

Artikel

**Disupersilylmetalle (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{M}$ und Supersilylmetallhalogenide
 ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX}$ mit $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$: Synthesen, Strukturen, Eigenschaften [1]**N. Wiberg*, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth¹⁾, A. Appel¹⁾, J. Knizek¹⁾ und K. Polborn^{a,1)}München, Institut für Anorganische Chemie und ^a Institut für Organische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1997.

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Disupersilylmetalle (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ (farblos), (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$ (blaßgelb), (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$ (blaßgelb) und Supersilylmetallhalogenide ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ (farblos), ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ (farblos), ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ (farblos) bilden sich in THF durch Einwirkung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ auf ZnCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 im Molverhältnis 2:1 bzw. 1:1. THF läßt sich durch TMEDA unter Bildung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$ (farblos) ersetzen, (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ durch Einwirkung von BiCl_3 oder BBr_3 in ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ (farblos) oder ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ (farblos) umwandeln. Gemäß Röntgenstrukturanalysen sind die Verbindungen (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{M}$ monomer mit linearen SiMSi-Gerüsten, wogegen ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$

und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ tetramer sind, und zwar in ersterem Falle mit regulärem, in letzterem mit ausgeprägt irregulärem kubischem M_4X_4 -Gerüst. Die Verbindungen sind bis 200 °C thermostabil (Ausnahme (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$), photolabil und vergleichsweise stabil gegen Wasser und Sauerstoff. Die Disupersilylmetalle wirken als Quellen für Supersilylradikale ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^\cdot$ (bei Bestrahlung) sowie als milde Supersilanidierungsmittel (z. B. (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}/\text{BBr}_3 \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}/{}^t\text{Bu}_3\text{SiBBr}_2$), die Supersilylmetallhalogenide als Lewis-Säuren (Bildung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX} \cdot \text{Donor}$) und Elektrophile (z. B. ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}/\text{RLi} \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiHgR}/\text{LiCl}$).

**Disupersilylmetals (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{M}$ and Supersilylmetal Halides
 ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX}$ with $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$: Syntheses, Properties, Structures [1]**

Abstract. Disupersilylmetals (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ (colorless), (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$ (light yellow), (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$ (light yellow), and supersilylmetal halides ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ (colorless), ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ (colorless), ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ (colorless) are obtained in THF by the action of ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ on ZnCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 in the molar ratio 2:1 and 1:1, respectively. THF can be exchanged by TMEDA under formation of ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$, and (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ transforms by the action of BiCl_3 or BBr_3 into ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ (colorless) and ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ (colorless), respectively. As to X-ray crystal structure analyses, the compounds (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{M}$ are monomeric with a linear SiMSi framework, whereas ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ and ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ are tetrameric, the former with a regular,

the latter with a pronounced irregular cubic M_4X_4 framework. The compounds are thermal stable up to 200 °C (exception (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$), photolabile, and comparatively inert for water and oxygen. The disupersilylmetals work as sources of supersilyl radicals ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^\cdot$ (on irradiation) and as mild supersilanidation agents (e.g. (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}/\text{BBr}_3 \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}/{}^t\text{Bu}_3\text{SiBBr}_2$), the supersilylmetal halides as Lewis acids (formation of ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX} \cdot \text{donor}$) and electrophiles (e.g. ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}/\text{RLi} \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiHgR}/\text{LiCl}$).

Keywords: Supersilylzinc; Supersilylcadmium; Supersilylmercury; X-ray structure analyses; Supersilyl radical, Supersilanidation

Einleitung

Zur Stabilisierung von Verbindungen R_nE_m mit zentralen Elementen E ($m = 1$), die eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie bzw. eine kleine Koordinationszahl aufweisen, oder mit Elementclustern E_m ($m > 1$) bewährte sich in vielen Fällen die leicht zugängliche und chemisch vergleichsweise inerte, in Abb. 1 wiedergegebene Tri-*tert*-butylsilylgruppe

¹⁾ Röntgenstrukturuntersuchung

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. N. Wiberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1
D-80333 München

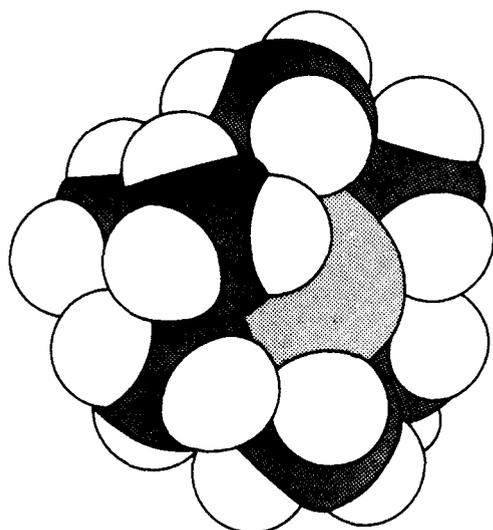
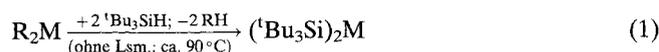


Abb. 1 Raumerfüllung der Supersilylgruppe ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$

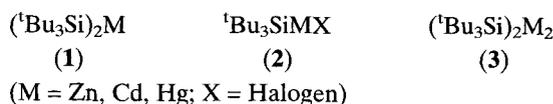
(Supersilylgruppe) ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ als Substituent R [2]. Die Synthesen der betreffenden supersilylierten Elementverbindungen R_nE_m erfolgen hierbei mit Vorteil durch Reaktionen von Elementhalogeniden EX_n mit Supersilylalkalimetallen (Alkalisupersilaniden) ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$, die wir vor über 10 Jahren zugänglich machten [3] und deren Synthesen, Strukturen und Eigenschaften in einer vorausgehenden Mitteilung [4] eingehend beschrieben wurden.

Als Folge der hohen Reduktionskraft des Supersilanids ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$, das den stark polaren Supersilylalkalimetallen zugrunde liegt, führt die Supersilanidierung von EX_n mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$ häufig zu unerwünschten Redoxreaktionen. Dies veranlaßte uns, weniger polare, aber hinsichtlich EX_n nach wie vor als Supersilanidierungsmittel wirkende Supersilylmetalle (Metallsupersilanide) zu synthetisieren, nämlich die an anderer Stelle zu besprechenden Supersilylerdalkalimetalle und die hier zur Diskussion stehenden Supersilylverbindungen der Zinkgruppenmetalle.

Trimethylsilyl- und Triphenylsilylverbindungen von Metallen der II. Nebengruppe, nämlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ wurden bereits im Jahre 1963 durch *Wiberg* et al. hergestellt [5]. Ihnen folgten in der Mitte der siebziger Jahre mit $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ und $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ erstmals Supersilylverbindungen von Elementen der Zinkgruppe, die *Rösch* et al. gemäß Gleichung (1) aus R_2M ($\text{R} = \text{Et}$, ${}^t\text{Bu}$) und Supersilan ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ synthetisierten, aber nicht röntgenstrukturanalytisch charakterisierten [6]. Studien jüngerer Datums von *Tilley* et al. [7] und *Klinkhammer* et al. [8] befaßten sich schließlich mit Darstellung und Charakterisierung von Hypersilylverbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg).

