeute: 1,18 g (57 % bzgl. AgCl).

Eigenschaften: farblose hydrolyseempfindliche Kristalle, die innerhalb mehrerer Wochen allmählich schwarz anlaufen; löslich in THF; schwer löslich in Toluol, Benzol, Diethylether und Alkanen.

EA: 47,5 % C (ber. 46,6 %), 4,99 % H (ber. 5,13 %), 3,4 % N (ber. 3,4 %).

TGA/DSC: $T_{Zers.} = 81$ °C, Zers. zu Ag (PDF 04-0783^[227]) bis 1000 °C ($\Delta m = 76,7$ %; ber. 73,8 %).

IR: 3071(w), 3054(w), 3033(w), 2997(w), 2973(w), 2954(w), 2936(w), 2902(w), 1578(m), 1569(s), 1531(w), 1475(m), 1445(s), 1424(s), 1380(w), 1336(s), 1310(s), 1289(m), 1260(s), 1239(s), 1177(w), 1158(w), 1119(w), 1100(w), 1080(w), 1069(w), 1047(w), 1025(s), 998(w), 954(m), 938(s), 922(s), 845(m), 818(m), 804(s), 779(s), 758(m), 738(s), 688(s), 671(m), 637(m), 608(m), 549(w), 489(m), 467(m), 452(m), 428(w), 400(m), 358(w), 341(m), 309(w), 300(w), 281(w), 260(m).

UV/Vis: $E_g = 2,95$ eV.

1H -NMR (THF- D_8): δ 0,25 (s, 6H; SiCH₃), 1,10 (d, $|^2J_{H,P}| = 7,4$ Hz, 18H; PCH₃), 6,08 (m, 4H; 4-CH), 6,81 (m, 4H; 5-CH), 6,97 (m, 4H; 6-CH), 7,01 (m, 4H; *p*-CH), 7,08 (m, 4H; *o*-CH), 7,15 (m, 4H; *m*-CH), 7,25 (m, 4H; 3-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,7 (s; SiCH₃), 15,7 (d, $|^1J_{C,P}| = 21,3$ Hz; PCH₃), 111,8 (s; 4-CH), 116,2 (s; Phenylen-CS), 122,8 (s; 6-CH), 125,0 (s; *p*-CH), 127,0 (s; *o*-CH), 129,2 (s; *m*-CH), 131,1 (s; 5-CH), 138,8 (s; 3-CH), 139,9 (s; Phenyl-CS), 162,3 (s; CN).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -14,7 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8 , 27 °C): δ -35,7 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8 , -40 °C): δ -36,2 (s br).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8 , -70 °C): δ -36,2 (m br).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (SP-MAS): δ -36,1 (d+d, $|^1J_{P,^{107}Ag}| = 560$ Hz, $|^1J_{P,^{109}Ag}| = 635$ Hz), -35,3 (d+d, $|^1J_{P,^{107}Ag}| = 583$ Hz, $|^1J_{P,^{109}Ag}| = 667$ Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LVII.

Synthese von [Ag₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PCy₃)₂] (68) nach Methode B:

C₆₂H₉₀Ag₂N₂P₂S₂Si; *M* = 1233,32 g/mol.

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt analog der mit Li₂{Me₂Si(N-phn-SMe)₂} (30; S. 271f.). Aus der gelbbraunen Toluol-Lösung bilden sich innerhalb weniger Tage große Kristalle. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,30 g (11 % bzgl. AgCl; verunreinigt mit AgCl).

Eigenschaften: farblose, mäßig hydrolyseempfindliche Kristalle oder Pulver; löslich in THF, Toluol und Benzol; schwer löslich in Alkanen.

EA: 61,3 % C (ber. 60,4 %), 6,67 % H (ber. 7,36 %), 2,5 % N (ber. 2,3 %).

TG/DSC: *T*_{Zers.} = 97 °C, Zers. zu Ag (PDF 04-0783 [227]) bis 1000 °C (Δm = 78,1 % ; ber. 82,5 %).

IR: 3072(w), 3031(w), 2928(s), 2849(s), 1571(m), 1529(w), 1475(w), 1445(s), 1423(s), 1373(w), 1346(w), 1327(w), 1304(s), 1272(m), 1256(s), 1234(m), 1193(w), 1176(w), 1154(m), 1123(m), 1081(w), 1070(w), 1047(w), 1027(m), 1002(m), 932(s), 889(m), 851(w), 837(m), 819(m), 799(s), 760(m), 744(m), 733(s), 701(w), 688(m), 654(w), 629(w), 604(m), 546(w), 524(w), 512(s), 487(m), 471(w), 454(s), 440(m), 398(m), 386(w), 338(m), 323(s), 290(w), 253(w).

UV/Vis: *E*_e = 2,90 eV.

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,36 (s, 6H; SiCH₃), 1,21 – 1,33 (3 × m br, 30H; β-CH_{ax} + γ-CH_{ax} + δ-CH_{ax} PCy₃), 1,66 – 1,82 (4 × m br, 36H; α-CH + β-CH_{eq} + γ-CH_{eq} + δ-CH_{eq} PCy₃), 5,89 (m, 2H; 4-CH), 6,48 (m, 2H; 6-CH), 6,76 (m, 2H; 5-CH), 6,97 (m, 2H; *p*-CH), 7,08 (m, 2H; 3-CH), 7,12 (2 × m, 8H; *o*-CH + *m*-CH).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 5,9 (s; SiCH₃), 26,9 (s; δ-CH₂), 28,1 (d, [³*J*_{C,P}] = 11,6 Hz; γ-CH₂), 31,9 (d, [²*J*_{C,P}] = 4,1 Hz; β-CH₂), 32,8 (d br, [¹*J*_{C,P}] = 17,3 Hz; α-CH), 109,7 (s; 4-CH), 118,6 (s; 6-CH), 125,0 (s; *p*-CH), 127,4 (s; *o*-CH), 128,4 (s; Phenylen-CS), 129,2 (s; *m*-CH), 131,5 (s; 5-CH), 137,6 (s; Phenyl-CS), 138,6 (s; 3-CH), 164,7 (s; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -11,8 (s).

³¹P{¹H}-NMR (THF-D₈, 27 °C): δ 41,3 (m br).

³¹P{¹H}-NMR (THF-D₈, -40 °C): 40,2 (d+d, [¹*J*_{P,107Ag}] = 540 Hz, [¹*J*_{P,109Ag}] = 616 Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LVIII.

Synthese von [Ag₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(dcpe)] (69) nach Methode B:

C₅₂H₇₄Ag₂N₂P₂S₂Si; *M* = 1097,08 g/mol.

Die Umsetzung erfolgt mit einem Äquivalent DCPE (1,06 g; 2,5 mmol). Die Suspension wird innerhalb vier Stunden auf 10 °C erwärmt und dann zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Toluol (30 mL) aufgenommen, dann filtriert und das Filtrat mit *n*-Hexan (60 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Über Nacht bilden sich aus der tiefbraunen Lösung farblose Kristalle. Diese werden abfiltriert, mit Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und im

Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,90 g (33 % bzgl. AgCl; verunreinigt mit AgCl und Ag).

Eigenschaften: farblose, mäßig luftempfindliche Kristalle oder Pulver; löslich in THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und Alkanen; in Lösung Zersetzung unter Braunfärbung.

IR: 3064(w), 2962(s), 2850(m), 1572(s), 1531(w), 1476(m), 1444(s), 1425(s), 1382(w), 1329(m), 1309(s), 1259(s), 1239(m), 1177(w), 1152(w), 1120(m), 1081(w), 1070(w), 1050(w), 1026(m), 1003(m), 937(s), 921(s), 892(m), 851(m), 804(s), 781(m), 734(s), 687(s), 665(m), 634(w), 607(m), 551(w), 524(m), 496(s), 464(m), 443(s), 401(m), 388(w), 346(s), 313(m), 283(m), 253(s).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,14 (s, 6H; SiCH_3), 1,19 – 1,35 (3 \times m br, 20H; $\beta\text{-CH}_{ax}$ + $\gamma\text{-CH}_{ax}$ + $\delta\text{-CH}_{ax}$ PCy_2), 1,66 – 1,97 (5 \times m br, 28H; $\alpha\text{-CH}$ + $\beta\text{-CH}_{eq}$ + $\gamma\text{-CH}_{eq}$ + $\delta\text{-CH}_{eq}$ PCy_3 + PCH_2), 6,07 (m, 2H; 4-CH), 6,80 (m, 2H; 5-CH), 6,84 (m, 2H; 6-CH), 6,92 (m, 2H; *p*-CH), 7,24 (m, 2H; 3-CH), 7,03 (m, 4H; *o*-CH), 7,19 (m, 4H; *m*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,7 (s; SiCH_3), 26,9 (s br; $\delta\text{-CH}_2$), 27,9 (s br; $\gamma\text{-CH}_2$), 30,0 (s br; PCH_2), 30,9 (s br; $\beta\text{-CH}_2$), 34,2 (d br, $|^1J_{\text{C,P}}| = 15,1$ Hz; $\alpha\text{-CH}$), 112,1 (s; 4-CH), 117,8 (s; Phenylen-CS), 122,4 (s; 6-CH), 125,7 (s; *p*-CH), 127,3 (s; *o*-CH), 129,6 (s; *m*-CH), 131,1 (s; 5-CH), 139,1 (s; Phenyl-CS), 137,8 (s; 3-CH), 162,0 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ -13,4 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF- D_8): δ 20,4 (d+d, $|^1J_{\text{P},^{107}\text{Ag}}| = 521$ Hz, $|^1J_{\text{P},^{109}\text{Ag}}| = 583$ Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $\mathbf{69} \cdot 2 \text{ PhMe}$: s. Anhang S. LIX.

8.11 Syntheseversuche von Gold(I)-silandianiliden und davon abgeleiteten Komplexen

8.11.1 Umsetzung der Silandianiline $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SR})_2$ (**23**, **24**) mit Ethyl(triphenylphosphan)gold(I)

Zu einer Lösung des jeweiligen Silandianilins (**23**, **24**; 1,25 mmol; s. S. 236ff.) in THF (5 mL) wird eine Lösung von Chloridotriphenylphosphan-gold(I) (1,22 g; 2,50 mmol; s. S. 224) in THF (20 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird eine Probe zur Trockene eingengt und der Rückstand IR-spektroskopisch analysiert.

*Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-phn-SMe})_2$ (**23**):*

Aus der blaugelben Lösung fällt allmählich Gold feinpulvrig aus.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): -10,0 (s; **23**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): 45,2 (s; $[\text{AuEt}(\text{PPh}_3)]$).

*Umsetzung von $Me_2Si(NH-phn-SPh)_2$ (**24**):*

Keine Reaktion findet statt. Wird die Lösung anschließend zwei Stunden bei 60 °C gerührt, scheidet sich allmählich ein Goldspiegel ab.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): -10,2 (s; **24**).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): 45,2 (s; [AuEt(PPh₃)]).

8.11.2 Umsetzung der Lithiumsilandianilide $Li_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ (**27–31**) mit Gold(I)-chlorid und Chloridogold(I)-Komplexen

Zu einer Suspension von Gold(I)-chlorid (0,58 g; 2,50 mmol) oder eines entsprechenden Gold(I)-Precursorkomplexes (2,50 mmol Au; s. S. 225ff., 263) in THF (5 mL) wird eine frisch präparierte Lösung des jeweiligen Lithiumsilandianilids (**27–31**; 1,25 mmol; s. S. 250) in THF (10 mL) bei -70 °C (AuCl, [AuCl(tht)]) bzw. -30 °C ([AuCl(PPh₃)], [AuCl(PMe₃)]) innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

*Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(N-phn-SR)_2\}$ (**28**: R = Me; **29**: R = Ph) mit Gold(I)-chlorid:*

Keine Reaktion findet statt. Beim langsamen Erwärmen tritt Tiefrotfärbung und Goldabscheidung ein, wobei sich das Gold(I)-chlorid vollständig löst. Beim Einengen oder Erwärmen färbt sich die Lösung schwarz, kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

*Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(N-phn-SR)_2\}$ (**28**: R = Me; **29**: R = Ph) mit [AuCl(tht)]:*

Die Reaktionsmischung färbt sich unter Goldabscheidung tiefrot (**28**) bzw. grün (**29**) und beim Einengen oder Erwärmen schwarz. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

*Umsetzung von $Li_2\{Me_2Si(N-phn-X)_2\}$ (**27–31**) mit Phosphan-Komplexen [AuCl(PR₃)]:*

Die gelbe bis gelbbraune Reaktionslösung wird innerhalb von drei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt entsprechend der Löslichkeit der Produkte in Toluol:

Methode B1 (hohe Löslichkeit): Die Lösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in Toluol (5 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich farblose Kristalle, die abfiltriert,

mit Diethylether (2×5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Methode B2 (geringe Löslichkeit): Die Lösung wird auf 10 mL eingeeengt, mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether (2×5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Synthese von $[Au_2\{Me_2Si(NPh)\}(PMe_3)_2]$ (70; Methode B2):

$C_{20}H_{34}Au_2N_2P_2Si$; $M = 786,47$ g/mol.

Ausbeute: 0,18 g (18 % bzgl. $[AuCl(PMe_3)]$).

Eigenschaften: farblose Kristalle, die an der Luft infolge Hydrolyse zerfließen; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Diethylether, Benzol und Alkanen.

EA: 30,0 % C (ber. 28,2 %), 4,36 % H (ber. 4,03 %), 3,4 % N (ber. 3,3 %).

IR: 3065(w), 3044(w), 3012(w), 2999(w), 2969(m), 2956(w), 2902(w), 1581(s), 1560(m), 1473(s), 143(w), 1416(m), 1390(w), 1324(w), 1292(s), 1269(s), 1239(s), 1176(s), 1147(m), 1076(m), 1026(m), 988(m), 963(s), 948(s), 926(s), 910(s), 871(m), 860(m), 851(m), 806(s), 788(s), 750(s), 741(s), 693(s), 685(s), 647(s), 622(m), 602(s), 516(s), 415(s), 391(s), 379(s), 343(s), 319(w), 264(m), 251(m).

UV/Vis: $E_g = 3,03$ eV.

1H -NMR (THF- D_8): δ 0,37 (s+d, $|^2J_{H,Si}| = 6,2$ Hz, 6H; $SiCH_3$), 1,42 (d, $|^2J_{H,P}| = 10,5$ Hz, 18H; PCH_3), 6,29 (m, 2H; *p*-CH), 6,82 (m, 2H; *m*-CH), 7,01 (m, 2H; *o*-CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ 3,5 (s; $SiCH_3$), 16,0 (d, $|^1J_{C,P}| = 37,3$ Hz; PCH_3), 114,4 (s; *p*-CH), 121,8 ($|^4J_{C,P}| = 3,2$ Hz; *o*-CH), 128,2 (s; *m*-CH), 158,4 (d, $|^3J_{C,P}| = 1,5$ Hz; CN).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -13,6 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -10,6 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LXI.

Synthese von $[Au_2\{Me_2Si(N-phn-OMe)\}(PMe_3)_2]$ (71; Methode B1):

$C_{22}H_{38}Au_2N_2O_2P_2Si$; $M = 846,65$ g/mol.

Ausbeute: 0,41 g (39 % bzgl. $[AuCl(PMe_3)]$).

Eigenschaften: farblose Kristalle, die an der Luft infolge Hydrolyse zerfließen; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Diethylether, Benzol und Alkanen.

EA: 29,5 % C (ber. 31,2 %), 4,29 % H (ber. 4,52 %), 3,0 % N (ber. 3,3 %).

IR: 3046(w), 2954(w), 2904(w), 2862(w), 1580(s), 1559(w), 1484(s), 1446(s), 1432(w), 1419(m), 1281(s), 1253(s), 1240(m), 1217(s), 1173(m), 1118(s), 1053(m), 1026(s), 960(s), 910(s), 853(m), 834(s), 813(s), 799(s), 776(m), 759(w), 732(s), 685(s), 647(m), 618(w), 605(w), 562(w), 493(m), 464(m), 394(m), 381(s), 354(m), 311(w).

UV/Vis: $E_e = 2,96$ eV.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,26 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,5$ Hz, 6H; SiCH_3), 1,43 (d, $|^2J_{\text{H,P}}| = 10,3$ Hz, 18H; PCH_3), 3,70 (s, 6H; OCH_3), 6,28 (m, 2H; 4-CH), 6,54 (m, 2H; 5-CH), 6,60 (m, 2H; 3-CH), 7,13 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,9 (s; SiCH_3), 16,5 (d, $|^1J_{\text{C,Si}}| = 36,8$ Hz; PCH_3), 55,8 (s; OCH_3), 112,6 (s; 3-CH), 114,8 (s; 4-CH), 121,1 (s; 5-CH), 124,8 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 2,0$ Hz; 6-CH), 148,7 (s; CO), 153,3 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 3,2$ Hz; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -13,6 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -12,4 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LXI.

Synthese von $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72; Methode B2):

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Au}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}$; $M = 970,67$ g/mol.

Ausbeute: 0,45 g (37 % bzgl. $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$).

Eigenschaften: farblose hydrolyseempfindliche Nadeln; löslich in THF; schwer löslich in Toluol, Benzol, Diethylether und Alkanen.

EA: 37,8 % C (ber. 39,6 %), 4,40 % H (ber. 4,36 %), 2,5 % N (ber. 2,9 %).

IR: 3066(w), 3051(w), 3002(w), 2975(w), 2954(w), 2903(w), 1580(s), 1477(s), 1439(m), 1426(w), 1417(m), 1327(w), 1297(s), 1269(s), 1253(m), 1239(m), 1219(s), 1184(s), 1156(s), 1103(s), 1073(m), 1042(m), 1021(w), 959(s), 926(s), 852(s), 811(s), 792(s), 743(s), 687(s), 652(m), 619(w), 606(w), 565(w), 542(w), 492(m), 475(w), 461(w), 449(m), 379(s), 350(s), 340(m), 318(w), 306(w), 285(w), 267(w).

UV/Vis: $E_e = 3,00$ eV.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,22 (s+d, $|^2J_{\text{H,Si}}| = 6,2$ Hz, 6H; SiCH_3), 1,24 (d, $|^2J_{\text{H,P}}| = 10,4$ Hz, 18H; PCH_3), 6,32 (m, 2H; 4-CH), 6,66 (m, 2H; 3-CH), 6,71 (m, 2H; 5-CH), 6,84 (m, 2H; *p*-CH), 6,68 (m, 4H; *o*-CH), 7,17 (m, 4H; *m*-CH), 7,18 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,5 (s; SiCH_3), 16,2 (d, $|^1J_{\text{C,Si}}| = 37,2$ Hz; PCH_3), 115,4 (s; 4-CH), 118,0 (s; *o*-CH), 121,1 (s; *p*-CH), 122,2 (s; 3-CH), 124,8 (s; 5-CH), 125,9 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 4,3$ Hz; 6-CH), 129,7 (s; *m*-CH), 148,5 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 2,3$ Hz; Phenyl-CO), 150,9 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 1,4$ Hz; CN), 161,2 (s; Phenyl-CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -11,3 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -10,6 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $72 \cdot \text{thf}$: s. Anhang S. LXIII.

Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}$ (28) mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (Methode B1):

Aus Toluol kann kein Produkt isoliert werden. Die Lösung wird erneut zur Trockene eingengt, der Rückstand in THF (5 mL) aufgenommen und mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet. Innerhalb weniger Tage bilden sich farblose Nadeln.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[148].

Synthese von [Au₂{Me₂Si(N-phn-SMe)}(PMe₃)₂] (73; Methode B2):

C₂₂H₃₈Au₂N₂P₂S₂Si; M = 878,66 g/mol.

Ausbeute: 0,74 g (68 % bzgl. [AuCl(PMe₃)]).

Eigenschaften: farbloser, mäßig luftempfindlicher kristalliner Feststoff; löslich in THF; schwer löslich in Toluol, Diethylether, Benzol und Alkanen.

EA: 27,5 % C (ber. 30,1 %), 4,23 % H (ber. 4,36 %), 2,7 % N (ber. 3,2 %).

IR: 3069(w), 3049(w), 2972(w), 2950(w), 2910(w), 1578(s), 1566(s), 1496(w), 1455(s), 1433(s), 1415(s), 1351(w), 1317(m), 1308(m), 1287(m), 1258(s), 1231(s), 1152(w), 1122(m), 1098(w), 1085(w), 1066(m), 1039(m), 1026(m), 958(s), 944(s), 932(s), 915(s), 853(s), 823(s), 815(s), 798(s), 736(s), 726(s), 697(m), 685(s), 677(m), 657(w), 640(w), 611(m), 547(m), 487(m), 469(m), 453(s), 434(m), 379(s), 362(s), 324(s), 274(m).

UV/Vis: E_e = 2,88 eV.

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,21 (s, 6H; SiCH₃), 1,44 (d, |²J_{H,P}| = 10,3 Hz, 18H; PCH₃), 2,34 (s, 6H; SCH₃), 6,41 (m, 2H; 4-CH), 6,80 (m, 2H; 5-CH), 7,04 (m, 2H; 6-CH), 7,08 (m, 2H; 3-CH).

¹³C{¹H}-NMR (THF-D₈): δ 4,7 (s; SiCH₃), 16,5 (d, |¹J_{C,P}| = 36,6 Hz; PCH₃), 17,1 (s; SCH₃), 116,6 (s; 4-CH), 125,0 (d, |⁴J_{C,P}| = 3,6 Hz; 6-CH), 125,8 (s; 5-CH), 128,9 (s; 3-CH), 130,6 (s; CS), 157,3 (s; CN).

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -15,1 (s).

³¹P{¹H}-NMR (THF-D₈): δ -12,1 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats 73 · thf: s. Anhang S. LXIV.

Synthese von [Au₂{Me₂Si(N-phn-SPh)}(PPh₃)₂] (74; Methode B2):

C₆₂H₅₄Au₂N₂P₂S₂Si; M = 1375,22 g/mol.

Ausbeute: 0,41 g (24 % bzgl. [AuCl(PPh₃)]).

Eigenschaften: farblose, mäßig luftempfindliche Kristalle; löslich in THF; schwer löslich in Toluol, Diethylether, Benzol und Alkanen.

EA: 54,3 % (ber. 54,2 %), 3,91 % H (ber. 3,96 %), 2,0 % N (ber. 2,0 % N).

TGA/DSC: T_{Zers.} = 108 °C, Zers. zu Au (PDF 04-0784^[227]) bis 1000 °C (Δm = 68,8 %; ber. 71,4 %).

IR: 3074(w), 3055(w), 3037(w), 3002(w), 2976(w), 2944(w), 2891(w), 2863(w), 1574(s), 1539(w), 1478(m), 1451(s), 1434(s), 1421(m), 1331(w), 1308(m), 1286(s), 1260(m), 1238(s), 1182(w), 1157(w), 1124(w), 1100(s), 1079(w), 1067(m), 1053(w), 1032(w), 1026(m), 998(w), 932(s), 912(s), 857(m), 851(m), 823(m), 814(m), 790(m), 752(m), 737(s), 710(m), 690(s), 644(m), 618(m), 606(w), 541(s), 505(s), 467(s), 441(m), 409(m), 361(m), 321(w), 306(m), 290(w), 269(w), 255(w).

UV/Vis: E_e = 2,80 eV.

¹H-NMR (THF-D₈): δ 0,27 (s, 6H; SiCH₃), 6,30 (m, 2H; 4-CH), 6,75 (m, 2H; 5-CH), 6,76 (m, 4H; o-CH SPh), 6,96 (m, 2H; p-CH SPh), 7,01 (m, 4H; m-CH SPh), 7,21 (m, 12H; m-CH PPh₃), 7,25 (m, 2H; 3-CH), 7,28 (m, 12H; o-CH PPh₃), 7,34 (m, 6H; p-CH PPh₃), 7,37 (m, 2H; 6-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 5,1 (s; SiCH_3), 116,2 (s; 4-CH), 121,8 (s; Phenylen-CS), 125,1 (s; *p*-CH SPh), 125,6 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 4,1$ Hz; 6-CH), 128,3 (s; *o*-CH SPh), 129,1 (s; *m*-CH SPh), 129,5 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11,2$ Hz; *m*-CH PPh_3), 129,7 (s; 5-CH), 131,5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2,2$ Hz; *p*-CH PPh_3), 132,3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 56,4$ Hz; CP PPh_3), 135,1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13,7$ Hz; *o*-CH PPh_3), 137,1 (s; 3-CH), 140,6 (s; Phenyl-CS), 160,5 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -8,4 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 34,8 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LXV.

Synthese von $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})(\text{PMe}_3)_2\}]$ (75; Methode B2):

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 878,66$ g/mol.

Ausbeute: 0,52 g (47 % bzgl. $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$).

Eigenschaften: farbloser luftempfindlicher, kristalliner Feststoff; löslich in THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol, Benzol und Alkanen.

EA: 37,0 % C (ber. 38,3 %), 4,20 % H (ber. 4,22 %), 2,5 % N (ber. 2,8 %).

TGA/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 94$ °C, Zers. zu Au (*PDF 04-0784* ^[227]) bis 1000 °C ($\Delta m = 57,8$ %; ber. 55,2 %).

IR: 3080(w), 3053(w), 3034(w), 2999(w), 2974(w), 2956(w), 2945(w), 2905(w), 1571(s), 1533(w), 1508(w), 1475(m), 1449(s), 1422(s), 1317(s), 1294(s), 1261(m), 1251(s), 1243(s), 1178(w), 1162(m), 1123(w), 1100(w), 1082(w), 1069(w), 1053(w), 1032(m), 1025(m), 997(w), 955(s), 938(s), 910(s), 848(m), 834(m), 822(m), 808(s), 797(m), 786(s), 764(m), 737(s), 687(s), 644(m), 617(m), 606(w), 550(w), 493(m), 467(m), 453(s), 428(w), 402(w), 378(s), 343(w), 302(m), 284(m), 262(m).

UV/Vis: $E_g = 3,05$ eV.

^1H -NMR (THF- D_8): δ 0,27 (s+d, $^2J_{\text{H,Si}} = 6,3$ Hz, 6H; SiCH_3), 1,25 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 10,4$ Hz, 18H; PCH_3), 6,28 (m, 2H; 4-CH), 6,87 (m, 2H; 5-CH), 7,00 (m, 2H; *p*-CH), 7,08 (m, 4H; *o*-CH), 7,14 (m, 4H; *m*-CH), 7,16 (m, 2H; 6-CH), 7,20 (m, 2H; 3-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,5 (s; SiCH_3), 16,5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 36,8$ Hz; PCH_3), 115,4 (s; 4-CH), 121,1 (s; Phenylen-CS), 124,8 (s; *p*-CH), 125,0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 4,8$ Hz; 6-CH), 127,9 (s; *o*-CH), 129,2 (s; *m*-CH), 129,7 (s; 5-CH), 137,8 (s; 3-CH), 142,0 (s; Phenyl-CS), 160,8 (s; CN).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -11,2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -10,7 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LXVI.

Synthese von $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76; Methode B1):

$\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$; $M = 1461,39$ g/mol.

Ausbeute: 1,08 g (59 % bzgl. 57).

EA: 53,5 % (ber. 52,6 %), 4,09 % H (ber. 4,14 %), 3,4 % N (ber. 3,8 %).

TGA/DSC: $T_{\text{Zers.}} = 249 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Zers. zu Au (PDF 04-0784^[227]) bis $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 74,1 \text{ } \%$; ber. 73,2 %).

IR: 3072(w), 3055(w), 3037(w), 3019(w), 2980(w), 2943(w), 2887(w), 1572(s), 1541(w), 1479(s), 1448(s), 1437(m), 1424(s), 1400(w), 1299(m), 1285(s), 1250(s), 1233(m), 1196(s), 1172(w), 1156(w), 1122(w), 1100(s), 1082(w), 1074(w), 1055(w), 1028(m), 1000(w), 987(w), 970(m), 953(s), 942(s), 929(m), 922(s), 895(s), 882(s), 868(m), 848(m), 827(m), 810(s), 787(s), 739(s), 730(s), 695(s), 689(s), 648(w), 637(s), 618(m), 608(w), 540(s), 521(s), 504(s), 493(s), 466(s), 455(m), 438(m), 421(w), 410(w), 363(m), 336(s), 308(s), 291(w), 274(w), 250(m).

UV/Vis: $E_e = 2,72 \text{ eV}$.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- D_8): δ 0,01 (s, 6H; $\text{SiCH}_3 \{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2 \}^{2-}$), 0,74 (s, 6H; $\text{SiCH}_3 \text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$), 6,39 (s br, 4H; *o*-CH NPh), 6,40 (m, 2H; 4-CH), 6,64 (m, 4H; *o*-CH SPh), 6,73 (s br, 4H; *m*-CH NPh), 6,86 (m, 2H; *p*-CH NPh), 6,86 (m, 2H; 5-CH), 6,96 (m, 4H; *p*-CH SPh), 6,97 (m, 2H; *m*-CH SPh), 7,05 (m, 2H; 6-CH), 7,18 (s br, 8H; *m*-CH PPh), 7,29 (m, 2H; 3-CH), 7,34 (m br, 4H; *p*-CH PPh), 7,52 (m br, 8H; *o*-CH PPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 4,9 (s br; $\text{SiCH}_3 \{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2 \}^{2-}$), 116,2 (s; 4-CH), 122,4 (s; Phenylen-CS), 124,8 (s; *p*-CH SPh), 125,2 (s br; 6-CH), 126,8 (s; *p*-CH NPh), 128,1 (s; *o*-CH SPh), 128,6 (d, $|^3J_{\text{C,P}}| = 11,3 \text{ Hz}$; *m*-CH PPh), 128,8 (s; *m*-CH SPh), 129,0 (d, $|^4J_{\text{C,P}}| = 1,2 \text{ Hz}$; *m*-CH NPh), 130,1 (s; 5-CH), 131,5 (s br; *p*-CH PPh), 133,1 (s br; *o*-CH NPh), 135,2 (s br; *o*-CH PPh), 137,0 (s; 3-CH), 140,3 (s; Phenyl-CS), 142,7 (d, $|^2J_{\text{C,P}}| = 8,1 \text{ Hz}$; CN $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$), 159,8 (s; CN $\{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2 \}^{2-}$), $\text{SiCH}_3 \text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$, CP fehlen.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ -11,2 (s; $\{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2 \}^{2-}$); $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2$ fehlt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D_8): δ 67,4 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $76 \cdot 2,5 \text{ Tol}$: s. Anhang S. LXVII.

8.12 Syntheseversuche von heterobimetallischen Silandianiliden bzw. Silandanilido-Komplexen

8.12.1 Umsetzung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (31) mit Gemischen zweier Metallchloride

Zu einer Suspension von Thalliumchlorid (0,60 g; 2,5 mmol) und einem Münzmetallchlorid (2,5 mmol) in THF (CuCl, AuCl; 5 mL) bzw. THT (AgCl) wird eine frisch präparierte Lösung von $\text{Li}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (31; 2,5 mmol) in THF (15 mL) bei $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (AgCl, AuCl) bzw. $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (CuCl) innerhalb 30 Minuten zugetropft.

Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (77):

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{S}_4\text{Si}_2\text{Tl}_2$; $M = 1449,27 \text{ g/mol}$.

Nach zweistündigem Rühren bei $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die tiefrote Reaktionslösung bis fast zur Trockene eingengt, der Rückstand in Toluol (5 mL) aufgenommen und filtriert. Bei $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich

innerhalb weniger Tage ein roter kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit THF (3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1,16 g (58 % bzgl. TlCl).

Eigenschaften: intensiv rote Kristalle oder Pulver, das sich an der Luft unter Blaufärbung und Thalliumabscheidung zersetzt; löslich in THF und Toluol; schwer löslich in Alkanen.

EA: 40,7 % C (ber. 43,1 %), 3,89 % H (ber. 4,05 %), 3,6 % N (ber. 3,9 %).

IR: 3057(w), 3068(w), 3052(w), 3042(w), 2964(w), 2855(w), 1574(s), 1544(w), 1475(s), 1449(s), 1439(m), 1426(s), 1375(m), 1302(m), 1278(s), 1264(m), 1232(s), 1177(w), 1162(m), 1126(m), 1071(w), 1066(m), 1056(w), 1035(m), 1024(m), 919(s), 904(m), 841(m), 814(s), 797(s), 751(s), 734(s), 687(s), 634(w), 603(m), 556(w), 501(m), 465(m), 444(w), 408(m), 306(m), 289(m), 268(m).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,42 (s br, 12H; SiCH_3), 1,78 (m, 8H; CH_2 thf), 3,62 (m, 8H; OCH_2 thf), 6,45 (m br, 4H; 4-*CH*), 6,69 (m, 4H; 5-*CH*), 6,85 (m, 8H; *m-CH*), 6,94 (m, 4H; *p-CH*), 7,10 (m, 4H; 3-*CH*), 7,08 (m, 8H; *m-CH*), 7,22 (m, 4H; 6-*CH*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 1,3 (s; SiCH_3), 26,4 (s; CH_2 thf), 68,3 (s; OCH_2 thf), 119,5 (s; Phenylen-CS), 124,9 (s br; 6-*CH*), 126,1 (s; *p-CH*), 128,9 (s; *o-CH*), 129,7 (s; *m-CH*), 130,8 (s br; 5-*CH*), 137,9 (s; Phenyl-CS), 138,0 (s; 3-*CH*), 149,6 (s; CN), 4-*CH* fehlt.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -12,4 (s).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $77 \cdot \text{thf}$ (monoklin): s. Anhang S. LXIX.

Wird die Reaktionslösung ganz zur Trockene eingengt und der Rückstand unter analogen Bedingungen umkristallisiert, werden orangefarbene Nadeln gleicher Elementarzusammensetzung erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des Solvats $77 \cdot \text{thf}$ (triklin): s. Anhang S. LXXI.

Umsetzung mit Silber(I)-chlorid/Thallium(I)-chlorid:

Die Lösung färbt sich gelborangefarben allmählich tiefrot. Bei Aufarbeitungsversuch tritt Schwarzfärbung unter Silberabscheidung ein.

Umsetzung mit Gold(I)-chlorid/Thallium(I)-chlorid:

Die Lösung färbt sich tiefrot und bei Aufarbeitungsversuch unter Goldabscheidung schwarz.

8.12.2 Versuche zum Metall-Metall-Austausch zwischen Silandianilido-Komplexen

Eine Mischung zweier homometallischer Komplexe $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**63**: $\text{M} = \text{Cu}$, s. S. 272f.; **67**: $\text{M} = \text{Ag}$, s. S. 276, 279; **75**: $\text{M} = \text{Au}$, s. S. 283, 286) wird in THF (10 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Umsetzung von $[Cu_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)\}(PMe_3)_2]$ (**63**) mit $[Ag_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)\}(PMe_3)_2]$ (**67**):

Die Lösung färbt sich sofort unter Silberabscheidung blau. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Umsetzung von $[Cu_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)\}(PMe_3)_2]$ (**63**) mit $[Au_2\{Me_2Si(N-phn-SPh)\}(PMe_3)_2]$ (**75**):

Die gelbbraune Lösung wird mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb einiger Tage färbt sich die Lösung unter Abscheidung eines undefinierten amorphen Niederschlags zunehmend dunkel. Kein definiertes Produkt kann isoliert werden.

Synthese von $[AgAu\{Me_2Si(N-phn-SPh)\}(PMe_3)_2]$ (**78**):

$C_{22}H_{38}AgAuN_2P_2S_2Si$; $M = 789,56$ g/mol.

Die Lösung wird filtriert, mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet und bei 8 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage bilden sich Kristalle, die abfiltriert, mit Diethylether (2 × 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1,39 g (76 % bzgl. **67** und **75**).

EA: 42,7 % C (ber. 42,6 %), 4,47 % H (ber. 4,63 %), 3,0 % N (ber. 3,1 %).

TG/DSC: $T_{Zers.} = 127$ °C, Zers. zu Ag/Au (PDF 604769^[227]) bis 1000 °C ($\Delta m = 64,7$ %; ber. 61,4 %).

IR: 3070(w), 3054(w), 3034(w), 3000(w), 2975(w), 2943(w), 2904(w), 1570(s), 1539(w), 1526(w), 1475(m), 1447(s), 1423(s), 1380(w), 1334(s), 1312(m), 1290(s), 1257(s), 1240(s), 1178(w), 1158(m), 1121(m), 1099(w), 1081(w), 1069(w), 1025(m), 955(s), 932(s), 924(s), 853(m), 820(m), 808(s), 792(s), 762(m), 737(s), 687(s), 640(m), 612(m), 603(m), 550(w), 491(m), 468(m), 454(m), 447(m), 448(w), 401(w), 378(m), 365(m), 337(m), 309(w), 300(m), 282(w), 261(m).

UV/Vis: $E_g = 3,00$ eV.

1H -NMR (THF- D_8): δ 0,24 (s, 6H; SiCH₃), 1,12 (s br, 9H; Ag-PCH₃), 1,33 (s br, 9H; Au-PCH₃, **78**), 6,21 (2×m br; 4-CH), 6,79 – 7,25 (12×m; 16H; 3-CH + 5-CH + 6-CH + Ph-CH), Signale von **67** (s. S. 274) und **75** (s. S. 281; Intensitätsverhältnis **67**:**75**:**78** nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerung).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ 0,9 (s; SiCH₃), 15,9 (s br; Au-PCH₃), 115,4 (s; 4-CH), 124,3 (s; *p*-CH), 125,4 (s; 6-CH), 127,0 (s; *o*-CH), 127,4 (s; *m*-CH), 129,4 (s; 5-CH), 136,6 (s; 3-CH), 161,9 (s; CN), Signale von **67** (s. S. 274) und **75** (s. S. 281); Ag-PCH₃, Phenylen-CS, Phenyl-CS nicht gefunden.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -14,3 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- D_8): δ -38,1 (s br; Ag- PMe_3 , **67** + **78**), -12,0 (s; Au- PMe_3 , **75**), -9,5 (s br; Au- PMe_3 , **78**).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (SP-MAS): δ -35,6 (d+d, $|^1J_{P,^{107}Ag}| = 606$ Hz, $|^1J_{P,^{109}Ag}| = 666$ Hz; Ag- PMe_3), -12,1 (s br; Au- PMe_3).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: s. Anhang S. LXXII.

Literaturverzeichnis

- [1] http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf (abgerufen am 03.02.2014).
- [2] E. A. Reed, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (4), 1434–1445.
- [3] M. F. Lappert, G. Srivastava, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 53–56.
- [4] N. Perchenek, H.-P. Baldus, J. Löffelholz, M. Jansen, *EP 623643*, **1994**.
- [5] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625–2635.
- [6] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (20), 8044–8046.
- [7] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2878–2884.
- [8] M. Mahn, F. Osterod, S. Brand, *Farbe und Lack* **2008**, *114* (5), 22–24.
- [9] J. E. Reynolds, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1889**, *55*, 474–482.
- [10] H. E. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5802–5803.
- [11] P. L. De Bennewitz, M. J. Hurwitz, *US 2876209*, **1959**.
- [12] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, *21*, 3258–3262.
- [13] a) A. T. Mane, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2009**.
b) A. Mane, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638* (1), 136–140.
- [14] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47* (58), 498–508.
- [15] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 315–333.
- [16] a) P. Liebing, *Master-Arbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2012**.
b) P. Liebing, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, m1315.
- [17] Chengfu P., Li W., Yingying G., Haoyu W., Chengxi W., Wenjun Z., Linhong W., Zhenxia C., Xiaodian Y., Limin W., *Organometallics* **2009**, *28*, 5281–5284.
- [18] Dongming Y., Yuquiang D., Haishun W., Wenjun Z., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7698–7706.
- [19] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119–130.
- [20] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1647–1652.
- [21] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (11), 2487–2497.
- [22] F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3391–3400.
- [23] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1375–1381.
- [24] a) M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1600–1615.
b) M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 273–294.
- [25] M. Veith, J. Frères, P. König, O. Schütt, V. Huch, J. Blin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3699–3710.
- [26] a) H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118* (11), 1864–1868.
b) T. D. Veal, C. F. McConville, W. J. Schaff, *Indium Nitride and Related Alloys*, CRC Press, **2009**.
- [27] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 343–351.
- [28] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 317–332.
- [29] M. Shapiro, R. Kanjolia, B. C. Hui, P. F. Seidler, K. Holloway, R. Conti, J. Chapple-Sokol, *US 5603988*, **1997**.
- [30] J. A. M. Canich, *US 5026798*, **1991**.

Literaturverzeichnis

- [31] Yi-Chou T., Yang-Miin L., Jen-Shiang K. Y., Jenn-Kang H., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13980–13981.
- [32] Duan-Yen L., Jen-Shiang K. Y., Ting-Shen K., Gene-Hsiang L., Yu W., Yi-Chou T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7611–7615.
- [33] Xin-E D., Shi-Fang Y., Hong-Bo T., Sheng-Di B., Xue-Hong W., Dian-Sheng L., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9460–9467.
- [34] Juan C., *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1472.
- [35] Juan C., Ke-Ning C., Jianping G., *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m3112.
- [36] a) C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640* (11), 2198–2202.
b) C. Wagner, *Persönliche Kommunikation*, **2012–2015**.
- [37] L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. C. Patalinghug, B. W. Skelton, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2859–2868.
- [38] G. Glatz, G. Motz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2897–2902.
- [39] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1714–1723.
- [40] a) B.-D. Lechner, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2008**.
b) B.-D. Lechner, S. Hahn, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639* (14), 2597–2603.
- [41] L. Párkányi, L. Bihátsi, P. Hencsei, Á. Szöllösy, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 7–13.
- [42] R. Holland, J. C. Jeffery, C. A. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3331–3332.
- [43] R. E. Allan, M. A. Beswick, M. K. Davies, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 71–76.
- [44] I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, A. J. Edwards, P. R. Raithby, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2901–2902.
- [45] W. A. Chomitz, S. F. Mickenberg, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 373–380.
- [46] H.-F. Klein, R. Beck, O. Hetche, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 232–239.
- [47] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Fauré, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127–137.
- [48] R. Fandos, M. Martínez-Ripoll, A. Otero, M. J. Ruiz, A. Rodríguez, P. Terreros, *Organometallics* **1998**, *17*, 1465–1470.
- [49] S. Chatterjee, S. Mandal, S. Samanta, S. Goswami, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7057–7066.
- [50] S. Mandal, A. Castiñeiras, T. K. Mondal, D. Chattopadhyay, S. Goswami, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9514–9522.
- [51] L. Dahlenburg, K. Herbst, A. Zahl, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 19–28.
- [52] E. Farnetti, G. Nardin, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 163–172.
- [53] a) J. Freudenberg, *Bachelor-Arbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2014**.
b) J. Freudenberg, *Persönliche Kooperation*, **2014**.
- [54] C. Heiser, *Bachelor-Arbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2015**.
- [55] Lan-Chang L., Feng-Yi C., Mei-Hui H., Liang-Chien C., Chun-Wei L., Hon M. L., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9941–9951.
- [56] V. Y. Aleksenko, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, D. V. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, Y. V. Nelyubina, P. V. Petrovskii, V. A. Kozlov, I. L. Odinets, *Polyhedr.* **2013**, *51*, 168–179.
- [57] Gengwen T., Hongpin Z., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6979–6986.

Literaturverzeichnis

- [58] H. R. Allcock, M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, M. C. Kerby, R. J. Powell, M. D. Soucek, *Inorg. Synth.* **2007**, *25*, 129–133.
- [59] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69–76.
- [60] D. Gelman, L. Jiang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5* (13), 2315–2318.
- [61] A. Heßler, K. W. Kottsieper, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 347–353.
- [62] T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2009**, *28*, 2830–2836.
- [63] S. M. Aucott, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2408–2418.
- [64] J. Wagner, M. Ciesielski, C. A. Fleckenstein, H. Denecke, F. Garlich, A. Ball, M. Doering, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 47–52.
- [65] I. N. Zhmurova, I. Y. Voitsekhovskaya, A. V. Kirsanov, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1959**, *29*, 2083–2088.
- [66] R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1001–1004.
- [67] R. v. Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, 1639–1640.
- [68] A. G. Green, S. Wolff, *Ber. Dts. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 2570–2579.
- [69] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [70] H. Günther, *E. Mag. Res.* **2007**.
- [71] M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1720–1722.
- [72] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 148–149.
- [73] Shifang Y., Xuehong W., Hongbo T., Liping Z., Diansheng L., Wen-Hua S., *Organometallics* **2010**, *29*, 2085–2092.
- [74] R. v. Bülow, S. Deuerlein, T. Stey, R. Herbst-Irmer, H. Gornitzka, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1471–1479.
- [75] A. R. Shaffer, N. Deligonul, D. A. Scherson, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10756–10758.
- [76] M. T. Ashby, Z. Li, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1321–1322.
- [77] T. Chievers, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2001**, 1922–1923.
- [78] J. A. Tossell, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11060–11066.
- [79] C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5288–5298.
- [80] M. F. Zuniga, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4669–4681.
- [81] T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 271–279.
- [82] T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1976–1982.
- [83] M. Heller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1589–1595.
- [84] K. Izod, J. M. Watson, W. Clegg, R. W. Harrington, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11712–11718.
- [85] Guanyang L., Wing-Tak W., *Polyhedr.* **1994**, *13* (21), 3027–3030.
- [86] D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (3), 307–309.
- [87] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (11), 1795–1818.
- [88] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2287–m2288.
- [89] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. A. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3325–3330.

Literaturverzeichnis

- [90] TOPOS, V. A. Blatov, D. M. Proserpio, *Acta Cryst. A* **2009**, *65*, 202–213.
- [91] H. H. Karsch, V. W. Graf, M. Reisky, *Chem. Commun.* **1999**, 1695–1696.
- [92] C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1821–1826.
- [93] K. Dippel, U. Klingebiel, T. Kottke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 237–241.
- [94] J. B. Farmer, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1501–1505.
- [95] A. L. Smith, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (11), 1997–2004.
- [96] G. Fogarasi, H. Hacker, V. Hoffmann, S. Dobos, *Spectrochim. Acta* **1974**, *30A*, 629–639.
- [97] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (3), 760–762.
- [98] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**, a) S. 141, b) S. 1843f., c) S. 1838ff.
- [99] Hai-Lin D., Hong-Bo T., Xue-Hong W., Shu-Ping H., Dian-Sheng L., *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o1354–o1355.
- [100] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 352–360.
- [101] R. Murugavel, N. Palanisami, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 65–71.
- [102] K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1875–1885.
- [103] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4714–4717.
- [104] A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedr. Lett.* **1985**, *26* (28), 3403–3406.
- [105] S. M. Aucott, M. L. Clarke, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 972–976.
- [106] V. Passarelli, F. Benetollo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9958–9967.
- [107] A.-F. Shihada, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *411*, 135–142.
- [108] E. Steger, K. Stopperka, *Chem. Ber.* **1961**, 3023–3029.
- [109] B. Wrackermeyer, C. Köhler, W. Milius, J. M. Grevy, Z. García-Hernández, R. Contreras, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13* (7), 667–676.
- [110] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3785–3787.
- [111] M. Veith, M. Zimmer, P. Kosse, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2099–2102.
- [112] Jusheng H., Xuehong W., Shuping H., Jianping G., Diansheng L., *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1010–1014.
- [113] C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 105–111.
- [114] J. Kim, S. G. Bott, D. M. Hoffman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 141–146.
- [115] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, *21*, 3258–3262.
- [116] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4428–4434.
- [117] Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [118] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8008–8014.
- [119] S. Blair, K. Izod, R. W. Harrington, W. Clegg, *Organometallics* **2003**, *22*, 302–308.
- [120] K. Izod, E. R. Clark, P. Foster, R. J. Percival, I. M. Riddlestone, W. Clegg, R. W. Harrington, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6094–6107.
- [121] M. Herlem, A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (5), 1431–1434.
- [122] M. Veith, M. Grosser, O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 27–38.
- [123] B. Gemünd, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1335–1344.

Literaturverzeichnis

- [124] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis: A Manual*, 2. Aufl., John Wiley and Sons, **2002**.
- [125] L. Párkányi, G. Argay, P. Hencsei, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 299–305.
- [126] E. M. Meyer, S. Gamboratta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.
- [127] A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 441–450.
- [128] S. C. Davies, M. C. Durrant, D. L. Hughes, K. Leidenberger, C. Stapper, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2409–2418.
- [129] K. W. Hellmann, L. H. Gade, R. Fleischer, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1997**, *6*, 527–528.
- [130] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4754–4755.
- [131] A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (23/24), 2863–2866.
- [132] P. Reiß, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1317–1331.
- [133] S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2885–2893.
- [134] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3785–3791.
- [135] R. Langer, M. Yadav, B. Weinert, D. Fenske, O. Fuhr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3623–3631.
- [136] H. Maelger, F. Olbrich, J. Kopf, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1276–1280.
- [137] E. Solari, S. De Angelis, M. Latronico, C. Floriani, A. Ciesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Cluster Sci.* **1996**, *7* (4), 553–566.
- [138] S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mat. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 281–289.
- [139] A. Cassel, *Acta Cryst.* **1979**, *B25*, 174–177.
- [140] P. J. Blower, J. A. Clarkson, S. C. Rawle, J. R. Hartmann, R. E. Wolf Jr., R. Yagbasan, S. G. Bott, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4040–4046.
- [141] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (5), 1065–1071.
- [142] É. Balogh-Hergovich, L. Párkányi, G. Speier, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **1998**, *213*, 265–266.
- [143] J. T. Gill, J. J. Mayerle, P. S. Welcker, D. F. Lewis, D. A. Ucko, D. J. Barton, D. Stowens, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (5), 1155–1168.
- [144] G. A. Bowmaker, R. D. Hart, B. E. Jones, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3063–3070.
- [145] Kai-Ming C., J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3111–3116.
- [146] A. Cassel, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 229–231.
- [147] G. A. Bowmaker, E. N. de Silva, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 901–907.
- [148] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta. Cryst.* **1976**, *B32*, 926–927.
- [149] G. A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1089–1097.
- [150] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371–376.
- [151] T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 313–330.
- [152] E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (18), 6386–6391.
- [153] D. V. Sanghani, P. J. Smith, D. W. Allen, B. F. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 203–206.

Literaturverzeichnis

- [154] Effendy, C. Di Nicola, M. Fianchini, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 763–795.
- [155] D. Affandi, S. J. Berners-Price, Effendy, P. J. Harvey, P. C. Healy, B. E. Ruch, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1411–1420.
- [156] W. Kaim, a. Dogan, A. Klein, S. Zálíš, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1355–1358.
- [157] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1545–1546.
- [158] K. L. Brown, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 462–463.
- [159] K. B. Yatsimirskii, G. G. Talanova, E. A. Nazarova, M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Koordinatsionnaya Khimiya* **1993**, *19* (6), 469–475.
- [160] S. V. Sithole, R. J. Staples, W. E. van Zyl, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 216–220.
- [161] A. J. Amoroso, A. J. Blake, J. P. Danks, D. Fenske, M. Schröder, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 345–346.
- [162] T. L. Stott, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 620–627.
- [163] M. S. Hussain, E. O. Schlemper, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 450–453.
- [164] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5121–5132.
- [165] J. A. Tiethof, J. K. Stalick, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (5), 1170–1174.
- [166] A. Hetherington, W. Levason, M. D. Spicer, *Polyhedron* **1990**, *9* (13), 1609–1612.
- [167] S. M. Socol, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3487–3493.
- [168] G. A. Bowmaker, Effendy, P. J. Harvey, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2449–2457.
- [169] M. Contel, J. Garrido, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 157–161.
- [170] J. E. Casas, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2819–2822.
- [171] Leijun H., M. A. Mansour, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5520–5529.
- [172] D. B. Letznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6026–6034.
- [173] Qiao-Hua W., Gang-Qiang Y., Li-Yi Z., Lin-Xi S., Zong-Wan M., Zhong-Ning C., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3484–3491.
- [174] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2910–2913.
- [175] V. Latorre, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1515–1521.
- [176] G. K. Anderson, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 129–135.
- [177] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmes, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942–5943.
- [178] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430–8438.
- [179] F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, R. Tonner, R. Haunschild, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10716–10721.
- [180] A. M. Dattelbaum, J. D. Martin, *Polyhedron* **2006**, *25*, 349–359.
- [181] J. Chen, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1472.

Literaturverzeichnis

- [182] F. R. Knight, A. L. Fuller, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2009**, 8476–8478.
- [183] Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa, H. Morimoto, *Polyhedron* **1999**, *18*, 429–436.
- [184] Y. Hiruta, T. Watanabe, E. Nakamura, N. Iwasawa, H. Sato, K. Hamada, D. Citterio, K. Suzuki, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9791–9798.
- [185] E. C. Alyea, S. Kannan, P. R. Meehan, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m365–m367.
- [186] M. Altaf, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2010**, *29*, 701–708.
- [187] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002–6006.
- [188] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **2000**, *33 (1)*, 3–10.
- [189] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, R. C. Puelles, *Organomet.* **2006**, *25*, 4307–4315.
- [190] B. Norén, Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **1985**, *A39*, 701–709.
- [191] J. P. Barbier, C. Kappenstein, R. Hugel, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49 (3)*, 204–205.
- [192] Weizhi G., Junnian W., Wen-Xiong Z., Zhengfu X., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 610–613.
- [193] Xiang-Tai M., Qing-Shan L., Feng-Bo X., Hai-Bin S., C. E. Anson, Zheng-Zhi Z., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7986–7987.
- [194] Jian-Hong L., C. Latouche, Bing L., S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2260–2267.
- [195] J. C. Monier, R. Kern, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **1955**, *241*, 69–71.
- [196] Xianghua Y., Shu-Jian C., Xiaoping W., Xue-Tai C., Zi-Ling X., *Organomet.* **2009**, *28*, 4269–4275.
- [197] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner, M. Håkansson, *Polyhedron* **1994**, *13 (4)*, 539–546.
- [198] A. Jana, G. Schwab, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8990–8994.
- [199] A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *5–6*, 913–917.
- [200] Y. Sulfab, M. A. Hussein, N. I. Al-Shatti, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *67*, L33–L34.
- [201] R. Albrecht, *Bachelor-Arbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2015**.
- [202] U. Morgenstern, *Master-Arbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2014**.
- [203] D. F. C. Morris, *Acta. Cryst.* **1956**, *9*, 197.
- [204] Sung-Joon K., Young-Joo L., Sang H. K., Jaejung K., Sungil C., Sang O. K., *Organomet.* **2002**, *21*, 5358–5365.
- [205] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189–1190.
- [206] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39 (17)*, 3082–3084.
- [207] Xiao-Hui H., Yan L., Chen L., Xiao-Yi Y., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2458–2464.
- [208] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1934**, *40*, 588–593.
- [209] T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1960**, *15*, 2018–2024.
- [210] A. V. Mudring, M. Jansen, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2001**, *216*, 481.
- [211] H. T. Evans Jr., *Zeitschrift für Kristallographie* **1979**, *150*, 299–320.
- [212] A. J. Früh Jr., *Zeitschrift für Kristallografie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1958**, *110*, 136–144.

Literaturverzeichnis

- [213] K. Ishikawa, T. Isonaga, S. Wakita, Y. Suzuki, *Solid State Ionics* **1995**, 79, 60–66.
- [214] G. Giester, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, J. Zeemann, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 322–330.
- [215] Wen D.-W., Chen Z., Gao Y.-S., Shen Q., Sun X.-L., Tang Y., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, 51 (11), 2495–2503.
- [216] R. C. Maji, S. K. Barman, S. Roy, S. K. Chatterjee, K. Sudip, F. L. Bowles, M. M. Olmstead, A. K. Patra, *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (19), 11084–11095.
- [217] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- [218] K. Schwetlick u.a., *Organikum*, 22. Aufl, Wiley-VHC, Weinheim, **2004**, a) S. 741–762, b) S. 562.
- [219] Stoe & Cie, *X-Area and X-Red*, Darmstadt, Germany, **2009**.
- [220] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119.
- [221] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A34, 112.
- [222] K. Brandenburg, *Diamond, Vers. 3.2k*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1997–2014**.
- [223] *MestReNova Vers. 6.0.2*, Mestrelab Research S.L., **2009**.
- [224] *Pearch Vers. 2010.1 SA*, PEARCH Solutions Ltd., **1993–2010**.
- [225] *Origin Pro 8G*, OriginLab Corporation, Northampton, USA, **1991–2008**.
- [226] *OPUS 6.5*, Bruker Optik GmbH, **1997–2007**.
- [227] *Inorganic Crystal Structure Database Vers. 2015-1*, FIZ Karlsruhe, Germany, **2015**.
- [228] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61, 1–7.
- [229] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Zweiter Band*, 3. Aufl., Enke, Stuttgart **1975**, a) S. 962, b) S. 1012–1014.
- [230] R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (12), 3053–3059.
- [231] H. D. Flack, *Acta. Cryst.* **1983**, A39, 876–881.

