

**Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten
Siliciums und Germaniums:
Synthese, Struktur und Eigenschaften dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate
und $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate sowie neutraler penta- und
hexakoordinierter Silicium-Verbindungen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Oliver Seiler
aus Heilbronn-Neckargartach

Würzburg 2005

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Bn	Benzyl
Bu	Butyl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
d	Tage
h	Stunden
min	Minute(n)
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
QP	quadratische Pyramide
TBP	trigonale Bipyramide
DMSO	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
br.	breit(es)
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quint.	Quintett
non.	Nonett
m	Multiplett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
VACP/MAS	Variable Amplitude Cross Polarisation/Magic Angle Spinning
SANS	Small-Angle Neutron Scattering

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSETZUNG	3
2.1	Synthese zwitterionischer $\lambda^5 Si$-Silicate	3
2.1.1	Synthese eines zwitterionischen $\lambda^5 Si$ -Silicats mit SiO_4C -Gerüst	3
2.1.2	Synthese von zwitterionischen $\lambda^5 Si$ -Silicaten mit Silicium-Schwefel-Bindungen.....	3
2.2	Synthese hexakoordinierter Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6- oder GeO_6-Gerüst	4
2.2.1	Synthese von dianionischen $\lambda^6 Si$ -Silicaten.....	4
2.2.2	Synthese von dianionischen $\lambda^6 Ge$ -Germanaten.....	4
2.2.3	Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe.....	5
2.3	Synthese höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Cyanato-<i>N</i>- und Thiocyanato-<i>N</i>-Liganden	6
2.3.1	Synthese dianionischer $\lambda^6 Si$ -Silicate mit SiN_6 - oder SiF_2N_4 -Gerüst.....	6
2.3.2	Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_4N_2 - oder SiO_2N_4 -Gerüst	6
2.3.3	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_2N_3 -Gerüst	7
3	SYNTHESEN	8
3.1	Synthese zwitterionischer $\lambda^5 Si$-Silicate	8
3.1.1	Synthese von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (1)	8
3.1.2	Synthese zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Silicate mit SiO_2S_2C - und SiS_4C -Gerüst.....	8
3.2	Synthese hexakoordinierter Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6- oder GeO_6-Gerüst	9
3.2.1	Synthese dianionischer $\lambda^6 Si$ -Silicate	9
3.2.2	Synthese dianionischer $\lambda^6 Ge$ -Germanate	12
3.2.3	Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe.....	13
3.3	Synthese höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Cyanato-<i>N</i>- und Thiocyanato-<i>N</i>-Liganden	14
3.3.1	Synthese von dianionischen $\lambda^6 Si$ -Silicaten mit SiN_6 - oder SiF_2N_4 -Gerüst.....	14
3.3.2	Synthese von <i>cis</i> -Bis[acetylacetonato- <i>O,O'</i>]di(cyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (<i>cis</i> - 24) und <i>cis</i> -Bis[acetylacetonato- <i>O,O'</i>]di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (<i>cis</i> - 25).....	16
3.3.3	Synthese der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 26–30 durch Umsetzung von 22 bzw. 17 mit 4-Aminopent-3-en-2-onen.....	17

3.3.4	Synthese von (OC-6-2'2)-{4,4'-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)bis[pent-2-en-2-olato(1-)]-N,N',O,O'}-di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-2'2)-31).....	19
3.3.5	Synthese der neutralen Silicium(IV)-Komplexe 32–34 durch Umsetzung von 22 bzw. 17 mit 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on.....	19
4	NMR-UNTERSUCHUNGEN.....	21
4.1	Zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$-Silicate	21
4.1.1	^{29}Si -NMR-Untersuchungen von 1, 5 und 6.....	21
4.2	Hexakoordinierte Silicium-Verbindungen mit SiO_6-Gerüst.....	21
4.2.1	^{29}Si -NMR-Untersuchungen von 7, 9, 10, 11 und 16.....	21
4.2.2	Untersuchungen zur Stereochemie von 10, 11 und 16 in Lösung.....	22
4.2.3	Untersuchungen wässriger Lösungen von 7, 9, 10, 11, 12, 14 und 15.....	25
4.3	Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit Cyanato-N- und Thiocyanato-N-Liganden.....	26
4.3.1	^{29}Si -NMR-Untersuchungen von 17, 18, 20 und 24–34.....	26
4.3.2	Untersuchungen zur Stereochemie von 24 und 25 in Lösung.....	28
4.3.3	Untersuchungen zur Stereochemie von 26–31 in Lösung.....	30
4.3.4	Untersuchungen zur Stereochemie von 32–34 in Lösung.....	31
4.3.5	Untersuchungen zur Reaktivität von 24 und 32.....	33
5	KRISTALLSTRUKTURANALYSEN	34
5.1	Allgemeine Bemerkungen	34
5.2	Zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$-Silicate	35
5.2.1	Kristallstruktur von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (1).....	35
5.2.2	Kristallstruktur von [2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-mercaptoethanoato(2-)-O,S]silicat (5)....	37
5.2.3	Kristallstruktur von Bis[benzol-1,2-dithiolato(2-)][2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (6).....	38
5.3	Hexakoordinierte Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6- oder GeO_6-Gerüst	39
5.3.1	Kristallstruktur von 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidiniumtris[oxalato(2-)]silicat (7).....	39
5.3.2	Kristallstruktur von 1-(2-Hydroxyethyl)piperidinium-mer-tris[2-hydroxy-2,2-dimethylethanoato(2-)-O ¹ ,O ²]silicat—0.69Methanol (mer-9·0.69MeOH).....	41
5.3.3	Kristallstruktur von Triethylammonium-mer-tris[3-methylsalicylato(2-)-O ¹ ,O ³]silicat (mer-10)....	43
5.3.4	Kristallstruktur von Piperidinium-mer-tris[5-chlorsalicylato(2-)-O ¹ ,O ³]silicat—Ditetrahydrofuran (mer-11·2THF).....	45
5.3.5	Kristallstruktur von Triethylammoniumtris[oxalato(2-)]germanat (12).....	47
5.3.6	Kristallstruktur von Tri(n-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O ¹ ,O ³ ,O ⁶]germanat (14).....	48
5.3.7	Kristallstruktur von [Benzilato(2-)-O ¹ ,O ²]bis[1,3-diphenylpropan-1,3-dionato(1-)-O,O']-silicium(IV) (16).....	50

5.4	Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit Cyanato-<i>N</i>- und Thiocyanato-<i>N</i>-Liganden.....	52
5.4.1	Kristallstruktur von Tetra(thiocyanato- <i>N</i>)silan (17).....	52
5.4.2	Kristallstruktur von Tetraethylammoniumhexa(thiocyanato- <i>N</i>)silicat (18).....	53
5.4.3	Kristallstruktur von [(18-Krone-6)kalium][hexa(thiocyanato- <i>N</i>)silicat]— Diacetonitril (20 ·2CH ₃ CN).....	54
5.4.4	Kristallstruktur von [(18-Krone-6)kalium]- <i>trans</i> -[di(cyanato- <i>N</i>)tetrafluorosilicat]— Diacetonitril (<i>trans</i> - 23 ·2CH ₃ CN).....	56
5.4.5	Kristallstruktur von <i>cis</i> -Bis[acetylacetonato- <i>O,O'</i>]di(cyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (<i>cis</i> - 24).....	57
5.4.6	Kristallstruktur von <i>cis</i> -Bis[acetylacetonato- <i>O,O'</i>]di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (<i>cis</i> - 25).....	58
5.4.7	Kristallstruktur von (<i>OC</i> -6-12)-Bis[4-(benzylimino)pent-2-en-2-olato(1-)- <i>N,O</i>]- di(cyanato- <i>N</i>)silicium(IV) ((<i>OC</i> -6-12)- 26).....	60
5.4.8	Kristallstruktur von (<i>OC</i> -6-12)-Di(cyanato- <i>N</i>)bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)- <i>N,O</i>]- silicium(IV) ((<i>OC</i> -6-12)- 27).....	61
5.4.9	Kristallstruktur von (<i>OC</i> -6-12)-Bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)- <i>N,O</i>]- di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) ((<i>OC</i> -6-12)- 28).....	62
5.4.10	Kristallstruktur von (<i>OC</i> -6-12)-Bis[4-(isopropylimino)pent-2-en-2-olato(1-)- <i>N,O</i>]- di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) ((<i>OC</i> -6-12)- 29).....	63
5.4.11	Kristallstruktur von <i>trans</i> -Bis[4-(isopropyliminio)pent-2-en-2-olato(1-)]- tetra(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (<i>trans</i> - 30).....	64
5.4.12	Kristallstruktur von (<i>OC</i> -6-2'2)-{4,4'-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)bis[pent-2-en- 2-olato(1-)]- <i>N,N',O,O'</i> }di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) ((<i>OC</i> -6-2'2)- 31).....	65
5.4.13	Kristallstruktur von Di(cyanato- <i>N</i>)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en- 2-olato(2-)- <i>N,O,O'</i>]silicium(IV) (32).....	66
5.4.14	Kristallstruktur von [4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)- <i>N,O,O'</i>]- di(thiocyanato- <i>N</i>)silicium(IV) (33).....	67
5.4.15	Kristallstruktur von Bis[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)- <i>N,O,O'</i>]- silicium(IV)—Hemiacetonitril (34 ·1/2CH ₃ CN).....	68
5.4.16	Vergleich der Konformationen der dreizähligen Liganden in den Kristallen von 32 , 33 und 34 ·1/2CH ₃ CN.....	69
5.4.17	Vergleich der Si–NCX-Gruppierungen (X = O, S) in den Kristallstrukturen von 17 , 18 , 20 , und 23–33	71
5.4.18	Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Chelat-Liganden von 24–34	72
6	ZUSAMMENFASSUNG	74
7	SUMMARY	80

8	EXPERIMENTELLER TEIL.....	86
8.1	Arbeits- und Messtechnik	86
8.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik	86
8.1.2	Messtechnik	86
8.2	Synthesen	88
9	LITERATUR	103
	ANHANG A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	109
	ANHANG B: Formelregister.....	126

Silicium-Spezies gegenüber Nukleophilen [25,26] sowie die Beschreibung der Bindungssituation am Silicium-Atom [27,28]. Des Weiteren wird die Beteiligung höherkoordinierter Silicium-Spezies in der Silicium-Biochemie (Aufnahme, Transport und Speicherung von Silicium in biologischen Systemen sowie SiO₂-Biomineralisation) diskutiert [29–34].

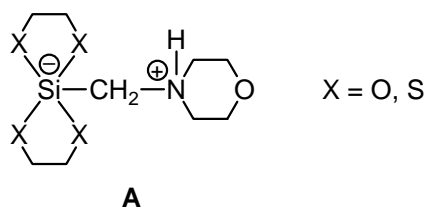
In jüngerer Zeit fanden höherkoordinierte Silicium-Verbindungen auch Anwendung in der organischen Synthese [35,36], und ein hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplex wird zur Zeit in klinischen Studien auf sein Potential für die photodynamische Tumorthherapie geprüft [37]. Auch in technischen Prozessen wie Sol-Gel- oder CVD-Anwendungen werden höherkoordinierte Silicium-Verbindungen als Startmaterialien getestet [38,39].

2 Zielsetzung

2.1 Synthese zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate

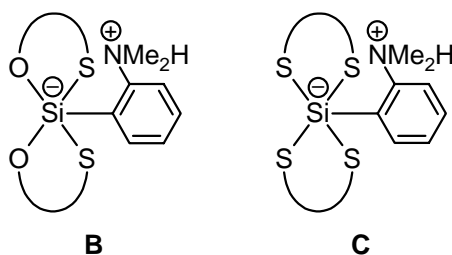
2.1.1 Synthese eines zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats mit SiO_4C -Gerüst

In Fortführung systematischer Untersuchungen zwitterionischer pentakoordinierter Silicium-Verbindungen [15] sollte das $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat des Formeltyps **A** mit $\text{X} = \text{O}$ dargestellt und seine Struktur mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Es sollte genügend Substanz für eine experimentelle Bestimmung des ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungstensors (^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Experimente) zur Verfügung gestellt werden, um im Vergleich mit dem bereits bekannten Schwefel-Analogen Bis[ethan-1,2-dithiolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (**A**, $\text{X} = \text{S}$) [40] Aussagen über die Bindungssituation am Silicium-Atom in diesen O/S-Analoga zu machen.



2.1.2 Synthese von zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten mit Silicium-Schwefel-Bindungen

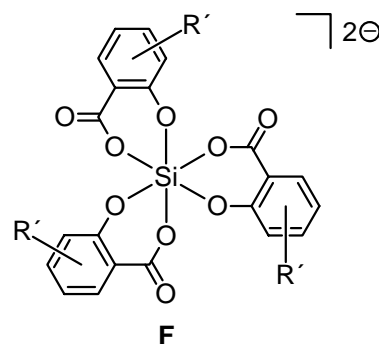
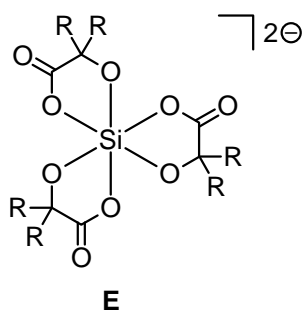
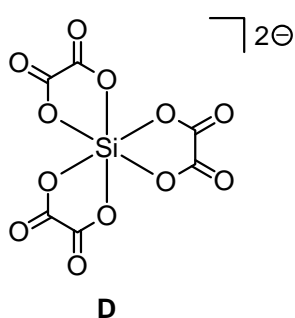
Durch Anwendung der bewährten Synthesestrategie zur Darstellung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Silicium-Schwefel-Bindungen ausgehend von entsprechenden Trihydridosilanen [23] sollten neue Verbindungen mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ - und SiS_4C -Gerüst (Formeltyp **B** bzw. **C**) dargestellt und charakterisiert werden, um unsere Kenntnisse über zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Si-S-Bindungen [23,41] zu erweitern. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf den Einfluss der 2-(Dimethylammonio)phenyl-Gruppe auf die Struktur des Si-Koordinationspolyeders gelegt werden, mit dem Ziel, eventuell eine quadratisch-pyramidale Umgebung am Silicium-Atom zu verwirklichen.



2.2 Synthese hexakoordinierter Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6 - oder GeO_6 -Gerüst

2.2.1 Synthese von dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten [40,42–48] sollten die Substanzklassen der Tris[oxalato(2–)]silicate (Formeltyp **D**) [43,49–55], der Tris[2-hydroxyethanoato(2–)]silicate (Formeltyp **E**) [46,47] sowie der Tris[salicylato(2–)]silicate (Formeltyp **F**) [43] durch die Synthese neuer Verbindungen dieser Typen erweitert werden. Durch Variation der Kationen und/oder der Verwendung substituierter Liganden sollten Verbindungen erhalten werden, die durch Kristallstrukturanalyse charakterisierbar sind und Untersuchungen dynamischer Prozesse in Lösung erlauben. Im Hinblick auf eine mögliche Beteiligung höherkoordinierter Silicium-Verbindungen in der Silicium-Biochemie war das Verhalten dieser Verbindungen in Wasser von besonderem Interesse.

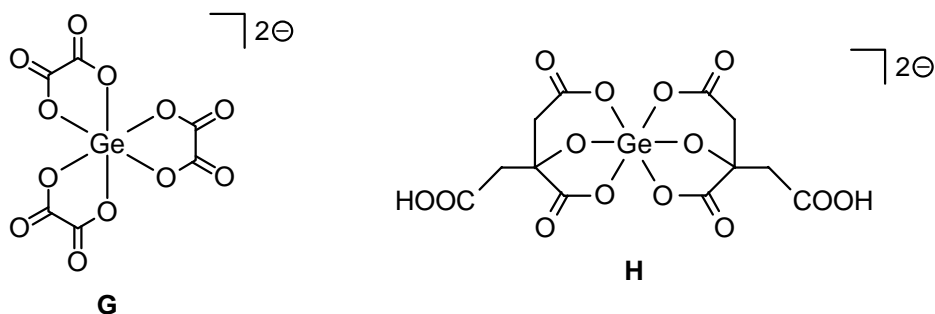


R = H, Alkyl, Aryl
R' = Alkyl, Halogen

2.2.2 Synthese von dianionischen $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanaten

In Ergänzung unserer Untersuchungen zu dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten und im Zusammenhang mit geplanten Untersuchungen wässriger Lösungen dieser Verbindungen mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung (small-angle neutron scattering, SANS) sollten hexakoordinierte Germanium-Verbindungen mit dem Tris[oxalato(2–)]germanat-Dianion (Formeltyp **G**) [49–51,53,56–62] und dem Bis[citrato(3–)- O^1, O^3, O^6]germanat-Dianion (Formeltyp **H**) [63] für Vergleichszwecke synthetisiert und charakterisiert werden.

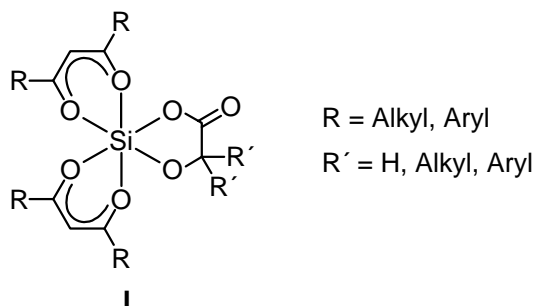
Diese Verbindungen stellen Germanium-Analoga bekannter hexakoordinierter Silicium-Komplexe dar; besonderes Augenmerk sollte dabei auf das Verhalten dieser $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate in Wasser im Vergleich zu den entsprechenden Silicium-Verbindungen gelegt werden.



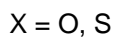
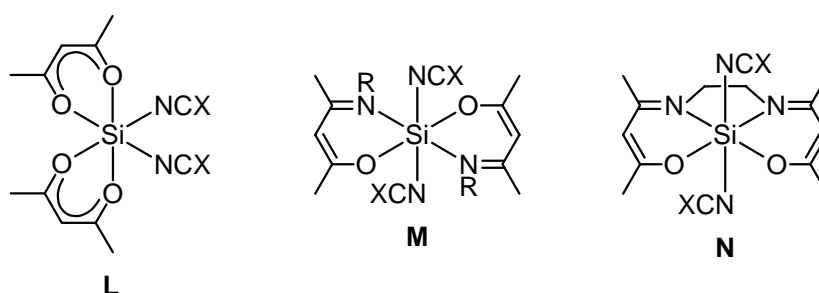
2.2.3 Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe

Sowohl anionische als auch kationische Silicium-Verbindungen mit SiO_6 -Gerüst sind gut untersucht, und eine Vielzahl derartiger Verbindungen wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert [18]. Es werden aber nur wenige neutrale Silicium-Verbindungen mit einem SiO_6 -Gerüst in der Literatur beschrieben [64–69], und es wird nur über die Kristallstrukturanalyse eines homoleptischen Komplexes mit zwei dreizähligen Liganden berichtet [69].

Neutrale hexakoordinierte heteroleptische Silicium(IV)-Komplexe des Formeltyps **I** mit drei zweizähligen Liganden sollten prinzipiell durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit zwei Moläquivalenten eines β -Diketons und einem Moläquivalent einer α -Hydroxycarbonsäure zugänglich sein. Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmals Verbindungen dieses Typs synthetisiert werden und deren Struktur durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Darüber hinaus sollten NMR-Untersuchungen zum Verhalten dieser Verbindungen in Lösung durchgeführt werden.

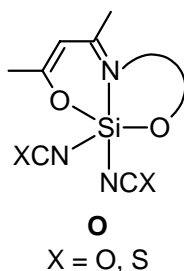


Struktur im Festkörper, die Stereodynamik in Lösung und auf die Bindungssituation in den Si–NCX-Einheiten ($X = O, S$) untersucht werden (theoretische Untersuchungen zur Si–NCX-Gruppierung ($X = O, S$) in Silanen finden sich in Lit. [78]). Auch die Bindungsverhältnisse in den von β -Ketoenaminen abgeleiteten *O,N*-Chelat-Liganden ist von Interesse, denn obwohl die Existenz von Silicium(IV)-Verbindungen mit solchen Liganden in der Literatur erwähnt wird [79–82], ist fast nichts über deren Struktur bekannt. Hingegen gibt es strukturelle Informationen über verwandte höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit vierzähligen *O,N,N,O*-Chelat-Liganden, die sich von Bis(salicyliden)ethyldiamin (H_2 salen) und seinen Derivaten ableiten [83–86].



2.3.3 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_2N_3 -Gerüst

Durch die Synthese von Verbindungen des Formeltyps **O** sollten erstmals neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Cyanato-*N*- bzw. Thiocyanato-*N*-Liganden synthetisiert werden. Dies sollte durch Einsatz eines dianionischen dreizähligen Liganden des Imino-Enolato-Typs erreicht werden. Neben der Charakterisierung durch NMR-Untersuchungen im Festkörper und in Lösung sollten Kristallstrukturanalysen sowohl Aufschluss über die Bindungssituation in den Si–NCX-Einheiten ($X = O, S$) als auch über den Bindungsmodus des dreizähligen Liganden geben.

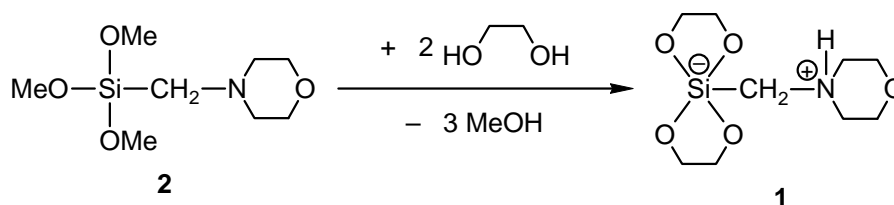


3 Synthesen

3.1 Synthese zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate

3.1.1 Synthese von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (**1**)

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **1** wurde durch die Reaktion von zwei Moläquivalenten Ethan-1,2-diol mit Trimethoxy(morpholinomethyl)silan (**2**) in Acetonitril bei 20 °C dargestellt (Schema 1).



Schema 1

Das Produkt konnte nach Umkristallisation aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch als kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 80% isoliert werden. Die Identität von **1** wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

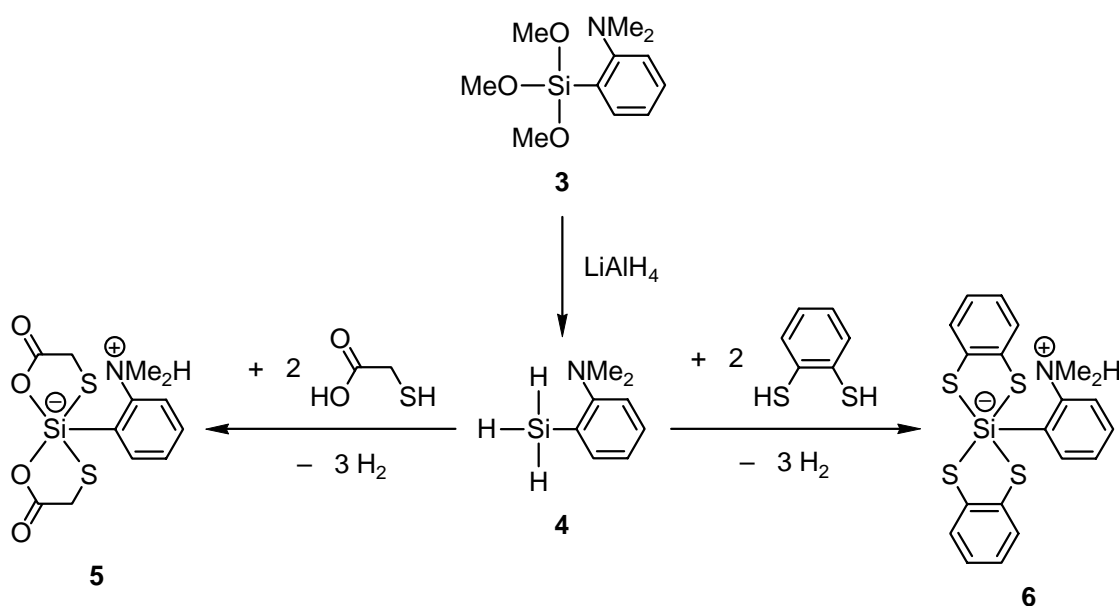
3.1.2 Synthese zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ - und SiS_4C -Gerüst

Durch Umsetzung von [2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (**3**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether konnte gemäß Schema 2 das Trihydridosilan [2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**4**) erhalten werden. Das Produkt wurde nach fraktionierender Destillation in 79%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit isoliert. Die anschließende Umsetzung von **4** mit zwei Moläquivalenten Thioglykolsäure oder Benzol-1,2-dithiol in Acetonitril bei 20 °C führte unter Wasserstoffentwicklung zu den zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten **5** bzw. **6** (Schema 2).

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-mercaptoethanoato(2-)-O,S]silicat (**5**) konnte nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum in 62%iger Ausbeute isoliert werden; seine Identität wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Bis[benzol-1,2-dithiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (**6**) konnte als kristalliner Feststoff in 89%iger Ausbeute direkt aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Die Identität von **6**

wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse bewiesen.

NMR-Untersuchungen von Lösungen der Verbindungen **5** und **6** scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit oder der Zersetzung in den handelsüblichen deuterierten Lösungsmitteln.



Schema 2

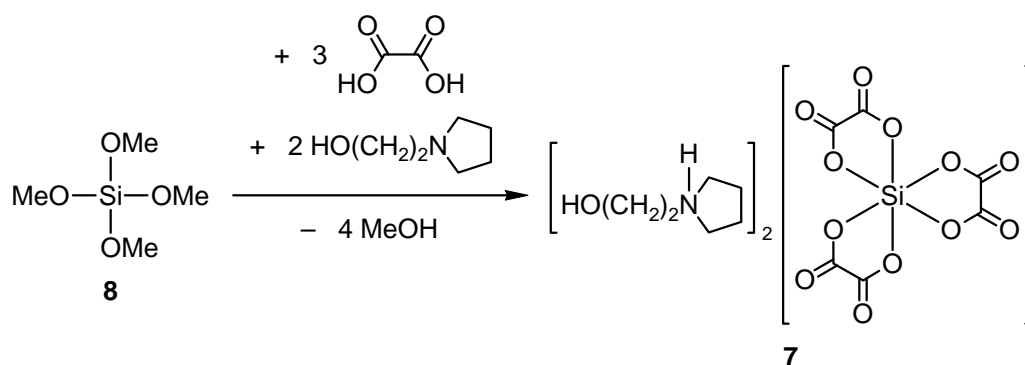
3.2 Synthese hexakoordinierter Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6 - oder GeO_6 -Gerüst

3.2.1 Synthese dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate

3.2.1.1 Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidiniumtris[oxalato(2-)]silicat (**7**)

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **7** wurde durch Umsetzung von drei Moläquivalenten Oxalsäure und zwei Moläquivalenten 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin mit einem Moläquivalent Tetramethoxysilan (**8**) in Tetrahydrofuran in der Siedehitze dargestellt (Schema 3).

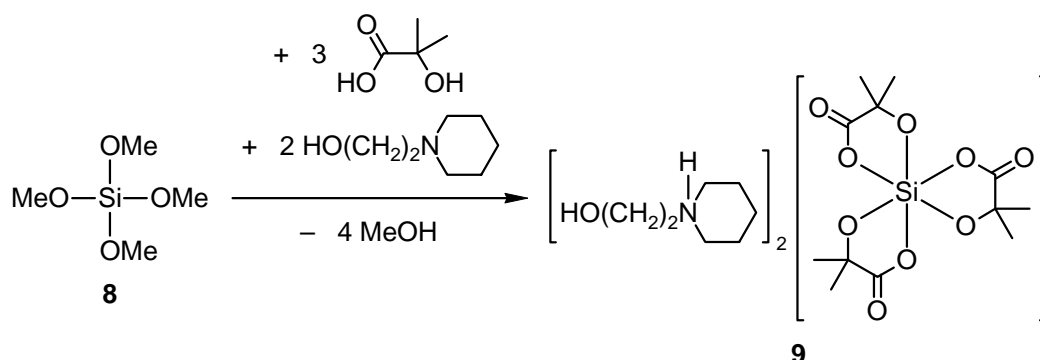
Das Produkt wurde als öliger Rückstand erhalten, konnte aber nach Kristallisation aus Ethanol als kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 65% isoliert werden. Die Charakterisierung von **7** erfolgte durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si ; ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse.



Schema 3

3.2.1.2 Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)piperidinium-mer-tris[2-hydroxy-2,2-dimethylethanoato(2-)-O¹,O²]silicat—0.69Methanol (mer-**9**·0.69MeOH)

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *mer-9*·0.69MeOH wurde durch Umsetzung von einem Moläquivalent **8** und zwei Moläquivalenten 1-(2-Hydroxyethyl)piperidin mit drei Moläquivalenten 2-Methylmilchsäure bei 20 °C dargestellt (Schema 4).



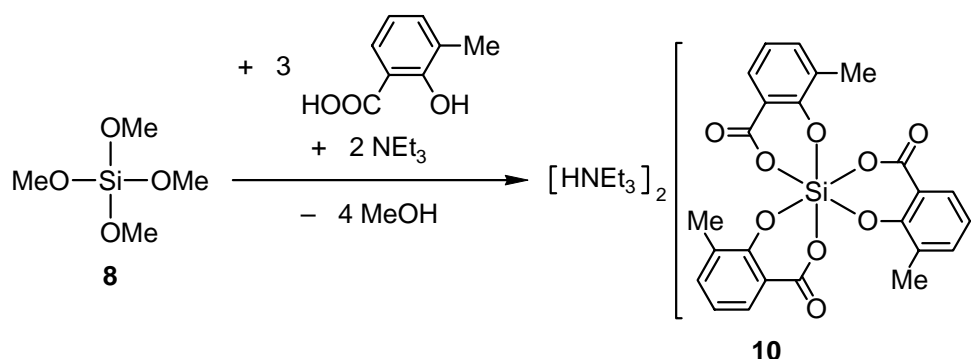
Schema 4

Die Edukte wurden in Tetrahydrofuran gelöst, und die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt, anschließend ließ man Diethylether über einen Zeitraum von mehreren Wochen in die Reaktionslösung eindiffundieren. Es konnten Kristalle isoliert werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Ausbeute 49%). Die Identität des isolierten Produkts *mer-9*·0.69MeOH wurde zusätzlich durch Festkörper-NMR-Untersuchungen (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) gesichert. ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CD₂Cl₂) zeigten mehrere zusätzliche Resonanzsignale im Bereich von 114–122 ppm, was für die Bildung pentakoordinierter Spezies spricht, die in Lösung neben **9** vorliegen (vgl. Kap.

4.2.1). Aufgrund teilweisen Verlustes des Lösungsmittels beim Trocknen im Vakuum konnte kein befriedigendes Ergebnis der Elementaranalyse erhalten werden.

3.2.1.3 Synthese von Triethylammonium-mer-tris[3-methylsalicylato(2-)-O¹,O³]-silicat (mer-10)

Die Synthese des $\lambda^6\text{Si}$ -Silicats *mer-10* erfolgte gemäß Schema 5 durch Umsetzung von **8** mit drei Moläquivalenten 3-Methylsalicylsäure sowie zwei Moläquivalenten Triethylamin in Dichlormethan bei 20 °C. Durch Zugabe von Diethylether zur Reaktionslösung konnten Kristalle von *mer-10* erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

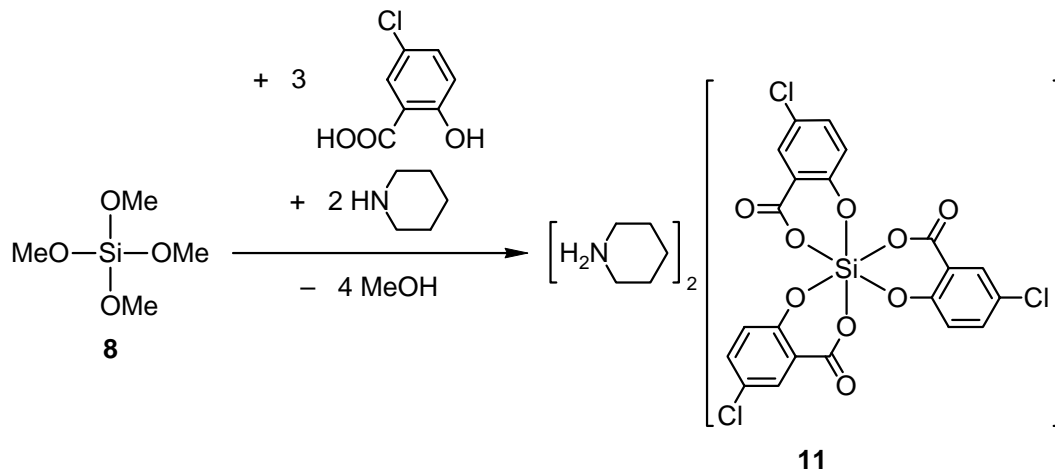


Schema 5

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *mer-10* konnte in 72%iger Ausbeute als kristalliner Feststoff isoliert werden. Zusätzlich zur Kristallstrukturanalyse wurde *mer-10* durch Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Untersuchungen in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) und im Festkörper (²⁹Si-VACP/MAS-NMR) charakterisiert.

3.2.1.4 Synthese von Piperidinium-mer-tris[5-chlorsalicylato(2-)-O¹,O³]silicat—Ditetrahydrofuran (mer-11·2THF)

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *mer-11·2THF* wurde gemäß Schema 6 durch Umsetzung von **8** und Piperidin mit 5-Chlorsalicylsäure (Mol-Verhältnis 1:2:3) in Tetrahydrofuran bei 20 °C erhalten. Nach 30-tägiger Standzeit der Reaktionslösung bei 20 °C konnte *mer-11·2THF* als kristalliner Feststoff in 80%iger Ausbeute isoliert werden.



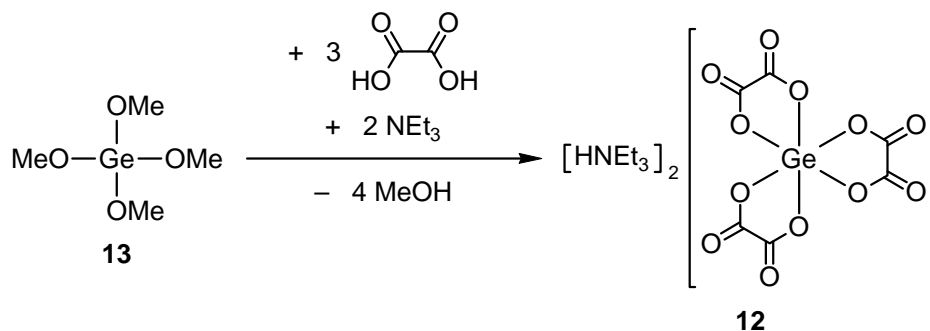
Schema 6

Die Identität von *mer*-**11**·2THF wurde durch NMR-Untersuchungen in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Festkörper (^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Durch einen teilweisen Verlust des Tetrahydrofurans beim Trocknen im Vakuum konnte kein befriedigendes Ergebnis der Elementaranalyse erhalten werden.

3.2.2 Synthese dianionischer $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate

3.2.2.1 Synthese von Triethylammoniumtris[oxalato(2-)]germanat (**12**)

Das $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanat **12** wurde analog der Synthese von **7** durch Erhitzen einer Mischung von Tetramethoxygerman (**13**), Triethylamin und Oxalsäure (Mol-Verhältnis 1:2:3) in Tetrahydrofuran erhalten (Schema 7). Das entstandene Öl konnte durch Kristallisation aus Ethanol in einen kristallinen Feststoff überführt werden (Ausbeute 78%).

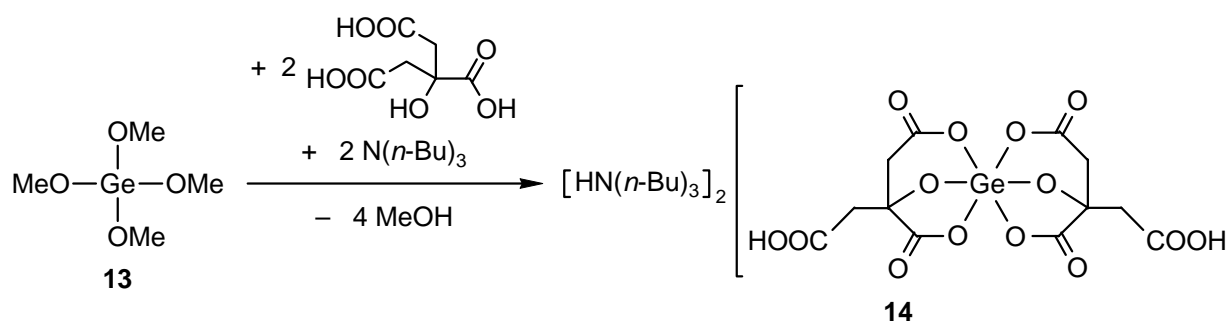


Schema 7

Die Identität von **12** konnte durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt werden.