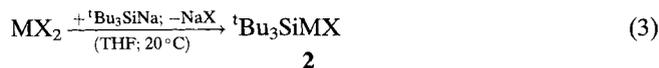
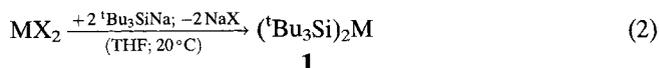


Inzwischen haben wir durch weitere Methoden die nachfolgend aufgeführten Supersilylverbindungen des Typus $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ (1) und zudem des bisher unbekannt Typus ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX}$ (2; donorfrei und donorhaltig) synthetisiert sowie hinsichtlich ihrer Strukturen und Eigenschaften erschlossen. Über diesbezügliche Studien, die auch Versuche zur Erzeugung von Clustern des Typus $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}_2$ (3) beinhalten, wird nachfolgend berichtet.

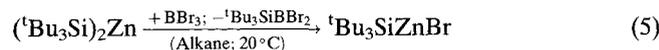
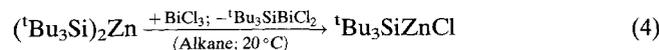


Synthesen

Verbindungen des Typus 1 und 2 – nämlich $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$, $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ – erhält man gemäß Gleichung (2) bzw. (3) durch Zutropfen einer Lösung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Tetrahydrofuran (THF) zu einer Lösung von Halogeniden der Zinkgruppenmetalle (hier ZnCl_2 , CdI_2 , HgCl_2) in THF bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1. Im Zuge der Supersilanidierung entfärbt sich die gelbe Supersilylnatriumlösung an der Eintropfstelle augenblicklich unter Bildung von schlecht löslichem Natriumhalogenid, das im Falle der Darstellung der Cd- und Hg-Verbindungen durch geringe Mengen von ebenfalls entstehendem elementarem Cd und Hg grau gefärbt ist. Führt man die entsprechenden Umsetzungen in Alkanen durch, so erfolgt hauptsächlich eine Reduktion zum Metall nach $\text{MX}_2 + 2 {}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \rightarrow \text{M} + 2 \text{NaX} + {}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}{}^t\text{Bu}_3$ unter gleichzeitiger Bildung von NaX und Superdisilan ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}{}^t\text{Bu}_3$.



$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ ist auch direkt durch Reaktion von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ mit aktivem, aus ZnCl_2 und Kalium erzeugtem Zink in siedendem Heptan zugänglich: $2 {}^t\text{Bu}_3\text{SiBr} + 2 \text{Zn} \rightarrow ({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn} + \text{ZnBr}_2$. Ebenso besteht die Möglichkeit zur Synthese von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ aus ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ und Natriumamalgam sowie aus Hg_2Cl_2 und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$. Die THF-freien Verbindungen ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ erhält man andererseits gemäß den Gleichungen (4) und (5) durch Einwirkung von Bismuttrichlorid und Bortribromid auf $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in Alkanen bei Raumtemperatur:



Die Synthese von Verbindungen des Typus **3** mit M_2 -Clustern ist bisher nicht gelungen. So führten die Reaktionen von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ und Lithiumnaphthalenid $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ in THF bei Raumtemperatur und von Hg_2Cl_2 mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF bei -30°C zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn, Hg}$) und Zn bzw. Hg. Auch die Einwirkung von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ auf Hg_2Cl_2 lieferte kein $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}_2$, sondern u. a. $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$.

Charakterisierung

Zur Isolierung der einzelnen Verbindungen kondensiert man in jedem Falle alle flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum ab und extrahiert die verbleibenden Rückstände mit Pentan. Aus den Pentanlösungen fallen dann bei -23°C die Verbindungen der Typen **1** und **2** in Form farbloser bis blaßgelber, luftempfindlicher bis luftstabiler, bei Temperaturen um 200°C schmelzender oder sich zersetzender Kristalle aus (vgl. Tabelle 1). Alle gewonnenen Substanzen sind etwas lichtempfindlich (Bildung grauer Beläge auf den Kristallen). Besonders charakteristisch für die in C_6D_6 gelösten Produkte ist ein deutlicher Tieffeldshift der ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallagen beim Übergang von den Zink- über die Cadmium- zu den Quecksilberverbindungen (Tabelle 1). Ein ähnlicher Trend der NMR-Verschie-

bungen des mit M verknüpften Atoms beobachtet man nicht nur bei den „Supersilyl“-Verbindungen $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$, sondern auch bei den „Hypersilyl“-Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{M}$ [8] sowie den „Monosilyl“-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{M}$ [9].

Wie das nachfolgende Schema des Baus der – zum Teil röntgenstrukturanalytisch geklärten (s. unten) – Verbindungen der Typen **1** und **2** (donorfrei und donorhaltig) demonstriert, liegen die Produkte $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ im Kristall als *Monomere* mit zentralem linearem SiMSi-Gerüst vor. Analoges gilt in grober Näherung auch für ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ im Kristall (Winkel SiHgCl ca. 160° ; gelöstes ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ weist sicherlich

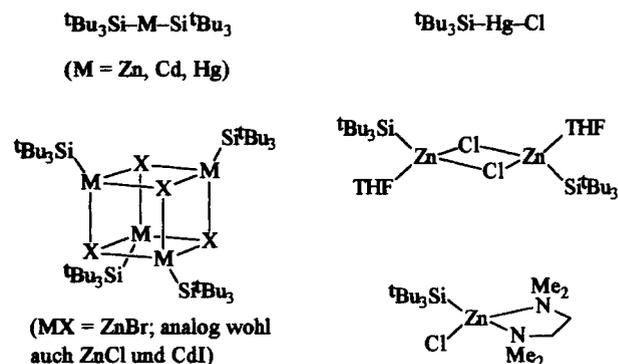


Tabelle 1 Einige Kenndaten der in der ersten Spalte wiedergegebenen Verbindungen

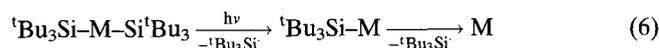
Verbindungen	Allgemeine Eigenschaften	NMR-Spektren (C_6D_6); δ -Werte		
		${}^1\text{H}$	${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$	${}^{29}\text{Si}$
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$	farblose Quader Schmp. $217\text{--}218^\circ\text{C}$ wenig luftempfindlich	1.23 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	24.69 (Me_3C) 32.79 (Me_3C)	25.9
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$	blaßgelbe Prismen Zers. $>130^\circ\text{C}$ wenig luftempfindlich	1.21 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	24.43 (Me_3C) 32.95 (Me_3C)	47.6
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	blaßgelbe Rhomben Smp. $199\text{--}201^\circ\text{C}$ nicht luftempfindlich	1.26 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	28.59 (Me_3C) 33.15 (Me_3C)	88.3
${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$	farbloser Feststoff luftempfindlich	1.28 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	24.40 (Me_3C) 32.20 (Me_3C)	37.6
${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$	farblose Quader Zers. $>185^\circ\text{C}$ luftempfindlich	1.29 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	25.95 (Me_3C) 32.28 (Me_3C)	34.5
${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$	farbloser Feststoff luftempfindlich	1.38 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	25.91 (Me_3C) 32.55 (Me_3C)	40.3
${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$	farblose Nadeln Zers. $>198^\circ\text{C}$ nicht luftempfindlich	0.95 (s, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$)	24.92 (Me_3C) 31.49 (Me_3C)	63.9
${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$	farblose Nadeln luftempfindlich	1.32 (s, 27 H, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$) 1.32 (m, 8 H, THF) 3.73 (m, 8 H, THF)	24.01 (Me_3C) 32.38 (Me_3C) 25.11, 63.38 (THF)	34.1
${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$	farbloser Feststoff luftempfindlich	1.32 (s, 27 H, $\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$) 2.08 (s, 12 H, 4 CH_3) 2.31 (br, 4 H, 2 CH_2)	23.65 (Me_3C) 33.03 (Me_3C) 48.54, 57.07 (TMEDA)	30.4

ein lineares SiHgCl-Gerüst auf). Dagegen bilden ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ und wohl auch ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ Tetramere mit näherungsweise kubischem M_4X_4 -Gerüst (vgl. Experimentelles). Die ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX}$ -Oligomeren lassen sich durch Einwirkung von Donoren depolymerisieren, wie die Bildung des – wohl *dimeren* – Tetrahydrofuranaddukts ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ und des – wohl *monomeren* – Tetramethylethylen-diaminaddukts ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$ lehren.