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen**Kristallografische Daten und Details zur Strukturverfeinerung**

[Li ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (Et ₂ O) ₂] (2 · Et ₂ O)	I
[Li ₂ (NH-phn-SMe) ₂ (Et ₂ O) ₂] (3 · Et ₂ O)	I
[Li ₂ (NH-phn-SPh) ₂ (thf) ₄] (4 · thf)	II
[Li ₂ (NH-phn-PPh ₂) ₂ (thf) ₄] (5 · thf)	III
[Li ₂ (NH-phn-POPh ₂) ₂ (thf) ₂] (6 · thf)	IV
[Li ₂ (N(PSPPh ₂)Ph) ₂ (Et ₂ O) ₂] (7 · Et ₂ O)	V
[Na ₄ (NH-phn-OMe) ₄ (dme) ₄] (8 · dme)	VI
[Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (dme) ₂] (9 · dme)	VII
[Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (thf) ₄] (9 · 2 thf)	VIII
[{Na ₂ (NH-phn-OPh) ₂ (dme) ₂ } _∞] (10 · dme)	IX
[Na ₂ (NH-phn-SPh) ₂ (dme) ₂] (11 · dme)	X
[Na ₂ (NH-phn-PPh ₂) ₂ (dme) ₂] (12 · dme)	XI
[Na ₂ (NH-phn-PPh ₂) ₂ (dme) ₂] (13 · dme)	XII
[{K ₄ (NH-phn-SMe) ₄ } _∞] (16)	XIII
[{K ₂ (NH-phn-SPh) ₂ (dme) ₂ } _∞] (17 · dme)	XIV
[K ₂ (NH-phn-PPh ₂) ₂ (dme) ₂] (18 · dme)	XV
[{K ₂ (NH-phn-POPh ₂) ₂ (thf)} _∞] (19 · ½ thf)	XVI
Me ₂ Si(NH-phn-SPh) ₂ (24)	XVII
Me ₂ Si(N(PPh ₂)Ph) ₂ (25)	XVIII
Me ₂ Si(N(PSPPh ₂)Ph) ₂ (26)	XIX
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₂ (thf) ₂] · 2 thf (28 · 2 thf)	XX
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OPh) ₂ } ₂ (Et ₂ O) ₂] (29 · Et ₂ O)	XXI
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₂ (Et ₂ O) ₂] (30 · Et ₂ O)	XXIII
[Li ₄ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ } ₂ (Et ₂ O)] · <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (31 · ½ Et ₂ O · ½ <i>n</i> -C ₆ H ₁₄)	XXIV
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₂ (dme) ₄] · 2 dme (33 · 3 dme)	XXV
[Na ₄ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₂ (thf) ₄] · 2 thf (33 · 3 thf)	XXVI
[Na ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ } ₂ (dme) ₂ (NH ₃)] (36 · 2 dme · NH ₃)	XXVII
[{K ₆ {Me ₂ Si(NPh) ₂ } ₃ (diox) _{5,5} } _∞] · diox (37 · 2 ⅓ diox)	XXIX
[{K ₆ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₃ (diox) ₁₀ } _∞] · ½ diox (40 · 3,5 diox)	XXXI
(Me ₂ Si) ₂ (N-phn-OPh) ₂ (44)	XXXIII
(Me ₂ Si) ₂ (N-phn-SMe) ₂ (45)	XXXIV
(Me ₂ Si) ₂ (N-phn-SPh) ₂ (46)	XXXV
[Cu ₄ (μ-Mes) ₄ (PMe ₃) ₂]	XXXVI
Tl ₂ {Me ₂ Si(N-phn-SPh) ₂ } (47)	XXXVII
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-OMe) ₂ } ₄] (49)	XXXVIII
[Cu ₈ {Me ₂ Si(N-phn-SMe) ₂ } ₄] (50)	XXXIX

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

$[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})]$ (51)	XLI
$[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\text{Cl}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6(\text{thf})_6]$ (53)	XLIII
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$	XLIV
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (55) $\cdot \text{CHCl}_3$	XLV
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (56)	XLVI
$[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (57) $\cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	XLVII
$[\{\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}\}_2]$ (59)	XLVIII
$[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}_\infty]$ (60)	XLIX
$[\{\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}_2]$ (61)	L
$[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (62)	LI
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (63) $\cdot \text{PhMe}$	LII
$[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (64)	LIII
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2]$ (65) $\cdot 2 \text{tht} \cdot 2 \text{thf}$	LIV
$[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (66) $\cdot 3 \text{PhMe}$	LVI
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (67)	LVII
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (68)	LVIII
$[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})]$ (69) $\cdot 2 \text{PhMe}$	LIX
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (70)	LXI
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (71)	LXI
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (72) $\cdot \text{thf}$	LXIII
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (73) $\cdot \text{thf}$	LXIV
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ (74)	LXV
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (75)	LXVI
$[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}]$ (76) $\cdot 2,5 \text{PhMe}$	LXVII
$[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2]$ (77) $\cdot 2 \text{thf}$	LXIX
$[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{thf})_2]$ (77) $\cdot 2 \text{thf}$	LXXI
$[\text{AgAu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (78)	LXXXII

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Li₂(NH-phn-OPh)₂(Et₂O)₂] (2 · Et₂O)

Identifikationscode:	ipds4426		
Summenformel, Molmasse:	C ₃₂ H ₄₀ Li ₂ N ₂ O ₄ , M = 530,54 g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-9 ≤ h ≤ 9
Raumgruppe	P $\bar{1}$		-12 ≤ k ≤ 12
Zellmetrik	a 7,7866(5) Å		-12 ≤ l ≤ 10
	b 10,1730(8) Å	Gemessene Reflexe gesamt	5535
	c 10,6340(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	2598
	α 98,023(6)	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	2114
	β 103,988(6)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
	γ 111,000(5)	R _{int}	0,0305
Zellvolumen V _c	738,9(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	1	Parameter	181
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	284	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,192 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)	11,7
Absorptionskoeffizient μ	0,077 mm ⁻¹	R ₁ (alle Daten)	0,0516
		R ₁ (I > 2σ)	0,0400
Kristallabmessungen	0,65 × 0,30 × 0,13 mm ³	wR ₂ (alle Daten)	0,1092
Messtemperatur T	213(2) K	wR ₂ (I > 2σ)	0,1012
Ausgewertetes θ-Intervall	2,04 ... 25,00°	Goof (F ²)	1,031
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,36; -0,34

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 2 · Et₂O:

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Li	0,6169(3)	0,0337(3)	0,4397(2)	0,0368(5)	C7	0,5217(2)	-0,1947(2)	0,7565(1)	0,0320(3)
N	0,6147(2)	0,1562(1)	0,6078(1)	0,0351(3)	C8	0,4376(2)	-0,2088(2)	0,8568(2)	0,0415(4)
O1	0,5669(1)	-0,0695(1)	0,7095(1)	0,0378(3)	C9	0,3850(3)	-0,3375(2)	0,8948(2)	0,0504(4)
O2	0,8666(2)	0,0980(1)	0,4054(1)	0,0474(3)	C10	0,4156(3)	-0,4515(2)	0,8334(2)	0,0545(5)
C1	0,7353(2)	0,1808(2)	0,7342(1)	0,0306(3)	C11	0,4985(3)	-0,4374(2)	0,7327(2)	0,0535(5)
C2	0,7160(2)	0,0619(2)	0,7933(1)	0,0295(3)	C12	0,5522(2)	-0,3080(2)	0,6931(2)	0,0417(4)
C3	0,8327(2)	0,0729(2)	0,9174(1)	0,0326(3)	C13	0,9184(3)	0,0223(2)	0,3074(2)	0,0503(4)
C4	0,9783(2)	0,2076(2)	0,9923(1)	0,0359(3)	C14	0,7472(3)	-0,1137(2)	0,2258(2)	0,0527(4)
C5	1,0007(2)	0,3270(2)	0,9405(2)	0,0382(4)	C15	1,0203(2)	0,2363(2)	0,4808(2)	0,0557(5)
C6	0,8823(2)	0,3144(2)	0,8147(2)	0,0372(3)	C16	1,0366(3)	0,3534(2)	0,4062(2)	0,0618(5)

Ausgewählte Atomabstände zu 2 · Et₂O in pm:

Li-N	203,8(3)	Li-O2	195,9(3)	O1-C7	139,2(2)
Li-N'	200,7(3)	N-C1	137,1(2)	O2-C13	143,0(2)
Li-O1'	203,4(3)	O1-C2	140,8(2)	O2-C15	143,8(2)

Ausgewählte Bindungswinkel zu 2 · Et₂O in Grad:

N-Li-N'	106,2(1)	N-Li-O2	114,8(1)	Li-N-Li'	73,8(1)
N-Li-O1'	102,8(1)	N'-Li-O2	135,2(2)	C2-O1-C7	119,5(1)
N'-Li-O1'	80,8(1)	O1-Li-O2'	106,0(1)	C13-O2-C15	112,7(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Li₂(NH-phn-SMe)₂(Et₂O)₂] (3 · Et₂O)

Identifikationscode: i2t1194
 Summenformel, Molmasse: C₂₂H₃₆Li₂N₂O₂S₂, M = 438,53 g/mol

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-9 ≤ h ≤ 8
Raumgruppe	P $\bar{1}$		-10 ≤ k ≤ 10
Zellmetrik	a 7,896(1) Å		-10 ≤ l ≤ 10
	b 8,910(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	4570
	c 9,176(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	2183
	α 82,598(8)	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	1549
	β 87,273(9)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,4 %
	γ 76,294(9)	R _{int}	0,0583

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Zellvolumen V_c	621,9(1) Å ³	Parameter	136
Moleküle pro Zelle z	1	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	236	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,4
Kristallografische Dichte ρ	1,171 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0514
Absorptionskoeffizient μ	0,233 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0335
Kristallabmessungen	0,38×0,33×0,28 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0736
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0709
Ausgewertetes θ -Intervall	3,95 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,844
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,28; -0,17

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **3** · Et₂O:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq} / Å ²
Li	-0,0274(4)	0,8841(4)	0,5740(3)	0,0482(8)	C5	0,3869(3)	0,6699(2)	0,1247(2)	0,0470(5)
N	0,1615(2)	0,8931(2)	0,4229(1)	0,0346(3)	C6	0,3604(2)	0,7347(2)	0,2560(2)	0,0407(4)
S	-0,1460(1)	0,9389(1)	0,2602(1)	0,0381(2)	C7	-0,2898(3)	0,9331(2)	0,1172(2)	0,0474(5)
O	-0,1035(2)	0,7232(1)	0,6987(1)	0,0441(3)	C8	-0,0201(3)	0,5622(2)	0,7311(2)	0,0500(5)
C1	0,1966(2)	0,8217(2)	0,2971(2)	0,0322(4)	C9	0,1510(3)	0,5283(3)	0,6526(2)	0,0592(6)
C2	0,0589(2)	0,8366(2)	0,1982(2)	0,0326(4)	C10	-0,2782(3)	0,7638(3)	0,7576(2)	0,0522(5)
C3	0,0879(2)	0,7732(2)	0,0662(2)	0,0389(4)	C11	-0,4094(3)	0,7458(3)	0,6557(3)	0,0672(6)
C4	0,2525(3)	0,6898(2)	0,0293(2)	0,0452(5)					

Ausgewählte Atomabstände zu **3** · Et₂O in pm:

Li-N	199,7(3)	Li-S'	291,9(3)	S-C2	176,6(2)
Li-N'	201,9(3)	Li-O	191,0(3)	S-C7	178,9(2)
Li-S	301,4(3)	N-C1	137,4(2)	O-C8	142,8(2)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **3** · Et₂O in Grad:

N-Li-N'	105,2(2)	N-Li-O	135,7(2)	Li-N-Li'	74,8(2)
N-Li-S	65,1(1)	N'-Li-O	119,0(2)	Li-S-Li'	48,5(1)
N'-Li-S	83,2(1)	S-Li-O	116,3(2)	C7-S-C2	103,4(1)
N-Li-S'	86,1(1)	S'-Li-O	111,6(1)	C8-O-C10	113,9(2)
N'-Li-S'	67,1(1)	S-Li-S	131,5(1)	Li-N-Li'	74,8(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Li₂(NH-phn-SPh)₂(thf)₄] (4 · 2 thf)

Identifikationscode:	ipds4504		
Summenformel, Molmasse:	C ₄₀ H ₂₆ Li ₂ N ₂ O ₄ S ₂ , $M = 702,83$ g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Raumgruppe	$P\bar{1}$		-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
Zellmetrik	<i>a</i> 9,6504(7) Å		-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
	<i>b</i> 9,9227(7) Å	Gemessene Reflexe gesamt	7820
	<i>c</i> 11,3010(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3469
	α 73,456(6)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2589
	β 88,095(6)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
	γ 72,357(6)	R_{int}	0,0604
Zellvolumen V_c	986,9(1) Å ³	Parameter	226
Moleküle pro Zelle z	1	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	376	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,5
Kristallografische Dichte ρ	1,183 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0690
Absorptionskoeffizient μ	0,175 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0479
Kristallabmessungen	0,41×0,24×0,18 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1326
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1197
Ausgewertetes θ -Intervall	1,88 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,031
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,23; -0,24

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $4 \cdot 2$ thf:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Li	0,3990(4)	0,0195(4)	0,4235(3)	0,0450(8)	C9	0,4783(4)	0,4642(3)	0,8355(3)	0,068(1)
N	0,3821(2)	0,0744(2)	0,5876(3)	0,0440(4)	C10	0,5800(3)	0,3376(3)	0,9060(2)	0,064(1)
S	0,1920(1)	0,3183(1)	0,7012(1)	0,0508(2)	C11	0,5642(3)	0,2020(3)	0,9142(2)	0,058(1)
O1	0,2991(2)	0,1960(2)	0,2904(2)	0,0693(5)	C12	0,4477(3)	0,1915(2)	0,8544(2)	0,048(1)
O2	0,3054(2)	-0,1284(2)	0,4166(2)	0,0572(4)	C13	0,3016(4)	0,1919(3)	0,1656(3)	0,087(1)
C1	0,2953(2)	0,0347(2)	0,6776(2)	0,0379(4)	C14	0,1922(5)	0,3276(5)	0,0936(3)	0,113(2)
C2	0,2018(2)	0,1303(2)	0,7407(2)	0,0418(5)	C15	0,1233(6)	0,4023(6)	0,1798(4)	0,147(2)
C3	0,1121(3)	0,0808(3)	0,8306(2)	0,0508(6)	C16	0,2022(4)	0,3291(3)	0,2974(3)	0,088(1)
C4	0,1095(3)	-0,0626(3)	0,8637(2)	0,0560(6)	C17	0,1496(3)	-0,0871(4)	0,4268(3)	0,074(1)
C5	0,2015(3)	-0,1594(3)	0,8059(2)	0,0493(5)	C18	0,1145(3)	-0,2288(4)	0,4763(3)	0,079(1)
C6	0,2914(2)	-0,1136(2)	0,7179(2)	0,0441(5)	C19	0,2322(5)	-0,3342(4)	0,4256(3)	0,095(1)
C7	0,3445(3)	0,3185(2)	0,7835(2)	0,0444(5)	C20	0,3646(4)	-0,2836(3)	0,4349(3)	0,074(1)
C8	0,3620(3)	0,4545(3)	0,7754(2)	0,0575(6)					

Ausgewählte Atomabstände zu $4 \cdot 2$ thf in pm:

Li-N	206,4(4)	Li-O2	196,2(4)	S-C7	176,8(2)	O2-C17	144,3(3)
Li-N'	205,0(4)	N-C1	134,4(3)	O1-C13	142,1(3)	O2-C20	142,6(3)
Li-O1	195,8(4)	S-C2	176,3(2)	O1-C16	139,0(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $4 \cdot 2$ thf in Grad:

N-Li-N'	104,6(2)	N'-Li-O2	106,5(2)	C13-O1-C16	109,3(2)
N-Li-O1	108,6(2)	O1-Li-O2	105,0(2)	C17-O2-C20	110,7(2)
N-Li-O2	115,1(2)	Li-N-Li'	75,4(2)		
N'-Li-O1	117,5(2)	C2-S-C7	103,9(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{thf})_4] (5 \cdot 2 \text{ thf})$

Identifikationscode:	ipds4500		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$, $M = 854,87 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-13 \leq k \leq 13$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,3194(6) Å		$-13 \leq l \leq 13$
	<i>b</i> 11,3448(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	9120
	<i>c</i> 11,4395(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	4148
	α 105,995(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3223
	β 95,784(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
	γ 110,546(4)	R_{int}	0,0672
Zellvolumen V_c	1176,1(1) Å ³	Parameter	280
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	1	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	456	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,5
Kristallografische Dichte ρ	1,207 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0725
Absorptionskoeffizient μ	0,139 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0544
Kristallabmessungen	0,47×0,36×0,28 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1535
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1380
Ausgewertetes θ -Intervall	1,90 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,047
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,36; -0,32

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $5 \cdot 2$ thf:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Li	-0,1130(4)	0,4705(4)	0,9257(4)	0,050(9)	C3	0,1980(3)	0,2104(2)	0,6935(2)	0,046(1)
N	0,0132(2)	0,3654(2)	0,9130(2)	0,046(1)	C4	0,2677(3)	0,3150(3)	0,6531(3)	0,053(1)
P	0,0240(1)	0,0860(1)	0,8385(1)	0,042(2)	C5	0,2466(3)	0,4323(3)	0,6974(3)	0,054(1)
O1	-0,1430(2)	0,5331(2)	0,7866(2)	0,067(1)	C6	0,1607(3)	0,4453(2)	0,7798(3)	0,050(1)
O2	-0,3062(2)	0,3525(2)	0,9214(2)	0,073(1)	C7	-0,1603(3)	0,0164(2)	0,7505(2)	0,044(1)
C1	0,0910(2)	0,3418(2)	0,8271(2)	0,041(1)	C8	-0,2639(3)	-0,0705(3)	0,7916(3)	0,057(1)
C2	0,1111(2)	0,2200(2)	0,7781(2)	0,041(1)	C9	-0,4046(3)	-0,1289(3)	0,7274(4)	0,072(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $5 \cdot 2$ thf (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C10	-0,4436(3)	-0,1026(3)	0,6225(4)	0,076(1)	C19	-0,1866(4)	0,4421(4)	0,6624(3)	0,080(1)
C11	-0,3426(3)	-0,0176(3)	0,5802(3)	0,070(1)	C20	-0,3200(5)	0,4443(5)	0,6097(4)	0,110(2)
C12	-0,2016(3)	0,0424(3)	0,6444(3)	0,054(1)	C21	-0,3200(4)	0,5750(4)	0,6817(4)	0,087(1)
C13	0,0754(2)	-0,0502(2)	0,7590(2)	0,041(1)	C22	-0,2003(3)	0,6315(3)	0,7922(3)	0,062(1)
C14	0,1600(3)	-0,0877(3)	0,8300(3)	0,051(1)	C23	-0,3555(4)	0,2130(3)	0,8845(5)	0,105(2)
C15	0,1955(3)	-0,1941(3)	0,7763(3)	0,064(1)	C24	-0,4940(4)	0,1610(4)	0,9129(5)	0,096(1)
C16	0,1481(3)	-0,2649(3)	0,6522(3)	0,059(1)	C25	-0,5187(4)	0,2811(4)	0,9833(4)	0,079(1)
C17	0,0630(3)	-0,2296(3)	0,5793(3)	0,054(1)	C26	-0,4212(3)	0,3903(3)	0,9476(3)	0,064(1)
C18	0,0271(3)	-0,1237(3)	0,6322(2)	0,049(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu $5 \cdot 2$ thf in pm:

Li-N	204,3(4)	Li-O2	195,9(5)	P-C7	183,7(3)	O1-C22	142,5(3)
Li-N'	207,6(5)	N-C1	135,8(3)	P-C13	184,3(2)	O2-C23	140,1(4)
Li-O1	195,2(5)	P-C2	182,8(2)	O1-C19	142,3(4)	O2-C26	142,9(3)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $5 \cdot 2$ thf in Grad:

N-Li-N'	105,2(2)	N'-Li-O2	115,8(2)	C23-O2-C26	108,6(2)
N-Li-O1	116,3(2)	O1-Li-O2	102,1(2)	C2-P-C7	102,4(1)
N-Li-O2	109,1(2)	Li-N-Li'	74,8(2)	C2-P-C13	104,4(1)
N'-Li-O1	108,8(2)	C19-O1-C22	108,5(2)	C7-P-C13	98,6(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{thf})_2] \cdot (6 \cdot \text{thf})$

Identifikationscode: i2t1064
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$, $M = 742,65$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-10 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-15 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	<i>a</i> 12,295(1) Å		$-13 \leq l \leq 13$
	<i>b</i> 14,115(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	7160
	<i>c</i> 11,224(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3359
	β 91,350(7)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1834
		Vollständigkeit des Datensatzes	98,0 %
Zellvolumen V_c	1947,3(3) Å ³	R_{int}	0,0999
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Parameter	248
Elektronen pro Zelle F_{000}	784	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,267 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	7,4
Absorptionskoeffizient μ	0,157 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0767
Kristallabmessungen	0,19×0,18×0,14 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0406
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,0865
Ausgewertetes θ -Intervall	3,92 ... 25,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0809
Absorptionskorrektur	keine	Goof (F^2)	0,757
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,18; -0,25

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $6 \cdot \text{thf}$:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Li	0,9762(4)	0,0541(3)	1,0912(3)	0,046(1)	C7	0,7054(2)	-0,0203(2)	0,8259(2)	0,038(1)
N	0,8633(2)	0,0245(2)	1,2081(2)	0,046(1)	C8	0,7616(2)	-0,0726(2)	0,7432(2)	0,046(1)
P	0,7738(1)	0,0182(1)	0,9607(1)	0,036(1)	C9	0,7097(2)	-0,1028(2)	0,6389(2)	0,052(1)
O1	0,8952(1)	0,0187(1)	0,9431(1)	0,040(1)	C10	0,6026(2)	-0,0801(2)	0,6157(2)	0,049(1)
O2	1,0150(2)	0,1880(1)	1,1015(1)	0,052(1)	C11	0,5457(2)	-0,0282(2)	0,6971(2)	0,050(1)
C1	0,7814(2)	-0,0370(2)	1,1945(2)	0,043(1)	C12	0,5972(2)	0,0016(2)	0,8008(2)	0,047(1)
C2	0,7300(2)	-0,0526(2)	1,0796(2)	0,038(1)	C13	0,7246(2)	0,1374(2)	0,9829(2)	0,035(1)
C3	0,6482(2)	-0,1210(2)	1,0650(2)	0,048(1)	C14	0,7515(2)	0,2062(2)	0,9005(2)	0,046(1)
C4	0,6107(3)	-0,1733(2)	1,1589(3)	0,058(1)	C15	0,7181(2)	0,2989(2)	0,9129(2)	0,053(1)
C5	0,6567(3)	-0,1571(2)	1,2711(3)	0,060(1)	C16	0,6588(2)	0,3240(2)	1,0095(2)	0,052(1)
C6	0,7370(2)	-0,0919(2)	1,2894(2)	0,054(1)	C17	0,6299(2)	0,2568(2)	1,0913(2)	0,054(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **6** · thf (Fortsetzung):

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		
C18	0,6618(2)	0,1634(2)	1,0783(2)	0,046(1)	C21	0,9618(3)	0,3454(2)	1,1311(2)	0,064(1)
C19	1,0705(3)	0,2425(2)	1,0171(3)	0,066(1)	C22	0,9611(4)	0,2508(2)	1,1781(3)	0,107(2)
C20	1,0142(3)	0,3366(2)	1,0109(2)	0,057(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **6** · thf in pm:

Li-N	197,8(4)	Li-O2	195,2(5)	P-C2	176,1(2)	O2-C19	140,9(3)
Li-O1	198,1(4)	N-C1	133,5(3)	P-C7	179,9(2)	O2-C22	141,1(3)
Li-O1'	193,2(4)	P-O1	151,0(2)	P-C13	180,7(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **6** · thf in Grad:

N-Li-O1	99,0(2)	O1-P-C2	115,0(1)	Li-O1-Li'	84,5(2)
N-Li-O1'	127,6(2)	O1-P-C7	109,6(1)	Li-O1-P	111,7(1)
N-Li-O2	109,9(2)	C2-P-C7	108,7(1)	Li'-O1-P	147,1(2)
O1-Li-O1'	95,5(2)	O1-P-C13	110,4(1)	C19-O2-C22	108,0(2)
O1-Li-O2	114,3(2)	C2-P-C13	108,3(1)		
O1'-Li-O2	109,1(2)	C7-P-C13	104,2(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_2\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2] (7 \cdot \text{Et}_2\text{O})$

Identifikationscode: ipds4607

Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$, $M = 778,81 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-16 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,6063(7) Å		$-17 \leq l \leq 18$
	<i>b</i> 13,7076(9) Å	Gemessene Reflexe gesamt	15753
	<i>c</i> 15,2723(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	7472
	α 77,501(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5812
	β 89,461(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
	γ 78,747(5)	R_{int}	0,0509
Zellvolumen V_c	2124,8(2) Å ³	Parameter	487
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	824	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,9
Kristallografische Dichte ρ	1,217 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0559
Absorptionskoeffizient μ	0,238 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0382
Kristallabmessungen	0,52×0,29×0,12 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1106
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	01011
Ausgewertetes θ -Intervall	1,37 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,055
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,39; -0,21

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **7** · Et₂O:

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		
Li1	1,1046(3)	-0,4958(3)	0,4193(2)	0,035(1)	C6	1,3555(2)	-0,3810(2)	0,4241(2)	0,038(1)
Li2	0,6095(3)	0,4912(3)	0,0810(2)	0,037(1)	C7	0,9568(2)	-0,2177(2)	0,4986(2)	0,035(1)
N1	1,1256(2)	-0,3529(1)	0,4132(1)	0,032(1)	C8	0,8952(3)	-0,1164(2)	0,4828(2)	0,060(1)
N2	0,7003(2)	0,3470(1)	0,0888(1)	0,034(1)	C9	0,8835(4)	-0,0653(3)	0,5525(3)	0,085(1)
P1	0,9800(1)	-0,2921(1)	0,4120(1)	0,029(1)	C10	0,9324(3)	-0,1124(3)	0,6359(2)	0,070(1)
P2	0,5832(1)	0,2897(1)	0,0847(1)	0,029(1)	C11	0,9949(3)	-0,2125(2)	0,6525(2)	0,058(1)
S1	0,8643(1)	-0,3935(1)	0,4290(1)	0,033(1)	C12	1,0072(2)	-0,2654(2)	0,5835(2)	0,045(1)
S2	0,4188(1)	0,3931(1)	0,0698(1)	0,034(1)	C13	0,9306(2)	-0,2032(2)	0,3056(2)	0,036(1)
O1	1,1483(2)	-0,5469(1)	0,3129(1)	0,043(1)	C14	0,8031(2)	-0,1556(2)	0,2851(2)	0,047(1)
O2	0,6289(2)	0,5384(1)	0,1882(1)	0,044(1)	C15	0,7679(3)	-0,0924(2)	0,2022(2)	0,056(1)
C1	1,2367(2)	-0,3127(2)	0,4158(1)	0,031(1)	C16	0,8581(3)	-0,0781(2)	0,1376(2)	0,056(1)
C2	1,2400(2)	-0,2099(2)	0,4103(2)	0,041(1)	C17	0,9843(3)	-0,1265(2)	0,1569(2)	0,056(1)
C3	1,3558(2)	-0,1779(2)	0,4144(2)	0,051(1)	C18	1,0208(2)	-0,1879(2)	0,2403(2)	0,044(1)
C4	1,4715(2)	-0,2472(2)	0,4232(2)	0,051(1)	C19	1,0659(3)	-0,4896(2)	0,2366(2)	0,055(1)
C5	1,4702(2)	-0,3478(2)	0,4275(2)	0,048(1)	C20	1,1323(3)	-0,4258(3)	0,1680(2)	0,073(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $7 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^3$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^3$
C27	1,0139(2)	0,1656(2)	0,0910(2)	0,056(1)	C33	0,4536(3)	0,0812(2)	0,2812(2)	0,059(1)
C21	1,2444(2)	-0,6270(2)	0,2922(2)	0,054(1)	C34	0,4644(2)	0,1486(2)	0,2013(2)	0,047(1)
C22	1,3281(3)	-0,6778(2)	0,3716(2)	0,061(1)	C35	0,6001(2)	0,2220(2)	-0,0064(2)	0,032(1)
C23	0,8310(2)	0,3038(2)	0,0870(1)	0,034(1)	C36	0,5994(2)	0,1188(2)	0,0043(2)	0,043(1)
C24	0,9188(2)	0,3705(2)	0,0778(2)	0,043(1)	C37	0,6175(3)	0,0729(2)	-0,0690(2)	0,059(1)
C25	1,0501(2)	0,3332(3)	0,0753(2)	0,056(1)	C38	0,6342(3)	0,1295(2)	-0,1525(2)	0,058(1)
C26	1,0975(2)	0,2323(3)	0,0812(2)	0,062(1)	C39	0,6357(2)	0,2318(2)	-0,1641(2)	0,051(1)
C27	1,0139(2)	0,1656(2)	0,0910(2)	0,056(1)	C40	0,6194(2)	0,2775(2)	-0,0913(2)	0,041(1)
C28	0,8822(2)	0,2005(2)	0,0941(2)	0,043(1)	C41	0,5778(3)	0,4788(2)	0,2652(2)	0,056(1)
C29	0,5704(2)	0,1955(2)	0,1873(1)	0,035(1)	C42	0,6798(4)	0,4123(3)	0,3303(2)	0,075(1)
C30	0,6624(2)	0,1761(2)	0,2559(2)	0,042(1)	C43	0,6865(3)	0,6177(2)	0,2088(2)	0,055(1)
C31	0,6490(3)	0,1088(2)	0,3368(2)	0,059(1)	C44	0,7432(3)	0,6693(2)	0,1274(2)	0,065(1)
C32	0,5464(3)	0,0615(2)	0,3489(2)	0,062(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu $7 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in pm:

Li1-S1	267,9(4)	Li1-O1	192,4(4)	P1-S1	200,2(1)	O1-C19	144,6(3)
Li1-S1'	246,5(3)	Li2-O2	191,3(4)	P2-S2	200,1(1)	O1-C21	143,3(3)
Li2-S2	266,4(4)	N1-P1	160,3(2)	P1-C7	182,5(2)	O2-C41	144,5(3)
Li2-S2'	248,1(4)	N2-P2	160,3(2)	P1-C13	181,9(2)	O2-C43	143,6(3)
Li1-N1	199,5(4)	N1-C1	140,0(3)	P2-C29	182,5(2)		
Li2-N2	200,1(4)	N2-C23	140,0(3)	P2-C35	182,2(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $7 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Grad:

N1-Li1-S1	76,0(1)	S2-Li2-O2	118,2(2)	N2-P2-C29	113,2(1)
N1-Li1-S1'	114,5(2)	S2'-Li2-O2	122,5(2)	N2-P2-C35	111,2(1)
N2-Li2-S2	76,4(1)	P1-N1-C1	126,4(1)	S1-P1-C7	110,9(1)
N2-Li2-S2'	117,4(2)	P2-N2-C23	125,8(2)	S1-P1-C13	106,7(1)
S1-Li1-S1'	100,3(1)	Li1-N1-P1	102,9(1)	S2-P2-C29	106,4(1)
S2-Li2-S2'	98,9(1)	Li2-N2-P2	102,3(1)	S2-P2-C35	111,0(1)
N1-Li1-O1	115,4(2)	N1-P1-S1	108,2(1)	C7-P1-C13	106,7(1)
N2-Li2-O2	113,2(2)	N2-P2-S2	108,5(1)	C29-P2-C35	106,6(1)
S1-Li1-O1	117,8(2)	N1-P1-C7	111,5(1)	C19-O1-C21	113,6(2)
S1'-Li1-O1	122,4(2)	N1-P1-C13	112,8(1)	C41-O2-C43	113,7(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_4(\text{NH-phn-OMe})_4(\text{dme})_4] (8 \cdot \text{dme})$

Identifikationscode:	ipds4367		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}$, $M = 941,02 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-18 \leq k \leq 19$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,856(1) Å		$-13 \leq l \leq 17$
	<i>b</i> 16,653(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12027
	<i>c</i> 14,652(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	4468
	β 104,131(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2052
		Vollständigkeit des Datensatzes	98,6 %
Zellvolumen V_c	2568,7(3) Å ³	R_{int}	0,0902
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Parameter	289
Elektronen pro Zelle F_{000}	1008	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,217 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	7,1
Absorptionskoeffizient μ	0,115 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,1452
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0579
Kristallabmessungen	0,38×0,14×0,12 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1605
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1246
Ausgewertetes θ -Intervall	1,88 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,900
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,27; -0,28

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $\delta \cdot \text{dme}$:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Na1	0,4612(1)	-0,0010(1)	0,1187(1)	0,044(1)	C7	0,1860(4)	-0,0520(3)	0,1849(4)	0,067(1)
Na2	0,4865(1)	0,0705(1)	0,3101(1)	0,052(1)	C8	0,6833(3)	-0,0728(2)	0,3019(3)	0,038(1)
N1	0,4146(3)	0,1351(2)	0,1597(2)	0,045(1)	C9	0,7727(3)	-0,0090(3)	0,3264(3)	0,046(1)
N2	0,5575(3)	-0,0561(2)	0,2747(2)	0,046(1)	C10	0,9007(4)	-0,0228(3)	0,3544(4)	0,064(1)
O1	0,2631(2)	0,0143(2)	0,1733(2)	0,049(1)	C11	0,9498(4)	-0,1007(3)	0,3597(4)	0,076(2)
O2	0,7180(2)	0,0670(2)	0,3185(2)	0,057(1)	C12	0,8671(4)	-0,1633(3)	0,3380(4)	0,060(1)
O3	0,3922(3)	-0,1374(2)	0,0549(2)	0,064(1)	C13	0,7378(4)	-0,1505(3)	0,3104(3)	0,050(1)
O4	0,3388(2)	0,0052(2)	-0,0495(2)	0,050(1)	C14	0,8011(5)	0,1330(3)	0,3425(5)	0,080(2)
O5	0,3418(3)	0,0471(2)	0,4056(2)	0,062(1)	C15	0,4588(5)	-0,2099(3)	0,0839(5)	0,086(2)
O6	0,4791(3)	0,1868(2)	0,4103(2)	0,067(1)	C16	0,3371(4)	-0,1371(3)	-0,0430(3)	0,059(1)
C1	0,2916(3)	0,1534(2)	0,1576(3)	0,039(1)	C17	0,2598(4)	-0,0636(3)	-0,0687(3)	0,058(1)
C2	0,2071(3)	0,0898(2)	0,1667(3)	0,039(1)	C18	0,2653(4)	0,0771(3)	-0,0694(3)	0,063(1)
C3	0,0838(3)	0,1037(3)	0,1685(3)	0,052(1)	C19	0,3203(5)	-0,0285(3)	0,4425(4)	0,078(2)
C4	0,0348(4)	0,1809(3)	0,1603(4)	0,062(1)	C20	0,3282(5)	0,1114(3)	0,4649(4)	0,071(1)
C5	0,1115(4)	0,2433(3)	0,1492(4)	0,062(1)	C21	0,3548(5)	0,1885(4)	0,4232(4)	0,079(2)
C6	0,2376(4)	0,2303(3)	0,1478(3)	0,051(1)	C22	0,5162(6)	0,2638(3)	0,3859(5)	0,094(2)

Ausgewählte Atomabstände zu $\delta \cdot \text{dme}$ in pm:

Na1-N1	243,0(4)	Na1-O4'	261,1(3)	O1-C2	138,9(5)	O4-C18	142,9(5)
Na1-N2	244,7(4)	Na2-O1	289,9(3)	O1-C7	142,1(5)	O5-C19	141,2(6)
Na2-N1	240,5(4)	Na2-O2	248,7(3)	O2-C9	139,1(5)	O5-C20	141,0(6)
Na2-N2	234,6(4)	Na2-O5	237,7(3)	O2-C14	141,2(5)	O6-C21	140,8(6)
Na1-O1	248,4(3)	Na2-O6	244,3(4)	O3-C15	141,8(6)	O6-C22	141,5(6)
Na1-O3	250,1(3)	N1-C1	136,2(4)	O3-C16	141,3(6)		
Na1-O4	250,1(3)	N2-C8	135,5(4)	O4-C17	141,7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $\delta \cdot \text{dme}$ in Grad:

N1-Na1-N2	100,7(1)	N2-Na2-O2	66,9(1)	O2-Na2-O6	99,8(1)
N1-Na2-N2	104,5(1)	N2-Na2-O5	106,4(1)	O5-Na2-O6	69,7(1)
N1-Na1-O1	64,9(1)	N2-Na2-O6	155,0(1)	Na1-N1-Na2	76,6(1)
N1-Na1-O3	151,4(1)	N1-Na2-O5	120,0(1)	Na1-N2-Na2	77,4(1)
N1-Na1-O4	96,5(1)	O1-Na1-O3	90,5(1)	Na1-O1-Na2	67,7(1)
N1-Na1-O4'	111,3(1)	O1-Na1-O4	91,1(1)	Na1-O4-Na1'	95,1(1)
N2-Na1-O1	86,8(1)	O1-Na1-O4'	174,2(1)	C2-O1-C7	116,8(3)
N2-Na1-O3	91,7(1)	O3-Na1-O4	68,3(1)	C9-O2-C17	117,1(3)
N2-Na1-O4	159,9(1)	O3-Na1-O4'	91,8(1)	C16-O3-C15	111,4(4)
N2-Na1-O4'	98,4(1)	O4-Na1-O4'	84,9(1)	C17-O4-C18	110,9(3)
N1-Na2-O1	58,8(1)	O1-Na2-O2	133,7(1)	C20-O5-C19	112,9(4)
N1-Na2-O2	98,8(1)	O1-Na2-O5	78,0(1)	C21-O6-C22	110,9(4)
N1-Na2-O6	98,3(1)	O1-Na2-O6	121,8(1)		
N2-Na2-O1	79,7(1)	O2-Na2-O5	140,6(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{dme})_2] (\vartheta \cdot \text{dme})$

Identifikationscode: ipds4510
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$, $M = 594,65 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-10 \leq h \leq 11$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-11 \leq k \leq 11$
Zellmetrik	<i>a</i> 9,6482(7) \AA		$-11 \leq l \leq 12$
	<i>b</i> 9,8084(7) \AA	Gemessene Reflexe gesamt	7042
	<i>c</i> 10,5938(8) \AA	Symmetrieunabhängige Reflexe	2844
	α 62,831(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1818
	β 84,203(6)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
	γ 65,266(6)	R_{int}	0,0492
Zellvolumen V_c	805,0(1) \AA^3		
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	1	Parameter	190
Elektronen pro Zelle F_{000}	316	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,227 g cm^{-3}	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	9,6
Absorptionskoeffizient μ	0,107 mm^{-1}	R_1 (alle Daten)	0,0909
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0528

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallabmessungen	0,31×0,27×0,22 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1464
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1251
Ausgewertetes θ -Intervall	2,17 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,020
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,32; -0,24

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $\vartheta \cdot$ dme:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Na	0,5396(1)	0,0545(2)	0,6035(1)	0,055(1)	C7	0,1692(3)	0,2130(3)	0,5032(3)	0,041(1)
N	0,4777(3)	-0,1749(3)	0,6532(2)	0,050(1)	C8	0,1146(3)	0,1348(3)	0,4536(3)	0,046(1)
O1	0,2576(2)	0,1297(2)	0,6327(2)	0,051(1)	C9	0,0284(4)	0,2269(4)	0,3211(3)	0,058(1)
O2	0,6025(3)	-0,0092(3)	0,8439(2)	0,074(1)	C10	-0,0023(4)	0,3940(4)	0,2396(3)	0,069(1)
O3	0,5948(4)	0,2718(4)	0,5998(3)	0,093(1)	C11	0,0537(5)	0,4699(4)	0,2895(4)	0,074(1)
C1	0,3699(3)	-0,1772(3)	0,7458(3)	0,041(1)	C12	0,1386(4)	0,3808(4)	0,4216(3)	0,059(1)
C2	0,2521(3)	-0,0239(3)	0,7356(3)	0,041(1)	C13	0,6795(6)	-0,1764(7)	0,9473(4)	0,120(2)
C3	0,1388(3)	-0,0160(4)	0,8245(3)	0,048(1)	C14	0,6582(7)	0,0996(8)	0,8498(5)	0,120(2)
C4	0,1341(4)	-0,1623(4)	0,9328(3)	0,053(1)	C15	0,5924(9)	0,2609(8)	0,7389(5)	0,149(3)
C5	0,2469(4)	-0,3152(4)	0,9483(3)	0,052(1)	C16	0,7050(5)	0,3155(6)	0,5191(5)	0,090(1)
C6	0,3602(3)	-0,3229(4)	0,8582(3)	0,048(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu $\vartheta \cdot$ dme in pm:

Na-N	238,2(2)	Na-O3	238,7(3)	O1-C2	142,1(3)	O3-C15	142,6(5)
Na-N'	241,2(2)	Na-C7	345,8(4)	O1-C7	138,1(3)	O3-C16	138,1(5)
Na-O1	252,9(2)	Na-C8	322,2(4)	O2-C13	139,5(5)		
Na-O2	240,5(2)	N-C1	135,5(3)	O2-C14	140,7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $\vartheta \cdot$ dme in Grad:

N-Na-N'	98,9(1)	N-Na-O3	169,2(1)	Na-N-Na'	81,1(1)
N-Na-O1	68,6(1)	N'-Na-O3	91,67(1)	C7-O1-C2	117,2(2)
N'-Na-O1	98,7(1)	O1-Na-O2	93,2(1)	C13-O2-C14	113,1(4)
N-Na-O2	99,2(1)	O1-Na-O3	107,7(1)	C16-O3-C15	116,9(4)
N'-Na-O2	161,0(1)	O2-Na-O3	70,5(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-OPh})_2(\text{thf})_4] (\vartheta \cdot 2 \text{ thf})$

Identifikationscode:	i2t1103		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6$, $M = 702,83$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 16$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-11 \leq k \leq 11$
Zellmetrik	a 14,271(2) Å		$-17 \leq l \leq 17$
	b 9,797(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	8150
	c 14,646(2) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3164
	β 109,207(9)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1604
		Vollständigkeit des Datensatzes	98,3 %
		R_{int}	0,0800
Zellvolumen V_c	1933,7(3) Å ³	Parameter	226
Moleküle pro Zelle z	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	752	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	7,1
Kristallografische Dichte ρ	1,207 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0971
Absorptionskoeffizient μ	0,099 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0469
		wR_2 (alle Daten)	0,1218
Kristallabmessungen	0,45×0,33×0,30 mm ³	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1106
Messtemperatur T	200(2) K	Goof (F^2)	0,791
Ausgewertetes θ -Intervall	4,04 ... 24,50°	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,21; -0,22
Absorptionskorrektur	keine		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $\mathbf{9} \cdot 2$ thf:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Na	0,1082(1)	0,0508(1)	1,0520(1)	0,054(1)	C9	0,1518(3)	0,5641(3)	0,8139(2)	0,065(1)
N	-0,0021(2)	0,0950(2)	0,8939(1)	0,055(1)	C10	0,2427(3)	0,5015(3)	0,8377(2)	0,068(1)
O1	-0,0193(1)	0,2806(2)	0,7392(1)	0,046(1)	C11	0,2474(2)	0,3617(3)	0,8286(2)	0,062(1)
O2	0,1581(2)	0,2716(2)	1,1094(1)	0,062(1)	C12	0,1611(2)	0,2849(3)	0,7959(2)	0,049(1)
O3	0,2598(2)	-0,0300(2)	1,0510(2)	0,077(1)	C13	0,1301(5)	0,3845(4)	1,0489(3)	0,135(2)
C1	-0,0067(2)	0,0510(3)	0,8045(2)	0,042(1)	C14	0,1704(4)	0,5044(4)	1,0966(3)	0,109(2)
C2	-0,0161(2)	0,1387(3)	0,7247(2)	0,041(1)	C15	0,2195(3)	0,4711(3)	1,1987(2)	0,070(1)
C3	-0,0270(2)	0,0919(3)	0,6336(2)	0,047(1)	C16	0,2167(3)	0,3181(3)	1,2030(2)	0,063(1)
C4	-0,0269(2)	-0,0462(3)	0,6154(2)	0,053(1)	C17	0,2678(4)	-0,1539(4)	1,0055(3)	0,108(1)
C5	-0,0134(2)	-0,1356(3)	0,6913(2)	0,049(1)	C18	0,3381(7)	-0,1289(6)	0,9545(5)	0,180(3)
C6	-0,0034(2)	-0,0883(3)	0,7827(2)	0,046(1)	C19	0,3517(5)	0,0087(6)	0,9521(5)	0,152(2)
C7	0,0705(2)	0,3483(3)	0,7726(2)	0,041(1)	C20	0,3200(4)	0,0691(4)	1,0263(3)	0,101(1)
C8	0,0654(2)	0,4887(3)	0,7814(2)	0,053(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu $\mathbf{9} \cdot 2$ thf in pm:

Na-N	237,3(2)	Na-O3	230,8(3)	O1-C7	138,2(3)	O3-C17	140,7(4)
Na-N'	239,8(2)	N-C1	135,9(3)	O2-C13	139,1(4)	O3-C20	142,1(4)
Na-O2	234,5(2)	O1-C2	141,0(3)	O2-C16	142,6(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $\mathbf{9} \cdot 2$ thf in Grad:

N-Na-N'	98,2(1)	N'-Na-O3	119,5(1)	C13-O2-C16	108,3(2)
N-Na-O2	102,0(1)	O2-Na-O3	98,3(1)	C17-O3-C20	108,6(3)
N'-Na-O2	125,6(1)	Na-N-Na'	81,8(1)		
N-Na-O3	112,2(1)	C2-O1-C7	117,0(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{\text{Na}_2(\text{NH-phn-SMe})_2(\text{dme})_2\}_\infty] (10 \cdot \text{dme})$

Identifikationscode: ipds4411
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$, $M = 502,63$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-8 \leq h \leq 8$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-19 \leq k \leq 17$
Zellmetrik	<i>a</i> 7,366(1) \AA		$-10 \leq l \leq 13$
	<i>b</i> 16,412(1) \AA	Gemessene Reflexe gesamt	6222
	<i>c</i> 11,436(1) \AA	Symmetrieunabhängige Reflexe	2321
	β 107,376(6)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1665
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
Zellvolumen V_c	1319,4(2) \AA ³	R_{int}	0,0569
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Parameter	145
Elektronen pro Zelle F_{000}	536	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,265 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,5
Absorptionskoeffizient μ	0,264 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0781
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0523
Kristallabmessungen	0,58×0,21×0,19 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1408
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1226
Ausgewertetes θ -Intervall	2,24 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,981
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,67; -0,26

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $10 \cdot \text{dme}$:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Na	0,2305(2)	0,0209(1)	0,5129(1)	0,040(3)	C4	0,1505(6)	-0,1559(4)	0,9530(5)	0,086(2)
N	0,0753(3)	-0,0874(2)	0,5882(2)	0,041(1)	C5	0,1067(6)	-0,2136(3)	0,8629(5)	0,077(1)
S	0,1491(1)	0,04822(6)	0,7496(1)	0,048(1)	C6	0,0823(5)	-0,1938(2)	0,7422(4)	0,056(1)
O1	0,3671(4)	0,1576(2)	0,5223(3)	0,068(1)	C7	0,2400(6)	0,1052(3)	0,8888(4)	0,076(1)
O2	0,4167(3)	0,0320(1)	0,3622(2)	0,046(1)	C8	0,3951(6)	0,2160(3)	0,6141(5)	0,072(1)
C1	0,0994(4)	-0,1125(2)	0,7042(3)	0,041(1)	C9	0,4980(5)	0,1642(2)	0,4529(4)	0,064(1)
C2	0,1420(4)	-0,0532(2)	0,8006(3)	0,043(1)	C10	0,4257(5)	0,1167(2)	0,3344(4)	0,059(1)
C3	0,1675(5)	-0,0750(3)	0,9218(3)	0,067(1)	C11	0,3525(5)	-0,0154(3)	0,2543(3)	0,068(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $10 \cdot d$ me in pm:

Na-N	240,7(3)	Na-O2	250,9(2)	S-C7	179,4(4)	O2-C11	141,6(4)
Na-N'	245,9(3)	Na-O2'	270,7(2)	O1-C8	139,2(5)		
Na-S	297,6(1)	N-C1	134,9(4)	O1-C9	142,4(4)		
Na-O1	244,8(3)	S-C2	177,0(4)	O2-C10	143,1(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $10 \cdot d$ me in Grad:

N-Na-N'	91,7(1)	N-Na-S	62,6(1)	O2-Na-O2'	75,5(1)
N-Na-O1	153,4(1)	N'-Na-S	87,5(1)	Na-N-Na	88,3(1)
N'-Na-O1	85,4(1)	S-Na-O1	90,8(1)	C2-S-C7	103,8(2)
N-Na-O2	135,6(1)	S-Na-O2	156,0(1)	Na-O2-Na'	104,5(1)
N'-Na-O2	104,9(1)	S-Na-O2'	89,5(1)	C8-O1-C9	113,3(3)
N-Na-O2'	93,3(1)	O1-Na-O2	70,2(1)	C11-O2-C10	111,4(3)
N'-Na-O2'	172,1(1)	O1-Na-O2'	87,4(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{dme})_2] (\text{II} \cdot \text{dme})$

Identifikationscode:	i2t1192		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2$, $M = 626,77$ g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-10 \leq h \leq 11$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-12 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	a 9,672(1) Å		$-19 \leq l \leq 19$
	b 10,685(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	13470
	c 16,702(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5858
	α 83,173(6)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3350
	β 78,812(6)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 82,975(6)	R_{int}	0,0377
Zellvolumen V_c	1672,6(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	2	Parameter	379
Elektronen pro Zelle F_{000}	664	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,244 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	8,8
Absorptionskoeffizient μ	0,222 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0833
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0478
Kristallabmessungen	0,40×0,39×0,39 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1279
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1199
Ausgewertetes θ -Intervall	3,94 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,928
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,39; -0,38

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $\text{II} \cdot \text{dme}$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Na1	-0,4193(1)	0,6051(1)	0,5264(1)	0,065(1)	C12	-0,2340(4)	0,4819(3)	0,3046(2)	0,068(1)
Na2	-0,4172(1)	1,1160(1)	0,0064(1)	0,066(1)	C13	-0,2362(5)	0,5612(5)	0,6794(3)	0,116(2)
N1	-0,4387(3)	0,3820(2)	0,5753(2)	0,060(1)	C14	-0,2867(8)	0,7716(5)	0,6330(3)	0,146(2)
N2	-0,3597(2)	0,9454(2)	-0,0810(2)	0,054(1)	C15	-0,2999(5)	0,8544(4)	0,5658(3)	0,109(2)
S1	-0,2766(1)	0,2791(1)	0,4164(1)	0,070(1)	C16	-0,3676(5)	0,8938(4)	0,4368(2)	0,091(1)
S2	-0,3333(1)	0,7602(1)	0,0701(1)	0,057(1)	C17	-0,2546(3)	0,8508(2)	-0,0929(2)	0,043(1)
O1	-0,3011(4)	0,6466(3)	0,6326(2)	0,136(1)	C18	-0,2238(3)	0,7603(2)	-0,0274(2)	0,044(1)
O2	-0,3652(3)	0,8185(2)	0,5095(2)	0,100(1)	C19	-0,1154(3)	0,6620(3)	-0,0398(2)	0,055(1)
O3	-0,4333(3)	1,3201(2)	0,0596(2)	0,101(1)	C20	-0,0348(3)	0,6463(3)	-0,1162(2)	0,061(1)
O4	-0,2454(3)	1,2429(3)	-0,0726(3)	0,160(2)	C21	-0,0624(3)	0,7316(3)	-0,1814(2)	0,060(1)
C1	-0,3330(3)	0,2915(3)	0,5842(2)	0,055(1)	C22	-0,1661(3)	0,8307(3)	-0,1702(2)	0,053(1)
C2	-0,2399(3)	0,2413(3)	0,5162(2)	0,060(1)	C23	-0,2877(3)	0,8878(2)	0,1154(2)	0,047(1)
C3	-0,1242(4)	0,1524(3)	0,5269(3)	0,081(1)	C24	-0,3662(3)	0,9140(3)	0,1913(2)	0,064(1)
C4	-0,0973(5)	0,1073(4)	0,6026(4)	0,105(2)	C25	-0,3334(4)	1,0101(3)	0,2308(2)	0,076(1)
C5	-0,1883(6)	0,1497(4)	0,6697(3)	0,095(1)	C26	-0,2250(4)	1,0806(3)	0,1955(2)	0,078(1)
C6	-0,3017(4)	0,2375(3)	0,6618(2)	0,073(1)	C27	-0,1495(4)	1,0575(3)	0,1201(2)	0,072(1)
C7	-0,2150(3)	0,4292(3)	0,3820(2)	0,054(1)	C28	-0,1813(3)	0,9620(3)	0,0792(2)	0,058(1)
C8	-0,1476(3)	0,4950(3)	0,4275(2)	0,057(1)	C29	-0,4932(6)	1,3370(5)	0,1426(4)	0,125(2)
C9	-0,1028(3)	0,6118(3)	0,3955(2)	0,065(1)	C30	-0,3224(6)	1,3890(5)	0,0262(6)	0,190(4)
C10	-0,1225(4)	0,6634(3)	0,3191(2)	0,072(1)	C31	-0,2748(7)	1,3714(5)	-0,0570(6)	0,202(4)
C11	-0,1877(4)	0,5992(3)	0,2738(2)	0,074(1)	C32	-0,1397(7)	1,2146(5)	-0,1231(3)	0,143(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu *II* · dme in pm:

Na1-N1	244,4(3)	Na1-O2	237,4(3)	S1-C7	177,2(3)	O3-C29	141,8(6)
Na1-N1'	236,5(3)	Na2-O3	242,7(3)	S2-C18	176,1(3)	O3-C30	136,6(6)
Na2-N2	241,5(3)	Na2-O4	237,0(3)	S2-C23	177,5(3)	O4-C31	141,3(6)
Na2-N2'	239,7(3)	Na1-C8	300,7(3)	O1-C13	131,2(5)	O4-C32	122,4(5)
Na1-S1'	306,5(2)	Na2-C23	314,9(3)	O1-C14	136,1(5)		
Na2-S2'	303,5(1)	Na2-C28	301,3(3)	O2-C15	134,2(4)		
Na1-O1	239,7(3)	S1-C2	176,2(3)	O2-C16	137,7(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu *II* · dme in Grad:

N1-Na1-N1'	97,2(1)	N2-Na2-O3	163,0(1)	Na1-N1-Na1'	82,8(1)
N2-Na2-N2'	97,9(1)	N2'-Na2-O3	97,0(1)	Na2-N2-Na2'	82,1(1)
N1-Na1-S1'	101,1(1)	N2-Na2-O4	94,6(1)	C2-S1-C7	105,9(1)
N1'-Na1-S1'	67,2(1)	N2'-Na2-O4	160,4(1)	C18-S2-C23	105,5(1)
N2-Na2-S2'	95,2(1)	S1'-Na1-O1	102,5(1)	C13-O1-C14	120,0(3)
N2'-Na2-S2'	67,0(1)	S1'-Na1-O2	84,1(1)	C15-O2-C16	119,3(3)
N1-Na1-O1	95,0(1)	S2'-Na2-O3	83,1(1)	C29-O3-C30	115,4(5)
N1'-Na1-O1	165,4(1)	S2'-Na2-O4	97,0(1)	C31-O4-C32	117,3(4)
N1-Na1-O2	163,9(1)	O1-Na1-O2	69,0(1)		
N1'-Na1-O2	98,8(1)	O3-Na2-O4	68,9(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-PPh}_2)_2(\text{dme})_2] (\text{I2} \cdot \text{dme})$

Identifikationscode:	ipds4502		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}_2$, $M = 778,79$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-16 \leq k \leq 14$
Zellmetrik	a 10,7007(6) Å		$-17 \leq l \leq 18$
	b 13,7049(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	9831
	c 15,5362(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3770
	β 110,135(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2698
Zellvolumen V_c	2139,2(2) Å ³	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
Moleküle pro Zelle z	2	R_{int}	0,0490
Elektronen pro Zelle F_{000}	824	Parameter	244
Kristallografische Dichte ρ	1,209 g cm ⁻³	Restraints	0
Absorptionskoeffizient μ	0,164 mm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,1
Kristallabmessungen	0,37×0,25×0,22 mm ³	R_1 (alle Daten)	0,0745
Messtemperatur T	213(2) K	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0487
Ausgewertetes θ -Intervall	2,03 ... 25,00°	wR_2 (alle Daten)	0,1418
Absorptionskorrektur	keine	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1275
		Goof (F^2)	1,041
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,36; -0,23

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu *I2* · dme:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Na	0,8818(1)	0,4285(1)	-0,0664(1)	0,051(1)	C10	0,5255(3)	0,5349(2)	-0,2312(2)	0,061(1)
N	0,9329(2)	0,4796(2)	0,0895(2)	0,048(1)	C11	0,6351(3)	0,5792(2)	-0,2416(2)	0,060(1)
P	0,8518(1)	0,6731(1)	0,0167(1)	0,041(1)	C12	0,7325(3)	0,6188(2)	-0,1665(2)	0,050(1)
O1	0,7119(2)	0,3146(2)	-0,0665(2)	0,087(1)	C13	0,7882(3)	0,7984(2)	0,0102(2)	0,042(1)
O2	0,8003(4)	0,3277(3)	-0,2059(2)	0,130(2)	C14	0,6557(3)	0,8244(2)	-0,0324(2)	0,049(1)
C1	0,8769(2)	0,5276(2)	0,1430(2)	0,043(1)	C15	0,6166(3)	0,9207(2)	-0,0349(2)	0,056(1)
C2	0,8240(2)	0,6237(2)	0,1170(2)	0,042(1)	C16	0,7085(4)	0,9923(2)	0,0042(2)	0,064(1)
C3	0,7669(3)	0,6748(2)	0,1715(2)	0,053(1)	C17	0,8396(4)	0,9689(2)	0,0460(3)	0,069(1)
C4	0,7622(3)	0,6364(2)	0,2529(2)	0,061(1)	C18	0,8794(3)	0,8721(2)	0,0489(2)	0,058(1)
C5	0,8139(3)	0,5446(3)	0,2791(2)	0,050(1)	C19	0,6535(5)	0,3148(3)	0,0009(3)	0,094(1)
C6	0,8686(3)	0,4905(2)	0,2266(2)	0,053(1)	C20	0,6549(5)	0,2564(3)	-0,1413(3)	0,104(2)
C7	0,7223(3)	0,6159(2)	-0,0797(2)	0,042(1)	C21	0,7078(4)	0,2640(3)	-0,2126(4)	0,098(1)
C8	0,6111(3)	0,5693(2)	-0,0713(2)	0,051(1)	C22	0,8469(6)	0,3362(4)	-0,2789(3)	0,126(2)
C9	0,5129(3)	0,5297(2)	-0,1468(2)	0,059(1)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **I2** · dme in pm:

Na-N	239,7(3)	Na-O2	246,2(3)	P-C2	181,5(3)	O1-C20	136,8(5)
Na-N'	247,6(3)	Na-C7	305,1(3)	P-C7	183,1(3)	O2-C21	129,7(4)
Na-P'	302,4(1)	Na-C12	317,2(3)	P-C13	183,6(3)	O2-C22	139,2(5)
Na-O1	239,6(3)	N-C1	135,1(3)	O1-C19	139,3(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **I2** · dme in Grad:

N-Na-N'	94,7(1)	N'-Na-O2	102,5(1)	C2-P-C13	103,3(1)
N-Na-P'	90,5(1)	P'-Na-O1	110,4(1)	C7-P-C13	101,1(1)
N'-Na-P'	62,6(1)	P'-Na-O2	89,0(1)	C19-O1-C20	117,1(3)
N-Na-O1	95,7(1)	O1-Na-O2	66,1(1)	C21-O2-C22	117,9(4)
N'-Na-O1	167,5(1)	Na-N-Na'	85,3(1)		
N-Na-O2	160,3(1)	C2-P-C7	103,9(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_2(\text{NH-phn-POPh}_2)_2(\text{dme})_2]$ (**I3** · dme)

Identifikationscode:	i2t1214		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}_2$, $M = 810,78$ g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-12 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	a 10,574(1) Å		$-14 \leq l \leq 14$
	b 10,662(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	8347
	c 11,962(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3748
	α 72,759(7)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2572
	β 67,097(7)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,3 %
	γ 60,359(6)	R_{int}	0,0591
Zellvolumen V_c	1070,6(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	1	Parameter	257
Elektronen pro Zelle F_{000}	428	Restraints	1
Kristallografische Dichte ρ	1,258 g cm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,0
Absorptionskoeffizient μ	0,170 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0589
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0386
Kristallabmessungen	0,26×0,23×0,10 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0999
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0951
Ausgewertetes θ -Intervall	3,86 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,857
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,26; -0,24

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **I3** · dme:

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
Na	0,4008(1)	0,1224(1)	0,4118(1)	0,040(1)	C9	1,1381(3)	-0,1513(3)	0,3991(2)	0,050(1)
N	0,5067(2)	0,0406(2)	0,2203(2)	0,040(1)	C10	1,2441(3)	-0,1237(3)	0,2975(2)	0,048(1)
P	0,7619(1)	0,0199(1)	0,2859(1)	0,030(1)	C11	1,2060(3)	-0,0512(3)	0,1906(2)	0,048(1)
O1	0,6572(2)	0,0217(2)	0,4138(1)	0,037(1)	C12	1,0609(3)	-0,0060(3)	0,1864(2)	0,041(1)
O2	0,3385(2)	0,3387(2)	0,4724(2)	0,063(1)	C13	0,7095(2)	0,2020(2)	0,2038 (2)	0,033(1)
O3	0,1596(2)	0,3250(2)	0,3647(2)	0,062(1)	C14	0,7136(2)	0,2301(2)	0,0818(2)	0,038(1)
C1	0,6391(2)	-0,0666(2)	0,1730(2)	0,033(1)	C15	0,6761(3)	0,3700(3)	0,0208(2)	0,049(1)
C2	0,7760(2)	-0,0958(2)	0,1968(2)	0,030(1)	C16	0,6345(3)	0,4825(3)	0,0809(3)	0,056(1)
C3	0,9135(3)	-0,2116(2)	0,1523(2)	0,037(1)	C17	0,6319(4)	0,4550(3)	0,2005(3)	0,063(1)
C4	0,9267(3)	-0,3024(3)	0,0829(2)	0,042(1)	C18	0,6683(3)	0,3156(3)	0,2629(3)	0,052(1)
C5	0,7967(3)	-0,2740(3)	0,0567(2)	0,042(1)	C19	0,3694(5)	0,3500(4)	0,5730(3)	0,088(1)
C6	0,6614(3)	-0,1623(3)	0,0976(2)	0,039(1)	C20	0,2242(6)	0,4633(4)	0,4336(6)	0,124(2)
C7	0,9524(2)	-0,0351(2)	0,2885(2)	0,031(1)	C21	0,2034(5)	0,4374(4)	0,3283(5)	0,119(2)
C8	0,9931(3)	-0,1084(3)	0,3952(2)	0,042(1)	C22	0,1202(5)	0,3054(4)	0,2719(3)	0,102(1)

Ausgewählte Atomabstände zu **I3** · dme in pm:

Na-N	234,2(2)	Na-O3	253,7(2)	P-C7	181,0(2)	O3-C21	138,7(4)
Na-O1	237,8(2)	N-C1	133,1(3)	P-C13	180,8(2)	O3-C22	142,5(4)
Na-O1'	226,4(2)	P-O1	149,9(2)	O2-C19	141,4(4)		
Na-O2	232,3(2)	P-C2	177,5(2)	O2-C20	138,8(4)		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu **I3** · dme in Grad:

N-Na-O1	85,2(1)	O1-Na-O3	153,9(1)	C2-P-C13	108,8(1)
N-Na-O1'	121,2(1)	O1'-Na-O3	110,3(1)	C7-P-C13	103,7(1)
N-Na-O2	132,9(1)	O2-Na-O3	68,7(1)	Na-O1-Na'	88,1(1)
N-Na-O3	94,3(1)	O1-P-C2	115,9(1)	Na-O1-P	110,6(1)
O1-Na-O1'	91,9(1)	O1-P-C7	110,1(1)	Na'-O1-P	143,5(1)
O1-Na-O2	92,7(1)	O1-P-C13	110,5(1)	C19-O2-C20	114,7(3)
O1'-Na-O2	105,9(1)	C2-P-C7	107,0(1)	C21-O3-C22	112,4(3)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{K_4(NH\text{-}phn\text{-}SMe)_4\}_n]$ (**I6**)

Identifikationscode:	i2t1198		
Summenformel, Molmasse:	C ₂₈ H ₃₂ K ₄ N ₄ S ₄ , <i>M</i> = 709,22 g/mol		
Kristallsystem	tetragonal	Limitierung der Indices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 25
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ / <i>a</i>		-23 ≤ <i>k</i> ≤ 25
Zellmetrik	<i>a</i> = <i>b</i> 21,314(1) Å		-15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
	<i>c</i> 14,258(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	8542
		Symmetrieunabhängige Reflexe	2838
		Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ	1919
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
		<i>R</i> _{int}	0,0377
Zellvolumen <i>V</i> _c	6477,7(7) Å ³	Parameter	189
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	8	Restraints	0
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	2944	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2σ)	10,1
Kristallografische Dichte ρ	1,454 g cm ⁻³	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0449
Absorptionskoeffizient μ	0,833 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0264
Kristallabmessungen	0,38×0,26×0,20 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0614
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0589
Ausgewertetes θ-Intervall	3,93 ... 25,00°	Goof (<i>F</i> ²)	0,765
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,39; -0,27

Anmerkung: Die N-gebundenen H-Atome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und die N-H-Abstände auf 189(3) pm festgelegt.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **I6**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
K1	0,0166(1)	0,4179(1)	0,0138(1)	0,0313(1)	C6	0,1647(1)	0,5240(1)	0,1174(2)	0,0294(5)
K2	0,0920(1)	0,4197(1)	0,2572(1)	0,0317(1)	C7	0,0338(2)	0,6124(2)	0,3603(2)	0,0625(9)
N1	0,0532(1)	0,5157(1)	0,1329(2)	0,0318(5)	C8	0,1203(1)	0,3130(1)	0,0451(2)	0,0292(5)
N2	0,0951(1)	0,3229(1)	0,1306(1)	0,0297(4)	C9	0,1846(1)	0,3282(1)	0,0302(2)	0,0303(5)
S1	0,0426(1)	0,6430(1)	0,2439(1)	0,0421(2)	C10	0,2144(1)	0,3181(1)	-0,0546(2)	0,0337(6)
S2	0,2216(1)	0,3608(1)	0,1307(1)	0,0348(2)	C11	0,1815(1)	0,2928(1)	-0,1300(2)	0,0421(6)
C1	0,1065(1)	0,5472(1)	0,1515(2)	0,0260(5)	C12	0,1186(1)	0,2798(1)	-0,1193(2)	0,0425(6)
C2	0,1117(1)	0,6038(1)	0,2054(2)	0,0285(5)	C13	0,0896(1)	0,2889(1)	-0,0378(2)	0,0306(5)
C3	0,1697(1)	0,6298(1)	0,2264(2)	0,0321(6)	C14	0,2970(1)	0,3829(2)	0,0878(2)	0,0573(8)
C4	0,2251(1)	0,6040(1)	0,1948(2)	0,0353(6)	H1	0,024(1)	0,535(1)	0,165(2)	0,051(9)
C5	0,2216(1)	0,5507(1)	0,1385(2)	0,0335(6)	H2	0,056(1)	0,311(1)	0,131(2)	0,027(6)