3.2.2.2 Synthese von Tri(*n*-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]germanat (**14**)

Die Synthese des $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanats **14** erfolgte in Anlehnung an die Synthese seines Silicium-Analogons Tri(*n*-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]silicat (**15**) [44] durch Umsetzung von **13** mit zwei Moläquivalenten Zitronensäure und zwei Moläquivalenten Tri(*n*-butyl)amin in Tetrahydrofuran bei 20 °C (Schema 8).



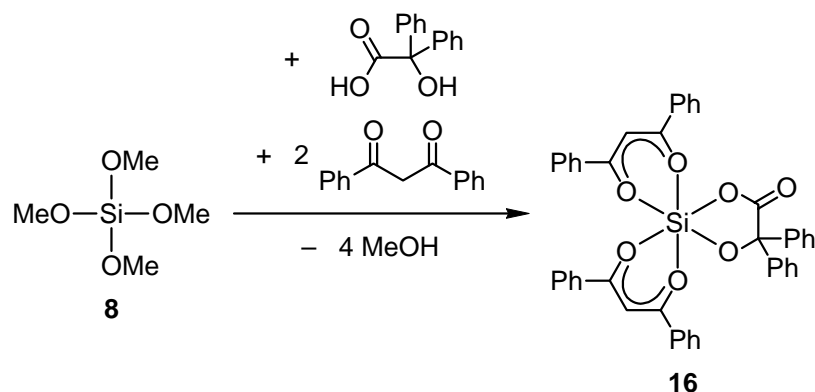
Schema 8

Der erhaltene feinkristalline Feststoff konnte aus siedendem Ethanol umkristallisiert werden. Die erhaltenen Kristalle (Ausbeute 72%) waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Wurden diese jedoch in Wasser gelöst und durch langsames Abdampfen des Wassers bei 20 °C erneut zur Kristallisation gebracht, konnten größere Kristalle erhalten werden, die eine Kristallstrukturanalyse von besserer Qualität erlaubten. Zusätzlich zur Kristallstrukturanalyse wurde **14** durch Elementaranalyse (C, H, N) und Lösungs-NMR-Untersuchungen (¹H, ¹³C) charakterisiert.

3.2.3 Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe

3.2.3.1 Synthese von [Benzilato(2-)-O¹,O²]bis[1,3-diphenylpropan-1,3-dionato(1-)-O,O']-silicium(IV) (**16**)

Die Umsetzung von **8** mit einem Moläquivalent Benzilsäure und zwei Moläquivalenten 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion in einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch bei 20 °C führte gemäß Schema 9 zur Bildung des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **16** (Ausbeute 71%).



Schema 9

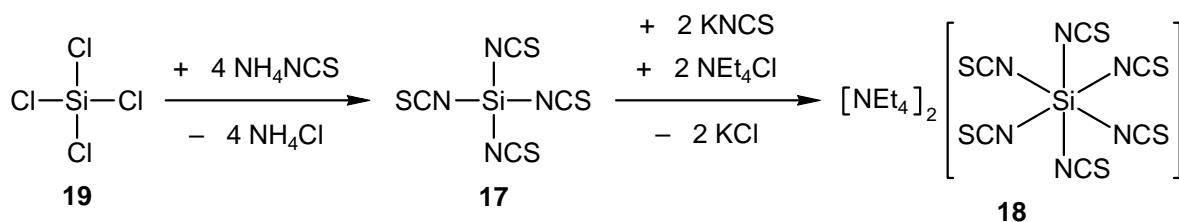
Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach drei Tagen direkt aus der Reaktionsmischung erhalten werden. Die Identität von **16** wurde des Weiteren durch Elementaranalyse (C, H) sowie NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Festkörper (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sichergestellt.

3.3 Synthese höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Cyanato-*N*- und Thiocyanato-*N*-Liganden

3.3.1 Synthese von dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten mit SiN_6 - oder SiF_2N_4 -Gerüst

3.3.1.1 Umsetzung von Tetra(thiocyanato-*N*)silan (**17**) zu Tetraethylammoniumhexa(thiocyanato-*N*)silicat (**18**)

Durch Umsetzung von Tetrachlorsilan (**19**) mit vier Moläquivalenten Ammoniumthiocyanat in siedendem Toluol wurde in Anlehnung an Lit. [87] Tetra(thiocyanato-*N*)silan (**17**) erhalten (Schema 10). Umsetzung von **17** mit zwei Moläquivalenten Tetraethylammoniumchlorid und zwei Moläquivalenten Kaliumthiocyanat in Tetrahydrofuran in der Siedehitze führte gemäß Schema 10 zur Bildung des $\lambda^6\text{Si}$ -Silicats **18** [71].

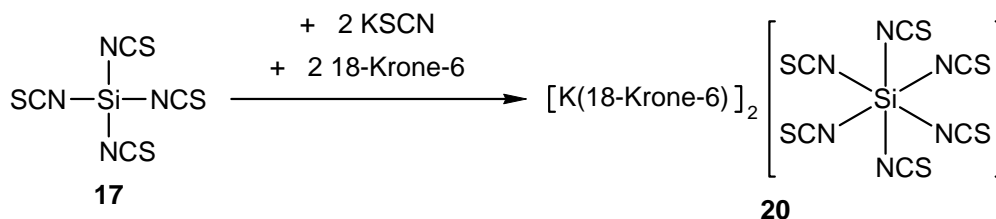


Schema 10

Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt und das gebildete Kaliumchlorid durch Filtration entfernt. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte Verbindung **18** aus dem Filtrat als kristalliner Feststoff erhalten werden (Ausbeute 71%). Die Kristalle waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet, welche das Ergebnis der bereits veröffentlichten Struktur (Kristallisation aus Acetonitril) bestätigte [71], aber von besserer Qualität war. Zusätzlich wurde **18** durch Elementaranalyse (C, H, N, S) sowie Festkörper-NMR-Untersuchungen (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) charakterisiert. Im Zuge dieser Arbeiten konnte auch das Silan **17** durch Kristallstrukturanalyse sowie ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie strukturell charakterisiert werden; diese Daten waren bisher in der Literatur nicht beschrieben.

3.3.1.2 Synthese von [(18-Krone-6)kalium][hexa(thiocyanato-N)silicat]—Diacetonitril ($20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$)

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat $20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ wurde durch Umsetzung von **17** mit Kaliumthiocyanat und 18-Krone-6 (Molverhältnis 1:2:2) in siedendem Acetonitril erhalten (Schema 11).

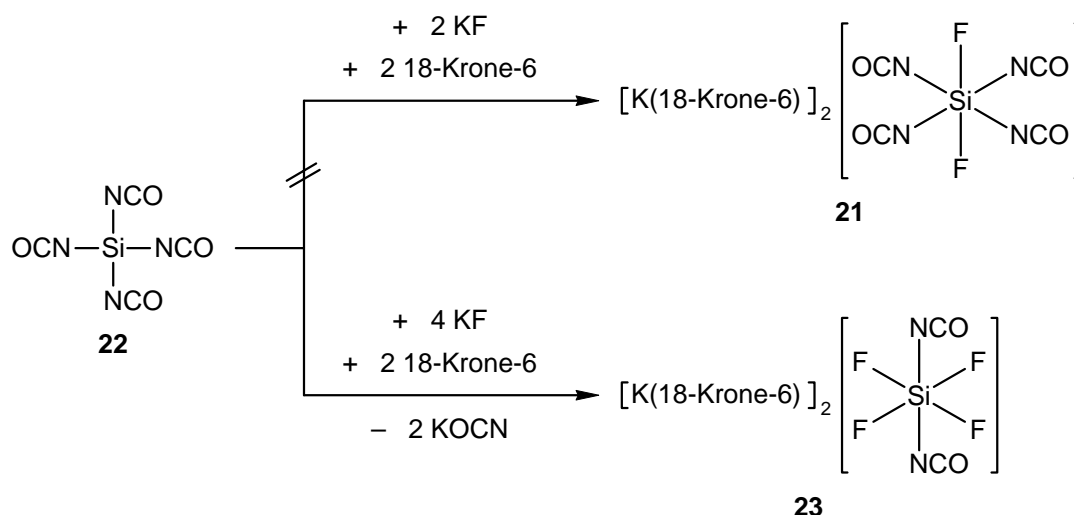


Schema 11

Das Produkt $20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ wurde nach mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsmischung und deren anschließender Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ als kristalliner Feststoff isoliert (Ausbeute 80%). Die Identität von $20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), Festkörper-NMR-Spektroskopie (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.1.3 Versuche zur Synthese von [(18-Krone-6)kalium][tetra(cyanato-N)difluorosilicat] (**21**)

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **21** sollte in Analogie zur Synthese von **20** gemäß Schema 12 durch Umsetzung von Tetra(cyanato-N)silan (**22**) mit zwei Moläquivalenten Kaliumfluorid und zwei Moläquivalenten 18-Krone-6 in Acetonitril dargestellt werden.

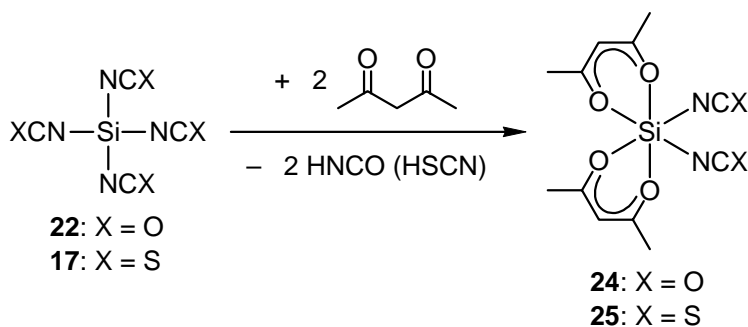


Schema 12

Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach Entfernen des entstandenen Niederschlags bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert, allerdings wurde nicht die Zielverbindung **21** dargestellt, sondern [(18-Krone-6)kalium]-*trans*-[di(cyanato-*N*)tetrafluorosilicat]—Diacetonitril (*trans*-**23**·2CH₃CN) erhalten. Es konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse der Elementaranalyse und der NMR-Untersuchungen erhalten werden, was auf das Vorliegen eines Substanzgemisches hindeutet. Auch durch die gezielte Umsetzung von **22** mit vier Moläquivalenten Kaliumfluorid und zwei Moläquivalenten 18-Krone-6 konnte *trans*-**23**·2CH₃CN nicht rein isoliert werden.

3.3.2 Synthese von *cis*-Bis[acetylacetonato-*O,O'*]di(cyanato-*N*)silicium(IV) (*cis*-**24**) und *cis*-Bis[acetylacetonato-*O,O'*]di(thiocyanato-*N*)silicium(IV) (*cis*-**25**)

Die Umsetzung von **22** bzw. **17** mit Acetylaceton (Molverhältnis 1:2) bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zu den neutralen hexakoordinierten Silicium-Verbindungen *cis*-**24** und *cis*-**25** (Schema 13).



Schema 13

Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex *cis*-**24** wurde durch Vereinigen der Edukte in Diethylether in 57%iger Ausbeute erhalten (2 h Kristallisationszeit bei 20 °C). Eine längere Kristallisationszeit (24 h) führte zu einem *cis/trans*-Gemisch von **24** (Ausbeute 80%). Die Identität von *cis*-**24** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si; ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse gesichert. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen ließ sich die *cis/trans*-Isomerisierung von **24** in Lösung verfolgen (siehe Kap. 4.3.2).

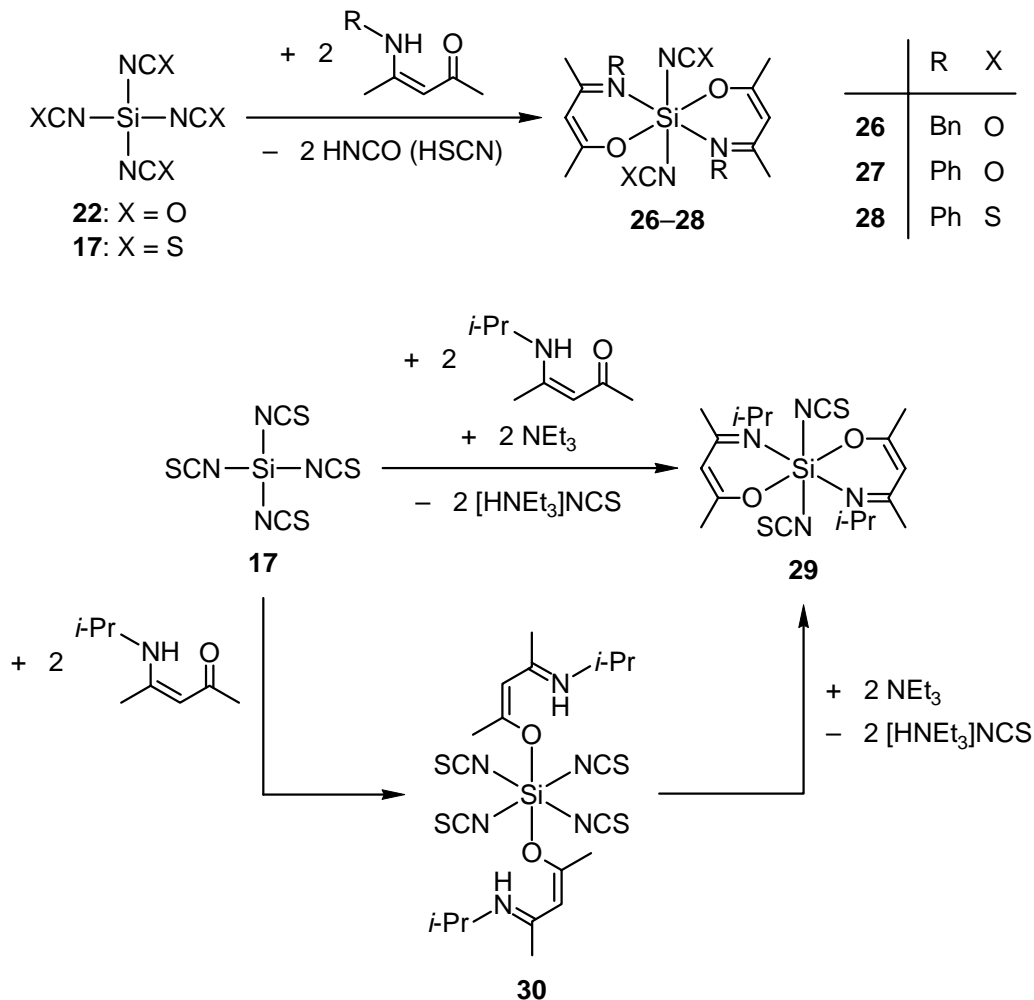
Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex *cis*-**25** wurde durch Zugabe von *n*-Pentan zur Lösung der Edukte in Tetrahydrofuran bei 20 °C als kristalliner Feststoff erhalten (Ausbeute 77%). Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si; ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse. Es konnten keine Hinweise auf das Entstehen von *trans*-**25** bei der Synthese erhalten werden, jedoch erlaubten NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CDCl₃) die Verfolgung der *cis/trans*-Isomerisierung (siehe Kap. 4.3.2). Verbindung *cis*-**25** wurde schon auf anderem Weg dargestellt (Edukt: (RO)₂Si(NCS)₂ (R = Et, *n*-Pr) [77]), ihre Stereochemie jedoch nur durch NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht.

3.3.3 Synthese der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 26–30 durch Umsetzung von 22 bzw. 17 mit 4-Aminopent-3-en-2-onen

Die Umsetzung von **22** bzw. **17** mit verschiedenen 4-Aminopent-3-en-2-onen führte zur Bildung der Verbindungen **26–30** (Schema 14).

Die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **26–29** wurden jeweils als (*OC*-6-12)-Isomer isoliert. Die Umsetzung von **22** mit je zwei Moläquivalenten 4-(Benzylamino)pent-3-en-2-on oder 4-(Phenylamino)pent-3-en-2-on in Acetonitril bzw. Tetrahydrofuran bei 20 °C und anschließende Kristallisation bei –20 °C führte zu den hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen (*OC*-6-12)-**26** (Ausbeute 65%) und (*OC*-6-12)-**27** (Ausbeute 77%). Durch Umsetzung von **17** mit 4-(Phenylamino)pent-3-en-2-on (Molverhältnis 1:2) in Tetrahydrofuran unter gleichen Bedingungen wurde (*OC*-6-12)-**28** in 71%iger Ausbeute erhalten. Die analoge Umsetzung von **17** mit zwei Moläquivalenten 4-(Isopropylamino)pent-3-en-2-on in Tetrahydrofuran führte überraschenderweise zur Bildung des Addukts *trans*-**30** (Kristallisation durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan; Ausbeute 87%), die Bildung der Zielverbindung (*OC*-6-12)-**29** konnte jedoch durch Zugabe von zwei Moläquivalenten Triethylamin zur Reaktionsmischung erreicht werden (Schema 14, Ausbeute 70%). Alternativ führte auch die Umsetzung des Addukts *trans*-**30** mit zwei

Moläquivalenten Triethylamin in Acetonitril bei 20 °C zum hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex (OC-6-12)-**29** (Schema 14, Ausbeute 52%). Kristallines (OC-6-12)-**29** wurde jeweils durch Zugabe von *n*-Pentan zur Reaktionsmischung und anschließende Lagerung bei -20 °C erhalten.



Schema 14

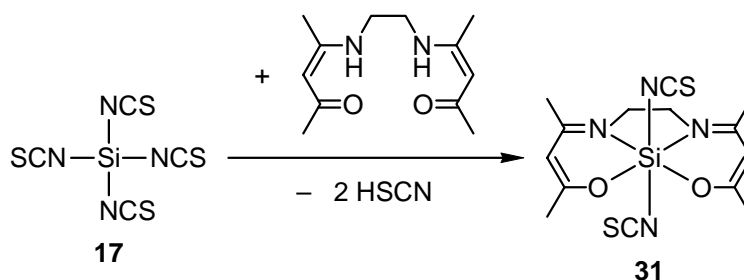
Diese Ergebnisse geben einen Einblick in den möglichen Mechanismus der Bildung von **26–29**: Zwei der neutralen 4-Aminopent-3-en-2-one addieren an das tetrakoordinierte Silicium-Zentrum und bilden eine hexakoordinierte (formal zwitterionische) Zwischenstufe mit zwei einzähnigen neutralen Liganden des Iminio-Enolato-Typs. Durch Deprotonierung der beiden Iminiumgruppen und Eliminierung von HNCO oder HSCN wird der Chelat-Komplex mit zwei zweizähnigen, einfach negativ geladenen Liganden des Imino-Enolato-Typs gebildet.

Die Identitäten von (OC-6-12)-**26**, (OC-6-12)-**27**, (OC-6-12)-**28**, (OC-6-12)-**29** und *trans*-**30** wurden durch Elementaranalysen [(OC-6-12)-**26** und (OC-6-12)-**27**: C, H, N; (OC-6-12)-**28**, (OC-6-12)-**29** und *trans*-**30**: C, H, N, S], NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und

^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. NMR-Untersuchungen in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) wiesen auf die Existenz von Isomergemischen hin.

3.3.4 Synthese von $(OC-6-2'2)$ -{4,4'-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)bis[pent-2-en-2-olato(1-)]- N,N',O,O }di(thiocyanato- N)silicium(IV) ($(OC-6-2'2)$ -**31**)

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex $(OC-6-2'2)$ -**31** wurde durch Umsetzung von **17** mit einem Moläquivalent 4,4'-(Ethan-1,2-diyldiimino)bis[pent-3-en-2-on] erhalten (Schema 15).

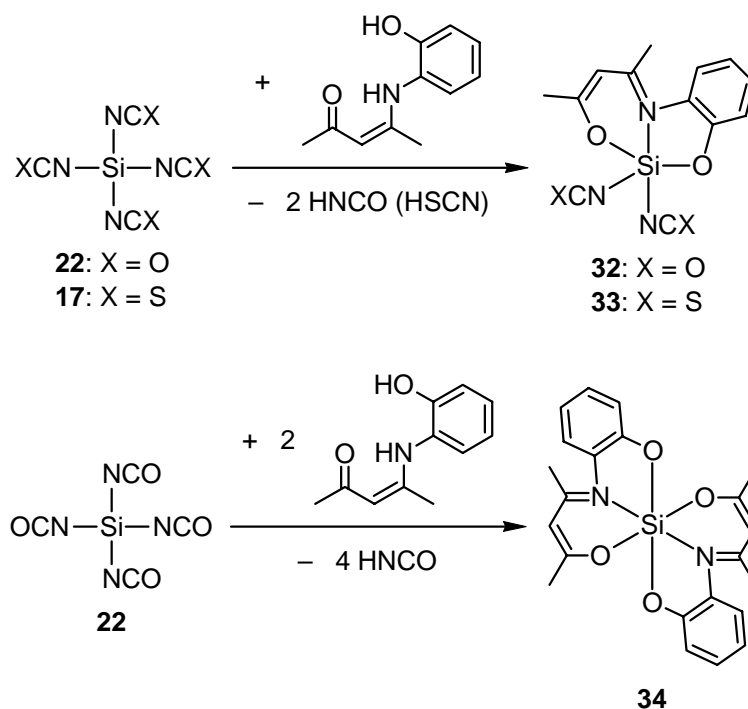


Schema 15

Die Synthese erfolgte in Acetonitril bei 20 °C, und kristallines $(OC-6-2'2)$ -**31** wurde durch anschließende Kristallisation bei -20 °C in 70%iger Ausbeute erhalten. Die Identität von $(OC-6-2'2)$ -**31** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si ; ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.5 Synthese der neutralen Silicium(IV)-Komplexe **32–34** durch Umsetzung von **22** bzw. **17** mit 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on

Die pentakoordinierten neutralen Silicium-Verbindungen **32** und **33** wurden durch Umsetzung von **22** oder **17** mit einem Moläquivalent 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on erhalten (Schema 16). Die Umsetzung von **22** mit zwei Moläquivalenten 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on führte gemäß Schema 16 zur Bildung von $\mathbf{34} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$.



Schema 16

Die Synthese von Di(cyanato-*N*)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]-silicium(IV) (**32**) erfolgte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril, und **32** wurde in einer Ausbeute von 55% als kristalliner Feststoff isoliert. Die Synthese bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheiterte; es wurde vielmehr Verbindung **34**·1/2CH₃CN als kristalliner Feststoff isoliert.

Im Gegensatz dazu konnte die Synthese von [4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]di(thiocyanato-*N*)silicium(IV) (**33**) bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril durchgeführt werden. Durch Kristallisation bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **33** als kristalliner Feststoff in 51%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **32** und **33** wurde durch Elementaranalysen (**32**: C, H, N; **33**: C, H, N, S), NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si; ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Die Synthese des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **34**·1/2CH₃CN erfolgte bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril aus **22** und 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on (Molverhältnis 1:2) und anschließende Kristallisation bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ausbeute 71%). Die Identität von **34**·1/2CH₃CN wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si; ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

4 NMR-Untersuchungen

4.1 Zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate

4.1.1 ^{29}Si -NMR-Untersuchungen von **1**, **5** und **6**

Die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **1**, **5** und **6** wurden im Festkörper ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten ^{29}Si -chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für pentakoordinierte Silicium-Verbindungen des jeweiligen Formeltyps. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen korrelieren mit den unterschiedlichen Gerüsttypen der Verbindungen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **1**, **5** und **6** bei 22 °C.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	Gerüsttyp
1	-90.0	SiO_4C
5	-73.4	$\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$
6	-50.2	SiS_4C

Die isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung ist nicht die einzige Information, die durch hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie erhalten werden kann. Es wird erwartet, dass die Anisotropie der ^{29}Si -chemischen Verschiebung sehr empfindlich auf die Struktur und die Bindungssituation reagiert. Eine Analyse der Bindungssituation in Verbindung **1** und ihrem Schwefel-Analogon Bis[ethan-1,2-dithiolato(2-)](morpholiniomethyl)silicat durch quantenchemische Untersuchungen und experimentelle Bestimmung der ^{29}Si -chemischen Verschiebungstensoren findet sich in Lit. [88].

NMR-Untersuchungen in Lösung scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit bzw. an der Zersetzung der Verbindungen in den gängigen deuterierten organischen Lösungsmitteln.

4.2 Hexakoordinierte Silicium-Verbindungen mit SiO_6 -Gerüst

4.2.1 ^{29}Si -NMR-Untersuchungen von **7**, **9**, **10**, **11** und **16**

Die $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **7**, *mer-9*·0.69MeOH, *mer-10* und *mer-11* sowie der neutrale Silicium(IV)-Komplex **16** wurden ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für Verbindungen des hexakoordinierten Siliciums mit SiO_6 -Gerüst (Tabelle 2). Die Unterschiede der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in Lösung und im Festkörper dieser Verbindungen sind gering und lassen darauf schließen,

dass die hexakoordinierten Spezies, deren Existenz im Festkörper durch Kristallstrukturanalysen abgesichert wurde, auch in Lösung existieren. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von *mer-9*·0.69MeOH finden sich jedoch zusätzliche Signale im typischen Bereich für pentakoordinierte Silicium-Atome (siehe Fussnote in Tabelle 2), es liegen also pentakoordinierte Silicium-Verbindungen neben **9** in CD_2Cl_2 vor. Über die Natur dieser pentakoordinierten Spezies lassen sich nur Spekulationen anstellen, jedoch ist bekannt, dass die Bildung von pentakoordinierten Spezies (Hydroxosilicate, μ -Oxodisilicate) mit Spuren von Wasser leicht möglich ist [89]. Auch die Bildung einer zwitterionischen Spezies durch Angriff des als Gegenion fungierenden Aminoalkohols ist denkbar; solche Spezies sind in Lit. [90,91] beschrieben.

Tabelle 2: Isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen der Silicium-Verbindungen **7**, **9**, **10**, **11** und **16** bei 22 °C.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung)	Lösungsmittel
7	-172.2	-173.4	[D ₆]DMSO
<i>mer-9</i> ·0.69MeOH ^{a)}	-156.4	-157.6	CD_2Cl_2
<i>mer-10</i>	-187.5	-188.3	CD_2Cl_2
<i>mer-11</i> ·2THF	-185.5	-188.5	[D ₆]DMSO
16	-177.1	-176.1	CD_2Cl_2

^{a)} Es finden sich weitere Signale von geringerer Intensität im für pentakoordinierte Silicium-Atome mit SiO_5 -Gerüst typischen Bereich: $\delta = -114.1, -115.0, -120.9, -121.3$ (1571 Signalakkumulationen).

Die beobachteten ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von *mer-10* und *mer-11*·2THF weichen signifikant von denen ab, die für Tris[oxalato(2-)]silicat- ($\delta = -172$ bis -174) [92], Tris[benzol-1,2-diolato(2-)]silicat- ($\delta = -141$ bis -144) [42], Tris[glycolato(2-)- O^1, O^2]silicat- ($\delta = -142$) [46], Tris[benzilato(2-)- O^1, O^2]silicat- ($\delta = -150$) [46], Tris[acethydroximato(2-)]silicat- ($\delta = -140$) [45] und Tris[benzohydroximato(2-)]silicat-Dianionen ($\delta = -138$ bis -140) [45] beschrieben werden. In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass die Vergrößerung der Ringgröße (fünfgliedriger Ring \rightarrow sechsgliedriger Ring) für die Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals dieser Verbindungen verantwortlich ist [93–95].

4.2.2 Untersuchungen zur Stereochemie von **10**, **11** und **16** in Lösung

Hexakoordinierte Systeme mit drei zweizähligen Liganden sind chiral. Die Enantiomere werden nach dem Λ/Δ -System bezeichnet. Sind in homoleptischen Systemen drei

unsymmetrische Liganden oktaedrisch um das Zentralatom angeordnet, so sind zusätzlich zwei Diastereomere möglich (Abb. 1).

Diese Diastereomere werden je nach Anordnung der Liganden als *faciales* oder *meridionales* Isomer bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit werden diese Isomere aus Gründen der Anschaulichkeit mit der *fac/mer*-Nomenklatur bezeichnet, wenn auch die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) diese Bezeichnung für Nomenklaturzwecke nicht mehr empfiehlt, sondern stattdessen die Bezeichnung mit Polyedersymbolen als (OC-6-21)- bzw. (OC-6-22)-Isomere vorschlägt [96] (Abb. 1). In den *fac*-Isomeren sind die Liganden aufgrund der C_3 -Symmetrie äquivalent, in den *mer*-Isomeren sind alle drei Liganden unterschiedlich (C_1 -Symmetrie).

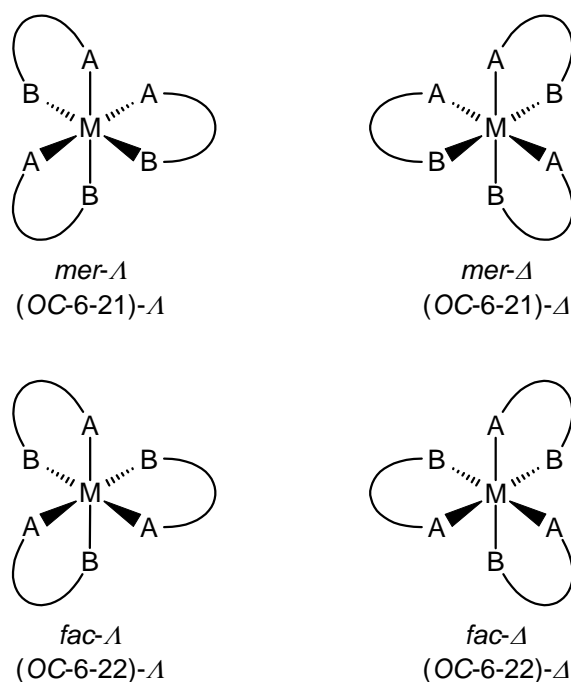


Abb. 1: Die vier möglichen Isomere eines homoleptischen oktaedrischen Komplexes mit drei unsymmetrischen zweizähligen Liganden (M: Koordinationszentrum; A, B: Donoratome; angenommene CIP-Priorität: $A > B$).

Die ^{13}C -NMR-Spektren von *mer-10* und *mer-11*·2THF in $[\text{D}_6]$ DMSO zeigen jeweils einen vierfachen Signalsatz für die Salicylato(2-)-Liganden; dies zeigt die Existenz der *fac*- und *mer*-Isomere in diesen Lösungen an. Das molare *fac/mer*-Verhältnis beträgt 1:3, wie es aus rein statistischen Gründen erwartet würde. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit theoretischen Studien, die nur einen geringen Energieunterschied zwischen dem *fac*- und dem *mer*-Isomer zeigen [97]. Weitere Informationen über die Stereochemie in Lösung wurden

durch NMR-Studien von *mer-10* in CD_2Cl_2 erhalten. Im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Spektren von *mer-10* und *mer-11*·2THF in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ wurde in CD_2Cl_2 nur ein dreifacher Signalsatz für die 3-Methylsalicylato(2-)-Liganden im ^1H -NMR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum von *mer-10* beobachtet, wie es für eine Lösung des reinen *mer*-Isomers zu erwarten wäre. Durch VT-NMR-Untersuchungen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ konnte ein Koaleszenz-Phänomen beobachtet werden, allerdings gibt es keine Hinweise auf die Bildung des *fac*-Isomers (kein zusätzlicher Signalsatz beim Abkühlen auf 20 °C, Abb. 2). Dies spricht für eine hohe Konfigurationsstabilität des Tris[(salicylato(2-))]silicat-Dianions in Lösungsmitteln wie $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und CD_2Cl_2 im Gegensatz zu Lösungen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Entsprechende Untersuchungen an Lösungen von *mer-11*·2THF scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit in CD_2Cl_2 und $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

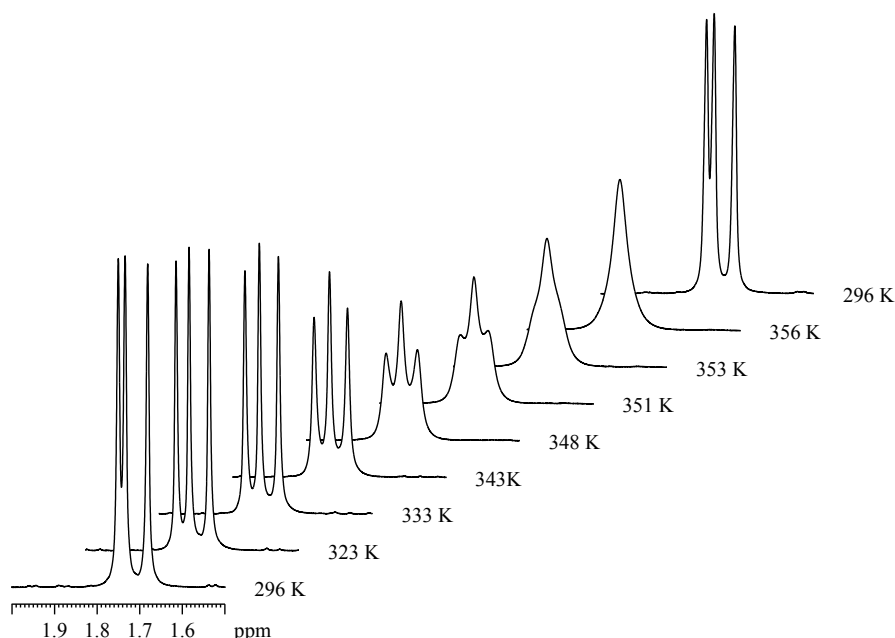


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale für die Methylgruppen der Liganden von *mer-10* (Lösung in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) nach Erhitzen von 296 K auf 356 K und anschließendem Abkühlen auf 296 K.

Aufgrund der Chiralität von **16** zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 von **16** getrennte Resonanzsignale für die beiden [1,3-Diphenylpropan-1,3-dionato(1-)-*O,O'*]-Liganden. Das lässt auf eine Stabilität der Konfiguration hinsichtlich einer Λ/Δ -Isomerisierung auf der NMR-Zeitskala schließen. Es wurde auch in CDCl_3 bis zu einer Temperatur von 58 °C keine Koaleszenz der beiden $\text{Ph-C(O)-CH-C(O)-Ph}$ -Resonanz-Signale beobachtet; NMR-Untersuchungen in höhersiedenden Lösungsmitteln wie $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ oder $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit von **16** oder der schlechten Auflösung der Spektren.

4.2.3 Untersuchungen wässriger Lösungen von **7**, **9**, **10**, **11**, **12**, **14** und **15**

Stabilitätstest der Silicium-Verbindungen **7**, **9**, *mer-10*, *mer-11*·2THF und **15** in Wasser zeigten, dass die potentielle Rolle hexakordinierter Silicat-Dianionen dieser Formeltypen in der Silicium-Biochemie eher gering ist. In allen Fällen fand eine Hydrolyse der Verbindungen statt, wie jeweils durch die Signale der freien Liganden in den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte. Im Falle der Verbindungen *mer-10* und *mer-11*·2THF wurde nach dem Auflösen in Wasser die spontane Bildung eines Niederschlags beobachtet, die Verbindungen **7**, **9** und **15** ergaben hingegen klare „Lösungen“ (Sole), die im Laufe mehrerer Wochen Gele bildeten. Im Gegensatz dazu zeigten die Germanium-Verbindungen **12** und **14** keine Tendenz zur Hydrolyse.

Wässrige Lösungen der Verbindungen **14** und **15** dienten exemplarisch als Studienobjekte für Kleinwinkel-Neutronenbeugungs-Experimente (small-angle neutron scattering, SANS) [98]. Durch diese Untersuchungen konnte der Sol-Gel-Prozess, der in wässriger „Lösung“ (Sol) von **15** abläuft, verfolgt werden. Um Informationen über die pH-Werte der mit Hilfe der SANS-Methode untersuchten wässrigen Lösungen zu erhalten, wurden pH-Messungen bei 20 °C über einen Zeitraum von 30 Tagen durchgeführt. Für eine frisch angesetzte wässrige Lösung der Silicium-Verbindung **15** [Konzentration: 48.8 mg ml⁻¹ (62.6 mM)] wurde ein pH-Wert von 3.7 gemessen. Eine wässrige Lösung des Germanium-Analogon **14** zeigte einen pH-Wert von 3.3 [Konzentration 51.6 mg ml⁻¹ (62.6 mM)]. Beide Lösungen änderten ihren pH-Wert nicht signifikant über den Zeitraum der Untersuchungen. Um einen pH-Wert von 6.5 einzustellen, wurde bei 20 °C festes Natriumhydroxid zu einer Lösung von **15** in Wasser gegeben [Konzentration: 48.8 mg ml⁻¹ (62.6 mM)]. Die erhaltene „Lösung“ blieb über einen Zeitraum von mindestens 8 Tagen klar. Die Rolle derartiger durch organische Komponenten stabilisierter Aggregate von Polykieselsäure als potentielle Silicium-Speicherformen in der Silicium-Biochemie muss jedoch durch weitere Untersuchungen belegt werden.