Reaktivität

Die *Thermolyse* der zur Diskussion stehenden, mit Ausnahme von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ bis 200°C stabilen Verbindungen (Tabelle 1) ist bisher nicht eingehender studiert worden.

Während Lösungen der Disupersilylverbindungen des Typus **1** in THF vergleichsweise lichtstabil sind, zersetzen sich die betreffenden Substanzen in Alkanen oder Benzol am Tageslicht rasch. Die *Photolyse* mit UV-Licht führt hierbei zu feinverteiltem Zn, Cd, Hg und typischen Folgeprodukten intermediär gebildeter Supersilylradikale ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^\cdot$, nämlich ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}^t\text{Bu}_3$ (Hauptprodukt) sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ und $({}^t\text{Bu}_3\text{SiCH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ [4]. Die darüber hinaus entstehenden, bisher noch nicht identifizierten und möglicherweise metallhaltigen Substanzen stellen wohl ebenfalls Folgeprodukte intermediär gemäß Gleichung (6) gebildeter Radikale dar:



Mithin wirken die Disupersilylverbindungen $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ am Licht als gut handhabbare *Supersilylradikalquellen*. Von Bedeutung für die – bei den polaren Supersilylalkalimetallen nicht zu beobachtende [4] – lichtinduzierte ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Radikalbildung ist sicherlich die vergleichsweise geringe Polarität der SiM-Bindungen in **1** (Pauling-Elektronenegativitäten von Si/Zn/Cd/Hg = 1.8/1.6/1.7/1.9 [10]) und der „edelgasähnliche“ Elektronenzustand der sich bildenden Metalle Zn, Cd, Hg (abgeschlossene Elektronenunterschalen [10]).

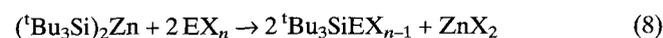
Die Monosupersilylverbindungen **2** sind insgesamt etwas lichtbeständiger als die Disupersilylverbindungen **1**. Die besonders photostabile Substanz ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ liegt selbst nach 14stündiger Bestrahlung in Heptan mit UV-Licht noch unverändert vor.

Im Unterschied zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ weisen $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ (M = Zn, Cd, Hg) sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ keine Tendenz zur Addition von THF auf; auch bilden die Disupersilylverbindungen keine Oligomeren im Festzustand, während die Monosupersilylverbindungen ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ und wohl auch ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ sowie ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ in fester Phase tetramer vorliegen und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ im Kristall deutliche Anzeichen einer Tetramerisierung zeigt (Abstände Hg–Cl sowie Hg...Cl 2.47 sowie 3.07 Å). Hiernach wächst die *Acidität* der Verbindungen in Richtung abnehmenden Supersily-

lierungsgrades und abnehmender Ordnungszahl des Zinkgruppenmetalls. Da Reaktionen der zur Diskussion stehenden Substanzen mit Methanol wohl über MeOH-Addukte verlaufen, verwundern die hohen Methanolsestabilitäten der Verbindungen $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ nicht. Die größere Bereitschaft von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiMX}$ für eine Basenaddition zeigt sich andererseits in ihrer *Elektrophilie* bezüglich starker Nucleophile. So werden die Verbindungen durch ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ supersilanidiert (vgl. Darstellung); auch läßt sich ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ gemäß Gleichung (7) in Pentan mit ${}^n\text{BuLi}$ bzw. ${}^t\text{BuLi}$ bei Raumtemperatur glatt zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHg}^n\text{Bu}$ bzw. ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHg}^t\text{Bu}$ alkanidieren:



In den zur Diskussion stehenden Substanzen stellt das Metallatom das saure Zentrum dar, während die *Basizität* der Verbindungen auf das Siliciumatom der Supersilylgruppen zurückgeht. Tatsächlich wirkt sich letztere wegen der geringen Polarität der SiM-Bindungen (s. oben) viel schwächer aus als die Basizität von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ der stark polaren Supersilylalkalimetalle [4]. Demgemäß sind auch erstere Verbindungen im Unterschied zu letzteren vergleichsweise protolysestabil. Des weiteren ist ihre *Nucleophilie* klein, so daß sie ganz im Sinne unserer Zielvorstellungen (s. Einleitung) nur *schwache Supersilanidierungsmittel* darstellen. $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ führt etwa Elementhalogenide EX_n – anders als Supersilylalkalimetalle [4] – gemäß Gleichung (8) ausschließlich in Monosupersilylverbindungen über (vgl. hierzu [11]):



Die Übertragung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^\cdot$ erfolgt zudem wesentlich langsamer als im Falle der Supersilylalkalimetalle. Andererseits setzt sich $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ mit Bismuttrichlorid oder Bortribromid, die sowohl basische als auch saure Zentren aufweisen, vergleichsweise rasch gemäß den Gleichungen (4) und (5) zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBiCl}_2$ bzw. zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBBr}_2$ um.

Der Übergang von den Supersilylalkalimetallen zu den Supersilylverbindungen der Zinkgruppenmetalle ist nicht nur mit einer Abnahme der Nucleophilität der Supersilylgruppen, sondern auch mit einer Verringerung ihrer *Reduktionstendenz* verbunden. Demgemäß sind erstere Substanzen extrem oxidationsempfindlich, während letztere Verbindungen etwa von Luft nicht oder nur langsam bis mäßig langsam angegriffen werden (Tabelle 1). Als Produkte der Einwirkung von feuchter Luft auf $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in MeOD-haltigem Benzol lassen sich ${}^t\text{Bu}_3\text{SiOH}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiOMe}$ (Molverhältnis 4:1) nachweisen. Möglicherweise bildet sich also intermediär aus $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und O_2 zunächst Zinksupersilanolat $\text{Zn}(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_2$, das zu den ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -haltigen Produkten hydrolysieren bzw. methanolysieren könnte.

Die Disupersilylverbindungen **1** weisen darüber hinaus auch keine *Oxidationstendenz* auf und reagieren selbst in siedendem Heptan (ca. 100 °C) nicht mit Natrium gemäß $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M} + 2\text{Na} \rightarrow 2{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa} + \text{M}$. Etwas reduktionsempfindlicher verhalten sich demgegenüber die Monosupersilylverbindungen **2**. So setzt sich etwa ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ in THF mit Lithiumnaphthalenid $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$, Zn und LiCl um. Möglicherweise bilden sich somit intermediär Supersilylzink-Radikale ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZn}^\cdot$, die sich allerdings nicht zu $({}^t\text{Bu}_3\text{SiZn})_2$ dimerisieren, sondern zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und Zn disproportionieren.

Röntgenstrukturanalysen

Bezüglich der röntgenographisch geklärten Strukturen der Verbindungen der Typen **1** und **2** vgl. die Abbildungen 2 bis 6.