Ausgewählte Atomabstände zu **I6** in pm:

K1-N1	279,9(2)	K2-S2	353,0(1)	K2-C3"	318,3(2)	N1-C1	134,7(3)
K1-N1'	293,1(2)	K1-C8	317,5(2)	K2-C4"	314,2(2)	N2-C8	134,9(3)
K1-N2	311,0(2)	K1-C13	324,4(2)	K2-C5"	315,6(2)	S1-C2	177,9(2)
K1-N2"	288,4(2)	K2-C1	312,3(2)	K2-C6"	326,2(2)	S1-C7	179,3(3)
K2-N1	283,0(2)	K2-C6	336,3(2)	K2-C11"	337,6(2)	S2-C9	177,7(2)
K2-N2	274,1(2)	K2-C1"	341,0(2)	K2-C12"	323,7(2)	S2-C14	178,2(3)
K1-S2"	331,0(1)	K2-C2"	329,4(2)	K2-C13"	330,0(2)		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu **16** in Grad:

N1-K1-N1'	102,4(1)	N1-K1-S2'''	72,2(1)	K1-N2-K2	81,4(1)
N1-K1-N2	90,6(1)	N2-K1-S2'''	115,0(1)	K1'''-N2-K2	99,6(1)
N1-K1-N2'''	105,6(1)	N1'-K1-S2'''	75,0(1)	K1-N2-K1'''	179,0(1)
N1'-K1-N2	165,8(1)	N2'''-K1-S2'''	53,6(1)	C2-S1-C7	101,6(1)
N1'-K1-N2'''	107,2(1)	K1-N1-K1'	77,6(1)	C9-S2-C14	103,2(1)
N2-K1-N2'''	74,1(1)	K1-N1-K2	85,6(1)		
N1-K2-N2	98,0(1)	K1'-N1-K2	160,8(1)		

Symmetriecoperatoren: ' (-x; 1-y; -z); '' (0,75-y; 0,25+x; 0,25+z); ''' (0,25-y; 0,25+x; 0,25-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[(\text{K}_2(\text{NH-phn-SPh})_2(\text{dme})_2)]_{\infty}$ (**17** · dme)

Identifikationscode:	i2t0997		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, $M = 658,99$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-18 \leq h \leq 18$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-12 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	a 15,9188(7) Å		$-22 \leq l \leq 25$
	b 10,8151(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	24207
	c 21,1027(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5974
	β 110,238(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4142
Zellvolumen V_c	3408,8(3) Å ³	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
Moleküle pro Zelle z	4	R_{int}	0,0553
Elektronen pro Zelle F_{000}	1392	Parameter	379
Kristallografische Dichte ρ	1,284 g cm ⁻³	Restraints	0
Absorptionskoeffizient μ	0,437 mm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,9
Kristallabmessungen	0,42 × 0,36 × 0,33 mm ³	R_1 (alle Daten)	0,0544
Messtemperatur T	200(2) K	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0343
Ausgewertetes θ -Intervall	2,73 ... 25,00°	wR_2 (alle Daten)	0,0889
Absorptionskorrektur	keine	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0845
		Goof (F^2)	0,891
		Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,30; -0,29

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **17** · dme:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
K1	-0,1354(1)	0,4889(1)	0,0024(1)	0,0454(1)	C12	-0,2305(2)	0,7456(2)	0,2498(1)	0,0480(6)
K2	-0,3753(1)	0,4534(1)	0,0120(1)	0,0482(1)	C13	-0,3361(1)	0,3052(2)	-0,1024(1)	0,0362(5)
N1	-0,2196(1)	0,5562(2)	0,0945(1)	0,0474(4)	C14	-0,3975(1)	0,2685(2)	-0,1673(1)	0,0339(4)
N2	-0,2925(1)	0,4131(2)	-0,0880(1)	0,0456(4)	C15	-0,4410(1)	0,1548(2)	-0,1768(1)	0,0403(5)
S1	-0,0824(1)	0,6301(1)	0,2339(1)	0,0451(2)	C16	-0,4270(2)	0,0717(2)	-0,1248(1)	0,0452(5)
S2	-0,4211(1)	0,3720(1)	-0,2360(1)	0,0394(1)	C17	-0,3673(2)	0,1026(2)	-0,0620(1)	0,0468(6)
O1	-0,0676(1)	0,2573(2)	0,0100(1)	0,0570(4)	C18	-0,3231(1)	0,2145(2)	-0,0508(1)	0,0430(5)
O2	0,0458(1)	0,4476(1)	0,0862(1)	0,0463(4)	C19	-0,3275(1)	0,3572(2)	-0,2628(1)	0,0330(4)
O3	-0,5484(1)	0,3142(2)	0,0003(1)	0,0678(5)	C20	-0,2652(1)	0,2626(2)	-0,2416(1)	0,0416(5)
O4	-0,4409(1)	0,4325(2)	0,1134(1)	0,0771(6)	C21	-0,1972(2)	0,2540(2)	-0,2680(1)	0,0539(6)
C1	-0,1818(1)	0,6678(2)	0,0998(1)	0,0389(5)	C22	-0,1896(2)	0,3383(2)	-0,3144(1)	0,0551(6)
C2	-0,1177(1)	0,7196(2)	0,1594(1)	0,0386(5)	C23	-0,2514(2)	0,4326(2)	-0,3354(1)	0,0479(5)
C3	-0,0801(2)	0,8355(2)	0,1595(1)	0,0532(6)	C24	-0,3201(1)	0,4421(2)	-0,3100(1)	0,0397(5)
C4	-0,1029(2)	0,9077(2)	0,1027(2)	0,0641(8)	C25	-0,0956(2)	0,1704(2)	-0,0430(2)	0,0664(7)
C5	-0,1660(2)	0,8618(2)	0,0440(2)	0,0651(8)	C26	0,0194(2)	0,2377(2)	0,0531(2)	0,0982(9)
C6	-0,2035(2)	0,7464(2)	0,0421(1)	0,0513(6)	C27	0,0438(3)	0,3261(3)	0,1090(2)	0,1082(9)
C7	-0,1692(1)	0,6494(2)	0,2681(1)	0,0401(5)	C28	0,0783(2)	0,5336(3)	0,1410(1)	0,0666(7)
C8	-0,1716(2)	0,5665(2)	0,3179(1)	0,0502(6)	C29	-0,5765(2)	0,2267(3)	-0,0536(2)	0,0851(9)
C9	-0,2346(2)	0,5806(3)	0,3488(1)	0,0619(7)	C30	-0,5252(2)	0,2596(3)	0,0637(2)	0,0761(9)
C10	-0,2951(2)	0,6768(3)	0,3309(2)	0,0678(8)	C31	-0,5067(2)	0,3536(3)	0,1174(2)	0,0768(9)
C11	-0,2930(2)	0,7587(2)	0,2817(2)	0,0625(7)	C32	-0,4062(2)	0,5113(3)	0,1701(2)	0,0853(9)

Ausgewählte Atomabstände zu **17** · dme in pm:

K1-N1	281,3(2)	K2-N1	272,5(2)	K1-O1	271,1(1)	K1-O2	285,0(2)
K1-N2	269,5(2)	K2-N2	288,0(2)	K1-O2'	280,1(2)	K2-O3	307,5(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **17** · dme in pm (ohne C-C-Bindungen, Fortsetzung):

K2-O3'	276,4(2)	K2-C18	314,4(2)	O2-C27	140,3(3)	O4-C32	141,7(4)
K2-O4	269,6(2)	N1-C1	133,7(3)	O2-C28	143,3(3)	S1-C2	176,4(2)
K1-C1	309,4(2)	N2-C13	133,8(3)	O3-C29	142,7(3)	S1-C7	178,0(2)
K1-C6	320,5(2)	O1-C25	140,9(3)	O3-C30	139,1(3)	S2-C14	176,5(2)
K2-C13	313,5(2)	O1-C26	138,5(3)	O4-C31	137,7(3)	S2-C19	177,3(2)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **17** · dme in Grad:

N1-K1-N2	91,1(1)	N1-K2-O4	92,5(1)	K1-N1-K2	89,9(1)
N1-K2-N2	89,1(1)	N2-K2-O3	119,4(1)	K1-N2-K2	89,1(1)
N1-K1-O1	118,3(1)	N2-K2-O3'	111,5(1)	C2-S1-C7	104,2(1)
N1-K1-O2	103,5(1)	N2-K2-O4	165,8(1)	C14-S2-C19	104,0(1)
N1-K1-O2'	150,7(1)	O1-K1-O2	61,4(1)	K1-O2-K1'	100,8(1)
N2-K1-O1	90,8(1)	O1-K1-O2'	89,0(1)	K2-O3-K2'	85,1(1)
N2-K1-O2	152,1(1)	O2-K1-O2'	79,2(1)	C25-O1-C26	112,9(2)
N2-K1-O2'	99,5(1)	O3-K2-O3'	94,9(1)	C27-O2-C28	112,1(2)
N1-K2-O3	147,4(1)	O3-K2-O4	55,9(1)	C29-O3-C30	113,0(2)
N1-K2-O3'	87,8(1)	O3'-K2-O4	82,7(1)	C31-O4-C32	113,8(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{K_2(NH-phn-SPh)_2(dme)_2\}_\infty]$ (**18** · dme)

Identifikationscode: ipds4538

Summenformel, Molmasse: $C_{44}H_{50}K_2N_2O_4P_2$, $M = 811,00$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-17 \leq k \leq 15$
Zellmetrik	a 10,7748(5) Å		$-18 \leq l \leq 15$
	b 14,3531(9) Å	Gemessene Reflexe gesamt	10683
	c 15,2042(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3909
	β 109,136(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2913
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
Zellvolumen V_c	2221,4(2) Å ³	R_{int}	0,0548
Moleküle pro Zelle z	2	Parameter	244
Elektronen pro Zelle F_{000}	856	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,212 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,9
Absorptionskoeffizient μ	0,326 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0748
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0516
Kristallabmessungen	0,56×0,23×0,22 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1464
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1278
Ausgewertetes θ -Intervall	2,00 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,025
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,62; -0,43

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **18** · dme:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
K	0,6354(1)	0,4281(1)	0,5926(1)	0,047(1)	C10	0,0411(4)	0,4700(3)	0,2669(2)	0,060(1)
N	0,4023(3)	0,5215(2)	0,5875(2)	0,047(1)	C11	0,0221(4)	0,4763(2)	0,3513(2)	0,056(1)
P	0,3425(1)	0,3309(1)	0,5218(1)	0,036(1)	C12	0,1098(3)	0,4333(2)	0,4286(2)	0,045(1)
O1	0,6852(4)	0,2958(4)	0,7378(3)	0,136(2)	C13	0,2830(3)	0,2104(2)	0,5183(2)	0,037(1)
O2	0,8206(3)	0,2977(2)	0,6134(3)	0,088(1)	C14	0,1532(3)	0,1829(2)	0,4751(2)	0,042(1)
C1	0,3575(3)	0,4729(2)	0,6465(2)	0,039(1)	C15	0,1183(3)	0,0895(2)	0,4751(2)	0,050(1)
C2	0,3109(3)	0,3792(2)	0,6223(2)	0,036(1)	C16	0,2094(4)	0,0239(2)	0,5177(3)	0,059(1)
C3	0,2611(3)	0,3284(2)	0,6815(2)	0,044(1)	C17	0,3385(4)	0,0494(3)	0,5604(3)	0,065(1)
C4	0,2561(4)	0,3639(3)	0,7648(2)	0,056(1)	C18	0,3744(3)	0,1425(2)	0,5602(3)	0,055(1)
C5	0,3039(4)	0,4538(3)	0,7898(2)	0,057(1)	C19	0,6219(5)	0,3049(4)	0,8018(4)	0,089(1)
C6	0,3524(3)	0,5056(2)	0,7336(2)	0,050(1)	C20	0,7993(5)	0,2538(4)	0,7581(4)	0,096(2)
C7	0,2164(3)	0,3831(2)	0,4218(2)	0,037(1)	C21	0,8594(7)	0,2417(6)	0,6880(6)	0,154(4)
C8	0,2340(3)	0,3777(2)	0,3349(2)	0,047(1)	C22	0,8870(5)	0,2900(4)	0,5494(5)	0,106(2)
C9	0,1456(4)	0,4210(3)	0,2575(2)	0,058(1)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **18** · dme in pm:

K-N	282,5(3)	K-O2	267,8(3)	P-C2	181,0(3)	O1-C20	131,2(6)
K-N'	273,1(3)	K-C7'	318,9(3)	P-C7	183,4(3)	O2-C21	133,9(7)
K-P	329,2(1)	K-C8'	315,4(3)	P-C13	183,9(3)	O2-C22	138,8(6)
K-O1	282,7(4)	N-C1	134,6(4)	O1-C19	136,5(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **18** · dme in Grad:

N-K-N'	90,5(1)	N'-K-O2	99,4(1)	C2-P-C13	103,0(1)
N-K-P	56,2(1)	P-K-O1	83,5(1)	C7-P-C13	101,8(1)
N'-K-P	88,4(1)	P-K-O2	109,8(1)	C19-O1-C20	121,7(4)
N-K-O1	106,3(1)	O1-K-O2	59,6(1)	C21-O2-C22	117,1(5)
N'-K-O1	152,7(1)	K-N-K'	89,5(1)		
N-K-O2	163,0(1)	C2-P-C7	104,5(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[(K_2(NH\text{-}phn\text{-}POPh_2)_2(thf))_\infty] (19 \cdot \frac{1}{2} thf)$

Identifikationscode: ipds4519
 Summenformel, Molmasse: $C_{40}H_{58}K_2N_2O_3P_2$, $M = 734,86$ g/mol

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-15 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-15 \leq k \leq 14$
Zellmetrik	a 12,8364(6) Å		$-16 \leq l \leq 16$
	b 13,1345(7) Å	Gemessene Reflexe gesamt	13281
	c 13,4784(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6459
	α 109,112(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4337
	β 115,415(4)	Vollständigkeit des Datensatzes	98,8 %
	γ 96,142(4)	R_{int}	0,0535
Zellvolumen V_c	1856,0(2) Å ³	Parameter	442
Moleküle pro Zelle z	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	768	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	9,8
Kristallografische Dichte ρ	1,315 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0868
Absorptionskoeffizient μ	0,382 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0499
Kristallabmessungen	0,24×0,23×0,15 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1291
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1088
Ausgewertetes θ -Intervall	1,71 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,966
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelexendichtedifferenzen	0,48; -0,45

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **19** · ½ thf:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
K1	0,4481(1)	0,1194(1)	-0,0519(1)	0,041(1)	C17	0,7353(5)	0,4863(4)	0,4218(5)	0,077(2)
K2	0,5301(1)	0,4414(1)	0,1296(1)	0,045(1)	C18	0,6398(4)	0,3929(3)	0,3774(4)	0,051(1)
N1	0,3632(3)	0,2533(2)	0,0854(3)	0,043(1)	C19	0,7824(3)	0,5821(3)	0,1428(3)	0,044(1)
N2	0,6682(3)	0,5806(3)	0,0839(3)	0,048(1)	C20	0,8194(3)	0,4821(3)	0,1056(3)	0,040(1)
P1	0,5198(1)	0,1621(1)	0,2533(1)	0,034(1)	C21	0,9389(3)	0,4824(4)	0,1698(3)	0,052(1)
P2	0,7081(1)	0,3574(1)	-0,0162(1)	0,036(1)	C22	1,0258(4)	0,5773(4)	0,2690(4)	0,068(1)
O1	0,5029(2)	0,0715(2)	0,1407(2)	0,045(1)	C23	0,9914(4)	0,6728(4)	0,3051(4)	0,072(1)
O2	0,6100(2)	0,3053(2)	-0,0002(2)	0,042(1)	C24	0,8773(4)	0,6761(3)	0,2456(4)	0,061(1)
O3	0,2160(3)	0,0319(4)	-0,2420(3)	0,101(1)	C25	0,7876(3)	0,2553(3)	-0,0486(3)	0,041(1)
C1	0,3220(3)	0,2368(3)	0,1563(3)	0,037(1)	C26	0,7651(4)	0,1571(3)	-0,0352(3)	0,049(1)
C2	0,3887(3)	0,1986(2)	0,2470(3)	0,034(1)	C27	0,8233(4)	0,0770(3)	-0,0590(4)	0,060(1)
C3	0,3485(3)	0,1881(3)	0,3255(3)	0,042(1)	C28	0,9043(4)	0,0957(4)	-0,0963(4)	0,063(1)
C4	0,2439(4)	0,2092(3)	0,3180(3)	0,052(1)	C29	0,9266(4)	0,1928(4)	-0,1121(3)	0,061(1)
C5	0,1746(4)	0,2410(3)	0,2270(4)	0,057(1)	C30	0,8696(3)	0,2720(3)	-0,0880(3)	0,049(1)
C6	0,2112(3)	0,2536(3)	0,1495(4)	0,051(1)	C31	0,6407(3)	0,3825(3)	-0,1518(3)	0,041(1)
C7	0,5816(3)	0,1204(3)	0,3780(3)	0,036(1)	C32	0,7035(4)	0,4559(3)	-0,1747(4)	0,052(1)
C8	0,6595(4)	0,1977(3)	0,4961(3)	0,048(1)	C33	0,6464(5)	0,4662(4)	-0,2850(4)	0,062(1)
C9	0,7062(4)	0,1631(4)	0,5883(3)	0,055(1)	C34	0,5298(5)	0,4054(4)	-0,3687(4)	0,063(1)
C10	0,6785(4)	0,0507(3)	0,5648(3)	0,054(1)	C35	0,4663(4)	0,3338(3)	-0,3462(3)	0,060(1)
C11	0,5996(4)	-0,0268(3)	0,4487(4)	0,058(1)	C36	0,5213(4)	0,3219(3)	-0,2381(3)	0,048(1)
C12	0,5516(4)	0,0077(3)	0,3550(3)	0,047(1)	C37	0,1300(6)	0,0327(6)	-0,2048(6)	0,107(2)
C13	0,6346(3)	0,2888(3)	0,3033(3)	0,041(1)	C38	0,0209(9)	-0,0313(9)	-0,3039(9)	0,275(9)
C14	0,7257(4)	0,2792(4)	0,2737(4)	0,063(1)	C39	0,0339(6)	-0,1005(7)	-0,3990(6)	0,122(3)
C15	0,8191(5)	0,3721(6)	0,3180(6)	0,086(2)	C40	0,1556(6)	-0,0415(7)	-0,3668(5)	0,115(3)
C16	0,8251(5)	0,4740(6)	0,3912(6)	0,091(2)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **19** · ½ thf in pm:

K1-N1	277,8(3)	K1-O3	274,7(4)	K2-C36'	324,5(4)	P1-C13	181,3(4)
K2-N1	280,4(3)	K2-O2	268,2(2)	N1-C1	133,5(4)	P2-C20	177,4(3)
K2-N2	280,1(3)	K2-C13	350,0(3)	N2-C19	132,8(5)	P2-C25	182,2(3)
K2-N2'	280,2(3)	K2-C17	347,0(5)	P1-O1	149,9(2)	P2-C31	181,5(4)
K1-O1	268,8(2)	K2-C18	333,0(4)	P2-O2	149,9(2)	O3-C37	139,4(6)
K1-O1'	267,0(2)	K2-C31'	338,2(3)	P1-C2	177,3(3)	O3-C40	142,1(7)
K1-O2	270,7(2)	K2-C35'	338,4(4)	P1-C7	181,8(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **19** · ½ thf in Grad:

N1-K2-N2	158,7(1)	O1-K1-O3	119,2(1)	C7-P1-C13	103,2(2)
N1-K2-N2'	79,3(1)	O1'-K1-O3	90,3(1)	C20-P2-C25	106,6(2)
N2-K2-N2'	86,6(1)	O2-K1-O3	125,0(1)	C20-P2-C31	109,3(2)
N1-K1-O1	72,3(1)	K1-N1-K2	88,1(1)	C25-P2-C31	104,1(2)
N1-K1-O1'	152,4(1)	K2-N2-K2'	93,4(1)	K1-O1-K1'	95,5(1)
N1-K1-O2	89,9(1)	O1-P1-C2	116,4(2)	K1-O2-K2	92,1(1)
N1-K1-O3	88,1(1)	O1-P1-C7	109,9(1)	K1-O1-P1	117,6(1)
N1-K2-O2	89,9(1)	O1-P1-C13	111,2(2)	K1'-O1-P1	144,9(1)
N2-K2-O2	74,2(1)	O2-P2-C20	117,6(1)	K1-O2-P2	149,3(1)
N2'-K2-O2	90,1(1)	O2-P2-C25	109,3(2)	K2-O2-P2	118,5(1)
O1-K1-O1'	84,5(1)	O2-P2-C31	109,1(2)	C37-O3-C40	106,9(4)
O1-K1-O2	112,3(1)	C2-P1-C7	106,5(2)		
O1'-K1-O2	113,2(1)	C2-P1-C13	108,7(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu **Me₂Si(NH-phn-SPh)₂ (24)**

Identifikationscode: ipds4688

Summenformel, Molmasse: C₂₆H₂₆N₂S₂Si, *M* = 458,70 g/mol

Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Zellmetrik	<i>a</i> 8,2975(3) Å		-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
	<i>b</i> 10,1510(4) Å	Gemessene Reflexe gesamt	14361
	<i>c</i> 29,1709(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	4317
		Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ	4024
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
		<i>R</i> _{int}	0,0361
Zellvolumen <i>V</i> _c	2457,0(2) Å ³	Parameter	280
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	968	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2σ)	14,4
Kristallografische Dichte ρ	1,240 g cm ⁻³	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0308
Absorptionskoeffizient μ	0,281 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0271
Kristallabmessungen	0,50×0,27×0,12 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0657
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0637
Ausgewertetes θ-Intervall	1,40 ... 25,00°	Goof (<i>F</i> ²)	1,070
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,17; -0,14
		Flack-Parameter ^[231]	-0,02(5)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **24**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Si	0,9142(1)	-0,1068(1)	0,6397(1)	0,0417(1)	C8	1,0323(2)	0,1874(2)	0,60576(6)	0,0470(4)
N1	0,9135(2)	0,0484(1)	0,6644(1)	0,0438(3)	C9	0,6685(2)	0,2197(2)	0,72374(6)	0,0516(4)
N2	0,8374(2)	-0,1003(1)	0,5846(1)	0,0457(3)	C10	0,6033(3)	0,1229(2)	0,75094(7)	0,0669(5)
S1	0,8720(2)	0,2699(1)	0,7336(1)	0,0624(2)	C11	0,4433(3)	0,0853(3)	0,7447(1)	0,0832(7)
S2	0,7578(1)	-0,1726(1)	0,4857(1)	0,0565(1)	C12	0,3505(3)	0,1431(3)	0,7122(1)	0,0739(6)
C1	0,7861(2)	-0,2056(2)	0,6787(1)	0,0588(5)	C13	0,4130(3)	0,2394(3)	0,6855(1)	0,0699(6)
C2	1,1192(2)	-0,1760(2)	0,6334(1)	0,0564(4)	C14	0,5735(3)	0,2781(2)	0,6909(1)	0,0591(5)
C3	0,9647(2)	0,1711(2)	0,6492(1)	0,0408(4)	C15	0,6881(2)	-0,0570(2)	0,5692(1)	0,0416(4)
C4	0,9497(2)	0,2835(2)	0,6771(1)	0,0503(4)	C16	0,6383(2)	-0,0786(2)	0,5236(1)	0,0450(4)
C5	1,0069(3)	0,4044(2)	0,66161(8)	0,0632(5)	C17	0,4869(2)	-0,0374(2)	0,5092(1)	0,0498(4)
C6	1,0774(3)	0,4176(2)	0,61895(9)	0,0671(6)	C18	0,3831(2)	0,0247(2)	0,5389(1)	0,0560(5)
C7	1,0884(2)	0,3081(2)	0,59138(7)	0,0586(5)	C19	0,4318(2)	0,0482(2)	0,5833(1)	0,0539(4)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **24** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C20	0,5817(2)	0,0092(2)	0,5983(1)	0,0464(4)	C24	1,1480(3)	0,0997(3)	0,4306(1)	0,0723(6)
C21	0,9064(2)	-0,0606(2)	0,4657(1)	0,0489(4)	C25	1,0452(2)	0,1468(2)	0,4640(1)	0,0588(5)
C22	1,0104(3)	-0,1083(2)	0,4322(1)	0,0674(6)	C26	0,9249(2)	0,0669(2)	0,4817(1)	0,0483(4)
C23	1,1298(3)	-0,0272(3)	0,4153(1)	0,0835(8)					

Ausgewählte Atomabstände zu **24** in pm:

Si-N1	173,2(1)	Si-C2	185,0(2)	S1-C4	177,4(2)	S2-C21	177,6(2)
Si-N2	173,2(1)	N1-C3	138,8(2)	S1-C9	178,7(2)		
Si-C1	185,2(2)	N2-C15	138,9(2)	S2-C16	176,5(2)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **24** in Grad:

N1-Si-N2	110,5(1)	N2-Si-C1	112,4(1)	Si-N1-C3	133,0(1)
N1-Si-C1	103,6(1)	N2-Si-C2	105,1(1)	Si-N2-C15	129,8(1)
N1-Si-C2	112,9(1)	C1-Si-C2	112,5(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph}\}_2$ (**25**)

Identifikationscode: ipds4558
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}$, $M = 610,72$ g/mol

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-11 \leq h \leq 11$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-12 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,078(1) Å		$-20 \leq l \leq 20$
	<i>b</i> 10,349(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	13883
	<i>c</i> 17,302(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5783
	α 80,808(6)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4232
	β 77,976(6)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
	γ 69,703(5)	R_{int}	0,0700
Zellvolumen V_c	1647,7(2) Å ³	Parameter	388
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	644	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,9
Kristallografische Dichte ρ	1,231 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0662
Absorptionskoeffizient μ	0,198 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0424
Kristallabmessungen	0,18×0,26×0,32 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1058
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0941
Ausgewertetes θ -Intervall	2,11 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,978
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelexendichtedifferenzen	0,33; -0,22

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **25**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Si	0,3298(1)	0,1360(1)	0,22905(4)	0,0301(2)	C11	-0,0522(3)	-0,0400(3)	0,2572(2)	0,0510(7)
N1	0,2030(2)	0,2291(2)	0,3037(1)	0,0335(4)	C12	-0,1690(3)	0,0544(3)	0,2280(2)	0,0529(7)
N2	0,2378(2)	0,1073(2)	0,1619(1)	0,0293(4)	C13	-0,1537(3)	0,1678(3)	0,1785(2)	0,0514(7)
P1	0,0954(1)	0,3917(1)	0,2743(1)	0,0366(2)	C14	-0,0210(3)	0,1872(3)	0,1576(2)	0,0404(6)
P2	0,3414(1)	0,0505(1)	0,0732(1)	0,0284(1)	C15	-0,0848(3)	0,4066(3)	0,3294(1)	0,0394(6)
C1	0,4393(3)	-0,0290(3)	0,2775(2)	0,0413(6)	C16	-0,1343(3)	0,2935(3)	0,3469(2)	0,0445(6)
C2	0,4495(3)	0,2348(3)	0,1745(2)	0,0410(6)	C17	-0,2765(3)	0,3095(3)	0,3795(2)	0,0561(7)
C3	0,2267(3)	0,1880(2)	0,3847(1)	0,0365(5)	C18	-0,3728(3)	0,4381(4)	0,3939(2)	0,0612(8)
C4	0,1580(3)	0,1049(4)	0,4336(2)	0,0626(8)	C19	-0,3272(3)	0,5516(4)	0,3755(2)	0,0640(9)
C5	0,1851(4)	0,0629(5)	0,5110(2)	0,0882(9)	C20	-0,1851(3)	0,5368(3)	0,3436(2)	0,0524(7)
C6	0,2826(4)	0,1008(4)	0,5386(2)	0,0805(9)	C21	0,1470(3)	0,5089(3)	0,3227(1)	0,0399(6)
C7	0,3548(4)	0,1798(4)	0,4894(2)	0,0739(9)	C22	0,0971(3)	0,5416(3)	0,4007(2)	0,0531(7)
C8	0,3267(4)	0,2249(3)	0,4133(2)	0,0588(8)	C23	0,1504(4)	0,6241(3)	0,4329(2)	0,0603(8)
C9	0,0980(2)	0,0915(2)	0,1857(1)	0,0316(5)	C24	0,2547(3)	0,6739(3)	0,3881(2)	0,0557(7)
C10	0,0813(3)	-0,0222(3)	0,2359(2)	0,0403(6)	C25	0,3046(3)	0,6441(3)	0,3110(2)	0,0530(7)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **25** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C26	0,2503(3)	0,5628(3)	0,2781(2)	0,0467(6)	C33	0,2499(2)	0,1740(2)	-0,0022(1)	0,0311(5)
C27	0,3073(2)	-0,1089(2)	0,0648(1)	0,0311(5)	C34	0,2504(3)	0,1362(3)	-0,0765(1)	0,0388(5)
C28	0,4182(3)	-0,2315(2)	0,0775(1)	0,0355(5)	C35	0,2078(3)	0,2363(3)	-0,1376(2)	0,0470(6)
C29	0,4041(3)	-0,3586(3)	0,0717(2)	0,0472(6)	C36	0,1651(3)	0,3757(3)	-0,1269(2)	0,0489(6)
C30	0,2791(3)	-0,3630(3)	0,0538(2)	0,0514(7)	C37	0,1627(3)	0,4138(3)	-0,0534(2)	0,0429(6)
C31	0,1672(3)	-0,2433(3)	0,0421(2)	0,0483(7)	C38	0,2046(3)	0,3147(2)	0,0079(1)	0,0352(5)
C32	0,1811(3)	-0,1161(3)	0,0472(2)	0,0399(6)					

Ausgewählte Atomabstände zu **25** in pm:

Si-N1	175,7(2)	Si-C2	186,1(2)	N1-P1	172,0(2)	P1-C21	184,1(2)
Si-N2	174,6(2)	N1-C3	144,2(3)	N2-P2	172,8(2)	P2-C27	183,0(2)
Si-C1	186,0(3)	N2-C9	144,2(3)	P1-C15	183,3(3)	P2-C33	182,6(2)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **25** in Grad:

N1-Si-N2	108,3(1)	Si-N1-P1	116,6(1)	N1-P1-C15	105,6(1)
N1-Si-C1	107,7(1)	Si-N2-P2	115,5(1)	N1-P1-C21	104,2(1)
N1-Si-C2	111,2(1)	Si-N1-C3	117,8(2)	N2-P2-C27	104,7(1)
N2-Si-C1	111,8(1)	Si-N2-C9	122,3(1)	N2-P2-C33	103,9(1)
N2-Si-C2	108,6(1)	P1-N1-C3	122,2(2)	C15-P1-C21	102,0(1)
C1-Si-C2	109,2(1)	P2-N2-C9	119,8(1)	C27-P2-C33	103,7(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)\text{Ph}\}_2$ (**26**)

Identifikationscode: ipds4627
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 674,84$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-16 \leq h \leq 16$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-14 \leq k \leq 14$
Zellmetrik	<i>a</i> 14,006(1) Å		$-25 \leq l \leq 24$
	<i>b</i> 12,189(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	18522
	<i>c</i> 21,070(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6169
	β 102,948(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4206
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
Zellvolumen V_c	3503,1(3) Å ³	R_{int}	0,0623
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Parameter	406
Elektronen pro Zelle F_{000}	1416	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,280 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,4
Absorptionskoeffizient μ	0,307 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0747
Kristallabmessungen	0,31×0,24×0,16 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0399
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,0854
Ausgewertetes θ -Intervall	1,49 ... 25,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0746
Absorptionskorrektur	keine	Goof (F^2)	0,979
		Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,31; -0,24

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **26**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Si	0,3451(1)	-0,0834(1)	0,6650(1)	0,0259(2)	C4	0,3841(2)	-0,1245(2)	0,5083(1)	0,0401(7)
N1	0,3082(1)	-0,1768(2)	0,5990(1)	0,0257(5)	C5	0,3750(3)	-0,0853(3)	0,4456(2)	0,0591(9)
N2	0,2880(1)	0,0459(2)	0,6455(1)	0,0259(4)	C6	0,2858(3)	-0,0521(3)	0,4096(2)	0,0661(9)
P1	0,3347(1)	-0,3127(1)	0,6046(1)	0,0274(2)	C7	0,2042(3)	-0,0577(3)	0,4356(2)	0,0540(9)
P2	0,1743(1)	0,0815(1)	0,6525(1)	0,0272(2)	C8	0,2118(2)	-0,0972(2)	0,4981(1)	0,0360(6)
S1	0,4724(1)	-0,3524(1)	0,6377(1)	0,0435(2)	C9	0,2573(2)	-0,3712(2)	0,6539(1)	0,0278(5)
S2	0,0846(1)	-0,0424(1)	0,6472(1)	0,0404(2)	C10	0,1629(2)	-0,3317(2)	0,6506(1)	0,0369(6)
C1	0,3178(2)	-0,1420(2)	0,7400(1)	0,0359(6)	C11	0,1027(2)	-0,3826(2)	0,6850(2)	0,0485(8)
C2	0,4788(2)	-0,0565(2)	0,6784(1)	0,0385(7)	C12	0,1357(2)	-0,4721(2)	0,7239(2)	0,0469(8)
C3	0,3020(2)	-0,1308(2)	0,5342(1)	0,0289(5)	C13	0,2290(2)	-0,5118(2)	0,7278(1)	0,0416(7)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **26** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C14	0,2893(2)	-0,4621(2)	0,6926(1)	0,0336(6)	C27	0,1834(2)	0,1558(2)	0,7282(1)	0,0312(6)
C15	0,2857(2)	-0,3660(2)	0,5230(1)	0,0320(6)	C28	0,1021(2)	0,2149(2)	0,7372(2)	0,0404(7)
C16	0,1867(2)	-0,3565(2)	0,4937(1)	0,0374(6)	C29	0,1056(3)	0,2716(2)	0,7949(2)	0,0474(8)
C17	0,1508(2)	-0,3960(2)	0,4313(2)	0,0478(8)	C30	0,1889(3)	0,2690(2)	0,8443(2)	0,0486(8)
C18	0,2139(3)	-0,4461(3)	0,3983(2)	0,0609(9)	C31	0,2688(2)	0,2103(2)	0,8363(2)	0,0459(7)
C19	0,3111(3)	-0,4563(3)	0,4274(2)	0,0615(9)	C32	0,2663(2)	0,1537(2)	0,7789(1)	0,0351(6)
C20	0,3475(2)	-0,4173(2)	0,4894(2)	0,0454(7)	C33	0,1322(2)	0,1839(2)	0,5901(1)	0,0289(6)
C21	0,3431(2)	0,1340(2)	0,6221(1)	0,0275(5)	C34	0,0777(2)	0,1524(2)	0,5295(1)	0,0364(6)
C22	0,3349(2)	0,1470(2)	0,5559(1)	0,0334(6)	C35	0,0519(2)	0,2285(2)	0,4799(2)	0,0428(7)
C23	0,3813(2)	0,2348(2)	0,5332(2)	0,0447(7)	C36	0,0794(2)	0,3370(3)	0,4908(2)	0,0472(8)
C24	0,4340(2)	0,3096(3)	0,5759(2)	0,0489(8)	C37	0,1323(2)	0,3694(2)	0,5506(2)	0,0429(7)
C25	0,4438(2)	0,2952(3)	0,6419(2)	0,0458(8)	C38	0,1590(2)	0,2938(2)	0,6000(1)	0,0349(6)
C26	0,3993(2)	0,2073(2)	0,6651(1)	0,0369(6)					

Ausgewählte Atomabstände zu **26** in pm:

Si-N1	178,1(2)	N1-P1	169,5(2)	P1-S1	196,0(1)	P2-C27	181,5(3)
Si-N2	177,3(2)	N2-P2	168,8(2)	P2-S2	195,0(1)	P2-C33	181,2(3)
Si-C1	185,1(3)	N1-C3	146,1(3)	P1-C9	180,6(3)		
Si-C2	185,9(3)	N2-C21	147,0(3)	P1-C15	182,1(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **26** in Grad:

N1-Si-N2	110,4(1)	Si-N1-C3	115,5(2)	N2-P2-C27	108,8(1)
N1-Si-C1	109,9(1)	Si-N2-C21	118,9(2)	N2-P2-C33	105,9(1)
N2-Si-C1	111,8(1)	P1-N1-C3	113,9(2)	S1-P1-C9	111,6(1)
N1-Si-C2	109,7(1)	P2-N2-C21	114,7(2)	S1-P1-C15	112,4(1)
N2-Si-C2	105,4(1)	N1-P1-S1	116,6(1)	S2-P2-C27	110,7(1)
C1-Si-C2	109,4(1)	N2-P2-S2	113,9(1)	S2-P2-C33	113,0(1)
Si-N1-P1	123,3(1)	N1-P1-C9	106,0(1)	C9-P1-C15	104,7(1)
Si-N2-P2	126,4(1)	N1-P1-C15	104,6(1)	C27-P2-C33	104,0(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-OMe}\}_2\}_2(\text{thf})_2] \cdot 2 \text{ thf}$ ($28 \cdot 2 \text{ thf}$)

Identifikationscode:	i2t0940		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$, $M = 901,04 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	tetragonal	Limitierung der Indices	$-17 \leq h \leq 10$
Raumgruppe	$P\bar{4}n2$		$-17 \leq k \leq 17$
Zellmetrik	$a = b$		$-13 \leq l \leq 10$
	c	Gemessene Reflexe gesamt	5045
		Symmetrieunabhängige Reflexe	2057
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1733
		Vollständigkeit des Datensatzes	98,9 %
		R_{int}	0,0299
Zellvolumen V_c	2499,4(5) Å^3		
Moleküle pro Zelle z	2	Parameter	152
Elektronen pro Zelle F_{000}	968	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,197 g cm^{-3}	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	11,4
Absorptionskoeffizient μ	0,123 mm^{-1}	R_1 (alle Daten)	0,0538
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0448
Kristallabmessungen	0,37×0,33×0,30 mm^3	wR_2 (alle Daten)	0,1337
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1213
Ausgewertetes θ -Intervall	2,65 ... 25,00°	GooF (F^2)	1,045
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,18; -0,13
		Flack-Parameter ^[231]	-0,2(2)

Anmerkung: Auf der $\bar{4}$ -Achse befindet sich ein fehlgeordnetes Molekül THF (O3, C11, C12; Molekülschwerpunkt auf der speziellen Lage 0,5; 0,5; 0). Dieses konnte nicht exakt verfeinert werden. Die zugehörigen H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **28** · 2 thf:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Li1	-0,5000	0,0000	-0,0964(7)	0,082(2)	C4	-0,7104(2)	0,0895(2)	0,0980(3)	0,084(1)
Li2	-0,5935(4)	0,0935(4)	-0,2500	0,089(2)	C5	-0,7943(2)	0,0508(2)	0,1123(3)	0,084(1)
Si	-0,6236(1)	-0,1236(1)	-0,2500	0,063(1)	C6	-0,8197(2)	-0,0158(2)	0,0366(3)	0,086(1)
N	-0,6186(2)	-0,0274(2)	-0,1660(2)	0,066(1)	C7	-0,7640(2)	-0,0441(2)	-0,0562(3)	0,076(1)
O1	-0,5685(2)	0,0946(2)	-0,0104(2)	0,115(1)	C8	-0,5324(5)	0,1530(6)	0,0785(7)	0,221(5)
O2	-0,6836(2)	0,1836(2)	-0,2500	0,104(1)	C9	-0,6698(5)	0,2765(3)	-0,2618(9)	0,190(4)
O3	0,562(3)	0,468(5)	0,054(7)	0,34(5)	C10	-0,7549(5)	0,3193(4)	-0,2397(9)	0,224(5)
C1	-0,6305(2)	-0,2260(2)	-0,1517(3)	0,086(1)	C11	0,468(4)	0,450(4)	0,040(5)	0,50(6)
C2	-0,6789(2)	-0,0060(2)	-0,0764(2)	0,064(1)	C12	0,5000	0,5000	0,152(5)	0,41(3)
C3	-0,6552(2)	0,0610(2)	0,0082(3)	0,078(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **28** · 2 thf in pm:

Li1-N	197,7(4)	Li2-O1	271,0(6)	Si-C1	188,7(3)	O1-C8	143,0(5)
Li2-N	207,1(4)	Li2-O2	190,4(9)	N-C2	138,7(4)	O2-C9	140,9(5)
Li1-O1	199,3(5)	Si-N	171,9(2)	O1-C3	140,4(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **28** · 2 thf in Grad:

N-Li1-N'	133,6(4)	O1-Li2-O2	95,3(2)	Li2-N-Si	119,2(2)
N-Li2-N'''	121,5(4)	N-Si-N''	103,1(2)	Li1-N-C2	104,4(3)
N-Li1-O1	83,0(1)	N-Si-C1	111,1(1)	Li2-N-C2	104,2(2)
N-Li1-O1'	120,2(1)	N-Si-C1''	113,6(1)	Si-N-C2	124,1(2)
N-Li2-O2	119,3(2)	C1-Si-C1''	104,7(2)	C3-O1-C8	117,5(3)
O1-Li1-O1	122,2(4)	Li1-N-Li2	80,6(2)	C9-O2-C9'''	107,2(6)
O1-Li2-O1'''	169,3(5)	Li1-N-Si	115,4(2)		

Symmetrieoperatoren: ' (-1-x; -y; z), '' (-0,5+y; 0,5+x; -0,5+z), ''' (-0,5-y; -0,5-x; -0,5-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-OPh}\}_2(\text{Et}_2\text{O})_2] (29 \cdot \text{Et}_2\text{O})$

Identifikationscode:	ipds4453		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2$, $M = 1025,12 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-41 \leq k \leq 43$
Zellmetrik	<i>a</i> 12,387(1) Å		$-15 \leq l \leq 15$
	<i>b</i> 36,700(2) Å	Gemessene Reflexe gesamt	31408
	<i>c</i> 12,820(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	10144
	β 98,528(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	6528
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0602
Zellvolumen V_c	5763,7(4) Å ³	Parameter	685
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	2176	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	9,5
Kristallografische Dichte ρ	1,181 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0871
Absorptionskoeffizient μ	0,113 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0506
Kristallabmessungen	0,30×0,28×0,26 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1368
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	01195
Ausgewertetes θ -Intervall	1,70 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,978
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,54; -0,38

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **29** · Et₂O:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Li1	0,7708(3)	0,1146(1)	0,1396(3)	0,044(1)	Si2	0,9171(1)	0,0840(1)	0,3371(1)	0,039(1)
Li2	0,7434(3)	0,1375(1)	0,4019(3)	0,043(1)	N1	0,6178(2)	0,1261(1)	0,1605(2)	0,037(1)
Li3	0,6535(4)	0,0846(1)	0,2715(4)	0,049(1)	N2	0,7038(2)	0,1778(1)	0,3024(2)	0,037(1)
Li4	0,8621(4)	0,1683(1)	0,2746(4)	0,049(1)	N3	0,7934(2)	0,0872(1)	0,3828(2)	0,038(1)
Si1	0,5980(1)	0,1703(1)	0,2010(1)	0,038(1)	N4	0,9092(2)	0,1168(1)	0,2397(2)	0,038(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **29** · Et₂O (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i> / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i> / Å ²
O1	0,6964(2)	0,0677(1)	0,0756(2)	0,052(1)	C28	1,0342(2)	0,0907(1)	0,4475(2)	0,056(1)
O2	0,8425(2)	0,1753(1)	0,4788(2)	0,055(1)	C29	0,7757(2)	0,0712(1)	0,4770(2)	0,041(1)
O3	0,6414(2)	0,1160(1)	0,4851(2)	0,067(1)	C30	0,6946(2)	0,0850(1)	0,5323(2)	0,043(1)
O4	0,8506(2)	0,1406(1)	0,0422(1)	0,057(1)	C31	0,6750(2)	0,0724(1)	0,6292(2)	0,053(1)
O5	0,5666(3)	0,0418(1)	0,2849(2)	0,098(1)	C32	0,7339(3)	0,0434(1)	0,6748(3)	0,070(1)
O6	0,9500(2)	0,2109(1)	0,2545(2)	0,067(1)	C33	0,8116(3)	0,0280(1)	0,6234(3)	0,086(1)
C1	0,6030(3)	0,2035(1)	0,0895(2)	0,054(1)	C34	0,8319(3)	0,0413(1)	0,5274(3)	0,068(1)
C2	0,4608(2)	0,1760(1)	0,2454(2)	0,053(1)	C35	0,5389(2)	0,1261(1)	0,5061(2)	0,052(1)
C3	0,5604(2)	0,1132(1)	0,0667(2)	0,040(1)	C36	0,4568(3)	0,1013(1)	0,5039(3)	0,075(1)
C4	0,5988(2)	0,0821(1)	0,0186(2)	0,043(1)	C37	0,3540(3)	0,1131(2)	0,5177(4)	0,102(2)
C5	0,5520(2)	0,0681(1)	-0,0769(2)	0,054(1)	C38	0,3349(4)	0,1485(2)	0,5319(4)	0,109(2)
C6	0,4596(2)	0,0850(9)	-0,1315(2)	0,060(1)	C39	0,4168(4)	0,1738(1)	0,5328(3)	0,097(2)
C7	0,4178(2)	0,1148(1)	-0,0879(2)	0,062(1)	C40	0,5222(3)	0,1624(1)	0,5212(2)	0,066(1)
C8	0,4651(2)	0,1283(1)	0,0092(2)	0,052(1)	C41	0,9902(2)	0,1204(1)	0,1759(2)	0,039(1)
C9	0,7431(2)	0,0376(1)	0,0317(2)	0,050(1)	C42	0,9628(2)	0,1334(1)	0,0719(2)	0,044(1)
C10	0,8285(2)	0,0431(1)	-0,0229(2)	0,056(1)	C43	1,0369(2)	0,1380(1)	0,0030(2)	0,055(1)
C11	0,8779(3)	0,0132(1)	-0,0620(3)	0,066(1)	C44	1,1459(3)	0,1305(1)	0,0355(3)	0,062(1)
C12	0,8418(3)	-0,0213(1)	-0,0450(3)	0,071(1)	C45	1,1772(2)	0,1181(1)	0,1364(3)	0,064(1)
C13	0,7558(3)	-0,0264(1)	0,0085(3)	0,074(1)	C46	1,1022(2)	0,1127(1)	0,2044(2)	0,052(1)
C14	0,7048(3)	0,0031(1)	0,0473(3)	0,065(1)	C47	0,8162(2)	0,1613(1)	-0,0477(2)	0,050(1)
C15	0,7087(2)	0,2080(1)	0,3678(2)	0,038(1)	C48	0,8564(3)	0,1958(1)	-0,0596(3)	0,067(1)
C16	0,7832(2)	0,2084(1)	0,4625(2)	0,040(1)	C49	0,8153(3)	0,2155(1)	-0,1496(3)	0,079(1)
C17	0,7955(2)	0,2366(1)	0,5334(2)	0,048(1)	C50	0,7351(3)	0,2009(1)	-0,2229(3)	0,076(1)
C18	0,7313(2)	0,2675(1)	0,5135(2)	0,052(1)	C51	0,6955(3)	0,1670(1)	-0,2085(2)	0,070(1)
C19	0,6571(3)	0,2688(1)	0,4229(2)	0,056(1)	C52	0,7364(2)	0,1469(1)	-0,1213(2)	0,057(1)
C20	0,6459(2)	0,2401(1)	0,3516(2)	0,048(1)	C53	0,6426(6)	0,0046(2)	0,3183(4)	0,156(3)
C21	0,9267(2)	0,1715(1)	0,5637(2)	0,045(1)	C54	0,5974(8)	-0,0036(3)	0,3987(7)	0,274(7)
C22	0,9179(2)	0,1437(1)	0,6334(2)	0,053(1)	C55	0,4551(5)	0,0386(2)	0,2269(5)	0,169(4)
C23	1,0054(3)	0,1369(1)	0,7113(2)	0,072(1)	C56	0,3745(7)	0,0534(2)	0,2670(6)	0,208(4)
C24	1,0971(3)	0,1584(1)	0,7201(3)	0,077(1)	C57	1,0617(3)	0,2102(1)	0,2304(3)	0,076(1)
C25	1,1026(3)	0,1865(1)	0,6516(3)	0,068(1)	C58	1,1360(3)	0,1994(1)	0,3249(3)	0,094(1)
C26	1,0176(2)	0,1934(1)	0,5715(2)	0,055(1)	C59	0,8941(3)	0,2444(1)	0,2230(3)	0,069(1)
C27	0,9415(2)	0,0383(1)	0,2775(2)	0,054(1)	C60	0,9245(3)	0,2748(1)	0,2989(3)	0,078(1)

Ausgewählte Atomabstände zu **29** · Et₂O in pm:

Li1-N1	199,7(5)	Li2-O3	193,9(5)	Si1-C1	188,6(3)	O2-C21	139,8(3)
Li1-N4	198,5(4)	Li3-O1	271,5(5)	Si1-C2	188,2(3)	O3-C30	140,6(3)
Li2-N2	196,6(5)	Li3-O3	299,5(5)	Si2-C27	188,7(3)	O3-C35	138,7(3)
Li2-N3	197,4(5)	Li3-O5	192,5(5)	Si2-C28	188,6(3)	O4-C42	141,1(3)
Li3-N1	208,8(5)	Li4-O2	267,6(5)	N1-C3	138,6(3)	O4-C47	139,3(3)
Li3-N3	207,8(5)	Li4-O4	313,1(5)	N2-C15	138,7(3)	O5-C53	167,7(8)
Li4-N2	207,3(5)	Li4-O6	194,5(5)	N3-C29	139,0(3)	O5-C55	147,3(7)
Li4-N4	204,6(5)	Si1-N1	173,3(2)	N4-C41	139,2(3)	O6-C57	146,2(4)
Li1-O1	206,5(5)	Si1-N2	172,5(2)	O1-C4	141,9(3)	O6-C59	143,8(4)
Li1-O4	195,3(5)	Si2-N3	172,4(2)	O1-C9	140,4(3)		
Li2-O2	201,1(4)	Si2-N4	172,7(2)	O2-C16	142,1(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **29** · Et₂O in Grad:

N1-Li1-N4	130,5(2)	N4-Li4-O4	57,8(1)	Li1-N1-Li3	80,1(2)
N2-Li2-N3	132,5(2)	N4-Li4-O6	122,0(2)	Li2-N2-Li4	80,5(2)
N1-Li3-N3	120,3(2)	O1-Li1-O4	113,1(2)	Li2-N3-Li3	83,3(2)
N2-Li4-N4	120,0(2)	O2-Li2-O3	114,3(2)	Li1-N4-Li4	86,1(2)
N1-Li1-O1	81,5(2)	O1-Li3-O3	167,6(2)	Li1-N1-Si1	114,6(2)
N1-Li1-O4	124,3(2)	O1-Li3-O5	94,9(2)	Li3-N1-Si1	120,3(2)
N4-Li1-O1	125,6(2)	O3-Li3-O5	97,4(2)	Li2-N2-Si1	117,3(2)
N4-Li1-O4	85,6(2)	O2-Li4-O4	164,5(2)	Li4-N2-Si1	118,4(2)
N2-Li2-O2	82,8(2)	O2-Li4-O6	100,8(2)	Li2-N3-Si2	114,6(2)
N2-Li2-O3	122,9(2)	O4-Li4-O6	94,7(2)	Li3-N3-Si2	117,2(2)
N3-Li2-O2	121,7(2)	N1-Si1-N2	104,4(1)	Li1-N4-Si2	113,0(2)
N3-Li2-O3	85,9(2)	N3-Si2-N4	103,9(1)	Li4-N4-Si2	118,3(2)
N1-Li3-O1	65,6(1)	N1-Si1-C1	110,8(1)	Li1-O1-Li3	65,1(2)
N1-Li3-O3	108,0(2)	N1-Si1-C2	111,7(1)	Li2-O2-Li4	65,9(2)
N3-Li3-O1	112,8(2)	N2-Si1-C1	111,2(1)	Li2-O3-Li3	61,9(2)
N3-Li3-O3	60,2(1)	N2-Si1-C2	111,9(1)	Li1-O4-Li4	60,4(2)
N1-Li3-O5	126,3(2)	N3-Si2-C27	113,7(1)	C4-O1-C9	117,2(2)
N3-Li3-O5	113,4(2)	N3-Si2-C28	111,1(1)	C16-O2-C21	120,6(2)
N2-Li4-O2	65,9(1)	N4-Si2-C27	108,8(1)	C30-O3-C35	121,1(2)
N2-Li4-O4	107,9(2)	N4-Si2-C28	114,0(1)	C42-O4-C47	119,7(2)
N2-Li4-O6	116,8(2)	C1-Si1-C2	106,9(1)	C53-O5-C55	120,9(4)
N4-Li4-O2	111,8(2)	C27-Si2-C28	105,6(1)	C57-O6-C59	112,9(3)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Li₄{Me₂Si{N-phn-SMe}₂]₂(Et₂O)₂] (30 · Et₂O)

Identifikationscode:	ipds4452		
Summenformel, Molmasse:	C ₄₀ H ₆₀ Li ₄ N ₄ O ₂ S ₄ Si ₂ , <i>M</i> = 841,11 g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Raumgruppe	<i>P</i> 1		-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Zellmetrik	<i>a</i> 9,5544(4) Å		-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
	<i>b</i> 11,2817(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	9364
	<i>c</i> 12,8463(3) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	4145
	α 112,286(3)	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ	3685
	β 109,440(4)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 93,252(4)	<i>R</i> _{int}	0,0592
Zellvolumen <i>V</i> _c	1181,4(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	1	Parameter	453
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	450	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,188 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2 σ)	8,1
Absorptionskoeffizient μ	0,288 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0566
		<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ)	0,0512
Kristallabmessungen	0,46×0,40×0,28 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1471
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ)	0,1406
Ausgewertetes θ -Intervall	1,86 ... 25,00°	Goof (<i>F</i> ²)	1,030
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,81; -0,40

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 30 · Et₂O:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Li1	-0,0167(5)	-0,1058(4)	0,3508(4)	0,039(1)	C7	-0,2921(4)	0,3882(3)	0,7428(3)	0,051(1)
Li2	0,0120(5)	0,1909(4)	0,4412(4)	0,038(1)	C8	-0,2790(3)	0,2904(3)	0,6433(2)	0,041(1)
Si	-0,2546(1)	0,0750(1)	0,4024(1)	0,031(1)	C9	0,3036(4)	0,4135(4)	0,8811(3)	0,067(1)
N1	-0,1138(2)	0,1811(2)	0,5387(2)	0,031(1)	C10	-0,1967(3)	-0,0443(2)	0,1936(2)	0,034(1)
N2	-0,1435(2)	0,0230(2)	0,3192(2)	0,031(1)	C11	-0,0913(3)	-0,0713(2)	0,1364(2)	0,037(1)
S1	0,1684(1)	0,3362(1)	0,7266(1)	0,040(1)	C12	-0,1371(4)	-0,1365(3)	0,0109(2)	0,053(1)
S2	0,1027(1)	-0,0149(1)	0,2369(1)	0,042(1)	C13	-0,2901(4)	-0,1791(4)	-0,0625(3)	0,067(1)
O	0,0706(3)	0,3332(2)	0,4085(2)	0,062(1)	C14	-0,3952(4)	-0,1574(4)	-0,0103(3)	0,063(1)
C1	-0,3550(3)	-0,0633(3)	0,4160(3)	0,048(1)	C15	-0,3507(3)	-0,0925(3)	0,1148(2)	0,048(1)
C2	-0,4016(3)	0,1601(3)	0,3387(3)	0,050(1)	C16	0,1991(4)	-0,1157(4)	0,1495(3)	0,060(1)
C3	-0,1373(3)	0,2743(2)	0,6354(2)	0,032(1)	C17	0,1947(6)	0,3765(5)	0,3913(5)	0,097(2)
C4	-0,0084(3)	0,3605(2)	0,7387(2)	0,035(1)	C18	0,3290(5)	0,3636(5)	0,4830(5)	0,097(2)
C5	-0,0232(4)	0,4572(3)	0,8386(2)	0,045(1)	C19	-0,0668(5)	0,3703(4)	0,3437(4)	0,081(1)
C6	-0,1652(4)	0,4719(3)	0,8399(3)	0,054(1)	C20	-0,1290(6)	0,2913(4)	0,2145(4)	0,099(2)

Ausgewählte Atomabstände zu 30 · Et₂O in pm:

Li1-N1'	203,7(5)	Li2-S1	314,3(6)	Si-C2	188,4(3)	Si-C2	188,4(3)
Li1-N2	202,4(5)	Li2-S2	318,6(6)	N1-C3	138,5(3)	N1-C3	138,5(3)
Li2-N1	203,0(5)	Li2-O	190,6(5)	N2-C10	138,7(3)	N2-C10	138,7(3)
Li2-N2	202,6(5)	Si-N1	172,3(2)	S1-C4	177,5(3)		
Li1-S1'	255,0(4)	Si-N2	172,0(2)	S1-C9	179,5(3)		
Li1-S2	257,1(5)	Si-C1	188,0(3)	S2-C11	177,7(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 30 · Et₂O in Grad:

N1-Li1-N2'	152,9(2)	N1-Li2-O	129,2(2)	N2-Si-C2	113,1(1)
N1-Li2-N2	80,0(2)	N2-Li2-O	125,9(2)	C1-Si-C2	108,0(1)
N1'-Li1-S1'	75,7(1)	S1-Li1-S2'	127,6(2)	Li1'-N1-Li2	101,6(2)
N2-Li1-S1'	114,6(2)	S1-Li2-S2	133,6(2)	Li1-N2-Li2	98,1(2)
N1'-Li1-S2	118,5(2)	S1-Li2-O	96,7(2)	Li1'-N1-Si	118,7(2)
N2-Li1-S2	76,4(2)	S2-Li2-O	92,9(2)	Li2-N1-Si	87,0(2)
N1-Li2-S1	62,4(1)	N1-Si-N2	98,4(1)	Li1-N2-Si	117,5(2)
N1-Li2-S2	135,9(2)	N1-Si-C1	112,3(1)	Li2-N2-Si	87,2(2)
N2-Li2-S1	135,8(2)	N1-Si-C2	112,3(1)	C4-S1-C9	104,1(2)
N2-Li2-S2	79,5(2)	N2-Si-C1	112,5(1)		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-SPh}\}_2(\text{Et}_2\text{O})] \cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$
($3I \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O} \frac{1}{2} n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)**

Identifikationscode:	i2t1148		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$, $M = 1101,42$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-29 \leq k \leq 30$
Zellmetrik	a 12,437(1) Å		$-23 \leq l \leq 18$
	b 25,942(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	26731
	c 19,375(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	10533
	β 105,868(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5791
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,4 %
		R_{int}	0,0401
Zellvolumen V_c	6012,8(5) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	713
Elektronen pro Zelle F_{000}	2336	Restraints	7
Kristallografische Dichte ρ	1,217 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	8,2
Absorptionskoeffizient μ	0,241 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0786
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0390
Kristallabmessungen	0,40×0,28×0,28 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0938
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0859
Ausgewertetes θ -Intervall	3,91 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,787
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,33; -0,31