4.3 Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit Cyanato-*N*- und Thiocyanato-*N*-Liganden

4.3.1 ²⁹Si-NMR-Untersuchungen von **17**, **18**, **20** und **24–34**

Die λ^6 Si-Silicate **18** und **20**·2CH₃CN sowie die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **24–33** (die jeweils im Kristall isolierten Isomere) und **34**·1/2CH₃CN wurden durch ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. In Tabelle 3 sind die erhaltenen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen sowie die des Silans **17** aufgelistet.

Tabelle 3: Isotrope ²⁹Si-chemische Verschiebungen der Silicium-Verbindungen **17**, **18**, **20** und **24–34** bei 22 °C.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung)	Lösungsmittel
17	-143.2	–	–
18	-256.5	–	–
20 ·2CH ₃ CN	-253.0	–	–
<i>cis</i> - 24	-206.6	-204.2 (<i>cis</i>) -205.3 (<i>trans</i>) ^{a)}	CD ₂ Cl ₂
<i>cis</i> - 25	-210.2	-208.7 (<i>cis</i>) -208.2 (<i>trans</i>)	CD ₃ Cl
(<i>OC</i> -6-12)- 26	-206.2	–	–
(<i>OC</i> -6-12)- 27	-207.6	-207 ^{b)}	CDCl ₃
(<i>OC</i> -6-12)- 28	-207.4	-210 ^{b)}	CD ₂ Cl ₂
(<i>OC</i> -6-12)- 29	-204.3	–	–
<i>trans</i> - 30	-233.0	-231 ^{b)}	CD ₂ Cl ₂
(<i>OC</i> -6-2'2)- 31	-209.3	-207 ^{b)}	CDCl ₃
32	-140.6	-138.1	CD ₂ Cl ₂
33	-146.4	-146.1	CD ₂ Cl ₂
34 ·1/2CH ₃ CN	-165.6	-164.7	[D ₆]DMSO

^{a)} Da die Resonanzsignale bei 22 °C nicht lokalisiert werden konnten, wurden die Messungen bei -60 °C durchgeführt.

^{b)} Die Lösungs-²⁹Si-NMR-Spektren von **27**, **28**, **30**, und **31** sind aufgrund der ¹J(¹⁴N, ²⁹Si)-Kopplungen durch breite Resonanzsignale mit einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis gekennzeichnet.

Die erhaltenen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen zeigen, dass die Cyanato-*N*- bzw. Thiocyanato-*N*-Liganden eine deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale zur Folge haben.

Die ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen sind aufgrund der ¹J(¹⁴N, ²⁹Si)-Kopplungen durch breite Resonanzsignale gekennzeichnet. Im Fall von *cis*-**25** und *trans*-**30** zeigen die ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren gut aufgelöste Kopplungen

(Abb. 3), in den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren der anderen Verbindungen sind diese Kopplungen nicht aufgelöst.

Aufgrund dieser Kopplungen sind auch die ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2) durch breite, schlecht aufgelöste Resonanzsignale sowie ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Die Signale wurden durch lange Messzeiten erhalten (512–7716 Signalakkumulationen), im Fall der Verbindungen **17**, **18**, **20**, **26** und **29** konnte jedoch kein Resonanzsignal detektiert werden.

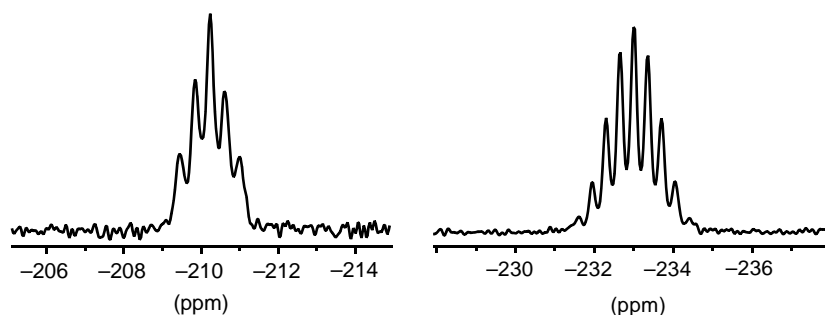


Abb. 3: Festkörper- ^{29}Si -VACP/MAS-Spektren von *cis*-**25** (links) und *trans*-**30** (rechts). Es sind die Aufspaltungen aufgrund der $^1J(^{14}\text{N}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungen zu erkennen (*cis*-**25**: 29.3 und 32.4 Hz; *trans*-**30**: 28.0 Hz [99,100]).

Im Falle von **24** und **25** war es zusätzlich möglich, über $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-NMR-Experimente bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (**24**) oder $22\text{ }^\circ\text{C}$ (**25**) die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der jeweiligen *cis*- und *trans*-Isomere (vgl. Kap. 4.3.2) zu bestimmen (Abb. 4 und Abb. 5).

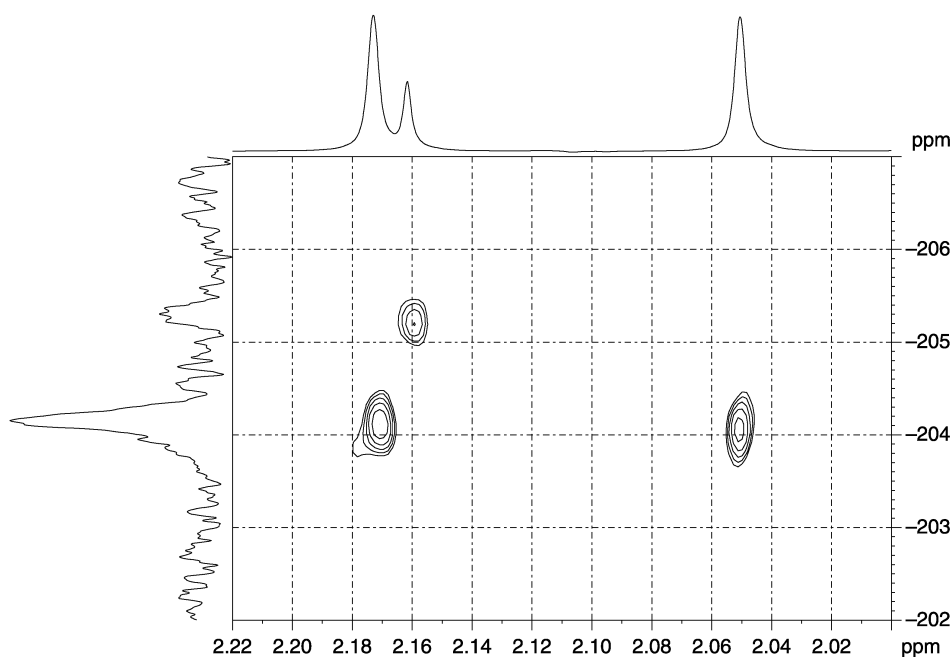


Abb. 4: $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-NMR-Teilspektrum von **24** in CD_2Cl_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Es sind die korrelierenden ^1H -Signale (CH_3 -Gruppen) und ^{29}Si -Signale gezeigt.

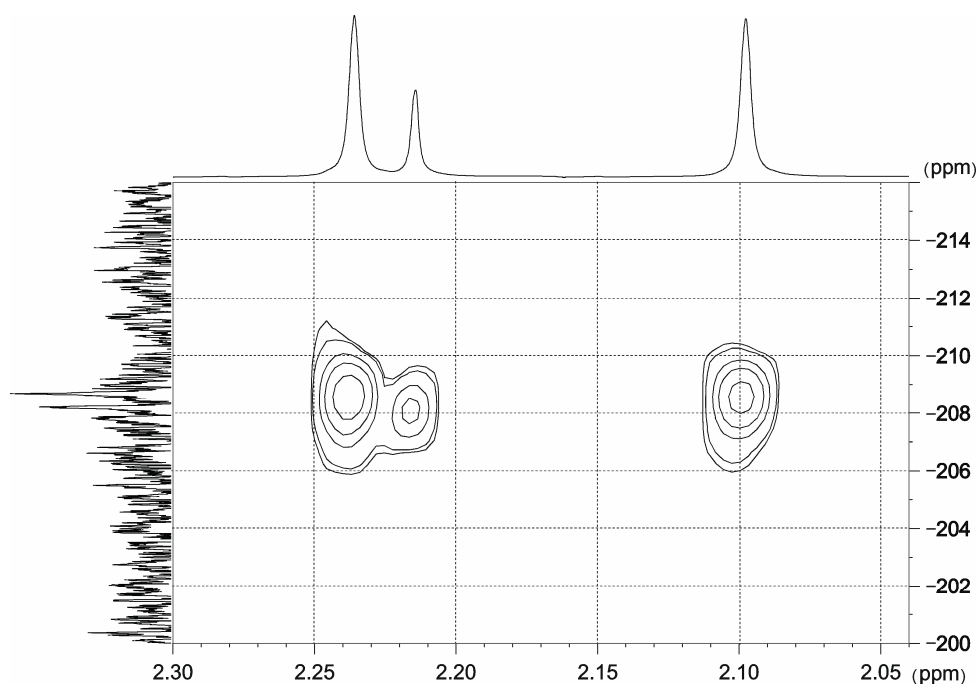


Abb. 5: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -COSY-NMR-Teilspektrum von **25** in CDCl_3 bei $22\text{ }^\circ\text{C}$. Es sind die korrelierenden ^1H -Signale (CH_3 -Gruppen) und ^{29}Si -Signale gezeigt.

4.3.2 Untersuchungen zur Stereochemie von **24** und **25** in Lösung

Hexakoordinierte Verbindungen mit einem oktaedrischen Koordinationspolyeder mit zwei gleichen symmetrischen zweizähligen Liganden und zwei gleichen einzähligen Liganden können zwei Diastereomere bilden, welche je nach Stellung der einzähligen Liganden als *cis*- bzw. *trans*-Isomer bezeichnet werden (es ist auch je nach CIP-Priorität der Donoratome die Bezeichnung als (*OC*-6-22)-, (*OC*-6-11)- oder (*OC*-6-12)-Isomer möglich; Abb. 6) [96]. Das *cis*-Isomer ist zusätzlich chiral, und die Enantiomere werden nach dem Λ/Δ -System bezeichnet. Das *trans*-Diastereomer hingegen ist achiral (Abb. 6).

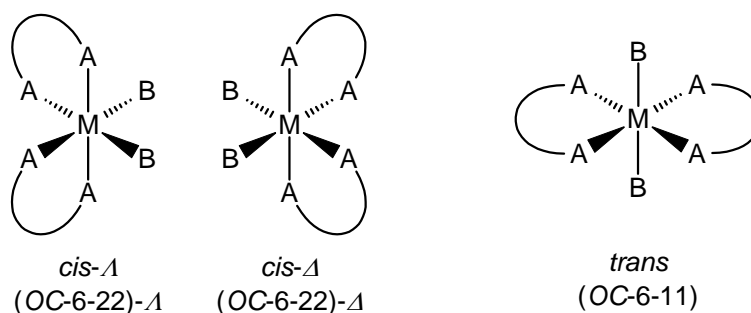


Abb. 6: Die drei möglichen Isomere eines oktaedrischen Komplexes mit zwei symmetrischen zweizähligen Liganden und zwei gleichen einzähligen Liganden (M: Koordinationszentrum; A, B: Donoratome; angenommene CIP-Priorität: $A > B$).

In einer frisch angesetzten Lösung von *cis*-**24** in CD₂Cl₂ konnte bei 22 °C eine *cis/trans*-Isomerisierung beobachtet werden. Abb. 7 zeigt die Kinetik dieses Vorgangs, der durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Nach ca. 80 min wurde ein Gleichgewichts-*cis/trans*-Verhältnis von 4.9:1 beobachtet. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem geringen berechneten Energieunterschied der beiden Isomere von 3.6 kJ mol⁻¹ — mit dem *cis*-Isomer als dem stabileren [101].

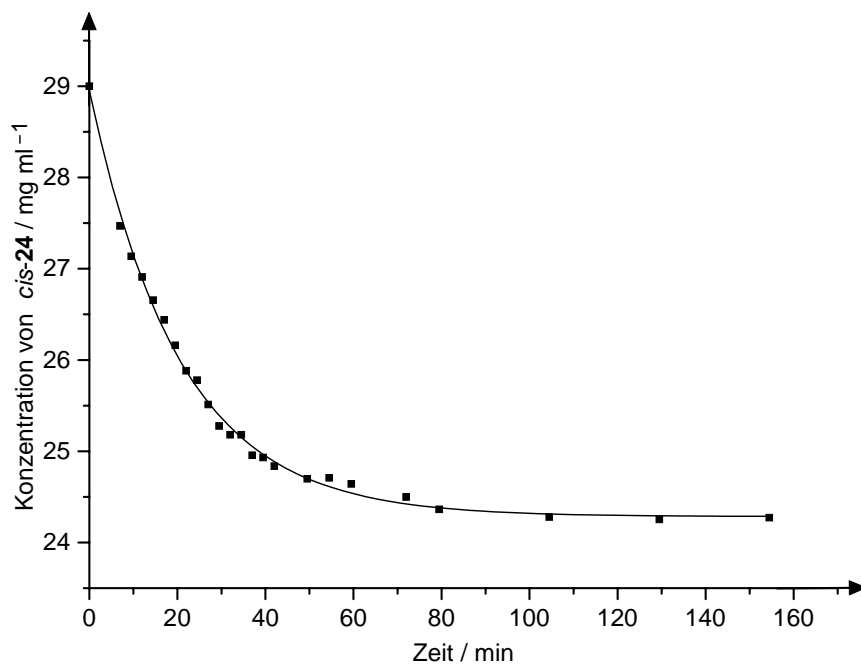


Abb. 7: Kinetik der *cis/trans*-Isomerisierung von **24** ausgehend von einer Lösung von *cis*-**24** in CD₂Cl₂ (29 mg ml⁻¹). Die Kinetik wurde bei 22 °C über ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt; als Sonde dienten die CH-Resonanzsignale von *cis*-**24** ($\delta = 5.82$) und *trans*-**24** ($\delta = 5.84$). Nach einer Zeit von ca. 80 min wurde ein Gleichgewichts-*cis/trans*-Verhältnis von 4.9:1 beobachtet.

Eine analoge *cis/trans*-Isomerisierung konnte bei 22 °C für eine Lösung von *cis*-**25** in CDCl₃ beobachtet werden. Die durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgte Kinetik dieser Isomerisierung ist in Abb. 8 gezeigt. Sie läuft im Vergleich zur Isomerisierung von *cis*-**24** sehr viel langsamer ab: Erst nach ca. 20 h wird ein Gleichgewichts-*cis/trans*-Verhältnis von 1.5:1 erreicht. Dieses Verhältnis ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Studien, nach denen *trans*-**25** nur um 1.8 kJ mol⁻¹ energiereicher ist als *cis*-**25** [102].

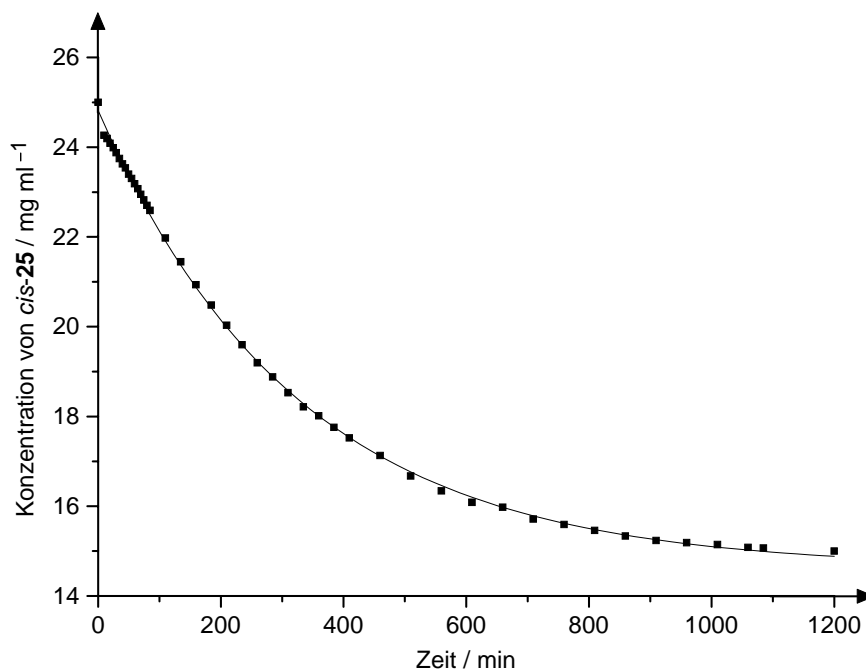


Abb. 8: Kinetik der *cis/trans*-Isomerisierung von **25** ausgehend von einer Lösung von *cis*-**25** in CDCl_3 (25 mg ml^{-1}). Die Kinetik wurde bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt; als Sonde dienten die Methyl-Resonanzsignale von *cis*-**25** ($\delta = 2.10$ und 2.24) und *trans*-**25** ($\delta = 2.21$). Nach einer Zeit von ca. 20 h wurde ein Gleichgewichts-*cis/trans*-Verhältnis von 1.5:1 beobachtet.

4.3.3 Untersuchungen zur Stereochemie von **26–31** in Lösung

Für oktaedrische Komplexe mit zwei unsymmetrischen zweizähligen Liganden und zwei identischen einzähligen Liganden sind fünf mögliche Diastereomere zu berücksichtigen. Diese können durch einfache Deskriptoren wie *cis/trans* oder *fac/mer* nicht mehr eindeutig benannt werden. Aus diesem Grund wird für Komplexe dieses Typs die Konfiguration der Diastereomere entsprechend Abb. 9 angegeben [96]. Zusätzlich existieren die drei Diastereomere mit den einzähligen Liganden in *cis*-Stellung als Enantiomerenpaare (Δ/Δ -Isomerie), die beiden Diastereomere mit den einzähligen Liganden in *trans*-Stellung hingegen sind achiral. Insgesamt sind also acht Isomere für Verbindungen dieses Typs möglich (Abb. 9).

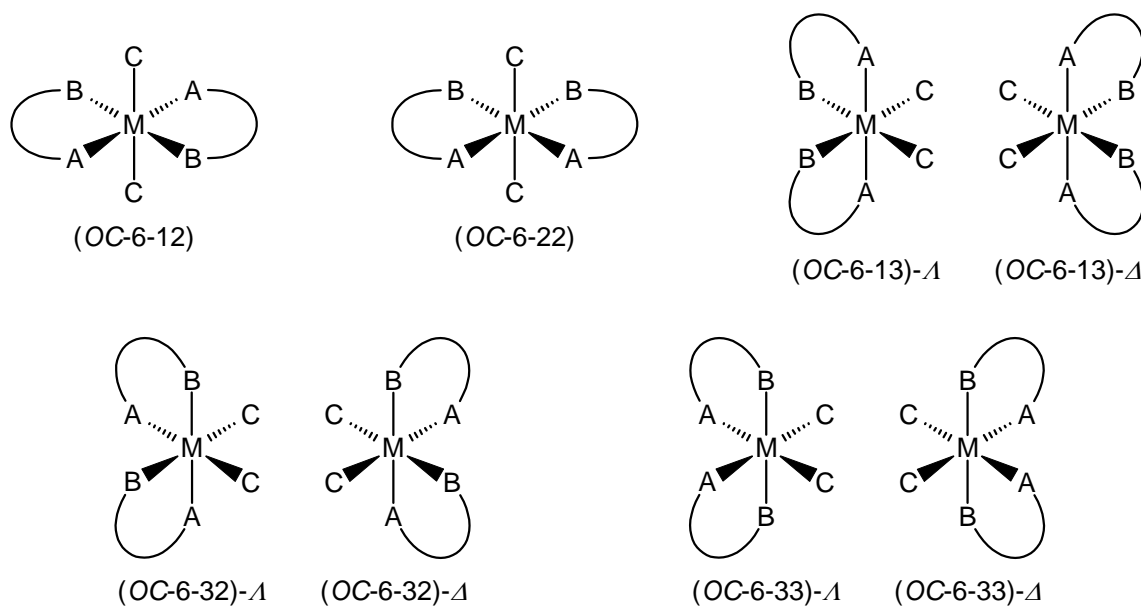


Abb. 9: Die acht möglichen Isomere eines oktaedrischen Komplexes mit zwei unsymmetrischen zweizähligen Liganden und zwei identischen einzähligen Liganden (M: Koordinationszentrum; A, B, C: Donoratome; angenommene CIP-Priorität: $A > B > C$).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **26–29** (jeweils als (OC-6-12)-Isomer isoliert) in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2) deuten auf die Existenz von mehr als einer Spezies hin. Im Fall von **27** und **28** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der jeweiligen Hauptspezies in Übereinstimmung mit den Strukturen dieser Verbindungen im Festkörper, dagegen konnten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **26** und **29** nicht zufriedenstellend interpretiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-**30** zeigt Hinweise auf das Vorhandensein einer weiteren Spezies, die zusätzlichen Signale sind jedoch schlecht aufgelöst und zeigen nur eine geringe Intensität. Nur ein Signalsatz wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (OC-6-2'2)-**31** beobachtet, diese Verbindung ist aufgrund des vierzähligen Liganden stereochemisch eingeschränkt. Die NMR-Daten sind kompatibel mit der Struktur im Festkörper.

Berechnungen zum Energieunterschied der fünf möglichen Diastereomere der Modellverbindung Di(cyanato-*N*)bis[4-(methylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-*N,O*]silicium(IV), von *trans*-**30** und *cis*-**30** sowie der drei möglichen Diastereomere von **31** finden sich in Lit. [103].

4.3.4 Untersuchungen zur Stereochemie von **32–34** in Lösung

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **32**, **33** und **34**· $1/2\text{CH}_3\text{CN}$ zeigen jeweils nur einen Signalsatz für die dreizähligen Chelat-Liganden und sind in Übereinstimmung mit den durch Kristallstrukturanalyse ermittelten Strukturen. Auch bei tiefer Temperatur ($-90\text{ }^\circ\text{C}$) gibt es in Lösungen von **32** und **33** in CD_2Cl_2 keine Hinweise auf die Existenz weiterer Isomere. Eine

schnelle Isomerisierung, die auf der NMR-Zeitskala auch bei dieser Temperatur nicht auflösbar ist, kann jedoch prinzipiell nicht ausgeschlossen werden.

Nach Zugabe von einem Moläquivalent des optisch aktiven Solvationsreagenzes (-)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol zu einer Lösung des racemischen chiralen Silicium(IV)-Komplexes **34** in $C_2D_2Cl_4$ konnte eine Aufspaltung der Resonanzsignale im 1H -NMR-Spektrum beobachtet werden (Abb. 10). Dies deutet darauf hin, dass die Enantiomere von **34** konfigurationsstabil auf der NMR-Zeitskala sind (keine Änderung der absoluten Konfiguration).

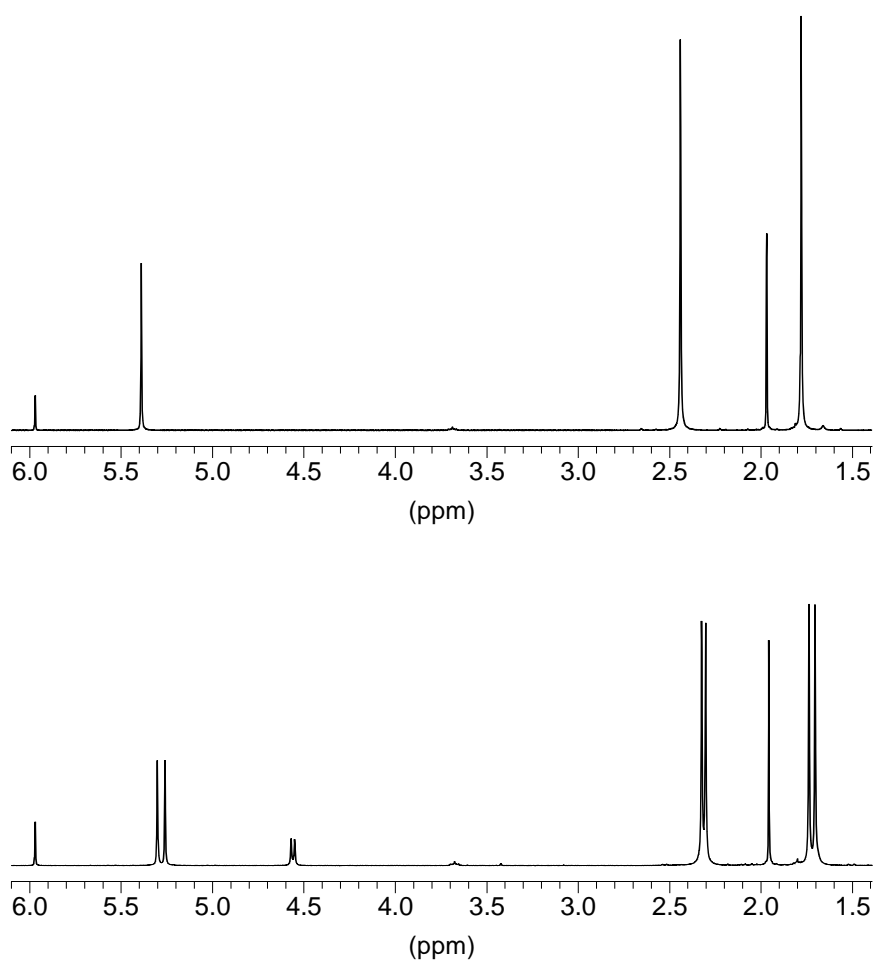
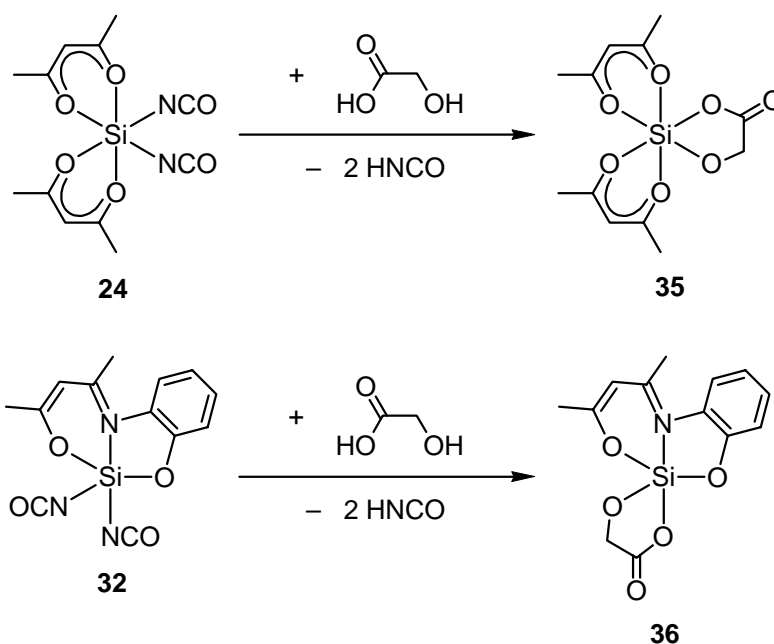


Abb. 10: Einfluss des chiralen Solvationsreagenzes (-)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol [(-)-TFAE] auf das 1H -NMR-Spektrum von **34**·1/2 CH_3CN in $C_2D_2Cl_4$ (300.1 MHz, 22 °C). Oben: 1H -NMR-Spektrum einer 50 mM Lösung von **34**·1/2 CH_3CN in $C_2D_2Cl_4$ in Abwesenheit von (-)-TFAE. Unten: 1H -NMR-Spektrum einer 50 mM Lösung von **34**·1/2 CH_3CN in $C_2D_2Cl_4$ in Gegenwart von (-)-TFAE (Molverhältnis: **34**·1/2 CH_3CN : (-)-TFAE = 1 : 1).

4.3.5 Untersuchungen zur Reaktivität von 24 und 32

Die Umsetzung der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **24–29** und der pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **32** und **33** mit Diolen sollte prinzipiell unter Substitution der jeweils zwei Cyanato-*N*- bzw. Thiocyanato-*N*-Liganden zu neuen heteroleptischen neutralen hexa- bzw. pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen führen.

Um das Potential dieser Verbindungen als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen zu testen, wurden beispielhaft die Verbindungen **24** und **32** als einfachste Vertreter gemäß Schema 17 mit einem Moläquivalent Glykolsäure umgesetzt.



Schema 17

Zu diesem Zweck wurden **24** oder **32** jeweils mit einem Moläquivalent Glykolsäure direkt im NMR-Rohr in CD_2Cl_2 gelöst. Die entstandenen Verbindungen **35** und **36** wurden anhand ihrer ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale von -173.8 bzw. -111.3 ppm identifiziert. Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten belegen das Entstehen der Verbindungen **35** und **36**. Diese Untersuchungen belegen das Potential der Verbindungen **24** und **32** als Edukte für die Synthese weiterer neutraler penta- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe. Die Ausarbeitung der Synthesen von **35** und **36** sowie die Umsetzung von **24** und **32** (oder der anderen Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Cyanato-*N*- oder Thiocyanato-*N*-Liganden) mit weiteren Diolen bieten Raum für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.

5 Kristallstrukturanalysen

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Von den Verbindungen **1**, **5–7**, *mer-9*·0.69MeOH, *mer-10*, *mer-11*·2THF, **12**, **14**, **16**, **17**, **18**, **20**·2CH₃CN, *trans-23*·2CH₃CN, *cis-24*, *cis-25*, **26–29** (jeweils als (*OC-6-12*)-Isomer isoliert), *trans-30*, (*OC-6-2'2*)-**31**, **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN konnten die Strukturen im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97 [104,105]; außer **17**: Programm SIR97 [106,107]). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 [108]. Die Analyse der intra- und intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen wurde mit dem Programm PLATON [109] durchgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind jeweils in den Legenden der entsprechenden Strukturabbildungen enthalten. Die vollständigen Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in Lit. [110] oder für die Strukturen der Verbindungen **7**, *mer-10*, *mer-11*·2THF, **14**, **17**, (*OC-6-12*)-**29** und **32** im Anhang zu finden.

In pentakoordinierten Systemen gibt es zwei energetisch günstige Koordinationspolyeder, die trigonale Bipyramide (TBP) und die quadratische Pyramide (QP). Für viele pentakoordinierte Verbindungen findet sich eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden, jedoch beobachtet man in Lösung häufig eine fluktuierende Konfiguration, in der die Liganden gemäß einer Berry-Pseudorotation die Plätze tauschen. Für diesen Mechanismus ist die quadratisch-pyramidale Konfiguration der Übergangszustand bei der Umwandlung einer trigonalen Bipyramide in die andere. Im Kristall finden sich für pentakoordinierte Systeme häufig Geometrien, die auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate durchlaufen werden. Sind bestimmte Winkelkriterien erfüllt, kann das gefundene Koordinationspolyeder hinsichtlich seines Verzerrungsgrades beschrieben werden. Dabei stellt ein Verzerrungsgrad von 0% die ideale trigonale Bipyramide dar, ein Verzerrungsgrad von 100% beschreibt eine perfekte quadratische Pyramide. Die Quantifizierung der Übergänge TBP→QP erfolgte mit dem Programm PLATON gemäß Lit. [111]. In hexakoordinierten Systemen ist hingegen das Oktaeder das bevorzugte Koordinationspolyeder, und nur in wenigen Fällen wird eine trigonal-prismatische Anordnung der Ligand-Atome beobachtet.

Die Silicium-Atome in den Verbindungen **1**, **5**, **7**, *mer-9*·0.69MeOH, *mer-10*, *mer-11*·2THF, **16**, *cis-24*, *cis-25*, **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN sowie das Germanium-Atom in **12** sind stereogene Zentren. Es wurden im Falle aller Verbindungen jeweils racemische Gemische

isoliert, in denen die entgegengesetzt konfigurierten Enantiomere kristallographisch voneinander abhängig sind.

5.2 Zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate

5.2.1 Kristallstruktur von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (**1**)^a

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **1** kristallisierte aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch [1:2 (v/v)] bei 20 °C. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall ist in Abb. 11 gezeigt.

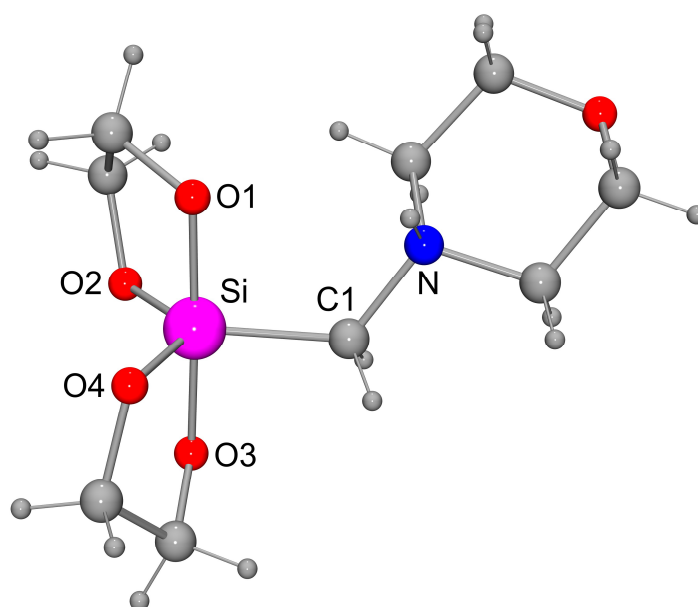


Abb. 11: Molekülstruktur von **1** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 173.70(10), Si–O2 169.16(10), Si–O3 177.00(10), Si–O4 169.62(10), Si–C1 191.04(13); O1–Si–O2 90.24(5), O1–Si–O3 176.92(5), O1–Si–O4 91.61(5), O1–Si–C1 94.85(5), O2–Si–O3 86.80(5), O2–Si–O4 121.44(5), O2–Si–C1 122.22(6), O3–Si–O4 89.23(5), O3–Si–C1 87.45(5), O4–Si–C1 115.90(6).

Wie aus Abb. 11 zu erkennen ist, lässt sich das Si-Koordinationspolyeder als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben, in der jeder der beiden Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden jeweils eine axiale (O1, O3) und eine äquatoriale (O2, O4) Position überspannt. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 173.70(10) bzw. 177.00(10) pm länger als die äquatorialen mit 169.16(10) und 169.62(10) pm.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $Fdd2$; a , 1479.5(2) pm; b , 3714.3(4) pm; c , 852.56(9) pm; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0292.

Wie durch das Vorhandensein der potentiellen *NH*-Donorfunktion und der Sauerstoff-Akzeptorfunktionen zu erwarten ist, können im Kristall von **1** Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet werden (Abb. 12; Tabelle 4). Die Ausbildung einer intermolekularen gegabelten *N–H*⋯*O2A/O3A*-Wasserstoff-Brückenbindung führt zu unendlichen Ketten entlang des $[1\ 0\ 1]$ -Vektors. Diese Wechselwirkung führt zu einer Verlängerung der *Si–O3*-Bindung im Vergleich mit der *Si–O1*-Bindung.

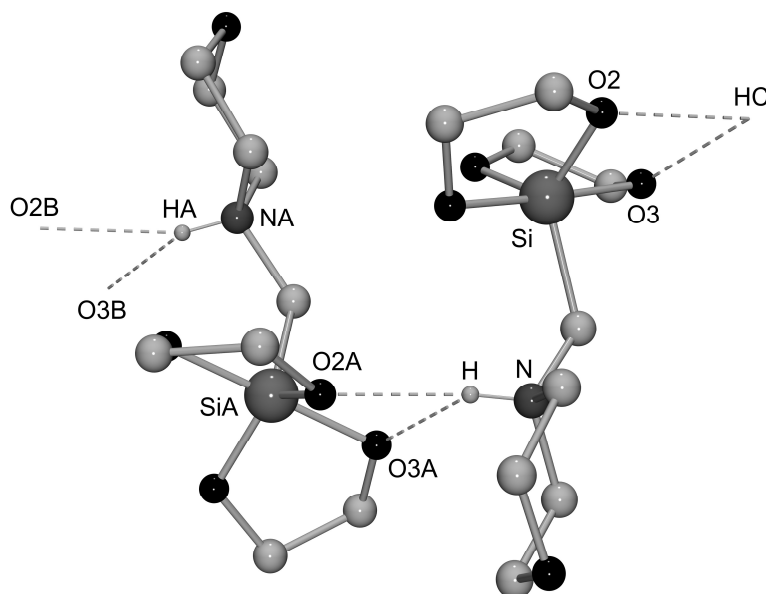


Abb. 12: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **1**. Die gestrichelten Linien zeigen intermolekulare gegabelte Wasserstoff-Brückenbindungen, die zu unendlichen Ketten entlang des $[1\ 0\ 1]$ -Vektors führen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (außer den *NH*-Atomen) weggelassen.