Zentrales Strukturelement der isostrukturellen *Disupersilylmetalle* $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) ist die lineare Gruppierung Si–M–Si, wobei die ${}^t\text{Bu}$ -Substituenten des einen Si-Atoms hinsichtlich der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen des anderen Si-Atoms exakt auf Lücke stehen, so daß also das Metallatom auf einem Verbindungsinversionszentrum liegt, und die Moleküle die höchstmögliche Symmetrie D_{3d} aufweisen (Abb. 2, 3 und 4). Im Unterschied dazu sind die entsprechenden Hypersilylmetallverbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) in jeweils einer Trimethylsilylgruppe fehlgeordnet und weichen damit von der idealen Symmetrie ab [7, 8].

Die *Supersilylmetallhalogenide* ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ bilden im Festkörper Tetramere (Abb. 5 und 6; ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ - und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ -Kristalle haben gleiche Elementarzellen, so daß ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ wohl ebenfalls tetramer gebaut ist). ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ weist als zentrales Strukturelement einen fast perfekten Zn_4Br_4 -

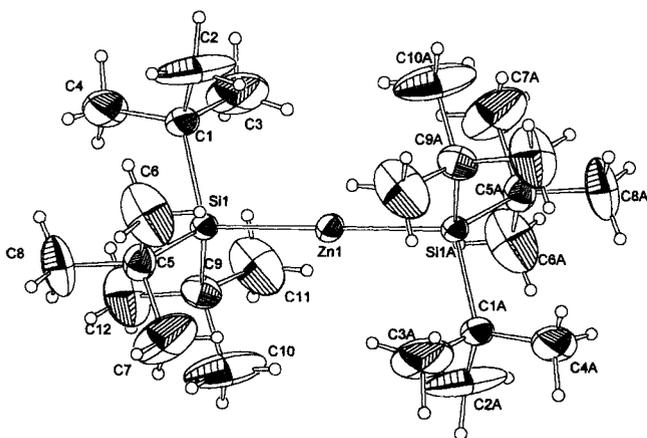


Abb. 2 Struktur von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ im Kristall (Lokalsymmetrie: D_{3d} ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Zn1 2.384(1), Si1–C1 1.939(4), Si1–C5 1.946(4), Si1–C9 1.943(4); Si1–Zn1–Si1a 180.0, C1–Si1–C5 112.0(2), C1–Si1–C9 111.7(2), C5–Si1–C9 111.6(2).

Kubus auf, dessen Ecken abwechselnd mit Zn- und Br-Atomen besetzt sind. Die Zinkatome haben 3 Br- und 1 Si-Atom als Nachbarn, so daß ihnen eine tetraedrische Umgebung und die Koordinationszahl 4 zukommt. Die Bromatome sind mit 3 Zn-Atomen verknüpft, mit denen sie zusammen eine trigonale Pyramide (Br an der Spitze) bilden. In der Tat sind bei den verwandten Organozinkverbindungen RZnX ($\text{X} = \text{Hal}$ oder OR) Tetramere mit zentralen Zn_4X_4 -Kubanen schon lange bekannt [10].

Das zentrale Strukturelement der Verbindung ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ stellt ein so stark verzerrtes Hg_4Cl_4 -Heterokuban dar, daß man das Tetramere besser als eine lose Verknüpfung von 4 einzelnen ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ -Einheiten über Metall-Halogen-Kontakte beschreibt. Die

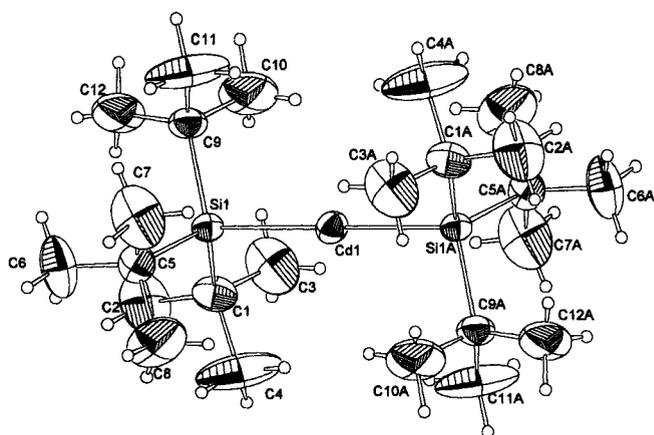


Abb. 3 Struktur von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ im Kristall (Lokalsymmetrie: D_{3d} ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Cd1 2.524(2), Si1–C1 1.942(4), Si1–C5 1.944(4), Si1–C9 1.942(4); Si1–Cd1–Si1a 180.0, C1–Si1–C5 111.9(2), C1–Si1–C9 111.9(2), C5–Si1–C9 112.0(2).

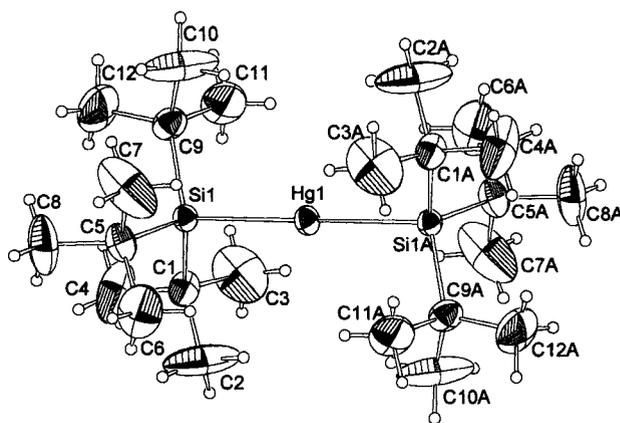


Abb. 4 Struktur von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ im Kristall (Lokalsymmetrie: D_{3d} ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Hg1 2.495(2), Si1–C1 1.950(7), Si1–C5 1.954(7), Si1–C9 1.906(8); Si1–Hg1–Si1a 180.0, C1–Si1–C5 112.1(4), C1–Si1–C9 111.6(4), C5–Si1–C9 112.9(4).

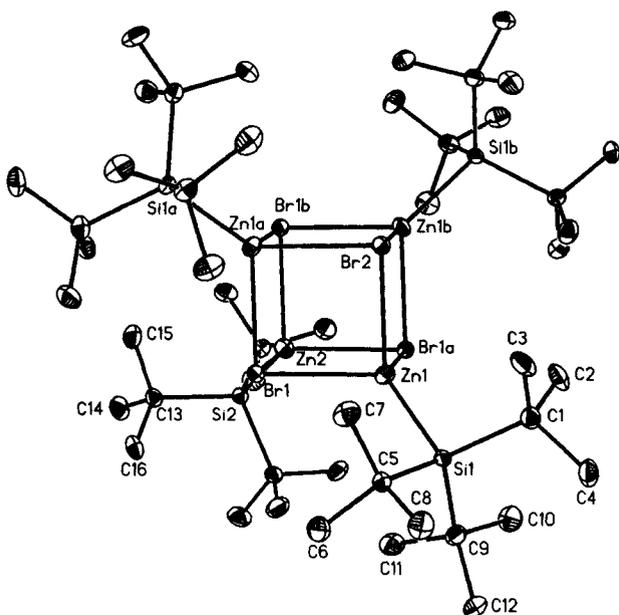


Abb. 5 Struktur von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ im Kristall (tetramer; Lokalsymmetrie: C_{3v} ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Zn1 2.377(2), Si2–Zn2 2.369(4), Zn1–Br1 2.655(1), Zn1–Br1a 2.623(1), Zn1–Br2 2.641(1), Zn2–Br1 2.639(1), Si1–C1 1.939(8), Si1–C5 1.941(8), Si1–C9 1.939(8), Si2–C13 1.940(8); C1–Si1–C5 112.2(4), C1–Si1–C9 112.3(4), C5–Si1–C9 112.4(4), C13–Si2–C13a 112.0(2), Si1–Zn1–Br1 124.09(6), Si1–Zn1–Br2 124.57(7), Si1–Zn1–Br1a 126.45(7), Br1–Zn1–Br1a 90.36(4), Br1–Zn–Br2 89.93(4), Br1a–Zn1–Br2 90.63(4), Si2–Zn2–Br1 124.99(3), Br1–Zn2–Br1a 90.38(5), Zn1–Br2–Zn1 a 89.68(5).