Anmerkung: Die asymmetrische Einheit enthält ein fehlgeordnetes Molekül n -Hexan (C57 – C62). Die C–C-Abstände wurden auf 154(3) pm festgelegt, die Atome C61 und C62 wurden mit einem Split-Modell verfeinert. Die H-Atome an diesem Molekül konnten nicht lokalisiert werden.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $3I \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} n\text{-C}_6\text{H}_{14}$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Li1	0,2523(4)	0,0973(2)	0,2922(2)	0,045(1)	C26	0,7577(3)	0,1662(2)	0,2169(2)	0,091(1)
Li2	0,4864(4)	0,1279(2)	0,2253(3)	0,050(1)	C27	0,2826(2)	0,2358(1)	0,1342(2)	0,052(1)
Li3	0,3962(4)	0,1767(2)	0,3215(3)	0,053(1)	C28	0,1017(2)	0,1508(1)	0,0992(2)	0,054(1)
Li4	0,3409(3)	0,0545(2)	0,1933(2)	0,042(1)	C29	0,3729(2)	0,1204(1)	0,0863(1)	0,039(1)
Si1	0,4948(1)	0,0619(1)	0,3590(1)	0,039(1)	C30	0,4584(2)	0,0858(1)	0,0791(1)	0,043(1)
Si2	0,2434(1)	0,1691(1)	0,1586(1)	0,040(1)	C31	0,4950(2)	0,0828(1)	0,0181(2)	0,056(1)
N1	0,3704(2)	0,0415(1)	0,2997(1)	0,036(1)	C32	0,4479(3)	0,1126(1)	-0,0408(2)	0,067(1)
N2	0,5195(2)	0,1233(1)	0,3309(1)	0,039(1)	C33	0,3625(3)	0,1455(1)	-0,0376(2)	0,061(1)
N3	0,3419(2)	0,1242(1)	0,1491(1)	0,036(1)	C34	0,3250(2)	0,1492(1)	0,0227(1)	0,051(1)
N4	0,2430(2)	0,1668(1)	0,2478(1)	0,038(1)	C35	0,4296(3)	-0,0091(1)	0,1369(2)	0,057(1)
S1	0,1516(1)	0,0296(1)	0,2077(1)	0,044(1)	C36	0,4494(4)	-0,0477(1)	0,1880(2)	0,088(1)
S2	0,5764(1)	0,2146(1)	0,2483(1)	0,060(1)	C37	0,3786(6)	-0,0905(2)	0,1778(3)	0,124(2)
S3	0,5233(1)	0,0445(1)	0,1510(1)	0,053(1)	C38	0,2939(6)	-0,0946(2)	0,1173(4)	0,126(2)
S4	0,2244(1)	0,1409(1)	0,3978(1)	0,050(1)	C39	0,2709(3)	-0,0564(1)	0,0668(3)	0,095(1)
O	0,4221(2)	0,2338(1)	0,3856(1)	0,067(1)	C40	0,3392(3)	-0,0131(1)	0,0765(2)	0,066(1)
C1	0,4784(2)	0,0615(1)	0,4525(1)	0,048(1)	C41	0,1709(2)	0,1978(1)	0,2730(3)	0,044(1)
C2	0,6194(2)	0,0208(1)	0,3590(2)	0,054(1)	C42	0,1577(2)	0,1925(1)	0,3428(2)	0,046(1)
C3	0,3266(2)	-0,0067(1)	0,3098(1)	0,036(1)	C43	0,0960(2)	0,2273(1)	0,3716(2)	0,062(1)
C4	0,2165(2)	-0,0198(1)	0,2682(1)	0,038(1)	C44	0,0372(3)	0,2669(1)	0,3297(2)	0,074(1)
C5	0,1669(2)	-0,0663(1)	0,2750(2)	0,047(1)	C45	0,0418(3)	0,2713(1)	0,2609(2)	0,072(1)
C6	0,2238(2)	-0,1031(1)	0,3225(2)	0,056(1)	C46	0,1055(2)	0,2383(1)	0,2323(2)	0,057(1)
C7	0,3300(2)	-0,0925(1)	0,3631(2)	0,053(1)	C47	0,1148(2)	0,0954(1)	0,3940(2)	0,048(1)
C8	0,3802(2)	-0,0454(1)	0,3572(1)	0,045(1)	C48	0,1461(3)	0,0453(1)	0,4137(2)	0,066(1)
C9	0,0142(2)	0,0067(1)	0,1692(2)	0,048(1)	C49	0,0666(3)	0,0090(1)	0,4167(2)	0,080(1)
C10	-0,0665(2)	0,0178(1)	0,2029(2)	0,076(1)	C50	-0,0445(3)	0,0226(1)	0,4000(2)	0,082(1)
C11	-0,1745(3)	0,0003(2)	0,1731(3)	0,110(2)	C51	-0,0761(3)	0,0718(1)	0,3797(2)	0,076(1)
C12	-0,2004(4)	-0,0270(2)	0,1121(3)	0,116(2)	C52	0,0026(2)	0,1087(1)	0,3764(2)	0,062(1)
C13	-0,1212(4)	-0,0385(2)	0,0787(3)	0,110(2)	C53	0,4843(3)	0,2276(2)	0,4609(2)	0,099(1)
C14	-0,0110(3)	-0,0212(1)	0,1074(2)	0,077(1)	C54	0,4213(5)	0,2351(2)	0,5104(3)	0,183(3)
C15	0,6153(2)	0,15002(9)	0,3659(1)	0,041(1)	C55	0,3839(3)	0,2840(1)	0,3588(3)	0,117(2)
C16	0,6520(2)	0,19416(10)	0,3351(2)	0,047(1)	C56	0,4699(4)	0,3209(2)	0,3603(3)	0,115(2)
C17	0,7436(2)	0,22316(11)	0,3717(2)	0,062(1)	C57	-0,124(1)	-0,142(1)	0,414(1)	0,245(6)
C18	0,8065(2)	0,20957(12)	0,4388(2)	0,064(1)	C58	-0,066(1)	-0,144(1)	0,364(1)	0,286(8)
C19	0,7764(2)	0,16625(12)	0,4698(2)	0,058(1)	C59	-0,133(2)	-0,132(1)	0,281(1)	0,301(9)
C20	0,6848(2)	0,13754(10)	0,4349(2)	0,050(1)	C60	-0,261(1)	-0,139(1)	0,267(1)	0,276(6)
C21	0,6578(2)	0,19133(10)	0,1914(2)	0,057(1)	C61A	-0,247(2)	-0,114(1)	0,341(2)	0,36(3)
C22	0,6177(3)	0,20088(15)	0,1190(2)	0,082(1)	C61B	-0,203(4)	-0,126(2)	0,332(1)	0,68(9)
C23	0,6783(4)	0,18474(18)	0,0729(2)	0,096(1)	C62A	-0,332(2)	-0,133(1)	0,375(1)	0,23(1)
C24	0,7775(5)	0,15972(17)	0,0984(3)	0,105(1)	C62B	-0,242(2)	-0,146(2)	0,390(2)	0,26(2)
C25	0,8170(4)	0,15073(19)	0,1694(3)	0,122(2)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $3I \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ in pm:

Li1-N1	204,1(4)	Li2-S2	249,7(4)	Si2-N3	173,8(2)	S1-C4	177,4(2)
Li1-N4	198,7(4)	Li2-S3	270,7(5)	Si2-N4	173,1(2)	S1-C9	176,8(2)
Li2-N2	197,8(5)	Li3-S2	312,1(5)	Si1-C1	187,7(3)	S2-C16	176,9(3)
Li2-N3	199,2(5)	Li3-S4	305,7(5)	Si1-C2	188,2(3)	S2-C21	179,1(3)
Li3-N2	203,8(5)	Li4-S1	253,0(4)	Si2-C27	189,4(3)	S3-C30	176,7(3)
Li3-N4	206,2(5)	Li4-S3	262,7(4)	Si2-C28	188,3(3)	S3-C35	178,7(3)
Li4-N1	202,1(5)	Li3-O	190,1(5)	N1-C3	139,9(3)	S4-C42	177,1(3)
Li4-N3	200,2(4)	Li4-C35	240,6(5)	N2-C15	138,6(3)	S4-C47	179,0(3)
Li1-S1	249,4(4)	Si1-N1	173,8(2)	N3-C29	137,5(3)	O-C53	146,1(5)
Li1-S4	244,4(4)	Si1-N2	173,6(2)	N4-C41	138,9(3)	O-C55	143,4(4)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $3I \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2} n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ in Grad:

N1-Li1-N4	129,1(2)	N4-Li3-O	120,6(2)	Li2-N3-Li4	80,6(2)
N2-Li2-N3	130,8(3)	S1-Li1-S4	135,7(2)	Li1-N4-Li3	83,1(2)
N2-Li3-N4	120,5(2)	S2-Li2-S3	133,0(2)	Li1-N1-Si1	108,9(2)
N1-Li4-N3	124,5(2)	S2-Li3-S4	178,2(2)	Li4-N1-Si1	120,2(2)
N1-Li1-S1	76,6(1)	S1-Li4-S3	156,7(2)	Li2-N2-Si1	112,1(2)
N1-Li1-S4	122,2(2)	S2-Li3-O	92,2(2)	Li3-N2-Si1	117,3(2)
N4-Li1-S1	113,3(2)	S4-Li3-O	86,4(2)	Li2-N3-Si2	114,1(2)
N4-Li1-S4	86,4(2)	N1-Si1-N2	105,9(1)	Li4-N3-Si2	118,2(2)
N2-Li2-S2	85,1(2)	N3-Si2-N4	106,1(1)	Li1-N4-Si2	116,6(2)
N2-Li2-S3	118,9(2)	N1-Si1-C1	108,9(1)	Li3-N4-Si2	115,6(2)
N3-Li2-S2	116,5(2)	N1-Si1-C2	114,2(1)	Li1-S1-Li4	65,0(1)
N3-Li2-S3	79,4(2)	N2-Si1-C1	112,6(1)	Li2-S2-Li3	57,0(1)
N2-Li3-S2	68,8(2)	N2-Si1-C2	107,7(1)	Li2-S3-Li4	57,9(1)
N2-Li3-S4	111,0(2)	N3-Si2-C27	110,5(1)	Li1-S4-Li3	57,2(1)
N4-Li3-S2	111,6(2)	N3-Si2-C28	109,6(1)	C16-S2-C21	103,9(1)
N4-Li3-S4	70,2(1)	N4-Si2-C27	110,6(1)	C30-S3-C35	102,3(1)
N1-Li4-S1	76,1(2)	N4-Si2-C28	110,1(1)	C42-S4-C47	104,3(1)
N1-Li4-S3	111,8(2)	C1-Si1-C2	107,7(1)	C9-S1-C4	104,5(1)
N3-Li4-S1	113,1(2)	C28-Si2-C27	109,9(1)	C53-O-C55	119,6(3)
N3-Li4-S3	81,3(2)	Li1-N1-Li4	83,2(2)		
N2-Li3-O	118,8(2)	Li2-N2-Li3	85,8(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-OMe}\}_2\}(\text{dme})_4] \cdot 2 \text{dme}$ ($33 \cdot 3 \text{ dme}$)

Identifikationscode:	i2t0996		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{56}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{Si}_2$, $M = 1169,54 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-26 \leq h \leq 26$
Raumgruppe	$C2/c$		$-18 \leq k \leq 18$
Zellmetrik	a 22,535(2) Å		$-22 \leq l \leq 23$
	b 15,753(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	16174
	c 19,963(2) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5979
	β 105,032(8)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3677
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,1 %
		R_{int}	0,0305
Zellvolumen V_c	6844(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	371
Elektronen pro Zelle F_{000}	2528	Restraints	5
Kristallografische Dichte ρ	1,135 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,0
Absorptionskoeffizient μ	0,132 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0787
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0491
Kristallabmessungen	0,42×0,24×0,23 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1415
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1308
Ausgewertetes θ -Intervall	2,79 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,907
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,47; -0,28

Anmerkung: Die asymmetrische Einheit enthält ein fehlgeordnetes Molekül DME, bei dem die C- und O-Lagen nicht zweifelsfrei unterschieden werden können (C25 – C28, O7, O8). Die zugehörigen H-Atome konnten nicht lokalisiert werden.

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $33 \cdot 3$ dme:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Na1	0,5000	0,1952(1)	0,7500	0,038(1)	C8	0,4928(1)	0,2061(2)	0,9570(2)	0,050(1)
Na2	0,5000	0,5060(1)	0,7500	0,040(1)	C9	0,6482(1)	0,1554(2)	0,8369(2)	0,052(1)
Na3	0,4134(1)	0,3512(1)	0,6666(1)	0,041(1)	C10	0,3723(1)	0,4734(2)	0,7620(1)	0,038(1)
Si	0,4314(1)	0,3498(1)	0,8494(1)	0,034(1)	C11	0,3637(1)	0,5236(2)	0,7003(1)	0,041(1)
N1	0,4935(1)	0,2865(1)	0,8494(1)	0,034(1)	C12	0,3187(1)	0,5847(2)	0,6807(2)	0,057(1)
N2	0,4194(1)	0,4161(2)	0,7789(1)	0,034(1)	C13	0,2774(2)	0,5991(2)	0,7205(2)	0,074(1)
O1	0,5933(1)	0,1985(1)	0,8413(1)	0,038(1)	C14	0,2829(1)	0,5515(2)	0,7793(2)	0,070(1)
O2	0,4055(1)	0,5054(1)	0,6611(1)	0,042(1)	C15	0,3286(1)	0,4907(2)	0,7999(2)	0,053(1)
O3	0,4516(1)	0,0550(1)	0,7816(1)	0,073(1)	C16	0,3984(2)	0,5499(2)	0,5971(2)	0,056(1)
O4	0,5165(1)	0,6426(1)	0,6877(1)	0,067(1)	C17	0,4220(2)	0,0505(3)	0,8361(2)	0,096(1)
O5	0,2591(2)	0,3124(2)	0,6222(2)	0,154(2)	C18	0,4889(2)	-0,0158(2)	0,7820(2)	0,089(1)
O6	0,3459(1)	0,3623(2)	0,5477(2)	0,086(1)	C19	0,5554(2)	0,6454(2)	0,6419(2)	0,085(1)
O7	0,7006(5)	0,8918(7)	0,9984(5)	0,327(5)	C20	0,5240(2)	0,7144(2)	0,7306(2)	0,086(1)
O8	0,6868(7)	0,8601(9)	0,8722(9)	0,436(9)	C21	0,2262(4)	0,3178(5)	0,6727(3)	0,169(3)
C1	0,3601(1)	0,2841(2)	0,8443(2)	0,054(2)	C22	0,2534(2)	0,3821(3)	0,5823(3)	0,105(2)
C2	0,4455(1)	0,4123(2)	0,9332(2)	0,052(1)	C23	0,2824(2)	0,3694(3)	0,5247(3)	0,115(2)
C3	0,5162(1)	0,2271(2)	0,8998(1)	0,036(1)	C24	0,3735(2)	0,3501(3)	0,4922(2)	0,100(2)
C4	0,5692(1)	0,1784(2)	0,8969(1)	0,038(1)	C25	0,7297(5)	0,9037(8)	0,9334(6)	0,234(6)
C5	0,5946(1)	0,1168(2)	0,9451(2)	0,054(1)	C26	0,6472(5)	0,8476(9)	0,9766(8)	0,320(9)
C6	0,5692(2)	0,0992(2)	0,9998(2)	0,066(1)	C27	0,6244(5)	0,8233(7)	0,9054(7)	0,207(5)
C7	0,5188(2)	0,1442(2)	1,0056(2)	0,065(1)	C28	0,6493(8)	0,8548(8)	0,8234(9)	0,316(9)

Ausgewählte Atomabstände zu $33 \cdot 3$ dme in pm:

Na1-N1	248,7(2)	Na1-O3'	261,1(3)	Si-N1	171,8(2)	O2-C16	143,0(3)
Na1-N1'	248,7(2)	Na2-O2	239,3(2)	Si-N2	171,6(2)	O3-C17	142,0(5)
Na2-N2	248,6(2)	Na2-O2'	239,3(2)	Si-C1	189,3(3)	O3-C18	139,4(4)
Na2-N2'	248,6(2)	Na2-O4	255,9(2)	Si-C2	189,7(3)	O4-C19	142,2(5)
Na3-N1'	242,6(2)	Na2-O4'	255,9(2)	N1-C3	137,2(3)	O4-C20	140,2(4)
Na3-N2	243,5(2)	Na3-O1'	241,2(2)	N2-C10	136,7(3)	O5-C21	140,0(7)
Na1-O1	239,9(2)	Na3-O2	243,7(2)	O1-C4	139,3(3)	O5-C22	134,4(6)
Na1-O1'	239,9(2)	Na3-O5	341,4(6)	O1-C9	143,5(3)	O6-C23	138,9(5)
Na1-O3	261,1(3)	Na3-O6	247,0(3)	O2-C11	140,1(3)	O6-C24	141,9(6)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $33 \cdot 3$ dme in Grad:

N1-Na1-N1'	109,3(1)	N2-Na3-O6	136,7(1)	N2-Si-C1	109,8(1)
N2-Na2-N2'	110,5(1)	O1-Na1-O1'	177,5(1)	N2-Si-C2	111,3(1)
N1'-Na3-N2	117,0(1)	O1-Na1-O3	100,0(1)	C1-Si-C2	106,0(1)
N1-Na1-O1	66,6(1)	O1-Na1-O3'	82,2(1)	Na1-N1-Na3'	84,6(1)
N1-Na1-O1'	111,9(1)	O3-Na1-O3'	64,5(1)	Na2-N2-Na3	84,0(1)
N1-Na1-O3	100,5(1)	O2-Na2-O2'	179,6(1)	Na1-N1-Si	123,5(1)
N1-Na1-O3'	142,8(1)	O2-Na2-O4	81,8(1)	Na3'-N1-Si	119,2(1)
N2-Na2-O2	66,8(1)	O2-Na2-O4'	98,6(1)	Na2-N2-Si	124,6(1)
N2-Na2-O2'	112,9(1)	O4-Na2-O4'	65,6(1)	Na3-N2-Si	117,3(1)
N2-Na2-O4'	99,2(1)	O1'-Na3-O2	171,3(1)	Na1-O1-Na3'	86,8(1)
N2-Na2-O4	143,0(1)	O1'-Na3-O5	76,3(1)	Na2-O2-Na3	86,0(1)
N1'-Na3-O1'	67,3(1)	O1'-Na3-O6	89,7(1)	C4-O1-C9	117,6(2)
N1'-Na3-O2	117,9(1)	O2-Na3-O5	96,2(1)	C11-O2-C16	117,6(2)
N1'-Na3-O5	138,4(1)	O2-Na3-O6	82,3(1)	C17-O3-C18	111,0(3)
N1'-Na3-O6	103,9(1)	O5-Na3-O6	55,4(1)	C19-O4-C20	111,8(3)
N2-Na3-O1'	117,8(1)	N1-Si-N2	108,0(1)	C21-O5-C22	113,0(4)
N2-Na3-O2	67,0(1)	N1-Si-C1	111,3(1)	C23-O6-C24	112,0(4)
N2-Na3-O5	97,1(1)	N1-Si-C2	110,5(1)		

Symmetrieeoperator: '(1-x; y; 1,5-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Na}_4\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-OMe}\}_2\}_2(\text{thf})_4] \cdot 2 \text{ thf}$ ($33 \cdot 3 \text{ thf}$)

Identifikationscode: i2t1128
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2$, $M = 1125,44 \text{ g/mol}$

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallsystem	tetragonal	Limitierung der Indices	-15 ≤ h ≤ 22
Raumgruppe	I4 ₁ /a		-22 ≤ k ≤ 20
Zellmetrik	a = b	19,340(1) Å	-18 ≤ l ≤ 21
	c	17,781(1) Å	
		Gemessene Reflexe gesamt	7305
		Symmetrieunabhängige Reflexe	2921
		Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	1518
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
		R _{int}	0,0676
Zellvolumen V _c	6650,7(8) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	195
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	2896	Restraints	15
Kristallografische Dichte ρ	1,124 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)	7,9
Absorptionskoeffizient μ	0,131 mm ⁻¹	R ₁ (alle Daten)	0,1003
		R ₁ (I > 2σ)	0,0555
Kristallabmessungen	0,34 × 0,31 × 0,30 mm ³	wR ₂ (alle Daten)	0,1695
Messtemperatur T	200(2) K	wR ₂ (I > 2σ)	0,1542
Ausgewertetes θ-Intervall	3,97 ... 25,00°	Goof (F ²)	0,852
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,28; -0,22

Anmerkung: In der Nähe der speziellen Lage (0; 0,5; 0,5) befindet sich ein fehlgeordnetes Molekül THF (C13 – C16, O3). Dieses wurde mit Restraints für die Ausgewählte Atomabstände (C-C = 154(3) pm, C-O = 144(3) pm) und für die anisotropen Auslenkungsparameter (Anweisung DELU^[221]) verfeinert.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 33 · 3 thf:

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Na	0,3985(1)	0,2986(1)	0,3894(1)	0,054(1)	C6	0,3040(2)	0,1306(2)	0,5971(2)	0,067(1)
Si	0,5000	0,2500	0,5339(1)	0,045(1)	C7	0,3652(2)	0,1604(2)	0,5762(2)	0,056(1)
N	0,4389(1)	0,2139(1)	0,4759(1)	0,046(1)	C8	0,2809(2)	0,1872(2)	0,3245(2)	0,079(1)
O1	0,3366(1)	0,1914(1)	0,3769(1)	0,056(1)	C9	0,2501(2)	0,3902(3)	0,3915(3)	0,098(2)
O2	0,2949(2)	0,3456(2)	0,4320(2)	0,092(1)	C10	0,2073(3)	0,4240(3)	0,4462(4)	0,129(2)
O3	0,022(1)	0,412(1)	0,537(1)	0,345(9)	C11	0,2151(4)	0,3877(5)	0,5149(4)	0,181(4)
C1	0,4558(2)	0,3153(2)	0,5972(2)	0,064(1)	C12	0,2679(3)	0,3368(3)	0,5059(3)	0,114(2)
C2	0,3794(2)	0,1824(2)	0,5015(2)	0,046(1)	C13	0,021(1)	0,479(2)	0,490(1)	0,212(8)
C3	0,3236(2)	0,1700(2)	0,4507(2)	0,050(1)	C14	-0,036(1)	0,519(2)	0,530(2)	0,234(9)
C4	0,2621(2)	0,1405(2)	0,4722(2)	0,064(1)	C15	-0,079(1)	0,463(1)	0,548(1)	0,156(5)
C5	0,2518(2)	0,1203(2)	0,5468(2)	0,071(1)	C16	-0,045(1)	0,391(1)	0,559(1)	0,242(8)

Ausgewählte Atomabstände zu 33 · 3 thf in pm:

Na-N	237,9(3)	Na-O1 ^{'''}	238,7(2)	Si-C1	189,4(3)	O2-C9	141,8(5)
Na-N ^{'''}	242,2(3)	Na-O2	232,6(3)	O1-C3	140,0(4)	O2-C12	142,4(5)
Na-O1	240,5(3)	Si-N	171,7(3)	O1-C8	142,6(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 33 · 3 thf in Grad:

N-Na-N ^{'''}	116,4(1)	O1-Na-O1 ^{'''}	164,5(1)	Na'-N-Si	130,7(1)
N-Na-O1	68,2(1)	O1-Na-O2	86,5(1)	Na-O1-Na'	81,3(1)
N-Na-O1 ^{'''}	127,2(1)	O1 ^{'''} -Na-O2	88,6(1)	C3-O1-C8	117,4(3)
N-Na-O2	110,0(1)	Na-N-Na'	81,1(1)	C9-O2-C12	108,5(3)
N ^{'''} -Na-O2	133,4(1)	Na-N-Si	109,6(1)		

Symmetrieeoperatoren: ' (0,75-y; -0,25+x; 0,75-z), '' (1-y; 0,5-y; z), ''' (0,25+y; 0,75-x; 0,75-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Na₂{Me₂Si{N-phn-SPh}₂}(dme)₂(NH₃)] (36 · 2 dme · NH₃)

Identifikationscode: i2t0937
 Summenformel, Molmasse: C₃₄H₄₇N₃O₄S₂Si, M = 699,94 g/mol

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-12 ≤ h ≤ 13
Raumgruppe	P $\bar{1}$		-14 ≤ k ≤ 14
Zellmetrik	a		-16 ≤ l ≤ 17
	b	Gemessene Reflexe gesamt	13310
	c	Symmetrieunabhängige Reflexe	6524
	α	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	4128
	β	Vollständigkeit des Datensatzes	99,2 %
	γ	R _{int}	0,0682
Zellvolumen V _c	1861,8(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	2	Parameter	415
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	744	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,248 g cm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)	9,9
Absorptionskoeffizient μ	0,238 mm ⁻¹	R ₁ (alle Daten)	0,0689
		R ₁ (I > 2σ)	0,0408
Kristallabmessungen	0,26×0,24×0,19 mm ³	wR ₂ (alle Daten)	0,1064
Messtemperatur T	200(2) K	wR ₂ (I > 2σ)	0,0998
Ausgewertetes θ-Intervall	2,82 ... 25,00°	Goof (F ²)	0,851
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,96; -0,34

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **36** · 2 dme · NH₃:

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Na1	0,8436(1)	-0,1027(1)	0,1068(1)	0,0507(3)	C12	1,0294(3)	-0,3118(3)	-0,3241(2)	0,0531(8)
Na2	0,7039(1)	-0,2725(1)	0,3203(1)	0,0629(4)	C13	0,9779(3)	-0,3867(2)	-0,2446(2)	0,0480(7)
Si	0,9973(1)	-0,2056(1)	0,2776(1)	0,0310(2)	C14	0,9654(2)	-0,3590(2)	-0,1564(2)	0,0417(6)
N1	1,0142(2)	-0,2247(2)	0,1626(1)	0,0347(5)	C15	0,8139(2)	-0,0852(2)	0,3530(2)	0,0308(5)
N2	0,8590(2)	-0,1363(2)	0,2814(1)	0,0335(5)	C16	0,7053(2)	-0,0172(2)	0,3388(2)	0,0324(5)
N3	0,7778(2)	0,0363(2)	-0,0350(2)	0,0599(7)	C17	0,6498(2)	0,0335(2)	0,4090(2)	0,0402(6)
S1	0,9866(1)	-0,2153(1)	-0,0356(1)	0,0493(2)	C18	0,7006(3)	0,0205(2)	0,4959(2)	0,0459(7)
S2	0,6495(1)	-0,0070(1)	0,2240(1)	0,0426(2)	C19	0,8078(3)	-0,0419(2)	0,5121(2)	0,0422(6)
O1	0,7392(2)	-0,4334(2)	0,2597(2)	0,0613(6)	C20	0,8631(2)	-0,0930(2)	0,4422(2)	0,0354(6)
O2	0,6612(2)	-0,2376(2)	0,1158(2)	0,0510(5)	C21	0,5303(2)	0,0987(2)	0,2166(2)	0,0337(6)
O3	0,6708(2)	-0,3628(2)	0,5090(2)	0,0596(6)	C22	0,4142(3)	0,0691(2)	0,2385(2)	0,0441(6)
O4	0,5056(2)	-0,2754(2)	0,3757(2)	0,0644(6)	C23	0,3224(3)	0,1542(3)	0,2261(2)	0,0512(7)
C1	1,0027(3)	-0,3455(2)	0,3749(2)	0,0500(7)	C24	0,3475(3)	0,2677(2)	0,1909(2)	0,0477(7)
C2	1,1188(3)	-0,1170(2)	0,2990(2)	0,0491(7)	C25	0,4628(3)	0,2968(2)	0,1686(2)	0,0537(8)
C3	1,1030(2)	-0,2885(2)	0,1282(2)	0,0299(5)	C26	0,5551(3)	0,2139(2)	0,1810(2)	0,0477(7)
C4	1,1054(2)	-0,2964(2)	0,0300(2)	0,0321(5)	C27	0,6748(4)	-0,5327(3)	0,2882(4)	0,0979(9)
C5	1,1951(2)	-0,3565(2)	-0,0109(2)	0,0356(6)	C28	0,7830(3)	-0,4064(3)	0,1598(2)	0,0567(8)
C6	1,2879(2)	-0,4135(2)	0,0425(2)	0,0403(6)	C29	0,6917(3)	-0,3452(3)	0,0936(2)	0,0565(8)
C7	1,2894(2)	-0,4089(2)	0,1380(2)	0,0377(6)	C30	0,5671(3)	-0,1773(3)	0,0596(2)	0,0597(8)
C8	1,2000(2)	-0,3489(2)	0,1799(2)	0,0340(5)	C31	0,7584(3)	-0,3779(3)	0,5783(3)	0,0696(9)
C9	1,0054(2)	-0,2555(2)	-0,1474(2)	0,0365(6)	C32	0,5724(3)	-0,2923(3)	0,5307(2)	0,0576(8)
C10	1,0567(3)	-0,1811(2)	-0,2283(2)	0,0429(6)	C33	0,4719(3)	-0,3093(3)	0,4748(2)	0,0601(8)
C11	1,0679(3)	-0,2099(3)	-0,3163(2)	0,0521(7)	C34	0,4179(3)	-0,2998(4)	0,3186(3)	0,0846(9)

Ausgewählte Atomabstände zu **36** · 2 dme · NH₃ in pm:

Na1-N1	239,7(2)	Na2-O1	231,0(2)	N1-C3	135,5(3)	O3-C31	142,4(4)
Na1-N2	244,3(2)	Na2-O2	292,0(2)	N2-C15	136,9(3)	O3-C32	141,0(3)
Na1-N3	241,0(3)	Na2-O3	264,6(3)	S2-C16	177,6(2)	O4-C33	140,0(4)
Na2-N2	241,1(2)	Na2-O4	230,7(3)	S2-C21	177,4(2)	O4-C34	141,9(4)
Na1-S1	302,1(1)	Si-N1	170,9(2)	O1-C27	139,3(4)	S1-C4	178,2(2)
Na1-S2	299,1(1)	Si-N2	171,8(2)	O1-C28	143,5(4)	S1-C9	177,5(2)
Na2-S2	317,7(2)	Si-C1	189,3(3)	O2-C29	142,0(3)		
Na1-O2	267,7(2)	Si-C2	187,9(3)	O2-C30	142,5(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **36** · 2 dme · NH₃ in Grad:

N1-Na1-N2	67,5(1)	N1-Na1-O2	107,8(1)	S2-Na2-O1	133,8(1)
N1-Na1-N3	140,7(1)	N2-Na1-O2	96,9(1)	S2-Na2-O2	69,6(1)
N2-Na1-N3	143,6(1)	N3-Na1-O2	93,5(1)	S2-Na2-O3	122,6(1)
N1-Na1-S1	62,1(1)	N2-Na2-O1	115,5(1)	S2-Na2-O4	85,8(1)
N1-Na1-S2	128,3(1)	N2-Na2-O2	91,5(1)	O1-Na2-O2	64,7(1)
N2-Na1-S1	129,1(1)	N2-Na2-O3	112,5(1)	O1-Na2-O3	102,6(1)
N2-Na1-S2	61,0(1)	N2-Na2-O4	137,6(1)	O1-Na2-O4	105,3(1)
N3-Na1-S1	85,2(1)	S1-Na1-S2	165,4(1)	O2-Na2-O3	156,0(1)
N3-Na1-S2	88,3(1)	S1-Na1-O2	91,6(1)	O2-Na2-O4	96,1(1)
N2-Na2-S2	58,1(1)	S2-Na1-O2	75,7(1)	O3-Na2-O4	66,6(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu $36 \cdot 2 \text{ dme} \cdot \text{NH}_3$ in Grad (Fortsetzung):

N1-Si-N2	103,4(1)	Na1-N2-Na2	93,4(1)	C16-S2-C21	103,9(1)
N1-Si-C1	113,3(1)	Na1-N1-Si	94,7(1)	Na1-O2-Na2	78,1(1)
N1-Si-C2	110,6(1)	Na1-N2-Si	92,9(1)	C27-O1-C28	114,3(3)
N2-Si-C1	110,5(1)	Na2-N2-Si	111,0(1)	C29-O2-C30	111,0(2)
N2-Si-C2	112,2(1)	Na1-S2-Na2	69,8(1)	C31-O3-C32	111,4(3)
C1-Si-C2	106,9(1)	C4-S1-C9	102,4(1)	C33-O4-C34	111,7(3)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{\text{K}_6\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NPh}\}_2\}_3(\text{diox})_{5,5}\}_\infty] \cdot \text{diox}$ ($37 \cdot 2 \frac{1}{6} \text{ diox}$)

Identifikationscode:	i2t1326		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{K}_6\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Si}_3$, $M = 1528,41 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-29 \leq h \leq 29$
Raumgruppe	$C2/c$		$-21 \leq k \leq 22$
Zellmetrik	a 24,416(1) Å		$-44 \leq l \leq 44$
	b 18,843(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	47915
	c 37,714(2) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	14869
	β 102,098(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	8484
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
Zellvolumen V_c	16966(1) Å ³	R_{int}	0,0597
Moleküle pro Zelle z	8	Parameter	837
Elektronen pro Zelle F_{000}	6480	Restraints	14
Kristallografische Dichte ρ	1,197 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,3
Absorptionskoeffizient μ	0,406 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,1078
Kristallabmessungen	0,54×0,46×0,45 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0734
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,2308
Ausgewertetes θ -Intervall	3,82 ... 25,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,2118
Absorptionskorrektur	keine	Goof (F^2)	0,958
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,92; -0,42

Anmerkung: Eines der koordinierenden Dioxan-Moleküle (C47, C48, O3) und das nicht koordinierende Molekül Dioxan (C65 – C68, O12, O13) sind stark fehlgeordnet. Die H-Atome an diesen Molekülen konnten nicht lokalisiert werden.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $37 \cdot 2 \frac{1}{6} \text{ diox}$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
K1	0,8292(1)	0,0322(1)	0,1139(1)	0,056(1)	O11	0,9925(2)	0,0681(2)	0,0140(1)	0,094(1)
K2	0,8500(1)	-0,0900(1)	0,1892(1)	0,072(1)	O12	0,4795(7)	0,0333(9)	0,1053(5)	0,387(8)
K3	0,7302(1)	-0,1348(1)	0,0854(1)	0,061(1)	O13	0,4686(9)	0,0108(9)	0,1580(5)	0,554(9)
K4	0,7904(1)	0,1970(1)	0,1745(1)	0,073(1)	C1	0,6759(2)	-0,0585(2)	0,1593(1)	0,071(1)
K5	0,7169(1)	0,1502(1)	0,0609(1)	0,060(1)	C2	0,6550(2)	0,0999(2)	0,1468(1)	0,072(1)
K6	0,9640(1)	0,1052(1)	0,0763(1)	0,066(1)	C3	0,6729(1)	0,0027(2)	0,0695(1)	0,053(1)
Si1	0,7056(1)	0,0257(1)	0,1431(1)	0,053(1)	C4	0,6154(2)	-0,0093(2)	0,0695(1)	0,065(1)
Si2	0,8952(1)	-0,1526(1)	0,1152(1)	0,064(1)	C5	0,5771(2)	-0,0245(3)	0,0374(2)	0,080(1)
Si3	0,8533(1)	0,2258(1)	0,0920(1)	0,058(1)	C6	0,5931(2)	-0,0269(3)	0,0045(2)	0,084(1)
N1	0,7142(1)	0,0163(2)	0,0995(1)	0,052(1)	C7	0,6480(2)	-0,0150(3)	0,0035(1)	0,074(1)
N2	0,7710(1)	0,0436(2)	0,1686(1)	0,056(1)	C8	0,6867(2)	-0,0013(2)	0,0352(1)	0,059(1)
N3	0,9106(1)	-0,0693(2)	0,1330(1)	0,062(1)	C9	0,7838(2)	0,0483(2)	0,2052(1)	0,061(1)
N4	0,8346(2)	-0,1743(2)	0,1280(1)	0,065(1)	C10	0,7458(2)	0,0423(3)	0,2288(1)	0,080(1)
N5	0,7896(1)	0,2397(2)	0,1023(1)	0,055(1)	C11	0,7625(3)	0,0466(3)	0,2660(2)	0,103(2)
N6	0,8568(1)	0,1431(2)	0,0739(1)	0,054(1)	C12	0,8165(4)	0,0557(3)	0,2827(2)	0,107(2)
O1	0,8261(3)	-0,1715(4)	0,2416(2)	0,177(3)	C13	0,8563(3)	0,0629(3)	0,2614(2)	0,101(2)
O2	0,7580(5)	-0,2371(3)	0,2791(2)	0,243(5)	C14	0,8401(2)	0,0596(3)	0,2232(1)	0,078(1)
O3	0,9495(3)	-0,1058(8)	0,2337(2)	0,293(6)	C15	0,9529(2)	-0,2190(3)	0,1329(2)	0,092(2)
O4	0,6276(2)	-0,1979(2)	0,0784(1)	0,116(1)	C16	0,8865(2)	-0,1523(3)	0,0641(1)	0,082(1)
O5	0,5401(2)	-0,2937(3)	0,0724(1)	0,136(2)	C17	0,9582(2)	-0,0325(3)	0,1334(1)	0,066(1)
O6	0,7277(2)	-0,2078(2)	0,0243(1)	0,088(1)	C18	1,0013(2)	-0,0528(3)	0,1145(1)	0,079(1)
O7	0,8725(4)	0,2744(5)	0,2222(2)	0,221(4)	C19	1,0505(2)	-0,0124(4)	0,1181(2)	0,105(2)
O8	0,9414(5)	0,3273(7)	0,2822(2)	0,257(5)	C20	1,0592(2)	0,0478(4)	0,1389(2)	0,109(2)
O9	0,6168(1)	0,2094(2)	0,0370(1)	0,078(1)	C21	1,0179(2)	0,0698(3)	0,1563(2)	0,097(2)
O10	0,5054(2)	0,2250(2)	0,0447(1)	0,103(1)	C22	0,9687(2)	0,0317(3)	0,1533(1)	0,072(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $37 \cdot 2 \frac{1}{6}$ diox (Fortsetzung):

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C23	0,8111(2)	-0,2397(2)	0,1274(1)	0,072(1)	C46	0,8188(9)	-0,2456(6)	0,2413(3)	0,254(9)
C24	0,8269(3)	-0,3009(3)	0,1102(2)	0,093(2)	C47	0,9700(7)	-0,0658(9)	0,2684(4)	0,244(7)
C25	0,7977(4)	-0,3652(3)	0,1100(2)	0,118(2)	C48	0,9805(6)	-0,1352(8)	0,2771(4)	0,263(9)
C26	0,7535(4)	-0,3726(4)	0,1274(2)	0,127(3)	C49	0,6034(5)	-0,2178(7)	0,1073(3)	0,207(6)
C27	0,7378(3)	-0,3158(4)	0,1442(2)	0,118(2)	C50	0,5768(5)	-0,2764(7)	0,1059(2)	0,212(6)
C28	0,7648(2)	-0,2507(3)	0,1446(2)	0,089(2)	C51	0,5681(4)	-0,2805(5)	0,0421(2)	0,145(3)
C29	0,9105(2)	0,2240(3)	0,1348(2)	0,098(2)	C52	0,5911(3)	-0,2135(4)	0,0445(2)	0,137(3)
C30	0,8765(2)	0,2970(3)	0,0634(2)	0,094(2)	C53	0,7253(2)	-0,2839(3)	0,0256(2)	0,0871(8)
C31	0,7680(2)	0,3010(2)	0,1130(1)	0,055(1)	C54	0,7729(3)	-0,3154(3)	0,0118(2)	0,0926(9)
C32	0,7114(2)	0,3031(2)	0,1162(1)	0,066(1)	C55	0,9120(8)	0,2348(9)	0,2463(5)	0,590(9)
C33	0,6860(2)	0,3634(3)	0,1261(1)	0,079(1)	C56	0,9140(9)	0,2650(9)	0,2826(5)	0,597(9)
C34	0,7162(3)	0,4251(3)	0,1344(2)	0,086(1)	C57	0,9100(7)	0,3702(9)	0,2554(5)	0,272(8)
C35	0,7716(2)	0,4251(2)	0,1326(1)	0,080(1)	C58	0,8980(5)	0,3371(5)	0,2208(3)	0,166(4)
C36	0,7976(2)	0,3647(2)	0,1224(1)	0,068(1)	C59	0,5481(3)	0,2754(3)	0,0599(2)	0,1016(9)
C37	0,8343(1)	0,1189(2)	0,0403(1)	0,052(1)	C60	0,5924(2)	0,2781(3)	0,0380(2)	0,0810(8)
C38	0,8424(2)	0,0472(2)	0,0313(1)	0,059(1)	C61	0,5745(2)	0,1596(3)	0,0215(2)	0,0824(8)
C39	0,8188(2)	0,0191(3)	-0,0026(1)	0,080(1)	C62	0,5301(2)	0,1579(3)	0,0436(2)	0,0994(9)
C40	0,7863(2)	0,0627(4)	-0,0291(1)	0,095(2)	C63	0,9562(3)	0,0423(3)	-0,0183(2)	0,0931(9)
C41	0,7782(2)	0,1320(4)	-0,0213(1)	0,085(2)	C64	0,9534(2)	-0,0371(3)	-0,0173(2)	0,0932(9)
C42	0,8008(2)	0,1595(3)	0,0117(1)	0,069(1)	C65	0,425(1)	0,010(1)	0,112(1)	0,48(3)
C43	0,8164(4)	-0,1427(4)	0,2751(2)	0,147(3)	C66	0,453(1)	-0,058(1)	0,140(1)	0,37(2)
C44	0,7599(5)	-0,1595(5)	0,2773(2)	0,163(4)	C67	0,507(2)	-0,038(2)	0,146(1)	0,32(1)
C45	0,7649(9)	-0,2632(6)	0,2453(3)	0,269(9)	C68	0,482(2)	-0,042(1)	0,106(1)	0,40(2)

Ausgewählte Atomabstände zu $37 \cdot 2 \frac{1}{6}$ diox in pm:

K1-N1	276,1(3)	K6-O11	268,0(4)	K6-C20	313,7(5)	N6-C37	135,2(5)
K1-N2	274,7(3)	K1-C17	331,3(4)	K6-C21	310,0(5)	O1-C43	143,9(9)
K1-N3	274,4(3)	K1-C22	341,9(4)	K6-C22	319,7(5)	O1-C46	140,8(9)
K1-N6	274,2(3)	K1-C37	324,4(4)	K6-C37	318,4(4)	O2-C44	146,5(8)
K2-N2	316,8(3)	K1-C38	321,0(4)	K6-C38	328,2(4)	O2-C45	140,9(8)
K2-N3	285,5(3)	K2-C9	319,0(4)	Si2-N3	171,7(4)	O4-C49	139,7(8)
K2-N4	276,0(4)	K2-C14	312,8(5)	Si2-N4	170,2(4)	O4-C52	143,0(9)
K3-N1	293,8(3)	K3-C3	294,6(4)	Si3-N5	170,1(3)	O5-C50	142,5(9)
K3-N4	281,3(4)	K3-C8	319,3(4)	Si3-N6	171,0(3)	O5-C51	147,0(9)
K4-N2	293,0(3)	K3-C23	300,2(4)	Si1-N1	171,1(3)	O6-C53	143,5(6)
K4-N5	283,5(3)	K3-C28	311,1(5)	Si1-N2	171,6(3)	O6-C54 ⁱⁱⁱ	142,7(6)
K5-N1	292,0(3)	K4-C9	305,0(4)	Si1-C1	189,8(4)	O7-C55	139,5(9)
K5-N5	269,7(3)	K4-C14	325,9(5)	Si1-C2	189,0(4)	O7-C58	134,2(8)
K6-N6	269,7(3)	K4-C31	299,7(4)	Si2-C15	189,7(5)	O8-C56	135,3(9)
K2-O1	266,2(5)	K4-C32	328,2(4)	Si2-C16	189,5(5)	O8-C57	139,2(9)
K2-O3	266,4(6)	K5-C3	302,0(4)	Si3-C29	190,1(5)	O9-C60	142,8(5)
K3-O4	273,4(4)	K5-C8	305,5(4)	Si3-C30	188,1(5)	O9-C61	142,6(6)
K3-O6	267,4(3)	K5-C37	317,8(3)	N1-C3	137,3(5)	O10-C59	143,8(7)
K4-O2'	262,3(5)	K5-C42	304,1(4)	N2-C9	135,4(5)	O10-C62	140,5(7)
K4-O7	280,4(6)	K6-C17	339,2(4)	N3-C17	135,0(5)	O11-C63	143,1(7)
K5-O9	266,6(3)	K6-C18	334,9(5)	N4-C23	135,8(6)	O11-C64 ^v	142,4(6)
K6-O5 ⁱⁱ	268,7(4)	K6-C19	323,4(5)	N5-C31	136,7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $37 \cdot 2 \frac{1}{6}$ diox in Grad:

N1-K1-N2	59,4(1)	N1-K3-O4	106,6(1)	N5-Si3-N6	110,8(2)
N1-K1-N3	128,8(1)	N1-K3-O6	132,5(1)	N1-Si1-C1	110,8(2)
N1-K1-N6	109,4(1)	N4-K3-O4	129,9(1)	N1-Si1-C2	111,2(2)
N2-K1-N3	108,5(1)	N4-K3-O6	102,2(1)	N2-Si1-C1	111,0(2)
N2-K1-N6	125,3(1)	N2-K4-O2'	115,4(2)	N2-Si1-C2	111,1(2)
N3-K1-N6	115,3(1)	N2-K4-O7	130,1(2)	N3-Si2-C15	112,3(2)
N2-K2-N3	95,3(1)	N5-K4-O2'	126,4(2)	N3-Si2-C16	111,3(2)
N2-K2-N4	106,4(1)	N5-K4-O7	109,3(2)	N4-Si2-C15	111,6(2)
N3-K2-N4	57,3(1)	N1-K5-O9	114,5(1)	N4-Si2-C16	111,8(2)
N1-K3-N4	106,9(1)	N5-K5-O9	112,3(1)	N5-Si3-C29	110,7(2)
N2-K4-N5	103,8(1)	N6-K6-O5 ⁱⁱ	119,2(2)	N5-Si3-C30	114,9(2)
N1-K5-N5	109,4(1)	N6-K6-O11	117,9(1)	N6-Si3-C29	103,5(2)
N2-K2-O1	115,1(2)	O1-K2-O3	77,3(3)	N6-Si3-C30	112,1(2)
N2-K2-O3	132,1(3)	O4-K3-O6	80,7(1)	C1-Si1-C2	107,2(2)
N3-K2-O1	149,1(2)	O2'-K4-O7	71,7(3)	C15-Si2-C16	106,1(2)
N3-K2-O3	86,4(2)	O5 ⁱⁱ -K6-O11	80,1(2)	C29-Si3-C30	104,1(3)
N4-K2-O1	106,0(2)	N1-Si1-N2	105,7(2)	K1-N1-K5	82,88(8)
N4-K2-O3	114,1(3)	N3-Si2-N4	103,9(2)	K1-N1-K3	88,42(9)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu $37 \cdot 2 \frac{1}{6}$ diox in Grad (Fortsetzung):

K3-N1-K5	136,8(1)	K1-N2-Si1	97,6(1)	C43-O1-C46	109,8(6)
K1-N2-K2	74,8(1)	K2-N2-Si1	115,3(2)	C44-O2-C45	107,2(6)
K1-N2-K4	91,9(1)	K4-N2-Si1	110,7(2)	C49-O4-C52	110,9(6)
K2-N2-K4	133,2(1)	K1-N3-Si2	116,6(2)	C50-O5-C51	110,1(5)
K1-N3-K2	80,2(1)	K2-N3-Si2	93,5(1)	C53-O6-C54 ^{'''}	110,3(4)
K2-N4-K3	105,9(1)	K2-N4-Si2	97,2(2)	C55-O7-C58	103,5(8)
K4-N5-K5	104,5(1)	K3-N4-Si2	120,8(2)	C56-O8-C57	108,3(9)
K1-N6-K6	97,4(1)	K5-N5-Si3	107,1(1)	C60-O9-C61	109,8(4)
K1-N1-Si1	97,2(1)	K4-N5-Si3	110,6(2)	C59-O10-C62	109,0(4)
K3-N1-Si1	108,8(1)	K1-N6-Si3	115,9(2)	C63-O11-C64 ^{iv}	109,4(4)
K5-N1-Si1	114,2(2)	K6-N6-Si3	111,0(1)		

Symmetrieeoperatoren: ' (1,5-x; 0,5+y; 0,5-z), " (0,5+x; 0,5+y; z), "' (1,5-x; -0,5-y; -z), iv (2-x; -y; -z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[(\text{K}_6\{\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N-phn-SMe}\}_2\}_3(\text{diox})_{10})_\infty] \cdot 0,5 \text{ diox}$ ($37 \cdot 3,5 \text{ diox}$)

Identifikationscode:	i2t1321		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{90}\text{H}_{144}\text{K}_6\text{N}_6\text{O}_{21}\text{S}_6\text{Si}_3$, $M = 2157,34 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-24 \leq k \leq 24$
Zellmetrik	a 10,646(1) Å		$-32 \leq l \leq 32$
	b 20,999(2) Å	Gemessene Reflexe gesamt	60029
	c 27,679(2) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	19873
	α 70,975(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	8653
	β 82,551(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 75,842(6)	R_{int}	0,1427
Zellvolumen V_c	16966(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	6	Parameter	1189
Elektronen pro Zelle F_{000}	2292	Restraints	66
Kristallografische Dichte ρ	1,265 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	7,7
Absorptionskoeffizient μ	0,436 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,1180
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0578
Kristallabmessungen	0,60x0,24x0,22 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1514
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1353
Ausgewertetes θ -Intervall	3,77 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,775
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,45; -0,49

Anmerkung: Die Atome der Dioxan-Moleküle haben teilweise sehr große anisotrope Auslenkungsparameter. Für einige dieser Moleküle (O1, O2, C49 – C52; O3, O4, C53 – C56; O9, C65, C66; O10, O11, C67 – C70; O18, C83, C84; O2, C89, C90) wurden für die anisotropen Auslenkungsparameter Restraints eingeführt (Anweisung DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $40 \cdot 3,5 \text{ diox}$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
K1	-0,2984(1)	-0,5199(1)	0,3009(1)	0,058(1)	S3	0,3464(1)	-1,0970(1)	0,6686(1)	0,070(1)
K2	0,0095(1)	-0,5700(1)	0,3827(1)	0,056(1)	S4	-0,0719(1)	-0,8749(1)	0,6276(1)	0,062(1)
K3	0,2203(1)	-0,9341(1)	0,5788(1)	0,053(1)	S5	0,6343(2)	-1,2715(1)	0,8738(1)	0,086(1)
K4	0,1272(1)	-0,9844(1)	0,7264(1)	0,068(1)	S6	0,8402(1)	-1,2569(1)	1,0305(1)	0,063(1)
K5	0,6234(1)	-1,1598(1)	0,9377(1)	0,060(1)	O1	-0,4636(5)	-0,4127(2)	0,3260(2)	0,126(2)
K6	0,6982(1)	-1,3674(1)	1,0056(1)	0,058(1)	O2	-0,4932(7)	-0,2859(3)	0,3398(2)	0,160(2)
Si1	-0,0479(1)	-0,6525(1)	0,3081(1)	0,052(1)	O3	0,2722(4)	-0,5743(3)	0,3605(2)	0,110(1)
Si2	0,3234(1)	-0,8796(1)	0,6619(1)	0,049(1)	O4	0,4869(3)	-0,5645(2)	0,2910(1)	0,088(1)
Si3	0,4325(1)	-1,2530(1)	1,0191(1)	0,051(1)	O5	0,0001(5)	-0,4946(2)	0,4480(1)	0,098(1)
N1	-0,0337(3)	-0,5693(2)	0,2836(1)	0,051(1)	O6	0,1101(3)	-0,6704(2)	0,4689(1)	0,073(1)
N2	-0,1484(3)	-0,6494(2)	0,3610(1)	0,054(1)	O7	0,1701(3)	-0,8158(2)	0,4986(1)	0,068(1)
N3	0,3631(3)	-0,9657(2)	0,6679(1)	0,051(1)	O8	0,4415(3)	-0,9406(2)	0,5150(1)	0,069(1)
N4	0,1637(3)	-0,8599(2)	0,6509(1)	0,052(1)	O9	0,0829(4)	-0,9799(2)	0,5245(2)	0,098(1)
N5	0,4782(3)	-1,2660(2)	0,9613(1)	0,055(1)	O10	-0,0238(6)	-0,8967(2)	0,7905(2)	0,147(2)
N6	0,5752(3)	-1,2482(2)	1,0369(1)	0,053(1)	O11	-0,1679(8)	-0,7802(4)	0,8108(4)	0,209(3)
S1	-0,0645(1)	-0,4297(1)	0,2743(1)	0,067(1)	O12	-0,0515(4)	-1,0597(3)	0,7759(2)	0,115(2)
S2	-0,2978(1)	-0,5930(1)	0,4328(1)	0,075(1)	O13	-0,1880(5)	-1,1128(3)	0,8677(2)	0,121(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **40** · 3,5 diox (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i> / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i> / Å ²
O14	0,2519(3)	-1,0590(2)	0,8117(1)	0,076(1)	C42	0,6064(4)	-1,2327(2)	1,0766(2)	0,051(1)
O15	0,4633(3)	-1,0639(2)	0,8652(1)	0,077(1)	C43	0,7380(4)	-1,2334(2)	1,0808(2)	0,052(1)
O16	0,5809(4)	-1,0423(2)	0,9721(1)	0,086(1)	C44	0,7787(5)	-1,2163(2)	1,1193(2)	0,073(1)
O17	0,6174(4)	-1,4780(2)	0,9915(2)	0,093(1)	C45	0,6912(7)	-1,1971(3)	1,1558(2)	0,092(2)
O18	0,9436(4)	-1,4287(3)	0,9882(2)	0,141(2)	C46	0,5622(7)	-1,1965(3)	1,1536(2)	0,084(2)
O19	0,7480(4)	-1,4537(2)	1,1061(1)	0,083(1)	C47	0,5209(5)	-1,2142(2)	1,1156(2)	0,066(1)
O20	0,6311(3)	-1,4574(2)	1,2042(1)	0,077(1)	C48	0,9994(5)	-1,2685(4)	1,0505(3)	0,112(2)
O21	1,0520(7)	-0,9954(4)	0,9510(2)	0,185(4)	C49	-0,5294(9)	-0,3525(4)	0,2912(3)	0,152(3)
C1	-0,1187(6)	-0,6825(3)	0,2622(2)	0,083(2)	C50	-0,4905(9)	-0,2950(5)	0,2912(3)	0,226(6)
C2	0,1117(5)	-0,7132(2)	0,3258(2)	0,073(1)	C51	-0,4227(9)	-0,3486(4)	0,3743(3)	0,179(4)
C3	0,0368(4)	-0,5398(2)	0,2416(2)	0,050(1)	C52	-0,4730(9)	-0,4050(4)	0,3758(3)	0,154(3)
C4	0,0359(4)	-0,4672(2)	0,2303(2)	0,057(1)	C53	0,3963(7)	-0,6213(4)	0,3691(3)	0,143(3)
C5	0,1088(5)	-0,4339(3)	0,1888(2)	0,072(1)	C54	0,4678(7)	-0,6284(3)	0,3236(3)	0,131(3)
C6	0,1821(5)	-0,4673(3)	0,1572(2)	0,080(2)	C55	0,3633(6)	-0,5188(4)	0,2796(2)	0,108(2)
C7	0,1842(5)	-0,5368(3)	0,1663(2)	0,076(1)	C56	0,2908(6)	-0,5105(4)	0,3271(3)	0,110(2)
C8	0,1139(4)	-0,5709(2)	0,2073(2)	0,063(1)	C57	0,1150(8)	-0,5018(3)	0,4712(2)	0,112(2)
C9	-0,0541(6)	-0,3404(2)	0,2476(2)	0,090(2)	C58	0,1077(7)	-0,5395(3)	0,5271(2)	0,104(2)
C10	-0,2084(4)	-0,6967(2)	0,3941(2)	0,055(1)	C59	0,0158(5)	-0,7090(3)	0,4942(2)	0,083(2)
C11	-0,2907(4)	-0,6792(2)	0,4346(2)	0,059(1)	C60	0,0435(5)	-0,7760(3)	0,4837(2)	0,075(2)
C12	-0,3580(5)	-0,7239(3)	0,4706(2)	0,073(1)	C61	0,2639(5)	-0,7765(2)	0,4747(2)	0,070(1)
C13	-0,3459(6)	-0,7900(3)	0,4679(2)	0,086(2)	C62	0,2317(5)	-0,7089(2)	0,4873(2)	0,077(2)
C14	-0,2665(6)	-0,8103(3)	0,4305(2)	0,077(2)	C63	0,5583(5)	-0,9850(2)	0,5358(2)	0,071(1)
C15	-0,1971(5)	-0,7664(2)	0,3950(2)	0,064(1)	C64	0,5662(5)	-1,0575(2)	0,5361(2)	0,069(1)
C16	-0,3908(7)	-0,5887(4)	0,4914(3)	0,129(3)	C65	0,0485(8)	-0,9434(4)	0,4738(3)	0,137(3)
C17	0,3543(5)	-0,8618(2)	0,7212(2)	0,072(1)	C66	0,0162(8)	-0,9857(5)	0,4484(3)	0,142(3)
C18	0,4164(4)	-0,8283(2)	0,6066(2)	0,061(1)	C67	-0,0445(9)	-0,8366(6)	0,7580(3)	0,301(8)
C19	0,4828(4)	-1,0072(2)	0,6712(2)	0,049(1)	C68	-0,1626(9)	-0,7953(6)	0,7655(5)	0,244(6)
C20	0,4954(4)	-1,0769(2)	0,6709(2)	0,055(1)	C69	-0,1668(9)	-0,8476(8)	0,8419(6)	0,392(9)
C21	0,6162(5)	-1,1208(2)	0,6720(2)	0,070(1)	C70	-0,0322(8)	-0,8769(8)	0,8375(3)	0,249(7)
C22	0,7275(5)	-1,1002(3)	0,6733(2)	0,079(1)	C71	-0,1794(6)	-1,0251(4)	0,7877(3)	0,107(2)
C23	0,7191(5)	-1,0340(3)	0,6745(2)	0,069(1)	C72	-0,2030(7)	-1,0411(4)	0,8444(3)	0,114(2)
C24	0,6012(4)	-0,9896(2)	0,6740(2)	0,055(1)	C73	-0,0662(8)	-1,1455(4)	0,8564(4)	0,165(4)
C25	0,3919(7)	-1,1895(3)	0,6794(2)	0,105(2)	C74	-0,0389(8)	-1,1311(4)	0,7977(4)	0,156(4)
C26	0,0788(4)	-0,7981(2)	0,6401(2)	0,052(1)	C75	0,2357(5)	-1,0593(4)	0,8630(2)	0,091(2)
C27	-0,0486(4)	-0,7943(2)	0,6288(2)	0,056(1)	C76	0,3329(6)	-1,0272(3)	0,8739(2)	0,098(2)
C28	-0,1440(5)	-0,7346(3)	0,6203(2)	0,071(1)	C77	0,4793(5)	-1,0672(3)	0,8147(2)	0,084(2)
C29	-0,1146(6)	-0,6740(3)	0,6219(2)	0,078(2)	C78	0,3780(5)	-1,0978(3)	0,8041(2)	0,078(2)
C30	0,0054(6)	-0,6752(2)	0,6310(2)	0,075(2)	C79	0,5302(6)	-0,9710(2)	0,9478(2)	0,083(2)
C31	0,1021(5)	-0,7337(2)	0,6399(2)	0,063(1)	C80	0,4028(6)	-0,9473(3)	0,9748(2)	0,091(2)
C32	-0,2341(5)	-0,8517(3)	0,6059(2)	0,088(2)	C81	0,6087(6)	-1,5454(3)	1,0225(2)	0,089(2)
C33	0,3043(4)	-1,1717(2)	1,0131(2)	0,070(1)	C82	0,4759(7)	-1,5447(3)	1,0472(2)	0,092(2)
C34	0,3630(5)	-1,3240(2)	1,0674(2)	0,070(1)	C83	1,0293(8)	-1,4652(6)	1,0296(4)	0,166(4)
C35	0,4069(5)	-1,2733(2)	0,9271(2)	0,064(1)	C84	1,0220(9)	-1,5389(6)	1,0502(3)	0,168(4)
C36	0,4734(6)	-1,2786(2)	0,8794(2)	0,077(2)	C85	0,7156(8)	-1,5148(3)	1,1409(2)	0,112(2)
C37	0,4076(9)	-1,2898(3)	0,8427(2)	0,115(3)	C86	0,6002(7)	-1,4964(4)	1,1747(2)	0,104(2)
C38	0,2791(9)	-1,2953(4)	0,8521(4)	0,129(4)	C87	0,7831(6)	-1,4188(3)	1,1362(2)	0,087(2)
C39	0,2154(8)	-1,2888(3)	0,8958(4)	0,113(3)	C88	0,6716(6)	-1,3990(3)	1,1701(2)	0,091(2)
C40	0,2764(6)	-1,2775(3)	0,9328(2)	0,082(2)	C89	1,0364(8)	-0,9406(5)	0,9695(3)	0,163(3)
C41	0,6797(8)	-1,2650(3)	0,8077(2)	0,134(3)	C90	0,9594(9)	-1,0339(6)	0,9750(4)	0,190(4)

Ausgewählte Atomabstände zu **40** · 3,5 diox in pm:

K1-N1	279,1(3)	K4-S3	352,0(2)	K5-O13"	273,3(4)	N1-C3	135,3(5)
K1-N2	288,4(3)	K4-S4	350,5(2)	K5-O15	275,1(3)	N2-C10	134,2(5)
K2-N1	283,6(4)	K5-S5	334,0(2)	K5-O16	283,9(3)	N3-C19	135,0(5)
K2-N2	287,0(4)	K5-S6	345,2(2)	K6-O17	281,4(4)	N4-C26	135,2(5)
K3-N3	287,4(3)	K6-S5	360,9(2)	K6-O18	267,2(4)	N5-C35	135,5(6)
K3-N4	283,3(4)	K6-S6	334,2(2)	K6-O19	282,0(3)	N6-C42	134,5(5)
K4-N3	284,6(4)	K1-O1	271,9(4)	Si1-N1	169,2(3)	S1-C4	176,7(5)
K4-N4	284,1(3)	K1-O4'	274,8(4)	Si1-N2	170,9(4)	S1-C9	180,0(5)
K5-N5	287,4(4)	K1-O20"	268,6(3)	Si2-N3	170,8(4)	S2-C11	177,4(5)
K5-N6	283,6(3)	K2-O3	277,0(4)	Si2-N4	169,2(4)	S2-C16	180,5(6)
K6-N5	284,9(3)	K2-O5	274,4(4)	Si3-N5	170,1(4)	S3-C20	175,3(5)
K6-N6	287,0(4)	K2-O6	275,1(3)	Si3-N6	169,2(4)	S3-C25	181,2(5)
K1-S1	335,3(2)	K3-O7	272,9(3)	Si1-C1	189,2(5)	S4-C27	177,9(5)
K1-S2	347,3(2)	K3-O8	275,9(3)	Si1-C2	187,0(5)	S4-C32	180,2(5)
K2-S1	346,9(2)	K3-O9	274,3(4)	Si2-C17	188,2(5)	S5-C36	173,8(6)
K2-S2	346,7(2)	K4-O10	301,0(5)	Si2-C18	188,1(4)	S5-C41	180,1(6)
K3-S3	357,2(2)	K4-O12	271,6(4)	Si3-C33	188,0(4)	S6-C43	177,8(4)
K3-S4	334,0(2)	K4-O14	268,0(3)	Si3-C34	188,2(5)	S6-C48	178,7(5)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu 37 · 3,5 diox in Grad:

N1-K1-N2	55,0(1)	N6-K5-O15	133,0(1)	O8-K3-O9	95,0(1)
N1-K2-N2	54,8(1)	N6-K5-O16	93,0(1)	O10-K4-O12	79,1(2)
N3-K3-N4	54,9(1)	N5-K6-O17	94,6(1)	O10-K4-O14	84,9(1)
N3-K4-N4	55,1(1)	N5-K6-O18	145,2(1)	O12-K4-O14	80,9(1)
N5-K5-N6	54,6(1)	N5-K6-O19	132,9(1)	O13"-K5-O15	82,2(1)
N5-K6-N6	54,5(1)	N6-K6-O17	135,8(1)	O13"-K5-O16	90,8(2)
N1-K1-S1	53,1(1)	N6-K6-O18	134,9(2)	O15-K5-O16	79,1(1)
N1-K1-S2	95,1(1)	N6-K6-O19	93,9(1)	O17-K6-O18	88,8(2)
N2-K1-S1	97,4(1)	S1-K1-S2	103,5(1)	O17-K6-O19	86,2(1)
N2-K1-S2	50,6(1)	S1-K2-S2	101,2(1)	O18-K6-O19	81,8(1)
N1-K2-S1	51,4(1)	S3-K3-S4	106,1(1)	N1-Si1-N2	101,0(2)
N1-K2-S2	94,4(1)	S3-K4-S4	103,7(1)	N3-Si2-N4	101,5(2)
N2-K2-S1	95,1(1)	S5-K5-S6	100,8(1)	N5-Si3-N6	101,0(2)
N2-K2-S2	50,8(1)	S5-K6-S6	97,7(1)	N1-Si1-C1	112,7(2)
N3-K3-S3	50,0(1)	S1-K1-O1	88,8(1)	N1-Si1-C2	112,3(2)
N3-K3-S4	97,6(1)	S1-K1-O4'	160,8(1)	N2-Si1-C1	112,6(2)
N4-K3-S3	95,4(1)	S1-K1-O20'''	88,2(1)	N2-Si1-C2	111,3(2)
N4-K3-S4	52,8(1)	S2-K1-O1	82,5(1)	N3-Si2-C17	112,3(2)
N3-K4-S3	50,8(1)	S2-K1-O4'	94,8(1)	N3-Si2-C18	112,1(2)
N3-K4-S4	94,5(1)	S2-K1-O20'''	164,4(1)	N4-Si2-C17	112,6(2)
N4-K4-S3	96,4(1)	S1-K2-O3	90,7(1)	N4-Si2-C18	110,8(2)
N4-K4-S4	50,7(1)	S1-K2-O5	96,3(1)	N5-Si3-C33	111,5(2)
N5-K5-S5	52,4(1)	S1-K2-O6	168,5(1)	N5-Si3-C34	114,5(2)
N5-K5-S6	92,6(1)	S2-K2-O3	168,1(1)	N6-Si3-C33	112,9(2)
N6-K5-S5	97,3(1)	S2-K2-O5	87,2(1)	N6-Si3-C34	111,4(2)
N6-K5-S6	51,1(1)	S2-K2-O6	88,6(1)	C1-Si1-C2	107,0(2)
N5-K6-S5	49,2(1)	S3-K3-O7	168,2(1)	C17-Si2-C18	107,7(2)
N5-K6-S6	95,4(1)	S3-K3-O8	92,8(1)	C33-Si3-C34	105,8(2)
N6-K6-S5	91,0(1)	S3-K3-O9	97,9(1)	K1-N1-K2	89,4(1)
N6-K6-S6	52,2(1)	S4-K3-O7	85,7(1)	K1-N2-K2	87,0(1)
N1-K1-O1	140,3(1)	S4-K3-O8	161,0(1)	K3-N3-K4	86,9(1)
N1-K1-O4'	131,9(1)	S4-K3-O9	84,2(1)	K3-N4-K4	87,8(1)
N1-K1-O20'''	100,2(1)	S3-K4-O10	169,4(1)	K5-N5-K6	90,4(1)
N2-K1-O1	132,9(1)	S3-K4-O12	102,8(1)	K5-N6-K6	90,8(1)
N2-K1-O4'	98,9(1)	S3-K4-O14	85,2(1)	K1-N1-Si1	92,4(2)
N2-K1-O20'''	138,9(1)	S4-K4-O10	86,3(1)	K2-N1-Si1	89,5(1)
N1-K2-O3	93,4(1)	S4-K4-O12	95,2(1)	K1-N2-Si1	88,8(1)
N1-K2-O5	147,4(1)	S4-K4-O14	170,9(1)	K2-N2-Si1	88,0(1)
N1-K2-O6	134,5(1)	S5-K5-O13'''	85,9(1)	K3-N3-Si2	87,8(1)
N2-K2-O3	129,1(1)	S5-K5-O15	87,4(1)	K4-N3-Si2	90,5(1)
N2-K2-O5	137,9(1)	S5-K5-O16	166,4(1)	K3-N4-Si2	89,5(1)
N2-K2-O6	95,7(1)	S6-K5-O13'''	93,7(1)	K4-N4-Si2	91,0(1)
N3-K3-O8	93,2(1)	S6-K5-O15	170,5(1)	K5-N5-Si3	88,6(2)
N3-K3-O7	130,2(1)	S6-K5-O16	92,5(1)	K6-N5-Si3	89,3(1)
N3-K3-O9	147,3(1)	S5-K6-O17	88,6(1)	K5-N6-Si3	90,1(1)
N4-K3-O7	92,2(1)	S5-K6-O18	96,5(1)	K6-N6-Si3	88,8(2)
N4-K3-O8	125,0(1)	S5-K6-O19	174,6(1)	K1-S1-K2	70,9(1)
N4-K3-O9	137,0(1)	S6-K6-O17	170,0(1)	K1-S2-K2	69,6(1)
N3-K4-O10	126,1(1)	S6-K6-O18	82,7(1)	K3-S3-K4	67,4(1)
N3-K4-O12	153,5(1)	S6-K6-O19	87,2(1)	K3-S4-K4	70,1(1)
N3-K4-O14	92,5(1)	O1-K1-O4'	87,7(2)	K5-S5-K6	71,4(1)
N4-K4-O10	87,4(1)	O1-K1-O20'''	87,6(1)	K5-S6-K6	73,4(1)
N4-K4-O12	144,4(1)	O4-K1-O20'''	72,8(1)	C4-S1-C9	102,0(2)
N4-K4-O14	130,9(1)	O3-K2-O5	91,2(2)	C11-S2-C16	101,9(3)
N5-K5-O13'''	138,3(2)	O3-K2-O6	79,6(1)	C20-S3-C25	102,2(3)
N5-K5-O15	96,2(1)	O5-K2-O6	78,1(1)	C27-S4-C32	101,9(2)
N5-K5-O16	130,0(1)	O7-K3-O8	75,4(1)	C36-S5-C41	102,8(3)
N6-K5-O13'''	144,6(1)	O7-K3-O9	82,5(1)	C43-S6-C48	103,0(3)

Symmetrieeoperatoren: ' (-1+x; y; z), " (-1+x; 1+y; -1+z), "" (1+x; y; z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu (Me₂Si)₂(N-phn-OPh)₂ (44)

Identifikationscode: i2t1083
 Summenformel, Molmasse: C₂₈H₃₀N₂O₂Si₂, M = 482,72 g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	-10 ≤ h ≤ 10
Raumgruppe	P2 ₁ /n		-10 ≤ k ≤ 11
			-17 ≤ l ≤ 18

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Zellmetrik	a b c β	8,7586(6) Å 9,2849(6) Å 15,9785(8) Å 97,250(5)	Gemessene Reflexe gesamt Symmetrieunabhängige Reflexe Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$ Vollständigkeit des Datensatzes R_{int}	4862 2235 1870 98,5 % 0,0463
Zellvolumen V_c		1289,0(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle z		2	Parameter	154
Elektronen pro Zelle F_{000}		512	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ		1,244 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,1
Absorptionskoeffizient μ		0,165 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0529
			R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0455
Kristallabmessungen		0,51×0,36×0,33 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1373
Messtemperatur T		200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1322
Ausgewertetes θ -Intervall		3,92 ... 25,00°	GooF (F^2)	1,107
Absorptionskorrektur		keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,33; -0,38

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **44**:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Si	0,375(1)	0,4255(1)	1,0036(1)	0,0243(2)	C7	0,8054(3)	0,2065(3)	0,8345(2)	0,0370(6)
N	0,5449(2)	0,4092(2)	0,9580(1)	0,0242(4)	C8	0,7496(3)	0,3135(2)	0,8828(1)	0,0313(5)
O	0,3780(2)	0,1720(2)	0,9165(1)	0,0354(4)	C9	0,2700(2)	0,0698(2)	0,8832(2)	0,0288(5)
C1	0,3488(3)	0,3013(3)	1,0909(2)	0,0427(6)	C10	0,2122(3)	0,0709(3)	0,7988(2)	0,0336(5)
C2	0,1932(3)	0,4515(3)	0,9319(2)	0,0391(6)	C11	0,1041(3)	-0,0317(3)	0,7689(2)	0,0381(6)
C3	0,6044(2)	0,3029(2)	0,9099(1)	0,0238(4)	C12	0,0530(3)	-0,1311(3)	0,8227(2)	0,0392(6)
C4	0,5187(2)	0,1789(2)	0,8854(1)	0,0259(5)	C13	0,1089(3)	-0,1280(3)	0,9074(2)	0,0443(6)
C5	0,5736(3)	0,0718(2)	0,8373(1)	0,0311(5)	C14	0,2193(3)	-0,0278(3)	0,9383(2)	0,0386(6)
C6	0,7185(3)	0,0859(3)	0,8116(2)	0,0360(6)					

Ausgewählte Atomabstände zu **44** in pm:

Si-N	174,2(2)	Si-C1	184,8(2)	N-C3	139,1(3)	O-C9	139,7(3)
Si-N'	176,4(2)	Si-C2	185,8(2)	O-C4	138,7(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **44** in Grad:

N-Si-N'	84,3(1)	N-Si-C2	117,7(1)	Si-N-Si'	95,7(1)
N-Si-C1	117,2(1)	N'-Si-C2	111,9(1)	C4-O-C9	119,0(2)
N'-Si-C1	111,2(1)	C1-Si-C2	111,5(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu (Me₂Si)₂(N-phn-SMe)₂ (**45**)

Identifikationscode: ipds4611
 Summenformel, Molmasse: C₁₈H₂₆N₂S₂Si₂, $M = 390,71$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	-14 ≤ h ≤ 13
Raumgruppe	$P2_1/c$		-14 ≤ k ≤ 14
Zellmetrik	a b c β	Gemessene Reflexe gesamt Symmetrieunabhängige Reflexe Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$ Vollständigkeit des Datensatzes R_{int}	-16 ≤ l ≤ 16 12867 3612 2959 99,9 % 0,0498
Zellvolumen V_c	2054,1(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	217
Elektronen pro Zelle F_{000}	832	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,263 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	13,6
Absorptionskoeffizient μ	0,379 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0571
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0454
Kristallabmessungen	0,34×0,32×0,20 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1378
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1289
Ausgewertetes θ -Intervall	1,51 ... 25,00°	GooF (F^2)	1,033
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,48; -0,46

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **45**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Si1	-0,0081(1)	0,8944(1)	0,4796(1)	0,0289(2)	C7	-0,0156(3)	1,1934(3)	0,1887(3)	0,0474(8)
Si2	-0,0990(1)	0,5203(1)	0,0169(1)	0,0282(2)	C8	-0,0048(2)	1,1603(3)	0,2865(2)	0,0377(7)
N1	-0,0024(2)	1,0186(2)	0,4138(2)	0,0309(5)	C9	0,1011(4)	0,7857(3)	0,2233(3)	0,0674(9)
N2	0,0205(2)	0,4942(2)	0,0867(2)	0,0304(5)	C10	-0,1536(3)	0,6629(3)	0,0193(2)	0,0412(7)
S1	-0,0266(1)	0,8278(1)	0,2627(1)	0,0443(2)	C11	-0,2018(2)	0,4098(3)	0,0109(2)	0,0419(7)
S2	-0,1513(1)	0,5333(1)	0,2343(1)	0,0427(2)	C12	0,0533(2)	0,4867(2)	0,1869(2)	0,0304(6)
C1	-0,1371(2)	0,8197(3)	0,4742(2)	0,0408(7)	C13	-0,0155(2)	0,5013(2)	0,2633(2)	0,0341(6)
C2	0,1101(3)	0,8017(3)	0,4841(3)	0,0442(8)	C14	0,0221(3)	0,4938(3)	0,3624(2)	0,0486(8)
C3	-0,0100(2)	1,0485(2)	0,3144(2)	0,0308(6)	C15	0,1276(3)	0,4682(3)	0,3892(3)	0,0539(9)
C4	-0,0245(2)	0,9711(3)	0,2365(2)	0,0360(7)	C16	0,1960(3)	0,4531(3)	0,3155(2)	0,0465(8)
C5	-0,0371(3)	1,0067(3)	0,1381(2)	0,0488(8)	C17	0,1602(2)	0,4626(3)	0,2169(2)	0,0372(7)
C6	-0,0327(3)	1,1166(3)	0,1134(3)	0,0552(9)	C18	-0,2159(3)	0,4097(4)	0,2736(3)	0,0664(9)

Ausgewählte Atomabstände zu **45** in pm:

Si1-N1	174,9(2)	Si1-C1	185,8(3)	N1-C3	138,6(4)	S2-C13	177,1(3)
Si1-N1'	178,0(2)	Si1-C2	186,2(3)	N2-C12	138,8(4)	S2-C18	180,1(4)
Si2-N2	174,6(2)	Si2-C10	185,8(3)	S1-C4	177,0(3)		
Si2-N2'	178,2(2)	Si2-C11	186,0(3)	S1-C9	180,7(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **45** in Grad:

N1-Si1-N1'	84,2(1)	N2-Si2-C10	117,7(1)	Si1-N1-Si1'	95,8(1)
N2-Si2-N2	84,2(1)	N2'-Si2-C10	109,5(1)	Si2-N2-Si2'	95,8(1)
N1-Si1-C1	117,8(1)	N2-Si2-C11	117,7(1)	C4-S1-C9	101,0(2)
N1'-Si1-C1	109,4(1)	N2'-Si2-C11	108,7(1)	C13-S2-C18	101,8(2)
N1-Si1-C2	118,1(1)	C1-Si1-C2	113,9(2)		
N1'-Si1-C2	108,6(1)	C10-Si2-C11	114,2(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{N-phn-SPh})_2$ (**46**)

Identifikationscode:	ipds4468		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$, $M = 514,84$ g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-13 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,7130(6) Å		$-14 \leq l \leq 14$
	<i>b</i> 11,0556(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	11589
	<i>c</i> 12,5912(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	4803
	α 75,588(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	3960
	β 77,070(4)	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	γ 73,310(4)	R_{int}	0,0413
Zellvolumen V_c	1364,7(1) Å ³	Parameter	307
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	544	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,9
Kristallografische Dichte ρ	1,253 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0576
Absorptionskoeffizient μ	0,302 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0466
Kristallabmessungen	0,38×0,34×0,30 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1293
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1195
Ausgewertetes θ -Intervall	1,69 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,952
Absorptionskorrektur	keine	Max. Restelexendichtedifferenzen	0,46; -0,46

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **46**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Si1	0,4202(2)	0,0697(1)	0,5690(1)	0,034(1)	S1	0,2238(1)	0,3118(1)	0,46601(1)	0,048(1)
Si2	0,0407(1)	0,0876(1)	0,0265(1)	0,036(1)	S2	-0,1421(1)	0,3604(1)	-0,0011(1)	0,046(1)
N1	0,4442(2)	0,0682(2)	0,4274(2)	0,038(1)	C1	0,4657(3)	0,2001(3)	0,6098(3)	0,050(1)
N2	-0,0985(2)	0,0783(2)	-0,0191(2)	0,040(1)	C2	0,2711(3)	0,0224(3)	0,6572(2)	0,046(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **46** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^3$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^3$
C3	0,3879(2)	0,1441(3)	0,3357(2)	0,037(1)	C16	0,1533(3)	0,1780(3)	-0,0757(2)	0,046(1)
C4	0,2861(3)	0,2569(3)	0,3396(2)	0,040(1)	C17	-0,2129(3)	0,1637(2)	-0,0509(2)	0,037(1)
C5	0,2377(3)	0,3304(3)	0,2435(3)	0,051(1)	C18	-0,2478(3)	0,2951(3)	-0,0478(2)	0,041(1)
C6	0,2853(3)	0,2932(3)	0,1424(3)	0,055(1)	C19	-0,3626(3)	0,3768(3)	-0,0845(2)	0,047(1)
C7	0,3834(3)	0,1821(3)	0,1373(2)	0,050(1)	C20	-0,4465(3)	0,3303(3)	-0,1233(2)	0,051(1)
C8	0,4346(3)	0,1093(3)	0,2311(2)	0,044(1)	C21	-0,4150(3)	0,2007(3)	-0,1252(2)	0,047(1)
C9	0,0661(3)	0,2780(3)	0,5079(2)	0,046(1)	C22	-0,3015(3)	0,1192(3)	-0,0904(2)	0,042(1)
C10	-0,0142(4)	0,3320(4)	0,5950(3)	0,071(1)	C23	-0,2241(3)	0,3859(2)	0,1333(2)	0,043(1)
C11	-0,1332(4)	0,3041(6)	0,6385(4)	0,095(2)	C24	-0,1707(3)	0,4525(3)	0,1841(3)	0,063(1)
C12	-0,1744(4)	0,2252(6)	0,5956(4)	0,102(2)	C25	-0,2273(4)	0,4726(4)	0,2905(4)	0,076(1)
C13	-0,0972(5)	0,1724(6)	0,5075(4)	0,106(2)	C26	-0,3358(4)	0,4288(4)	0,3461(3)	0,068(1)
C14	0,0256(3)	0,1980(4)	0,4628(3)	0,068(1)	C27	-0,3895(4)	0,3642(3)	0,2953(3)	0,059(1)
C15	0,0232(3)	0,1053(3)	0,1721(2)	0,044(1)	C28	-0,3346(3)	0,3419(3)	0,1899(2)	0,048(1)

Ausgewählte Atomabstände zu **46** in pm:

Si1-N1	174,6(2)	Si1-C1	186,1(3)	N1-C3	139,3(3)	S2-C18	176,9(3)
Si1-N1'	177,8(2)	Si1-C2	185,9(3)	N2-C17	138,6(3)	S2-C23	177,3(3)
Si2-N2	175,1(2)	Si2-C15	185,4(3)	S1-C4	176,6(3)		
Si2-N2'	177,9(2)	Si2-C16	186,2(3)	S1-C9	177,1(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **46** in Grad:

N1-Si1-N1	84,5(1)	N2-Si2-C15	118,2(1)	Si1-N1-Si1	95,5(1)
N2-Si2-N2	84,4(1)	N2-Si2-C15	109,4(1)	Si2-N2-Si2	95,6(1)
N1-Si1-C1	117,8(1)	N2-Si2-C16	116,6(1)	C4-S1-C9	104,2(1)
N1-Si1-C1	109,1(1)	N2-Si2-C16	108,7(1)	C18-S2-C23	104,2(1)
N1-Si1-C2	117,2(1)	C1-Si1-C2	114,4(1)		
N1-Si1-C2	109,0(1)	C15-Si2-C16	114,6(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Mes})_4(\text{PMe}_3)_2]$

Identifikationscode: ipds4470
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Cu}_4\text{P}_2$, $M = 883,02$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$C2/c$		$-32 \leq k \leq 31$
Zellmetrik	<i>a</i> 12,075(1) Å		$-16 \leq l \leq 16$
	<i>b</i> 27,520(2) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12435
	<i>c</i> 14,316(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3841
	β 113,668(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2882
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
Zellvolumen V_c	4357,3(5) Å ³	R_{int}	0,0667
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Parameter	217
Elektronen pro Zelle F_{000}	1840	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,346 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	13,3
Absorptionskoeffizient μ	2,025 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0479
Kristallabmessungen	0,51×0,32×0,19 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0332
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,0886
Ausgewertetes θ -Intervall	1,48 ... 25,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0817
Absorptionskorrektur	numerisch	Goof (F^2)	1,028
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,56; -0,43

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Mes})_4(\text{PMe}_3)_2]$:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,5871(1)	0,12497(1)	0,2203(1)	0,029(1)	C1	0,5283(2)	0,1448(1)	0,0734(2)	0,030(1)
Cu2	0,3747(1)	0,12434(1)	0,0973(1)	0,028(1)	C2	0,5698(3)	0,1117(1)	0,0185(2)	0,035(1)
P	0,2401(1)	0,1222(1)	-0,0704(1)	0,041(1)	C3	0,6135(3)	0,1285(1)	-0,0519(2)	0,050(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Mes})_4(\text{PMe}_3)_2]$ (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C4	0,6215(3)	0,1776(1)	-0,0697(2)	0,053(1)	C13	0,0201(3)	0,0711(2)	0,1279(2)	0,051(1)
C5	0,5833(3)	0,2102(1)	-0,0150(2)	0,050(1)	C14	0,1111(3)	0,0391(1)	0,1356(2)	0,045(1)
C6	0,5369(3)	0,1946(1)	0,0544(2)	0,037(1)	C15	0,2282(2)	0,0551(1)	0,1551(2)	0,034(1)
C7	0,5672(3)	0,0583(1)	0,0356(3)	0,049(1)	C16	0,1868(3)	0,1914(1)	0,1697(3)	0,056(1)
C8	0,6697(5)	0,1946(2)	-0,1466(3)	0,089(1)	C17	-0,1071(3)	0,0541(2)	0,1053(3)	0,076(1)
C9	0,4930(4)	0,2328(1)	0,1074(3)	0,053(1)	C18	0,3219(3)	0,0176(1)	0,1610(2)	0,048(1)
C10	0,2576(2)	0,1048(1)	0,1662(2)	0,031(1)	C19	0,0813(3)	0,1130(2)	-0,0949(3)	0,082(2)
C11	0,1632(3)	0,1376(1)	0,1590(2)	0,039(1)	C20	0,2663(4)	0,0782(2)	-0,1538(3)	0,075(1)
C12	0,0474(3)	0,1202(1)	0,1407(2)	0,047(1)	C21	0,2358(4)	0,1783(1)	-0,1387(3)	0,063(1)

Ausgewählte Atomabstände zu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Mes})_4(\text{PMe}_3)_2]$ in pm:

Cu1-Cu1'	2,566(1)	Cu2-P	2,296(1)	Cu2-C1	2,094(3)	P-C20	1,815(4)
Cu1-Cu2	2,461(1)	Cu1-C1	2,007(2)	Cu2-C10	2,094(2)	P-C21	1,817(4)
Cu1-Cu2'	2,463(1)	Cu1-C10'	2,004(3)	P-C19	1,824(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-Mes})_4(\text{PMe}_3)_2]$ in Grad:

C1-Cu1-C10'	138,3(1)	P-Cu2-C10	99,1(1)	C20-P-C21	100,8(2)
C1-Cu2-C10	163,0(1)	C19-P-C20	103,2(2)	Cu1-C1-Cu2	73,7(1)
P-Cu2-C1	97,9(1)	C19-P-C21	102,3(2)	Cu1'-C10-Cu2	73,8(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}$ (47)

Identifikationscode: ipds4255
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{SiTl}_2$, $M = 865,42$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-19 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P2_1$		$-11 \leq k \leq 11$
Zellmetrik	<i>a</i> 9,821(1) Å		$-18 \leq l \leq 18$
	<i>b</i> 9,189(4) Å	Gemessene Reflexe gesamt	8975
	<i>c</i> 15,153(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5042
	β 108,559(6)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4339
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
		R_{int}	0,0416
Zellvolumen V_c	1296,5(9) Å ³	Parameter	298
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	1
Elektronen pro Zelle F_{000}	804	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	14,6
Kristallografische Dichte ρ	2,217 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0424
Absorptionskoeffizient μ	12,638 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0321
Kristallabmessungen	0,27×0,12×0,06 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0836
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0741
Ausgewertetes θ -Intervall	1,42 ... 26,00°	Goof (F^2)	1,075
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,79; -1,03
		Flack-Parameter ^[231]	-0,02(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 47:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Tl1	0,6987(1)	0,4373(1)	0,1206(1)	0,0536(1)	C4	0,575(1)	0,022(1)	0,141(1)	0,039(2)
Tl2	0,8777(1)	0,2246(1)	0,3153(1)	0,0530(1)	C5	0,492(1)	-0,105(1)	0,116(1)	0,050(3)
Si	0,9460(3)	0,2069(3)	0,1282(2)	0,041(1)	C6	0,526(1)	-0,212(1)	0,063(1)	0,051(3)
N1	0,784(1)	0,166(1)	0,142(1)	0,038(2)	C7	0,641(2)	-0,188(1)	0,032(1)	0,053(3)
N2	0,966(1)	0,369(1)	0,190(1)	0,039(2)	C8	0,724(1)	-0,065(2)	0,056(1)	0,047(2)
S1	0,5214(3)	0,1562(3)	0,2078(2)	0,047(1)	C9	0,557(1)	0,079(1)	0,319(1)	0,041(2)
S2	0,9182(3)	0,6792(3)	0,2567(2)	0,049(1)	C10	0,510(1)	0,156(2)	0,383(1)	0,053(3)
C1	1,085(2)	0,067(1)	0,184(1)	0,066(4)	C11	0,544(2)	0,105(2)	0,474(1)	0,062(3)
C2	0,940(2)	0,234(2)	0,004(1)	0,069(3)	C12	0,623(2)	-0,018(1)	0,503(1)	0,061(3)
C3	0,698(1)	0,046(1)	0,114(1)	0,036(2)	C13	0,670(1)	-0,096(2)	0,440(1)	0,057(3)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **47** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C14	0,638(1)	-0,047(1)	0,349(1)	0,046(2)	C21	0,882(1)	0,587(1)	0,350(1)	0,045(2)
C15	1,084(1)	0,461(1)	0,213(1)	0,039(2)	C22	0,737(2)	0,562(2)	0,340(1)	0,064(3)
C16	1,080(1)	0,602(1)	0,252(1)	0,039(2)	C23	0,700(2)	0,492(2)	0,411(1)	0,071(4)
C17	1,201(1)	0,692(1)	0,274(1)	0,046(2)	C24	0,809(2)	0,446(2)	0,489(1)	0,080(4)
C18	1,329(1)	0,651(1)	0,261(1)	0,053(3)	C25	0,952(2)	0,467(1)	0,498(1)	0,067(4)
C19	1,332(1)	0,514(2)	0,223(1)	0,055(3)	C26	0,986(1)	0,536(2)	0,429(1)	0,056(3)
C20	1,215(1)	0,425(1)	0,199(1)	0,049(2)					

Ausgewählte Atomabstände zu **47** in pm:

Tl1-Tl2	350,9(1)	Tl1-S2	331,9(3)	Tl2-C25	344,6(9)	N1-C3	136,7(9)
Tl1-N1	261,7(8)	Tl2-S1	341,5(3)	Tl2-C26	333,5(9)	N2-C15	138,3(9)
Tl1-N2	257,8(8)	Tl2-C21	337,1(9)	Si-N1	171,2(9)	S1-C4	177,6(9)
Tl2-N1	254,8(8)	Tl2-C22	345,9(9)	Si-N2	174,1(8)	S1-C9	175,5(9)
Tl2-N2	268,1(8)	Tl2-C23	357,2(9)	Si-C1	186,7(8)	S2-C16	175,9(9)
Tl1-S1	359,2(3)	Tl2-C24	355,2(9)	Si-C2	187,6(8)	S2-C21	178,3(9)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **47** in Grad:

N1-Tl1-N2	58,3(2)	S1-Tl1-S2	123,2(1)	Tl1-N2-Tl2	83,8(3)
N1-Tl2-N2	57,9(3)	N1-Si-N2	94,3(4)	Si-N1-Tl2	91,8(3)
N1-Tl1-S1	56,2(2)	N1-Si-C1	111,3(6)	Si-N2-Tl1	93,5(4)
N1-Tl1-S2	116,3(2)	N1-Si-C2	114,6(6)	Si-N2-Tl2	87,1(3)
N2-Tl1-S1	103,0(2)	N2-Si-C1	113,7(5)	Tl1-S1-Tl2	60,02(6)
N2-Tl1-S2	62,1(2)	N2-Si-C2	113,0(6)	C4-S1-C9	105,0(5)
N1-Tl2-S1	59,4(2)	C1-Si-C2	109,4(8)	C16-S2-C21	104,8(5)
N2-Tl2-S1	105,5(2)	Tl1-N1-Tl2	85,4(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OMe})_2\}_4]$ (**49**)

Identifikationscode:	ipds4695		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Cu}_8\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}_4$, $M = 1710,04$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-15 \leq h \leq 15$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-22 \leq k \leq 22$
Zellmetrik	<i>a</i> 13,0408(3) Å		$-17 \leq l \leq 17$
	<i>b</i> 19,2712(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	21907
	<i>c</i> 14,5044(3) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6085
	β 108,194(2)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5101
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
		R_{int}	0,0477
Zellvolumen V_c	3462,9(1) Å ³	Parameter	415
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	1744	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,3
Kristallografische Dichte ρ	1,640 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0503
Absorptionskoeffizient μ	2,534 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0400
Kristallabmessungen	0,28×0,18×0,08 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1246
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1170
Ausgewertetes θ -Intervall	2,12 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,071
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,69; -1,05

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **49**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,5384(1)	-0,0317(1)	-0,1417(1)	0,036(1)	Si2	0,2263(1)	0,0549(1)	0,0154(1)	0,032(1)
Cu2	0,6277(1)	0,0682(1)	-0,0250(1)	0,027(1)	N1	0,4234(3)	0,0257(2)	-0,2218(2)	0,027(1)
Cu3	0,3418(1)	0,0093(1)	-0,1349(1)	0,028(1)	N2	0,5231(3)	0,1336(2)	-0,0982(2)	0,028(1)
Cu4	0,4347(1)	0,1107(1)	-0,0162(1)	0,038(1)	N3	0,2544(3)	-0,0128(2)	-0,0546(2)	0,029(1)
Si1	0,4568(1)	0,1133(1)	-0,2193(1)	0,028(1)	N4	0,3496(3)	0,0960(2)	0,0712(2)	0,029(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **49** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
O1	0,5507(3)	-0,0433(2)	-0,3126(3)	0,052(1)	C15	0,6646(5)	0,2207(3)	-0,0903(4)	0,052(1)
O2	0,4076(4)	0,2370(2)	-0,0470(3)	0,063(1)	C16	0,3379(7)	0,2893(4)	-0,0293(5)	0,087(2)
O3	0,1142(3)	0,0283(2)	-0,2343(3)	0,054(1)	C17	0,1677(4)	0,0147(3)	0,1055(4)	0,053(1)
O4	0,5432(3)	0,1540(2)	0,1552(3)	0,048(1)	C18	0,1242(5)	0,1157(3)	-0,0619(4)	0,058(1)
C1	0,5414(4)	0,1295(3)	-0,3000(3)	0,047(1)	C19	0,1626(3)	-0,0549(2)	-0,1077(3)	0,036(1)
C2	0,3349(4)	0,1690(2)	-0,2661(4)	0,047(1)	C20	0,0929(4)	-0,0346(3)	-0,1997(4)	0,044(1)
C3	0,3777(4)	-0,0041(2)	-0,3182(3)	0,033(1)	C21	0,0102(4)	-0,0782(3)	-0,2522(4)	0,057(1)
C4	0,4436(4)	-0,0392(2)	-0,3636(3)	0,042(1)	C22	-0,0067(5)	-0,1407(3)	-0,2145(5)	0,061(2)
C5	0,3982(6)	-0,0680(3)	-0,4556(4)	0,059(2)	C23	0,0565(5)	-0,1604(3)	-0,1247(5)	0,061(2)
C6	0,2907(6)	-0,0613(3)	-0,5038(4)	0,064(2)	C24	0,1400(4)	-0,1177(3)	-0,0718(4)	0,051(1)
C7	0,2257(5)	-0,0270(3)	-0,4608(4)	0,060(2)	C25	0,0327(6)	0,0578(4)	-0,3141(5)	0,080(2)
C8	0,2700(4)	0,0018(2)	-0,3682(3)	0,045(1)	C26	0,3575(4)	0,1559(2)	0,1321(3)	0,033(1)
C9	0,6205(6)	-0,0813(3)	-0,3540(5)	0,066(2)	C27	0,4586(4)	0,1863(2)	0,1749(3)	0,036(1)
C10	0,5654(4)	0,2038(2)	-0,0804(3)	0,037(1)	C28	0,4718(4)	0,2442(3)	0,2350(4)	0,050(1)
C11	0,5073(5)	0,2561(2)	-0,0515(3)	0,050(1)	C29	0,3826(5)	0,2741(3)	0,2520(4)	0,059(1)
C12	0,5521(7)	0,3222(3)	-0,0277(4)	0,073(2)	C30	0,2838(5)	0,2456(3)	0,2111(4)	0,061(2)
C13	0,6533(8)	0,3360(3)	-0,0344(4)	0,088(3)	C31	0,2707(4)	0,1866(3)	0,1518(4)	0,048(1)
C14	0,7089(6)	0,2870(4)	-0,0663(5)	0,075(2)	C32	0,6492(4)	0,1816(4)	0,1945(6)	0,073(2)

Ausgewählte Atomabstände zu **49** in pm:

Cu1-Cu2	258,6(1)	Cu3-N1	191,1(3)	Si1-N2	174,2(3)	N4-C26	143,8(5)
Cu1-Cu3	271,4(1)	Cu3-N3	191,6(3)	Si2-N3	176,0(3)	O1-C4	136,3(6)
Cu1-Cu4'	268,1(1)	Cu4-N2	194,8(3)	Si2-N4	174,8(3)	O1-C9	143,9(6)
Cu2-Cu3'	268,2(1)	Cu4-N4	194,9(3)	Si1-C1	186,9(5)	O2-C11	137,3(7)
Cu2-Cu4	268,7(1)	Cu1-O1	254,3(3)	Si1-C2	186,2(5)	O2-C16	143,4(7)
Cu3-Cu4	263,7(1)	Cu1-O4'	256,9(3)	Si2-C17	187,6(5)	O3-C20	137,3(6)
Cu1-N1	193,3(3)	Cu4-O2	247,8(3)	Si2-C18	186,4(5)	O3-C25	142,3(7)
Cu1-N4'	194,4(3)	Cu3-O3	289,1(4)	N1-C3	145,6(5)	O4-C27	137,2(5)
Cu2-N2	191,7(3)	Cu4-O4	258,4(3)	N2-C10	145,3(5)	O4-C32	142,4(6)
Cu2-N3'	193,1(3)	Si1-N1	174,0(3)	N3-C19	145,1(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **49** in Grad:

N1-Cu1-N4'	174,5(1)	O1-Cu1-O4'	89,8(1)	Cu1-N1-Cu3	89,8(1)
N2-Cu2-N3'	172,3(1)	O2-Cu4-O4	82,0(1)	Cu2-N2-Cu4	88,1(1)
N1-Cu3-N3	175,5(1)	N1-Si1-N2	106,4(2)	Cu2'-N3-Cu3	88,4(1)
N2-Cu4-N4	174,9(1)	N3-Si2-N4	106,1(2)	Cu1'-N4-Cu4	87,0(1)
N1-Cu1-O1	74,8(1)	N1-Si1-C1	110,0(2)	Cu1-N1-Si1	113,6(2)
N4'-Cu1-O1	101,0(1)	N1-Si1-C2	111,8(2)	Cu3-N1-Si1	109,5(2)
N1-Cu1-O4'	104,7(1)	N2-Si1-C1	112,9(2)	Cu2-N2-Si1	117,0(2)
N4'-Cu1-O4'	71,3(1)	N2-Si1-C2	109,6(2)	Cu4-N2-Si1	111,3(2)
N1-Cu3-O3	110,3(1)	N3-Si2-C17	107,4(2)	Cu2'-N3-Si2	109,5(2)
N3-Cu3-O3	67,5(1)	N3-Si2-C18	111,0(2)	Cu3-N3-Si2	117,1(2)
N2-Cu4-O2	75,3(1)	N4-Si2-C17	112,4(2)	Cu1'-N4-Si2	112,7(2)
N4-Cu4-O2	100,5(1)	N4-Si2-C18	112,0(2)	Cu4-N4-Si2	113,2(2)
N2-Cu4-O4	105,3(1)	C1-Si1-C2	106,2(2)	C4-O1-C9	118,5(4)
N4-Cu4-O4	70,9(1)	C17-Si2-C18	108,0(3)	C11-O2-C16	118,8(5)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_4] (50) \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Identifikationscode: i2t1323
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{Cu}_8\text{N}_8\text{S}_8\text{Si}_4$, $M = 2008,37 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-55 \leq k \leq 55$
Zellmetrik	<i>a</i> 12,275(1) Å		$-17 \leq l \leq 17$
	<i>b</i> 47,041(2) Å	Gemessene Reflexe gesamt	43559
	<i>c</i> 14,787(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	13530
	β 112,392(2)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	9441
		Vollständigkeit des Datensatzes	97,3 %
		R_{int}	0,0900
Zellvolumen V_c	7894,5(5) Å ³		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	873
Elektronen pro Zelle F_{000}	4080	Restraints	4
Kristallografische Dichte ρ	1,690 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,9
Absorptionskoeffizient μ	2,565 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0629
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0415
Kristallabmessungen	0,43×0,29×0,15 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1179
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1032
Ausgewertetes θ -Intervall	3,75 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,996
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,63; -0,72

Anmerkung: Eines der CH₂Cl₂-Moleküle (C66, Cl3, Cl4) ist fehlgeordnet. Die C-Cl-Abstände beider CH₂Cl₂-Moleküle wurden auf 175(3) pm festgelegt.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $50 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Cu1	0,0998(1)	0,1594(1)	0,4777(1)	0,031(1)	C18	-0,3473(4)	0,0724(1)	0,5084(4)	0,044(1)
Cu2	0,2276(1)	0,1170(1)	0,5950(1)	0,030(1)	C19	-0,3335(4)	0,1108(1)	0,3383(3)	0,030(1)
Cu3	-0,0946(1)	0,1241(1)	0,3899(1)	0,031(1)	C20	-0,4293(4)	0,1281(1)	0,3318(3)	0,035(1)
Cu4	0,0461(1)	0,0829(1)	0,5437(1)	0,031(1)	C21	-0,5337(4)	0,1265(1)	0,2484(4)	0,040(1)
Cu5	-0,0447(1)	0,1134(1)	0,6622(1)	0,031(1)	C22	-0,5464(4)	0,1078(1)	0,1736(4)	0,045(1)
Cu6	-0,1907(1)	0,1441(1)	0,5095(1)	0,031(1)	C23	-0,4530(4)	0,0906(1)	0,1800(4)	0,045(1)
Cu7	0,0092(1)	0,1820(1)	0,5925(1)	0,033(1)	C24	-0,3473(4)	0,0922(1)	0,2602(3)	0,038(1)
Cu8	0,1358(1)	0,1466(1)	0,7254(1)	0,032(1)	C25	-0,5035(5)	0,1807(1)	0,3697(5)	0,057(2)
Si1	0,1251(1)	0,1044(1)	0,3712(1)	0,030(1)	C26	-0,0724(4)	0,0572(1)	0,6616(3)	0,034(1)
Si2	-0,2101(1)	0,0780(1)	0,4846(1)	0,030(1)	C27	0,0081(4)	0,0344(1)	0,6811(3)	0,035(1)
Si3	-0,1270(1)	0,1666(1)	0,7184(1)	0,033(1)	C28	0,0150(5)	0,0143(1)	0,7540(4)	0,046(1)
Si4	0,2983(1)	0,1788(1)	0,6523(1)	0,032(1)	C29	-0,0541(5)	0,0161(1)	0,8077(4)	0,055(2)
N1	0,0450(3)	0,1356(1)	0,3655(3)	0,030(1)	C30	-0,1355(5)	0,0384(1)	0,7884(4)	0,050(1)
N2	0,1638(3)	0,0893(1)	0,4870(3)	0,029(1)	C31	-0,1437(4)	0,0579(1)	0,7167(4)	0,040(1)
N3	-0,2249(3)	0,1105(1)	0,4233(3)	0,030(1)	C32	0,2354(5)	0,0221(1)	0,6969(4)	0,052(1)
N4	-0,0823(3)	0,0790(1)	0,5910(3)	0,031(1)	C33	-0,2603(4)	0,1484(1)	0,7210(4)	0,049(1)
N5	-0,1476(3)	0,1768(1)	0,5991(3)	0,032(1)	C34	-0,0935(5)	0,1967(1)	0,8073(4)	0,056(2)
N6	-0,0069(3)	0,1435(1)	0,7563(3)	0,032(1)	C35	-0,2207(4)	0,2007(1)	0,5575(3)	0,035(1)
N7	0,1574(3)	0,1891(1)	0,5727(3)	0,032(1)	C36	-0,2218(4)	0,2132(1)	0,4701(4)	0,039(1)
N8	0,2826(3)	0,1457(1)	0,6996(3)	0,029(1)	C37	-0,2866(5)	0,2379(1)	0,4323(4)	0,046(1)
S1	-0,1980(1)	0,1352(1)	0,2002(1)	0,041(1)	C38	-0,3532(5)	0,2503(1)	0,4799(5)	0,057(2)
S2	0,4241(1)	0,0922(1)	0,6184(1)	0,040(1)	C39	-0,3591(5)	0,2376(1)	0,5608(4)	0,054(2)
S3	-0,4168(1)	0,1508(1)	0,4301(1)	0,042(1)	C40	-0,2953(4)	0,2130(1)	0,5976(4)	0,044(1)
S4	0,0916(1)	0,0308(1)	0,6084(1)	0,040(1)	C41	-0,1271(5)	0,2219(1)	0,3257(4)	0,053(1)
S5	-0,1422(1)	0,1957(1)	0,4089(1)	0,039(1)	C42	0,0277(4)	0,1348(1)	0,8574(3)	0,034(1)
S6	0,2022(1)	0,1742(1)	0,8953(1)	0,042(1)	C43	0,1247(4)	0,1480(1)	0,9315(3)	0,037(1)
S7	0,0672(1)	0,2335(1)	0,6693(1)	0,046(1)	C44	0,1554(5)	0,1397(1)	1,0286(4)	0,048(1)
S8	0,2220(1)	0,0943(1)	0,7890(1)	0,036(1)	C45	0,0944(6)	0,1188(2)	1,0531(4)	0,062(2)
Cl1	-0,4475(3)	-0,0141(1)	0,7453(2)	0,128(1)	C46	0,0006(5)	0,1057(1)	0,9822(4)	0,055(2)
Cl2	-0,2413(2)	-0,0446(1)	0,8678(2)	0,113(1)	C47	-0,0314(5)	0,1139(1)	0,8855(4)	0,042(1)
Cl3	0,1898(9)	-0,0434(2)	0,9482(6)	0,426(7)	C48	0,3457(5)	0,1729(2)	0,9910(4)	0,064(2)
Cl4	0,3940(9)	-0,0218(2)	0,9536(9)	0,483(8)	C49	0,3569(4)	0,2068(1)	0,7477(4)	0,046(1)
C1	0,2642(4)	0,1106(1)	0,3512(4)	0,042(1)	C50	0,3997(4)	0,1761(1)	0,5839(4)	0,046(1)
C2	0,0299(4)	0,0819(1)	0,2676(3)	0,038(1)	C51	0,1543(4)	0,2176(1)	0,5336(4)	0,037(1)
C3	0,0294(4)	0,1536(1)	0,2829(3)	0,033(1)	C52	0,1138(4)	0,2407(1)	0,5723(4)	0,043(1)
C4	-0,0771(4)	0,1563(1)	0,2034(3)	0,035(1)	C53	0,1115(5)	0,2678(1)	0,5342(5)	0,054(2)
C5	-0,0876(5)	0,1746(1)	0,1259(4)	0,046(1)	C54	0,1502(5)	0,2725(1)	0,4590(5)	0,061(2)
C6	0,0051(5)	0,1905(1)	0,1258(4)	0,054(2)	C55	0,1899(6)	0,2505(1)	0,4205(5)	0,059(2)
C7	0,1128(5)	0,1879(1)	0,2039(4)	0,048(1)	C56	0,1908(5)	0,2232(1)	0,4576(4)	0,045(1)
C8	0,1242(5)	0,1698(1)	0,2793(4)	0,042(1)	C57	-0,0292(6)	0,2630(1)	0,6633(6)	0,071(2)
C9	-0,3179(5)	0,1605(1)	0,1629(4)	0,049(1)	C58	0,3772(4)	0,1351(1)	0,7820(3)	0,032(1)
C10	0,2320(4)	0,0638(1)	0,4933(3)	0,030(1)	C59	0,3614(4)	0,1109(1)	0,8350(3)	0,032(1)
C11	0,3528(4)	0,0621(1)	0,5495(3)	0,032(1)	C60	0,4528(4)	0,1012(1)	0,9187(4)	0,042(1)
C12	0,4154(4)	0,0373(1)	0,5508(4)	0,039(1)	C61	0,5624(4)	0,1139(1)	0,9511(4)	0,048(1)
C13	0,3591(4)	0,0138(1)	0,4965(4)	0,040(1)	C62	0,5816(4)	0,1363(1)	0,8997(4)	0,043(1)
C14	0,2400(4)	0,0152(1)	0,4413(4)	0,040(1)	C63	0,4910(4)	0,1462(1)	0,8157(4)	0,040(1)
C15	0,1774(4)	0,0395(1)	0,4398(3)	0,031(1)	C64	0,2192(5)	0,0742(1)	0,8906(4)	0,048(1)
C16	0,5354(5)	0,0764(1)	0,7232(4)	0,050(1)	C65	-0,350(1)	-0,0406(2)	0,7531(6)	0,097(3)
C17	-0,1960(5)	0,0462(1)	0,4135(4)	0,040(1)	C66	0,3113(9)	-0,0270(7)	1,0099(9)	0,390(9)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $50 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in pm:

Cu1-Cu2	271,5(1)	Cu4-N4	196,1(4)	Si2-N3	175,0(4)	N6-C42	144,8(6)
Cu1-Cu3	279,1(1)	Cu5-N4	189,0(4)	Si2-N4	174,9(4)	N7-C51	145,6(6)
Cu1-Cu7	258,5(1)	Cu5-N6	191,4(4)	Si3-N5	175,1(4)	N8-C58	141,5(6)
Cu2-Cu4	261,4(1)	Cu6-N3	197,1(4)	Si3-N6	174,4(4)	S1-C4	177,0(5)
Cu2-Cu8	293,0(1)	Cu6-N5	196,6(4)	Si4-N7	174,9(4)	S1-C9	180,7(5)
Cu3-Cu4	298,6(1)	Cu7-N5	197,9(4)	Si4-N8	175,0(4)	S2-C11	177,0(5)
Cu3-Cu6	264,4(1)	Cu7-N7	197,8(4)	Si1-C1	186,3(5)	S2-C16	179,2(5)
Cu4-Cu5	280,3(1)	Cu8-N6	197,7(4)	Si1-C2	186,1(5)	S3-C20	176,3(5)
Cu5-Cu6	270,3(1)	Cu8-N8	197,9(4)	Si2-C17	187,4(5)	S3-C25	178,5(6)
Cu5-Cu8	257,9(1)	Cu2-S2	258,1(1)	Si2-C18	186,6(5)	S4-C27	175,4(5)
Cu6-Cu7	290,0(1)	Cu3-S1	265,4(1)	Si3-C33	185,9(5)	S4-C32	179,9(5)
Cu7-Cu8	259,2(1)	Cu4-S4	261,1(1)	Si3-C34	186,8(6)	S5-C36	176,8(5)
Cu1-N1	190,1(4)	Cu6-S3	258,9(1)	Si4-C49	186,4(5)	S5-C41	180,1(5)
Cu1-N7	191,3(4)	Cu7-S5	272,0(1)	Si4-C50	188,2(5)	S6-C43	176,0(5)
Cu2-N2	197,9(4)	Cu7-S7	265,7(1)	N1-C3	144,0(6)	S6-C48	179,1(5)
Cu2-N8	196,6(4)	Cu8-S6	266,2(1)	N2-C10	144,6(5)	S7-C52	176,8(6)
Cu3-N1	195,7(4)	Cu8-S8	270,4(1)	N3-C19	144,3(5)	S7-C57	180,1(6)
Cu3-N3	195,2(4)	Si1-N1	175,0(4)	N4-C26	143,6(6)	S8-C59	176,4(5)
Cu4-N2	195,0(4)	Si1-N2	174,6(4)	N5-C35	142,5(6)	S8-C64	178,6(5)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $50 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in Grad:

N1-Cu1-N7	168,5(2)	N3-Si2-N4	108,9(2)	Cu6-N5-Cu7	94,6(2)
N2-Cu2-N8	176,9(2)	N5-Si3-N6	105,9(2)	Cu5-N6-Cu8	83,0(2)
N1-Cu3-N3	175,1(2)	N7-Si4-N8	106,5(2)	Cu1-N7-Cu7	83,2(1)
N2-Cu4-N4	174,4(2)	N1-Si1-C1	113,2(2)	Cu2-N8-Cu8	95,9(2)
N4-Cu5-N6	168,1(2)	N1-Si1-C2	105,8(2)	Cu1-N1-Si1	116,5(2)
N3-Cu6-N5	176,9(2)	N2-Si1-C1	107,2(2)	Cu3-N1-Si1	106,0(2)
N5-Cu7-N7	174,1(2)	N2-Si1-C2	115,2(2)	Cu4-N2-Si1	121,0(2)
N6-Cu8-N8	174,0(2)	N3-Si2-C17	114,8(2)	Cu2-N2-Si1	113,5(2)
N2-Cu2-S2	82,7(1)	N3-Si2-C18	107,3(2)	Cu3-N3-Si2	118,8(2)
N8-Cu2-S2	100,4(1)	N4-Si2-C17	106,4(2)	Cu6-N3-Si2	114,2(2)
N1-Cu3-S1	81,4(1)	N4-Si2-C18	113,5(2)	Cu5-N4-Si2	117,9(2)
N3-Cu3-S1	103,0(1)	N5-Si3-C33	110,8(2)	Cu4-N4-Si2	104,4(2)
N2-Cu4-S4	102,2(1)	N5-Si3-C34	114,3(2)	Cu6-N5-Si3	111,3(2)
N4-Cu4-S4	82,6(1)	N6-Si3-C33	110,4(2)	Cu7-N5-Si3	108,3(2)
N3-Cu6-S3	82,9(1)	N6-Si3-C34	108,3(2)	Cu5-N6-Si3	106,6(2)
N5-Cu6-S3	100,2(1)	N7-Si4-C49	108,2(2)	Cu8-N6-Si3	126,4(2)
N5-Cu7-S5	76,8(1)	N7-Si4-C50	110,1(2)	Cu1-N7-Si4	106,7(2)
N5-Cu7-S7	101,5(1)	N8-Si4-C49	113,3(2)	Cu7-N7-Si4	125,7(2)
N7-Cu7-S5	97,4(1)	N8-Si4-C50	110,6(2)	Cu2-N8-Si4	110,6(2)
N7-Cu7-S7	78,3(1)	C1-Si1-C2	106,5(2)	Cu8-N8-Si4	107,7(2)
N6-Cu8-S6	78,4(1)	C17-Si2-C18	106,0(2)	C4-S1-C9	102,5(2)
N6-Cu8-S8	96,6(1)	C33-Si3-C34	107,1(3)	C11-S2-C16	102,2(2)
N8-Cu8-S6	102,6(1)	C49-Si4-C50	108,1(3)	C20-S3-C25	102,6(3)
N8-Cu8-S8	77,4(1)	Cu1-N1-Cu3	92,6(2)	C27-S4-C32	102,5(2)
S5-Cu7-S7	100,4(1)	Cu2-N2-Cu4	83,4(1)	C36-S5-C41	104,6(3)
S6-Cu8-S8	100,2(1)	Cu3-N3-Cu6	84,7(1)	C43-S6-C48	102,7(3)
N1-Si1-N2	109,1(2)	Cu4-N4-Cu5	93,4(2)	C59-S8-C64	103,7(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}_3(\text{N-phn-SMe})] \cdot 51 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Identifikationscode:	ipds4632		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{57}\text{H}_{71}\text{Cl}_4\text{Cu}_8\text{N}_7\text{S}_7\text{Si}_3$, $M = 1813,02 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-17 \leq h \leq 17$
Raumgruppe	$P2_1$		$-15 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	a 14,6884(5) Å		$-20 \leq l \leq 20$
	b 13,5445(4) Å	Gemessene Reflexe gesamt	20974
	c 17,5998(6) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	11271
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	10010
	β 93,907(3)	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0420
Zellvolumen V_c	3493,3(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	2	Parameter	812

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Elektronen pro Zelle F_{000}	1832	Restraints	8
Kristallografische Dichte ρ	1,724 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,5
Absorptionskoeffizient μ	2,842 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0406
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0322
Kristallabmessungen	0,35×0,17×0,10 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0767
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0725
Ausgewertetes θ -Intervall	1,39 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,034
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,81; -0,60
		Flack-Parameter ^[231]	-0,01(1)

Anmerkung: Beide Moleküle CH₂Cl₂ sind stark fehlgeordnet und wurden mit Split-Modellen verfeinert. Die C-Cl-Abstände wurden auf 175(3) pm festgelegt.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $5I \cdot 2$ CH₂Cl₂:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,3604(1)	0,2519(1)	0,8563(1)	0,029(1)	C14	0,3462(4)	0,6780(4)	1,0553(4)	0,044(2)
Cu2	0,3749(1)	0,4303(1)	0,8442(1)	0,026(1)	C15	0,3156(4)	0,5887(4)	1,0263(3)	0,035(1)
Cu3	0,1611(1)	0,2965(1)	0,8290(1)	0,024(1)	C16	0,3126(8)	0,7454(6)	0,7595(5)	0,092(3)
Cu4	0,1985(1)	0,4906(1)	0,8276(1)	0,026(1)	C17	-0,0598(4)	0,4493(5)	0,8155(4)	0,041(1)
Cu5	0,1569(1)	0,2636(1)	0,6811(1)	0,026(1)	C18	-0,0536(4)	0,4294(5)	0,6454(3)	0,042(1)
Cu6	0,2021(1)	0,4552(1)	0,6769(1)	0,025(1)	C19	-0,0023(3)	0,2239(4)	0,7570(3)	0,026(1)
Cu7	0,3400(1)	0,2544(1)	0,7099(1)	0,028(1)	C20	-0,0315(3)	0,1621(4)	0,6954(3)	0,033(1)
Cu8	0,3811(1)	0,4240(1)	0,6969(1)	0,028(1)	C21	-0,0940(4)	0,0864(5)	0,7055(4)	0,050(2)
Si1	0,2586(1)	0,3749(1)	0,9736(1)	0,024(1)	C22	-0,1271(5)	0,0712(6)	0,7762(4)	0,063(2)
Si2	0,0173(1)	0,4202(1)	0,7378(1)	0,026(1)	C23	-0,1014(5)	0,1311(6)	0,8368(4)	0,058(2)
Si3	0,2758(1)	0,3210(1)	0,5543(1)	0,026(1)	C24	-0,0398(4)	0,2071(5)	0,8265(3)	0,038(1)
N1	0,2438(2)	0,2706(3)	0,9154(2)	0,022(1)	C25	0,0151(4)	0,0662(5)	0,5626(4)	0,051(2)
N2	0,2863(3)	0,4752(3)	0,9163(2)	0,024(1)	C26	0,0842(3)	0,6025(4)	0,7231(3)	0,028(1)
N3	0,0633(3)	0,3022(3)	0,7489(2)	0,025(1)	C27	0,0687(3)	0,6726(4)	0,7797(3)	0,029(1)
N4	0,1093(3)	0,5026(3)	0,7401(2)	0,024(1)	C28	0,0405(4)	0,7682(4)	0,7599(4)	0,042(1)
N5	0,2604(3)	0,2266(3)	0,6209(2)	0,026(1)	C29	0,0306(5)	0,7961(5)	0,6848(4)	0,050(2)
N6	0,2906(3)	0,4331(3)	0,6042(2)	0,024(1)	C30	0,0483(4)	0,7317(5)	0,6284(4)	0,049(2)
N7	0,4211(3)	0,3264(3)	0,7791(2)	0,023(1)	C31	0,0749(4)	0,6370(5)	0,6468(3)	0,038(1)
S1	0,4018(1)	0,1284(1)	0,9388(1)	0,031(1)	C32	0,1086(5)	0,7486(6)	0,9273(4)	0,060(2)
S2	0,3267(1)	0,6252(1)	0,8005(1)	0,035(1)	C33	0,1736(4)	0,3229(5)	0,4838(3)	0,042(1)
S3	0,0132(1)	0,1864(1)	0,6061(1)	0,037(1)	C34	0,3808(4)	0,3002(5)	0,5019(3)	0,042(1)
S4	0,0870(1)	0,6347(1)	0,8763(1)	0,036(1)	C35	0,2516(3)	0,1254(4)	0,6001(3)	0,028(1)
S5	0,2261(1)	0,0944(1)	0,7522(1)	0,039(1)	C36	0,2343(4)	0,0532(4)	0,6561(3)	0,035(1)
S6	0,4688(1)	0,5480(1)	0,6524(1)	0,036(1)	C37	0,2242(4)	-0,0457(5)	0,6376(4)	0,044(1)
S7	0,5318(1)	0,4736(1)	0,8786(1)	0,030(1)	C38	0,2292(4)	-0,0768(5)	0,5620(4)	0,050(2)
Cl1	0,2632(3)	0,1275(4)	0,3130(2)	0,138(1)	C39	0,2454(4)	-0,0076(5)	0,5070(4)	0,048(2)
Cl2A	0,1850(3)	0,2154(6)	0,1787(3)	0,096(3)	C40	0,2566(4)	0,0907(4)	0,5256(3)	0,038(1)
Cl2B	0,2192(8)	0,3070(8)	0,2369(8)	0,258(8)	C41	0,1565(5)	0,0039(5)	0,7927(4)	0,052(2)
Cl3A	0,3706(9)	0,4430(9)	0,2981(9)	0,460(9)	C42	0,3065(3)	0,5210(4)	0,5625(3)	0,027(1)
Cl3B	0,4550(8)	0,3776(8)	0,2734(7)	0,210(8)	C43	0,3852(4)	0,5811(4)	0,5789(3)	0,033(1)
Cl4A	0,5300(8)	0,4710(9)	0,3543(9)	0,267(9)	C44	0,3972(4)	0,6690(5)	0,5392(4)	0,044(2)
Cl4B	0,4756(6)	0,5302(4)	0,3939(3)	0,113(2)	C45	0,3345(5)	0,7002(5)	0,4829(4)	0,047(2)
C1	0,3516(4)	0,3456(4)	1,0484(3)	0,038(1)	C46	0,2576(5)	0,6440(5)	0,4670(4)	0,048(2)
C2	0,1509(4)	0,4023(5)	1,0210(3)	0,040(1)	C47	0,2444(4)	0,5563(4)	0,5058(3)	0,036(1)
C3	0,2227(3)	0,1803(4)	0,9505(3)	0,023(1)	C48	0,5533(4)	0,4861(6)	0,6001(4)	0,054(2)
C4	0,2889(3)	0,1031(4)	0,9621(3)	0,026(1)	C49	0,5164(3)	0,3206(4)	0,7748(3)	0,023(1)
C5	0,2647(4)	0,0133(4)	0,9930(3)	0,034(1)	C50	0,5771(3)	0,3876(4)	0,8148(3)	0,028(1)
C6	0,1776(4)	-0,0052(4)	1,0128(3)	0,039(1)	C51	0,6702(4)	0,3832(5)	0,8063(3)	0,037(1)
C7	0,1125(4)	0,0681(4)	1,0032(3)	0,035(1)	C52	0,7067(4)	0,3120(5)	0,7603(3)	0,045(2)
C8	0,1360(3)	0,1578(4)	0,9732(3)	0,032(1)	C53	0,6497(4)	0,2451(5)	0,7245(3)	0,042(1)
C9	0,4341(4)	0,0151(4)	0,8932(4)	0,048(2)	C54	0,5568(3)	0,2483(5)	0,7308(3)	0,034(1)
C10	0,3120(3)	0,5677(4)	0,9479(3)	0,025(1)	C55	0,5762(4)	0,5902(5)	0,8490(3)	0,043(1)
C11	0,3364(3)	0,6466(4)	0,9002(3)	0,030(1)	C56	0,1875(7)	0,2018(9)	0,2747(8)	0,144(6)
C12	0,3687(4)	0,7359(4)	0,9307(4)	0,040(1)	C57A	0,475(2)	0,388(3)	0,289(3)	0,21(4)
C13	0,3733(4)	0,7514(5)	1,0089(4)	0,049(2)	C57B	0,531(2)	0,450(4)	0,332(3)	0,26(4)

Ausgewählte Atomabstände zu $5I \cdot 2$ CH₂Cl₂ in pm:

Cu1-Cu2	243,6(1)	Cu3-Cu4	268,6(1)	Cu6-Cu8	266,2(1)	Cu2-N7	196,5(4)
Cu1-Cu3	299,6(1)	Cu3-Cu5	263,8(1)	Cu7-Cu8	239,0(1)	Cu3-N1	191,2(4)
Cu1-Cu7	257,4(1)	Cu4-Cu6	270,0(1)	Cu1-N1	207,9(4)	Cu3-N3	194,5(4)
Cu2-Cu4	271,3(1)	Cu5-Cu6	268,1(1)	Cu1-N7	195,6(4)	Cu4-N2	196,7(4)
Cu2-Cu8	260,1(1)	Cu5-Cu7	270,5(1)	Cu2-N2	197,5(4)	Cu4-N4	196,0(4)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $5I \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in pm (ohne C-C- und C-Cl-Bindungen; Fortsetzung):