Tabelle 4. Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **1**.

D–H⋯A	D–H [pm]	H⋯A [pm]	D⋯A [pm]	D–H⋯A [°]
N–H⋯O2A ^{a)}	84.8(19)	208.8(19)	290.05(15)	160.4(17)
N–H⋯O3A ^{a)}	84.8(19)	230.9(17)	292.45(16)	129.7(15)

^{a)} O2A⋯H⋯O3A 65.3(5)°.

5.2.2 Kristallstruktur von [2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-mercaptoethanoato(2-)-O,S]silicat (**5**)^a

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **5** kristallisierte beim Einengen der Reaktionslösung aus Acetonitril bei 20 °C. Die Molekülstruktur von **5** im Kristall ist in Abb. 13 wiedergegeben.

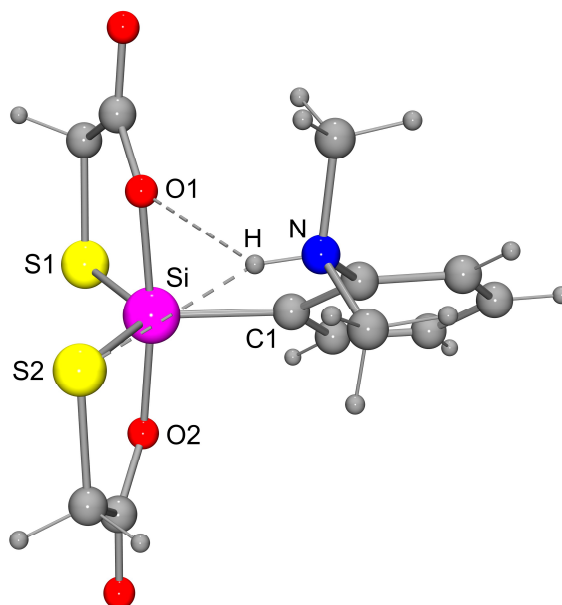


Abb. 13: Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die gestrichelten Linien zeigen intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen an. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–S1 214.74(6), Si–S2 216.32(6), Si–O1 180.74(11), Si–O2 178.21(11), Si–C1 189.38(14); S1–Si–S2 128.92(2), S1–Si–O1 89.96(4), S1–Si–O2 87.46(4), S1–Si–C1 115.01(5), S2–Si–O1 85.34(4), S2–Si–O2 90.37(4), S2–Si–C1 116.03(5), O1–Si–O2 171.97(5), O1–Si–C1 93.16(5), O2–Si–C1 94.83(6).

Das Si-Koordinationspolyeder von **5** kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, mit den beiden Schwefel-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom in den äquatorialen und den beiden Sauerstoff-Atomen in den axialen Positionen. Die beiden zweizähligen Liganden überspannen damit jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position. Der Verzerrungsgrad TBP→QP beträgt 25.6% (C1 als Pivot-Atom). Die Si–O-Bindungslängen betragen 178.21(11) und 180.74(11) pm und sind damit länger als die für **1** beobachteten. Die Si–S-Abstände betragen 214.74(6) und 216.32(6) pm und liegen in dem Bereich, wie er für andere $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst beschrieben wird [41]. Die Bindungen vom Silicium-Atom zu den Atomen, die an der intramolekularen gegabelten Wasserstoff-Brückenbindung

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 1288.36(19) pm; b , 731.43(9) pm; c , 1679.2(2) pm; α , 90°; β , 108.268(16)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0298.

N–H···S2/O1 beteiligt sind (Tabelle 5), sind jeweils etwas länger als die Bindungen zu den entsprechenden Atomen S1 und O2, die nicht am Wasserstoff-Brückenbindungssystem beteiligt sind.

Tabelle 5: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **5**.

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N–H···S2 ^{a)}	84(2)	262(2)	340.64(14)	156.1(18)
N–H···O1 ^{a)}	84(2)	233.9(19)	290.69(18)	125.4(13)

^{a)} S2···H···O1 65.7(5)°

5.2.3 Kristallstruktur von Bis[benzol-1,2-dithiolato(2–)][2-(dimethylammonio)phenyl]-silicat (**6**)^a

Kristalle des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats **6** konnten direkt aus dem Reaktionsansatz entnommen werden (20 °C, Acetonitril). Die Molekülstruktur von **6** im Kristall ist in Abb. 14 gezeigt.

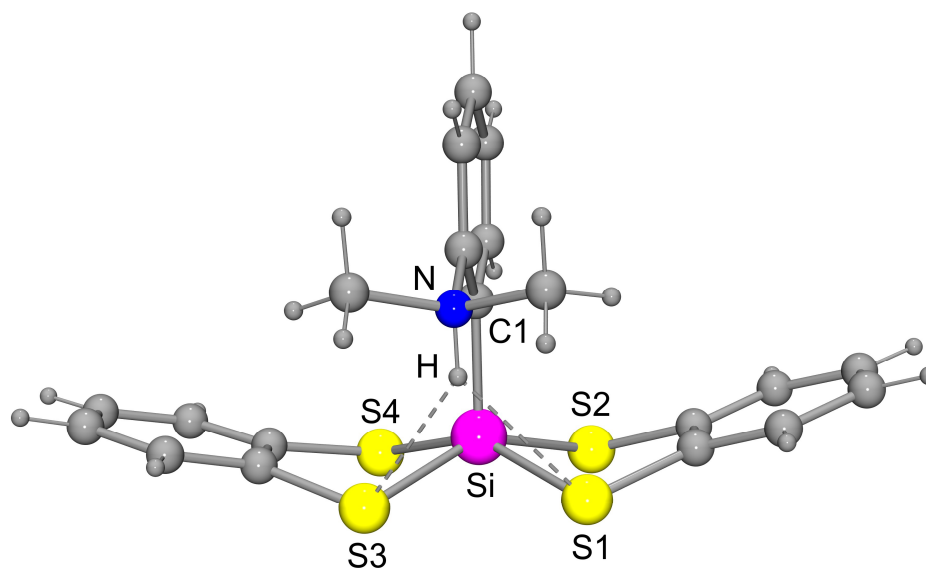


Abb. 14: Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die gestrichelten Linien zeigen intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen an. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–S1 225.58(6), Si–S2 222.51(6), Si–S3 223.74(6), Si–S4 223.43(6), Si–C1 190.32(15); S1–Si–S2 88.84(2), S1–Si–S3 82.41(2), S1–Si–S4 152.24(2), S1–Si–C1 103.52(5), S2–Si–S3 150.08(2), S2–Si–S4 85.42(2), S2–Si–C1 103.96(5), S3–Si–S4 89.15(2), S3–Si–C1 105.89(5), S4–Si–C1 104.23(5).

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1001.62(15) pm; b , 1351.18(17) pm; c , 1543.22(19) pm; α , 90°; β , 105.046(16)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0359.

Das Si-Koordinationspolyeder lässt sich als leicht verzerrte quadratische Pyramide beschreiben (Verzerrungsgrad TBP→QP 96.2%; C1 als Pivot-Atom), mit den vier Schwefel-Atomen in den basalen Positionen und dem Kohlenstoff-Atom in der apikalen Position. Die bisher bekannten zwitterionischen pentakoordinierten Silicium-Verbindungen mit SiS_4C -Gerüst [23,40] sind alle verzerrt trigonal-bipyramidal gebaut, mit zwei Schwefel-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom in den äquatorialen und zwei Schwefel-Atomen in den axialen Positionen. Dort finden sich Si–S-Abstände von 215.88(9)–217.28(9) pm für die äquatorialen und 228.71(7)–234.75(8) pm für die axialen Bindungen. Die für **6** beobachteten Si–S-Abstände liegen mit 222.51(6)–225.58(6) pm zwischen diesen Werten. Im Kristall findet sich eine intramolekulare gegabelte N–H⋯S1/S3-Wasserstoff-Brückenbindung (Tabelle 6).

Tabelle 6: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **6**.

D–H⋯A	D–H [pm]	H⋯A [pm]	D⋯A [pm]	D–H⋯A [°]
N–H⋯S1 ^{a)}	91(2)	258(2)	331.42(15)	138.7(17)
N–H⋯S3 ^{a)}	91(2)	248(2)	324.74(15)	142.2(17)

^{a)} S1⋯H⋯S3 71.7(6)°

5.3 Hexakoordinierte Silicium- und Germanium-Verbindungen mit SiO_6 - oder GeO_6 -Gerüst

5.3.1 Kristallstruktur von 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidiniumtris[oxalato(2–)]silicat (**7**)^a

Kristalle des $\lambda^6 Si$ -Silicats **7** konnten durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten werden (Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C). Die Struktur des Dianions im Kristall von **7** ist in Abb. 15 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder von **7** lässt sich als leicht verzerrtes Oktaeder beschreiben, mit maximalen Abweichungen von 3.96(6)° von den idealen 90°-Winkeln bzw. 4.37(6)° von den idealen 180°-Winkeln. Die Si–O-Abstände betragen 176.66(12)–178.81(12) pm und liegen damit im Bereich, wie er von anderen Tris[oxalato(2–)]silicaten bekannt ist [43,55].

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 890.90(13) pm; b , 2411.8(2) pm; c , 1106.05(18) pm; α , 90°; β , 99.871(18)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0377.

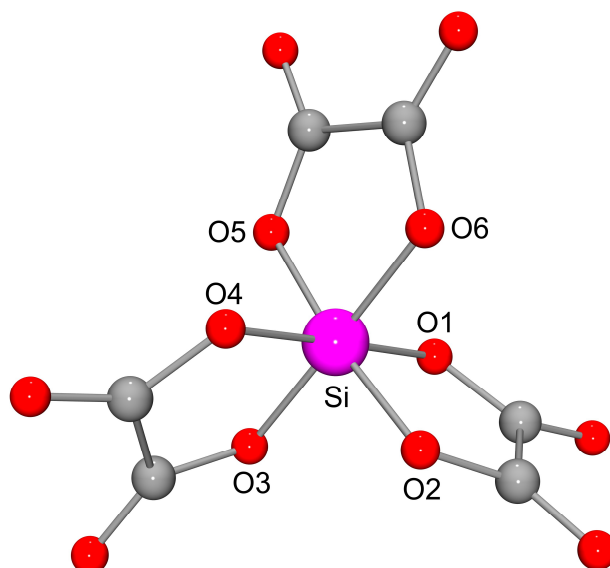


Abb. 15: Struktur des Dianions im Kristall von **7** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 177.18(12), Si–O2 177.35(12), Si–O3 176.66(12), Si–O4 177.46(12), Si–O5 178.81(12), Si–O6 177.67(12); O1–Si–O2 88.27(6), O1–Si–O3 89.53(6), O1–Si–O4 176.87(6), O1–Si–O5 89.19(6), O1–Si–O6 93.54(6), O2–Si–O3 93.96(6), O2–Si–O4 90.19(6), O2–Si–O5 175.66(6), O2–Si–O6 89.24(5), O3–Si–O4 87.86(5), O3–Si–O5 89.53(5), O3–Si–O6 175.63(6), O4–Si–O5 92.51(6), O4–Si–O6 89.16(6), O5–Si–O6 87.41(6).

Im Kristall von **7** finden sich Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den *OH*- und *NH*-Donorfunktionen der Kationen und den Sauerstoff-Akzeptorfunktionen des Dianions. Dieses Wasserstoff-Brückenbindungssystem ist in Abb. 16 gezeigt. Man beobachtet drei intermolekulare N–H⋯O-Wasserstoff-Brückenbindungen sowie eine O–H⋯O-Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den Kationen und dem Dianion. Dies führt zu isolierten Aggregaten, die aus vier Kationen und zwei Dianionen bestehen. Zusätzlich findet sich eine intramolekulare N–H⋯O-Wasserstoff-Brückenbindung in einem der zwei Kationen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **7**.

D–H⋯A	D–H [pm]	H⋯A [pm]	D⋯A [pm]	D–H⋯A [°]
N1–H1⋯O7 ^{a)}	88(2)	217(2)	294.7(2)	147.0(16)
N1–H1⋯O8 ^{a)}	88(2)	247(2)	309.7(2)	128.4(17)
N2–H2⋯O3 ^{b)}	100(3)	215(3)	291.3(6)	131.6(17)
N2–H2⋯O14 ^{b)}	100(3)	245(5)	289(4)	106.1(17)
O13–H13⋯O11	840.1	197.47	280.00(19)	167.18

^{a)} O7⋯H1⋯O8 75.5(7)°

^{b)} O3⋯H2⋯O14 91.5(11)°

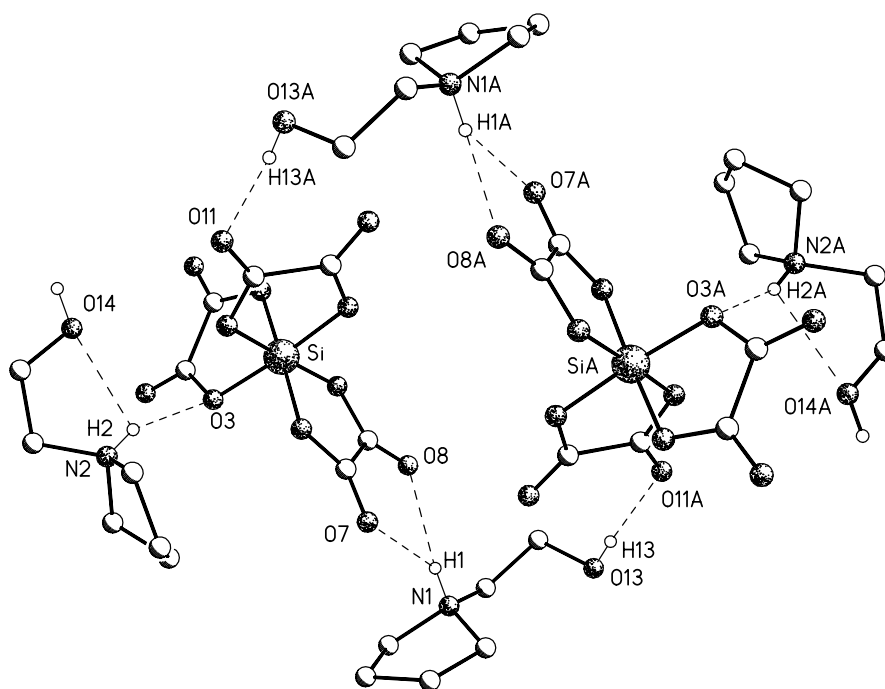


Abb. 16: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **7**. Die gestrichelten Linien zeigen die Wasserstoff-Brückenbindungen. Es werden isolierte Aggregate gebildet, die aus vier Kationen und zwei Dianionen bestehen. Die Wasserstoff-Atome (außer den *OH*- und *NH*-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

5.3.2 Kristallstruktur von 1-(2-Hydroxyethyl)piperidinium-*mer*-tris[2-hydroxy-2,2-dimethylethanoato(2-)-*O*¹,*O*²]silicat—0.69Methanol (*mer*-9•0.69MeOH)^a

Das λ^6 Si-Silicat *mer*-9•0.69MeOH kristallisierte bei 20 °C durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **9** in Tetrahydrofuran. Die Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-9•0.69MeOH ist in Abb. 17 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder im Kristall von *mer*-9•0.69MeOH lässt sich als verzerrtes Oktaeder beschreiben (maximale Abweichungen von den idealen 90°- und 180°-Winkeln: 4.96(5) bzw. 6.64(5)°), in dem die Liganden meridional angeordnet sind. Die Si–O-Abstände zu den Carboxylatosauerstoff-Atomen sind mit 180.84(11)–182.22(11) pm länger als die Si–O-Abstände zu den Alkoholatosauerstoff-Atomen (172.64(10)–175.89(10) pm).

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *P*₂₁/*c*; *a*, 1115.18(19) pm; *b*, 1856.7(2) pm; *c*, 1594.4(3) pm; α , 90°; β , 91.75(2)°; γ , 90°; *R*₁ [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0514.

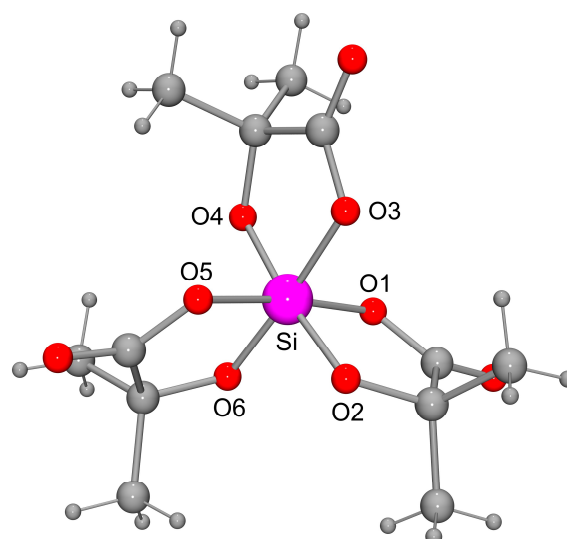


Abb. 17: Struktur des Dianions im Kristall von *mer-9*·0.69MeOH mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 180.84(11), Si–O2 175.89(10), Si–O3 182.22(11), Si–O4 172.64(10), Si–O5 181.74(11), Si–O6 174.53(11); O1–Si–O2 86.59(5), O1–Si–O3 94.12(5), O1–Si–O4 91.25(5), O1–Si–O5 173.36(5), O1–Si–O6 90.18(5), O2–Si–O3 86.77(5), O2–Si–O4 173.39(5), O2–Si–O5 87.49(5), O2–Si–O6 94.75(5), O3–Si–O4 87.15(5), O3–Si–O5 88.54(5), O3–Si–O6 175.51(5), O4–Si–O5 94.96(5), O4–Si–O6 91.50(5), O5–Si–O6 87.31(5).

Im Kristall von *mer-9*·0.69MeOH finden sich drei N–H···O- sowie zwei O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den beiden Kationen und dem Dianion. Diese führen zu isolierten Aggregaten, die jeweils aus zwei Kationen und einem Dianion bestehen. Zusätzlich bilden beide Kationen eine intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindung aus (Abb. 18; Tabelle 8).

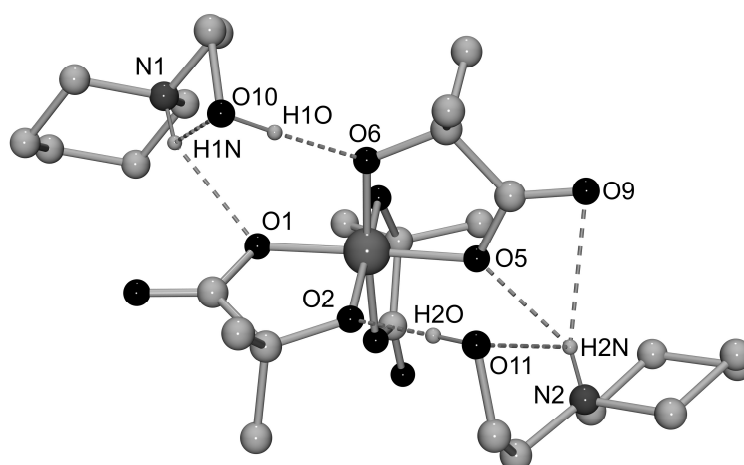


Abb. 18: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-9*·0.69MeOH. Die gestrichelten Linien zeigen intermolekulare und intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen an. Diese führen zur Ausbildung von isolierten Aggregaten, die aus zwei Kationen und einem Dianion bestehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen (außer den OH- und NH-Atomen).

Tabelle 8: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer*-**9**·0.69MeOH.

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N1–H1N···O1 ^{a)}	85(2)	219(2)	294.89(18)	149.5(18)
N1–H1N···O10 ^{a)}	85(2)	252(2)	284.71(19)	104.2(15)
O10–H1O···O6	94(3)	172(3)	265.65(17)	173(2)
N2–H2N···O5 ^{b)}	87.2(19)	219.0(19)	291.58(17)	140.4(17)
N2–H2N···O9 ^{b)}	87.2(19)	248.8(19)	331.5(2)	158.5(17)
N2–H2N···O11 ^{b)}	87.2(19)	249.6(19)	284.84(17)	105.0(14)
O11–H2O···O2	84(2)	179(2)	263.52(16)	176(2)

^{a)} O1···H1N···O10 83.7(7)°

^{b)} O5···H2N···O9 56.2(4)°, O5···H2N···O11 82.3(6)°, O9···H2N···O11 89.4(6)°.

5.3.3 Kristallstruktur von Triethylammonium-*mer*-tris[3-methylsalicylato(2-)-O¹,O³]-silicat (*mer*-**10**)^a

Das λ^6 Si-Silicat *mer*-**10** kristallisierte aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch [1:2 (v/v)] bei 20 °C. Die Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-**10** ist in Abb. 19 gezeigt.

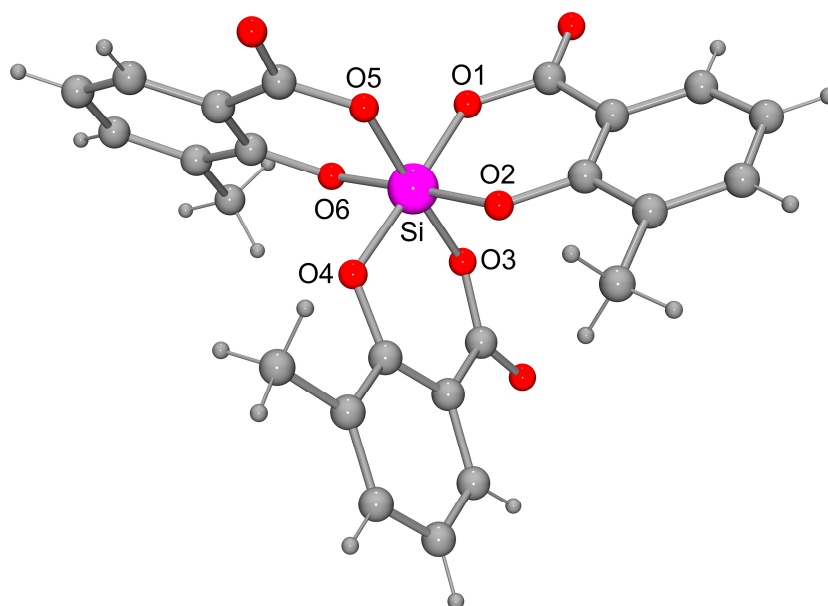


Abb. 19: Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-**10** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 176.22(13), Si–O2 174.65(14), Si–O3 180.53(14), Si–O4 175.21(13), Si–O5 179.27(14), Si–O6 174.75(14); O1–Si–O2 94.15(6), O1–Si–O3 88.21(6), O1–Si–O4 178.07(8), O1–Si–O5 89.74(7), O1–Si–O6 87.43(7), O2–Si–O3 91.76(7), O2–Si–O4 87.39(6), O2–

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $Pna2_1$; a , 3427.3(7) pm; b , 938.50(19) pm; c , 1105.9(2) pm; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R_1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0301.

Si–O5 87.46(7), O2–Si–O6 178.21(7), O3–Si–O4 92.91(6), O3–Si–O5 177.74(7), O3–Si–O6 87.45(6), O4–Si–O5 89.17(7), O4–Si–O6 91.04(7), O5–Si–O6 93.38(7).

Das Silicium-Atom in *mer-10* wird von seinen sechs Ligand-Atomen in Form eines leicht verzerrten Oktaeders umgeben. Die maximale Abweichung von den idealen 90°-Winkeln beträgt 4.15(6)°, die von den 180°-Winkeln 2.26(7)°. Die Si–O-Bindungslängen liegen im Bereich 174.65(14)–180.53(14) pm, wobei die Abstände des Silicium-Atoms zu den Carboxylatosauerstoff-Atomen größer sind als die zu den Alkoholatosauerstoff-Atomen. Im Kristall ist eine meridionale Anordnung der Liganden realisiert.

Wie aufgrund des Vorliegens der potentiellen NH-Donorfunktionen der Kationen und der potentiellen Sauerstoff-Akzeptoratome des Dianions zu erwarten ist, findet sich im Kristall von *mer-10* ein Wasserstoff-Brückenbindungssystem. Man beobachtet eine gegabelte N2–H02···O3/O8-Wasserstoff-Brückenbindung sowie eine N1–H01···O9-Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den beiden Kationen und dem Dianion (Abb. 20; Tabelle 9). Dies führt zur Bildung von isolierten Aggregaten, die aus zwei Kationen und einem Dianion bestehen.

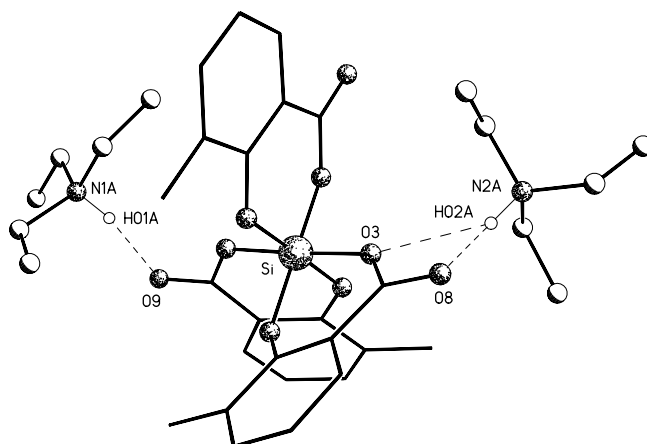


Abb. 20: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-10*. Die gestrichelten Linien zeigen Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den beiden Kationen und einem Dianion an. Diese führen zu isolierten Aggregaten, die jeweils aus zwei Kationen und einem Dianion bestehen. Die Wasserstoff-Atome (außer den NH-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, und die Kohlenstoff-Atome der Salicylato(2-)–Liganden sind als Stabmodelle dargestellt.

Tabelle 9: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-10*.

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N1–H01···O9	91(2)	184(2)	272.3(2)	166(2)
N2–H02···O3 ^{a)}	105(2)	251(2)	320.3(2)	122.9(14)
N2–H02···O8 ^{a)}	105(2)	169(2)	274.5(2)	177(2)

^{a)} O3···H02···O8 59.6(7)°.

5.3.4 Kristallstruktur von Piperidinium-*mer*-tris[5-chlorsalicylato(2-)- O^1, O^3]silicat— Ditetrahydrofuran (*mer*-11·2THF)^a

Das λ^6 Si-Silicat *mer*-11·2THF kristallisierte aus Tetrahydrofuran bei 20 °C. Die Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-11·2THF ist in Abb. 21 gezeigt.

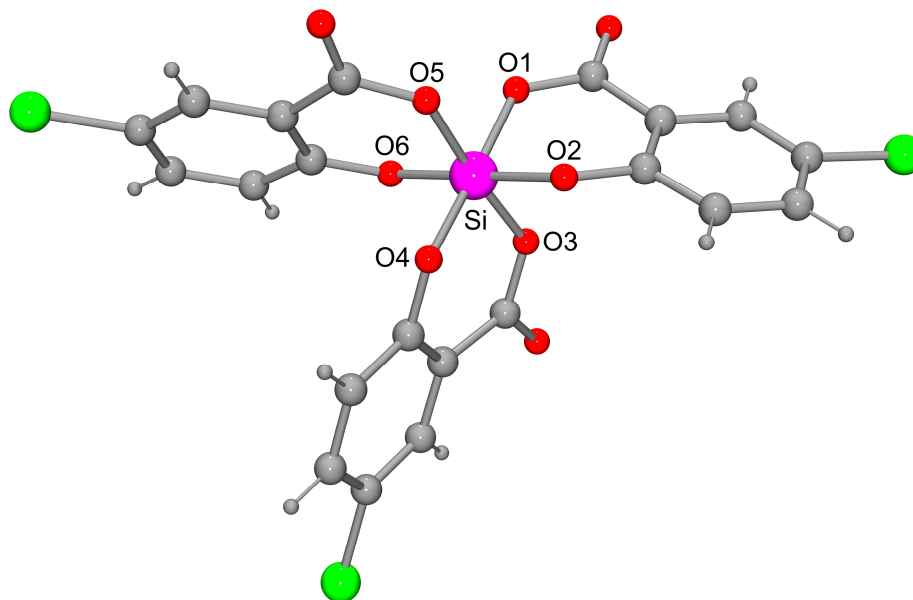


Abb. 21: Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-11·2THF mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 178.64(11), Si–O2 177.78(12), Si–O3 177.55(11), Si–O4 175.37(11), Si–O5 178.68(11), Si–O6 174.63(12); O1–Si–O2 91.35(5), O1–Si–O3 87.97(5), O1–Si–O4 176.76(5), O1–Si–O5 88.36(5), O1–Si–O6 88.01(5), O2–Si–O3 90.69(6), O2–Si–O4 87.92(5), O2–Si–O5 86.30(6), O2–Si–O6 179.09(5), O3–Si–O4 95.19(5), O3–Si–O5 175.20(5), O3–Si–O6 88.64(6), O4–Si–O5 88.45(5), O4–Si–O6 92.76(5), O5–Si–O6 94.33(6).

Das Si-Koordinationspolyeder von *mer*-11·2THF lässt sich als verzerrtes Oktaeder mit O–Si–O-Winkeln in den Bereichen 86.30(6)–95.19(5)° und 175.20(5)–179.09(5)° beschreiben. Die Si–O-Abstände betragen 174.63(12)–178.68(11) pm.

Wie aufgrund des Vorliegens der potentiellen NH-Donorfunktionen der Kationen und der potentiellen Sauerstoff-Akzeptoratome des Dianions zu erwarten ist, findet sich im Kristall von *mer*-11·2THF ein Wasserstoff-Brückenbindungssystem. Man beobachtet eine gegabelte Wasserstoff-Brückenbindung (N2–H04···O2/O4) sowie drei nichtgegabelte Wasserstoff-Brückenbindungen (N1–H01···O8, N1–H02···O7, N2–H03···O9) zwischen den beiden Kationen und dem Dianion. Dies führt zu eindimensionalen unendlichen Ketten entlang dem

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 1222.2(2) pm; b , 1311.6(2) pm; c , 1403.6(3) pm; α , 108.15(2)°; β , 91.22(2)°; γ , 105.11(2)°; R_1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0369.

[1 1 0]-Vektor. Die Tetrahydrofuran-Moleküle sind nicht am Wasserstoff-Brückenbindungssystem beteiligt (Abb. 22; Tabelle 10).

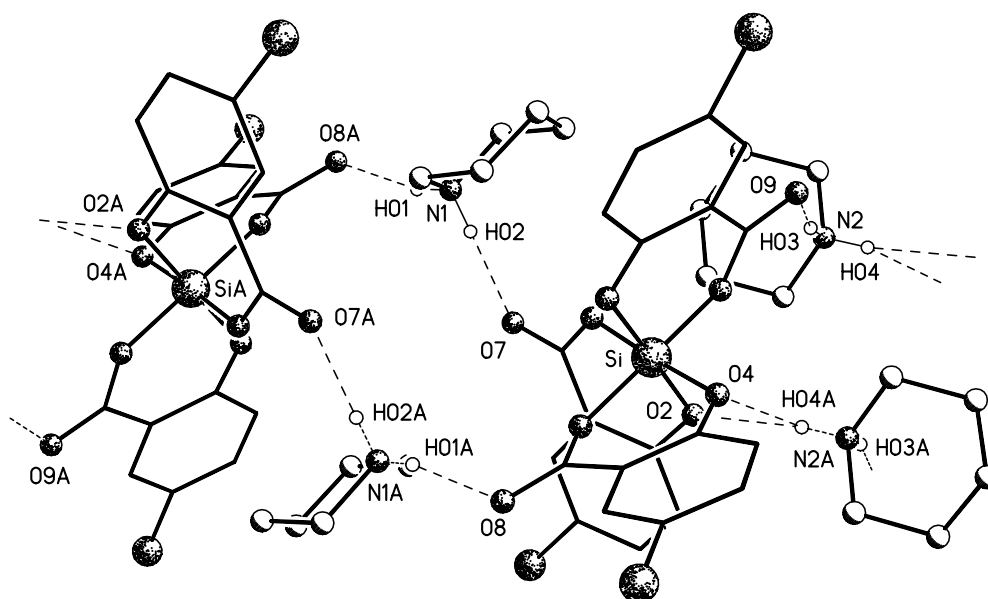


Abb. 22: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer*-11·2THF. Die gestrichelten Linien zeigen Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den beiden Kationen und dem Dianion an. Diese führen zu eindimensionalen unendlichen Ketten entlang dem [1 1 0]-Vektor. Die Wasserstoff-Atome (außer den NH-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kohlenstoff-Atome der Salicylato(2-)-Liganden sind als Stabmodelle dargestellt.

Tabelle 10: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer*-11·2THF.

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N1–H01···O8	83(2)	196(2)	276.5(2)	163(2)
N1–H02···O7	87(3)	191(3)	278.2(2)	179(2)
N2–H03···O9	94(2)	190(2)	282.97(19)	168.9(19)
N2–H04···O2 ^{a)}	84(2)	201(2)	283.4(2)	171(2)
N2–H04···O4 ^{a)}	84(2)	254(2)	307.66(19)	122.7(17)

^{a)} O2···H04···O4 63.9(6)°

5.3.5 Kristallstruktur von Triethylammoniumtris[oxalato(2-)]germanat (**12**)^a

Kristalle des $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanats **12** konnten durch Umkristallisation aus Ethanol (Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C) erhalten werden. Die Struktur des Dianions im Kristall von **12** ist in Abb. 23 gezeigt.

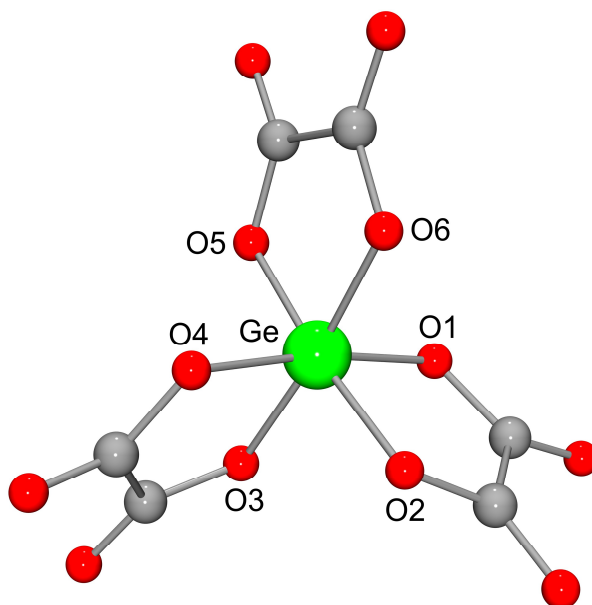


Abb. 23: Struktur des Dianions im Kristall von **12** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge–O1 188.18(14), Ge–O2 189.84(13), Ge–O3 188.32(14), Ge–O4 187.60(14), Ge–O5 187.97(13), Ge–O6 187.39(14); O1–Ge–O2 85.60(6), O1–Ge–O3 89.55(6), O1–Ge–O4 172.30(6), O1–Ge–O5 89.39(6), O1–Ge–O6 94.86(6), O2–Ge–O3 92.87(6), O2–Ge–O4 88.37(6), O2–Ge–O5 174.01(6), O2–Ge–O6 90.99(6), O3–Ge–O4 85.97(6), O3–Ge–O5 90.36(6), O3–Ge–O6 174.35(5), O4–Ge–O5 96.89(6), O4–Ge–O6 90.02(6), O5–Ge–O6 86.16(6).

Das Koordinationspolyeder um das zentrale Germanium-Atom lässt sich als verzerrtes Oktaeder beschreiben, mit O–Ge–O-Winkeln in den Bereichen von 85.60(6)–96.89(6)° und 172.30(6)–174.35(5)°. Die Ge–O-Abstände betragen 187.39(14)–189.84(13) pm. Diese strukturellen Parameter entsprechen denen anderer Tris[oxalato(2-)]germanat-Dianionen, deren Kristallstrukturen in der Literatur beschrieben werden [62].