Quecksilberatome werden von 3 Chlor- und 1 Siliciumatom stark verzerrt tetraedrisch umgeben (jeweils eine kurze Si–Hg und Hg–Cl-Bindung, zwei lange Hg \cdots Cl-Kontakte). Das Chloratom ist von 3 Hg-Atomen koordiniert (eine kurze Cl–Hg-Bindung, zwei lange Cl \cdots Hg-Kontakte) und bildet mit diesen eine verzerrte trigonale Pyramide (Cl an der Spitze). Die verwandten Organoquecksilberverbindungen RHgX liegen anders als ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ meist in monomerer Form vor, da kovalent gebundenes Hg – im Gegensatz zu Zn und Cd – die Koordinationszahl 2 bevorzugt und Winkel von 180° am Quecksilber ausbildet [10]. Diese Tendenz ist auch noch beim Übergang von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr} \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ zu beobachten: der Winkel SiZnBr beträgt ca. 125° , der Winkel SiHgCl 159° .

Gemäß Tabelle 2, welche wichtige Bindungslängen und -winkel der röntgenstrukturanalytisch geklärten Verbindungen wiedergibt (vgl. hierzu auch die Legenden der Abb. 2 bis 6) betragen die *Silicium-Metall-Abstände* SiZn, SiCd und SiHg im Mittel 2.38, 2.52 und 2.47 Å, wobei auffällt, daß die Abstände in $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ vergleichsweise unterschiedlich ausfallen (Abstandsverkleinerung) und daß

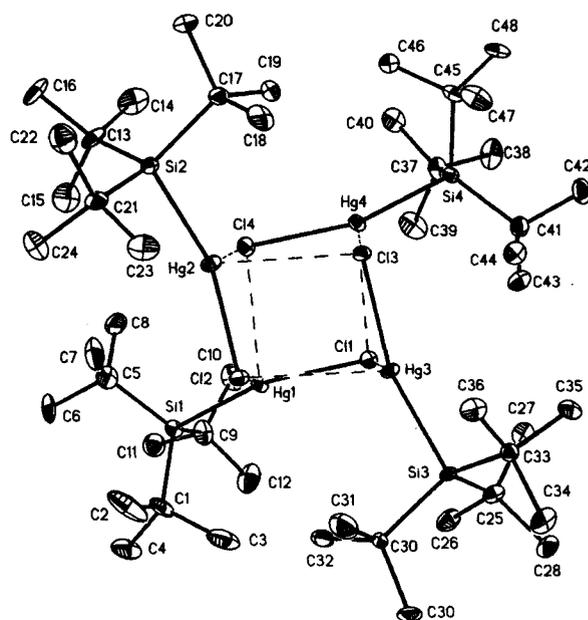


Abb. 6 Struktur von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ im Kristall (tetramer; Lokalsymmetrie: C_1 ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Hg1 2.439(3), Si2–Hg2 2.437(3), Si3–Hg3 2.442(3), Si4–Hg4 2.439(3), Hg1–Cl1 2.467(3), Hg1 \cdots Cl2 3.084, Hg1 \cdots Cl4 3.090, Hg2–Cl2 2.466(3), Hg2 \cdots Cl3 3.041, Hg2 \cdots Cl4 3.046, Hg3–Cl3 2.472(2), Hg3 \cdots Cl1 3.048, Hg3 \cdots Cl2 3.090, Hg4–Cl4 2.475(3), Hg4 \cdots Cl1 3.014, Hg4 \cdots Cl3 3.114, Si1–C1 1.93(1), Si1–C5 1.91(2), Si1–C9 1.92(2), Si2–C13 1.92(1), Si2–C17 1.95(1), Si2–C21 1.94(1), Si3–C25 1.93(1), Si3–C30 1.93(1), Si3–C33 1.95(1), Si4–C37 1.92(1), Si4–C41 1.95(1), Si4–C45 1.94(1); C1–Si1–C5 114.3(7), C1–Si1–C9 113.4(7), C5–Si1–C9 112.3(7), C13–Si2–C17 112.8(5), C13–Si2–C21 112.7(6), C17–Si2–C21 113.5(6), C25–Si3–C30 113.0(6), C25–Si3–C33 113.0(5), C30–Si3–C33 113.8(6), C37–Si4–C41 113.3(6), C37–Si4–C45 112.6(6), C41–Si4–C45 113.0(6), Si1–Hg1–Cl1 157.6(1), Si2–Hg2–Cl2 158.6(1), Si3–Hg3–Cl3 158.1(1), Si4–Hg4–Cl4 160.9(1).

der Übergang von den Supersilyl- zu den analogen Hypersilylmetallen mit einer SiM-Abstandsvergrößerung um 0.03–0.04 Å verbunden ist. Der Grund dürfte in der vergleichsweise großen räumlichen Ausdehnung der Supersilylgruppe zu suchen sein, welche längere SiM-Bindungen erzwingt, falls M zwei sperrige ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Substituenten trägt. Die Abnahme des SiM-Abstands beim Übergang $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd} \rightarrow ({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ um 0.03 Å wurde auch bei den analogen Hypersilylverbindungen beobachtet [9] und geht wohl u. a. auf relativistische Effekte zurück [10]. Die Bindungsverkürzung findet einen sichtbaren Ausdruck in der geringeren thermischen Stabilität ersterer (Zers. ab 130°C) gegenüber letzterer Verbindung (Schmp. ca. 200°C , vgl. Tabelle 1). Der aus den Pauling-Elektro negativitäten abzuleitende Sachverhalt des Vorliegens unpolarer SiM-

Bindungen wird durch die gefundenen *Kohlenstoff-Silicium-Kohlenstoff-Winkel* gestützt, die mit durchschnittlich $112\text{--}113^\circ$ (Tabelle 2) am oberen Rand des „normalen“ Bereichs ($110\text{--}112^\circ$) von CSiC -Winkeln der Verbindungen ${}^t\text{Bu}_3\text{SiX}$ mit kovalenten SiX -Bindungen liegen (vgl. hierzu Lit. [2]). Erwartungsgemäß beobachtet man dann *Silicium-Kohlenstoff-Abstände* ($1.93\text{--}1.94 \text{ \AA}$; Tabelle 1) am unteren Ende des Normalbereichs ($1.94\text{--}1.95 \text{ \AA}$) [2].