Cu5-N3	195,2(4)	Cu5-S3	263,0(2)	Si2-C18	187,4(6)	S2-C16	178,6(8)
Cu5-N5	197,6(4)	Cu5-S5	277,0(2)	Si3-C33	188,2(6)	S3-C20	177,4(6)
Cu6-N4	192,7(4)	Cu7-S5	286,7(2)	Si3-C34	187,2(5)	S3-C25	180,0(7)
Cu6-N6	190,9(4)	Cu8-S6	228,7(2)	N1-C3	141,4(6)	S4-C27	177,9(6)
Cu7-N5	192,7(4)	Si1-N1	175,1(4)	N2-C10	141,2(6)	S4-C32	180,1(7)
Cu7-N7	191,2(4)	Si1-N2	175,6(4)	N3-C19	144,6(6)	S5-C36	179,3(6)
Cu8-N6	203,7(4)	Si2-N3	174,1(5)	N4-C26	143,0(7)	S5-C41	177,7(6)
Cu8-N7	201,8(4)	Si2-N4	175,1(4)	N5-C35	142,3(7)	S6-C43	178,0(6)
Cu1-S1	227,1(1)	Si3-N5	175,8(4)	N6-C42	142,6(6)	S6-C48	180,2(6)
Cu2-S2	282,6(2)	Si3-N6	176,0(4)	N7-C49	140,9(6)	S7-C50	177,8(5)
Cu2-S7	241,5(1)	Si1-C1	187,4(6)	S1-C4	176,9(5)	S7-C55	180,0(6)
Cu4-S2	268,7(2)	Si1-C2	187,5(6)	S1-C9	181,0(6)		
Cu4-S4	272,3(2)	Si2-C17	187,6(5)	S2-C11	177,6(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $5I \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Grad:

N3-Cu5-N5	135,7(2)	N3-Si2-N4	93,4(1)	Cu2-N7-Cu7	84,8(2)
N4-Cu6-N6	149,8(2)	N5-Si3-N6	90,8(1)	Cu2-N7-Cu8	76,8(1)
N5-Cu7-N7	168,9(2)	N1-Si1-C1	99,0(1)	Cu7-N7-Cu8	83,4(2)
N6-Cu8-N7	178,4(2)	N1-Si1-C2	108,2(2)	Cu1-N1-Si1	135,4(2)
N1-Cu1-S1	174,5(2)	N2-Si1-C1	106,8(2)	Cu3-N1-Si1	120,7(2)
N7-Cu1-S1	168,5(2)	N2-Si1-C2	108,2(2)	Cu2-N2-Si1	81,5(2)
N2-Cu2-S2	159,2(2)	N3-Si2-C17	107,2(2)	Cu4-N2-Si1	74,9(1)
N2-Cu2-S7	139,1(2)	N3-Si2-C18	110,2(2)	Cu3-N3-Si2	108,5(2)
N7-Cu2-S2	87,9(1)	N4-Si2-C17	112,4(2)	Cu5-N3-Si2	111,3(2)
N7-Cu2-S7	135,2(1)	N4-Si2-C18	109,8(2)	Cu4-N4-Si2	108,7(2)
N2-Cu4-S2	74,0(1)	N5-Si3-C33	111,1(2)	Cu6-N4-Si2	111,9(2)
N2-Cu4-S4	115,0(1)	N5-Si3-C34	110,3(3)	Cu5-N5-Si3	112,3(2)
N4-Cu4-S2	126,9(1)	N6-Si3-C33	110,6(2)	Cu7-N5-Si3	117,5(2)
N4-Cu4-S4	87,6(1)	N6-Si3-C34	111,1(2)	Cu6-N6-Si3	116,0(2)
N3-Cu5-S3	77,5(1)	C1-Si1-C2	108,4(2)	Cu8-N6-Si3	110,5(2)
N3-Cu5-S5	101,6(1)	C17-Si2-C18	111,5(3)	C4-S1-C9	108,2(2)
N5-Cu5-S3	104,1(1)	C33-Si3-C34	112,5(2)	C11-S2-C16	107,5(2)
N5-Cu5-S5	78,7(1)	Cu1-N1-Cu3	107,3(2)	C20-S3-C25	113,8(2)
N5-Cu7-S5	80,7(1)	Cu2-N2-Cu4	109,1(3)	C27-S4-C32	113,5(2)
N7-Cu7-S5	101,4(1)	Cu3-N3-Cu5	106,9(3)	C36-S5-C41	102,5(3)
N6-Cu8-S6	104,5(1)	Cu4-N4-Cu6	108,9(3)	C43-S6-C48	104,4(3)
N7-Cu8-S6	76,2(1)	Cu5-N5-Cu7	97,2(2)	C50-S7-C55	103,1(3)
S2-Cu2-S7	74,4(1)	Cu6-N6-Cu8	87,0(2)	C27-S4-C32	103,8(3)
S2-Cu4-S4	124,7(1)	Cu1-N7-Cu2	85,2(2)	C36-S5-C41	103,9(3)
S3-Cu5-S5	92,0(1)	Cu1-N7-Cu7	88,0(2)	C43-S6-C48	102,2(3)
N1-Si1-N2	125,6(1)	Cu1-N7-Cu8	87,7(2)	C50-S7-C55	103,4(3)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\text{Cl}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SPh})\}_6(\text{thf})_6]$ (53)

Identifikationscode:	i2t1302		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{144}\text{H}_{162}\text{Cl}_8\text{Cu}_{24}\text{Li}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Si}_6$, $M = 4532,56 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	trigonal	Limitierung der Indices	$-31 \leq h \leq 28$
Raumgruppe	$R\bar{3}$		$-31 \leq k \leq 28$
Zellmetrik	$a = b$		$-23 \leq l \leq 20$
	c	Gemessene Reflexe gesamt	9423
		Symmetrieunabhängige Reflexe	4623
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2673
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,2 %
		R_{int}	0,0495
Zellvolumen V_c	$11903(1) \text{ \AA}^3$		
Moleküle pro Zelle z	3	Parameter	342
Elektronen pro Zelle F_{000}	6816	Restraints	16
Kristallografische Dichte ρ	$1,897 \text{ g cm}^{-3}$	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	8,0
Absorptionskoeffizient μ	$3,533 \text{ mm}^{-1}$	R_1 (alle Daten)	0,0974
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0582
Kristallabmessungen	$0,38 \times 0,33 \times 0,21 \text{ mm}^3$	wR_2 (alle Daten)	0,1700
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1539
Ausgewertetes θ -Intervall	4,03 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,892
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1,47; -0,95

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Anmerkung: Der THF-Ligand (O, C21 – C24) ist stark fehlgeordnet, sodass für dessen Atomabstände und anisotrope Auslenkungsparameter Restraints eingeführt wurden (Anweisungen DFIX und DELU^[227]). Die Cu-Atome Cu2 und Cu4 wurden jeweils mit einem Split-Modell verfeinert. Da dieses physikalisch fragwürdig ist, könnte hier ein reproduzierbares Zwillingsproblem vorliegen. Die ermittelten Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel sind deshalb nicht belastbar und wurden nicht ausgewertet.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 53:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,6270(1)	0,20608(4)	0,8337(1)	0,045(1)	C6	0,7193(4)	0,1704(4)	0,6065(5)	0,072(3)
Cu2A	0,7067(1)	0,16723(4)	0,8442(1)	0,048(1)	C7	0,6919(4)	0,1150(4)	0,6331(5)	0,076(3)
Cu2B	0,6890(5)	0,1778(4)	0,8978(5)	0,055(4)	C8	0,6630(4)	0,1039(4)	0,6934(4)	0,067(2)
Cu3	0,5245(1)	0,10781(5)	0,7051(1)	0,068(1)	C9	0,4588(4)	0,0135(4)	0,8007(4)	0,068(2)
Cu4A	0,5960(9)	0,2438(9)	0,7142(8)	0,051(3)	C10	0,4133(5)	-0,0073(5)	0,7536(5)	0,083(3)
Cu4B	0,6105(6)	0,2606(7)	0,6921(9)	0,066(3)	C11	0,3588(6)	-0,0580(7)	0,7626(7)	0,125(5)
Li	0,6667	0,3333	0,4825(9)	0,090(9)	C12	0,3501(7)	-0,0880(8)	0,8232(8)	0,152(7)
Si	0,5774(1)	0,0721(1)	0,8257(1)	0,054(1)	C13	0,3926(5)	-0,0666(6)	0,8720(6)	0,104(4)
N1	0,6348(3)	0,1387(3)	0,7973(3)	0,048(2)	C14	0,4440(5)	-0,0166(4)	0,8614(5)	0,080(3)
N2	0,5147(3)	0,0661(3)	0,7910(3)	0,057(2)	C15	0,4318(5)	-0,0158(5)	0,6165(6)	0,091(3)
S1	0,6899(1)	0,2631(1)	0,7479(1)	0,038(1)	C16	0,4055(7)	-0,0260(8)	0,5558(8)	0,148(7)
S2	0,4223(1)	0,0297(1)	0,6745(2)	0,097(1)	C17	0,4131(9)	-0,0588(9)	0,5074(9)	0,168(9)
Cl1	0,6667	0,3333	0,5984(2)	0,075(1)	C18	0,4457(9)	-0,0815(9)	0,5226(9)	0,164(8)
Cl2	0,5574(1)	0,1758(1)	0,6312(1)	0,062(1)	C19	0,4708(8)	-0,0763(8)	0,5826(9)	0,141(6)
O	0,6929(4)	0,2840(4)	0,4462(4)	0,112(3)	C20	0,4670(8)	-0,0371(7)	0,6320(8)	0,132(5)
C1	0,5789(4)	0,0036(4)	0,8019(5)	0,072(3)	C21	0,667(2)	0,224(1)	0,462(2)	0,32(2)
C2	0,5828(4)	0,0762(4)	0,9191(4)	0,064(2)	C22	0,689(1)	0,198(2)	0,405(2)	0,46(4)
C3	0,6609(3)	0,1487(3)	0,7306(4)	0,049(2)	C23	0,750(1)	0,239(1)	0,424(1)	0,20(1)
C4	0,6905(3)	0,2042(3)	0,7037(3)	0,044(2)	C24	0,748(1)	0,288(1)	0,464(1)	0,20(1)
C5	0,7180(4)	0,2147(4)	0,6421(4)	0,054(2)					

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$

Identifikationscode:	i2t1102		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{S}_4$, $M = 639,30$ g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-7 \leq h \leq 7$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-11 \leq k \leq 11$
Zellmetrik	a 6,192(1) Å		$-12 \leq l \leq 12$
	b 9,944(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	3765
	c 10,376(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	1954
	α 114,71(1)°	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	1314
	β 102,21(1)°	Vollständigkeit des Datensatzes	98,7 %
	γ 92,24(1)°	R_{int}	0,0939
Zellvolumen V_c	561,7(1) Å ³	Parameter	109
Moleküle pro Zelle z	1	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	320	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,1
Kristallografische Dichte ρ	1,890 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0694
Absorptionskoeffizient μ	2,352 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0499
Kristallabmessungen	0,63×0,05×0,05 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1248
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1206
Ausgewertetes θ -Intervall	3,97 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,874
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelexendichtedifferenzen	1,39; -1,53

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag	0,2992(1)	0,3929(1)	0,0179(1)	0,039(1)	C3	0,046(2)	0,285(1)	-0,432(1)	0,045(2)
Cl1	0,2644(3)	0,6363(2)	-0,0082(2)	0,034(1)	C4	-0,068(1)	0,272(1)	-0,320(1)	0,037(2)
S1	0,1020(3)	0,1702(2)	-0,2355(2)	0,034(1)	C5	0,149(1)	0,173(1)	0,172(1)	0,039(2)
S2	0,2882(3)	0,3662(2)	0,2509(2)	0,031(1)	C6	0,328(2)	0,080(1)	0,142(2)	0,078(4)
C1	0,314(1)	0,160(1)	-0,335(1)	0,036(2)	C7	0,534(2)	0,152(1)	0,250(1)	0,058(3)
C2	0,294(1)	0,288(1)	-0,376(1)	0,037(2)	C8	0,563(1)	0,317(1)	0,305(1)	0,032(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ in pm:

Ag-Cl	255,8(2)	Ag-S1	262,3(2)	S1-C1	181,5(9)	S2-C5	183,7(9)
Ag-Cl'	274,7(2)	Ag-S2	255,4(2)	S1-C4	182,6(7)	S2-C8	182,6(7)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{tht})_4]$ in Grad:

Cl-Ag-Cl'	100,6(1)	S1-Ag-S2	118,3(1)	Ag-S2-C8	103,5(3)
Cl-Ag-S1	107,9(1)	Ag-Cl-Ag'	79,4(1)	C1-S1-C4	93,7(4)
Cl'-Ag-S1	98,9(1)	Ag-S1-C1	100,2(3)	C5-S2-C8	93,4(4)
Cl-Ag-S2	124,0(1)	Ag-S1-C4	99,8(3)		
Cl'-Ag-S2	101,6(1)	Ag-S2-C5	100,4(3)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2] \cdot 2 \text{CHCl}_3$

Identifikationscode: ipds4564
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{78}\text{H}_{74}\text{Cl}_8\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_2$, $M = 1658,16 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 15$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-16 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	a 12,7100(6) Å		$-17 \leq l \leq 17$
	b 14,0120(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	14608
	c 14,7068(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6804
	α 99,659(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5593
	β 114,179(3)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 116,045(3)	R_{int}	0,0734
Zellvolumen V_c	1944,1(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	1	Parameter	442
Elektronen pro Zelle F_{000}	852	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,416 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,7
Absorptionskoeffizient μ	0,981 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0557
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0438
Kristallabmessungen	0,34×0,24×0,19 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1187
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1108
Ausgewertetes θ -Intervall	1,68 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,043
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelexendichtedifferenzen	1,11; -0,53

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $55 \cdot 2 \text{CHCl}_3$:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu	0,5630(1)	0,0685(1)	0,6266(1)	0,026(1)	C16	0,4979(3)	0,2978(3)	0,6558(3)	0,035(1)
Si	0,6778(1)	0,1052(1)	0,8948(1)	0,026(1)	C17	0,4783(4)	0,3873(3)	0,6470(3)	0,043(1)
N1	0,5579(2)	0,1436(2)	0,8422(2)	0,027(1)	C18	0,3995(4)	0,4047(3)	0,6809(3)	0,043(1)
N2	0,8223(2)	0,1816(2)	0,8842(2)	0,029(1)	C19	0,3368(3)	0,3328(3)	0,7210(3)	0,040(1)
P1	0,4587(1)	0,1061(1)	0,7041(1)	0,024(1)	C20	0,3540(3)	0,2428(3)	0,7288(3)	0,035(1)
P2	0,7891(1)	0,1514(1)	0,7537(1)	0,026(1)	C21	0,9615(3)	0,2263(3)	0,9738(2)	0,031(1)
Cl1	0,5781(1)	0,1346(1)	0,4908(1)	0,031(1)	C22	1,0694(3)	0,3433(3)	1,0179(3)	0,040(1)
Cl2	0,5074(1)	0,3361(1)	0,3944(1)	0,073(1)	C23	1,2046(4)	0,3849(4)	1,1000(3)	0,056(1)
Cl3	0,7571(1)	0,5461(1)	0,5809(1)	0,075(1)	C24	1,2328(4)	0,3100(4)	1,1387(3)	0,057(1)
Cl4	0,7746(2)	0,4188(2)	0,4202(2)	0,113(1)	C25	1,1256(4)	0,1947(4)	1,0968(3)	0,052(1)
C1	0,7438(4)	0,1482(3)	1,0433(3)	0,040(1)	C26	0,9909(4)	0,1521(3)	1,0136(3)	0,041(1)
C2	0,5886(3)	-0,0554(3)	0,8222(3)	0,036(1)	C27	0,8721(3)	0,0759(3)	0,7411(3)	0,033(1)
C3	0,5546(3)	0,2189(3)	0,9196(2)	0,030(1)	C28	1,0163(4)	0,1303(4)	0,8012(3)	0,050(1)
C4	0,6485(4)	0,3391(3)	0,9655(3)	0,045(1)	C29	1,0716(4)	0,0650(5)	0,7941(4)	0,066(1)
C5	0,6454(5)	0,4133(4)	1,0377(3)	0,063(1)	C30	0,9836(6)	-0,0531(5)	0,7263(4)	0,069(1)
C6	0,5467(6)	0,3673(4)	1,0637(4)	0,069(1)	C31	0,8420(5)	-0,1068(4)	0,6646(4)	0,059(1)
C7	0,4547(5)	0,2482(4)	1,0208(3)	0,056(1)	C32	0,7867(4)	-0,0420(3)	0,6727(3)	0,040(1)
C8	0,4579(4)	0,1731(3)	0,9481(3)	0,039(1)	C33	0,8929(3)	0,2919(3)	0,7545(2)	0,031(1)
C9	0,2796(3)	-0,0148(2)	0,6497(2)	0,028(1)	C34	0,8928(4)	0,3871(3)	0,7998(3)	0,039(1)
C10	0,1698(3)	-0,0286(3)	0,5571(3)	0,035(1)	C35	0,9588(4)	0,4898(3)	0,7901(3)	0,050(1)
C11	0,0348(3)	-0,1270(3)	0,5045(3)	0,043(1)	C36	1,0242(4)	0,4989(3)	0,7331(3)	0,056(1)
C12	0,0074(4)	-0,2143(3)	0,5412(3)	0,045(1)	C37	1,0214(5)	0,4046(3)	0,6854(4)	0,057(1)
C13	0,1151(4)	-0,2020(3)	0,6312(3)	0,047(1)	C38	0,9554(4)	0,3010(3)	0,6949(3)	0,046(1)
C14	0,2505(3)	-0,1026(3)	0,6864(3)	0,037(1)	C39	0,6872(5)	0,4062(4)	0,4875(4)	0,062(1)
C15	0,4351(3)	0,2249(2)	0,6967(2)	0,027(1)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu $55 \cdot 2 \text{ CHCl}_3$ in pm:

Cu-Cl1	237,9(1)	Si-N1	176,0(2)	N1-P1	171,9(2)	P1-C9	183,2(3)
Cu-Cl1'	237,3(1)	Si-N2	176,4(2)	N2-P2	171,6(2)	P1-C15	183,0(3)
Cu-P1	223,3(1)	Si-C1	185,7(3)	N1-C3	144,3(4)	P2-C27	182,7(3)
Cu-P2	224,6(1)	Si-C2	185,8(3)	N2-C21	144,8(4)	P2-C33	182,1(3)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $55 \cdot 2 \text{ CHCl}_3$ in Grad:

Cl1-Cu-Cl1'	95,9(1)	N1-Si-C1	106,5(1)	Cu-P2-N2	112,2(1)
Cl1-Cu-P1	120,8(1)	N1-Si-C2	109,9(1)	N1-P1-C9	107,9(1)
Cl1'-Cu-P1	109,1(1)	N2-Si-C1	107,8(1)	N1-P1-C15	105,3(1)
Cl1-Cu-P2	101,6(1)	N2-Si-C2	109,9(1)	N2-P2-C27	104,8(1)
Cl1'-Cu-P2	118,5(1)	C1-Si-C2	110,2(2)	N2-P2-C33	106,2(1)
P1-Cu-P2	110,7(1)	Si-N1-P1	122,0(1)	C9-P1-C15	100,6(1)
Cu-Cl1-Cu'	84,10(2)	Si-N2-P2	116,7(1)	C27-P2-C33	104,5(1)
N1-Si-N2	112,4(1)	Cu-P1-N1	107,7(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}_2]$ (56)

Identifikationscode:	i2t1245		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{76}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}$, $M = 1508,08 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 14$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-13 \leq k \leq 14$
Zellmetrik	a 11,7990(8) Å		$-16 \leq l \leq 15$
	b 12,1442(7) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12846
	c 13,9095(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6071
	α 69,955(5)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4973
	β 72,566(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	98,8 %
	γ 73,029(5)	R_{int}	0,0635
Zellvolumen V_c	1746,1(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	1	Parameter	406
Elektronen pro Zelle F_{000}	772	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,434 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,2
Absorptionskoeffizient μ	0,809 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0367
		R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0286
Kristallabmessungen	0,56×0,20×0,20 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0818
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0728
Ausgewertetes θ -Intervall	3,87 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,975
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,75; -0,72

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 56:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag	0,5679(1)	0,0952(1)	0,3942(1)	0,0308(1)	C14	0,3300(3)	0,3020(3)	0,5471(2)	0,0354(7)
Si	0,6972(1)	0,3508(1)	0,2680(1)	0,0237(2)	C15	0,3544(3)	0,3102(2)	0,2554(2)	0,0288(6)
Cl	0,4049(1)	-0,0258(1)	0,4157(1)	0,0354(2)	C16	0,2338(3)	0,2970(3)	0,2923(3)	0,0412(7)
N1	0,5389(2)	0,3994(2)	0,2767(2)	0,0250(5)	C17	0,1702(3)	0,2921(3)	0,2259(3)	0,0504(8)
N2	0,7646(2)	0,2413(2)	0,1993(2)	0,0240(5)	C18	0,2262(3)	0,2962(4)	0,1227(3)	0,0531(9)
P1	0,4453(1)	0,3015(1)	0,3438(1)	0,0255(2)	C19	0,3457(3)	0,3050(3)	0,0859(3)	0,0458(8)
P2	0,7498(1)	0,0955(1)	0,2513(1)	0,0256(2)	C20	0,4099(3)	0,3108(3)	0,1517(2)	0,0355(7)
C1	0,7294(3)	0,2949(3)	0,4013(2)	0,0327(6)	C21	0,8311(2)	0,2809(2)	0,0920(2)	0,0259(6)
C2	0,7662(3)	0,4818(2)	0,1897(2)	0,0316(6)	C22	0,7683(3)	0,3491(3)	0,0145(2)	0,0338(6)
C3	0,4895(2)	0,5272(2)	0,2545(2)	0,0263(6)	C23	0,8303(3)	0,3886(3)	-0,0883(2)	0,0429(8)
C4	0,4439(3)	0,5887(3)	0,1658(2)	0,0325(6)	C24	0,9555(3)	0,3569(3)	-0,1135(2)	0,0432(8)
C5	0,3952(3)	0,7118(3)	0,1465(3)	0,0402(7)	C25	1,0178(3)	0,2897(3)	-0,0373(2)	0,0419(7)
C6	0,3934(3)	0,7712(3)	0,2150(3)	0,0402(7)	C26	0,9569(3)	0,2521(3)	0,0662(2)	0,0331(6)
C7	0,4400(3)	0,7108(3)	0,3026(3)	0,0397(7)	C27	0,7357(3)	0,0478(2)	0,1451(2)	0,0278(6)
C8	0,4874(3)	0,5881(2)	0,3233(2)	0,0337(6)	C28	0,8250(3)	0,0441(3)	0,0534(2)	0,0353(7)
C9	0,3314(2)	0,3648(2)	0,4432(2)	0,0287(6)	C29	0,8077(3)	0,0063(3)	-0,0232(2)	0,0386(7)
C10	0,2438(3)	0,4700(3)	0,4193(2)	0,0353(7)	C30	0,7029(3)	-0,0318(3)	-0,0087(3)	0,0402(7)
C11	0,1575(3)	0,5103(3)	0,4981(2)	0,0403(7)	C31	0,6145(3)	-0,0297(3)	0,0820(3)	0,0485(8)
C12	0,1575(3)	0,4489(3)	0,6006(3)	0,0454(8)	C32	0,6301(3)	0,0108(3)	0,1576(2)	0,0389(7)
C13	0,2429(3)	0,3444(3)	0,6263(2)	0,0461(8)	C33	0,8973(3)	0,0071(2)	0,2780(2)	0,0303(6)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **56** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C34	0,9627(3)	0,0475(3)	0,3220(3)	0,0477(8)	C37	1,0418(4)	-0,1807(3)	0,3045(3)	0,0596(9)
C35	1,0653(4)	-0,0256(3)	0,3570(3)	0,0562(9)	C38	0,9382(3)	-0,1095(3)	0,2691(3)	0,0475(8)
C36	1,1027(3)	-0,1408(3)	0,3493(3)	0,0522(9)	C37	1,0418(4)	-0,1807(3)	0,3045(3)	0,0596(9)

Ausgewählte Atomabstände zu **56** in pm:

Ag-Cl	263,6(1)	Si-N1	176,6(2)	N1-P1	170,0(2)	P1-C9	182,2(3)
Ag-Cl'	257,4(1)	Si-N2	176,4(2)	N2-P2	170,7(2)	P1-C15	181,8(3)
Ag-P1	248,0(1)	Si-C1	185,8(3)	N1-C3	144,8(3)	P2-C27	182,6(3)
Ag-P2	244,9(1)	Si-C2	184,9(3)	N2-C21	144,9(3)	P2-C33	182,8(3)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **56** in Grad:

Cl-Ag-Cl'	99,9(1)	N1-Si-C2	107,0(1)	Ag-P2-N2	106,0(1)
Cl-Ag-P1	98,9(1)	N1-Si-C1	110,1(1)	N1-P1-C9	107,4(1)
Cl'-Ag-P1	113,8(1)	N2-Si-C1	110,8(1)	N1-P1-C15	106,8(1)
Cl-Ag-P2	120,9(1)	N2-Si-C2	105,9(1)	N2-P2-C27	106,7(1)
Cl'-Ag-P2	118,5(1)	C1-Si-C2	110,1(1)	N2-P2-C33	106,5(1)
P1-Ag-P2	103,6(1)	Si-N1-P1	120,2(1)	C9-P1-C15	101,9(1)
Ag-Cl-Ag'	80,1(1)	Si-N2-P2	123,3(1)	C27-P2-C33	103,5(1)
N1-Si-N2	112,8(1)	Ag-P1-N1	109,8(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PPh}_2)\text{Ph})_2\}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Identifikationscode: ipds4559
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}$, $M = 1245,40 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	$-12 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P\bar{1}$		$-13 \leq k \leq 13$
Zellmetrik	<i>a</i> 10,7185(4) Å		$-23 \leq l \leq 23$
	<i>b</i> 11,4553(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	17905
	<i>c</i> 19,5781(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	7819
	α 90,617(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	6203
	β 101,931(3)	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	γ 108,799(3)	R_{int}	0,0500
Zellvolumen V_c	2218,7(2) Å ³	Parameter	497
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	18
Elektronen pro Zelle F_{000}	1196	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,9
Kristallografische Dichte ρ	1,864 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0518
Absorptionskoeffizient μ	7,096 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0376
Kristallabmessungen	0,22×0,21×0,10 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1008
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0937
Ausgewertetes θ -Intervall	1,88 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,027
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,41; -1,63

Anmerkung: Auf den speziellen Lagen (0; 1; 0), und (0,5; 0; 0,5) befindet sich jeweils ein fehlgeordnetes Molekül CH_2Cl_2 (C40, Cl5 und C41, Cl6). In der Nähe der speziellen Lage (0; 1; 0,5) befindet sich ein weiteres fehlgeordnetes Molekül CH_2Cl_2 , welches mit einem Split-Modell verfeinert wurde (C39, Cl3, Cl4A, Cl4B). Für alle drei Moleküle wurden Restraints bzgl. C-Cl-Abständen und anisotropen Auslenkungsparametern verwendet (Anweisungen DFIX, DELU und SIMU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $57 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au1	0,0989(1)	0,3003(1)	0,36654(1)	0,030(1)	N2	0,129(1)	0,570(1)	0,199(1)	0,027(1)
Au2	-0,0774(1)	0,6696(1)	0,07901(1)	0,035(1)	P1	-0,099(1)	0,288(1)	0,298(1)	0,026(1)
Si	0,033(1)	0,412(1)	0,178(1)	0,026(1)	P2	0,117(1)	0,692(1)	0,154(1)	0,028(1)
N1	-0,094(1)	0,367(1)	0,226(1)	0,029(1)	Cl1	0,293(1)	0,304(1)	0,443(1)	0,051(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $57 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cl2	-0,267(1)	0,665(1)	-0,002(1)	0,062(1)	C19	-0,285(1)	-0,046(1)	0,182(1)	0,080(4)
Cl3	0,140(1)	1,251(1)	0,636(1)	0,239(4)	C20	-0,209(1)	0,079(1)	0,202(1)	0,055(2)
Cl4A	-0,073(1)	1,190(1)	0,523(1)	0,250(8)	C21	0,229(1)	0,596(1)	0,265(1)	0,032(2)
Cl4B	-0,036(1)	0,983(4)	0,520(3)	0,240(9)	C22	0,196(1)	0,621(1)	0,327(1)	0,045(2)
Cl5	-0,039(1)	0,027(1)	0,062(1)	0,285(6)	C23	0,290(1)	0,645(1)	0,390(1)	0,057(2)
Cl6	-0,416(1)	0,078(2)	0,470(1)	0,334(8)	C24	0,420(1)	0,644(1)	0,391(1)	0,065(3)
C1	0,147(1)	0,318(1)	0,198(1)	0,036(2)	C25	0,452(1)	0,617(1)	0,330(1)	0,056(2)
C2	-0,049(1)	0,384(1)	0,083(1)	0,038(2)	C26	0,360(1)	0,594(1)	0,267(1)	0,040(2)
C3	-0,210(1)	0,407(1)	0,201(1)	0,042(2)	C27	0,159(1)	0,823(1)	0,217(1)	0,034(2)
C4	-0,327(1)	0,326(1)	0,157(1)	0,067(3)	C28	0,294(1)	0,886(1)	0,253(1)	0,046(2)
C5	-0,436(1)	0,365(2)	0,135(1)	0,106(6)	C29	0,323(1)	0,987(1)	0,299(1)	0,065(3)
C6	-0,458(2)	0,478(2)	0,153(1)	0,112(7)	C30	0,220(1)	1,027(1)	0,312(1)	0,070(3)
C7	-0,319(2)	0,562(2)	0,196(1)	0,111(6)	C31	0,090(1)	0,968(1)	0,277(1)	0,065(3)
C8	-0,204(1)	0,523(1)	0,220(1)	0,063(3)	C32	0,059(1)	0,866(1)	0,230(1)	0,046(2)
C9	-0,199(1)	0,342(1)	0,347(1)	0,029(1)	C33	0,254(1)	0,734(1)	0,108(1)	0,034(2)
C10	-0,134(1)	0,430(1)	0,403(1)	0,041(2)	C34	0,307(1)	0,855(1)	0,092(1)	0,065(3)
C11	-0,208(1)	0,476(1)	0,440(1)	0,052(2)	C35	0,402(1)	0,885(1)	0,052(1)	0,084(4)
C12	-0,347(1)	0,432(1)	0,422(1)	0,054(2)	C36	0,450(1)	0,797(1)	0,028(1)	0,060(2)
C13	-0,413(1)	0,346(1)	0,365(1)	0,050(2)	C37	0,400(1)	0,679(1)	0,045(1)	0,047(2)
C14	-0,341(1)	0,300(1)	0,328(1)	0,038(2)	C38	0,302(1)	0,646(1)	0,083(1)	0,034(2)
C15	-0,200(1)	0,129(1)	0,269(1)	0,038(2)	C39	0,064(2)	1,134(3)	0,561(1)	0,269(9)
C16	-0,261(1)	0,051(1)	0,314(1)	0,056(2)	C40	0,075(1)	0,024(5)	0,020(1)	0,250(9)
C17	-0,340(1)	-0,071(1)	0,292(1)	0,078(4)	C41	-0,421(2)	-0,059(2)	0,490(1)	0,084(8)
C18	-0,350(1)	-0,119(1)	0,227(1)	0,084(4)					

Ausgewählte Atomabstände zu $57 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in pm:

Au1-Cl1	228,6(2)	Si-N1	175,4(6)	N1-P1	168,7(6)	P1-C9	181,6(7)
Au2-Cl2	228,5(2)	Si-N2	176,0(6)	N2-P2	168,7(6)	P1-C15	181,1(7)
Au1-P1	222,8(2)	Si-C1	186,6(7)	N1-C3	145,7(9)	P2-C27	181,2(7)
Au2-P2	222,8(2)	Si-C2	185,4(7)	N2-C21	145,9(8)	P2-C33	181,4(7)

Ausgewählte Bindungswinkel zu $57 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in Grad:

Cl1-Au1-P1	175,6(1)	N2-Si-C2	110,6(3)	N1-P1-C9	106,9(3)
Cl2-Au2-P2	174,4(1)	C1-Si-C2	108,9(4)	N1-P1-C15	107,1(3)
N1-Si-N2	110,2(3)	Si-N1-P1	129,7(3)	N2-P2-C27	107,8(3)
N1-Si-C1	109,9(3)	Si-N2-P2	128,4(3)	N2-P2-C33	107,4(3)
N1-Si-C2	108,2(3)	Au1-P1-N1	116,5(2)	C9-P1-C15	104,4(3)
N2-Si-C1	109,1(3)	Au2-P2-N2	117,5(2)	C27-P2-C33	103,9(3)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})_2\}]_2$ (59)

Identifikationscode: i2t1347
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 1139,67 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	tetragonal	Limitierung der Indices	$-24 \leq h \leq 11$
Raumgruppe	$I4_1/acd$		$-21 \leq k \leq 24$
Zellmetrik	$a = b$		$-54 \leq l \leq 52$
	c	Gemessene Reflexe gesamt	19237
		Symmetrieunabhängige Reflexe	4387
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2349
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
		R_{int}	0,0647
Zellvolumen V_c	$19946(1) \text{ Å}^3$	Parameter	222
Moleküle pro Zelle z	16	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	8736	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,6
Kristallografische Dichte ρ	$1,518 \text{ g cm}^{-3}$	R_1 (alle Daten)	0,0748
Absorptionskoeffizient μ	$6,180 \text{ mm}^{-1}$	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0376
Kristallabmessungen	$0,39 \times 0,36 \times 0,19 \text{ mm}^3$	wR_2 (alle Daten)	0,1217
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1052
Ausgewertetes θ -Intervall	$3,91 \dots 25,00^\circ$	GooF (F^2)	0,836
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelexendichtedifferenzen	1,20; -0,77

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **59**:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au	0,09323(1)	0,05309(2)	0,12283(1)	0,053(1)	C8	-0,0459(5)	-0,0423(5)	0,1639(2)	0,047(2)
Si	-0,1012(1)	0,1488(1)	0,1250	0,043(1)	C9	0,0086(5)	-0,0762(5)	0,1565(3)	0,065(3)
N	-0,0908(4)	0,0667(3)	0,1353(2)	0,040(2)	C10	0,0066(6)	-0,1435(6)	0,1570(3)	0,091(4)
P	-0,0453(1)	0,0441(1)	0,1634(1)	0,043(1)	C11	-0,0485(6)	-0,1765(6)	0,1647(3)	0,072(3)
S	0,0437(1)	0,0823(1)	0,1649(1)	0,056(1)	C12	-0,1036(5)	-0,1418(5)	0,1715(2)	0,061(3)
Cl	0,1454(2)	0,0223(2)	0,0816(1)	0,077(1)	C13	-0,1015(5)	-0,0737(5)	0,1713(2)	0,054(3)
C1	-0,0827(5)	0,2021(5)	0,1559(2)	0,060(3)	C14	-0,0837(5)	0,0663(5)	0,1966(2)	0,049(3)
C2	-0,1004(5)	0,0187(5)	0,1128(2)	0,043(2)	C15	-0,1503(5)	0,0694(5)	0,1985(2)	0,058(3)
C3	-0,0545(5)	0,0091(5)	0,0918(2)	0,051(3)	C16	-0,1802(6)	0,0826(6)	0,2247(2)	0,072(4)
C4	-0,0637(6)	-0,0385(6)	0,0704(2)	0,067(3)	C17	-0,1446(7)	0,0897(6)	0,2493(3)	0,075(4)
C5	-0,1206(7)	-0,0728(6)	0,0696(3)	0,071(3)	C18	-0,0797(7)	0,0879(6)	0,2483(2)	0,071(3)
C6	-0,1685(6)	-0,0624(5)	0,0907(2)	0,063(3)	C19	-0,0495(5)	0,0752(5)	0,2219(2)	0,062(3)
C7	-0,1579(5)	-0,0167(5)	0,1128(2)	0,049(2)	C8	-0,0459(5)	-0,0423(5)	0,1639(2)	0,047(2)

Ausgewählte Atomabstände zu **59** in pm:

Au-Au"	306,2(1)	Si-N	178,7(7)	P-S	201,9(4)	P-C14	178,2(8)
Au-Cl	227,8(3)	Si-C1	184,5(8)	N-C2	145,3(9)		
Au-S	227,4(3)	P-N	167,0(7)	P-C8	180,1(8)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **59** in Grad:

S-Au-Cl	178,1(1)	C1-Si-C1'	109,9(7)	S-P-C8	113,6(4)
Au-S-P	106,4(1)	Si-N-P	123,0(4)	S-P-C14	106,4(4)
N-Si-N'	107,6(5)	N-P-S	115,9(3)	C8-P-C14	104,3(4)
N-Si-C1	110,3(4)	N-P-C8	106,6(4)		
N-Si-C1'	109,4(4)	N-P-C14	109,4(4)		

Symmetrieoperatoren: ' (-0,25+y; 0,25+x; 0,25-z), " (0,25-y; 0,25-x; 0,25-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}_\infty]$ (**60**)

Identifikationscode:	ipds4629		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClCuNPS}$, $M = 408,34$ g/mol		
Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	$-8 \leq h \leq 8$
Raumgruppe	<i>Pbca</i>		$-19 \leq k \leq 19$
Zellmetrik	<i>a</i> 6,947(1) Å		$-36 \leq l \leq 36$
	<i>b</i> 16,593(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	20726
	<i>c</i> 30,388(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3079
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2116
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0961
Zellvolumen V_c	3496,4(3) Å ³	Parameter	208
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	8	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	1664	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,2
Kristallografische Dichte ρ	1,551 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0689
Absorptionskoeffizient μ	1,610 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0401
Kristallabmessungen	0,40×0,08×0,06 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1042
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0903
Ausgewertetes θ -Intervall	1,34 ... 25,00°	Goof (F^2)	1,012
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,60; -0,32

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **60**:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu	0,5119(1)	0,2320(1)	0,7097(1)	0,043(1)	P	0,7891(1)	0,2878(1)	0,6324(1)	0,034(1)
Cl	0,7040(1)	0,1976(1)	0,7649(1)	0,047(1)	S	0,5090(1)	0,2660(1)	0,6399(1)	0,047(1)
N	0,9409(4)	0,2156(2)	0,6445(1)	0,038(1)	C1	0,9695(5)	0,1427(2)	0,6203(1)	0,037(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **60** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C2	0,8307(6)	0,1120(3)	0,5917(3)	0,046(1)	C11	0,8052(8)	0,5042(3)	0,6934(2)	0,060(1)
C3	0,8669(7)	0,0412(3)	0,5690(1)	0,053(1)	C12	0,7437(7)	0,4354(3)	0,6720(1)	0,053(1)
C4	1,0386(7)	0,0012(3)	0,5743(2)	0,056(1)	C13	0,8360(5)	0,3131(2)	0,5754(1)	0,035(1)
C5	1,1739(7)	0,0312(3)	0,6031(2)	0,052(1)	C14	0,6906(6)	0,3145(3)	0,5444(1)	0,043(1)
C6	1,1404(5)	0,1012(3)	0,6258(1)	0,043(1)	C15	0,7306(7)	0,3402(3)	0,5017(1)	0,051(1)
C7	0,8697(5)	0,3721(2)	0,6649(1)	0,037(1)	C16	0,9129(7)	0,3643(3)	0,4905(2)	0,060(1)
C8	1,0585(6)	0,3789(3)	0,6798(1)	0,048(1)	C17	1,0576(7)	0,3610(3)	0,5207(2)	0,063(1)
C9	1,1156(7)	0,4470(3)	0,7022(2)	0,059(1)	C18	1,0202(6)	0,3359(3)	0,5634(1)	0,048(1)
C10	0,9902(8)	0,5096(3)	0,7089(2)	0,061(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **60** in pm:

Cu-Cl	221,7(1)	Cu-S	219,6(1)	N-C1	142,8(5)	P-C7	180,0(4)
Cu-Cl'	234,4(1)	N-P	163,7(3)	P-S	199,2(1)	P-C13	180,9(4)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **60** in Grad:

Cl-Cu-Cl'	103,8(1)	P-N-C1	126,3(3)	S-P-C7	112,4(1)
Cl-Cu-S	143,3(1)	N-P-S	118,0(1)	S-P-C13	109,1(1)
Cl'-Cu-S	111,9(1)	N-P-C7	104,0(2)	C7-P-C13	106,9(2)
Cu-Cl-Cu''	137,4(1)	N-P-C13	105,6(2)	Cu-S-P	98,6(1)

Symmetrieoperatoren: ' (-0,5+x; y; 1,5-z), '' (0,5+x; y; 1,5-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\{\text{AuCl}(\text{NH}(\text{PSPH}_2)\text{Ph})\}_2]$ (**61**)

Identifikationscode: ipds4631
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{AuClNPS}$, $M = 541,76 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-8 \leq h \leq 9$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-29 \leq k \leq 29$
Zellmetrik	<i>a</i> 8,217(1) \AA		$-10 \leq l \leq 10$
	<i>b</i> 25,098(1) \AA	Gemessene Reflexe gesamt	9745
	<i>c</i> 9,010(1) \AA	Symmetrieunabhängige Reflexe	3117
	β 107,923(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2700
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0481
Zellvolumen V_c	1767,9(1) \AA ³	Parameter	208
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	1032	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	13,0
Kristallografische Dichte ρ	2,035 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0284
Absorptionskoeffizient μ	8,678 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0213
Kristallabmessungen	0,39×0,14×0,09 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0489
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0467
Ausgewertetes θ -Intervall	1,62 ... 25,00°	Goodness of fit (F^2)	1,024
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,08; -0,31

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **61**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Au	-0,0720(1)	0,09634(1)	-0,1352(1)	0,031(1)	C5	0,4237(5)	0,1786(2)	0,4560(5)	0,037(1)
N	0,0195(4)	0,1011(1)	0,3094(4)	0,033(1)	C6	0,2593(5)	0,1645(2)	0,3668(5)	0,034(1)
P	-0,1336(1)	0,1387(1)	0,1997(1)	0,028(1)	C7	-0,1483(4)	0,1952(2)	0,3174(4)	0,029(1)
S	-0,1022(1)	0,1691(1)	0,0026(1)	0,035(1)	C8	-0,1151(5)	0,1888(2)	0,4777(5)	0,035(1)
Cl	-0,0429(2)	0,0305(1)	-0,2980(1)	0,049(1)	C9	-0,1274(5)	0,2322(2)	0,5686(5)	0,042(1)
C1	0,1882(4)	0,1171(2)	0,3972(4)	0,029(1)	C10	-0,1731(5)	0,2817(2)	0,5017(5)	0,044(1)
C2	0,2804(5)	0,0838(2)	0,5158(5)	0,034(1)	C11	-0,2073(6)	0,2879(2)	0,3437(5)	0,046(1)
C3	0,4457(5)	0,0983(2)	0,6036(5)	0,038(1)	C12	-0,1963(5)	0,2453(2)	0,2505(5)	0,038(1)
C4	0,5154(5)	0,1452(2)	0,5726(5)	0,039(1)	C13	-0,3222(5)	0,0978(2)	0,1635(5)	0,029(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **61** (Fortsetzung)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C14	-0,4452(5)	0,0985(2)	0,0196(5)	0,036(1)	C17	-0,5023(6)	0,0415(2)	0,2593(5)	0,042(1)
C15	-0,5955(5)	0,0701(2)	-0,0052(5)	0,042(1)	C18	-0,3506(5)	0,0690(2)	0,2863(5)	0,035(1)
C16	-0,6242(5)	0,0418(2)	0,1146(6)	0,043(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **61** in pm:

Au-Cl	227,2(1)	N-P	163,9(3)	P-S	202,1(2)	P-C13	180,2(4)
Au-S	226,3(1)	N-C1	142,6(5)	P-C7	179,6(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **61** in Grad:

Cl-Au-S	172,9(1)	N-P-C7	106,1(2)	C13-P-S	113,0(1)
P-N-C1	127,3(3)	N-P-C13	103,8(2)	C7-P-C13	110,2(2)
N-P-S	117,7(1)	C7-P-S	105,7(1)	Au-S-P	104,1(1)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{Cu}_5\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-S})(\text{N-phn-SMe})\}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**62**)

Identifikationscode:	i2t1162		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Cu}_6\text{N}_4\text{P}_6\text{S}_4\text{Si}_2$, $M = 1472,70$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-23 \leq h \leq 23$
Raumgruppe	$C2/c$		$-16 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	<i>a</i> 20,012(1) Å		$-24 \leq l \leq 30$
	<i>b</i> 13,835(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	18044
	<i>c</i> 25,843(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5892
	β 110,267(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4100
Zellvolumen V_c	6712,1(5) Å ³	Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	R_{int}	0,0431
Elektronen pro Zelle F_{000}	3040	Parameter	318
Kristallografische Dichte ρ	1,457 g cm ⁻³	Restraints	0
Absorptionskoeffizient μ	2,203 mm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,9
Kristallabmessungen	0,29×0,27×0,24 mm ³	R_1 (alle Daten)	0,0418
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0227
Ausgewertetes θ -Intervall	3,88 ... 25,00°	wR_2 (alle Daten)	0,0466
Absorptionskorrektur	numerisch	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0439
		Goof (F^2)	0,800
		Max. Restelexendichtedifferenzen	0,30; -0,29

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **62**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,5000	0,5000	0,0000	0,0296(1)	C7	0,4460(2)	0,3900(2)	0,1571(1)	0,0497(7)
Cu2	0,5896(1)	0,3102(1)	0,0103(1)	0,0356(1)	C8	0,4940(1)	0,4077(2)	0,1306(1)	0,0380(6)
Cu3	0,4537(1)	0,3425(1)	-0,0592(1)	0,0336(1)	C9	0,6474(1)	0,2605(2)	0,1245(1)	0,0326(6)
Cu4	0,5000	-0,0948(1)	0,2500	0,0296(1)	C10	0,6603(1)	0,1674(2)	0,1066(1)	0,0390(6)
Si	0,6278(1)	0,4580(1)	0,0984(1)	0,0315(2)	C11	0,6910(1)	0,0937(2)	0,1439(1)	0,0518(8)
N1	0,5453(1)	0,5164(1)	0,0781(1)	0,0282(4)	C12	0,7086(2)	0,1071(2)	0,1994(1)	0,0577(9)
N2	0,6223(1)	0,3350(1)	0,0884(1)	0,0333(5)	C13	0,6920(1)	0,1938(2)	0,2180(1)	0,0519(8)
S1	0,4458(1)	0,6845(1)	0,0798(1)	0,0346(1)	C14	0,6614(1)	0,2682(2)	0,1820(1)	0,0418(6)
S2	0,6370(1)	0,1442(1)	0,0352(1)	0,0517(2)	C15	0,7209(2)	0,1446(5)	0,0273(2)	0,1500(9)
P1	0,3898(1)	0,2351(1)	-0,0362(1)	0,0465(2)	C16	0,3708(2)	0,2558(3)	0,0265(1)	0,0886(8)
P2	0,4594(1)	0,0049(1)	0,1751(1)	0,0356(2)	C17	0,3010(2)	0,2082(3)	-0,0845(1)	0,0703(8)
P3	0,5930(1)	-0,1907(1)	0,2523(1)	0,0344(2)	C18	0,4284(2)	0,1154(2)	-0,0260(2)	0,0967(8)
C1	0,6783(1)	0,4987(2)	0,1705(1)	0,0471(7)	C19	0,5154(2)	0,1037(2)	0,1698(2)	0,0720(8)
C2	0,6782(1)	0,5056(2)	0,0550(1)	0,0463(7)	C20	0,3784(2)	0,0713(2)	0,1690(1)	0,0632(9)
C3	0,4948(1)	0,4960(2)	0,1043(1)	0,0281(5)	C21	0,4353(2)	-0,0498(2)	0,1080(1)	0,0813(9)
C4	0,4440(1)	0,5656(2)	0,1055(1)	0,0306(5)	C22	0,6439(2)	-0,1491(3)	0,2109(1)	0,0731(9)
C5	0,3950(1)	0,5445(2)	0,1311(1)	0,0410(6)	C23	0,6599(1)	-0,2053(2)	0,3206(1)	0,0410(6)
C6	0,3959(2)	0,4577(2)	0,1570(1)	0,0508(7)	C24	0,5780(2)	-0,3163(2)	0,2315(1)	0,0624(9)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **62** in pm:

Cu1-Cu3	263,9(1)	Cu3-P1	217,3(1)	N2-C9	136,5(3)	P2-C20	182,3(3)
Cu2-Cu3	272,7(1)	Cu4-P2	228,5(1)	S1-C4	177,9(2)	P2-C21	179,7(3)
Cu1-N1	191,7(2)	Cu4-P3	226,9(1)	S2-C10	176,7(3)	P3-C22	180,8(3)
Cu2-N2	192,5(2)	Si-N1	174,7(2)	S2-C15	176,0(4)	P3-C23	182,0(3)
Cu3-N1'	201,4(2)	Si-N2	171,8(2)	P1-C16	181,2(3)	P3-C24	181,4(3)
Cu2-S1'	218,9(1)	Si-C1	187,1(3)	P1-C17	182,2(3)		
Cu2-S2	248,3(1)	Si-C2	187,0(3)	P1-C18	180,8(3)		
Cu3-S1'	228,2(1)	N1-C3	142,8(3)	P2-C19	180,1(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **62** in Grad:

N1-Cu1-N1'	180,0	N1-Si-N2	114,1(1)	C10-S2-C15	101,7(2)
N2'-Cu2-S1	167,8(1)	N1-Si-C1	106,8(1)	C16-P1-C17	100,8(2)
N2'-Cu2-S2'	86,1(1)	N1-Si-C2	107,8(1)	C16-P1-C18	103,0(2)
N1-Cu3-S1	91,1(1)	N2-Si-C1	115,6(1)	C17-P1-C18	100,3(2)
N1-Cu3-P1	141,7(1)	N2-Si-C2	106,2(1)	C19-P2-C20	99,7(2)
S1-Cu2-S2	105,0(1)	C1-Si-C2	105,9(1)	C19-P2-C21	102,3(2)
S1-Cu3-P1	127,0(1)	Cu1-N1-Cu3	84,3(1)	C20-P2-C21	101,2(2)
P2-Cu4-P2''	105,7(1)	Cu1-N1-Si	108,4(1)	C22-P3-C23	103,5(1)
P2-Cu4-P3	115,0(1)	Cu3-N1-Si	115,8(1)	C22-P3-C24	101,5(2)
P2-Cu4-P3''	106,5(1)	Cu2-N2-Si	108,4(1)	C23-P3-C24	99,9(1)
P3-Cu4-P3''	108,5(1)	Cu2-S1-Cu3	75,1(1)	C10-S2-C15	101,7(2)

Symmetrieeoperatoren: ' (-x; -y; 1-z), '' (-x; -y; 1,5-z)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Cu₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₂] (**63**) · PhMe

Identifikationscode:	ipds4487			
Summenformel, Molmasse:	C ₃₉ H ₅₀ Cu ₂ N ₂ P ₂ S ₂ Si, M = 828,04 g/mol			
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	-23 ≤ h ≤ 23	
Raumgruppe	C2/c		-16 ≤ k ≤ 16	
Zellmetrik	a	19,983(1) Å	-18 ≤ l ≤ 18	
	b	13,500(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12835
	c	15,590(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3618
	β	103,021(4)	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	2931
Zellvolumen V _c	4097,5(4) Å ³		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
Moleküle pro Zelle z	4		R _{int}	0,0525
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	1734	Parameter		249
Kristallografische Dichte ρ	1,346 g cm ⁻³	Restraints		19
Absorptionskoeffizient μ	1,276 mm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)		12,7
Kristallabmessungen	0,33×0,24×0,13 mm ³	R ₁ (alle Daten)		0,0422
Messtemperatur T	213(2) K	R ₁ (I > 2σ)		0,0299
Ausgewertetes θ-Intervall	1,84 ... 25,00°	wR ₂ (alle Daten)		0,0753
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (I > 2σ)		0,0704
		Goof (F ²)		1,044
		Max. Restelektronendichtedifferenzen		0,35; -0,24

Anmerkung: Das Toluol-Molekül befindet sich auf der speziellen Lage (1; 0,56447; 0,25) und ist fehlgeordnet. Zur Verfeinerung wurden Restraints bzgl. der C-C-Abstände, der Konformation des C₆-Rings und der anisotropen Auslenkungsparameter verwendet (Anweisungen DFIX, FLAT, SADI und DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **63** · PhMe:

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Cu	0,85543(1)	0,0994(1)	0,2803(1)	0,0390(1)	C2	0,9174(1)	0,1735(2)	0,1481(1)	0,0345(5)
Si	1,0000	0,0372(1)	0,2500	0,0352(2)	C3	0,8552(1)	0,2275(2)	0,1179(1)	0,0368(5)
N	0,9260(1)	0,1069(1)	0,2156(1)	0,0362(4)	C4	0,8444(1)	0,2899(2)	0,0450(2)	0,0455(6)
S	0,7854(1)	0,2065(1)	0,1687(1)	0,0398(2)	C5	0,8952(1)	0,3048(2)	-0,0001(2)	0,0554(7)
P	0,8130(1)	0,0785(1)	0,3949(1)	0,0414(2)	C6	0,9577(1)	0,2577(2)	0,0294(2)	0,0532(6)
C1	1,0127(1)	-0,048(1)	0,1596(2)	0,0535(6)	C7	0,9688(1)	0,1953(2)	0,1008(2)	0,0441(5)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **63** · PhMe (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C8	0,7897(1)	0,3068(2)	0,2440(2)	0,0400(5)	C16	0,8354(2)	-0,0317(2)	0,4616(2)	0,0609(7)
C9	0,8511(1)	0,3495(2)	0,2866(2)	0,0483(6)	C17	1,0503(5)	0,5646(8)	0,4142(7)	0,092(3)
C10	0,8515(2)	0,4253(2)	0,3471(2)	0,0609(7)	C18	1,0221(6)	0,5645(6)	0,3191(7)	0,068(2)
C11	0,7906(2)	0,4578(2)	0,3652(2)	0,0655(8)	C19	1,0077(7)	0,4754(6)	0,2740(6)	0,072(5)
C12	0,7298(2)	0,4154(2)	0,3235(2)	0,0610(8)	C20	0,9772(9)	0,4786(8)	0,1853(9)	0,086(4)
C13	0,7283(1)	0,3397(2)	0,2622(2)	0,0504(6)	C21	0,9658(8)	0,5632(8)	0,1405(9)	0,111(5)
C14	0,7201(2)	0,0786(3)	0,3738(2)	0,0670(8)	C22	0,9845(9)	0,6526(9)	0,1831(9)	0,150(9)
C15	0,8366(2)	0,1783(2)	0,4740(2)	0,0650(8)					

Ausgewählte Atomabstände zu **63** · PhMe in pm:

Cu-N	191,2(2)	Cu-C12''	323,2(2)	N-C2	136,6(3)	P-C14	181,0(3)
Cu-S	244,4(1)	Si-N	173,2(2)	S-C3	177,5(2)	P-C15	181,6(3)
Cu-P	216,3(1)	Si-C1	187,7(3)	S-C8	178,3(2)	P-C16	181,2(3)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **63** · PhMe in Grad:

N-Cu-S	88,0(1)	N-Si-C1	110,5(1)	C3-S-C8	104,3(1)
N-Cu-P	156,3(1)	N-Si-C1'	108,3(1)	C14-P-C15	102,8(2)
S-Cu-P	113,4(1)	C1-Si-C1'	104,8(2)	C14-P-C16	102,5(2)
N-Si-N'	114,2(1)	Si-N-Cu	119,2(1)	C15-P-C16	103,1(2)

Symmetrieeoperatoren: ' (2-*x*; *y*; 0,5-*z*), '' (1,5-*x*; -0,5+*y*; 0,5-*z*)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_4]$ (**64**)

Identifikationscode: i2t1261
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Si}$, $M = 888,05$ g/mol

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-18 \leq h \leq 18$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-21 \leq k \leq 21$
Zellmetrik	<i>a</i> 15,2991(7) Å		$-19 \leq l \leq 19$
	<i>b</i> 18,4381(8) Å	Gemessene Reflexe gesamt	26462
	<i>c</i> 16,7835(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	7989
	β 105,359(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5327
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,4 %
Zellvolumen V_c	4565,3(4) Å ³	R_{int}	0,0905
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Parameter	442
Elektronen pro Zelle F_{000}	1864	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,292 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,1
Absorptionskoeffizient μ	1,217 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0583
Kristallabmessungen	0,60×0,39×0,17 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0397
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,1003
Ausgewertetes θ -Intervall	3,90 ... 25,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0969
Absorptionskorrektur	numerisch	Goodness (F^2)	0,853
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,89; -0,86

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **64**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,4655(1)	0,2352(1)	0,3094(1)	0,037(1)	P3	0,8579(1)	0,3394(1)	0,1624(1)	0,037(1)
Cu2	0,8608(1)	0,2438(1)	0,2477(1)	0,031(1)	P4	0,9672(1)	0,2547(1)	0,3676(1)	0,038(1)
Si	0,6591(1)	0,2470(1)	0,2712(1)	0,032(1)	C1	0,5826(2)	0,3031(2)	0,1890(2)	0,049(1)
N1	0,5900(2)	0,1957(1)	0,3150(2)	0,032(1)	C2	0,7253(2)	0,3111(2)	0,3512(2)	0,045(1)
N2	0,7354(2)	0,2010(1)	0,2306(2)	0,031(1)	C3	0,6219(2)	0,1454(2)	0,3747(2)	0,029(1)
S1	0,4477(1)	0,1280(1)	0,3897(1)	0,038(1)	C4	0,5659(2)	0,1091(2)	0,4170(2)	0,032(1)
S2	0,8929(1)	0,1377(1)	0,1742(1)	0,035(1)	C5	0,5991(2)	0,0598(2)	0,4802(2)	0,038(1)
P1	0,3474(1)	0,2435(1)	0,1985(1)	0,044(1)	C6	0,6901(2)	0,0418(2)	0,5031(2)	0,042(1)
P2	0,4717(1)	0,3261(1)	0,4017(1)	0,046(1)	C7	0,7463(2)	0,0734(2)	0,4608(2)	0,039(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **64**: (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C8	0,7151(2)	0,1229(2)	0,3995(2)	0,033(1)	C24	1,0187(2)	-0,0140(2)	0,3883(3)	0,054(1)
C9	0,4026(2)	0,0662(2)	0,3076(2)	0,040(1)	C25	0,9256(2)	-0,0046(2)	0,3647(2)	0,043(1)
C10	0,3112(2)	0,0488(2)	0,2925(3)	0,066(1)	C26	0,8862(2)	0,0405(2)	0,2993(2)	0,037(1)
C11	0,2716(3)	0,0043(3)	0,2264(3)	0,078(2)	C27	0,3299(3)	0,3323(2)	0,1498(3)	0,082(2)
C12	0,3214(3)	-0,0235(2)	0,1764(3)	0,074(1)	C28	0,2369(2)	0,2297(3)	0,2168(3)	0,077(1)
C13	0,4131(3)	-0,0060(2)	0,1921(3)	0,059(1)	C29	0,3417(3)	0,1847(3)	0,1109(3)	0,075(1)
C14	0,4522(2)	0,0386(2)	0,2579(3)	0,049(1)	C30	0,3691(3)	0,3384(3)	0,4347(3)	0,088(2)
C15	0,7134(2)	0,1457(2)	0,1768(2)	0,031(1)	C31	0,4951(3)	0,4176(2)	0,3751(3)	0,082(2)
C16	0,7778(2)	0,1106(2)	0,1418(2)	0,033(1)	C32	0,5556(3)	0,3145(3)	0,5006(3)	0,080(1)
C17	0,7558(2)	0,0533(2)	0,0862(2)	0,044(1)	C33	0,7750(3)	0,3321(2)	0,0616(3)	0,066(1)
C18	0,6677(2)	0,0269(2)	0,0620(2)	0,051(1)	C34	0,8288(2)	0,4269(2)	0,1985(3)	0,051(1)
C19	0,6036(2)	0,0588(2)	0,0944(2)	0,048(1)	C35	0,9603(3)	0,3610(2)	0,1322(3)	0,062(1)
C20	0,6238(2)	0,1152(2)	0,1491(2)	0,040(1)	C36	0,9678(3)	0,3392(2)	0,4236(3)	0,057(1)
C21	0,9391(2)	0,0764(2)	0,2567(2)	0,034(1)	C37	0,9744(3)	0,1882(2)	0,4492(2)	0,056(1)
C22	1,0327(2)	0,0663(2)	0,2803(3)	0,049(1)	C38	1,0830(2)	0,2554(2)	0,3579(3)	0,065(1)
C23	1,0709(2)	0,0217(2)	0,3468(3)	0,058(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **64** in pm:

Cu1-N1	201,7(2)	Si-N1	172,2(2)	S2-C16	177,2(3)	P3-C33	183,0(4)
Cu2-N2	202,4(2)	Si-N2	172,2(2)	S2-C21	178,2(3)	P3-C34	182,0(4)
Cu1-S1	244,8(1)	Si-C1	186,7(3)	P1-C27	181,7(4)	P3-C35	181,3(4)
Cu2-S2	243,2(1)	Si-C2	187,3(3)	P1-C28	181,4(4)	P4-C36	181,8(4)
Cu1-P1	223,0(1)	N1-C3	135,7(4)	P1-C29	180,9(5)	P4-C37	181,9(4)
Cu1-P2	226,8(1)	N2-C15	134,6(4)	P2-C30	181,1(4)	P4-C38	182,3(4)
Cu2-P3	226,4(1)	S1-C4	177,9(3)	P2-C31	180,6(4)		
Cu2-P4	223,7(1)	S1-C9	178,1(4)	P2-C32	182,2(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **64** in Grad:

N1-Cu1-S1	85,7(1)	N1-Si-N2	117,1(1)	C28-P1-C29	102,0(2)
N2-Cu2-S2	85,7(1)	N1-Si-C1	106,5(1)	C30-P2-C31	101,7(3)
N1-Cu1-P1	127,6(1)	N1-Si-C2	108,5(2)	C30-P2-C32	101,3(2)
N1-Cu1-P2	111,5(1)	N2-Si-C1	109,8(2)	C31-P2-C32	101,4(2)
N2-Cu2-P3	110,8(1)	N2-Si-C2	107,4(1)	C33-P3-C34	101,7(2)
N2-Cu2-P4	126,8(1)	C1-Si-C2	107,1(2)	C33-P3-C35	101,3(2)
S1-Cu1-P1	109,3(1)	Cu1-N1-Si	117,4(1)	C34-P3-C35	101,8(2)
S1-Cu1-P2	102,1(1)	Cu2-N2-Si	118,0(1)	C36-P4-C37	101,4(2)
S2-Cu2-P3	106,2(1)	C4-S1-C9	103,4(2)	C36-P4-C38	99,7(2)
S2-Cu2-P4	109,4(1)	C16-S2-C21	102,5(1)	C37-P4-C38	101,8(2)
P1-Cu1-P2	113,4(1)	C27-P1-C28	99,7(2)		
P3-Cu2-P4	112,8(1)	C27-P1-C29	101,8(3)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2(\text{tht})_2] (\mathbf{65}) \cdot 4 \text{ thf}$

Identifikationscode: i2t1330

Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{76}\text{H}_{96}\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Si}_2$, $M = 1809,59 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-16 \leq h \leq 18$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-19 \leq k \leq 17$
Zellmetrik	a 15,1920(6) Å		$-19 \leq l \leq 19$
	b 16,3045(8) Å	Gemessene Reflexe gesamt	24189
	c 16,6470(3) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6909
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	4943
	β 107,623(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
		R_{int}	0,0386
Zellvolumen V_c	3929,9(3) Å ³	Parameter	452
Moleküle pro Zelle z	2	Restraints	45
Elektronen pro Zelle F_{000}	1848	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,1
Kristallografische Dichte ρ	1,529 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0484
Absorptionskoeffizient μ	1,221 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0320
Kristallabmessungen	0,30×0,25×0,23 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0819
Messtemperatur T	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0787

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewertetes θ -Intervall	3,89 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,868
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,64; -0,65

Anmerkung: Der THT-Ligand (S3, C27 – C30) ist fehlgeordnet und wurde mit einem Split-Modell verfeinert. Für diesen und für die beiden moderat fehlgeordneten THF-Moleküle (O1, C31 – C34 und O2, C35 – 38) wurden Restraints bzgl. Atomabständen und anisotropen Auslenkungsparametern verwendet (Anweisungen DFIX und DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu $65 \cdot 4$ thf:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag1	0,0745(1)	0,0523(1)	0,5385(1)	0,039(1)	C17	-0,3459(3)	-0,1326(3)	0,4929(3)	0,053(1)
Ag2	-0,0340(1)	-0,0197(1)	0,6530(1)	0,061(1)	C18	-0,4213(3)	-0,0828(3)	0,4591(3)	0,060(1)
Si	-0,1257(1)	0,1192(1)	0,5450(1)	0,036(1)	C19	-0,4080(3)	-0,0012(3)	0,4474(3)	0,061(1)
N1	-0,0103(2)	0,1174(2)	0,6020(2)	0,035(1)	C20	-0,3208(3)	0,0319(3)	0,4700(3)	0,050(1)
N2	-0,1520(2)	0,0154(2)	0,5315(2)	0,037(1)	C21	-0,1956(3)	-0,2635(2)	0,5404(2)	0,048(1)
S1	0,1672(1)	0,0722(1)	0,7189(1)	0,046(1)	C22	-0,1876(4)	-0,3031(3)	0,4701(3)	0,063(1)
S2	-0,1566(1)	-0,1608(1)	0,5594(1)	0,051(1)	C23	-0,2099(4)	-0,3857(3)	0,4579(3)	0,080(2)
S3A	0,0728(1)	-0,1128(1)	0,7535(1)	0,052(1)	C24	-0,2399(4)	-0,4275(3)	0,5146(4)	0,074(2)
S3B	0,0164(3)	-0,0821(2)	0,7907(2)	0,067(1)	C25	-0,2481(4)	-0,3895(3)	0,5843(4)	0,079(2)
O1	0,6244(3)	0,3240(3)	0,4822(3)	0,111(2)	C26	-0,2262(2)	-0,3056(2)	0,5978(2)	0,070(1)
O2	0,7168(3)	0,4775(3)	0,7606(3)	0,105(1)	C27A	0,0446(2)	-0,2215(2)	0,7329(2)	0,059(2)
C1	-0,1946(3)	0,1677(3)	0,6089(3)	0,054(1)	C27B	-0,0578(2)	-0,1783(2)	0,7905(2)	0,089(4)
C2	-0,1470(3)	0,1727(3)	0,4415(2)	0,057(1)	C28A	-0,0119(2)	-0,2449(2)	0,7893(2)	0,076(3)
C3	0,0383(2)	0,1849(2)	0,6441(2)	0,036(1)	C28B	0,0223(2)	-0,2463(2)	0,7720(2)	0,196(2)
C4	0,1275(3)	0,1751(2)	0,7030(2)	0,038(1)	C29A	0,0167(2)	-0,1830(2)	0,8662(2)	0,119(4)
C5	0,1777(3)	0,2418(2)	0,7452(2)	0,045(1)	C29B	0,1061(2)	-0,2268(2)	0,8062(2)	0,174(9)
C6	0,1421(3)	0,3205(2)	0,7308(2)	0,051(1)	C30A	0,0336(2)	-0,1079(2)	0,8491(2)	0,080(3)
C7	0,0558(3)	0,3318(2)	0,6740(2)	0,051(1)	C30B	0,1235(2)	-0,1339(2)	0,7864(2)	0,109(6)
C8	0,0056(3)	0,2659(2)	0,6317(2)	0,044(1)	C31	0,5720(2)	0,3970(2)	0,4581(2)	0,128(3)
C9	0,2831(3)	0,0801(2)	0,7837(2)	0,045(1)	C32	0,4916(6)	0,3827(6)	0,3754(8)	0,208(6)
C10	0,3033(4)	0,0922(3)	0,8693(3)	0,067(1)	C33	0,4827(7)	0,2956(7)	0,3638(5)	0,147(3)
C11	0,3966(6)	0,0921(3)	0,9188(4)	0,101(3)	C34	0,5638(8)	0,2593(5)	0,4216(7)	0,161(3)
C12	0,4643(5)	0,0778(4)	0,8801(7)	0,113(3)	C35	0,7154(5)	0,4401(5)	0,6918(4)	0,099(2)
C13	0,4431(4)	0,0658(4)	0,7971(6)	0,100(2)	C36	0,7952(9)	0,3936(6)	0,6989(6)	0,201(6)
C14	0,3529(3)	0,0670(3)	0,7479(4)	0,068(1)	C37	0,8686(7)	0,4177(7)	0,7764(7)	0,177(4)
C15	-0,2409(2)	-0,0162(2)	0,5066(2)	0,039(1)	C38	0,8336(5)	0,4915(5)	0,8037(4)	0,101(2)
C16	-0,2568(3)	-0,1003(2)	0,5158(2)	0,043(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu $65 \cdot 4$ thf in pm:

Ag1-Ag1'	281,4(1)	Ag2-N2	233,1(3)	Ag2-S3B	241,2(3)	S1-C9	176,8(4)
Ag1-Ag2	310,4(1)	Ag1-S1	292,3(1)	Si-N1	172,2(3)	S2-C16	177,4(4)
Ag1-Ag2'	310,4(1)	Ag1-S2'	292,7(1)	Si-N2	173,7(3)	S2-C21	177,2(4)
Ag1-N1	217,5(3)	Ag2-S1	328,2(1)	Si-C1	187,8(4)	N1-C3	139,0(4)
Ag1-N2'	218,9(3)	Ag2-S2	307,1(1)	Si-C2	187,0(4)	N2-C15	138,7(5)
Ag2-N1	245,5(3)	Ag2-S3A	246,9(2)	S1-C4	177,5(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu $65 \cdot 4$ thf in Grad:

N1-Ag1-N2'	176,4(1)	N2-Ag2-S3A	156,0(1)	N2-Si-C2	111,5(2)
N1-Ag2-N2	68,4(1)	N2-Ag2-S3B	150,2(1)	C1-Si-C2	110,8(2)
N1-Ag1-S1	67,6(1)	S1-Ag1-S2'	110,5(1)	Ag1-N1-Ag2	83,9(1)
N1-Ag1-S2'	113,0(1)	S1-Ag2-S2	150,7(1)	Ag1-N2-Ag2'	86,7(1)
N2'-Ag1-S1	115,7(1)	S1-Ag2-S3A	72,5(1)	Ag1-N1-Si	113,2(1)
N2'-Ag1-S2'	67,7(1)	S1-Ag2-S3B	83,1(1)	Ag2-N1-Si	88,5(1)
N1-Ag2-S1	58,7(1)	S2-Ag2-S3A	93,2(1)	Ag1'-N2-Si	114,8(2)
N1-Ag2-S2	129,5(1)	S2-Ag2-S3B	97,8(1)	Ag2-N2-Si	92,3(1)
N1-Ag2-S3A	131,2(1)	N1-Si-N2	102,2(1)	Ag1-S1-Ag2	59,7(1)
N1-Ag2-S3B	132,4(1)	N1-Si-C1	110,1(2)	Ag1'-S2-Ag2	62,3(1)
N2-Ag2-S1	124,9(1)	N1-Si-C2	112,3(2)	C4-S1-C9	104,6(2)
N2-Ag2-S2	63,6(1)	N2-Si-C1	109,7(2)	C16-S2-C21	104,6(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Ag₄{Me₂Si(N-phn-SMe)₂]₂(PMe₃)₂] (66) · 3 PhMe

Identifikationscode:	i2t1164		
Summenformel, Molmasse:	C ₅₂ H ₇₄ Ag ₄ N ₄ P ₂ S ₄ Si ₂ , <i>M</i> = 1432,99 g/mol		
Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Raumgruppe	<i>Pccn</i>		-21 ≤ <i>k</i> ≤ 18
Zellmetrik	<i>a</i> 13,639(1) Å		-25 ≤ <i>l</i> ≤ 28
	<i>b</i> 17,925(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	16397
	<i>c</i> 24,114(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5185
		Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ	3419
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
		<i>R</i> _{int}	0,0529
Zellvolumen <i>V</i> _c	5902,9(4) Å ³		
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Parameter	347
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	2896	Restraints	85
Kristallografische Dichte ρ	1,612 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2σ)	13,0
Absorptionskoeffizient μ	1,581 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0673
		<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0412
Kristallabmessungen	0,28 × 0,22 × 0,21 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1027
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0984
Ausgewertetes θ-Intervall	3,81 ... 25,00°	Goof (<i>F</i> ²)	1,040
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,64; -0,71

Anmerkung: Ein stark fehlgeordnetes Molekül Toluol (C27 – C31) befindet sich auf der speziellen Lage (0,75; 0,25; 0,2910(1)). Dieses konnte mit einem Split-Modell und Restraints für die C-C-Abstände nur mäßig verfeinert werden. Ein weiteres Toluol-Molekül (C21 – C26), welches sich in der Nähe der speziellen Lage (0,25; 0,25; 0,2167(1)) befindet, wurde mit einem Restraint für die Konformation des C₆-Rings verfeinert (Anweisungen FLAT, SADI^[227]). Für beide Toluol-Moleküle wurden außerdem Restraints für die anisotropen Auslenkungsparameter verwendet (Anweisung DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 66 · 3 PhMe:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Ag1	0,4437(1)	0,0175(1)	0,4539(1)	0,044(1)	C13	0,5109(7)	-0,0414(4)	0,7624(3)	0,062(2)
Ag2	0,4237(1)	0,1235(1)	0,5550(1)	0,050(1)	C14	0,4312(6)	-0,0776(4)	0,7391(3)	0,059(2)
Si	0,3173(1)	-0,0217(1)	0,5664(1)	0,042(1)	C15	0,4040(5)	-0,0627(4)	0,6852(3)	0,052(2)
N1	0,3148(3)	0,0356(3)	0,5094(2)	0,041(1)	C16	0,7312(5)	0,50678(4)	0,6608(3)	0,064(2)
N2	0,4254(3)	0,0063(3)	0,5977(2)	0,040(1)	C17	0,3589(7)	0,3120(5)	0,5583(4)	0,085(3)
S1	0,3510(1)	0,1516(1)	0,4247(1)	0,053(1)	C18	0,5179(7)	0,2861(4)	0,4882(4)	0,076(2)
S2	0,6103(1)	0,0811(1)	0,6331(1)	0,050(1)	C19	0,5471(9)	0,2856(5)	0,6034(4)	0,110(4)
P	0,4634(1)	0,2513(1)	0,5511(1)	0,055(1)	C20	0,367(4)	0,336(3)	0,219(2)	0,11(1)
C1	0,2098(5)	-0,0036(4)	0,6129(3)	0,054(2)	C21	0,283(1)	0,282(1)	0,217(1)	0,07(1)
C2	0,3206(6)	-0,1218(4)	0,5456(3)	0,062(2)	C22	0,182(2)	0,291(3)	0,223(3)	0,08(1)
C3	0,2375(4)	0,0456(4)	0,4728(3)	0,042(2)	C23	0,115(2)	0,243(3)	0,219(1)	0,14(1)
C4	0,2416(5)	0,0983(4)	0,4292(3)	0,045(2)	C24	0,153(6)	0,167(5)	0,212(3)	0,18(2)
C5	0,1652(5)	0,1086(4)	0,3921(3)	0,055(2)	C25	0,230(3)	0,158(2)	0,218(2)	0,14(1)
C6	0,0817(5)	0,0651(4)	0,3957(3)	0,061(2)	C26	0,301(3)	0,198(3)	0,211(3)	0,09(1)
C7	0,0756(5)	0,0120(4)	0,4368(3)	0,059(2)	C27	0,606(2)	0,298(1)	0,328(1)	0,15(1)
C8	0,1504(4)	0,0024(4)	0,4741(3)	0,047(2)	C28A	0,693(2)	0,281(2)	0,300(1)	0,19(1)
C9	0,3608(6)	0,1726(4)	0,3521(3)	0,067(2)	C28B	0,684(2)	0,267(2)	0,300(1)	0,18(1)
C10	0,4535(4)	-0,0099(3)	0,6521(2)	0,040(1)	C29	0,657(1)	0,283(1)	0,246(1)	0,19(1)
C11	0,5376(5)	0,0225(4)	0,6757(3)	0,044(2)	C30	0,7500	0,2500	0,240(1)	0,16(1)
C12	0,5638(6)	0,0075(4)	0,7305(3)	0,054(2)	C31	0,7500	0,2500	0,342(1)	0,18(1)

Ausgewählte Atomabstände zu 66 · 3 PhMe in pm:

Ag1-Ag1'	277,6(1)	Ag1-S1	280,7(2)	Si-C1	187,5(6)	S2-C16	179,4(7)
Ag1-Ag2	310,4(1)	Ag1-S2'	284,4(2)	Si-C2	186,4(7)	P-C17	180,1(9)
Ag1-Ag2'	311,6(1)	Ag2-S1	333,8(2)	N1-C3	138,8(8)	P-C18	180,2(8)
Ag1-N1	223,4(5)	Ag2-S2	325,8(2)	N2-C10	139,8(7)	P-C19	181,0(8)
Ag1-N2'	221,9(5)	Ag2-P	235,6(2)	S1-C4	177,6(7)		
Ag2-N1	242,8(5)	Si-N1	171,9(5)	S1-C9	179,7(8)		
Ag2-N2	233,9(5)	Si-N2	173,1(5)	S2-C11	177,4(7)		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu **66** · 3 PhMe in Grad:

N1-Ag1-N2'	176,4(2)	S1-Ag1-S2'	103,3(1)	Ag1-N1-Si	112,2(2)
N1-Ag2-N2	67,9(2)	S1-Ag2-S2	144,4(1)	Ag2-N1-Si	90,7(2)
N1-Ag1-S1	70,8(1)	S1-Ag2-P	83,3(1)	Ag1'-N2-Si	112,6(2)
N1-Ag1-S2'	109,2(1)	S2-Ag2-P	94,0(1)	Ag2-N2-Si	93,4(2)
N2'-Ag1-S1	112,7(1)	N1-Si-N2	101,1(2)	Ag1-S1-Ag2	60,0(1)
N2'-Ag1-S2'	70,9(1)	N1-Si-C1	111,2(3)	Ag1'-S2-Ag2	61,0(1)
N1-Ag2-S1	59,3(1)	N1-Si-C2	111,1(3)	C4-S1-C9	103,6(4)
N1-Ag2-S2	126,1(1)	N2-Si-C1	110,8(3)	C11-S2-C16	102,7(3)
N2-Ag2-S1	123,7(1)	N2-Si-C2	112,1(3)	C17-P-C18	101,5(4)
N2-Ag2-S2	61,8(1)	C1-Si-C2	110,3(3)	C17-P-C19	103,1(5)
N1-Ag2-P	138,8(1)	Ag1-N1-Ag2	83,4(2)	C18-P-C19	102,2(5)
N2-Ag2-P	152,6(1)	Ag1'-N2-Ag2	86,2(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**67**)

Identifikationscode:	ipds4489		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 824,57$ g/mol		
Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 13$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$-17 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	a 11,9320(4) Å		$-22 \leq l \leq 24$
	b 14,5646(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	13849
	c 20,9460(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6413
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	6054
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0550
Zellvolumen V_c	3640,1(2) Å ³	Parameter	370
Moleküle pro Zelle z	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	1672	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	16,4
Kristallografische Dichte ρ	1,505 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0336
Absorptionskoeffizient μ	1,335 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0307
Kristallabmessungen	0,47×0,34×0,31 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0788
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0769
Ausgewertetes θ -Intervall	1,70 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,936
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelexendichtedifferenzen	0,69; -0,73
		Flack-Parameter ^[231]	-0,02(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **67**:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag1	-0,5532(1)	-0,5617(1)	-0,5962(1)	0,038(1)	C13	-0,8105(4)	-0,8553(3)	-0,5871(2)	0,045(1)
Ag2	-0,6798(1)	-0,3580(1)	-0,5641(1)	0,035(1)	C14	-0,7603(4)	-0,7843(3)	-0,5529(2)	0,038(1)
Si	-0,8172(1)	-0,5228(1)	-0,6210(1)	0,026(1)	C15	-0,8650(3)	-0,3511(3)	-0,6693(2)	0,031(1)
N1	-0,7227(3)	-0,5616(2)	-0,5658(2)	0,029(1)	C16	-0,8405(4)	-0,2564(3)	-0,6797(2)	0,040(1)
N2	-0,8065(3)	-0,4046(2)	-0,6283(2)	0,031(1)	C17	-0,9026(5)	-0,2032(4)	-0,7218(3)	0,055(1)
S1	-0,5714(1)	-0,7023(1)	-0,4974(1)	0,041(1)	C18	-0,9920(5)	-0,2401(5)	-0,7564(3)	0,067(2)
S2	-0,7285(1)	-0,2016(1)	-0,6400(1)	0,044(1)	C19	-1,0177(4)	-0,3309(5)	-0,7480(3)	0,057(2)
P1	-0,3715(1)	-0,5448(1)	-0,6353(1)	0,041(1)	C20	-0,9574(4)	-0,3846(4)	-0,7063(2)	0,044(1)
P2	-0,5624(1)	-0,3260(1)	-0,4776(1)	0,037(1)	C21	-0,6098(4)	-0,2343(3)	-0,6859(2)	0,037(1)
C1	-0,9625(3)	-0,5632(3)	-0,5985(2)	0,041(1)	C22	-0,5067(5)	-0,1996(4)	-0,6678(3)	0,056(1)
C2	-0,7758(4)	-0,5767(3)	-0,6983(2)	0,042(1)	C23	-0,4117(5)	-0,2179(4)	-0,7047(3)	0,060(2)
C3	-0,7360(3)	-0,5660(3)	-0,5007(2)	0,030(1)	C24	-0,4196(5)	-0,2716(4)	-0,7577(3)	0,058(1)
C4	-0,6736(4)	-0,6290(3)	-0,4628(2)	0,035(1)	C25	-0,5221(5)	-0,3065(4)	-0,7748(3)	0,060(2)
C5	-0,6800(5)	-0,6281(3)	-0,3962(2)	0,047(1)	C26	-0,6163(4)	-0,2893(4)	-0,7390(3)	0,049(1)
C6	-0,7491(5)	-0,5678(4)	-0,3649(2)	0,051(1)	C27	-0,2834(5)	-0,6433(5)	-0,6219(3)	0,066(2)
C7	-0,8145(4)	-0,5090(3)	-0,4000(2)	0,047(1)	C28	-0,3609(7)	-0,5247(5)	-0,7199(3)	0,080(2)
C8	-0,8090(4)	-0,5081(3)	-0,4664(2)	0,037(1)	C29	-0,2934(6)	-0,4500(6)	-0,6023(5)	0,103(3)
C9	-0,6465(4)	-0,7868(3)	-0,5406(2)	0,033(1)	C30	-0,4902(5)	-0,4218(4)	-0,4423(3)	0,059(2)
C10	-0,5838(4)	-0,8604(3)	-0,5630(2)	0,044(1)	C31	-0,4527(6)	-0,2418(5)	-0,4918(3)	0,072(2)
C11	-0,6345(5)	-0,9302(4)	-0,5972(3)	0,055(1)	C32	-0,6376(5)	-0,2791(5)	-0,4099(3)	0,071(2)
C12	-0,7483(5)	-0,9283(4)	-0,6083(3)	0,053(1)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu **67** in pm:

Ag1-Ag2	339,6(1)	Ag2-P2	233,7(1)	N2-C15	135,4(5)	P1-C28	180,1(6)
Ag1-N1	212,0(3)	Si-N1	171,1(3)	S1-C4	177,6(5)	P1-C29	180,4(7)
Ag2-N2	213,4(3)	Si-N2	173,2(3)	S1-C9	177,2(4)	P2-C30	179,9(6)
Ag1-S1	292,0(1)	Si-C1	189,0(4)	S2-C16	176,5(5)	P2-C31	181,8(6)
Ag2-S2	283,8(1)	Si-C2	186,7(4)	S2-C21	177,7(5)	P2-C32	181,1(6)
Ag1-P1	233,0(1)	N1-C3	137,4(5)	P1-C27	180,0(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **67** in Grad:

N1-Ag1-P1	173,1(1)	N1-Si-C2	105,8(2)	C27-P1-C28	104,0(3)
N2-Ag2-P2	167,6(1)	N2-Si-C1	113,5(2)	C27-P1-C29	104,4(4)
N1-Ag1-S1	73,6(1)	N2-Si-C2	108,8(2)	C29-P1-C28	102,5(4)
N2-Ag2-S2	76,0(1)	C1-Si-C2	109,1(2)	C30-P2-C31	104,2(3)
P1-Ag1-S1	113,1(1)	Ag1-N1-Si	115,3(2)	C30-P2-C32	102,0(3)
P2-Ag2-S2	113,4(1)	Ag2-N2-Si	108,2(2)	C31-P2-C32	103,3(3)
N1-Si-N2	109,8(2)	C4-S1-C9	106,2(2)		
N1-Si-C1	109,5(2)	C16-S2-C21	103,1(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PCy}_3)_2]$ (**68**)

Identifikationscode:	ipds4542		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{62}\text{H}_{90}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 1233,25$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-16 \leq h \leq 17$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-22 \leq k \leq 22$
Zellmetrik	a 14,8240(5) Å		$-25 \leq l \leq 25$
	b 19,1945(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	31393
	c 21,3080(7) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	10556
	β 98,129(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	8248
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
		R_{int}	0,0767
Zellvolumen V_c	6002,0(3) Å ³	Parameter	640
Moleküle pro Zelle z	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	2584	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	12,9
Kristallografische Dichte ρ	1,365 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0480
Absorptionskoeffizient μ	0,835 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0316
Kristallabmessungen	0,33×0,25×0,21 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0728
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0670
Ausgewertetes θ -Intervall	1,39 ... 25,00°	GooF (F^2)	0,969
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,79; -0,35

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **68**:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag1	0,1480(1)	0,2367(1)	-0,0008(1)	0,028(1)	C11	-0,0663(3)	0,1397(2)	-0,1642(2)	0,057(1)
Ag2	0,3326(1)	0,3082(1)	0,0200(1)	0,031(1)	C12	-0,1477(3)	0,1218(2)	-0,1444(2)	0,057(1)
Si	0,2380(1)	0,2788(1)	-0,1207(1)	0,026(1)	C13	-0,1473(3)	0,0937(2)	-0,0851(2)	0,056(1)
N1	0,2287(2)	0,2069(1)	-0,0739(1)	0,026(1)	C14	-0,0655(2)	0,0842(2)	-0,0455(2)	0,045(1)
N2	0,2577(2)	0,3469(1)	-0,0684(1)	0,027(1)	C15	0,2505(2)	0,4166(1)	-0,0819(1)	0,026(1)
S1	0,1172(1)	0,0937(1)	-0,0097(1)	0,034(1)	C16	0,2589(2)	0,4679(2)	-0,0337(1)	0,029(1)
S2	0,2720(1)	0,4403(1)	0,0467(1)	0,032(2)	C17	0,2525(2)	0,5389(2)	-0,0473(1)	0,038(1)
P1	0,0437(1)	0,2880(1)	0,0605(1)	0,025(1)	C18	0,2382(3)	0,5625(2)	-0,1094(2)	0,047(1)
P2	0,4367(1)	0,2361(1)	0,0854(1)	0,027(1)	C19	0,2293(2)	0,5141(2)	-0,1576(2)	0,043(1)
C1	0,1274(2)	0,2883(2)	-0,1756(1)	0,042(1)	C20	0,2357(2)	0,4440(2)	-0,1447(1)	0,036(1)
C2	0,3295(2)	0,2760(2)	-0,1736(2)	0,041(1)	C21	0,3561(2)	0,4977(2)	0,0854(1)	0,034(1)
C3	0,2507(2)	0,1390(2)	-0,0820(1)	0,026(1)	C22	0,4427(3)	0,4986(2)	0,0700(2)	0,059(1)
C4	0,2063(2)	0,0817(2)	-0,0564(1)	0,031(1)	C23	0,5077(3)	0,5420(4)	0,1036(3)	0,100(2)
C5	0,2326(2)	0,0129(2)	-0,0639(2)	0,043(1)	C24	0,4861(5)	0,5826(3)	0,1522(3)	0,111(3)
C6	0,3030(3)	-0,0038(2)	-0,0970(2)	0,050(1)	C25	0,4000(5)	0,5809(2)	0,1672(2)	0,084(2)
C7	0,3466(2)	0,0500(2)	-0,1231(2)	0,042(1)	C26	0,3341(3)	0,5390(2)	0,1341(2)	0,051(1)
C8	0,3229(2)	0,1177(2)	-0,1160(1)	0,032(1)	C27	-0,0256(2)	0,2201(2)	0,0925(1)	0,030(1)
C9	0,0158(2)	0,1028(2)	-0,0648(1)	0,033(1)	C28	-0,1159(2)	0,2412(2)	0,1140(2)	0,039(1)
C10	0,0151(2)	0,1311(2)	-0,1248(2)	0,046(1)	C29	-0,1690(3)	0,1765(2)	0,1292(2)	0,053(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **68** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C30	-0,1130(3)	0,1321(2)	0,1794(2)	0,064(1)	C47	0,2641(2)	0,0862(2)	0,1475(2)	0,049(1)
C31	-0,0224(3)	0,1123(2)	0,1598(2)	0,059(1)	C48	0,3326(2)	0,0360(2)	0,1817(2)	0,049(1)
C32	0,0309(2)	0,1761(2)	0,1431(2)	0,043(1)	C49	0,4138(3)	0,0283(2)	0,1460(2)	0,058(1)
C33	-0,0375(2)	0,3386(2)	0,0043(1)	0,028(1)	C50	0,4584(2)	0,0983(2)	0,1373(3)	0,045(1)
C34	-0,0867(2)	0,2900(2)	-0,0467(1)	0,036(1)	C51	0,5352(2)	0,2191(2)	0,0431(1)	0,034(1)
C35	-0,1466(2)	0,3300(2)	-0,0992(1)	0,042(1)	C52	0,5083(3)	0,1715(2)	-0,0137(2)	0,046(1)
C36	-0,0934(2)	0,3853(2)	-0,1289(1)	0,041(1)	C53	0,5887(3)	0,1601(2)	-0,0502(2)	0,061(1)
C37	-0,0473(3)	0,4344(2)	-0,0785(1)	0,043(1)	C54	0,6268(3)	0,2279(2)	-0,0708(2)	0,059(1)
C38	0,0141(2)	0,3954(2)	-0,0262(1)	0,037(1)	C55	0,6525(3)	0,2759(3)	-0,0149(2)	0,061(1)
C39	0,0902(2)	0,3502(2)	0,1234(1)	0,028(1)	C56	0,5718(3)	0,2879(2)	0,0212(2)	0,045(1)
C40	0,0237(2)	0,3763(2)	0,1673(1)	0,035(1)	C57	0,4852(2)	0,2704(2)	0,1647(1)	0,033(1)
C41	0,0681(3)	0,4338(2)	0,2112(1)	0,044(1)	C58	0,4710(3)	0,3491(2)	0,1686(2)	0,046(1)
C42	0,1568(2)	0,4102(2)	0,2488(1)	0,042(1)	C59	0,5018(3)	0,3775(2)	0,2348(2)	0,053(1)
C43	0,2222(2)	0,3834(2)	0,2060(1)	0,041(1)	C60	0,5996(3)	0,3566(2)	0,2594(2)	0,051(1)
C44	0,1792(2)	0,3261(2)	0,1616(1)	0,034(1)	C61	0,6130(3)	0,2792(2)	0,2554(2)	0,052(1)
C45	0,3903(2)	0,1495(2)	0,1017(1)	0,032(1)	C62	0,5838(2)	0,2520(2)	0,1887(1)	0,041(1)
C46	0,3065(2)	0,1567(2)	0,1360(2)	0,043(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **68** in pm:

Ag1-Ag2	303,6(1)	Ag2-P2	237,4(1)	N2-C15	137,0(4)	P1-C33	184,9(3)
Ag1-N1	217,2(2)	Si-N1	171,9(2)	S1-C4	177,8(3)	P1-C39	185,4(3)
Ag2-N2	217,4(2)	Si-N2	171,5(2)	S1-C9	178,1(3)	P2-C45	185,0(3)
Ag1-S1	278,5(1)	Si-C1	188,3(3)	S2-C16	177,9(3)	P2-C51	185,0(3)
Ag2-S2	277,7(1)	Si-C2	188,4(3)	S2-C21	177,7(3)	P2-C57	186,1(3)
Ag1-P1	237,4(1)	N1-C3	136,1(4)	P1-C27	185,1(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **68** in Grad:

N1-Ag1-S1	78,1(1)	N1-Si-C2	116,6(1)	C27-P1-C33	105,3(1)
N2-Ag2-S2	74,1(1)	N2-Si-C1	112,6(1)	C27-P1-C39	110,8(1)
N1-Ag1-P1	166,3(1)	N2-Si-C2	109,9(1)	C33-P1-C39	105,8(1)
N2-Ag2-P2	156,6(1)	C1-Si-C2	105,5(2)	C45-P2-C51	105,9(1)
S1-Ag1-P1	109,5(1)	Ag1-N1-Si	107,5(1)	C45-P2-C57	104,7(1)
S2-Ag2-P2	127,8(1)	Ag2-N2-Si	108,7(1)	C51-P2-C57	106,0(1)
N1-Si-N2	104,8(1)	C4-S1-C9	105,5(1)		
N1-Si-C1	107,7(1)	C16-S2-C21	103,6(1)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Ag}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{dcpe})] \cdot 2 \text{PhMe}$ (**69**)

Identifikationscode: i2t1281
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 1279,27 \text{ g/mol}$

Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-15 \leq h \leq 17$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-19 \leq k \leq 18$
Zellmetrik	<i>a</i> 14,316(1) Å		$-31 \leq l \leq 31$
	<i>b</i> 16,716(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	31209
	<i>c</i> 26,216(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	10961
	β 94,119(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	6376
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
		R_{int}	0,0868
Zellvolumen V_c	6257,1(4) Å ³	Parameter	700
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	32
Elektronen pro Zelle F_{000}	2672	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	9,5
Kristallografische Dichte ρ	1,358 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0714
Absorptionskoeffizient μ	0,803 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0369
Kristallabmessungen	0,33×0,23×0,20 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0812
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0740
Ausgewertetes θ -Intervall	3,79 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,792
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,54; -1,05

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Anmerkung: Die beiden Moleküle Toluol (C53 – C59 und C60 – C66) sind moderat fehlgeordnet. Für beide wurden Restraints bzgl. der Konformation des C₆-Rings und der anisotropen Auslenkungsparameter eingeführt (Anweisungen AFIX 66 und DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **69** · 2 PhMe:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Ag1	0,1155(1)	0,2113(1)	0,6697(1)	0,040(1)	C28	0,1927(3)	-0,0016(3)	0,6618(1)	0,044(1)
Ag2	0,1490(1)	0,1570(2)	0,5625(1)	0,039(1)	C29	0,0897(3)	0,0878(2)	0,7744(1)	0,038(1)
Si	0,0811(1)	0,3334(1)	0,5755(1)	0,042(1)	C30	0,1954(3)	0,0855(3)	0,7839(1)	0,044(1)
N1	0,1581(2)	0,3107(2)	0,6265(1)	0,042(1)	C31	0,2272(3)	0,0892(3)	0,8409(2)	0,053(1)
N2	0,0931(2)	0,2637(2)	0,5275(1)	0,041(1)	C32	0,1888(3)	0,1632(3)	0,8656(2)	0,063(1)
S1	0,2388(1)	0,3200(1)	0,7389(1)	0,053(1)	C33	0,0831(3)	0,1630(4)	0,8583(2)	0,068(1)
S2	0,1385(1)	0,1233(1)	0,4535(1)	0,048(1)	C34	0,0490(3)	0,1597(3)	0,8015(2)	0,051(1)
P1	0,0542(1)	0,0959(1)	0,7053(1)	0,036(1)	C35	-0,0743(3)	0,0903(2)	0,7017(1)	0,038(1)
P2	0,2250(1)	0,0456(1)	0,6023(1)	0,037(1)	C36	-0,1147(3)	0,0197(3)	0,7311(2)	0,051(1)
C1	-0,037(1)	0,3266(3)	0,5994(2)	0,052(1)	C37	-0,2207(3)	0,0253(3)	0,7290(2)	0,065(1)
C2	0,0998(4)	0,4393(3)	0,5557(2)	0,060(1)	C38	-0,2630(3)	0,0270(3)	0,6745(2)	0,067(1)
C3	0,2471(3)	0,3371(2)	0,6337(2)	0,041(1)	C39	-0,2230(3)	0,0961(3)	0,6448(2)	0,056(1)
C4	0,2938(3)	0,3477(2)	0,6832(2)	0,044(1)	C40	-0,1163(3)	0,0915(3)	0,6464(2)	0,046(1)
C5	0,3859(3)	0,3743(3)	0,6892(2)	0,051(1)	C41	0,3493(3)	0,0677(2)	0,6175(2)	0,041(1)
C6	0,4357(3)	0,3927(3)	0,6480(2)	0,059(1)	C42	0,3597(3)	0,1408(3)	0,6529(2)	0,054(1)
C7	0,3922(3)	0,3851(3)	0,5995(2)	0,057(1)	C43	0,4604(3)	0,1636(3)	0,6657(2)	0,065(1)
C8	0,3018(3)	0,3587(3)	0,5927(2)	0,048(1)	C44	0,5117(3)	0,1781(3)	0,6178(2)	0,073(2)
C9	0,1441(3)	0,3870(3)	0,7430(2)	0,049(1)	C45	0,5033(3)	0,1049(3)	0,5825(2)	0,063(1)
C10	0,1176(3)	0,4434(3)	0,7053(2)	0,052(1)	C46	0,4014(3)	0,0825(3)	0,5697(2)	0,048(1)
C11	0,0407(4)	0,4917(3)	0,7100(2)	0,066(1)	C47	0,2221(3)	-0,0359(2)	0,5551(1)	0,037(1)
C12	-0,0129(4)	0,4836(4)	0,7513(3)	0,081(2)	C48	0,2836(3)	-0,1087(2)	0,5677(2)	0,048(1)
C13	0,0133(4)	0,4292(4)	0,7893(2)	0,076(2)	C49	0,2828(3)	-0,1642(3)	0,5212(2)	0,056(1)
C14	0,0908(4)	0,3810(3)	0,7855(2)	0,064(1)	C50	0,1828(3)	-0,1887(3)	0,5029(2)	0,065(1)
C15	0,0533(3)	0,2674(2)	0,4791(2)	0,041(1)	C51	0,1197(3)	-0,1170(3)	0,4932(2)	0,055(1)
C16	0,0688(3)	0,2095(3)	0,4408(2)	0,045(1)	C52	0,1215(3)	-0,0619(3)	0,5400(2)	0,044(1)
C17	0,0243(3)	0,2150(3)	0,3914(2)	0,055(1)	C53	-0,2650(3)	0,3096(3)	0,7092(2)	0,068(1)
C18	-0,0349(3)	0,2775(3)	0,3778(2)	0,065(1)	C54	-0,1820(3)	0,3083(4)	0,7402(2)	0,086(2)
C19	-0,0494(3)	0,3359(3)	0,4135(2)	0,061(1)	C55	-0,1855(6)	0,2857(4)	0,7906(3)	0,111(2)
C20	-0,0078(3)	0,3313(3)	0,4619(2)	0,050(1)	C56	-0,2658(8)	0,2618(5)	0,8109(3)	0,125(3)
C21	0,2555(3)	0,1569(3)	0,4497(1)	0,048(1)	C57	-0,3458(6)	0,2615(5)	0,7793(3)	0,117(2)
C22	0,2824(3)	0,2353(3)	0,4587(2)	0,051(1)	C58	-0,3455(4)	0,2852(4)	0,7297(2)	0,082(2)
C23	0,3767(4)	0,2556(3)	0,4578(2)	0,062(1)	C59	-0,2661(5)	0,3368(4)	0,6558(2)	0,108(2)
C24	0,4422(4)	0,1974(4)	0,4478(2)	0,070(2)	C60	-0,3342(9)	0,4711(6)	0,5468(4)	0,173(4)
C25	0,4146(4)	0,1209(4)	0,4390(2)	0,070(2)	C61	-0,2372(9)	0,4701(7)	0,5461(4)	0,174(4)
C26	0,3218(3)	0,0994(3)	0,4397(2)	0,056(1)	C62	-0,1995(9)	0,5211(7)	0,5782(6)	0,180(5)
C27	0,0904(3)	0,0022(2)	0,6753(1)	0,038(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **69** · 2 PhMe in pm:

Ag1-Ag2	302,4(1)	Ag2-P2	236,0(1)	N2-C15	135,4(5)	P1-C29	184,9(4)
Ag1-N1	212,5(3)	Si-N1	171,3(3)	S1-C4	177,1(4)	P1-C35	183,8(4)
Ag2-N2	213,6(3)	Si-N2	173,2(3)	S1-C9	176,7(5)	P2-C28	183,7(4)
Ag1-S1	304,0(1)	Si-C1	185,6(4)	S2-C16	177,1(4)	P2-C41	183,2(4)
Ag2-S2	290,6(1)	Si-C2	187,0(4)	S2-C21	177,6(4)	P2-C47	183,9(4)
Ag1-P1	234,1(1)	N1-C3	134,8(5)	P1-C27	184,4(4)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **69** · 2 PhMe in Grad:

N1-Ag1-S1	71,0(1)	N1-Si-C2	109,2(2)	N1-Si-C2	109,2(2)
N2-Ag2-S2	75,4(1)	N2-Si-C1	110,3(2)	N2-Si-C1	110,3(2)
N1-Ag1-P1	170,8(1)	N2-Si-C2	114,3(2)	N2-Si-C2	114,3(2)
N2-Ag2-P2	174,4(1)	C1-Si-C2	107,7(2)	C1-Si-C2	107,7(2)
S1-Ag1-P1	118,2(1)	Ag1-N1-Si	113,3(2)	Ag1-N1-Si	113,3(2)
S2-Ag2-P2	105,7(1)	Ag2-N2-Si	107,6(2)	Ag2-N2-Si	107,6(2)
N1-Si-N2	109,1(2)	C4-S1-C9	105,8(2)		
N1-Si-C1	105,9(2)	C16-S2-C21	104,7(2)		

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Au₂{Me₂Si(NPh)₂}(PMe₃)₂] (70)

Identifikationscode:	i2t1370		
Summenformel, Molmasse:	C ₂₀ H ₃₄ Au ₂ N ₂ P ₂ S ₂ Si, <i>M</i> = 786,46 g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Zellmetrik	<i>a</i> 10,1783(5) Å		-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
	<i>b</i> 11,0196(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	11851
	<i>c</i> 13,6929(7) Å	Unabhängige Reflexe	5021
	α 70,127(4)°	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ	4387
	β 82,287(4)°	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 62,456(3)°	<i>R</i> _{int}	0,0829
Zellvolumen <i>V</i> _c	1280,2(1) Å ³		
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Parameter	244
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	740	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	2,040 g cm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2 σ)	17,8
Absorptionskoeffizient μ	11,627 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0305
		<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ)	0,0262
Kristallabmessungen	0,42×0,34×0,24 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0657
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ)	0,0643
Ausgewertetes θ -Intervall	3,94 ... 26,00°	Goof (<i>F</i> ²)	0,982
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,47; -1,54

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 70:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Au1	0,6920(1)	0,0684(1)	0,3946(1)	0,029(1)	C8	0,4574(6)	0,1499(5)	0,2172(5)	0,039(1)
Au2	0,9436(1)	0,0326(1)	0,1737(1)	0,027(1)	C9	1,1386(5)	-0,2882(5)	0,2550(4)	0,026(1)
Si	0,8465(1)	-0,2024(1)	0,3132(1)	0,026(1)	C10	1,1757(6)	-0,4354(5)	0,3068(4)	0,034(1)
N1	0,6950(4)	-0,0350(4)	0,2946(3)	0,027(1)	C11	1,3181(6)	-0,5412(6)	0,3140(5)	0,045(2)
N2	0,9967(4)	-0,1804(4)	0,2490(3)	0,029(1)	C12	1,4336(6)	-0,5093(6)	0,2673(5)	0,044(2)
P1	0,6969(1)	0,1618(2)	0,5147(1)	0,034(1)	C13	1,4008(6)	-0,3676(6)	0,2147(5)	0,041(1)
P2	0,8748(1)	0,2655(1)	0,0924(1)	0,027(1)	C14	1,2572(5)	-0,2600(5)	0,2070(4)	0,033(1)
C1	0,8841(6)	-0,2837(5)	0,4575(4)	0,040(1)	C15	0,7483(8)	0,3077(7)	0,4748(6)	0,057(2)
C2	0,8019(6)	-0,3222(5)	0,2669(5)	0,038(1)	C16	0,5255(7)	0,2315(7)	0,5791(5)	0,051(2)
C3	0,5995(5)	0,0446(5)	0,2087(4)	0,030(1)	C17	0,8277(8)	0,0256(8)	0,6181(6)	0,069(2)
C4	0,6379(6)	0,0258(5)	0,1110(4)	0,035(1)	C18	0,9838(6)	0,3027(6)	-0,0180(5)	0,047(2)
C5	0,5411(6)	0,1095(6)	0,0265(5)	0,040(1)	C19	0,8858(7)	0,3613(6)	0,1722(5)	0,045(2)
C6	0,4023(6)	0,2157(6)	0,0351(5)	0,045(2)	C20	0,6857(5)	0,3638(5)	0,0436(5)	0,039(1)
C7	0,3610(6)	0,2353(6)	0,1306(6)	0,049(2)					

Ausgewählte Atomabstände zu 70 in pm:

Au1-Au2	369,6(1)	Si-N1	173,3(4)	N2-C9	137,2(6)	P2-C19	180,2(7)
Au1-N1	204,8(5)	Si-N2	173,3(4)	P1-C15	180,6(6)	P2-C20	180,2(5)
Au2-N2	204,8(3)	Si-C1	188,1(6)	P1-C16	179,4(6)		
Au1-P1	223,3(2)	Si-C2	188,4(6)	P1-C17	180,1(6)		
Au2-P2	221,9(1)	N1-C3	138,3(6)	P2-C18	179,8(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 70 in Grad:

N1-Au1-P1	174,8(1)	N2-Si-C2	111,1(2)	C16-P1-C17	104,3(4)
N2-Au2-P2	177,2(1)	C1-Si-C2	108,7(3)	C18-P2-C19	103,9(3)
N1-Si-N2	109,4(2)	Au1-N1-Si	113,9(2)	C18-P2-C20	105,2(3)
N1-Si-C1	105,8(2)	Au2-N2-Si	111,7(2)	C19-P2-C20	104,5(3)
N1-Si-C2	110,7(2)	C15-P1-C16	103,2(3)		
N2-Si-C1	111,0(2)	C15-P1-C17	104,4(4)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Au₂{Me₂Si(N-phn-OMe)₂}(PMe₃)₂] (71)

Identifikationscode: i2t1305
 Summenformel, Molmasse: C₂₂H₃₈Au₂N₂O₂P₂Si, *M* = 846,51 g/mol

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallsystem	trikin	Limitierung der Indices	-11 ≤ h ≤ 9
Raumgruppe	P $\bar{1}$		-19 ≤ k ≤ 19
Zellmetrik	a 10,0773(5) Å		-23 ≤ l ≤ 23
	b 16,7557(7) Å	Gemessene Reflexe gesamt	24455
	c 20,1796(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	11440
	α 78,486(4)	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	9062
	β 82,494(4)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
	γ 80,132(3)	R _{int}	0,0772
Zellvolumen V _c	3273,0(3) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	4	Parameter	559
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	1608	Restraints	0
Kristallografische Dichte ρ	1,718 g cm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)	16,2
Absorptionskoeffizient μ	9,106 mm ⁻¹	R ₁ (alle Daten)	0,0434
		R ₁ (I > 2σ)	0,0336
Kristallabmessungen	0,42×0,39×0,19 mm ³	wR ₂ (alle Daten)	0,0944
Messtemperatur T	200(2) K	wR ₂ (I > 2σ)	0,0919
Ausgewertetes θ-Intervall	3,90 ... 25,00°	Goof (F ²)	0,953
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,34; -2,08

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **7I**:

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Au1	0,2266(1)	0,9898(1)	0,9280(1)	0,038(1)	C14	0,7395(8)	1,1910(5)	0,7439(4)	0,050(2)
Au2	0,4297(1)	1,0148(1)	0,7811(1)	0,040(1)	C15	0,6313(7)	1,1469(5)	0,7577(4)	0,040(2)
Au3	0,2277(1)	1,4163(1)	0,4963(1)	0,036(1)	C16	0,3346(9)	1,3840(5)	0,8067(6)	0,070(3)
Au4	0,4846(1)	1,2749(1)	0,4370(1)	0,035(1)	C17	0,4379(9)	0,8321(6)	1,0085(7)	0,089(4)
Si1	0,2293(2)	1,1608(1)	0,8266(1)	0,033(1)	C18	0,3641(9)	0,9627(7)	1,0770(5)	0,077(3)
Si2	0,2769(2)	1,3893(1)	0,3447(1)	0,032(1)	C19	0,1734(9)	0,8550(6)	1,0753(5)	0,062(2)
N1	0,1580(6)	1,0702(4)	0,8442(3)	0,038(1)	C20	0,3317(9)	0,8278(7)	0,8143(7)	0,094(4)
N2	0,3938(6)	1,1383(3)	0,7902(3)	0,037(1)	C21	0,4372(9)	0,8802(7)	0,6762(6)	0,077(3)
N3	0,1969(5)	1,3538(3)	0,4229(3)	0,032(1)	C22	0,6092(9)	0,8223(7)	0,7813(7)	0,092(4)
N4	0,4451(5)	1,3457(3)	0,3425(3)	0,034(1)	C23	0,2581(8)	1,5033(4)	0,3332(4)	0,044(2)
P1	0,2999(2)	0,9094(1)	1,0217(1)	0,050(1)	C24	0,1817(8)	1,3691(5)	0,2765(4)	0,043(2)
P2	0,4536(2)	0,8863(1)	0,7641(1)	0,054(1)	C25	0,1598(6)	1,2751(4)	0,4417(4)	0,031(1)
P3	0,2592(2)	1,4941(1)	0,5686(1)	0,044(1)	C26	0,0719(7)	1,2538(4)	0,5014(4)	0,038(2)
P4	0,5022(2)	1,1940(1)	0,5377(1)	0,047(1)	C27	0,0318(8)	1,1777(5)	0,5202(5)	0,048(2)
O1	-0,0118(7)	0,9553(5)	0,8867(4)	0,084(2)	C28	0,0800(9)	1,1169(5)	0,4799(5)	0,055(2)
O2	0,3537(6)	1,3030(3)	0,7891(4)	0,061(2)	C29	0,1653(9)	1,1356(5)	0,4222(5)	0,052(2)
O3	0,0334(5)	1,3132(3)	0,5401(3)	0,046(1)	C30	0,2061(7)	1,2125(4)	0,4042(4)	0,041(2)
O4	0,7174(5)	1,2850(4)	0,3520(3)	0,051(1)	C31	-0,0358(9)	1,2915(6)	0,6050(5)	0,062(2)
C1	0,2258(8)	1,1905(5)	0,9111(4)	0,048(2)	C32	0,5419(7)	1,3636(4)	0,2875(4)	0,036(2)
C2	0,1147(8)	1,2407(5)	0,7713(4)	0,046(2)	C33	0,6824(7)	1,3334(4)	0,2916(4)	0,036(2)
C3	0,1027(7)	1,0396(5)	0,7958(4)	0,042(2)	C34	0,7785(8)	1,3531(5)	0,2361(5)	0,054(2)
C4	0,0170(9)	0,9786(6)	0,8163(5)	0,058(2)	C35	0,7380(9)	1,3987(6)	0,1764(5)	0,061(2)
C5	-0,0386(9)	0,9487(7)	0,7716(7)	0,082(4)	C36	0,6009(9)	1,4283(5)	0,1702(5)	0,055(2)
C6	-0,0122(9)	0,9744(7)	0,7038(7)	0,086(4)	C37	0,5090(8)	1,4108(5)	0,2251(4)	0,048(2)
C7	0,0748(8)	1,0299(6)	0,6801(5)	0,066(3)	C38	0,8520(8)	1,2430(6)	0,3545(5)	0,066(3)
C8	0,1291(8)	1,0631(5)	0,7265(4)	0,044(2)	C39	0,1333(9)	1,4977(8)	0,6405(6)	0,090(4)
C9	-0,0450(9)	0,8762(7)	0,9121(8)	0,110(5)	C40	0,4190(8)	1,4731(6)	0,6038(5)	0,060(2)
C10	0,4988(7)	1,1826(4)	0,7757(4)	0,033(1)	C41	0,2592(8)	1,6003(6)	0,5274(6)	0,086(4)
C11	0,4847(7)	1,2664(4)	0,7769(4)	0,042(2)	C42	0,4430(9)	1,0969(8)	0,5431(9)	0,147(8)
C12	0,5924(8)	1,3099(5)	0,7631(4)	0,049(2)	C43	0,3990(9)	1,2307(8)	0,6070(6)	0,151(8)
C13	0,7207(9)	1,2698(5)	0,7462(5)	0,056(2)	C44	0,6629(8)	1,1523(9)	0,5623(9)	0,226(9)

Ausgewählte Atomabstände zu **7I** in pm:

Au1-Au2	337,1(1)	Au4-P4	221,6(2)	N3-C25	139,9(8)	P1-C19	180,9(9)
Au3-Au4	346,0(1)	Si1-N1	174,2(6)	N4-C32	139,9(9)	P2-C20	178,4(9)
Au1-N1	205,7(6)	Si1-N2	173,4(6)	O1-C4	140,1(9)	P2-C21	182,8(9)
Au2-N2	207,9(5)	Si2-N3	171,8(6)	O1-C9	140,3(9)	P2-C22	177,4(8)
Au3-N3	205,9(6)	Si2-N4	172,6(6)	O2-C11	137,1(9)	P3-C39	180,1(8)
Au4-N4	208,1(6)	Si1-O2	280,6(6)	O2-C16	144,6(8)	P3-C40	179,6(8)
Au1-O1	282,6(6)	Si1-C1	186,4(8)	O3-C26	136,1(9)	P3-C41	180,7(9)
Au3-O3	277,4(5)	Si1-C2	189,1(7)	O3-C31	141,1(8)	P4-C42	180,4(9)
Au4-O4	272,7(6)	Si2-C23	185,7(7)	O4-C33	137,4(9)	P4-C43	177,9(9)
Au1-P1	222,4(2)	Si2-C24	188,9(8)	O4-C38	141,9(9)	P4-C44	174,4(9)
Au2-P2	221,6(2)	N1-C3	140,2(9)	P1-C17	176,3(9)	P1-C19	180,9(9)
Au3-P3	222,6(2)	N2-C10	136,3(8)	P1-C18	180,2(8)	P2-C20	178,4(8)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu **7I** in Grad:

N1-Au1-O1	65,8(2)	N1-Si1-C1	104,6(3)	C26-O3-C31	118,0(6)
N3-Au3-O3	67,1(2)	N1-Si1-C2	107,3(3)	C33-O4-C38	118,1(7)
N4-Au4-O4	69,0(2)	N2-Si1-C1	111,4(3)	C17-P1-C18	101,6(6)
N1-Au1-P1	176,4(2)	N2-Si1-C2	115,1(4)	C17-P1-C19	104,6(5)
N2-Au2-P2	174,5(2)	N3-Si2-C23	107,9(3)	C18-P1-C19	104,8(5)
N3-Au3-P3	174,8(2)	N4-Si2-C23	111,3(3)	C39-P3-C40	105,2(5)
N4-Au4-P4	172,8(2)	N3-Si2-C24	108,8(3)	C39-P3-C41	105,0(6)
P1-Au1-O1	116,1(2)	N4-Si2-C24	115,3(3)	C40-P3-C41	100,5(5)
P3-Au3-O3	116,2(1)	C1-Si1-C2	110,0(4)	C42-P4-C43	100,1(9)
P4-Au4-O4	116,8(1)	C23-Si2-C24	104,8(4)	C42-P4-C44	96,3(9)
N1-Si1-N2	107,8(3)	Si1-N1-Au1	113,0(3)	C43-P4-C44	109,5(9)
N3-Si2-N4	108,6(3)	Si1-N2-Au2	108,5(3)	C20-P2-C21	105,2(6)
N1-Si1-O2	175,7(3)	Si2-N3-Au3	112,4(3)	C20-P2-C22	102,7(7)
N2-Si1-O2	68,9(2)	Si2-N4-Au4	109,8(3)	C21-P2-C22	103,5(6)
O2-Si1-C1	79,4(3)	C4-O1-C9	118,5(9)		
O2-Si1-C2	72,4(3)	C11-O2-C16	116,6(6)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-OPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2] \cdot \text{thf}$

Identifikationscode:	ipds4634		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{Au}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}$, $M = 1106,86$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-22 \leq h \leq 22$
Raumgruppe	$P2_1/n$		$-10 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	a 18,5769(8) Å		$-24 \leq l \leq 21$
	b 10,3694(3) Å	Gemessene Reflexe gesamt	23770
	c 20,7729(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	7032
	β 94,020(3)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5214
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0422
Zellvolumen V_c	3991,7(3) Å ³	Parameter	415
Moleküle pro Zelle z	4	Restraints	15
Elektronen pro Zelle F_{000}	2152	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	13,0
Kristallografische Dichte ρ	1,842 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0514
Absorptionskoeffizient μ	7,593 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0293
Kristallabmessungen	0,39×0,21×0,07 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0629
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0565
Ausgewertetes θ -Intervall	1,42 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,995
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1,73; -0,52

Anmerkung: Das THF-Molekül (O3, C33 – C36) ist fehlgeordnet. Zur Verfeinerung wurden Restraints bzgl. Atomabständen und anisotropen Auslenkungsparametern verwendet (Anweisungen DFIX und DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **72** · thf:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au1	0,3844(1)	0,1131(1)	0,4234(1)	0,039(1)	C8	0,1944(3)	0,2673(6)	0,4933(3)	0,045(1)
Au2	0,2150(1)	0,1333(1)	0,3444(1)	0,036(1)	C9	0,4311(3)	0,3576(5)	0,5600(3)	0,043(1)
Si	0,2463(1)	-0,0195(2)	0,4735(1)	0,039(1)	C10	0,5041(3)	0,3699(6)	0,5520(3)	0,046(1)
N1	0,2962(2)	0,1212(5)	0,4776(2)	0,039(1)	C11	0,5514(4)	0,3904(7)	0,6056(4)	0,061(2)
N2	0,1903(3)	-0,0176(4)	0,4036(2)	0,036(1)	C12	0,5264(4)	0,3956(7)	0,6666(4)	0,061(2)
O1	0,3878(2)	0,3368(4)	0,5039(2)	0,049(1)	C13	0,4547(4)	0,3816(7)	0,6735(3)	0,060(2)
O2	0,0615(2)	0,0575(4)	0,3283(3)	0,043(1)	C14	0,4063(4)	0,3615(7)	0,6206(3)	0,053(2)
O3	0,708(1)	0,297(4)	0,203(1)	0,43(2)	C15	0,1350(3)	-0,1037(5)	0,3870(3)	0,036(1)
P1	0,4836(1)	0,0927(2)	0,3701(1)	0,042(1)	C16	0,0705(3)	-0,0676(6)	0,3515(3)	0,040(1)
P2	0,2391(1)	0,3066(1)	0,2872(1)	0,038(1)	C17	0,0149(4)	-0,1539(6)	0,3358(3)	0,053(2)
C1	0,1922(4)	-0,0432(8)	0,5455(3)	0,064(2)	C18	0,0202(4)	-0,2818(6)	0,3547(4)	0,056(2)
C2	0,3133(4)	-0,1558(6)	0,4758(4)	0,058(2)	C19	0,0830(4)	-0,3205(6)	0,3888(3)	0,053(2)
C3	0,2691(3)	0,2427(6)	0,4922(3)	0,040(1)	C20	0,1387(4)	-0,2353(5)	0,4042(3)	0,042(1)
C4	0,3130(3)	0,3502(6)	0,5062(3)	0,043(1)	C21	0,0315(3)	0,1452(5)	0,3686(3)	0,039(1)
C5	0,2862(4)	0,4720(6)	0,5188(4)	0,055(1)	C22	0,0216(3)	0,1225(6)	0,4329(3)	0,045(1)
C6	0,2131(4)	0,4906(7)	0,5212(4)	0,059(2)	C23	-0,0079(4)	0,2154(7)	0,4701(4)	0,057(2)
C7	0,1676(4)	0,3875(7)	0,5077(3)	0,054(2)	C24	-0,0286(4)	0,3331(7)	0,4430(4)	0,067(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **72** · thf (Fortsetzung)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C25	-0,0180(4)	0,3548(7)	0,3786(4)	0,070(2)	C31	0,3330(3)	0,3439(7)	0,2804(3)	0,055(2)
C26	0,0118(4)	0,2626(6)	0,3415(4)	0,059(2)	C32	0,2023(4)	0,3065(7)	0,2048(3)	0,053(2)
C27	0,5327(5)	0,2396(7)	0,3601(5)	0,078(3)	C33	0,684(2)	0,255(4)	0,263(2)	0,47(3)
C28	0,5472(4)	-0,0162(8)	0,4091(4)	0,073(2)	C34	0,727(2)	0,370(6)	0,290(3)	0,54(4)
C29	0,4718(5)	0,0259(9)	0,2898(4)	0,080(3)	C35	0,798(2)	0,319(5)	0,279(2)	0,51(3)
C30	0,2032(4)	0,4497(6)	0,3221(4)	0,060(2)	C36	0,778(2)	0,365(4)	0,213(2)	0,37(2)

Ausgewählte Atomabstände zu **72** · thf in pm:

Au1-Au2	345,0(1)	Au2-P2	221,7(1)	N2-C15	138,6(7)	P1-C28	178,7(8)
Au1-N1	205,3(4)	Si-N1	172,7(5)	O1-C4	140,1(7)	P1-C29	180,5(8)
Au2-N2	206,2(4)	Si-N2	172,6(5)	O1-C9	138,5(7)	P2-C30	180,0(7)
Au1-O1	285,8(4)	Si-C1	187,6(7)	O2-C16	139,0(7)	P2-C31	180,2(6)
Au2-O2	295,5(4)	Si-C2	188,2(7)	O2-C21	138,1(7)	P2-C32	179,9(7)
Au1-P1	222,6(2)	N1-C3	139,7(7)	P1-C27	179,5(7)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **72** · thf in Grad:

N1-Au1-O1	68,4(2)	N1-Si-C2	106,3(3)	C27-P1-C28	105,3(4)
N2-Au2-O2	67,2(2)	N2-Si-C1	110,3(3)	C27-P1-C29	104,4(5)
N1-Au1-P1	175,5(1)	N2-Si-C2	112,9(3)	C28-P1-C29	102,1(4)
N2-Au2-P2	175,3(1)	C1-Si-C2	105,8(4)	C30-P2-C31	104,0(4)
O1-Au1-P1	112,5(1)	Au1-N1-Si	112,6(2)	C30-P2-C32	104,9(3)
O2-Au2-P2	112,6(1)	Au2-N2-Si	111,3(2)	C31-P2-C32	103,3(3)
N1-Si-N2	108,7(2)	C4-O1-C9	118,4(5)		
N1-Si-C1	112,8(3)	C16-O2-C21	116,6(4)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SMe})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**73**) · thf

Identifikationscode:	ipds4505		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Au}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 950,73$ g/mol		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-21 \leq h \leq 23$
Raumgruppe	$C2/c$		$-11 \leq k \leq 12$
Zellmetrik	<i>a</i> 20,102(1) Å		$-19 \leq l \leq 19$
	<i>b</i> 10,549(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	7669
	<i>c</i> 16,355(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	3044
	β 94,920(4)	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	2730
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
		R_{int}	0,0377
Zellvolumen V_c	3455,2(3) Å ³	Parameter	186
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	15
Elektronen pro Zelle F_{000}	1832	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	16,0
Kristallografische Dichte ρ	1,828 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0254
Absorptionskoeffizient μ	8,751 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0211
Kristallabmessungen	0,36×0,31×0,27 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,0507
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0493
Ausgewertetes θ -Intervall	2,18 ... 25,00°	GooF (F^2)	1,063
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,86; -0,77

Anmerkung: Das THF-Molekül (O, C12 – C15) befindet sich auf der speziellen Lage (0,75; 0,75; 1) und ist fehlgeordnet. Zur Verfeinerung wurden Restraints bezgl. Atomabständen und anisotropen Auslenkungsparametern verwendet (Anweisungen DFIX und DELU^[227]).