Wie durch das Vorhandensein der potentiellen NH-Donorfunktionen der Kationen und der zwölf potentiellen Sauerstoff-Akzeptoratome des Dianions zu erwarten ist, findet man im Kristall von **12** ein Wasserstoff-Brückenbindungssystem. Je zwei Kationen und ein Dianion

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 1153.8(2) pm; b , 1348.6(3) pm; c , 1558.2(3) pm; α , 90°; β , 91.21(3)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0283.

bilden — verbunden durch zwei intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen — isolierte Aggregate (Abb. 24; Tabelle 11).

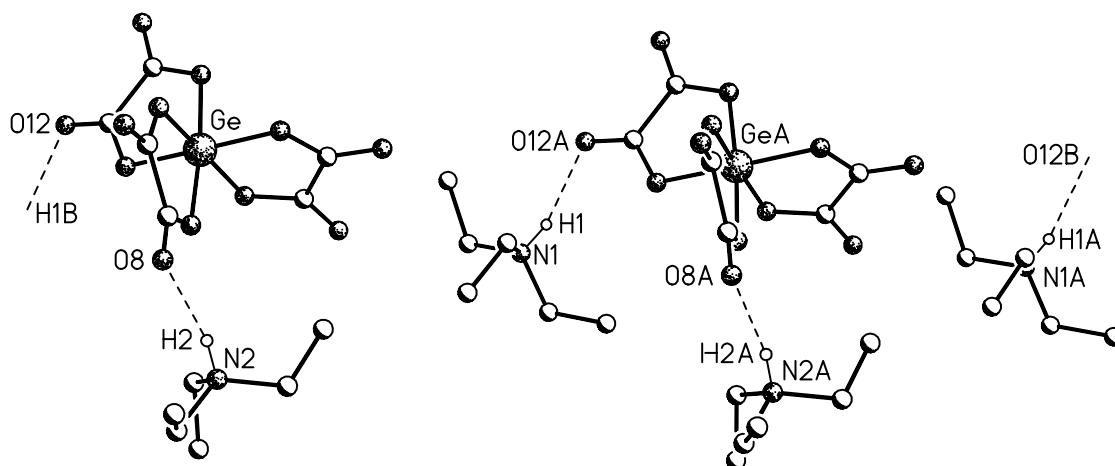


Abb. 24: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **12**. Die gestrichelten Linien zeigen intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Kationen und dem Dianion an. Es werden isolierte Aggregate gebildet, die jeweils aus zwei Kationen und einem Dianion bestehen. Die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (außer den NH-Atomen).

Tabelle 11: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **12**.

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N1–H1···O12	88(2)	207(2)	289.5(2)	155(2)
N2–H2···O8	88(3)	201(3)	287.3(3)	167(2)

5.3.6 Kristallstruktur von Tri(*n*-butyl)ammoniumbis[citrato(3–)-O¹,O³,O⁶]-germanat (**14**)^a

Kristalle von **14** konnten bei 20 °C aus wässriger Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Struktur des Dianions im Kristall von **14** ist in Abb. 25 gezeigt.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 1074.26(9) pm; b , 1569.19(8) pm; c , 2502.4(2) pm; α , 90°; β , 96.796(10)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0306.

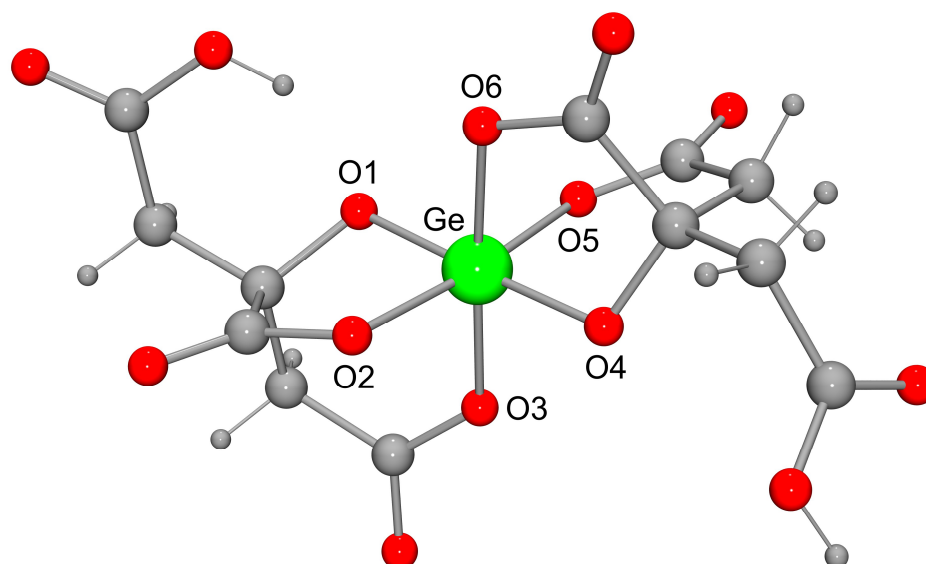


Abb. 25: Struktur des Dianions im Kristall von **14** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge–O1 183.21(10), Ge–O2 192.02(11), Ge–O3 190.39(11), Ge–O4 181.90(10), Ge–O5 191.20(11), Ge–O6 192.32(10); O1–Ge–O2 86.38(4), O1–Ge–O3 92.49(5), O1–Ge–O4 178.43(4), O1–Ge–O5 86.89(4), O1–Ge–O6 91.79(5), O2–Ge–O3 90.12(5), O2–Ge–O4 94.43(5), O2–Ge–O5 173.21(4), O2–Ge–O6 89.19(5), O3–Ge–O4 88.85(5), O3–Ge–O5 91.06(5), O3–Ge–O6 175.61(5), O4–Ge–O5 92.28(5), O4–Ge–O6 86.88(4), O5–Ge–O6 90.13(5).

Das chirale $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanat **14** kristallisiert isotyp zu seinem Silicium-Analogon **15** [44] als Racemat. Im Kristall finden sich symmetrieverknüpft sowohl das (*S,S*)- als auch das (*R,R*)-Isomer. Das zentrale Germanium-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben (maximale Abweichungen von den idealen 90°- und 180°-Winkeln: 4.43(5) bzw. 6.79(4)°). Die beiden dreizähligen Citrato(3[−])-Liganden koordinieren jeweils mit zwei Carboxylatosauerstoff-Atomen (O2/O3, O5/O6) und einem Alkoholatosauerstoff-Atom (O1, O4) an das Germanium-Atom. Dadurch werden zwei bicyclische Systeme gebildet, die jeweils aus einem fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ring bestehen. Die Ge–O-Abstände zu den Carboxylatosauerstoff-Atomen betragen 190.39(11)–192.32(10) pm und sind damit deutlich größer als die Ge–O-Abstände zu den Alkoholatosauerstoff-Atomen, die in einem Bereich von 181.90(10)–183.21(10) pm liegen. Intermolekulare gegabelte N1–H1 \cdots O3/O8-Wasserstoff-Brückenbindungen sowie intermolekulare nichtgegabelte O14–H14 \cdots O13- und N2–H2 \cdots O10-Wechselwirkungen führen zur Bildung von zentrosymmetrischen Aggregaten, die aus zwei Dianionen und vier Kationen bestehen. Zusätzlich beobachtet man eine O11–H11 \cdots O1-Wasserstoff-Brückenbindung (Abb. 26; Tabelle 12).

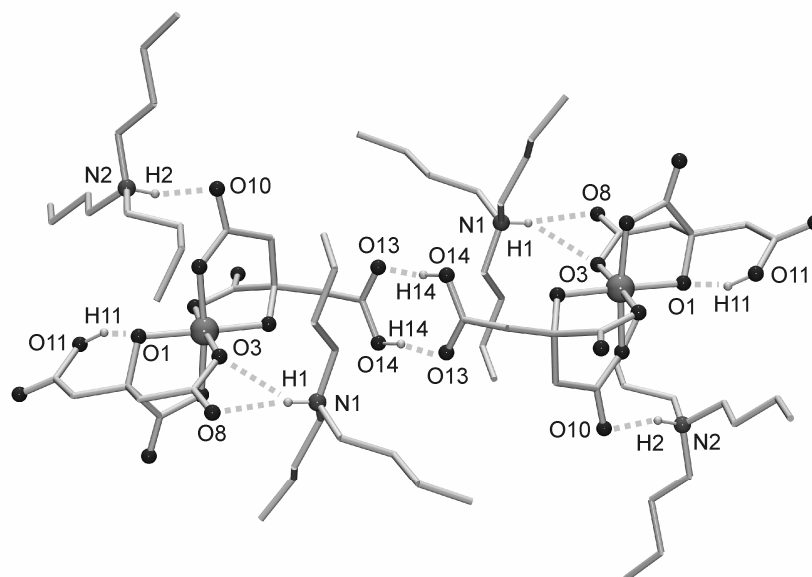


Abb. 26: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **14**. Die gestrichelten Linien zeigen Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Bildung von zentrosymmetrischen Dimeren führen, die aus zwei Dianionen und vier Kationen bestehen. Die Wasserstoff-Atome (außer den OH- und NH-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kohlenstoff-Atome sind als Stabmodelle dargestellt.

Tabelle 12: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **14**.^{a)}

D–H···A	D–H [pm]	H···A [pm]	D···A [pm]	D–H···A [°]
N1–H1···O3 ^{b)}	88(2)	253(2)	310.86(17)	124.1(16)
N1–H1···O8 ^{b)}	88(2)	198(2)	285.25(18)	169.5(19)
N2–H2···O10	83(2)	202(2)	284.2(2)	168(2)
O11–H11···O1	89(3)	176(3)	259.07(16)	155(2)
O14–H14···O13	91(2)	173(2)	162.54(17)	171(2)

^{a)} Da der H2···O5-Abstand in der Kristallstruktur von **14** mehr als 260 pm beträgt, erkennt das Computerprogramm PLATON keine intramolekulare N2–H2···O5-Wechselwirkung, wie sie in der isotypen Kristallstruktur des Silicium-Analogons **15** beobachtet wird.

^{b)} O3···H1···O8 56.9(5)°.

5.3.7 Kristallstruktur von [Benzilato(2–)-O¹,O²]bis[1,3-diphenylpropan-1,3-dionato(1–)-O,O']silicium(IV) (**16**)^a

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **16** kristallisierte aus einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch [1:1 (v/v)] bei 20 °C. Die Molekülstruktur ist in Abb. 27 gezeigt.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 1140.0(2) pm; b , 1167.7(2) pm; c , 1463.9(3) pm; α , 103.99(2)°; β , 91.67(2)°; γ , 110.92(2)°; $R_1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0396.

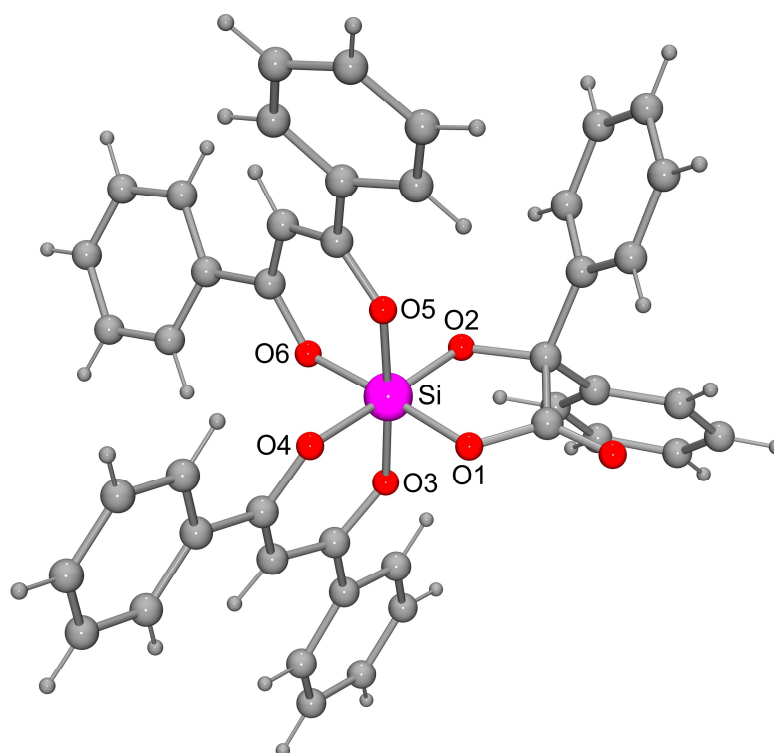


Abb. 27: Molekülstruktur von **16** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 176.01(11), Si–O2 169.26(10), Si–O3 179.93(10), Si–O4 178.00(10), Si–O5 182.08(10), Si–O6 177.06(11); O1–Si–O2 90.31(5), O1–Si–O3 91.72(5), O1–Si–O4 88.21(5), O1–Si–O5 89.00(5), O1–Si–O6 177.45(4), O2–Si–O3 92.25(5), O2–Si–O4 175.42(5), O2–Si–O5 92.43(5), O2–Si–O6 91.17(5), O3–Si–O4 92.13(5), O3–Si–O5 175.26(4), O3–Si–O6 86.15(5), O4–Si–O5 83.20(5), O4–Si–O6 90.47(5), O5–Si–O6 93.01(5).

Das Si-Koordinationspolyeder von **16** ist ein verzerrtes Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90°- und 180°-Winkeln von 6.80(5) bzw. 4.74(4)°. Die Si–O-Abstände betragen 169.26(10)–182.08(10) pm und sind damit ähnlich denen, die für andere anionische und kationische hexakoordinierte Silicium-Verbindungen mit SiO_6 -Gerüst beobachtet werden [18]. Die Si–O-Abstände zu den Sauerstoff-Atomen des dianionischen zweizähligen Liganden sind dabei kürzer als die zu den Sauerstoff-Atomen der monoanionischen zweizähligen Liganden (vgl. Legende von Abb. 27).

Bei genauerem Betrachten der Kristallstruktur von **16** zeigt sich die Existenz von „zentrosymmetrischen Dimeren“, die durch π - π -Wechselwirkungen aufgebaut sind (C–H \cdots π -Anziehungen) (in diesem Zusammenhang siehe Lit. [112–114]). Die π - π -gestaffelten fast coplanaren [1,3-Diphenylpropan-1,3-dionato(1-)- O,O']-Liganden zeigen einen mittleren Abstand von 347 pm (maximale Abweichung 4 pm). Die [1,3-Diphenylpropan-1,3-dion-

ato(1-)-O,O']-Liganden, die nicht an dieser π - π -Staffelung beteiligt sind, zeigen keine Planarität (Abb. 28).

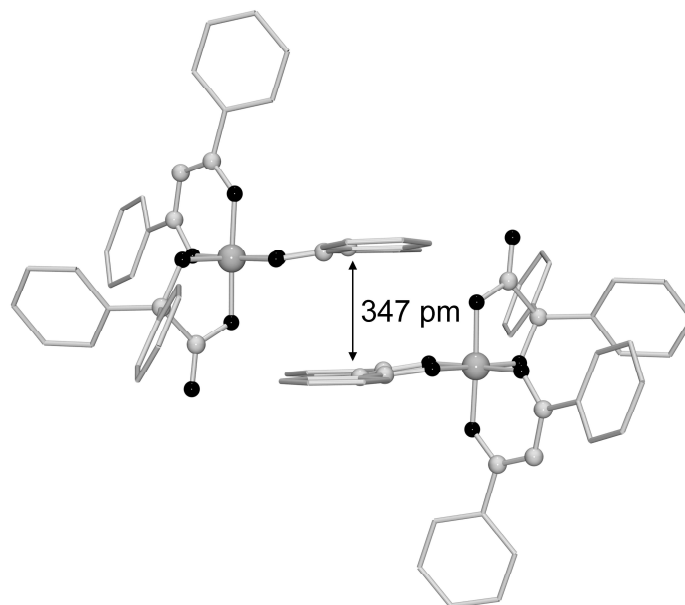


Abb. 28: π - π -Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **16** im Kristall. Es werden „zentrosymmetrische Dimere“ gebildet.

5.4 Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit Cyanato-*N*- und Thiocyanato-*N*-Liganden^a

5.4.1 Kristallstruktur von Tetra(thiocyanato-*N*)silan (**17**)^b

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **17** wurden direkt aus dem Reaktionsansatz durch Abkühlen einer siedenden Lösung von **17** in Toluol auf 20 °C erhalten. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 29 wiedergegeben.

Die Si–N-Bindungslängen betragen 167.45(14)–168.31(15) pm. Das Si-Koordinationspolyeder entspricht einem fast idealen Tetraeder mit N–Si–N-Winkeln im Bereich von 108.81(7)–109.94(7)°. Die Si–N–C-Winkel belaufen sich auf 174.54(15)–177.12(15)°, und die N–C–S-Winkel betragen 178.98(16)–179.77(18)°. Damit sind die Si–NCS-Einheiten beinahe linear angeordnet.

^a Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird in diesem Kapitel auch die Kristallstruktur von Tetra(thiocyanato-*N*)-silan (**17**) behandelt.

^b Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $I4_1/a$; a , 1502.80(13) pm; b , 1502.80(13) pm; c , 1863.4(2) pm; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0284.

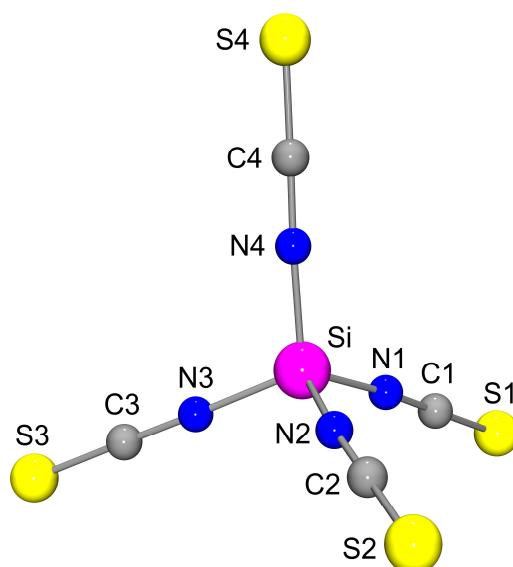


Abb. 29: Molekülstruktur von **17** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–N1 168.31(15), Si–N2 167.88(14), Si–N3 167.79(14), Si–N4 167.45(14), N1–C1 118.2(2), N2–C2 118.3(2), N3–C3 118.5(2), N4–C4 118.3(2), C1–S1 155.92(17), C2–S2 155.73(16), C3–S3 155.76(16), C4–S4 155.56(16); N1–Si–N2 109.64(7), N1–Si–N3 108.81(7), N1–Si–N4 109.42(7), N2–Si–N3 109.34(7), N2–Si–N4 109.94(7), N3–Si–N4 109.67(7), Si–N1–C1 174.74(15), Si–N2–C2 174.54(15), Si–N3–C3 176.22(14), Si–N4–C4 177.12(15), N1–C1–S1 179.77(18), N2–C2–S2 179.15(16), N3–C3–S3 179.17(16), N4–C4–S4 178.98(16).

5.4.2 Kristallstruktur von Tetraethylammoniumhexa(thiocyanato-*N*)silicat (**18**)^a

Kristalle des literaturbekannten $\lambda^6\text{Si}$ -Silicats **18** [71] konnten bei -20 °C aus Tetrahydrofuran erhalten werden. Abb. 30 zeigt die Struktur des Dianions im Kristall von **18**.

Die Si–N-Bindungslängen liegen im Bereich von 182.2(2)–183.2(2) pm. Das Si-Koordinationspolyeder entspricht einem fast idealen Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90° - und 180° -Winkeln von $0.59(9)^\circ$ und 0° . Die Si–N–C-Winkel liegen im Bereich von $170.2(2)$ – 180.0° , und die N–C–S-Winkel betragen $178.5(2)$ – 180.0° . Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse stimmen mit denen der in der Literatur berichteten überein (Kristallisation aus Acetonitril), jedoch sind die hier erhaltenen Daten von deutlich besserer Qualität.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P4_2/m$; a , 1035.65(15) pm; b , 1035.65(15) pm; c , 1536.9(3) pm; α , 90° ; β , 90° ; γ , 90° ; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0262.

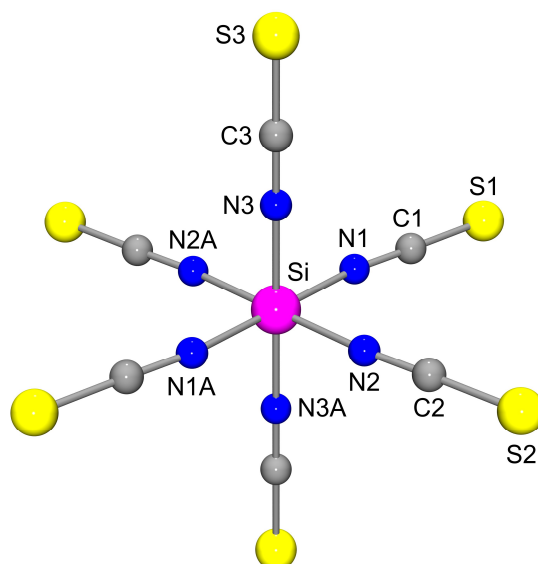


Abb. 30: Struktur des Dianions im Kristall von **18** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–N1 182.3(2), Si–N2 182.2(2), Si–N3 183.2(2), N1–C1 116.6(3), N2–C2 116.7(3), N3–C3 116.6(3), C1–S1 159.3(3), C2–S2 160.0(3), C3–S3 160.2(3); N1–Si–N1A 180.0, N1–Si–N2 89.41(9), N1–Si–N2A 90.59(9), N1–Si–N3 90.0, N1–Si–N3A 90.0, N2–Si–N2A 180.0, N2–Si–N3 90.0, N2–Si–N3A 90.0, N3–Si–N3A 180.0, Si–N1–C1 170.2(2), Si–N2–C2 173.40(19), Si–N3–C3 180.0, N1–C1–S1 178.8(2), N2–C2–S2 178.5(2), N3–C3–S3 180.0.

5.4.3 Kristallstruktur von [(18-Krone-6)kalium][hexa(thiocyanato-*N*)silicat]— Diacetonitril ($20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$)^a

Das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat $20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisierte bei -20 °C aus Acetonitril. Die Struktur des Dianions im Kristall von $20 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ist in Abb. 31 gezeigt.

Die Si–N-Bindungslängen liegen im Bereich von 181.67(15)–183.69(17) pm. Das Koordinationspolyeder um das zentrale Silicium-Atom entspricht einem fast idealen Oktaeder mit N–Si–N-Winkeln in den Bereichen 89.15(10)–90.74(7)° und 179.37(12)–179.61(8)°. Wie aus Abb. 31 zu erkennen ist, zeigen die Si–NCS-Einheiten mit Si–N–C-Winkeln von 159.01(16)–171.34(15)° eine stärkere Abweichung von der Linearität als dies für **17** und **18** beobachtet wurde. Vom energetischen Standpunkt scheinen also Si–N–C-Winkel $<170^\circ$ nicht wesentlich ungünstiger zu sein. Dieses Ergebnis wird durch theoretische Studien des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Dianions unterstützt, nach denen eine Struktur mit sechs Si–N–C-Winkeln von 160° nur um 8.8 kJ mol^{-1} energiereicher ist als eine Struktur mit sechs 180° -Winkeln [102].

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $Fdd2$; a , 2581.4(5) pm; b , 2983.0(6) pm; c , 1384.2(3) pm; α , 90° ; β , 90° ; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0228.

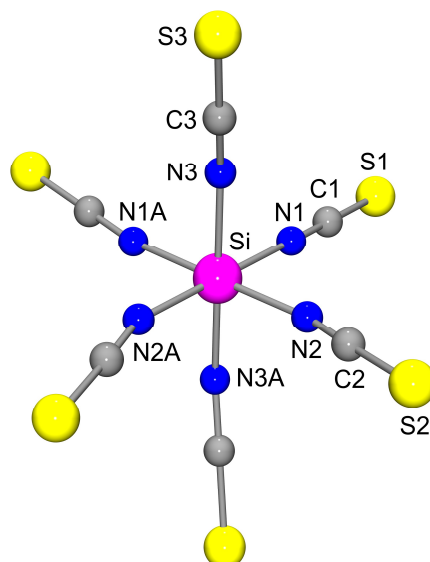


Abb. 31: Struktur des Dianions im Kristall von **20**·2CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–N1 183.69(17), Si–N2 182.94(17), Si–N3 181.67(15), N1–C1 116.5(2), N2–C2 117.0(2), N3–C3 116.2(2), C1–S1 160.57(19), C2–S2 159.7(2), C3–S3 159.4(2); N1–Si–N1A 89.15(10), N1–Si–N2 90.74(7), N1–Si–N2A 179.61(6), N1–Si–N3 90.40(7), N1–Si–N3A 90.05(7), N2–Si–N2A 89.36(11), N2–Si–N3 89.57(7), N2–Si–N3A 89.97(7), N3–Si–N3A 179.37(12), Si–N1–C1 171.34(15), Si–N2–C2 160.34(15), Si–N3–C3 159.01(16), N1–C1–S1 179.62(16), N2–C2–S2 177.58(17), N3–C3–S3 177.30(17).

Die asymmetrische Einheit von **20**·2CH₃CN besteht aus einem „halben“ [Si(NCS)₆]²⁻-Dianion und einem Kalium-Atom, das von einem 18-Krone-6-Molekül koordiniert ist. Zusätzlich gibt es ein Acetonitril-Molekül, das die Koordinationssphäre des Kalium-Atoms vervollständigt (Abb. 32).

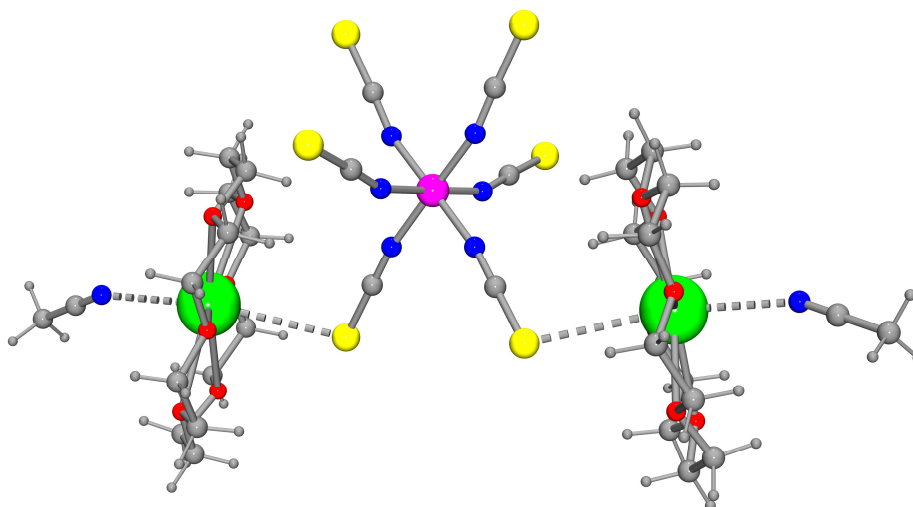


Abb. 32: Wechselwirkung der [K(18-Krone-6)]⁺-Kationen mit dem [Si(NCS)₆]²⁻-Dianion im Kristall von **20**·2CH₃CN.

5.4.4 Kristallstruktur von [(18-Krone-6)kalium]-*trans*-[di(cyanato-*N*)tetrafluoro-silicat]—Diacetonitril (*trans*-**23**·2CH₃CN)^a

Kristalle von *trans*-**23**·2CH₃CN konnten bei –20 °C aus Acetonitril erhalten werden. Die Struktur des Dianions im Kristall von *trans*-**23**·2CH₃CN ist in Abb. 33 gezeigt.

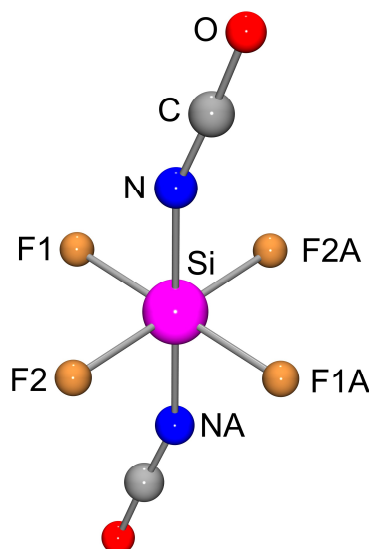


Abb. 33: Struktur des Dianions im Kristall von *trans*-**23**·2CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–F1 167.23(10), Si–F2 167.03(10), Si–N 185.4(2), N–C 114.7(3), C–O 118.7(3); F1–Si–F1A 180.0, F1–Si–F2 90.27(5), F1–Si–F2A 89.73(5), F1–Si–N 88.87(8), F1–Si–NA 91.13(8), F2–Si–F2A 180.0, F2–Si–N 89.61(8), F2–Si–NA 90.39(8), N–Si–NA 180.0, Si–N–C 160.1(3), N–C–O 177.2(3).

Das Koordinationspolyeder des λ^6 Si-Silicats *trans*-**23**·2CH₃CN läßt sich als fast ideales Oktaeder beschreiben, mit maximalen Abweichungen von den idealen 90°-Winkeln [180°-Winkeln] von 1.13(8)° [0°]. Im Kristall ist eine *trans*-Anordnung der Cyanato-*N*-Liganden realisiert, mit Si–N-Abständen von 185.4(2) pm und Si–F-Abständen von 167.03(10) und 167.23(10) pm. Die Si–NCO-Gruppierungen sind gewinkelt angeordnet; die Si–N–C-Winkel betragen 160.1(3)° und die N–C–O-Winkel 177.2(3)°.

In Abb. 34 ist die Wechselwirkung der [K(18-Krone-6)]-Kationen mit dem [SiF₄(NCO)₂]²⁻-Dianion im Kristall von *trans*-**23**·2CH₃CN gezeigt. Die Kalium-Atome liegen aufgrund der Wechselwirkungen mit den Fluor-Atomen nicht in der Ebene des Kronenethers, wie es im Kristall von **20**·2CH₃CN beobachtet wurde. Außerdem sind die im Kristall enthaltenen Acetonitril-Moleküle nicht an ein Kalium-Atom koordiniert.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 1053.03(15) pm; b , 863.28(10) pm; c , 2318.3(4) pm; α , 90°; β , 95.700(17)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0293.

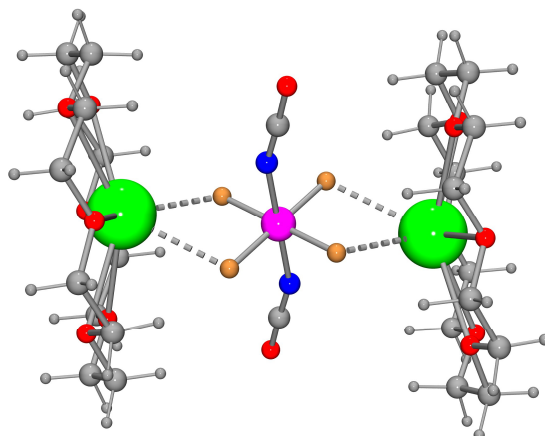


Abb. 34: Wechselwirkung der [K(18-Krone-6)]-Kationen mit dem $[\text{SiF}_4(\text{NCO})_2]^{2-}$ -Dianion im Kristall von *trans*-**23**·2CH₃CN.

5.4.5 Kristallstruktur von *cis*-Bis[acetylacetonato-*O,O'*]di(cyanato-*N*)-silicium(IV) (*cis*-**24**)^a

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex *cis*-**24** kristallisierte aus Diethylether bei 20 °C direkt aus dem Reaktionsansatz. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 35 gezeigt.

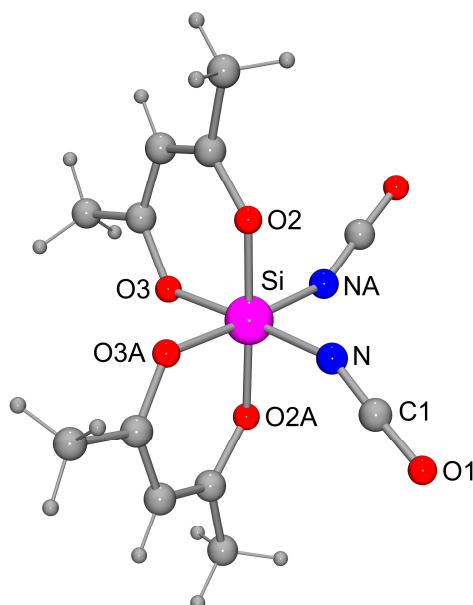


Abb. 35: Molekülstruktur von *cis*-**24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O2 178.12(10), Si–O3 179.84(10), Si–N 180.24(12), N–C1 117.06(18), C1–O1 119.02(18); O2–Si–O2A 178.11(7), O2–Si–O3 93.14(4), O2–Si–O3A 85.49(4), O2–Si–

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P4_2/n$; a , 1124.63(12) pm; b , 1124.63(12) pm; c , 1172.69(13) pm; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0367.

N 88.78(5), O2–Si–NA 92.53(5), O3–Si–O3A 87.80(7), O3–Si–N 176.94(5), O3–Si–NA 89.98(5), N–Si–NA 92.32(8), Si–N–C1 153.35(11), N–C1–O1 177.09(16).

Das Si-Koordinationspolyeder in *cis*-**24** entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90°- und 180°-Winkeln von 4.51(4) bzw. 3.06(5)°. Die Si–O-Abstände betragen 178.12(10) und 179.84(10) pm, die Si–N-Abstände 180.24(12) pm. Die Si–NCO-Einheiten zeigen eine starke Abwinkelung mit Si–N–C-Winkeln von 153.35(11)° und N–C–O-Winkeln von 177.09(16)°.

Aufgrund der bekannten Oxophilie des Siliciums wäre es denkbar, dass die ambidente Cyanato-Gruppe über das Sauerstoff-Atom (also als Cyanato-*O*-Ligand) an das Silicium-Atom bindet. Allerdings wurden keine experimentellen Hinweise auf diesen Bindungsmodus gefunden. Dieses Ergebnis wird durch theoretische Untersuchungen unterstützt, die einen großen Energieunterschied zwischen dem stabileren *cis*-**24** und seinem Cyanato-*O*-Isomer zeigen (130.3 kJ mol⁻¹) [101].

5.4.6 Kristallstruktur von *cis*-Bis[acetylacetonato-*O,O*]di(thiocyanato-*N*)-silicium(IV) (*cis*-**25**)^a

Der neutrale Silicium(IV)-Komplex *cis*-**25** kristallisierte aus einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch [1:1 (v/v)] bei 20 °C. Die Struktur von *cis*-**25** im Kristall ist in Abb. 36 wiedergegeben.

Die Si–O-Abstände liegen im Bereich von 177.16(13)–178.43(13) pm, und die Si–N-Abstände betragen 180.93(17) und 181.45(16) pm. Das Si-Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder, mit N–Si–N-, N–Si–O- und O–Si–O-Winkeln in den Bereichen von 87.13(6)–94.05(6)° und 177.00(7)–178.69(6)°. Die Si–N–C-Winkel betragen 167.43(16) und 173.01(16)°, die N–C–S-Winkel 178.34(18) und 178.71(17)°. Damit sind die strukturellen Parameter von *cis*-**24** und *cis*-**25** sehr ähnlich, allerdings mit einem deutlichen Unterschied: Die Si–N–C-Winkel in *cis*-**24** weichen stärker von den 180°-Winkeln ab als dies für *cis*-**25** beobachtet wird.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1446.3(2) pm; b , 824.46(8) pm; c , 1378.5(2) pm; α , 90°; β , 98.205(18)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0455.