Tabelle 2 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der in der ersten Spalte wiedergegebenen Verbindungen (Mittelwerte bei Vorliegen mehrerer vergleichbarer Gruppierungen)

	M	Si-M	C-Si	C-Si-C
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$	Zn	2.384	1.943	111.8
${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$	Zn ^{a)}	2.373	1.940	112.2
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$	Cd	2.524	1.943	111.9
$({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	Hg	2.495	1.937	112.2
${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$	Hg ^{b)}	2.439	1.933	113.1

a) Zn-Br 2.638; Br-Zn-Br 90.3, Zn-Br-Zn 89.7; Si-Zn-Br 125.0.

b) Hg-Cl 2.470; Hg...Cl 3.066; Si-Hg-Cl 158.8.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.9996%ig) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Zur Verfügung standen ZnCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , BBr_3 , BiCl_3 , Na, K, Na_xHg , Zn. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ [4], ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ [4], ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ [4].

Für NMR-Spektren dienten Multikerninstrumente Jeol GSX 270 (${}^1\text{H}/{}^{13}\text{C}/{}^{29}\text{Si}$: 270.17/67.94/53.67 MHz) und Jeol EX 400 (${}^1\text{H}/{}^{13}\text{C}/{}^{29}\text{Si}$: 399.78/100.53/79.31 MHz). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen wurden mit Hilfe eines INEPT-Pulsprogramms mit empirisch optimierten Parametern für die Siliciumsubstituenten aufgenommen. Für Massenspektren (electron impact) standen Geräte CH7 der Firma Varian, MS 80 RFA der Firma Kratos und MAT 95Q der Firma Finnigan zur Verfügung.

Darstellung von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ (M = Zn, Cd, Hg). Zu 1.224 g (9.128 mmol) ZnCl_2 in 30 ml THF (**A**) bzw. 0.77 g (2.10 mmol) CdI_2 in 10 ml THF (**B**) bzw. 0.23 g (0.84 mmol) HgCl_2 in 6 ml THF (**C**) werden bei Raumtemperatur 18.26 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 30 ml THF bzw. 4.20 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 8.57 ml THF bzw. 1.68 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 3.42 ml THF langsam zutropft. Hierbei nehmen die Reaktionsmischungen im Falle **B** und **C** einen gelbgrünen Farbton an. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR nahezu quantitative Umsätze zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ (im Falle von **B** enthält die Lösung geringe Mengen an ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$, im Falle von **C** geringe Mengen an $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2$). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 30–20 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl, NaI, mit wenig Hg verunreinigtes NaCl) und Einengen der Filtrate

auf 10–5 ml kristallisieren im Laufe von 48 h bei -23°C 3.73 g (8.03 mmol; 88%) *Disupersilylzink* $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in farblosen Quadern bzw. 0.98 g (1.92 mmol; 91%) *Disupersilylcadmium* $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ in feinen gelben Nadeln bzw. 0.43 g (0.72 mmol; 86%) *Disupersilylquecksilber* $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in blaßgelben Rhomben. Bezüglich der Charakterisierung von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ vgl. Tabelle 1, bezüglich der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen weiter unten.

Analysen: $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{Zn}$ (464.3 g/mol); Zn (komplex.) 13.88 (ber. 14.09)%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{Cd}$ (511.3 g/mol); C 55.18 (ber. 56.38); H 10.72 (10.65)%.

MS (m/z): Ber. für M^+ von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ und $\text{M} = {}^{64}\text{Zn}/{}^{114}\text{Cd}/{}^{202}\text{Hg}$ 462/512/600; gef. 462/512/600 (jeweils 100% Peak; Isotopenmuster korrekt).

Anmerkungen: (i) Aktives, durch Reaktion von ZnCl_2 und K bereitetes Zn reagiert mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ in siedendem Heptan zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe). – (ii) Beim Erhitzen von Na_xHg und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ auf 170°C bildet sich $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe). – (iii) Die Umsetzung von Hg_2Cl_2 und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ (Molverhältnis 1:2) in THF bei Raumtemperatur führt zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe) sowie NaCl und Hg. – (iv) Im Zuge des Zutropfens von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF zu einer Suspension von ZnCl_2 , CdI_2 bzw. HgCl_2 (Molverhältnis jeweils 2:1) in Pentan oder Heptan bei Raumtemperatur bildet sich ein unlösliches graues, aus Natriumhalogenid und Zn, Cd bzw. Hg bestehendes Produkt. Die Reaktionslösungen enthalten laut NMR Superdisilan ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}^t\text{Bu}_3$ [4].

Darstellung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$. Zu 0.073 g (0.137 mmol) $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in 1 ml Heptan (**A**) bzw. zu 0.39 g (0.84 mmol) $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in 15 ml Heptan (**B**) bzw. 0.70 g (1.91 mmol) CdI_2 in 10 ml THF (**C**) bzw. 1.99 g (7.32 mmol) HgCl_2 in 30 ml THF (**D**) werden bei Raumtemperatur 0.102 g (0.271 mmol) BiCl_3 gegeben (**A**) bzw. 0.16 ml BBr_3 in 3 ml THF (**B**) bzw. bei 0°C 1.91 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 3 ml THF (**C**) bzw. bei -30°C 7.32 mmol ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 12 ml THF (**D**) zutropft. Im Falle von **A** bildet sich im Laufe von 2 Tagen laut ${}^1\text{H}$ -NMR ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCl}$ im Verhältnis 2:1, wobei letztere Verbindung vermutlich aus ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBiCl}_2$ entsteht. Im Falle von **B** bildet sich im Laufe von 3.5 h ein feiner weißer Niederschlag von ZnBr_2 . Laut ${}^1\text{H}$ -NMR der Reaktionslösung hat sich ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ gebildet, wobei letztere Verbindung (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [12]) thermisch zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ und „ BBr “ zerfällt, so daß ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ bei Spektrenaufnahme nur noch untergeordnet neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ vorlag. In den Fällen **C** und **D** nehmen die Reaktionsmischungen während des Zutropfens einen blaßgelben bzw. zitronengelben Farbton an, und es bildet sich ein fein verteilter schwarzer (**C**) bzw. ein fein verteilter weißer (**D**) Niederschlag. **A** wurde nicht weiter aufgearbeitet. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 30 ml (**B**) bzw. 50 ml (**C**, **D**) Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (ZnBr_2 , NaI bzw. NaCl) und Einengen der Filtrate auf ca. 15 ml, kristallisieren im Laufe von 72 h bei -23°C 0.724 g (0.210 mmol; 25%) *Supersilylzinkbromid* ${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ in farblosen Quadern bzw. im Laufe von 24 h bei -23°C 0.58 g (1.32 mmol; 69%) *Supersilylcadmiumiodid* ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ als farbloser Feststoff bzw. im Laufe von 24 h bei -23°C 2.89 g

(6.64 mmol; 91%) *Supersilylquecksilberchlorid* ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ in farblosen Nadeln. Bezüglich der Charakterisierung der Verbindungen vgl. Tabelle 1, bezüglich der Röntgenstrukturanalysen von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ und ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ weiter unten.

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{CdI}$ (438.7 g/mol); C 34.04 (ber. 32.85); H 6.50 (ber. 6.20)%.

MS (m/z): Ber. für M^+ von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiCdI}/{}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ und ${}^{114}\text{Cd}/{}^{202}\text{Hg}$, ${}^{35}\text{Cl}$ 440/436; gef. 440/436 (100/1% Peak; Isotopenmuster korrekt).