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **73** · thf:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au	0,9964(1)	0,0727(1)	0,8432(1)	0,037(1)	C6	0,8578(3)	0,4373(5)	0,9483(3)	0,064(1)
Si	1,0000	0,3417(1)	0,7500	0,041(1)	C7	0,9102(3)	0,3933(4)	0,9054(3)	0,052(1)
N	0,9559(2)	0,2454(3)	0,8092(2)	0,038(1)	C8	0,7456(3)	0,0607(8)	0,7722(5)	0,098(2)
S	0,8324(1)	0,1034(1)	0,7729(1)	0,063(1)	C9	1,1081(3)	-0,0832(5)	0,9727(3)	0,059(1)
P	1,0449(1)	-0,1069(1)	0,8887(1)	0,041(1)	C10	1,0896(3)	-0,1916(5)	0,8145(3)	0,060(1)
O	0,828(1)	0,765(2)	1,009(1)	0,170(6)	C11	0,9898(2)	-0,2238(5)	0,9278(3)	0,057(1)
C1	1,0619(4)	0,4457(7)	0,8092(5)	0,113(3)	C12	0,783(2)	0,760(6)	1,070(2)	0,23(2)
C2	0,9026(2)	0,2902(4)	0,8521(2)	0,040(1)	C13	0,724(3)	0,687(5)	1,041(3)	0,28(3)
C3	0,8398(2)	0,2321(4)	0,8417(2)	0,043(1)	C14	0,720(2)	0,759(5)	0,958(2)	0,22(2)
C4	0,7877(2)	0,2769(5)	0,8852(3)	0,055(1)	C15	0,790(1)	0,779(3)	0,936(2)	0,16(1)
C5	0,7974(3)	0,3778(6)	0,9382(3)	0,062(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **73** · thf in pm:

Au-Au'	306,2(1)	Au-P	222,9(1)	N-C2	141,1(5)	P-C9	180,8(5)
Au-N	205,3(3)	Si-N	170,3(3)	S-C3	176,2(4)	P-C10	180,8(4)
Au-S	341,2(1)	Si-C1	186,6(6)	S-C8	180,1(6)	P-C11	181,0(5)

Ausgewählte Bindungswinkel zu **73** · thf in Grad:

N-Au-S	58,4(1)	N-Si-C1	114,3(3)	C3-S-C8	103,0(3)
N-Au-P	175,3(1)	N-Si-C1'	106,8(2)	C9-P-C10	102,7(3)
S-Au-P	125,1(1)	C1-Si-C1'	107,9(6)	C9-P-C11	103,8(2)
N-Si-N'	106,8(2)	Au-N-Si	118,0(2)	C10-P-C11	104,8(2)

Symmetrieoperator: '(2-*x*; *y*; 1,5-*z*)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Au₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PPh₃)₂] (**74**)

Identifikationscode: i2t1367
 Summenformel, Molmasse: C₆₂H₅₄Au₂N₂P₂S₂Si, *M* = 1375,16 g/mol

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16
Zellmetrik	<i>a</i> 13,0129(4) Å		-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
	<i>b</i> 13,4439(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	34904
	<i>c</i> 19,4204(7) Å	Unabhängige Reflexe	11432
	α 108,105(3)°	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ	9307
	β 90,819(3)°	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	γ 113,780(3)°	<i>R</i> _{int}	0,0379
Zellvolumen <i>V</i> _c	2916,8(2) Å ³	Parameter	640
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Restraints	0
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	1348	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2 σ)	14,5
Kristallografische Dichte ρ	1,566 g cm ⁻³	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0328
Absorptionskoeffizient μ	5,210 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ)	0,0255
Kristallabmessungen	0,39×0,36×0,19 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0864
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ)	0,0848
Ausgewertetes θ -Intervall	3,89 ... 26,00°	Goof (<i>F</i> ²)	1,048
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	2,52; -0,84

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **74**:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au1	0,7687(1)	0,7360(1)	0,3255(1)	0,030(1)	S2	1,0390(1)	0,5280(1)	0,3010(1)	0,045(1)
Au2	0,9060(1)	0,6025(1)	0,2095(1)	0,031(1)	P1	0,6618(1)	0,6388(1)	0,3920(1)	0,030(1)
Si	1,0238(1)	0,8676(1)	0,3104(1)	0,030(1)	P2	0,7581(1)	0,4464(1)	0,1350(1)	0,032(1)
N1	0,8867(3)	0,8359(3)	0,2769(2)	0,030(1)	C1	1,0350(5)	0,8979(5)	0,4115(3)	0,048(1)
N2	1,0508(3)	0,7483(3)	0,2698(2)	0,032(1)	C2	1,1227(5)	1,0081(5)	0,3007(4)	0,054(2)
S1	0,6676(1)	0,8738(1)	0,2679(1)	0,051(1)	C3	0,8562(4)	0,8493(4)	0,2133(3)	0,035(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **74** (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C4	0,7599(5)	0,8698(4)	0,2023(3)	0,046(1)	C34	0,4697(5)	0,5070(5)	0,2870(3)	0,044(1)
C5	0,7306(7)	0,8799(5)	0,1365(4)	0,067(2)	C35	0,3666(5)	0,4102(6)	0,2533(3)	0,059(2)
C6	0,7993(8)	0,8738(6)	0,0809(4)	0,076(2)	C36	0,3345(5)	0,3134(6)	0,2738(3)	0,060(2)
C7	0,8918(7)	0,8556(6)	0,0910(3)	0,065(2)	C37	0,4031(6)	0,3124(5)	0,3271(3)	0,056(2)
C8	0,9205(6)	0,8431(5)	0,1554(3)	0,048(1)	C38	0,5036(5)	0,4085(5)	0,3622(3)	0,043(1)
C9	0,7479(5)	1,0040(5)	0,3425(3)	0,047(1)	C39	0,7400(4)	0,5967(4)	0,4468(3)	0,033(1)
C10	0,8577(5)	1,0819(5)	0,3426(4)	0,055(2)	C40	0,7286(4)	0,6082(5)	0,5193(3)	0,040(1)
C11	0,9124(6)	1,1819(5)	0,4025(4)	0,066(2)	C41	0,7838(5)	0,5676(5)	0,5578(3)	0,045(1)
C12	0,8600(7)	1,2071(6)	0,4615(4)	0,067(2)	C42	0,8472(5)	0,5132(5)	0,5244(3)	0,050(1)
C13	0,7530(8)	1,1315(7)	0,4617(4)	0,073(2)	C43	0,8596(6)	0,5012(7)	0,4514(4)	0,060(2)
C14	0,6948(6)	1,0278(6)	0,4023(4)	0,059(2)	C44	0,8085(5)	0,5448(6)	0,4137(3)	0,048(1)
C15	1,1521(4)	0,7436(4)	0,2863(2)	0,032(1)	C45	0,6270(4)	0,4592(4)	0,1194(2)	0,034(1)
C16	1,1624(5)	0,6521(5)	0,3023(3)	0,039(1)	C46	0,6310(5)	0,5666(4)	0,1273(3)	0,041(1)
C17	1,2675(5)	0,6563(6)	0,3211(3)	0,052(1)	C47	0,5337(5)	0,5779(5)	0,1111(4)	0,053(1)
C18	1,3665(5)	0,7471(6)	0,3221(4)	0,059(2)	C48	0,4306(5)	0,4811(6)	0,0865(4)	0,055(2)
C19	1,3616(5)	0,8362(5)	0,3038(3)	0,052(2)	C49	0,4253(5)	0,3729(5)	0,0793(4)	0,055(2)
C20	1,2567(4)	0,8347(5)	0,2872(3)	0,042(1)	C50	0,5228(5)	0,3620(5)	0,0955(3)	0,047(1)
C21	1,0552(5)	0,4129(5)	0,2333(3)	0,046(1)	C51	0,7186(4)	0,3252(4)	0,1676(3)	0,038(1)
C22	1,0103(7)	0,3044(6)	0,2407(4)	0,074(2)	C52	0,6738(8)	0,3309(6)	0,2299(4)	0,087(3)
C23	1,0127(9)	0,2107(7)	0,1866(5)	0,094(3)	C53	0,6521(9)	0,2459(7)	0,2616(4)	0,087(3)
C24	1,0624(7)	0,2230(7)	0,1269(4)	0,072(2)	C54	0,6714(8)	0,1558(7)	0,2304(5)	0,083(2)
C25	1,1102(6)	0,3294(6)	0,1210(3)	0,061(2)	C55	0,7220(9)	0,1530(9)	0,1701(8)	0,139(5)
C26	1,1083(5)	0,4254(5)	0,1731(3)	0,048(1)	C56	0,7437(9)	0,2350(8)	0,1367(6)	0,108(4)
C27	0,6035(4)	0,7231(4)	0,4574(2)	0,032(1)	C57	0,7907(5)	0,3946(4)	0,0435(3)	0,039(1)
C28	0,6726(5)	0,8390(5)	0,4952(3)	0,047(1)	C58	0,7152(6)	0,3597(6)	-0,0202(3)	0,055(2)
C29	0,6322(5)	0,9062(5)	0,5466(3)	0,053(1)	C59	0,7468(7)	0,3229(7)	-0,0886(3)	0,067(2)
C30	0,5222(5)	0,8580(5)	0,5594(3)	0,049(1)	C60	0,8494(6)	0,3170(6)	-0,0939(3)	0,062(2)
C31	0,4536(5)	0,7436(5)	0,5222(3)	0,046(1)	C61	0,9238(6)	0,3505(7)	-0,0308(4)	0,067(2)
C32	0,4939(4)	0,6764(5)	0,4713(3)	0,039(1)	C62	0,8943(6)	0,3904(6)	0,0372(3)	0,060(2)
C33	0,5373(4)	0,5065(4)	0,3429(2)	0,034(1)					

Ausgewählte Atomabstände zu **74** in pm:

Au1-Au2	341,6(1)	Au2-P2	223,2(1)	N2-C15	138,4(6)	P1-C33	181,0(5)
Au1-N1	205,3(4)	Si-N1	172,4(4)	S1-C4	176,6(7)	P1-C39	181,6(5)
Au2-N2	207,2(4)	Si-N2	173,0(4)	S1-C9	177,7(6)	P2-C45	181,2(5)
Au1-S1	310,2(1)	Si-C1	186,7(5)	S2-C16	178,2(6)	P2-C51	181,5(5)
Au2-S2	309,2(1)	Si-C2	187,8(6)	S2-C21	178,1(6)	P2-C57	182,1(5)
Au1-P1	222,3(1)	N1-C3	137,8(6)	P1-C27	181,7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **74** in Grad:

N1-Au1-S1	70,7(1)	N1-Si-C2	108,6(2)	C27-P1-C33	103,1(2)
N2-Au2-S2	72,1(1)	N2-Si-C1	108,9(2)	C27-P1-C39	105,1(2)
N1-Au1-P1	171,5(1)	N2-Si-C2	117,1(2)	C33-P1-C39	104,7(2)
N2-Au2-P2	174,4(1)	C1-Si-C2	104,9(3)	C45-P2-C51	105,0(2)
S1-Au2-P1	114,7(1)	Au1-N1-Si	112,1(2)	C45-P2-C57	104,5(2)
S2-Au2-P2	109,6(1)	Au2-N2-Si	112,7(2)	C51-P2-C57	105,0(2)
N1-Si-N2	108,9(2)	C4-S1-C9	104,7(3)		
N1-Si-C1	108,1(2)	C16-S2-C21	102,6(3)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Au}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}(\text{PMe}_3)_2]$ (**75**)

Identifikationscode: ipds4465
 Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$, $M = 1002,76$ g/mol

Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	$-14 \leq h \leq 12$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$-17 \leq k \leq 16$
Zellmetrik	<i>a</i> 11,7861(4) Å		$-23 \leq l \leq 24$
	<i>b</i> 14,7452(5) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12378
	<i>c</i> 20,9133(9) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6408
		Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	5451
		Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
		R_{int}	0,0714

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Zellvolumen V_c	3634,5(2) Å ³	Parameter	370
Moleküle pro Zelle z	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle F_{000}	1928	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	147
Kristallografische Dichte ρ	1,833 g cm ⁻³	R_1 (alle Daten)	0,0615
Absorptionskoeffizient μ	8,323 mm ⁻¹	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0477
Kristallabmessungen	0,47×0,13×0,05 mm ³	wR_2 (alle Daten)	0,1176
Messtemperatur T	213(2) K	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,1092
Ausgewertetes θ -Intervall	1,69 ... 25,00°	Goof (F^2)	0,983
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1,80; -2,28
		Flack-Parameter [231]	-0,02(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 75:

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Au1	0,5539(1)	0,4466(1)	0,0977(1)	0,038(1)	C13	0,646(1)	0,067(1)	0,099(1)	0,068(5)
Au2	0,6826(1)	0,6431(1)	0,0597(1)	0,037(1)	C14	0,593(1)	0,134(1)	0,064(1)	0,053(4)
Si	0,8156(3)	0,4804(2)	0,1207(2)	0,032(1)	C15	0,862(1)	0,651(1)	0,167(1)	0,033(3)
N1	0,7210(8)	0,4363(7)	0,0668(5)	0,033(2)	C16	0,839(1)	0,744(1)	0,179(1)	0,044(3)
N2	0,8026(8)	0,5971(8)	0,1242(5)	0,037(2)	C17	0,905(1)	0,795(1)	0,222(1)	0,057(4)
S1	0,5731(3)	0,2896(3)	-0,0011(2)	0,048(1)	C18	0,994(1)	0,755(2)	0,256(1)	0,066(6)
S2	0,7264(4)	0,8031(3)	0,1408(2)	0,051(1)	C19	1,021(1)	0,665(1)	0,244(1)	0,056(4)
P1	0,3768(3)	0,4585(3)	0,1348(2)	0,048(1)	C20	0,955(1)	0,617(1)	0,202(1)	0,047(3)
P2	0,5676(3)	0,6769(3)	-0,0215(2)	0,044(1)	C21	0,606(1)	0,769(1)	0,186(1)	0,046(3)
C1	0,778(1)	0,432(1)	0,199(1)	0,045(3)	C22	0,612(1)	0,716(1)	0,239(1)	0,054(4)
C2	0,965(1)	0,443(1)	0,098(1)	0,051(3)	C23	0,514(2)	0,695(1)	0,275(1)	0,067(5)
C3	0,735(1)	0,429(1)	0,002(1)	0,033(3)	C24	0,415(1)	0,733(2)	0,259(1)	0,069(5)
C4	0,672(1)	0,364(1)	-0,036(1)	0,041(3)	C25	0,407(1)	0,784(2)	0,207(1)	0,075(6)
C5	0,681(1)	0,362(1)	-0,102(1)	0,052(4)	C26	0,503(1)	0,806(1)	0,169(1)	0,063(5)
C6	0,750(1)	0,425(1)	-0,134(1)	0,056(4)	C27	0,370(2)	0,475(2)	0,220(1)	0,087(7)
C7	0,814(1)	0,484(1)	-0,100(1)	0,055(4)	C28	0,294(1)	0,356(2)	0,120(1)	0,073(5)
C8	0,807(1)	0,486(1)	-0,033(1)	0,045(3)	C29	0,296(2)	0,554(2)	0,104(2)	0,117(9)
C9	0,650(1)	0,210(1)	0,042(1)	0,036(3)	C30	0,496(2)	0,582(1)	-0,056(1)	0,071(5)
C10	0,769(1)	0,216(1)	0,056(1)	0,046(3)	C31	0,458(2)	0,756(2)	-0,004(1)	0,087(7)
C11	0,820(1)	0,146(1)	0,089(1)	0,056(4)	C32	0,643(1)	0,723(2)	-0,087(1)	0,085(7)
C12	0,761(1)	0,072(1)	0,112(1)	0,061(5)					

Ausgewählte Atomabstände zu 75 in pm:

Au1-Au2	336,4(1)	Au2-P2	222,8(3)	N2-C15	140(2)	P1-C28	183(2)
Au1-N1	207,9(9)	Si-N1	172(1)	S1-C4	176(2)	P1-C29	182(2)
Au2-N2	206,9(8)	Si-N2	173(1)	S1-C9	173(1)	P2-C30	179(2)
Au1-S1	310,7(4)	Si-C1	185(2)	S2-C16	178(2)	P2-C31	178(2)
Au2-S2	295,1(4)	Si-C2	190(1)	S2-C21	177(1)	P2-C32	177(2)
Au1-P1	223,3(3)	N1-C3	136(2)	P1-C27	180(2)	P1-C28	183(2)

Ausgewählte Bindungswinkel zu 75 in Grad:

N1-Au1-S1	70,7(3)	N1-Si-C2	108,9(6)	C27-P1-C28	105(1)
N2-Au2-S2	76,6(3)	N2-Si-C1	109,2(7)	C27-P1-C29	103(1)
N1-Au1-P1	177,8(3)	N2-Si-C2	112,5(6)	C28-P1-C29	107(1)
N2-Au2-P2	170,3(3)	C1-Si-C2	109,2(7)	C30-P2-C31	105(1)
P1-Au1-S2	111,0(1)	Au1-N1-Si	112,5(6)	C30-P2-C32	103(1)
P2-Au2-S2	111,4(1)	Au2-N2-Si	111,1(6)	C31-P2-C32	106(1)
N1-Si-N2	110,3(5)	C4-S1-C9	106,9(6)		
N1-Si-C1	106,5(6)	C16-S2-C21	102,4(7)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Au₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}{Me₂Si(N(PPh₂)Ph)₂}] (76) · 2,5 PhMe

Identifikationscode: ipds4578
 Summenformel, Molmasse: C₈₁H₈₀Au₂N₄P₂S₂Si₂, $M = 1685,66$ g/mol

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
Raumgruppe	$P\bar{1}$		-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Zellmetrik	<i>a</i> 12,8221(5) Å		-23 ≤ <i>l</i> ≤ 24
	<i>b</i> 15,0398(6) Å	Gemessene Reflexe gesamt	48587
	<i>c</i> 20,3130(8) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	13228
	α 103,024(3)	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ	10838
	β 98,690(3)	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	γ 93,571(3)	<i>R</i> _{int}	0,0444
Zellvolumen <i>V</i> _c	3753,7(3) Å ³		
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	2	Parameter	861
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	1684	Restraints	50
Kristallografische Dichte ρ	1,491 g cm ⁻¹	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2σ)	13,4
Absorptionskoeffizient μ	4,079 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0331
		<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0232
Kristallabmessungen	0,43×0,41×0,24 mm ³	<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0563
Messtemperatur <i>T</i>	213(2) K	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0537
Ausgewertetes θ-Intervall	1,40 ... 25,00°	Goof (<i>F</i> ²)	0,984
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,80; -0,72

Anmerkung: Die asymmetrische Einheit enthält zwei stark fehlgeordnete Moleküle Toluol (C65 – C71 und C72 – C77), die jeweils mit einem Split-Modell verfeinert wurden. Für diese Moleküle wurde ein Restraint für die Konformation des C₆-Rings eingeführt (Anweisung AFIX 66^[227]). Ein weiteres fehlgeordnetes Toluol-Molekül (C79 – C82) befindet sich auf der speziellen Lage (1; 0,5; 0,5). Die C-C-Abstände wurden auf 140(3) pm (Ring) bzw. 150(3) pm (C-CH₃) festgelegt. Außerdem wurden für alle Toluol-Moleküle Restraints für die anisotropen Auslenkungsparameter eingeführt (Anweisung DELU^[227]). Die geometrische Fixierung aller H-Atome an den Toluol-Molekülen, für die weitere Split-Lagen notwendig wären, gelang nicht. Insgesamt konnten 2,5 H-Atome nicht fixiert werden.

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **76** · 2,5 PhMe:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Au1	0,7962(1)	0,8363(1)	0,7677(1)	0,027(1)	C31	0,5199(4)	0,5678(4)	0,9191(3)	0,074(2)
Au2	0,6588(1)	0,9910(1)	0,7298(1)	0,030(1)	C32	0,4630(4)	0,4939(4)	0,8726(4)	0,079(2)
Si1	0,8911(1)	1,0448(1)	0,8127(1)	0,028(1)	C33	0,4443(4)	0,4935(3)	0,8050(3)	0,067(1)
Si2	0,5060(1)	0,8018(1)	0,7888(1)	0,034(1)	C34	0,4851(3)	0,5667(3)	0,7821(3)	0,050(1)
N1	0,8922(2)	0,9423(2)	0,7539(1)	0,028(1)	C35	0,7942(3)	0,7159(2)	0,8780(2)	0,032(1)
N2	0,7720(2)	1,0890(2)	0,7927(1)	0,030(1)	C36	0,7899(3)	0,7888(3)	0,9330(2)	0,044(1)
N3	0,5884(2)	0,7167(2)	0,8051(2)	0,031(1)	C37	0,8560(4)	0,7992(3)	0,9949(2)	0,055(1)
N4	0,4873(2)	0,8049(2)	0,7013(2)	0,034(1)	C38	0,9279(4)	0,7369(3)	1,0025(2)	0,062(1)
S1	1,0172(1)	0,7749(1)	0,7139(1)	0,044(1)	C39	0,9340(4)	0,6651(4)	0,9488(3)	0,062(1)
S2	0,6164(1)	1,1838(1)	0,7037(1)	0,042(1)	C40	0,8679(3)	0,6550(3)	0,8865(2)	0,046(1)
P1	0,7174(1)	0,7169(1)	0,7953(1)	0,027(1)	C41	0,7291(3)	0,6090(2)	0,7368(2)	0,032(1)
P2	0,5348(1)	0,8850(1)	0,6640(1)	0,030(1)	C42	0,7522(3)	0,6111(3)	0,6730(2)	0,043(1)
C1	0,9102(3)	1,0162(3)	0,8988(2)	0,041(1)	C43	0,7527(4)	0,5308(3)	0,6234(2)	0,061(1)
C2	1,0026(3)	1,1292(2)	0,8095(2)	0,038(1)	C44	0,7307(4)	0,4473(3)	0,6381(3)	0,062(1)
C3	0,9271(2)	0,9315(2)	0,6916(2)	0,029(1)	C45	0,7093(3)	0,4439(3)	0,7020(3)	0,057(1)
C4	0,9863(3)	0,8586(2)	0,6671(2)	0,034(1)	C46	0,7096(3)	0,5232(2)	0,7512(2)	0,041(1)
C5	1,0180(3)	0,8475(3)	0,6032(2)	0,048(1)	C47	0,4274(3)	0,7225(3)	0,6560(2)	0,044(1)
C6	0,9919(4)	0,9067(3)	0,5620(2)	0,054(1)	C48	0,4811(4)	0,6490(3)	0,6300(2)	0,055(1)
C7	0,9367(3)	0,9802(3)	0,5856(2)	0,048(1)	C49	0,4248(6)	0,5695(4)	0,5879(3)	0,081(2)
C8	0,9061(3)	0,9924(3)	0,6490(2)	0,038(1)	C50	0,3158(7)	0,5639(5)	0,5716(3)	0,111(3)
C9	1,0919(3)	0,8386(3)	0,7932(2)	0,043(1)	C51	0,2644(6)	0,6370(6)	0,5969(4)	0,112(3)
C10	1,0947(4)	0,7999(4)	0,8493(3)	0,064(1)	C52	0,3179(4)	0,7160(4)	0,6389(3)	0,070(2)
C11	1,1555(5)	0,8436(5)	0,9110(3)	0,084(2)	C53	0,5759(3)	0,8223(2)	0,5861(2)	0,034(2)
C12	1,2111(5)	0,9265(5)	0,9192(3)	0,085(2)	C54	0,5043(3)	0,7758(3)	0,5285(2)	0,042(1)
C13	1,2077(4)	0,9658(4)	0,8645(3)	0,068(1)	C55	0,5391(4)	0,7269(3)	0,4708(2)	0,054(1)
C14	1,1485(3)	0,9227(3)	0,8012(2)	0,049(1)	C56	0,6464(4)	0,7227(3)	0,4710(2)	0,058(1)
C15	0,7001(4)	1,1676(3)	0,5881(2)	0,053(1)	C57	0,7186(3)	0,7685(3)	0,5276(2)	0,054(1)
C16	0,7227(3)	1,1976(2)	0,6592(2)	0,039(1)	C58	0,6840(3)	0,8184(3)	0,5849(2)	0,040(1)
C17	0,8240(3)	1,2369(3)	0,6908(2)	0,045(1)	C59	0,4233(3)	0,9411(2)	0,6321(2)	0,033(1)
C18	0,9002(4)	1,2501(3)	0,6519(3)	0,055(1)	C60	0,3343(3)	0,9516(3)	0,6637(2)	0,046(1)
C19	0,8757(4)	1,2231(3)	0,5802(3)	0,063(1)	C31	0,5199(4)	0,5678(4)	0,9191(3)	0,074(2)
C20	0,7768(4)	1,1818(3)	0,5491(2)	0,062(1)	C32	0,4630(4)	0,4939(4)	0,8726(4)	0,079(2)
C21	0,6759(3)	1,2251(3)	0,7908(2)	0,038(1)	C33	0,4443(4)	0,4935(3)	0,8050(3)	0,067(1)
C22	0,6507(4)	1,3100(3)	0,8252(2)	0,054(1)	C34	0,4851(3)	0,5667(3)	0,7821(3)	0,050(1)
C23	0,6936(4)	1,3486(3)	0,8933(3)	0,069(1)	C35	0,7942(3)	0,7159(2)	0,8780(2)	0,032(1)
C24	0,7639(4)	1,2999(3)	0,9267(2)	0,065(1)	C36	0,7899(3)	0,7888(3)	0,9330(2)	0,044(1)
C25	0,7883(3)	1,2159(3)	0,8939(2)	0,047(1)	C37	0,8560(4)	0,7992(3)	0,9949(2)	0,055(1)
C26	0,7459(3)	1,1732(2)	0,8245(2)	0,034(1)	C38	0,9279(4)	0,7369(3)	1,0025(2)	0,062(1)
C27	0,5578(3)	0,9145(3)	0,8474(2)	0,046(1)	C39	0,9340(4)	0,6651(4)	0,9488(3)	0,062(1)
C28	0,3753(3)	0,7665(3)	0,8089(3)	0,054(1)	C40	0,8679(3)	0,6550(3)	0,8865(2)	0,046(1)
C29	0,5441(3)	0,6404(2)	0,8284(2)	0,037(1)	C41	0,7291(3)	0,6090(2)	0,7368(2)	0,032(1)
C30	0,5606(3)	0,6416(3)	0,8976(2)	0,054(1)	C42	0,7522(3)	0,6111(3)	0,6730(2)	0,043(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu **76** · 2,5 PhMe (Fortsetzung):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C61	0,2552(3)	1,0022(3)	0,6410(2)	0,053(1)	C72	1,110(1)	0,525(1)	0,809(1)	0,15(1)
C62	0,2652(3)	1,0442(3)	0,5891(2)	0,052(1)	C73	1,007(1)	0,483(1)	0,787(1)	0,14(1)
C63	0,3537(3)	1,0364(3)	0,5586(2)	0,049(1)	C74	0,973(1)	0,439(1)	0,829(1)	0,13(1)
C64	0,4321(3)	0,9851(3)	0,5798(2)	0,042(1)	C75	1,029(1)	0,434(1)	0,888(1)	0,14(1)
C65	0,577(1)	0,810(1)	0,109(1)	0,26(1)	C76	1,129(1)	0,478(1)	0,910(1)	0,15(1)
C66	0,568(1)	0,832(1)	0,178(1)	0,23(1)	C77	1,182(1)	0,529(1)	0,874(1)	0,17(1)
C67	0,639(1)	0,802(1)	0,226(1)	0,24(1)	C78A	1,144(2)	0,564(1)	0,765(2)	0,24(1)
C68	0,718(1)	0,750(1)	0,204(1)	0,20(1)	C78B	1,215(2)	0,481(2)	0,948(1)	0,19(1)
C69	0,727(1)	0,730(1)	0,135(1)	0,62(2)	C79	0,998(1)	0,540(2)	0,567(1)	0,28(1)
C70	0,656(1)	0,757(1)	0,087(1)	0,42(2)	C80	0,958(1)	0,583(1)	0,513(2)	0,32(1)
C71A	0,775(1)	0,731(1)	0,270(1)	0,14(1)	C81	0,963(1)	0,543(2)	0,451(1)	0,57(1)
C71B	0,510(2)	0,847(1)	0,048(1)	0,23(1)	C82	0,914(3)	0,582(2)	0,401(1)	0,48(2)

Ausgewählte Atomabstände zu **76** · 2,5 PhMe in pm:

Au1-Au2	3.164(1)	Si1-N2	1.733(3)	N2-C26	1.371(5)	P2-N4	1.690(3)
Au1-N1	2.048(3)	Si2-N3	1.766(3)	N3-C29	1.452(4)	P1-C35	1.819(4)
Au2-N2	2.058(3)	Si2-N4	1.769(3)	N4-C47	1.458(5)	P1-C41	1.812(4)
Au1-S1	3.300(1)	Si1-C1	1.877(4)	S1-C4	1.770(4)	P2-C53	1.820(4)
Au2-S2	3.129(1)	Si1-C2	1.870(3)	S1-C9	1.775(4)	P2-C59	1.815(4)
Au1-P1	2.227(1)	Si2-C27	1.854(4)	S2-C16	1.771(4)		
Au2-P2	2.221(1)	Si2-C28	1.858(4)	S2-C21	1.770(4)		
Si1-N1	1.726(3)	N1-C3	1.385(4)	P1-N3	1.696(3)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu **76** · 2,5 PhMe in Grad:

N1-Au1-S1	65,8(1)	N2-Si1-C1	113,6(2)	Si2-N3-P1	124,6(2)
N2-Au2-S2	70,4(1)	N2-Si1-C2	109,0(2)	Si2-N4-P2	129,4(2)
N1-Au1-P1	169,7(1)	N3-Si2-C27	110,3(2)	C4-S1-C9	104,2(2)
N2-Au2-P2	178,6(1)	N3-Si2-C28	105,5(2)	C16-S2-C21	103,1(2)
S1-Au1-P1	108,1(1)	N4-Si2-C27	113,1(2)	N3-P1-C35	107,0(2)
S2-Au2-P2	109,9(1)	N4-Si2-C28	107,8(2)	N3-P1-C41	106,6(2)
N1-Si1-N2	108,4(1)	C1-Si1-C2	109,5(2)	N4-P2-C53	106,1(2)
N3-Si2-N4	111,5(1)	C27-Si2-C28	108,3(2)	N4-P2-C59	107,6(2)
N1-Si1-C1	105,5(2)	Au1-N1-Si1	113,9(1)	C35-P1-C41	107,2(2)
N1-Si1-C2	110,8(2)	Au2-N2-Si1	112,2(1)	C53-P2-C59	103,3(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu $[\text{Cu}_2\text{Tl}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-phn-SPh})_2\}_2] \cdot 2 \text{ thf}$

Identifikationscode:	i2t1372		
Summenformel, Molmasse:	$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Si}_2\text{Tl}_2$, $M = 1593,39 \text{ g/mol}$		
Kristallsystem	monoklin	Limitierung der Indices	$-17 \leq h \leq 13$
Raumgruppe	$P2_1/c$		$-26 \leq k \leq 26$
Zellmetrik	<i>a</i> 13,8830(4) Å		$-25 \leq l \leq 25$
	<i>b</i> 21,5919(7) Å	Gemessene Reflexe gesamt	35980
	<i>c</i> 20,8517(7) Å	Unabhängige Reflexe	11636
	β 107,971(2)°	Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma$	7349
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
Zellvolumen V_c	5945,6(3) Å ³	R_{int}	0,0389
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Parameter	685
Elektronen pro Zelle F_{000}	3120	Restraints	5
Kristallografische Dichte ρ	1,780 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor ($I > 2\sigma$)	10,8
Absorptionskoeffizient μ	6,336 mm ⁻¹	R_1 (alle Daten)	0,0557
Kristallabmessungen	0,24×0,20×0,14 mm ³	R_1 ($I > 2\sigma$)	0,0257
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	wR_2 (alle Daten)	0,0465
Ausgewertetes θ -Intervall	3,91 ... 26,00°	wR_2 ($I > 2\sigma$)	0,0430
Absorptionskorrektur	numerisch	Goof (F^2)	0,762
		Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,11; -0,82

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Anmerkung: Eines der beiden THF-Moleküle (O2, C57 – C60) ist moderat fehlgeordnet. Für dieses wurden Restraints bzgl. der anisotropen Auslenkungsparameter eingeführt (Anweisung DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 77 · 2 thf (monoklines Isomer):

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cu1	0,8471(1)	0,0492(1)	0,2617(1)	0,032(1)	C23	1,0948(4)	0,2193(2)	0,1972(3)	0,053(1)
Cu2	0,6903(1)	0,1268(1)	0,2663(1)	0,033(1)	C24	1,0434(4)	0,2300(3)	0,1309(3)	0,060(1)
Tl1	0,8591(1)	0,1839(1)	0,2258(1)	0,048(1)	C25	0,9877(4)	0,1838(3)	0,0913(3)	0,060(1)
Tl2	0,6793(1)	-0,0058(1)	0,3039(1)	0,049(1)	C26	0,9819(3)	0,1260(2)	0,1183(2)	0,048(1)
Si1	0,8933(1)	0,1403(1)	0,3849(1)	0,031(1)	C27	0,6749(4)	0,0860(2)	0,0802(2)	0,054(1)
Si2	0,6464(1)	0,0340(1)	0,1440(1)	0,036(1)	C28	0,5527(3)	-0,0275(2)	0,1016(2)	0,053(1)
N1	0,7846(2)	0,1763(2)	0,3337(2)	0,032(1)	C29	0,5019(3)	0,1006(2)	0,1781(2)	0,042(1)
N2	0,9391(2)	0,0976(2)	0,3302(2)	0,029(1)	C30	0,4534(3)	0,1225(2)	0,2248(2)	0,046(1)
N3	0,5985(2)	0,0754(2)	0,1993(2)	0,034(1)	C31	0,3567(4)	0,1470(2)	0,2032(4)	0,068(2)
N4	0,7539(2)	-0,0013(2)	0,1961(2)	0,034(1)	C32	0,3049(4)	0,1523(3)	0,1360(4)	0,080(2)
S1	0,6090(1)	0,2421(1)	0,2266(1)	0,043(1)	C33	0,3511(4)	0,1337(3)	0,0907(3)	0,074(2)
S2	1,0156(1)	0,0412(1)	0,2180(1)	0,038(1)	C34	0,4469(3)	0,1081(2)	0,1105(3)	0,054(1)
S3	0,5174(1)	0,1244(1)	0,3123(1)	0,051(1)	C35	0,4972(3)	0,0497(2)	0,3403(2)	0,045(1)
S4	0,9077(1)	-0,0778(1)	0,3076(1)	0,045(1)	C36	0,4410(3)	0,0045(2)	0,2977(2)	0,051(1)
O1	0,8613(5)	0,0448(4)	-0,0212(3)	0,156(1)	C37	0,4343(4)	-0,0544(2)	0,3220(3)	0,058(1)
O2	0,7032(7)	-0,2779(7)	0,1284(7)	0,276(7)	C38	0,4822(4)	-0,0691(3)	0,3877(3)	0,064(2)
C1	0,8628(3)	0,0905(2)	0,4499(2)	0,047(1)	C39	0,5365(4)	-0,0249(3)	0,4309(3)	0,062(2)
C2	0,9896(3)	0,2009(2)	0,4256(2)	0,044(1)	C40	0,5442(4)	0,0348(3)	0,4075(3)	0,055(1)
C3	0,7393(3)	0,2255(2)	0,3567(2)	0,032(1)	C41	0,8033(3)	-0,0495(2)	0,1746(2)	0,036(1)
C4	0,6603(3)	0,2610(2)	0,3131(2)	0,036(1)	C42	0,8737(3)	-0,0887(2)	0,2195(2)	0,040(1)
C5	0,6162(3)	0,3103(2)	0,3372(2)	0,046(1)	C43	0,9210(3)	-0,1367(2)	0,1961(3)	0,055(1)
C6	0,6469(4)	0,3260(2)	0,4040(2)	0,053(1)	C44	0,9047(4)	-0,1464(3)	0,1295(3)	0,066(2)
C7	0,7227(3)	0,2920(2)	0,4478(2)	0,048(1)	C45	0,8396(4)	-0,1080(3)	0,0846(3)	0,062(2)
C8	0,7668(3)	0,2426(2)	0,4253(2)	0,042(1)	C46	0,7899(3)	-0,0610(2)	0,1059(2)	0,048(1)
C9	0,6819(3)	0,2859(2)	0,1868(2)	0,038(1)	C47	0,8157(3)	-0,1224(2)	0,3306(2)	0,039(1)
C10	0,7611(3)	0,3248(2)	0,2212(2)	0,044(1)	C48	0,8275(4)	-0,1263(2)	0,3991(2)	0,056(1)
C11	0,8138(4)	0,3576(2)	0,1857(3)	0,060(1)	C49	0,7572(4)	-0,1584(3)	0,4202(3)	0,065(2)
C12	0,7890(5)	0,3517(3)	0,1168(4)	0,084(2)	C50	0,6756(4)	-0,1870(3)	0,3747(3)	0,062(1)
C13	0,7113(6)	0,3134(3)	0,0837(3)	0,085(2)	C51	0,6652(4)	-0,1836(2)	0,3077(3)	0,055(1)
C14	0,6574(4)	0,2808(2)	0,1173(2)	0,058(1)	C52	0,7346(3)	-0,1516(2)	0,2850(2)	0,041(1)
C15	1,0355(3)	0,0713(2)	0,3511(2)	0,032(1)	C53	0,9217(6)	0,0631(5)	-0,0601(4)	0,129(3)
C16	1,0821(3)	0,0461(2)	0,3050(2)	0,036(1)	C54	0,8612(6)	0,0763(4)	-0,1260(3)	0,096(2)
C17	1,1793(3)	0,0216(2)	0,3271(3)	0,047(1)	C55	0,7742(5)	0,0298(4)	-0,1378(4)	0,133(4)
C18	1,2336(3)	0,0188(2)	0,3939(3)	0,053(1)	C56	0,7938(8)	0,0100(4)	-0,0650(4)	0,155(4)
C19	1,1897(3)	0,0407(2)	0,4400(2)	0,050(1)	C57	0,6478(9)	-0,3231(5)	0,0792(9)	0,225(8)
C20	1,0937(3)	0,0662(2)	0,4196(2)	0,040(1)	C58	0,5870(9)	-0,2969(9)	0,0236(7)	0,224(8)
C21	1,0323(3)	0,1153(2)	0,1857(2)	0,035(1)	C59	0,5711(9)	-0,2463(7)	0,0447(6)	0,211(6)
C22	1,0896(3)	0,1615(2)	0,2252(2)	0,042(1)	C60	0,6343(9)	-0,2318(5)	0,1111(6)	0,157(4)

Ausgewählte Atomabstände zu 77 · 2 thf (monoklines Isomer) in pm:

Cu1-Cu2	277,1(1)	Tl1-N1	275,5(3)	Tl2-C47	309,7(4)	N3-C29	138,6(5)
Cu1-Tl1	302,0(1)	Tl1-N2	281,9(3)	Tl2-C48	352,4(5)	N4-C41	139,4(5)
Cu1-Tl2	297,9(1)	Tl2-N3	275,3(3)	Tl2-C52	329,4(4)	S1-C4	177,1(4)
Cu2-Tl1	299,0(1)	Tl2-N4	275,2(3)	Si1-N1	174,0(3)	S1-C9	176,8(4)
Cu2-Tl2	298,5(1)	Tl1-C9	321,3(4)	Si1-N2	173,3(3)	S2-C16	176,7(4)
Cu1-N2	190,6(3)	Tl1-C10	332,1(4)	Si2-N3	174,4(3)	S2-C21	177,7(4)
Cu1-N4	190,9(3)	Tl1-C21	314,9(4)	Si2-N4	172,9(3)	S3-C30	176,7(5)
Cu2-N1	192,3(3)	Tl1-C22	324,2(4)	Si1-C1	187,8(4)	S3-C35	176,7(5)
Cu2-N3	192,6(3)	Tl1-C23	358,5(4)	Si1-C2	187,7(4)	S4-C42	176,6(5)
Cu1-S2	276,7(1)	Tl1-C26	344,3(4)	Si2-C27	187,4(4)	S4-C47	177,8(4)
Cu1-S4	294,2(1)	Tl2-C35	309,7(4)	Si2-C28	187,9(4)		
Cu2-S1	275,3(1)	Tl2-C36	327,8(4)	N1-C3	139,3(5)		
Cu2-S3	284,8(1)	Tl2-C40	338,3(4)	N2-C15	139,4(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 77 · 2 thf (monoklines Isomer) in Grad:

N2-Cu1-N4	177,6(1)	N1-Cu2-S3	102,6(1)	N1-Si1-N2	105,0(2)
N1-Cu2-N3	178,4(1)	N3-Cu2-S1	100,7(1)	N3-Si2-N4	104,0(2)
N2-Cu1-S2	80,9(1)	N3-Cu2-S3	78,2(1)	N1-Si1-C1	110,7(2)
N2-Cu1-S4	102,1(1)	S2-Cu1-S4	82,1(1)	N1-Si1-C2	109,1(2)
N4-Cu1-S2	100,5(1)	S1-Cu2-S3	78,9(1)	N2-Si1-C1	112,4(2)
N4-Cu1-S4	76,3(1)	N1-Tl1-N2	59,2(1)	N2-Si1-C2	108,3(2)
N1-Cu2-S1	80,8(1)	N4-Tl2-N3	59,6(1)	N3-Si2-C27	111,7(2)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Bindungswinkel zu 77 · 2 thf (monoklines Isomer) in Grad (Fortsetzung):

N3-Si2-C28	108,8(2)	Cu2-N3-Tl2	77,0(1)	Tl1-N2-Si1	91,1(1)
N4-Si2-C27	112,3(2)	Cu1-N4-Tl2	77,1(1)	Tl2-N3-Si2	93,0(1)
N4-Si2-C28	108,8(2)	Cu2-N1-Si1	117,8(2)	Tl2-N4-Si2	93,4(1)
C1-Si1-C2	111,1(2)	Cu1-N2-Si1	119,1(2)	C4-S1-C9	104,3(2)
C27-Si2-C28	110,9(2)	Cu2-N3-Si2	118,2(2)	C16-S2-C21	104,3(2)
Cu2-N1-Tl1	77,2(1)	Cu1-N4-Si2	117,4(2)	C30-S3-C35	103,9(2)
Cu1-N2-Tl1	76,8(1)	Tl1-N1-Si1	93,1(1)	C42-S4-C47	103,0(2)

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [Cu₂Tl₂{Me₂Si(N-phn-SPh)₂]₂(thf)₂] (77 · thf)

Identifikationscode:	ipds4266		
Summenformel, Molmasse:	C ₆₀ H ₆₄ Cu ₂ N ₄ O ₂ S ₄ Si ₂ Tl ₂ , M = 1593,40 g/mol		
Kristallsystem	triklin	Limitierung der Indices	-13 ≤ h ≤ 13
Raumgruppe	P $\bar{1}$		-13 ≤ k ≤ 13
Zellmetrik	a 11,491(1) Å		-16 ≤ l ≤ 16
	b 11,426(1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	11269
	c 13,844(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	5306
	α 70,190(5)	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ	4628
	β 65,158(5)	Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
	γ 69,678(5)	R _{int}	0,0411
Zellvolumen V _c	1506,6(2) Å ³		
Moleküle pro Zelle z	1	Parameter	343
Elektronen pro Zelle F ₀₀₀	780	Restraints	15
Kristallografische Dichte ρ	1,756 g cm ⁻³	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ)	14,1
Absorptionskoeffizient μ	6,251 mm ⁻¹	R ₁ (alle Daten)	0,0374
		R ₁ (I > 2σ)	0,0311
Kristallabmessungen	0,45 × 0,30 × 0,12 mm ³	wR ₂ (alle Daten)	0,0779
Messtemperatur T	213(2) K	wR ₂ (I > 2σ)	0,0744
Ausgewertetes θ-Intervall	1,66 ... 25,00°	GoF (F ²)	1,042
Absorptionskorrektur	numerisch	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,98; -0,534

Anmerkung: Der THF-Ligand (O, C27 – C30) ist moderat fehlgeordnet und wurde mit Restraints bzgl. Atomabständen und anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert (Anweisungen DFIX und DELU^[227]).

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 77 · 2 thf (triklines Isomer):

	x	y	z	U _{eq} / Å ²		x	y	z	U _{eq} / Å ²
Cu	0,0716(1)	0,5126(1)	-0,1075(1)	0,042(1)	C12	0,2331(9)	-0,0330(8)	-0,1675(7)	0,117(3)
Tl	0,1105(1)	0,2326(1)	0,0248(1)	0,061(1)	C13	0,3363(8)	0,0061(7)	-0,1770(6)	0,095(2)
Si	0,2304(1)	0,4461(1)	0,0449(1)	0,041(1)	C14	0,3347(6)	0,1369(5)	-0,2110(5)	0,070(1)
N1	0,2342(3)	0,4341(3)	-0,0781(3)	0,044(1)	C15	0,0618(4)	0,3695(4)	0,2523(3)	0,041(1)
N2	0,0887(3)	0,3966(3)	0,1391(3)	0,041(1)	C16	-0,0328(4)	0,2996(4)	0,3258(3)	0,046(1)
S1	0,2169(1)	0,3920(1)	-0,2812(1)	0,053(1)	C17	-0,0656(5)	0,2768(5)	0,4381(4)	0,060(1)
S2	-0,110(1)	0,2475(1)	0,2655(1)	0,059(1)	C18	-0,0050(6)	0,3209(6)	0,4809(4)	0,068(1)
O	0,3040(9)	0,0368(8)	0,1162(6)	0,168(3)	C19	0,0891(5)	0,3882(6)	0,4117(4)	0,065(1)
C1	0,2253(5)	0,6152(5)	0,0396(4)	0,058(1)	C20	0,1213(4)	0,4128(5)	0,2994(4)	0,053(1)
C2	0,3775(4)	0,3321(5)	0,0809(4)	0,056(1)	C21	-0,2213(5)	0,1634(5)	0,3786(4)	0,056(1)
C3	0,3450(4)	0,4398(4)	-0,1722(3)	0,046(1)	C22	-0,3538(5)	0,2220(6)	0,4104(5)	0,068(1)
C4	0,3547(4)	0,4139(4)	-0,2680(3)	0,046(1)	C23	-0,4429(6)	0,1553(7)	0,4947(5)	0,085(2)
C5	0,4687(5)	0,4166(5)	-0,3611(4)	0,058(1)	C24	-0,4000(7)	0,0328(7)	0,5451(5)	0,088(2)
C6	0,5759(5)	0,4462(6)	-0,3635(4)	0,070(1)	C25	-0,2692(8)	-0,0266(6)	0,5138(5)	0,086(2)
C7	0,5668(5)	0,4776(7)	-0,2727(4)	0,074(2)	C26	-0,1793(6)	0,0399(5)	0,4300(5)	0,073(1)
C8	0,4561(4)	0,4744(6)	-0,1800(4)	0,060(1)	C27	0,270(1)	0,020(1)	0,227(1)	0,134(3)
C9	0,2299(5)	0,2252(5)	-0,2356(4)	0,058(1)	C28	0,236(2)	-0,092(2)	0,280(1)	0,193(6)
C10	0,1249(7)	0,1822(7)	-0,2266(5)	0,087(2)	C29	0,224(2)	-0,138(2)	0,203(2)	0,244(9)
C11	0,1293(9)	0,0532(9)	-0,1910(8)	0,120(3)	C30	0,331(2)	-0,093(1)	0,109(1)	0,235(9)

Ausgewählte Atomabstände zu 77 · 2 thf (triklines Isomer) in pm:

Cu-Cu'	270,0(1)	Cu-N1	192,1(3)	Cu-S2'	290,9(1)	Tl-S2	324,9(1)
Cu-Tl	308,4(1)	Cu-N2'	192,4(3)	Tl-N1	277,5(3)	Tl-C9	329,4(4)
Cu-Tl'	319,1(1)	Cu-S1	278,2(1)	Tl-N2	272,7(3)	Tl-C14	344,7(1)

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu 77 · 2 thf (triklines Isomer) in pm (Fortsetzung):

TI-O	292,3(9)	Si-C1	188,9(5)	N2-C15	140,6(5)	S2-C16	178,2(4)
Si-N1	173,6(3)	Si-C2	188,2(4)	S1-C4	177,5(4)	S2-C21	177,7(5)
Si-N2	174,0(3)	N1-C3	138,9(5)	S1-C9	176,7(5)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 77 · 2 thf (triklines Isomer) in Grad:

N1-Cu-N2'	175,7(2)	N1-Tl-O	101,6(2)	Cu-N1-Tl	79,8(1)
N1-Cu-S1	80,3(1)	N2-Tl-O	91,1(2)	Cu-N2-Tl'	84,8(1)
N1-Cu-S2'	105,3(1)	S2-Tl-O	92,3(1)	Cu-N1-Si	115,3(2)
N2'-Cu-S1	101,4(1)	N1-Si-N2	103,2(2)	Cu'-N2-Si	115,7(2)
N2'-Cu-S2'	71,0(1)	N1-Si-C1	111,1(2)	Tl-N1-Si	92,0(1)
S1-Cu-S2'	87,1(1)	N1-Si-C2	111,0(2)	Tl-N2-Si	93,6(1)
N1-Tl-N2	59,4(1)	N2-Si-C1	113,1(2)	C4-S1-C9	104,6(2)
N1-Tl-S2	115,5(1)	N2-Si-C2	108,6(2)	C16-S2-C21	104,3(2)
N2-Tl-S2	57,7(1)	C2-Si-C1	109,7(2)		

Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu [AgAu{Me₂Si(N-phn-SPh)₂}(PMe₃)₂] (78)

Identifikationscode:	i2t1248		
Summenformel, Molmasse:	C ₃₂ H ₄₂ AgAuN ₂ P ₂ S ₂ Si, <i>M</i> = 913,66 g/mol		
Kristallsystem	orthorhombisch	Limitierung der Indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁		-17 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Zellmetrik	<i>a</i> 11,812(1) Å		-24 ≤ <i>l</i> ≤ 23
	<i>b</i> 14,586 (1) Å	Gemessene Reflexe gesamt	12791
	<i>c</i> 20,919(1) Å	Symmetrieunabhängige Reflexe	6320
		Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ	5532
		Vollständigkeit des Datensatzes	99,4 %
		<i>R</i> _{int}	0,0384
Zellvolumen <i>V</i> _c	3604,3(3) Å ³	Parameter	370
Moleküle pro Zelle <i>z</i>	4	Restraints	0
Elektronen pro Zelle <i>F</i> ₀₀₀	1800	Überbestimmungsfaktor (<i>I</i> > 2σ)	15,0
Kristallografische Dichte ρ	1,684 g cm ⁻³	<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0348
Absorptionskoeffizient μ	4,871 mm ⁻¹	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0294
		<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0728
Kristallabmessungen	0,28 × 0,25 × 0,22 mm ³	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ)	0,0717
Messtemperatur <i>T</i>	200(2) K	Goof (<i>F</i> ²)	0,914
Ausgewertetes θ-Intervall	3,90 ... 25,00°	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,33; -0,86
Absorptionskorrektur	numerisch	Flack-Parameter [231]	0,08(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter zu 78:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Ag	-0,3241(1)	-0,6421(1)	-0,4352(1)	0,023(1)	C13	-0,5930(8)	-0,7795(6)	-0,2952(5)	0,054(2)
Au	-0,4483(1)	-0,4465(1)	-0,4017(1)	0,033(1)	C14	-0,4965(8)	-0,7980(6)	-0,3315(4)	0,046(2)
Si	-0,1851(2)	-0,4778(1)	-0,3776(1)	0,023(1)	C15	-0,2667(6)	-0,4336(4)	-0,4981(3)	0,026(1)
N1	-0,1950(5)	-0,5951(4)	-0,3713(3)	0,028(1)	C16	-0,3291(6)	-0,3689(4)	-0,5362(3)	0,030(2)
N2	-0,2828(4)	-0,4385(3)	-0,4323(2)	0,022(1)	C17	-0,3188(7)	-0,3706(5)	-0,6034(4)	0,038(2)
S1	-0,2728(2)	-0,7989(1)	-0,3586(1)	0,039(1)	C18	-0,2505(7)	-0,4311(5)	-0,6332(4)	0,045(2)
S2	-0,4290(2)	-0,2933(1)	-0,5029(1)	0,035(1)	C19	-0,1862(7)	-0,4912(5)	-0,5981(4)	0,040(2)
P1	-0,4400(2)	-0,6749(1)	-0,5216(1)	0,031(1)	C20	-0,1935(7)	-0,4907(5)	-0,5316(3)	0,034(2)
P2	-0,6250(2)	-0,4577(1)	-0,3647(1)	0,035(1)	C21	-0,3497(6)	-0,2115(4)	-0,4586(3)	0,029(2)
C1	-0,2252(7)	-0,4245(5)	-0,2997(4)	0,036(2)	C22	-0,4152(6)	-0,1359(5)	-0,4374(4)	0,037(2)
C2	-0,0397(6)	-0,4364(5)	-0,4009(4)	0,037(2)	C23	-0,3612(7)	-0,0677(5)	-0,4032(4)	0,049(2)
C3	-0,1355(6)	-0,6484(5)	-0,3299(3)	0,030(2)	C24	-0,2470(7)	-0,0728(5)	-0,3890(4)	0,044(2)
C4	-0,1592(6)	-0,7435(5)	-0,3198(3)	0,033(2)	C25	-0,1864(6)	-0,1456(5)	-0,4118(4)	0,039(2)
C5	-0,0957(8)	-0,7957(6)	-0,2770(4)	0,046(2)	C26	-0,2390(6)	-0,2142(5)	-0,4467(4)	0,032(2)
C6	-0,0069(8)	-0,7591(7)	-0,2443(5)	0,056(2)	C27	-0,5497(9)	-0,7589(6)	-0,5080(4)	0,056(2)
C7	0,0197(7)	-0,6673(6)	-0,2527(4)	0,046(2)	C28	-0,5107(8)	-0,5781(5)	-0,5575(4)	0,048(2)
C8	-0,0435(7)	-0,6167(5)	-0,2940(3)	0,035(2)	C29	-0,3643(7)	-0,7236(7)	-0,5880(4)	0,056(2)
C9	-0,3937(6)	-0,7657(4)	-0,3129(3)	0,032(2)	C30	-0,6334(9)	-0,4725(6)	-0,2815(5)	0,057(2)
C10	-0,3846(7)	-0,7120(5)	-0,2593(4)	0,043(2)	C31	-0,7068(8)	-0,5516(8)	-0,3943(6)	0,084(4)
C11	-0,4806(8)	-0,6950(6)	-0,2226(5)	0,056(3)	C32	-0,7101(8)	-0,3589(7)	-0,3817(5)	0,058(2)
C12	-0,5832(7)	-0,7283(6)	-0,2413(5)	0,049(2)					

Anhang: Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Ausgewählte Atomabstände zu 78 in pm:

Ag-Au	328,4(1)	Au-P2	223,3(2)	N2-C15	139,1(8)	P1-C28	180,5(8)
Ag-N1	214,0(6)	Si-N1	172,0(5)	S1-C4	176,5(8)	P1-C29	179,9(8)
Ag-S1	285,7(2)	Si-N2	172,4(5)	S1-C9	178,5(8)	P2-C30	175,6(9)
Ag-P1	231,7(2)	Si-C1	186,6(7)	S2-C16	175,9(8)	P2-C31	178,7(9)
Au-N2	205,9(5)	Si-C2	188,5(7)	S2-C21	177,7(7)	P2-C32	179,3(9)
Au-S2	308,6(1)	N1-C3	136,0(9)	P1-C27	180,6(8)		

Ausgewählte Bindungswinkel zu 78 in Grad:

N1-Ag-S1	75,8(2)	N1-Si-C2	113,6(3)	C27-P1-C28	105,3(5)
N1-Ag-P1	166,9(2)	N2-Si-C1	105,7(3)	C27-P1-C29	102,1(5)
P1-Ag-S1	113,4(1)	N2-Si-C2	109,4(3)	C28-P1-C29	102,6(5)
N2-Au-S2	71,1(2)	C1-Si-C2	108,9(4)	C30-P2-C31	102,6(6)
N2-Au-P2	177,6(2)	Ag-N1-Si	108,6(3)	C30-P2-C32	105,3(4)
S2-Au-P2	111,4(1)	Au-N2-Si	114,2(3)	C31-P2-C32	104,1(5)
N1-Si-N2	109,6(3)	C4-S1-C9	103,8(3)		
N1-Si-C1	109,4(3)	C16-S2-C21	105,9(3)		

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen Personen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass die Anfertigung meiner Dissertation in der vorliegenden Form möglich war.

Meinem sehr geehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. Kurt Merzweiler danke ich für die gewährte Freiheit bei der Formulierung und Erarbeitung des Promotionsthemas sowie für die freundliche und hilfsbereite Betreuung. Ich danke ihm für die zahlreichen aufschlussreichen und anregenden Diskussionen sowie für die Möglichkeit zur selbstständigen Durchführung der Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Herrn Dr. Christoph Wagner danke ich für die Einarbeitung in die Chemie der Aminosilane während des Vertiefungssemesters sowie seine Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung kristallografischer und sonstiger Probleme.

Bei den aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Merzweiler bedanke ich mich für die allgemeine Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Herrn Dipl.-Chem. Andreas Hentsch, Frau M.Sc. Stefanie Hermann, Herrn M.Sc. Kay Hagedorn und Herrn M.Sc. Uwe Morgenstern danke ich für die vielfältigen Diskussionen und den regen fachlichen Meinungs austausch. Meinen Bachelor-Studenten Christian Jänke, Jan Freudenberg, Ralf Albrecht und Christian Heiser danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Frau Maritta Hindemitt, Frau Kerstin Schwarzer, Frau Renate Herzog, Frau Dr. Angela Sorkau, Frau Iris Schröder und Herrn Torsten Schurig danke ich für die Versorgung mit Glasgeräten, Lösungsmitteln und Chemikalien.

Für die Durchführung der zahlreichen NMR-Messungen danke ich Herrn Dr. Dieter Ströhl, Frau Y. Schiller, Frau Senta Kuring sowie Herrn Dr. Günter Hempel. Herrn Dr. Thomas Müller danke ich für die Anfertigung der thermischen Analysen. Frau Senta Kuring gilt zudem mein Dank für die Anfertigung der Elementaranalysen, Herrn M.Sc. Till Walter für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme und Herrn Dr. Roberto Köferstein sowie Herrn M.Sc. Florian Oehler für die UV/Vis-Messungen. Herrn M.Sc. Florian Oehler danke ich außerdem für die Hilfe bei der Auswertung der UV/Vis-Spektren

Danksagung

und für die Anfertigung der Fotoaufnahmen. Herrn Dr. Harry Schmidt danke ich für die Hilfe bei der NMR-Spektrensimulation.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Großeltern für den Rückhalt und die stetige Unterstützung in meinem Leben. Meinem Bruder und meinen Freunden danke ich für den wertvollen Ausgleich neben dem Studium.

Dem Leser dieser Arbeit danke ich für sein Interesse.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name M.Sc. Phil Liebing
Geburtsdatum, -ort 22.10.1986, Wippra / Sangerhausen

Schulische Ausbildung

1993 – 1997 Grundschule Königerode
1997 – 1999 Sekundarschule Königerode
1999 – 2004 Gymnasium Harzgerode
2004 – 2006 Wolterstorff-Gymnasium Ballenstedt
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur), **Note 1,9**

Wehrdienst

07/2006 – 09/2006 17./Luftwaffenausbildungsregiment 1, Strausberg
Allgemeine Grundausbildung
10/2006 – 08/2007 4./Logistikbataillon 171, Burg
Grundwehrdienst mit anschließendem freiwilligem Wehrdienst

Akademische Ausbildung

2007 – 2010 Bachelor-Studium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.), **Note 1,2**
2010 – 2012 Master-Studium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Vertiefungsrichtung Anorganische Chemie
Master-Arbeit: „Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität von neuartigen di- und trifunktionellen Natriumsilylamiden“
(Arbeitsgruppe Prof. Dr. Merzweiler)
Abschluss: Master of Science (M.Sc.), **Note 1,0**

Lebenslauf

2012 – 2015 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Fachrichtung Anorganische Chemie
Thema: „Mehrkernige Metallkomplexe mit neuen O-, S-, und P-
funktionalisierten Silandianilido-Liganden: Synthese, Struktur und
Eigenschaften“
Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.),
Note Summa cum laude

Berufliche Tätigkeit

01/2010 – 03/2010 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Anorganische Chemie
(Projektleiter: Prof. Dr. Steinborn)

04/2011 – 09/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physikalische Chemie
(Projektleiter: Prof. Dr. Kreßler)

10/2011 – 12/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Anorganische Chemie
(Projektleiter: Prof. Dr. Merzweiler)

04/2012 – 05/2012 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Anorganische Chemie
(Projektleiter: Prof. Dr. Merzweiler)

2012 – 2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Anorganische
Chemie

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass ich bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die vorliegende Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung keiner anderen Fakultät vorgelegt habe.

Halle (Saale), 22.06.2015

M. Sc. Phil Liebing