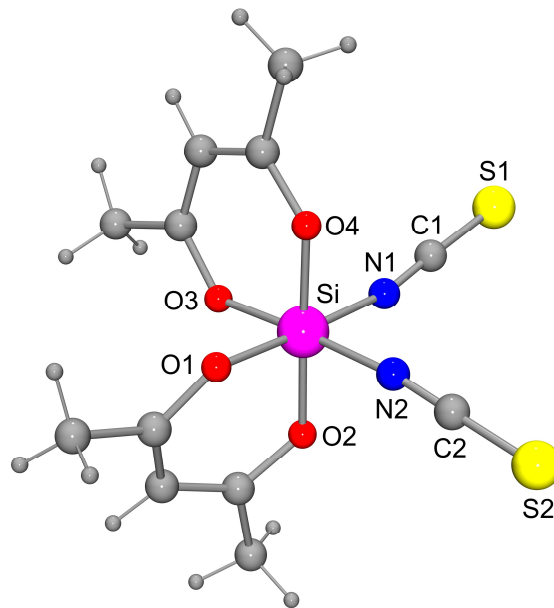


Abb. 36: Molekülstruktur von *cis*-**25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 178.16(14), Si–O2 177.16(13), Si–O3 178.43(13), Si–O4 177.29(13), Si–N1 180.93(17), Si–N2 181.45(16), N1–C1 116.7(3), N2–C2 116.8(2), C1–S1 160.1(2), C2–S2 160.22(19); O1–Si–O2 93.30(6), O1–Si–O3 88.82(6), O1–Si–O4 87.28(6), O1–Si–N1 177.54(7), O1–Si–N2 89.99(7), O2–Si–O3 87.13(6), O2–Si–O4 178.69(6), O2–Si–N1 88.96(7), O2–Si–N2 90.18(7), O3–Si–O4 94.05(6), O3–Si–N1 90.34(7), O3–Si–N2 177.00(7), O4–Si–N1 90.47(7), O4–Si–N2 88.64(7), N1–Si–N2 90.97(8), Si–N1–C1 167.43(16), Si–N2–C2 173.01(16), N1–C1–S1 178.34(18), N2–C2–S2 178.71(17).

5.4.7 Kristallstruktur von *(OC-6-12)*-Bis[4-(benzylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-*N,O*]-di(cyanato-*N*)silicium(IV) (*(OC-6-12)*-**26**)^a

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von *(OC-6-12)*-**26** wurden aus Acetonitril bei -20 °C erhalten. Die Molekülstruktur von *(OC-6-12)*-**26** im Kristall ist in Abb. 37 gezeigt.

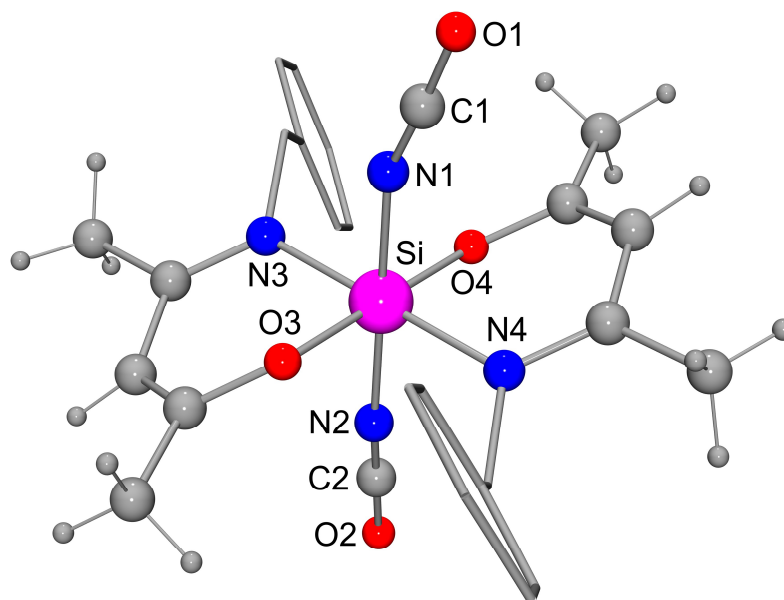


Abb. 37: Molekülstruktur von *(OC-6-12)*-**26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Benzylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Stabmodelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O3 173.85(10), Si–O4 174.06(10), Si–N1 182.99(13), Si–N2 183.56(13), Si–N3 191.31(13), Si–N4 191.71(13), N1–C1 116.64(19), N2–C2 115.93(19), C1–O1 118.66(19), C2–O2 118.95(19); O3–Si–O4 179.21(5), O3–Si–N1 89.11(5), O3–Si–N2 90.68(5), O3–Si–N3 90.95(5), O3–Si–N4 88.90(5), O4–Si–N1 91.59(5), O4–Si–N2 88.62(5), O4–Si–N3 88.70(5), O4–Si–N4 91.45(5), N1–Si–N2 179.78(6), N1–Si–N3 89.12(5), N1–Si–N4 90.39(5), N2–Si–N3 90.94(5), N2–Si–N4 89.55(5), N3–Si–N4 179.49(5), Si–N1–C1 157.33(12), Si–N2–C2 164.13(12), N1–C1–O1 177.47(16), N2–C2–O2 178.10(18).

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **26** kristallisierte als *(OC-6-12)*-Isomer mit Si–O-Bindungslängen von 173.85(10) und 174.06(10) pm. Die Si–N-Abstände zu den Stickstoff-Atomen des Chelat-Liganden sind mit 191.31(13) und 191.71(13) pm deutlich größer als die zu denen der Cyanato-*N*-Liganden (182.99(13) und 183.56(13) pm). Das Si-Koordinationspolyeder von *(OC-6-12)*-**26** entspricht einem fast perfekten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90° -Winkeln [180° -Winkeln] von $1.59(5)^\circ$

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1727.3(3) pm; b , 990.50(11) pm; c , 1555.2(2) pm; α , 90° ; β , $116.242(17)^\circ$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0344.

[0.79(5)°]. Die Si–NCO-Einheiten zeigen eine deutliche Abwinkelung mit Si–N–C-Winkeln von 157.33(12) und 164.13(12)° sowie N–C–O-Winkeln von 177.47(16) und 178.10(18)°.

5.4.8 Kristallstruktur von (OC-6-12)-Di(cyanato-*N*)bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-*N,O*]silicium(IV) ((OC-6-12)-27)^a

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von (OC-6-12)-27 wurden bei –20 °C aus Tetrahydrofuran erhalten. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 38 gezeigt.

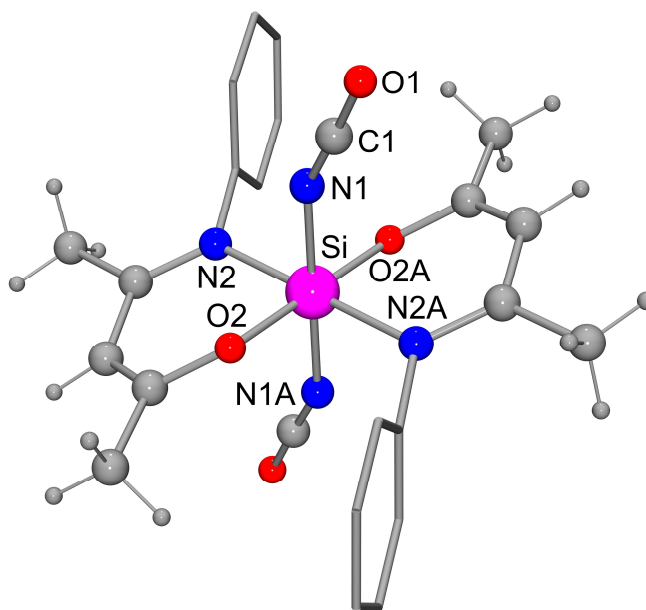


Abb. 38: Molekülstruktur von (OC-6-12)-27 im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Stabmodelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O2 173.88(10), Si–N1 181.99(11), Si–N2 193.28(11), N1–C1 116.14(17), C1–O1 118.09(18); O2–Si–O2A 180.0, O2–Si–N1 91.21(5), O2–Si–N1A 88.79(5), O2–Si–N2 91.46(5), O2–Si–N2A 88.54(5), N1–Si–N1A 180.0, N1–Si–N2 90.11(5), N1–Si–N2A 89.89(5), N2–Si–N2A 180.0, Si–N1–C1 151.62(12), N1–C1–O1 177.96(18).

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **27** kristallisierte als (OC-6-12)-Isomer mit einer nur wenig verzerrten oktaedrischen Umgebung um das Silicium-Atom (maximale Abweichungen von den idealen 90°-Winkeln [180°-Winkeln]: 1.46(5)° [0°]).

Die Si–O-Bindungslängen in den Chelat-Ringen von (OC-6-12)-27 betragen 173.88(10) pm, die Si–N-Bindungslängen 193.28(11) pm. Die Si–NCO-Gruppierungen sind durch Si–N-

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 786.47(11) pm; b , 892.06(13) pm; c , 906.68(13) pm; α , 80.584(17)°; β , 89.652(17)°; γ , 64.888(16)°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0343.

Bindungslängen von 181.99(11) pm, Si–N–C-Winkel von 151.62(12)° sowie N–C–O-Winkel von 177.96(18)° gekennzeichnet.

5.4.9 Kristallstruktur von *(OC-6-12)-Bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]-di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-12)-28)*^a

Der hexakoordinierte neutrale Silicium(IV)-Komplex *(OC-6-12)-28* kristallisierte bei –20 °C aus dem Reaktionsansatz in Tetrahydrofuran. Die Molekülstruktur ist in Abb. 39 gezeigt.

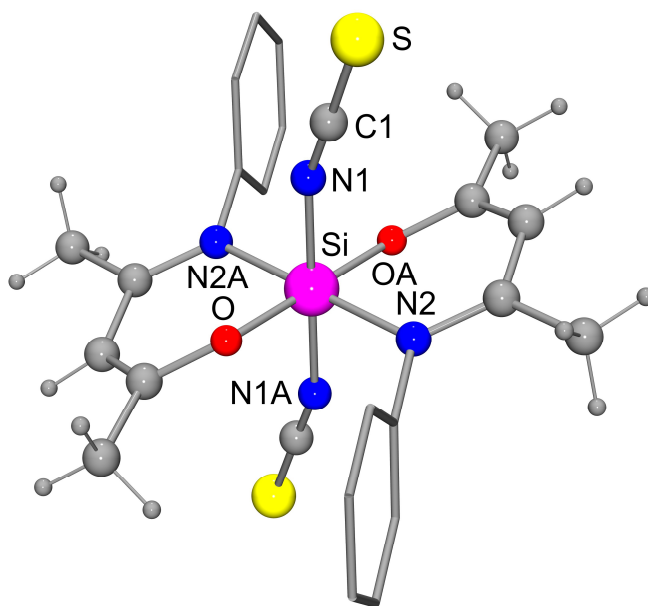


Abb. 39: Molekülstruktur von *(OC-6-12)-28* im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit als Stabmodelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O 173.18(10), Si–N1 184.01(12), Si–N2 191.38(12), N1–C1 116.84(19), C1–S 159.25(14); O–Si–OA 180.0, O–Si–N1 88.76(5), O–Si–N1A 91.24(5), O–Si–N2 88.74(5), O–Si–N2A 91.26(5), N1–Si–N1A 180.0, N1–Si–N2 89.21(5), N1–Si–N2A 90.79(5), N2–Si–N2A 180.0, Si–N1–C1 156.68(12), N1–C1–S 179.22(14).

Im Kristall findet man das *(OC-6-12)*-Isomer. Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem fast idealen Oktaeder (maximale Abweichungen von den idealen 90°-Winkeln [180°-Winkeln]: 1.26(5)° [0°]), mit Si–O-Abständen von 173.18(10) pm. Die Si–N-Bindungen zu den Stickstoff-Atomen des Chelat-Liganden sind mit 191.38(12) pm deutlich länger als die zu den Thiocyanato-*N*-Stickstoff-Atomen mit 184.01(12) pm. Die Si–NCS-

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $C2/c$; a , 1729.9(2) pm; b , 1189.42(16) pm; c , 1213.45(16) pm; α , 90°; β , 104.082(14)°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0355.

Einheiten zeigen eine gewinkelte Struktur, mit Si–N–C-Winkeln von $156.68(12)^\circ$ und N–C–S-Winkeln von $179.22(14)^\circ$.

5.4.10 Kristallstruktur von *(OC-6-12)-Bis[4-(isopropylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]-di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-12)-29)^a*

Kristalle von *(OC-6-12)-29* wurden bei -20°C aus einem Acetonitril/*n*-Pentan-Gemisch [1:1 (v/v)] erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 40 gezeigt.

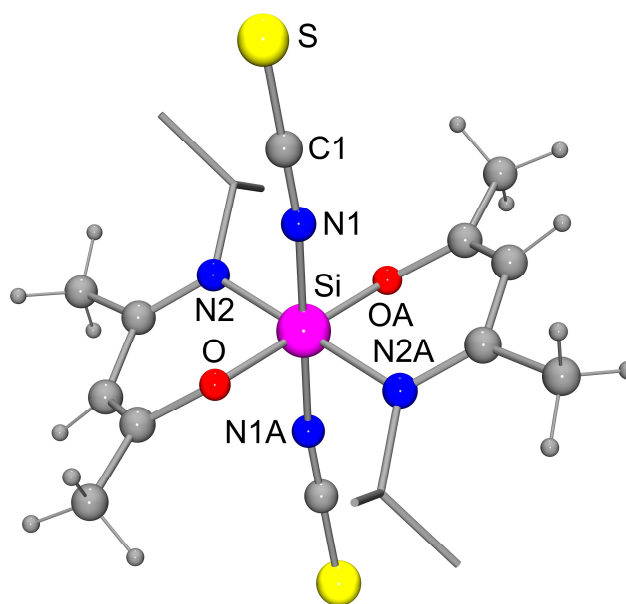


Abb. 40: Molekülstruktur von *(OC-6-12)-29* im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isopropylgruppen als Stabmodelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O 173.78(8), Si–N1 186.19(11), Si–N2 192.41(10), N1–C1 116.49(17), C1–S 161.40(13); O–Si–OA 180.000(1), O–Si–N1 88.27(4), O–Si–N1A 91.73(4), O–Si–N2 91.48(4), O–Si–N2A 88.52(4), N1–Si–N1A 180.00(6), N1–Si–N2 89.44(5), N1–Si–N2A 90.56(5), N2–Si–N2A 180.000(1), Si–N1–C1 168.99(10), N1–C1–S 179.88(14).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom von *(OC-6-12)-29* entspricht einem fast perfekten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90° - und 180° -Winkeln von $1.73(4)$ bzw. $0.00(6)^\circ$. Im Kristall findet man das *(OC-6-12)*-Isomer mit Si–O-Abständen von $173.78(8)$ pm sowie Si–N-Abständen von $186.19(11)$ pm zu den Stickstoff-Atomen der Thiocyanato-*N*-Liganden und $192.41(10)$ pm zu den Stickstoff-Atomen der Chelat-Liganden.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 702.17(9) pm; b , 861.94(11) pm; c , 936.88(13) pm; α , $76.053(15)^\circ$; β , $84.672(15)^\circ$; γ , $82.245(14)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0312.

Die Si–NCS-Gruppierungen zeigen eine gewinkelte Struktur mit Si–N–C-Winkeln von $168.99(10)^\circ$ und N–C–S-Winkeln von $179.88(14)^\circ$.

5.4.11 Kristallstruktur von *trans*-Bis[4-(isopropyliminio)pent-2-en-2-olato(1-)]-tetra(thiocyanato-*N*)silicium(IV) (*trans*-**30**)^a

Verbindung *trans*-**30** kristallisierte aus einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch [1:2 (v/v)] bei 20°C . Die Molekülstruktur im Kristall von *trans*-**30** ist in Abb. 41 gezeigt.

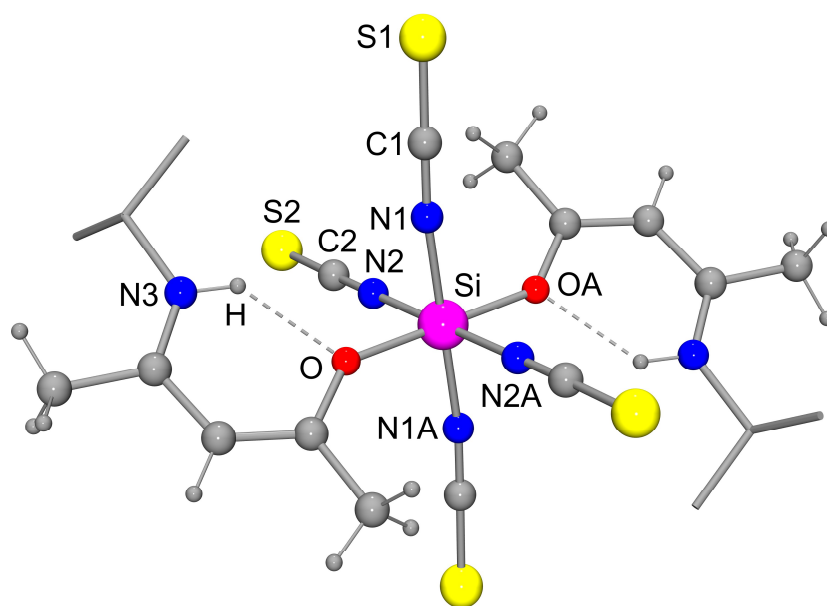


Abb. 41: Molekülstruktur von *trans*-**30** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Isopropylgruppen als Stabmodelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O 177.32(12), Si–N1 181.53(16), Si–N2 181.35(16), N1–C1 116.6(2), N2–C2 116.5(2), C1–S1 160.13(19), C2–S2 158.9(2); O–Si–OA 180.0, O–Si–N1 87.38(6), O–Si–N1A 92.62(6), O–Si–N2 87.45(7), O–Si–N2A 92.55(6), N1–Si–N1A 180.0, N1–Si–N2 90.27(7), N1–Si–N2A 89.73(7), N2–Si–N2A 180.0, Si–N1–C1 172.66(15), Si–N2–C2 176.99(16), N1–C1–S1 178.78(16), N2–C2–S2 179.06(17). Die gestrichelten Linien zeigen intramolekulare N–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen an [N3–H 86(2), H \cdots O 198(2), N3 \cdots O 266.7(2), N3–H \cdots O 135.9(19)].

Verbindung **30** kristallisierte als *trans*-Isomer mit einem fast perfekten oktaedrischen Si-Koordinationspolyeder (maximale Abweichungen von den idealen 90° - und 180° -Winkeln: $2.62(6)$ bzw. 0°). Die Si–O-Abstände betragen $177.32(12)$ pm und die Si–N-Abstände $181.35(16)$ sowie $181.53(16)$ pm. Man beobachtet im Kristall zwei intramolekulare N–H \cdots O-

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 959.49(13) pm; b , 1072.16(14) pm; c , 1333.9(2) pm; α , 90° ; β , $100.570(17)^\circ$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0304.

Wasserstoff-Brückenbindungen, die wahrscheinlich zur Stabilisierung der Struktur beitragen und vermutlich für die größeren Si–O-Abstände im Vergleich zu denen in den Chelat-Komplexen **26–29** verantwortlich sind. Die Si–NCS-Gruppierungen sind durch Si–N–C-Winkel von 172.66(15) und 176.99(16)° sowie N–C–S-Winkeln von 178.78(16) und 179.06(17)° gekennzeichnet.

Strukturell verwandte *trans*-Addukte wurden durch Umsetzung von TiCl₄ und ZrCl₄ mit 4-(Isopropylamino)pent-3-en-2-on erhalten [115].

5.4.12 Kristallstruktur von (OC-6-2'2)-{4,4'-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)bis[pent-2-en-2-olato(1-)]-N,N',O,O'}di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-2'2)-31)^a

Kristalle des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes (OC-6-2'2)-**31** konnten bei –20 °C aus Acetonitril erhalten werden. Die Molekülstruktur im Kristall von (OC-6-2'2)-**31** ist in Abb. 42 gezeigt.

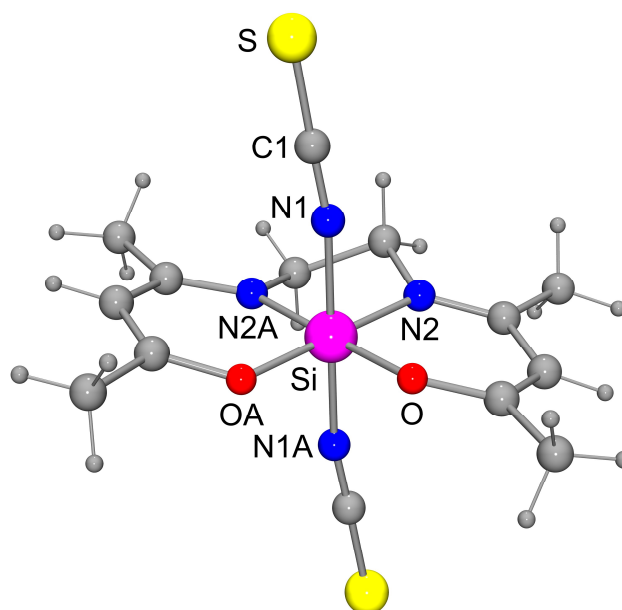


Abb. 42: Molekülstruktur von (OC-6-2'2)-**31** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O 175.9(2), Si–N1 185.7(2), Si–N2 187.1(3), N1–C1 116.3(3), C1–S 160.4(2); O–Si–OA 86.85(17), O–Si–N1 90.67(13), O–Si–N1A 91.17(12), O–Si–N2 94.00(8), O–Si–N2A 178.78(15), N1–Si–N1A 177.5(2), N1–Si–N2 89.70(12), N1–Si–N2A 88.44(13), N2–Si–N2A 85.16(18), Si–N1–C1 170.41(19), N1–C1–S 179.0(3).

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, C2; a , 1355.4(3) pm; b , 871.10(17) pm; c , 877.48(18) pm; α , 90°; β , 121.99(3)°; γ , 90°; R_1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0426.

Das Si-Koordinationspolyeder lässt sich als leicht verzerrtes Oktaeder mit einer maximalen Abweichung von den idealen 90° -Winkeln von $4.84(18)^\circ$ sowie einer maximalen Abweichung von $2.5(2)^\circ$ von den idealen 180° -Winkeln beschreiben. Die Si–O-Abstände betragen $175.9(2)$ pm, die Si–N-Abstände zu den Stickstoff-Atomen des Chelat-Liganden betragen $187.1(3)$ pm und sind damit nur wenig länger als die Si–N-Abstände zu den den Stickstoff-Atomen der Thiocyanato-*N*-Liganden ($185.7(2)$ pm). Die Si–N–C-Winkel in den Si–NCS-Gruppierungen betragen $170.41(19)^\circ$, die N–C–S-Winkel $179.0(3)^\circ$.

5.4.13 Kristallstruktur von Di(cyanato-*N*)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]silicium(IV) (**32**)^a

Der neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **32** kristallisierte bei -20°C aus Acetonitril. Die Molekülstruktur ist in Abb. 43 gezeigt.

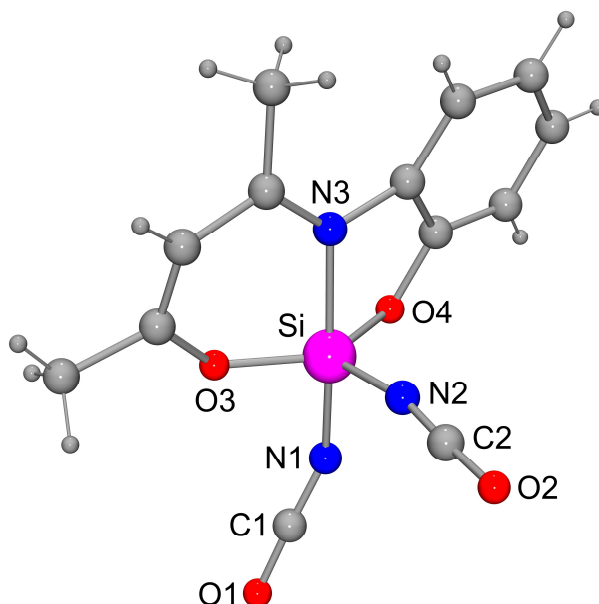


Abb. 43: Molekülstruktur von **32** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Si–O3 $167.79(14)$, Si–O4 $168.91(14)$, Si–N1 $178.47(18)$, Si–N2 $173.30(18)$, Si–N3 $196.68(16)$, N1–C1 $117.0(3)$, N2–C2 $117.6(3)$, C1–O1 $117.4(3)$, C2–O2 $117.8(3)$; O3–Si–O4 $133.64(7)$, O3–Si–N1 $89.94(8)$, O3–Si–N2 $114.51(8)$, O3–Si–N3 $90.05(7)$, O4–Si–N1 $89.15(7)$, O4–Si–N2 $111.58(8)$, O4–Si–N3 $84.86(6)$, N1–Si–N2 $97.13(9)$, N1–Si–N3 $171.69(8)$, N2–Si–N3 $90.43(8)$, Si–N1–C1 $149.47(18)$, Si–N2–C2 $167.97(17)$, N1–C1–O1 $177.3(3)$, N2–C2–O2 $177.4(2)$.

Das Koordinationspolyeder um das zentrale Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die zwei Sauerstoff-Atome des dreizähligen Liganden sowie das

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , $173(2)$ K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , $1151.10(14)$ pm; b , $852.64(8)$ pm; c , $1390.36(17)$ pm; α , 90° ; β , $9867.0(15)^\circ$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0466 .

Stickstoff-Atom eines der beiden Cyanato-*N*-Liganden besetzen die äquatorialen Positionen, die axialen Positionen sind durch das Stickstoff-Atom des dreizähligen Liganden sowie durch das Stickstoff-Atom des anderen Cyanato-*N*-Liganden besetzt. Die Si–O-Abstände betragen 167.79(14) und 168.91(14) pm und sind damit deutlich kürzer als die Si–O-Abstände, die in den hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen **26–29** gefunden werden. Die Si–N-Bindung zum Stickstoff-Atom des Chelat-Liganden hingegen ist mit 196.68(16) pm ähnlich zu den Si–N-Abständen, die in den Chelat-Ringen von **26–29** beobachtet werden. Der Vergleich der beiden Si–NCO-Einheiten von **32** zeigt eine deutlich kürzere äquatoriale Si–N-Bindung (173.30(18) pm) als axiale Si–N-Bindung (178.47(18) pm). Die Si–N–C-Winkel in den Si–NCO-Gruppierungen betragen 149.47(18) und 167.97(17)°, die N–C–O-Winkel 177.3(3) und 177.4(2)°.

5.4.14 Kristallstruktur von [4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]-di(thiocyanato-*N*)silicium(IV) (**33**)^a

Der neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **33** kristallisierte bei –20 °C aus Acetonitril. Die Molekülstruktur ist in Abb. 44 gezeigt.

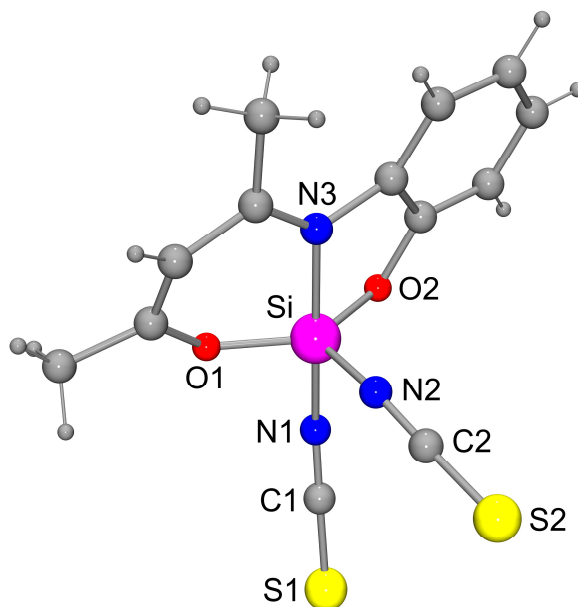


Abb. 44: Molekülstruktur von **33** im Kristall mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 166.57(11), Si–O2 167.16(11), Si–N1 179.85(13), Si–N2 173.75(13), Si–N3 192.18(12), N1–C1 116.6(2), N2–C2 118.3(2), C1–S1 158.87(16), C2–S2 157.46(15); O1–

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1177.5(2) pm; b , 884.28(18) pm; c , 1432.2(3) pm; α , 90°; β , 91.91(3)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0310.

Si–O2 131.93(6), O1–Si–N1 89.06(6), O1–Si–N2 114.48(6), O1–Si–N3 91.83(5), O2–Si–N1 89.44(6), O2–Si–N2 113.56(6), O2–Si–N3 86.33(6), N1–Si–N2 93.90(6), N1–Si–N3 175.03(6), N2–Si–N3 90.18(6), Si–N1–C1 162.01(12), Si–N2–C2 160.68(12), N1–C1–S1 178.59(15), N2–C2–S2 178.68(13).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die Sauerstoff-Atome des dreizähligen Liganden zwei der äquatorialen Positionen besetzen, die dritte äquatoriale Position wird von einem Stickstoff-Atom eines der zwei Thiocyanato-*N*-Liganden besetzt. Entsprechend besetzen das Stickstoff-Atom des Chelat-Liganden sowie das Stickstoff-Atom des anderen Thiocyanato-*N*-Liganden die axialen Positionen. Die beiden Si–O-Abstände betragen 166.57(11) und 167.16(11) pm und ähneln damit denen von **32**. Die Si–N-Bindung zum Stickstoff-Atom des Chelat-Liganden beträgt 192.18(12) pm und ist damit deutlich länger als die andere axiale Si–N-Bindung zum Stickstoff-Atom des Thiocyanato-*N*-Liganden (179.85(13) pm). Diese wiederum ist signifikant länger als die äquatoriale Si–NCS-Bindung (173.75(13) pm). Die Si–N–C-Winkel der Si–NCS-Einheiten betragen 162.01(12) und 160.68(12)°, die N–C–S-Winkel 178.59(15) und 178.68(13)°. Damit sind die strukturellen Parameter von **33** sehr ähnlich denen von **32**.

Die einzige pentakoordinierte Silicium-Verbindung mit einem Thiocyanato-*N*-Liganden, deren Kristallstruktur bisher in der Literatur beschrieben ist, ist 1-(Thiocyanato-*N*)silatran [116]. Die dort beschriebene Si–NCS-Bindungslänge von 180.0(3) pm ist ähnlich zum axialen Si–NCS-Abstand in **33**. Im Gegensatz zu den Si–N–C-Winkeln von 162.01(12) und 160.68(12)° in **33** wird für die Si–NCS-Gruppierung in 1-(Thiocyanato-*N*)silatran eine fast lineare Si–N–C-Anordnung von 174.7(3)° beobachtet (für theoretische Studien von 1-(Thiocyanato-*N*)silatran siehe Lit. [117]).

5.4.15 Kristallstruktur von Bis[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]silicium(IV)—Hemiacetonitril (**34**·1/2CH₃CN)^a

Kristalle des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **34**·1/2CH₃CN wurden aus Acetonitril bei –20 °C erhalten. Die Molekülstruktur von **34** im Kristall von **34**·1/2CH₃CN ist in Abb. 45 gezeigt.

^a Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 985.03(14) pm; b , 1092.72(16) pm; c , 1146.90(16) pm; α , 87.469(17)°; β , 65.413(16)°; γ , 70.426(16)°; $R_1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0397.

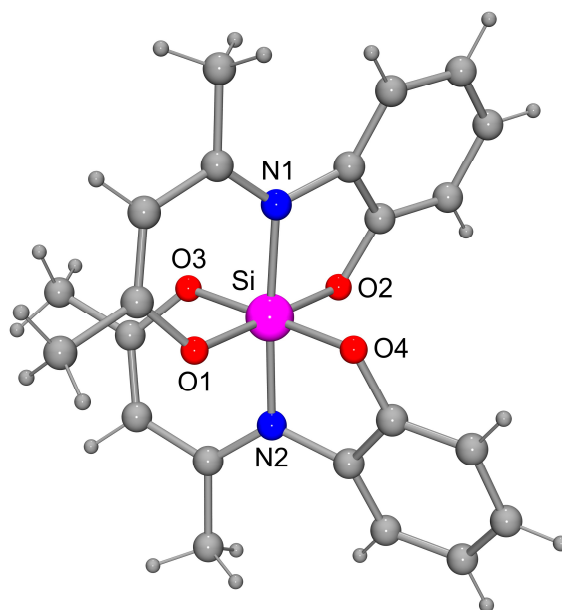


Abb. 45: Molekülstruktur von **34** im Kristall von **34**·1/2CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 175.93(12), Si–O2 175.58(12), Si–O3 177.63(12), Si–O4 175.87(11), Si–N1 190.24(13), Si–N2 189.66(14); O1–Si–O2 178.77(5), O1–Si–O3 89.58(6), O1–Si–O4 89.48(5), O1–Si–N1 93.78(6), O1–Si–N2 89.55(6), O2–Si–O3 89.37(6), O2–Si–O4 91.56(6), O2–Si–N1 86.85(6), O2–Si–N2 89.87(6), O3–Si–O4 178.84(5), O3–Si–N1 89.95(6), O3–Si–N2 92.61(6), O4–Si–N1 90.79(5), O4–Si–N2 86.70(6), N1–Si–N2 175.82(6).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90°- bzw. 180°-Winkeln von 3.78(6) und 4.18(6)°. Die Si–O-Abstände betragen 175.58(12)–177.63(12) pm und die Si–N-Abstände 189.66(14) und 190.24(13) pm. Die beiden dreizähligen Liganden überspannen jeweils drei meridionale Positionen. Wie für den Wechsel der Si-Koordinationszahl von fünf auf sechs erwartet wird, sind die Si–O-Abstände in **34**·1/2CH₃CN länger als die für **32** und **33** beobachteten. Überraschenderweise sind die Si–N-Abstände in den Chelat-Ringen von **34**·1/2CH₃CN kürzer als die in **32** und **33**.

5.4.16 Vergleich der Konformationen der dreizähligen Liganden in den Kristallen von **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN

Abb. 46 zeigt die unterschiedlichen Konformationen des dreizähligen Liganden in den Verbindungen **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN.

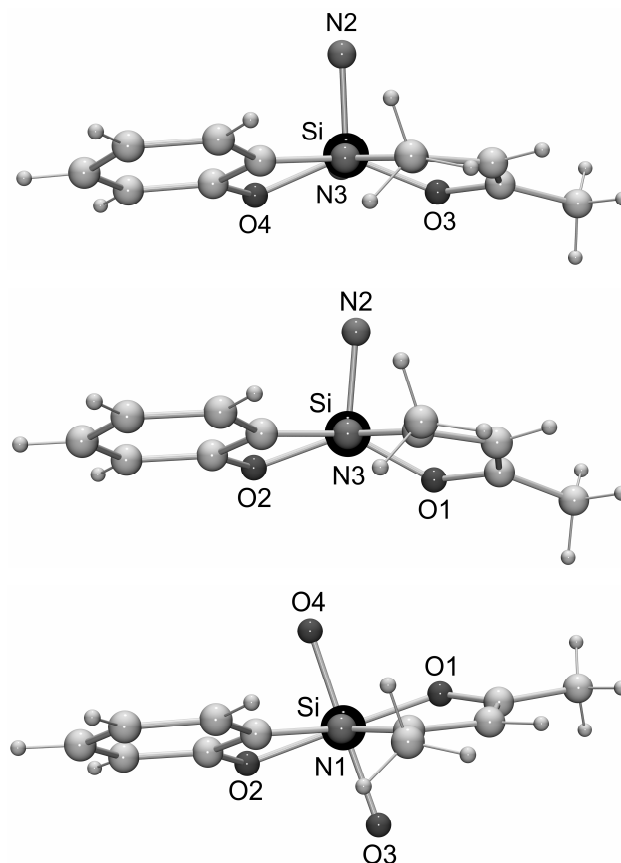


Abb. 46: Konformationen der dreizähligen Liganden von **32**, **33** und $34 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall. *Oben*: Blick entlang der Si–N3-Bindung von **32**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die beiden Cyanato-*N*-Liganden nur durch ihre koordinierenden Stickstoff-Atome dargestellt, das N1-Atom ist vom Silicium-Atom verdeckt. *Mitte*: Blick entlang der Si–N3-Bindung von **33**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die beiden Thiocyanato-*N*-Liganden nur durch ihre koordinierenden Stickstoff-Atome dargestellt, das N1-Atom ist vom Silicium-Atom verdeckt. *Unten*: Blick entlang der Si–N1-Bindung von $34 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der zweite Chelat-Ligand nur durch seine koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoff-Atome dargestellt, das N2-Atom ist vom Silicium-Atom verdeckt.

In allen drei Fällen sind die Chelat-Liganden nicht planar, sondern zeigen eine Verdrehung der O=C–C–C=N-Einheit gegenüber der Ebene, die durch den Phenylring aufgespannt wird. Die Konformationen von **32** und **33** sind sehr ähnlich, unterscheiden sich aber signifikant von der in $34 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$: Die C=C–N=C-Torsionswinkel in den sechsgliedrigen Chelat-Ringen von **32** und **33** betragen $-13.7(3)$ bzw. $-15.2(2)^\circ$, dagegen beobachtet man C=C–N=C-Torsionswinkel von $8.3(2)$ und $11.2(3)^\circ$ in $34 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$. Diese unterschiedliche Verdrehung erlaubt es dem Liganden, völlig unterschiedliche O–Si–O-Winkel in den Si-Koordinationspolyedern der pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **32** ($133.64(7)^\circ$) und **33** ($131.93(6)^\circ$) und in dem hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex $34 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ ($178.77(5)$ und $178.84(5)^\circ$) zu überspannen.