Anmerkungen: (i) Ein gewisser Anteil des gebildeten ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ reagiert mit dem im Überschuß eingesetzten BBr_3 gemäß ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnBr} + \text{BBr}_3 \rightarrow \text{ZnBr}_2 + {}^1\text{Bu}_3\text{SiBr}_2$ unter Bildung von unlöslichem ZnBr_2 weiter. – (ii) Die Reaktion von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ mit BI_3 im Molverhältnis 1:1 führt zu ${}^1\text{Bu}_3\text{SiBI}_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [12]) und CdI_2 ${}^1\text{Bu}_3\text{SiCdI}$ entsteht nicht; es bleibt $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ übrig. ${}^1\text{Bu}_3\text{SiBI}_2$ zerfällt innerhalb kurzer Zeit zu ${}^1\text{Bu}_3\text{SiI}$ und „BI“ [12]. – (iii) Der Vorteil der Bromierung von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ mit BBr_3 besteht darin, daß gebildetes ${}^1\text{Bu}_3\text{SiBr}_2$ in leicht von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ abtrennbare Produkte zerfällt.

Darstellung von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ und ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$.

a) Zu 0.23 g (1.66 mmol) ZnCl_2 in 5 ml THF werden bei 0°C 1.66 mmol ${}^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 3.4 ml THF langsam zugetropft. Es bildet sich ein feinverteilter weißer Niederschlag (NaCl). Laut ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) hat sich ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ neben $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ gebildet (Molverhältnis ca. 7:1). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 50 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Einengen des Filtrats auf ca. 15 ml kristallisieren im Laufe von 24 h bei -23°C 0.35 g (0.96 mmol; 58%) *Supersilylzinkchlorid-Tetrahydrofuran (1/1)* ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ in farblosen Nadeln. – b) Zu 0.095 g (0.261 mmol) ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ in 0.5 ml Toluol werden 0.10 ml (0.67 mmol) TMEDA gegeben. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, bei dem es sich laut NMR-Spektren (C_6D_6) um *Supersilylzinkchlorid-Tetramethylethylendiamin (1/1)* ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$ handelt. Bezüglich der Charakterisierung von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ und ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{TMEDA})$ vgl. Tabelle 1.

MS (m/z): Ber. für M^+ von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ und für ${}^{64}\text{Zn}$, ${}^{35}\text{Cl}$ 298; gef. 298 (90% Peak; Isotopenmuster korrekt).

Photolyse von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Im Zuge der 14stündigen Bestrahlung einer Lösung von 0.75 mmol $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ in jeweils 10 ml Heptan bei Raumtemperatur mit Licht einer UV-Hg-Dampflampe bilden sich feinverteilte schwarze Niederschläge von Zn, Cd bzw. ein grauer Bodensatz von Hg. Laut ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (C_6D_6) der aus $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$ gewonnenen Lösungen liegen ca. 50/50/70% der sichtbaren ${}^1\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen in Form von ${}^1\text{Bu}_3\text{Si-Si}^1\text{Bu}_3$, ca. 10/3/10% in Form von $({}^1\text{Bu}_3\text{SiCH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ und ca. 10/2/5% in Form von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiH}$ vor (Identifizierung der Verbindungen durch Vergleich mit authentischen Proben [4]). Daneben entstehen noch Verbindungen (insgesamt ca. 30/45/15%) mit ${}^1\text{H-NMR}$ -Signalen (C_6D_6) um $\delta = 1.0, 1.2$ und 1.3 . Letztere verschwinden nach Zugabe von 2 ml sauerstoffhaltigem Methanol zu den filtrierten Reaktionslösungen der Photolyse von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ (die aus $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ entstehenden Produkte sind methanolysestabil). Dies könnte darauf deuten, daß die fraglichen Substanzen metallhaltig sind (Hg-Verbindungen verhalten sich stets MeOH - und O_2 -

stabiler als analoge Zn- und Cd-Verbindungen). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile (hierzu gehört auch ${}^1\text{Bu}_3\text{SiH}$) nimmt man die Rückstände in C_6D_6 auf. Laut ${}^1\text{H-NMR}$ der aus $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ gewonnenen Lösungen verteilen sich die nunmehr sichtbaren ${}^1\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen zu ca. 50/60% auf ${}^1\text{Bu}_3\text{Si-Si}^1\text{Bu}_3$, zu ca. 20/5% auf $({}^1\text{Bu}_3\text{SiCH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$, zu ca. 20/30% auf ${}^1\text{Bu}_3\text{SiOH}$ und zu ca. 10/5% auf ${}^1\text{Bu}_3\text{SiOMe}$.

Anmerkungen: (i) Der größere Anteil an „metallhaltigen“ Substanzen im Falle der Photolyse von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Cd}$ ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich trotz starken Rührens an der Kolbenwand während der Photolyse ein, die UV-Durchlässigkeit mindernder Metallspiegel bilden konnte, während sich flüssiges Hg naturgemäß am Boden absetzt. – (ii) Bestrahlung von 0.60 mmol ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ in 10 ml Heptan bei Raumtemperatur mit UV-Licht führt auch nach 14 h zu keiner Eduktveränderung.

Umsetzungen von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ mit ${}^n\text{BuLi}$ und ${}^t\text{BuLi}$. Zu 1.67 g (3.83 mmol) ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ in 30 ml Pentan bei -30°C (A) bzw. 1.16 g (2.66 mmol) ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ in 25 ml Pentan bei Raumtemperatur (B) tropft man 3.82 mmol ${}^n\text{BuLi}$ in 13 ml Pentan/Hexan bzw. 2.66 mmol ${}^t\text{BuLi}$ in 8 ml Pentan/Hexan, wobei sich ein grauer Niederschlag bildet. Laut ${}^1\text{H-NMR}$ fast quantitative Bildung von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHgR}$ ($\text{R} = {}^n\text{Bu}, {}^t\text{Bu}$). Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiCl mit Spuren Hg) und Einengen des Filtrats auf 10 ml kristallisieren aus letzterem bei -23°C 1.70 g (3.72 mmol; 97%) *n-Butyl-tri-tert-butylsilylquecksilber* ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHg}^n\text{Bu}$ in farblosen, wenig oxidations- und hydrolyseempfindlichen, aber lichtlabilen Prismen bzw. 1.00 g (2.20 mmol; 83%) *Tert-butyl-tri-tert-butylsilylquecksilber* ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHg}^t\text{Bu}$ als wenig oxidations- und hydrolyseempfindlicher, aber lichtlabiler Feststoff. ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHg}^n\text{Bu}$: ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.10/2.36/1.55/1.01$ (t/quin/sext; Hg- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.15 (s; Si^1Bu_3). – ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 66.09/31.29/28.78/14.25$ (Hg- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 26.19 (3 CMe_3), 32.56 (3 CMe_3). – ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 63.8$ (s; ${}^1J(\text{Si}^{199}\text{Hg}) = 1262.3$ Hz; Si^1Bu_3). – ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHg}^t\text{Bu}$: ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.16$ (s; Si^1Bu_3), 1.58 (s; Hg^tBu). – ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 25.80/29.46$ (HgCMe_3), 32.57/80.37 ($\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$). – ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 63.0$ (s; ${}^1J(\text{Si}^{199}\text{Hg}) = 1039.3$ Hz; Si^1Bu_3).

Anmerkung: ${}^1\text{Bu}_3\text{SiHg}^n\text{Bu}$ setzt sich in Pentan bei 70°C nicht mit ${}^n\text{BuLi}$ um (erwartete Produkte: ${}^1\text{Bu}_3\text{SiLi}$ und ${}^n\text{Bu}_2\text{Hg}$).