5.4.17 Vergleich der Si–NCX-Gruppierungen (X = O, S) in den Kristallstrukturen von 17, 18, 20 und 23–33

Der Vergleich der Bindungssituation der Si–NCS-Einheiten von **17** (Tetraoordination) mit denen in den jeweiligen im Kristall gefundenen Isomeren von **18**, **20**, **25** und **28–31** (Hexakoordination) zeigt deutliche Unterschiede. Wie Tabelle 13 entnommen werden kann, sind beim Wechsel von tetra- zu hexakoordinierten Silicium-Atomen neben der Vergrößerung der Si–N-Abstände auch eine Verkürzung der N–C-Abstände sowie eine Vergrößerung der C–S-Abstände zu beobachten. Diese Tendenz kann auch in der pentakoordinierten Verbindung **33** beobachtet werden; der Vergleich des axialen mit dem äquatorialen Thiocyanato-*N*-Liganden zeigt einen größeren Si–N-Abstand, einen kürzeren N–C-Abstand sowie einen größeren C–S-Abstand in der axialen NCS-Gruppe.

Tabelle 13: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Si–NCX-Gruppierungen des jeweiligen Isomers im Kristall von **17**, **18**, **20** und **23–33**.

	Si–N	N–C	C–X	Si–N–C	N–C–X
17 (X = S)	167.45(14)– 168.31(15)	118.2(2)– 118.5(2)	155.56(16)– 155.92(17)	174.54(15)– 177.12(15)	178.98(16)– 179.77(18)
18 (X = S)	182.2(2)– 183.2(2)	116.6(3)– 116.7(3)	159.3(3)– 160.2(3)	170.2(2)– 180.0	178.5(2)– 180.0
20 (X = S)	181.67(15)– 183.69(17)	116.2(2)– 117.0(2)	159.4(2)– 160.57(19)	159.01(16)– 171.34(15)	177.30(17)– 179.62(16)
23 (X = O)	185.4(2)	114.7(3)	118.7(3)	160.1(3)	177.2(3)
24 (X = O)	180.24(12)	117.06(18)	119.02(18)	153.35(11)	177.09(16)
25 (X = S)	180.93(17) 181.45(16)	116.7(3) 116.8(2)	160.1(2) 160.22(19)	167.43(16) 173.01(16)	178.34(18) 178.71(17)
26 (X = O)	182.99(13) 183.56(13)	116.64(19) 115.93(19)	118.66(19) 118.95(19)	157.33(12) 164.13(12)	177.47(16) 178.10(18)
27 (X = O)	181.99(11)	116.14(17)	118.09(18)	151.62(12)	177.96(18)
28 (X = S)	184.01(12)	116.84(19)	159.25(14)	156.68(12)	179.22(14)
29 (X = S)	186.19(11)	116.49(17)	161.40(13)	168.99(10)	179.88(14)
30 (X = S)	181.35(16) 181.53(16)	116.5(2)– 116.6(2)	158.9(2) 160.13(19)	176.99(16) 172.66(15)	179.06(17) 178.78(16)
31 (X = S)	185.7(2)	116.3(3)	160.4(2)	170.41(19)	179.0(3)
32 (X = O)	173.30(18) _{äq} 178.47(18) _{ax}	117.6(3) _{äq} 117.0(3) _{ax}	117.8(3) _{äq} 117.4(3) _{ax}	167.97(17) _{äq} 149.47(18) _{ax}	177.4(2) _{äq} 177.3(3) _{ax}
33 (X = S)	173.75(13) _{äq} 179.85(13) _{ax}	118.3(2) _{äq} 116.6(2) _{ax}	157.46(15) _{äq} 158.87(16) _{ax}	160.68(12) _{äq} 162.01(12) _{ax}	178.68(13) _{äq} 178.59(15) _{ax}

Der Vergleich der Si–NCO-Gruppierungen in den bisher durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten (Cyanato-*N*)silanen [Si–N 172.3(4)–174.2(5) pm; N–C 113.5(8)–118.1(5) pm; C–O 116.8(5)–117.6(6) pm; Si–N–C 155.7(5)–163.7(6)°; N–C–O 175.9(7)–177.6(8)°] [118–121] mit den hexakoordinierten Silicium-Verbindungen **23**, **24**, **26** und **27** (Tabelle 13) zeigt größere Si–N-Abstände in letzteren, wie es beim Wechsel von Tetra- zu Hexakoordination erwartet wird; die N–C- und C–O-Abstände sind hingegen ähnlich. Wie ebenfalls aus Tabelle 13 zu entnehmen ist, findet man im pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **32** einen Si–N-Abstand zum äquatorialen NCO-Liganden, der im selben Bereich liegt wie er für die tetrakoordinierten Verbindungen beschrieben wurde. Der Si–N-Abstand zum axialen (Cyanato-*N*)-Liganden hingegen ist nur wenig kürzer als der, der für die hexakoordinierten Verbindungen **23**, **24**, **26** und **27** beobachtet wurde.

5.4.18 Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Chelat-Liganden von 24–34

In Tabelle 14 sind die O–C-, N–C- und C–C-Bindungslängen in den *OCCCCO*- und *OCCCCN*-Gerüsten der organischen Liganden von **24–34** (für das jeweilige im Kristall gefundene Stereoisomer) zusammengefasst. Diese Daten erlauben einen Einblick in die Bindungssituation in den Chelat-Liganden der untersuchten Verbindungen.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in den organischen Liganden der Verbindungen **24–34** (für das jeweilige im Kristall vorliegende Stereoisomer).^{a)}

	O–C	N–C	C–C(O)	C–C(N)
24	128.37(17) 129.26(16)		138.3(2)	
25	129.2(2)– 129.6(2)		138.3(3)– 138.6(3)	
26	131.90(18) 131.64(18)	131.03(19) 131.34(19)	135.1(2) 135.3(2)	142.4(2) 142.1(2)
27	131.42(16)	131.14(17)	135.39(19)	142.38(18)
28	131.78(17)	131.67(18)	135.2(2)	142.1(2)
29	133.04(14)	131.64(14)	134.76(19)	143.90(17)
30	131.8(2)	131.0(2)	136.1(3)	141.8(3)
31	131.1(5)	131.3(5)	135.9(5)	141.3(5)
32	135.1(2)	133.0(2)	135.3(3)	142.1(3)
33	134.5(2)	132.3(2)	134.5(2)	142.3(2)
34	130.6(2) 131.48(19)	131.3(2) 132.3(2)	137.1(2) 136.4(2)	142.5(2) 141.8(3)

^{a)} Die angegebenen Daten beziehen sich auf die *OCCCCO*- oder *OCCCCN*-Gerüste der Liganden

Die O–C- und C–C(O)-Abstände in den symmetrischen zweizähligen Liganden von *cis*-**24** und *cis*-**25** deuten auf einen signifikanten Grad von delokalisierte Elektronendichte in den *O,O*-Chelat-Liganden hin. Der Grad an Delokalisation der Elektronendichte in den zweizähligen unsymmetrischen *O,N*-Chelat-Liganden von **26–29** und im vierzähligen *O,N,N,O*-Chelat-Liganden von **31** ist hingegen deutlich weniger ausgeprägt, wie aus den längeren O–C- und den kürzeren C–C(O)-Abständen entnommen werden kann. Demzufolge lassen sich diese Chelat-Liganden am besten als Liganden des Imino-Enolato-Typs beschreiben. Diese idealisierte Beschreibung wird sowohl durch die ähnlichen O–C-, N–C- und C–C(O)-Bindungslängen, die für die beiden Imino-Enolato-Liganden von *trans*-**30** beobachtet wurden, als auch von den berechneten Bindungslängen für die Imino-Enol-Struktur von 4-Aminopent-3-en-2-on [122] unterstützt. Wie die zweizähligen Liganden von **26–29** und der vierzählige Ligand von **31** lassen sich auch die dreizähligen Liganden von **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN als Liganden des Imino-Enolato-Typs beschreiben, wie die berechneten Werte für das Imino-Enol-Tautomer 4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-ol zeigen [123]. Diese idealisierte Beschreibung der Liganden liegt auch der verwendeten Nomenklatur für diese Komplexe zugrunde.

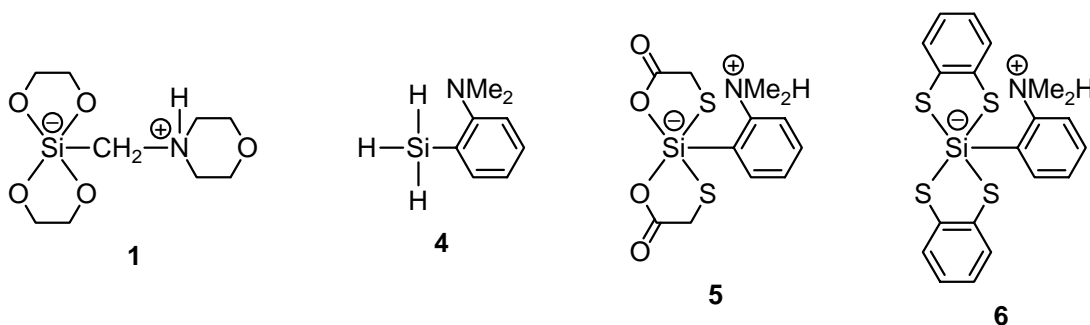
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums dar. Im Vordergrund standen die Synthese und Charakterisierung penta- und hexakoordinierter Silicium-Verbindungen, daneben wurden Beiträge zur Chemie des hexakoordinierten Germaniums geleistet.

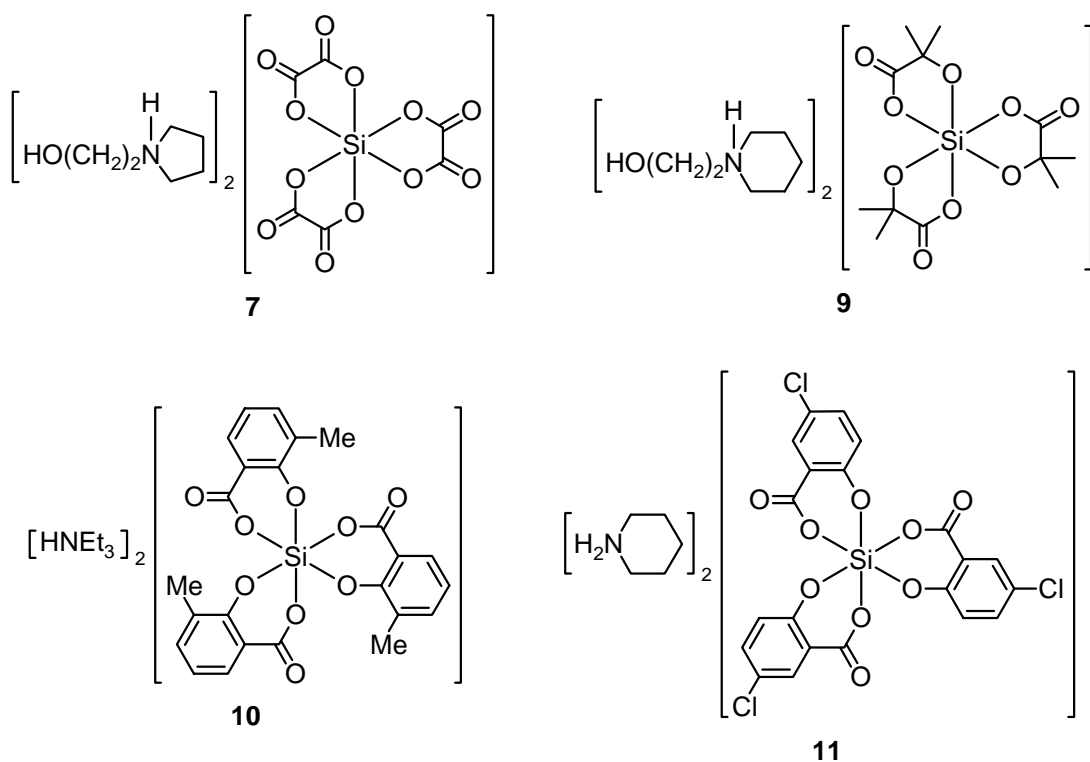
Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **1**, **5** und **6**, die dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate bzw. $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate **7**, *mer-9*·0.69MeOH, *mer-10*, *mer-11*·2THF, **12**, **14** und **20**·2CH₃CN sowie die neutralen hexa- bzw. pentakoordinierten neutralen Silicium(IV)-Komplexe **16**, *cis-24*, **26–29** (jeweils als (*OC-6-12*)-Isomer isoliert), *trans-30*, (*OC-6-2'2*)-**31**, **32**, **33** und **34**·1/2CH₃CN erstmals dargestellt. Zusätzlich wurden die bereits literaturbekannten Verbindungen **18** und *cis-25* auf neuem Wege synthetisiert. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen sowie NMR-Spektroskopie an Lösungen (**7**, **10**, **11**, **16**, **24**, **25**, **27**, **28**, **30–34**: ¹H, ¹³C, ²⁹Si; **9**: ²⁹Si; **12**, **14**: ¹H, ¹³C) und im Festkörper (**7**, **10**, **11**: ²⁹Si-VACP/MAS-NMR; **16**, **18**, **20**: ¹³C- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR; **9**, **24–34**: ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse.

Die Synthese von **1** erfolgte durch Umsetzung von Trimethoxy(morpholinomethyl)silan mit Ethan-1,2-diol. Verbindung **1** diente als Studienobjekt für eine experimentelle und quantenchemische Analyse des ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungstensors zur Beschreibung der Bindungssituation am pentakoordinierten Silicium-Atom. Die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **5** und **6** wurden durch Umsetzung von [2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**4**) mit 2-Mercaptoessigsäure bzw. Benzol-1,2-dithiol erhalten. Mit ihrer Synthese wurden die Substanzklassen zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiO₂S₂C bzw. SiS₄C-Gerüst um neue Vertreter erweitert. Das Trihydridosilan **4** wurde im Zuge dieser Synthesen durch Reaktion von [2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan mit Lithiumaluminiumhydrid erstmals hergestellt und durch NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si) und Elementaranalyse charakterisiert. Die Si-Koordinationspolyeder im Kristall der Verbindungen **1** und **5** lassen sich am besten als verzerrte trigonale Bipyramiden beschreiben, dagegen ist das Silicium-Atom von **6** im Sinne einer quadratischen Pyramide von den Ligand-Atomen umgeben, wobei das Kohlenstoff-Atom des Aryl-Restes die apikale Position besetzt. Damit wurde erstmalig

eine quadratisch-pyramidale Struktur eines zwitterionischen $\lambda^5 Si$ -Silicats mit Si–S-Bindungen verwirklicht.



Durch die erstmalige Synthese der $\lambda^6 Si$ -Silicate **7** und **9–11** konnten die Substanzklassen der Tris[oxalato(2–)]silicate, Tris[2-hydroxyethanoato(2–)]silicate und Tris[salicylato(2–)]silicate um neue Vertreter erweitert werden.

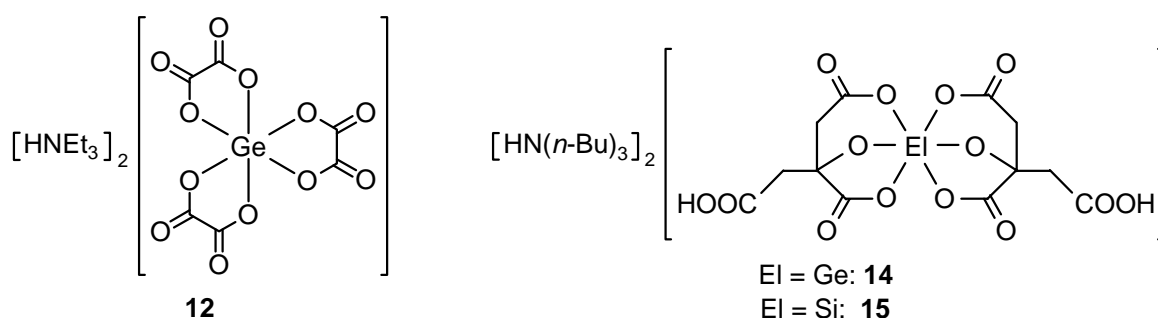


Die Synthese der $\lambda^6 Si$ -Silicate **7** und **9–11** erfolgte durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit zwei Moläquivalenten des entsprechenden Amins sowie drei Moläquivalenten Oxalsäure, 2-Methylmilchsäure, 3-Methylsalicylsäure bzw. 5-Chlorsalicylsäure. Wie durch Kristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte, wurden die Verbindungen **9–11** jeweils als *mer*-

Isomere isoliert. Durch NMR-Untersuchungen von Lösungen von *mer*-**10** in C₂D₂Cl₄ konnte eine hohe Konfigurationsstabilität hinsichtlich einer denkbaren *mer/fac*-Isomerisierung des Tris[salicylato(2-)]silicat-Dianions nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu findet in Lösungen von *mer*-**10** in [D₆]DMSO eine solche Isomerisierung statt.

In wässriger Lösung findet jeweils eine Hydrolyse der Verbindungen **7** und **9–11** statt. Dieses Ergebnis stellt eine mögliche Rolle solcher λ⁶Si-Silicate in der Biochemie des Siliciums in Frage.

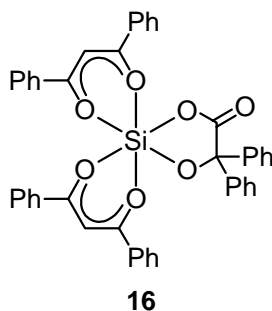
Die λ⁶Ge-Germanate **12** und **14** wurden in Anlehnung an die Synthesen ihrer Silicium-Analoga erstmals dargestellt. Die Synthese von **12** erfolgte durch Umsetzung von Tetramethoxygerman mit drei Moläquivalenten Oxalsäure und zwei Moläquivalenten Triethylamin. Verbindung **14** wurde durch Umsetzung von Tetramethoxygerman mit zwei Moläquivalenten Zitronensäure und zwei Moläquivalenten Tri(*n*-butyl)amin dargestellt. Im Gegensatz zu ihren Silicium-Analoga zeigen das Tris[oxalato(2-)]germanat- und das Bis[citrato(3-)]germanat-Dianion keine Tendenz zur Hydrolyse in wässriger Lösung.



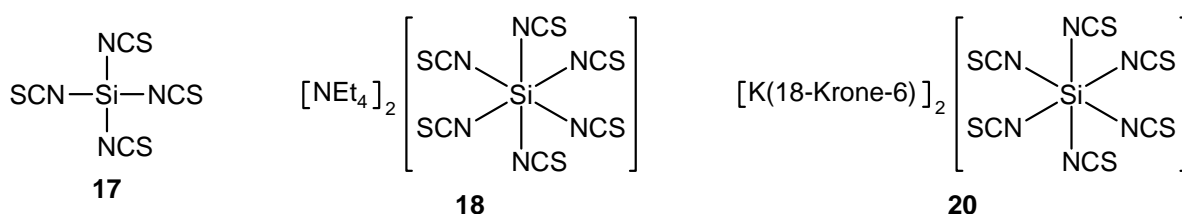
Wässrige Lösungen des λ⁶Ge-Germanats **14** und seines bereits literaturbekannten Silicium-Analogons **15** dienten als Studienobjekte für Kleinwinkel-Neutronenstreuungs-Experimente (small angle neutron scattering, SANS). Durch diese Experimente konnte der Sol-Gel-Prozess verfolgt werden, der in wässrigen Lösungen von **15** abläuft.

Die Darstellung des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **16** gelang durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit zwei Moläquivalenten 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion und einem Moläquivalent Benzilsäure. Verbindung **16** ist der erste neutrale heteroleptische Silicium(IV)-Komplex mit SiO₆-Gerüst, dessen Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt werden konnte. NMR-Untersuchungen an Lösungen von **16** in CD₂Cl₂ und CDCl₃ zeigten,

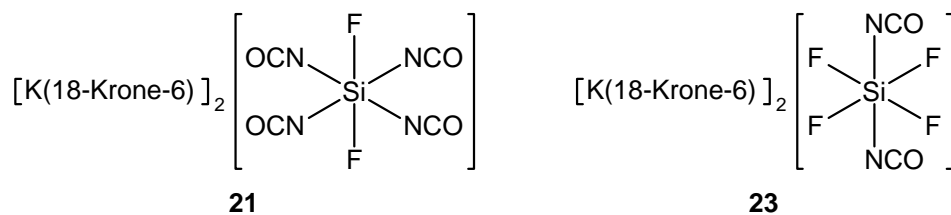
dass die chirale Verbindung **16** hinsichtlich einer Λ/Δ -Isomerisierung auf der NMR-Zeitskala stabil ist.



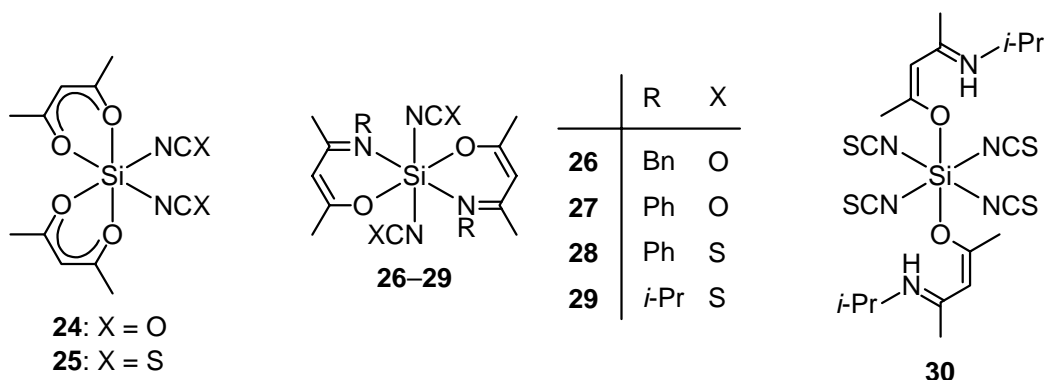
Die bereits literaturbekannte Verbindung **18** wurde unter veränderten Bedingungen resynthetisiert. So wurden Kristalle erhalten, die eine Kristallstrukturanalyse erlaubten, die von besserer Qualität war, als jene, die in der Literatur beschrieben wird. Durch die Synthese des $\lambda^6\text{Si}$ -Silicates **20** konnte die Substanzklasse der Hexa(thiocyanato-*N*)silicate um einen weiteren Vertreter erweitert werden. Die Darstellung der Verbindungen **18** und **20** erfolgte durch Umsetzung von Tetra(thiocyanato-*N*)silan (**17**) mit zwei Moläquivalenten Kaliumthiocyanat und zwei Moläquivalenten Tetraethylammoniumchlorid bzw. 18-Krone-6. Die ^{29}Si -NMR-Daten von **18** und **20** zeigten, dass die sechs Thiocyanato-*N*-Liganden eine starke Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanzsignale verursachen. Im Zuge der Synthesen von **18** und **20** konnten Kristalle von **17** erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren; außerdem konnte **17** zusätzlich durch Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Diese Daten waren in der Literatur bis dato nicht beschrieben.



Durch Umsetzung von Tetra(cyanato-*N*)silan mit zwei Moläquivalenten Kaliumfluorid und zwei Moläquivalenten 18-Krone-6 wurde nicht das $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **21** erhalten, sondern es wurde Verbindung **23**·2CH₃CN isoliert. Deren Struktur wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt, die das Vorliegen der *trans*-Konfiguration im Kristall zeigte.



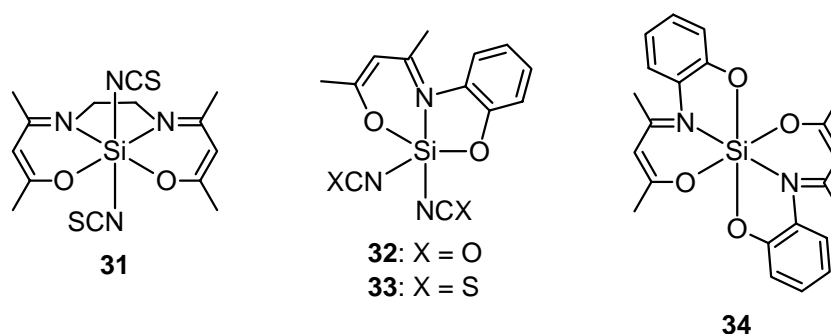
Die Synthese der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **24** und **25** gelang durch Umsetzung von Tetra(cyanato-*N*)silan oder **17** mit zwei Moläquivalenten Acetylaceton. Die Verbindungen **24** und **25** stellen die ersten durch Röntgenbeugung strukturell charakterisierten Beispiele von neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit SiO_4N_2 -Gerüst und zwei Cyanato-*N* bzw. Thiocyanato-*N*-Liganden dar. Beide Verbindungen wurden als *cis*-Isomer isoliert. Durch NMR-Experimente an Lösungen dieser Verbindungen konnte eine *cis/trans*-Isomerisierung nachgewiesen werden, die im Falle von *cis*-**24** deutlich schneller abläuft als im Falle von *cis*-**25**.



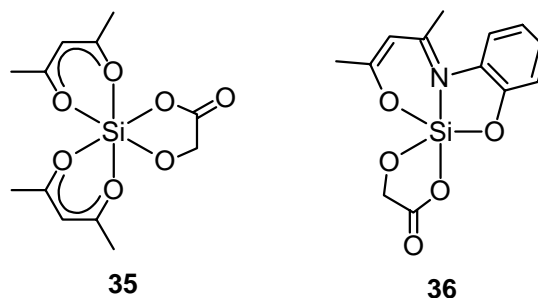
Durch Umsetzung von Tetra(cyanato-*N*)silan oder **17** mit zwei Moläquivalenten verschiedener 4-Aminopent-3-en-2-one konnten die Verbindungen **26–29** erstmalig dargestellt werden (Verbindung **29** konnte nur bei Zugabe von zwei Moläquivalenten Triethylamin zur Reaktionsmischung erhalten werden). Die Kristallstrukturanalysen zeigten jeweils das Vorliegen des (*OC*-6-12)-Isomers im Kristall. Überraschenderweise wurde bei der Umsetzung von **17** mit zwei Moläquivalenten 4-(Isopropylamino)pent-3-en-2-on das Addukt *trans*-**30** isoliert. Die Umsetzung von *trans*-**30** mit zwei Moläquivalenten Triethylamin führte dann zur Bildung des Chelat-Komplexes (*OC*-6-12)-**29**. Dieses Ergebnis erlaubte einen Einblick in den Bildungsmechanismus der Chelat-Komplexe **26–29**: Die neutralen 4-Aminopent-3-en-2-one addieren zweifach an das tetrakoordinierte Silicium-Zentrum und bilden eine hexakoordinierte (formal zwitterionische) Zwischenstufe mit zwei einzähnigen neutralen Liganden des Iminio-Enolato-Typs. Nach Deprotonierung der beiden Iminium-

Gruppen und Eliminierung von HNCO oder HSCN bildet sich der Chelat-Komplex mit zwei zweizähligen monoanionischen Liganden des Imino-Enolato-Typs.

Der neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex (OC-6-2'2)-**31** wurde durch Umsetzung von **17** mit einem Moläquivalent 4,4'-(Ethan-1,2-diyldiimino)bis[pent-3-en-2-on] erstmalig dargestellt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass (OC-6-2'2)-**31** in CDCl₃ hinsichtlich einer möglichen Isomerisierung konfigurationsstabil ist. Durch Umsetzung von Tetra(cyanato-*N*)silan oder **17** mit 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on konnten erstmals neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Cyanato-*N*- (**32**) bzw. Thiocyanato-*N*-Liganden (**33**) dargestellt werden. Die Umsetzung von Tetra(cyanato-*N*)silan mit zwei Moläquivalenten 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on führte hingegen zu dem chiralen neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **34**. NMR-Untersuchungen an Lösungen (Lösungsmittel C₂D₂Cl₄) zeigten, dass **34** hinsichtlich einer möglichen Λ/Δ -Isomerisierung auf der NMR-Zeitskala stabil ist.



Die Umsetzung von **24** und **32** mit einem Moläquivalent Glykolsäure im NMR-Rohr zeigt die Bildung der Verbindungen **35** und **36**. Damit sind prinzipiell eine Vielzahl weiterer neutraler hexa- bzw. pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe durch Umsetzung von **24** oder **32** mit verschiedenen Diolen zugänglich.

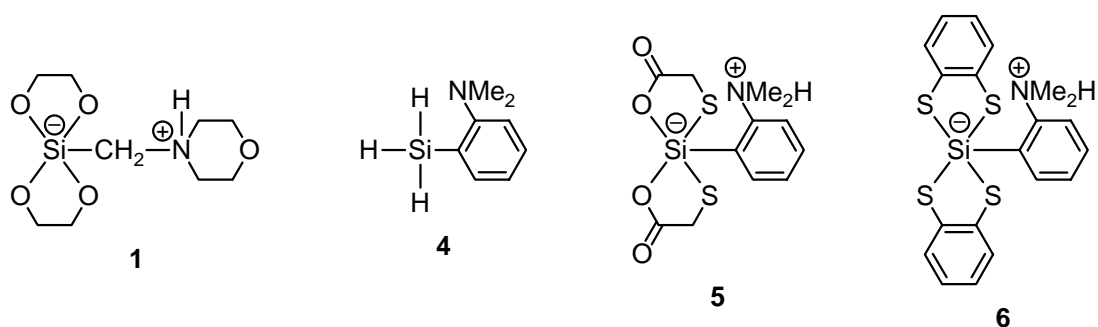


7 Summary

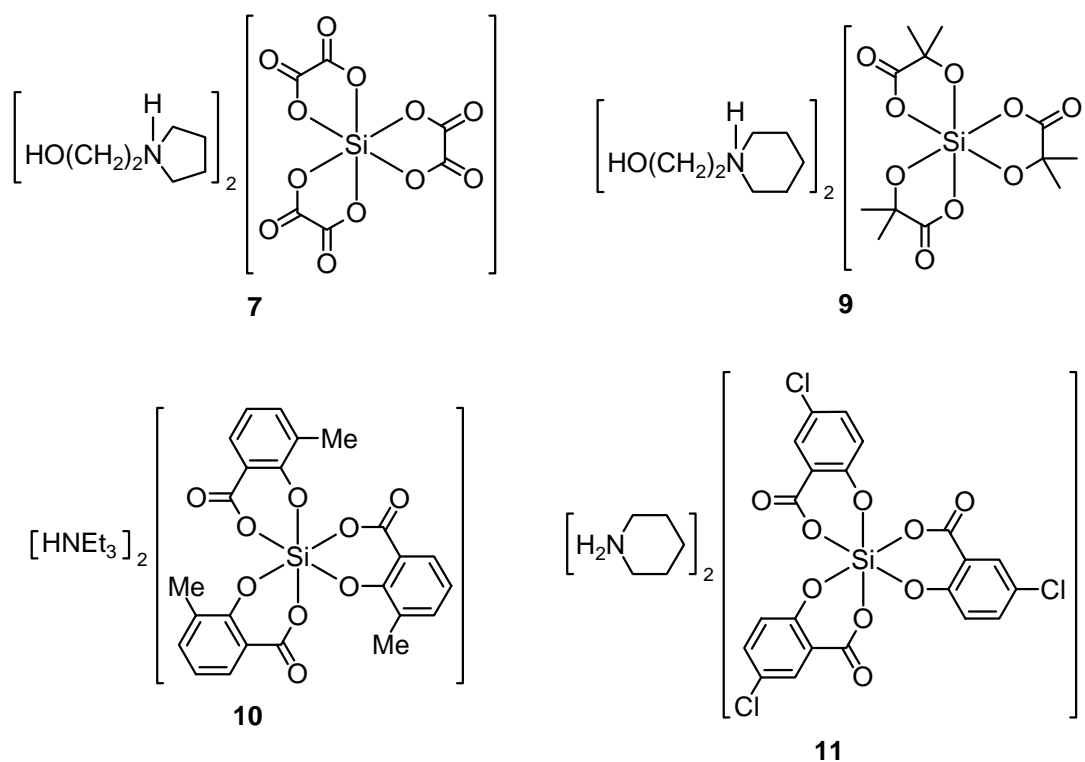
This thesis deals with the chemistry of higher-coordinate silicon, with an emphasis on the synthesis and characterization of penta- and hexacoordinate silicon compounds. In addition, contributions to the chemistry of higher-coordinate germanium were made.

In the course of these studies, the zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **1**, **5**, and **6**, the dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates or $\lambda^6\text{Ge}$ -germanates **7**, *mer-9*·0.69MeOH, *mer-10*, *mer-11*·2THF, **12**, **14**, and **20**·2CH₃CN, as well as the neutral hexa- or pentacoordinate silicon(IV) complexes **16**, *cis-24*, **26–29** (each isolated as the (*OC-6-12*)-isomer), *trans-30*, (*OC-6-2'2*)-**31**, **32**, **33**, and **34**·1/2CH₃CN were synthesized for the first time. In addition, the already known compounds **18** and *cis-25* were synthesized under different conditions. The identities of these compounds were confirmed by elemental analyses, NMR spectroscopy in solution (**7**, **10**, **11**, **16**, **24**, **25**, **27**, **28**, **30–34**: ¹H, ¹³C, ²⁹Si; **9**: ²⁹Si; **12**, **14**: ¹H, ¹³C) and in the solid state (**7**, **10**, **11**: ²⁹Si VACP/MAS-NMR; **16**, **18**, **20**: ¹³C and ²⁹Si VACP/MAS-NMR; **9**, **24–34**: ¹³C, ¹⁵N, and ²⁹Si VACP/MAS-NMR), as well as by single-crystal X-ray diffraction.

The synthesis of **1** was accomplished by reaction of trimethoxy(morpholinomethyl)silane with ethane-1,2-diol. It was the subject of an experimental and quantum-chemical investigation of the ²⁹Si NMR chemical shift tensor with respect to the bonding situation at the pentacoordinate silicon atom. The zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **5** and **6** were synthesized by reaction of [2-(dimethylamino)phenyl]silane (**4**) with 2-mercaptoacetic acid and benzene-1,2-dithiol, respectively. With their synthesis, new derivatives have extended the classes of zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ or SiS_4C skeletons. In the course of these syntheses, the trihydridosilane **4** was synthesized for the first time and was characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ²⁹Si). The Si-coordination polyhedra of compounds **1** and **5** in the crystal are best described as distorted trigonal bipyramids, whereas the Si-coordination polyhedron of **6** is a square pyramid, with the carbon atom of the aryl group occupying the apical site. Compound **6** is the first zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicate with Si–S bonds, where such a square pyramidal coordination polyhedron is found.



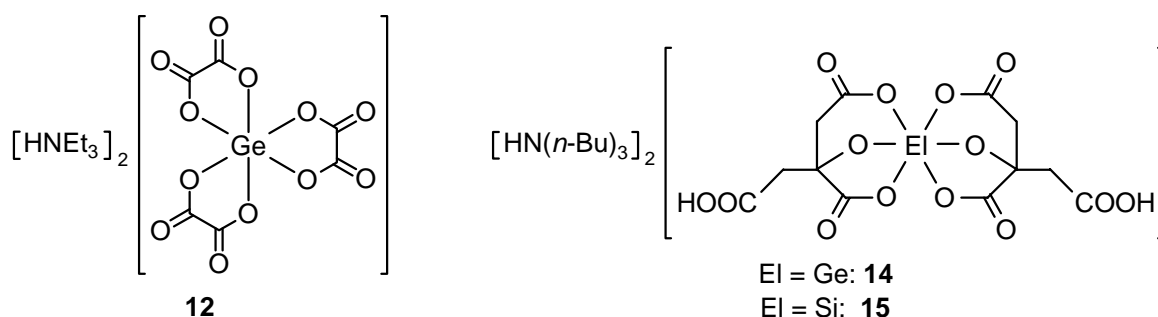
With respect to the synthesis of the novel $\lambda^6\text{Si}$ -silicates **7** and **9–11** the classes of the tris[oxalato(2-)]silicates, tris[2-hydroxyethanoato(2-)]silicates, and tris[salicylato(2-)]silicates have been expanded by these new compounds.



The syntheses of the $\lambda^6\text{Si}$ -silicates **7** and **9–11** were achieved by reaction of tetramethoxysilane with two molar equivalents of the respective amine and three molar equivalents of oxalic acid, 2-methylactic acid, 3-methylsalicylic acid, or 5-chlorosalicylic acid. As shown by crystal structure analyses, compounds **9–11** were isolated as the *mer*-isomers. NMR experiments showed *mer*-**10** to have a high configurational stability towards a *mer/fac*-isomerization in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, whereas a solution of *mer*-**10** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ readily displayed this isomerization of the tris[salicylato(2-)]silicate dianion.