Umsetzungen von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ und $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit Natrium. Man setzt 0.11 g (0.24 mmol) $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ mit 1.0 g (43 mmol) kleingeschnittenem Natrium bzw. 0.75 g (1.25 mmol) $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ und 0.5 g (22 mmol) kleingeschnittenem Natrium 18 h in siedendem Heptan um. Laut ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) verändern sich hierbei die Edukte nicht.

Umsetzung von $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ mit MeOD/O_2 . Man läßt ein unverschlossenes NMR-Rohr mit 0.025 g (0.05 mmol) $({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$, 0.6 ml C_6D_6 und 0.05 ml MeOD 2 Tage an der Luft stehen. Laut NMR-Spektrum haben sich in dieser Zeit 50% des Edukts ($({}^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Zn}$ in ${}^1\text{Bu}_3\text{SiOH}$ und ${}^1\text{Bu}_3\text{SiOMe}$ (Molverhältnis 4:1) umgewandelt.

Anmerkung: Im luftdicht verschlossenen Rohr beobachtet man NMR-spektroskopisch selbst nach 1 Woche keinen Umsatz.

Umsetzung von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}(\text{THF})$ mit $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$. Zu einer Lösung von 0.055 g (0.15 mmol) ${}^1\text{Bu}_3\text{SiZnCl}$ in 10 ml THF

wird so lange eine 0.2 molare Lösung von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$ in THF getropft, bis an der Eintropfstelle keine Entfärbung der Tropfen mehr auftritt. Es bildet sich ein fein verteilter schwarzer Niederschlag (Zn, LiCl). Laut NMR der Reaktionslösung hat sich ausschließlich (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ als ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -gruppenhaltiges Produkt gebildet (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe, s. oben).

Umsetzung von Hg_2Cl_2 mit (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$. 0.030 g (0.064 mmol) Hg_2Cl_2 und 0.025 g (0.054 mmol) (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ werden in 0.6 ml C_6D_6 8 h auf 100°C erhitzt, wobei elementares Hg ausfällt. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR enthält die Reaktionslösung dann ${}^t\text{Bu}_3\text{SiD}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-C}_6\text{D}_5$, (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, s. oben und Lit. [4]) sowie nicht identifizierte Verbindungen.

Anmerkung: 2stündiges Erhitzen des Eduktgemischs auf 60°C führt zu keinem Umsatz.

Kristallstrukturen. Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden wie folgt erhalten: (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$ in Form farbloser Quader aus *n*-Pentan bei -23°C ; (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$ in Form blaßgelber Prismen aus C_6D_6 in einem NMR-Rohr bei Raumtemperatur durch sehr langsames Abkondensieren des Lösungsmittels; (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$ in Form blaßgelber Rhomben aus C_6D_6 in einem NMR-Rohr bei Raumtemperatur durch sehr langsames Abkondensieren des Lösungsmittels;

${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$ in Form farbloser Quader aus *n*-Pentan bei -23°C ; ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ in Form farbloser Prismen aus C_6D_6 in einem NMR-Rohr bei Raumtemperatur durch sehr langsames Abkondensieren des Lösungsmittels.

Für die Strukturbestimmungen von (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) wurde ein CAD4-Gerät der Fa. Enraf-Nonius genutzt, für die Strukturbestimmungen der Verbindungen (${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{ZnBr}$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$ ein Siemens P4-Diffraktometer mit einem CCD-Flächendetektor. Die Strukturlösungen (SHELXTL, Version 5) erfolgten mit direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i -Werten in die Verfeinerung einbezogen wurden. ORTEP-Plots der röntgenstrukturanalytisch geklärten Verbindungen sind in den Abb. 2–6 wiedergegeben.

Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407682 [(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$], CSD-407683 [(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$], CSD-407681 [(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$], CSD-407686 [${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$] und CSD-407685 [${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$].

Tabelle 3 Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalysen der in Zeile 1 wiedergegebenen Verbindungen

	(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Zn}$	(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Cd}$	(${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{Hg}$	[${}^t\text{Bu}_3\text{SiZnBr}$] $_4$	[${}^t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$] $_4$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{SiZn}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{SiCd}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{SiHg}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Br}_4\text{Zn}_4\text{Si}_4$	$\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Cl}_4\text{Hg}_4\text{Si}_4$
Molmasse [g mol^{-1}]	464.22	511.25	599.44	1378.84	1441.88
Temp. [K]	298	298	298	195	173
Wellenlänge [Å]	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Kristallgröße [mm^3]	$0.27 \times 0.47 \times 0.60$	$0.20 \times 0.40 \times 0.53$	$0.07 \times 0.53 \times 0.60$	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$	$0.1 \times 0.2 \times 0.3$
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	hexagonal	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1	P-3	P-1
<i>a</i> [Å]	8.623(3)	8.588(3)	8.603(3)	14.216(2)	13.396(1)
<i>b</i> [Å]	8.752(3)	8.746(2)	8.757(3)	14.216(2)	14.164(1)
<i>c</i> [Å]	12.051(4)	12.172(7)	12.141(5)	19.732(4)	20.204(1)
α [°]	107.34(2)	106.19(4)	106.25(3)	90	90.588(1)
β [°]	93.85(2)	94.60(5)	94.38(3)	90	107.418(1)
γ [°]	118.33(2)	117.92(2)	118.24(3)	120	106.156(1)
<i>V</i> [Å 3]	740.2(4)	751.5(5)	749.6(5)	3454(1)	3494.9(4)
<i>Z</i>	1	1	1	8	10
Dichte [Mg/m^3]	1.041	1.130	1.328	1.326	1.729
μ [mm^{-1}]	0.917	0.813	5.220	3.782	9.010
<i>F</i> (000)	256	274	306	1424	1764
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 2$	$-1 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 1$, $-1 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 22$
2θ -Bereich [°]	2.75–22.97	2.75–22.98	2.75–22.98	2.06–49.98	3.00–46.56
gesammelte Reflexe	4116	4175	2428	5042	15465
unabhängige Reflexe	2058	2089	2083	3925	8140
beobachtete Reflexe	1842 ($I > 2\sigma I$)	2032 ($I > 2\sigma I$)	2082 ($I > 2\sigma I$)	2477 ($F > 4\sigma(F)$)	7137 ($F > 4\sigma(F)$)
Gewichtung a) <i>x/y</i>	0.25858/3.3657	0.1582/3.89	0.0449/1.5994	0.0534/17.6314	0.0645/25.6536
GOOF	0.421	0.362	1.149	1.062	1.124
<i>R</i> 1 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0505	0.0361	0.0333	0.0528	0.0472
<i>wR</i> 2	0.1385	0.0909	0.0851	0.1285	0.1160
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	0.973	0.708	1.228	1.224	2.076

a) $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Literatur

- [1] 115. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 14. Mitteilung über sterisch überladene Supersilylverbindungen. 114. (13.) Mitteilung: [4].
- [2] N. Wiberg in: B. Marciniak und J. Chojnowski (Hrsg.), *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, **1995**, S. 19; N. Wiberg in: A. R. Bassindale and P. P. Gaspar (Hrsg.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263.
- [3] N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 59.
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andraschek, L. Kreuzbichler, E. Staude, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 507.
- [6] L. Rösch, H. Müller, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 620; H. Müller, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 1.
- [7] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2106.
- [8] K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1209.
- [9] D. M. Heinekey, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1463.
- [10] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, **1995**.
- [11] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [12] K. Amelunxen, *Dissertation*, Universität München, 1997.