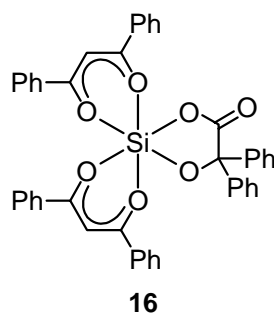
In aqueous solutions of **7** and **9–11** hydrolysis was observed. This result limits the potential role of such $\lambda^6\text{Si}$ -silicates in silicon biochemistry.

The $\lambda^6\text{Ge}$ -germanates **12** und **14** were synthesized analogously to their silicon counterparts. The synthesis of **12** was achieved by reaction of tetramethoxygermane with three molar equivalents of oxalic acid and two molar equivalents of triethylamine. Compound **14** was synthesized by reaction of tetramethoxygermane with two molar equivalents of citric acid and two molar equivalents of tri(*n*-butyl)amine. In contrast to their silicon analogues, the tris[oxalato(2-)]germanate and the bis[citrato(3-)]germanate dianions show no tendency to hydrolyze in aqueous solution.

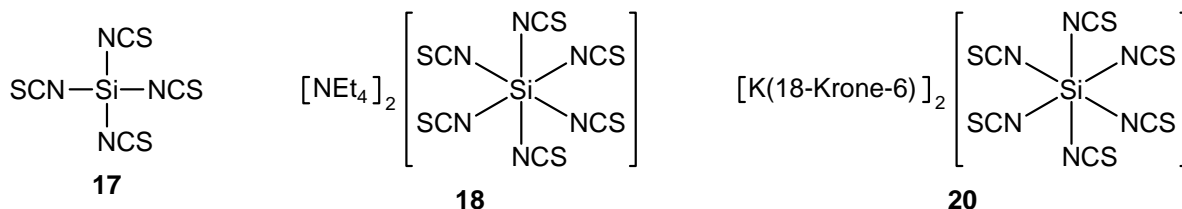


Aqueous solutions of the $\lambda^6\text{Ge}$ -germanate **14** and of the already known silicon analogue **15** were investigated by small angle neutron scattering (SANS). These experiments allowed the monitoring of the sol-gel process in aqueous solutions of **15**.

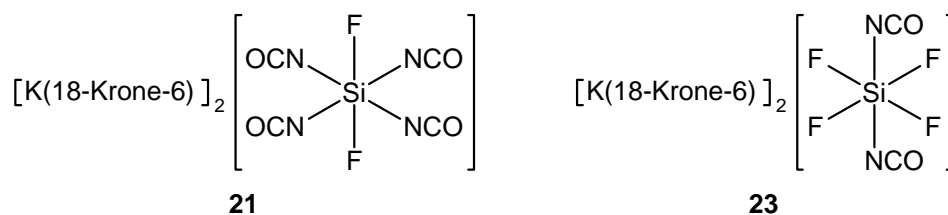
The neutral hexacoordinate silicon(IV) complex **16** was synthesized by reaction of tetramethoxysilane with two molar equivalents of 1,3-diphenylpropan-1,3-dione and one molar equivalent of benzoic acid. Compound **16** is the first neutral heteroleptic silicon(IV) complex with an SiO_6 skeleton that was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Solution NMR experiments in CD_2Cl_2 and CDCl_3 indicated that compound **16** is configurationally stable with respect to Λ/Δ -isomerization on the NMR time scale.



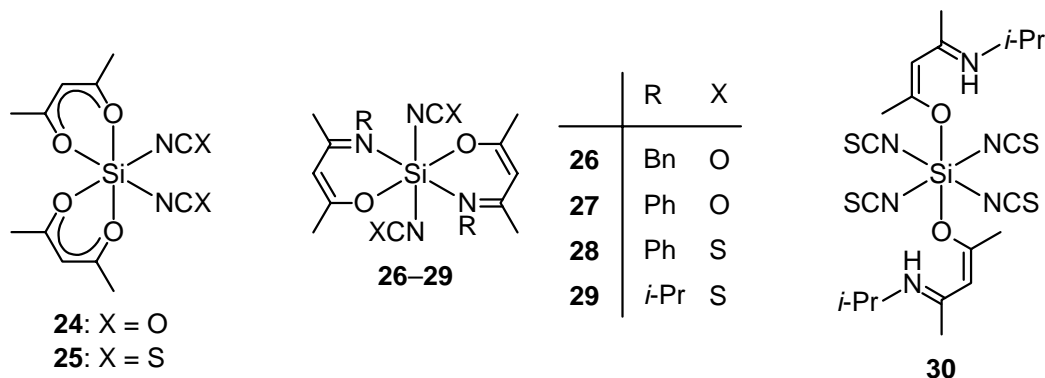
The already existing compound **18** was resynthesized under different conditions to give crystals that allowed a crystal structure analysis that was of better quality than the one reported in the literature. The synthesis of the $\lambda^6\text{Si}$ -silicate **20** extended the class of hexa(thiocyanato-*N*)silicates by another derivative. Compounds **18** and **20** were obtained by reaction of tetra(thiocyanato-*N*)silane (**17**) with two molar equivalents of potassium thiocyanate and two molar equivalents of tetraethylammonium chloride and 18-crown-6, respectively. The ^{29}Si NMR data of **18** and **20** showed that the six thiocyanato-*N* ligands cause a strong highfield shift of the ^{29}Si resonance signals. In the course of the syntheses of **18** and **20**, it was possible to characterize **17** by single-crystal X-ray diffraction and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy; these data were not available in the literature so far.



By reaction of tetra(cyanato-*N*)silane with two molar equivalents of potassium fluoride and two molar equivalents of 18-crown-6 it was not possible to prepare the $\lambda^6\text{Si}$ -silicate **21**, but instead **23**·2CH₃CN was obtained. Its structure was determined by single-crystal X-ray diffraction, showing the existence of the *trans*-isomer in the crystal.



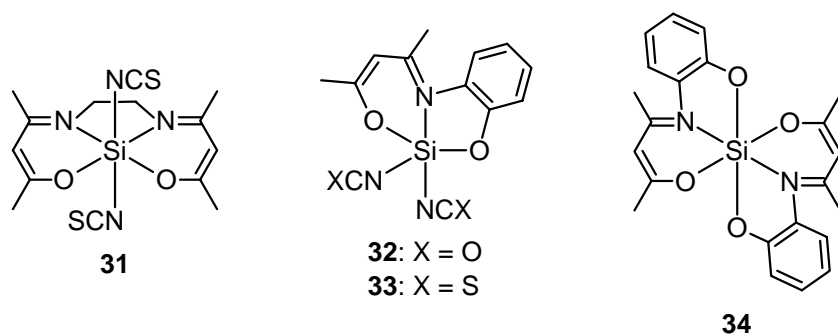
The syntheses of the neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes **24** and **25** were achieved by reaction of tetra(cyanato-*N*)silane or **17** with two molar equivalents of acetylacetone. Compounds **24** and **25** are the first neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes with an SiO_4N_2 skeleton and two cyanato-*N* or thiocyanato-*N* ligands that were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Both compounds crystallized as the *cis*-isomer, and solution NMR experiments showed a *cis/trans*-isomerization that is significantly faster in solutions of *cis*-**24** than in solutions of *cis*-**25**.



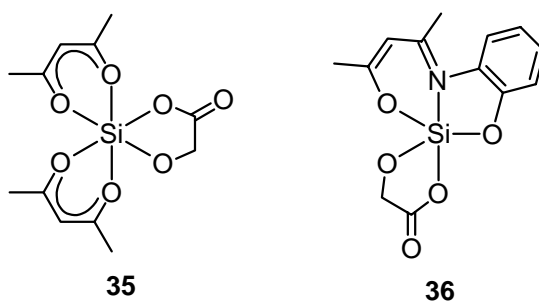
The reaction of tetra(cyanato-*N*)silane or **17** with two molar equivalents of different 4-aminopent-3-en-2-ones yielded the novel neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes **26–29** (compound **29** could only be obtained by addition of two molar equivalents triethylamine to the reaction mixture). The crystal structure analyses showed the existence of the (*OC*-6-12)-isomers in the crystals of **26–29**. Surprisingly, upon reaction of **17** with two molar equivalents 4-(isopropylamino)pent-3-en-2-one, the adduct *trans*-**30** was isolated. The reaction of *trans*-**30** with two molar equivalents of triethylamine yielded the chelate complex (*OC*-6-12)-**29**. This gives some insight into the possible mechanism for the formation of compounds **26–29**: The neutral 4-aminopent-3-en-2-ones add twice to the tetracoordinate silicon center to give a hexacoordinate (formally zwitterionic) intermediate, with two monodentate neutral ligands of the iminio-enolato type. Upon deprotonation of the two iminium groups and elimination of HNCO or HSCN, the chelate complex is formed with two bidentate negatively charged ligands of the imino-enolato type.

The neutral hexacoordinate silicon(IV) complex (*OC*-6-2'2)-**31** was synthesized by reaction of **17** with one molar equivalent of 4,4'-(ethane-1,2-diylidimino)bis[pent-3-en-2-one] for the first time. NMR spectroscopic investigations in CDCl_3 showed (*OC*-6-2'2)-**31** to be configurationally stable towards isomerization. The reaction of tetra(cyanato-*N*)silane or **17** with 4-((2-hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-one yielded novel neutral pentacoordinate

silicon(IV) complexes with two cyanato-*N* (**32**) or thiocyanato-*N* ligands (**33**). The chiral neutral hexacoordinate silicon(IV) complex **34** was obtained by reaction of tetra(cyanato-*N*)silane with two molar equivalents of 4-((2-hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-one. Solution NMR experiments (solvent $C_2D_2Cl_4$) showed **34** to be configurationally stable towards a Λ/Δ -isomerization on the NMR time scale.



The reactions of **24** and **32** each with one molar equivalent glycolic acid in NMR tubes indicated the formation of compounds **35** and **36**. This result demonstrates that theoretically a large number of hexa- or pentacoordinate silicon(IV) complexes are accessible by reaction of **24** or **32** with a variety of diols.



8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechnik

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch eine beheizte (ca. 70 °C), mit BTS-Katalysator (BASF AG, Ludwigshafen) gefüllte Säule, eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche sowie durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Phosphorpentoxid/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Alle anderen Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten deuterierten organischen Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

8.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Melting Point B540-Gerät der Firma Büchi; die Messungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt.

¹H-NMR-Spektren: DRX-300-Gerät (300.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), CD₃CN (interner Standard CHD₂CN, $\delta = 1.93$), CD₃OD (interner Standard CHD₂OD, $\delta = 3.30$), D₂O (interner Standard HDO, $\delta = 4.70$), C₂D₂Cl₄ (interner Standard C₂HDCl₄, $\delta = 5.91$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Zuordnungen wurden durch ¹H,¹H- und ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren: DRX-300-Gerät (75.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$), C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), CD₃CN (interner Standard CD₃CN, $\delta = 1.3$), CD₃OD (interner Standard CD₃OD, $\delta = 49.0$), D₂O (interner Standard TSP (= Natrium-2,2,3,3-tetradeutero-3-(trimethylsilyl)propanoat), $\delta = 0$), C₂D₂Cl₄ (interner Standard C₂D₂Cl₄, $\delta = 74.2$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt

aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente sowie ^{13}C , ^1H -Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{29}Si -NMR-Spektren: DRX-300-Gerät (59.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, C_6D_6 , CD_3CN , CD_3OD , D_2O , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ^{29}Si , ^1H -Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (100.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit, 1 ms; 90° - ^1H -Pulslänge, 3.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit, 4 s.

^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin ($\delta = -342.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit, 3 ms; 90° - ^1H -Pulslänge, 3.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit, 4 s.

^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit, 5 ms; 90° - ^1H -Pulslänge, 3.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit, 4 s.

^{29}Si -MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Messung wurde in einem „Bottom-Layer“-Rotor aus ZrO_2 (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit, 5 ms; ^{29}Si -Pulslänge, 4 μs ; Signalakkumulationswartezeit, 120 s.

Elementaranalysen: Leco CHNS-932-Gerät der Firma Leco Instruments.

8.2 Synthesen

Bis[ethan-1,2-diolato(2-)](morpholinomethyl)silicat (1)

Zu einer Lösung von 200 mg (3.22 mmol) Ethan-1,2-diol in 10 ml Acetonitril wurden unter Rühren bei 20 °C 357 mg (1.61 mmol) **2** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C ungestört stehengelassen. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch [1:2 (v:v)] umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 319 mg (1.28 mmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 93 °C. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 48.8, 51.3 und 56.5 (3 C, NCH₂C und SiCH₂N), 60.2 (2 C, O(CH₂)₂O), 61.1 (2 C, O(CH₂)₂O), 64.3 (OCH₂C), 64.5 (OCH₂C). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -90.0.

C ₉ H ₁₉ NO ₅ Si (249.3)	Ber.	C 43.35	H 7.68	N 5.62
	Gef.	C 42.8	H 7.6	N 5.7

Trimethoxy(morpholinomethyl)silan (2)

Verbindung **2** wurde gemäß Lit. [124] dargestellt.

[2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (3)

Verbindung **3** wurde gemäß Lit. [125] dargestellt.

[2-(Dimethylamino)phenyl]silan (4)

Eine Lösung von 5.00 g (20.7 mmol) **3** in 20 ml Diethylether wurde bei 0 °C innerhalb 1 h unter Rühren zu einer Suspension von 786 mg (20.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt und 18 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 15 ml Diethylether gewaschen, Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt, und das Filtrat wurde bei 40 °C vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Ausbeute: 2.48 g (16.4 mmol, 79%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 45–47 °C (6 mbar). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.56 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 4.55 (s, 3 H, SiH₃), 6.98–7.71 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 45.5 (N(CH₃)₂), 119.7, 124.4, 126.9, 131.9, 138.3 und 161.2 (C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -63.9.

C ₈ H ₁₃ NSi (151.3)	Ber.:	C 63.52	H 8.66	N 9.26
	Gef.:	C 63.8	H 8.2	N 9.0

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-mercaptoethanoato(2-)-O,S]silicat (5)

Eine Lösung von 243 mg (2.64 mmol) Thioglykolsäure in 10 ml Acetonitril wurde bei 20 °C unter Rühren mit 200 mg (1.32 mmol) **4** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war, und anschließend 3 d ungestört bei 20 °C stehengelassen. Die Lösung wurde auf ca. 1 ml eingeeengt, und der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 268 mg (813 µmol, 62%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 166 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 31.5 (CH₂), 33.6 (CH₂), 47.3 (N(CH₃)₂), 47.8 (N(CH₃)₂), 118.7, 130.0, 131.3, 136.3, 136.6 und 146.9 (C₆H₄), 169.4 (C=O), 170.9 (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -322.7. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -73.4.

C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ S ₂ Si (329.5)	Ber.	C 43.75	H 4.59	N 4.25	S 19.47
	Gef.	C 43.6	H 4.6	N 4.6	S 18.7

Bis[benzol-1,2-dithiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (6)

200 mg (1.32 mmol) **4** wurden bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 376 mg (2.64 mmol) Benzol-1,2-dithiol in 10 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war, und anschließend 16 h bei 20 °C ungestört stehengelassen. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen, und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 504 mg (1.17 mmol, 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 210 °C. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 49.8 (2 C, N(CH₃)₂), 120.5–146.5 (18 C, C₆H₄). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -324.3. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -50.2.

C ₂₀ H ₁₉ NS ₄ Si (429.73)	Ber.	C 55.90	H 4.46	N 3.26	S 29.85
	Gef.	C 56.0	H 4.6	N 3.2	S 29.8

1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidiniumtris[oxalato(2-)]silicat (7)

Eine Lösung von 1.00 g (11.1 mmol) Oxalsäure und 564 mg (3.71 mmol) **8** in 30 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei 20 °C mit 853 mg (7.41 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die überstehende Lösung vom entstandenen Öl abdekantiert und verworfen. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) und anschließend aus 10 ml Ethanol kristallisiert (Abkühlen einer siedenden Lösung auf Raumtemperatur). Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml

Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 1.26 g (2.40 mmol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 121 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.89–1.93 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₂CH₂), 3.19 (t, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 4 H, NCH₂CH₂O), 3.20–3.35 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₂CH₂), 3.66 (t, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 4 H, NCH₂CH₂O), 5.8 (br. s, 2 H, OH), 8.9 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 22.4 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 53.4 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 56.0 und 56.2 (NCH₂CH₂O), 159.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = –173.4. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –172.2.

C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₁₄ Si (524.5)	Ber.	C 41.22	H 5.38	N 5.34
	Gef.	C 41.1	H 5.1	N 5.2

Tetramethoxysilan (8)

Verbindung **8** stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

1-(2-Hydroxyethyl)piperidinium-mer-tris[2-hydroxy-2,2-dimethylethanoato(2-)-O¹,O²]-silicat—0.69Methanol (mer-9•0.69MeOH)

Zu einer Lösung von 500 mg (4.80 mmol) 2-Methylmilchsäure in 15 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 413 mg (3.20 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)piperidin sowie 244 mg (1.60 mmol) **8** gegeben. In die Reaktionsmischung ließ man über einen Zeitraum von 30 d Diethylether eindiffundieren. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 487 mg (789 μmol, 49%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 157 °C. — Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ konnten aufgrund des Vorliegens eines Substanzgemisches nicht eindeutig interpretiert werden. — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = –157.6 (*mer-9*), –121.3, –120.9, –115.0 und –114.1 (pentakoordinierte Silicium-Verbindungen unbekannter Struktur). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.9–29.5 (CH₃ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 49.1–60.2 (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂ und NCH₂CH₂O), 72.7 (C(CH₃)₂), 73.6 (C(CH₃)₂), 182.6 (C=O), 184.0 (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –327.2. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –156.4.

C _{26.69} H _{52.76} N ₂ O _{11.69} Si (616.9)	Ber.	C 51.97	H 8.62	N 4.54
	Gef.	C 48.48	H 7.55	N 3.63

Triethylammonium-mer-tris[3-methylsalicylato(2-)-O¹,O³]-silicat (mer-10)

167 mg (1.10 mmol) **8** wurden bei 20 °C zu einer Lösung von 500 mg (3.29 mmol) 3-Methylsalicylsäure und 223 mg (2.20 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h ungestört stengelassen, dann wurden 20 ml Diethylether

zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde weitere 24 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 539 mg (789 μmol , 72%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 237 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.15$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 18 H, NCH_2CH_3), 1.83 (s, 3 H, CCH_3), 1.84 (s, 3 H, CCH_3), 1.89 (s, 3 H, CCH_3), 2.99 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12 H, NCH_2CH_3), 6.50–7.73 (m, 9 H, C_6H_3), 11.5 (br. s, 2 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 8.6$ (NCH_2CH_3), 15.9, 16.0 und 16.1 (CCH_3), 45.8 (NCH_2CH_3), 115.8, 115.9 und 116.1 (C-5 , C_6H_3), 116.2, 116.8 und 117.3 (C-1 , C_6H_3), 128.1 (2 C) und 128.3 (C-6 , C_6H_3), 128.4, 128.7 und 128.8 (C-3 , C_6H_3), 134.1, 134.6 und 134.7 (C-4 , C_6H_3), 160.4, 161.0 und 161.1 (C-2 , C_6H_3), 169.9, 171.6 und 173.0 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -188.3$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -187.5$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}$ (682.9)	Ber.	C 63.32	H 7.38	N 4.10
	Gef.	C 63.5	H 7.3	N 3.9

Piperidinium-mer-tris[5-chlorsalicylato(2-)-O^l,O³]silicat-Ditetrahydrofuran (mer-II·2THF)
147 mg (966 μmol) **8** wurden zu einer Lösung von 500 mg (2.90 mmol) 5-Chlorsalicylsäure und 164 mg (1.93 mmol) Piperidin in 5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach einer Standzeit von 30 d bei 20 °C wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 661 mg (772 μmol , 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 280 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.46$ –1.55 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.56–1.65 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.87–1.89 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.01–3.05 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.79–3.82 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 6.33–7.61 (m, 9 H, C_6H_3), 9.1 (br. s, 4 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 21.9$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 22.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 25.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 44.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 67.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 118.93, 118.99, 119.02, 119.06, 119.17, 119.23, 119.37 und 119.63 (C-1 und C-5 , C_6H_3), 121.4 (2 C) und 121.5 (2 C) (C-3 , C_6H_3), 128.76, 128.80 (2 C) und 128.85 (C-6 , C_6H_3), 132.3 (2 C) und 132.4 (2 C) (C-4 , C_6H_3), 159.96, 160.04, 160.07 und 160.09 (C-2 , C_6H_3), 165.4, 165.61, 165.67 und 165.73 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -189.4$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -186.7$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Si}$ (856.3)	Ber.	C 54.71	H 5.77	N 3.27
	Gef.	C 53.9	H 5.6	N 3.3

Triethylammoniumtris[oxalato(2-)]germanat (12)

Die Synthese von **12** wurde analog der Synthese von Verbindung **7** durch Umsetzung von 750 mg (7.41 mmol) Triethylamin, 1.00 g (11.1 mmol) Oxalsäure und 729 mg (3.71 mmol) **13** in 30 ml Tetrahydrofuran durchgeführt. Ausbeute: 1.57 g (290 μ mol, 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 118 °C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 18 H, CH_2CH_3), 3.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 8.5 (br. s, 2 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.9$ (CH_2CH_3), 47.7 (CH_2CH_3), 161.2 (C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{GeN}_2\text{O}_{12}$ (541.1)	Ber.	C 39.96	H 5.96	N 5.18
	Gef.	C 39.7	H 5.7	N 5.2

Tetramethoxygerman (13)

Verbindung **13** wurde gemäß Lit. [126] hergestellt.

Tri(n-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]germanat (14)

Eine Lösung von 500 mg (2.60 mmol) Zitronensäure und 482 mg (2.60 mmol) Tri(*n*-butyl)-amin in 10 ml Tetrahydrofuran wurde bei 20 °C unter Rühren mit 256 mg (1.30 mmol) **13** versetzt. Nach einer Standzeit von 24 h bei 20 °C wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert und aus 5 ml Ethanol umkristallisiert (Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C). Ausbeute: 771 mg (936 μ mol, 72%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 187 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 0.90\text{--}0.95$ (m, 18 H, CCH_3), 1.28–1.40 (m, 12 H, CCH_2CH_3), 1.56–1.66 (m, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.49–2.82 (m, 8 H, $\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.02–3.08 (m, 12 H, NCH_2C), 7.8 (br. s, 2 H, NH), 11.7 (br. s, 2 H, OH). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 0.96\text{--}0.99$ (m, 18 H, CCH_3), 1.35–1.45 (m, 12 H, CCH_2CH_3), 1.64–1.70 (m, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.56–3.01 (m, 8 H, $\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.13–3.18 (m, 12 H, NCH_2C). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 0.80\text{--}0.85$ (m, 18 H, CCH_3), 1.20–1.33 (m, 12 H, CCH_2CH_3), 1.51–1.61 (m, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.60–2.77 (m, 8 H, $\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.96–3.05 (m, 12 H, NCH_2C). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 13.8$ (CCH_3), 20.4 (CCH_2CH_3), 26.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 42.4 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 45.6 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 53.4 (NCH_2C), 74.1 (C_3CO), 171.2 (C=O), 173.5 (C=O), 178.6 (C=O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 14.0$ (CCH_3), 20.9 (CCH_2CH_3), 26.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 42.7 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 45.5 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 53.8 (NCH_2C), 74.8 (C_3CO), 173.1 (C=O), 176.7 (C=O), 181.5 (C=O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 15.7$ (CCH_3), 22.2 (CCH_2CH_3), 28.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 44.8 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 47.0 ($\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})$), 55.6 (NCH_2C), 76.7 (C_3CO), 177.0 (C=O), 179.4 (C=O), 184.2 (C=O).

$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{GeN}_2\text{O}_{14}$ (823.54)	Ber.	C 52.50	H 8.08	N 3.40
	Gef.	C 52.6	H 8.0	N 3.4

Tri(n-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]silicat (15)

Verbindung **15** wurde gemäß Lit. [44] hergestellt. — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 0.96–1.01 (m, 18 H, CCH₃), 1.34–1.46 (m, 12 H, CCH₂CH₃), 1.62–1.72 (m, 12 H, NCH₂CH₂C), 2.54–2.92 (m, 8 H, CCH₂C(O)), 3.12–3.17 (m, 12 H, NCH₂C). — ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 14.0 (CCH₃), 20.9 (CCH₂CH₃), 26.7 (NCH₂CH₂C), 41.8 (CCH₂C(O)), 44.0 (CCH₂C(O)), 53.8 (NCH₂C), 74.5 (C₃CO), 169.7 (C=O), 173.4 (C=O), 175.5 (C=O). — ²⁹Si-NMR (CD₃OD): δ = –166.4.

[Benzilato(2-)-O¹,O²]bis[1,3-diphenylpropan-1,3-dionato(1-)-O,O']silicium(IV) (16)

339 mg (2.23 mmol) **8** wurden bei 20 °C zu einer Lösung von 509 mg (2.23 mmol) Benzilsäure und 1.00 g (4.46 mmol) 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Anschließend wurden 20 ml *n*-Pentan zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 3 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 1.11 g (1.58 mmol, 71%) eines gelblichen kristallinen Feststoffes. Smp. 211 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.20 (s, 1 H, CH), 7.21 (s, 1 H, CH), 6.89–7.03, 7.25–7.64 und 7.79–8.05 (m, 30 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 82.7 (C(Ph)₂), 94.8 (CH), 95.0 (CH), 126.7, 126.8, 127.1, 127.5, 127.6, 127.8, 128.0, 128.3, 128.56, 128.59, 128.8, 129.0, 129.05, 129.11, 129.2, 134.08, 134.12, 134.3, 134.93, 134.95, 135.0, 135.1, 145.1 und 145.6 (C₆H₅), 175.9 (C(O)O), 182.2, 182.9, 185.5 und 185.6 (OCPh). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = –176.1. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –177.1.

C ₄₄ H ₃₂ O ₇ Si (700.8)	Ber.	C 75.41	H 4.60
	Gef.	C 75.3	H 4.9

Tetra(thiocyanato-N)silan (17)

Verbindung **17** wurde in Anlehnung an Lit. [87] durch Reaktion von 8.37 g (49.3 mmol) **19** mit 15.0 g (197 mmol) Ammoniumthiocyanat in Toluol statt Benzol als Lösungsmittel dargestellt. Ausbeute: 8.32 g (32.0 mmol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 145 °C. — ²⁹Si-MAS-NMR: δ = –143.2.

C ₄ N ₄ S ₄ Si (260.4)	Ber.	C 18.45	N 21.51
	Gef.	C 18.8	H 21.1

Tetraethylammoniumhexa(thiocyanato-N)silicat (18)

Eine Mischung aus 750 mg (2.88 mmol) **17**, 954 mg (5.76 mmol) Tetraethylammoniumchlorid, 560 mg (5.76 mmol) Kaliumthiocyanat und 20 ml Tetrahydrofuran wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20 °C wurde der Niederschlag abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde auf ca. 5 ml eingengt und 24 h bei –20 °C aufbewahrt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 1.30 g (2.04 mmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 76 °C. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 8.7 (NCH₂CH₃), 52.5 (NCH₂CH₃), 127.3–131.5 (NCS). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –256.5.

C ₂₂ H ₄₀ N ₈ S ₆ Si (637.1)	Ber.	C 41.48	H 6.33	N 17.59	S 30.20
	Gef.	C 41.6	H 6.3	N 17.8	S 29.9

Tetrachlorsilan (19)

Verbindung **19** stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

[(18-Krone-6)kalium][hexa(thiocyanato-N)silicat]—Diacetonitril (20·2CH₃CN)

Eine Mischung aus 938 mg (3.60 mmol) **17**, 700 mg (7.20 mmol) Kaliumthiocyanat, 1.90 g (7.19 mmol) 18-Krone-6 und 20 ml Acetonitril wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20 °C wurde der Niederschlag abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde 24 h bei –20 °C aufbewahrt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 3.08 g (2.89 mmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 232 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 2.1 (CH₃CN), 71.2 (OCH₂C), 117.3 (CH₃CN), 126.7 (NCS), 131.1 (NCS), 132.1 (NCS). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –253.0.

C ₃₄ H ₅₄ K ₂ N ₈ S ₆ Si (1065.5)	Ber.	C 38.33	H 5.11	N 10.52	S 18.06
	Gef.	C 38.5	H 5.0	N 10.4	S 17.9

Versuchte Synthese von [(18-Krone-6)kalium][tetra(cyanato-N)difluorosilicat] (21)

Eine Mischung aus 275 mg (1.40 mmol) **22**, 163 mg (2.80 mmol) Kaliumfluorid, 740 mg (2.80 mmol) 18-Krone-6 und 20 ml Acetonitril wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde 5 d bei –20 °C aufbewahrt. Aus diesem Ansatz wurde ein Kristall für die Kristallstrukturanalyse entnommen, die das Vorliegen von *trans*-**23**·2CH₃CN ergab. Es konnte allerdings kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Tetra(cyanato-N)silan (22)

Verbindung **22** wurde gemäß Lit. [87] dargestellt.

Versuchte Synthese von [(18-Krone-6)kalium]-trans-[di(cyanato-N)tetrafluorosilicat]—Diacetonitril (trans-23·2CH₃CN)

Eine Mischung aus 275 mg (1.40 mmol) **22**, 326 mg (5.60 mmol) Kaliumfluorid, 740 mg (2.80 mmol) 18-Krone-6 und 20 ml Acetonitril wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und verworfen, und das Filtrat wurde 5 d bei –20 °C aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 216 mg (246 µmol, 18%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 129 °C (Zers.). — Das ¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektrum konnte nicht eindeutig interpretiert werden. — Im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum wird ein breites, mehrfach aufgespaltenes Resonanzsignal im Bereich von –184 bis –194 ppm beobachtet.

C ₃₀ H ₅₄ F ₄ K ₂ N ₄ O ₁₄ Si (877.1)	Ber.	C 41.08	H 6.21	N 6.39
	Gef.	C 40.1	H 5.8	N 5.8

cis-Bis(acetylacetonato-O,O')di(cyanato-N)silicium(IV) (cis-24)

306 mg (3.06 mmol) Acetylaceton wurden bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 300 mg (1.53 mmol) **22** in 10 ml Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 20 °C ungestört stehengelassen. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 270 mg (870 µmol, 57%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 108 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.05 (s, 6 H, CH₃), 2.18 (s, 6 H, CH₃), 5.82 (s, 2 H, CH). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 25.7 (CH₃), 25.8 (CH₃), 102.07 (CH), 119.9 (NCO), 191.66 (CO), 191.70 (CO). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = –204.2. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 24.4 (CH₃), 24.5 (CH₃), 25.5 (CH₃), 26.2 (CH₃), 101.5 (CH), 101.7 (CH), 117.7–119.4 (NCO), 189.9 (CO), 193.3 (CO), 194.1 (CO). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –319.1. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –206.6.

NMR-Daten für *trans*-**24** in Lösung: ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.17 (s, 12 H, CH₃), 5.84 (s, 2 H, CH). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 25.9 (CH₃), 102.10 (CH), 121.8 (NCO), 191.7 (CO). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = –205.3.

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₆ Si (310.3)	Ber.	C 46.44	H 4.55	N 9.03
	Gef.	C 46.6	H 4.5	N 9.4

cis-Bis(acetylacetonato-O,O')di(thiocyanato-N)silicium(IV) (cis-25)

1.37 g (13.7 mmol) Acetylaceton wurden bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 1.79 g (6.87 mmol) **17** in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, und dann mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet. Die erhaltene Mischung wurde 2 d bei 20 °C aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 1.82 g (5.31 mmol, 77%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 180 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 6 H, CH₃), 2.24 (s, 6 H, CH₃), 5.86 (s, 2 H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.7 (CH₃), 25.9 (CH₃), 102.89 (CH), 133.0 (t, ¹J(¹³C, ¹⁴N) = 26.3 Hz, NCS), 191.9 (CO), 193.1 (CO). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -208.7. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 26.3 (CH₃), 27.1 (CH₃), 27.3 (CH₃), 103.2 (CH), 106.0 (CH), 131.4 (NCS), 132.8 (NCS), 193.0 (CO), 194.3 (CO), 194.9 (CO). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -233.5 und -230.8. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -210.2 (quint., ¹J(¹⁴N, ²⁹Si) = 29.3 und 32.4 Hz [99,100]).

NMR Daten für *trans-25* in Lösung: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (s, 12 H, CH₃), 5.86 (s, 2 H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.8 (CH₃), 102.93 (CH), 134.7 (t, ¹J(¹³C, ¹⁴N) = 24.9 Hz, NCS), 192.8 (CO). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -208.2.

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂ Si (342.5)	Ber.	C 42.09	H 4.12	N 8.18	S 18.73
	Gef.	C 42.1	H 4.2	N 8.2	S 18.4

(OC-6-12)-Bis[4-(benzylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]di(cyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-12)-26)

500 mg (2.55 mmol) **22** wurden bei 20 °C zu einer Lösung von 965 mg (5.10 mmol) 4-(Benzylamino)pent-3-en-2-on in 10 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C und weitere 48 h bei -20 °C aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 808 mg (1.65 mmol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 145 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 21.7 (1 C, CH₃), 23.2 (3 C, CH₃), 54.6 (NCH₂), 103.2 (C=CH-C), 119.3 (NCO), 126.3, 127.8, 129.3 und 138.8 (Ph), 174.1 (CO oder CN), 175.0 (CO oder CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -241.0 (NCO), -169.2 (NBn). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -206.2.

C ₂₆ H ₂₈ N ₄ O ₄ Si (488.6)	Ber.	C 63.91	H 5.78	N 11.47
	Gef.	C 63.6	H 5.6	N 11.7

(OC-6-12)-Di(cyanato-N)bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]-silicium(IV) ((OC-6-12)-27)

Die Synthese wurde analog zu der von (OC-6-12)-**26** durch Umsetzung von 500 mg (2.55 mmol) **22** und 894 mg (5.10 mmol) 4-(Phenylamino)pent-3-en-2-on in 10 ml Tetrahydrofuran durchgeführt. Ausbeute: 904 mg (1.96 mmol, 77%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 153 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (s, 6 H, CH₃), 1.71 (s, 6 H, CH₃), 5.28 (s, 2 H, C=CH-C), 7.13–7.50 (m, 10 H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.3 (CH₃), 24.4 (CH₃), 100.8 (C=CH-C), 121.8 (NCO), 126.2, 126.4, 128.2 und 146.4 (Ph), 173.1 (CO oder CN), 175.6 (CO oder CN). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -207 (br., schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, 7716 Signalakkumulationen). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 21.7 (CH₃), 23.9 (CH₃), 100.9 (C=CH-C), 122.8 (NCO), 126.2, 126.7, 127.6 und 145.5 (Ph), 172.4 (CO, CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -241.1 (NCO), -153.8 (NPh). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -207.6.

C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₄ Si (460.6)	Ber.	C 62.59	H 5.25	N 12.16
	Gef.	C 62.6	H 5.4	N 12.0

(OC-6-12)-Bis[4-(phenylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]di(thiocyanato-N)-silicium(IV) ((OC-6-12)-28)

Die Synthese wurde analog zu der von (OC-6-12)-**26** durch Umsetzung von 664 mg (2.55 mmol) **17** und 894 mg (5.10 mmol) 4-(Phenylamino)pent-3-en-2-on in 10 ml Tetrahydrofuran durchgeführt. Ausbeute: 890 mg (1.81 mmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 88 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.28 (s, 6 H, CH₃), 1.76 (s, 6 H, CH₃), 5.41 (s, 2 H, C=CH-C), 7.12–7.46 (m, 10 H, Ph). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 22.3 (CH₃), 24.9 (CH₃), 101.7 (C=CH-C), 126.8, 127.0, 129.0 und 146.3 (Ph), 134.3 (t, ¹J(¹³C, ¹⁴N) = 24.1 Hz, NCS), 175.6 (CO oder CN), 176.3 (CO oder CN). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = -210 (br., schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, 7093 Signalakkumulationen). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.3 (CH₃), 25.9 (CH₃), 102.9 (C=CH-C), 124.9, 127.8, 129.5, 130.0, 131.1 und 146.3 (Ph), 137.0 (NCS), 177.4 (CO, CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -229.9 (NCS), -160.2 (NPh). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -207.4.

C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₂ S ₂ Si (492.7)	Ber.	C 58.51	H 4.91	N 11.37	S 13.02
	Gef.	C 58.1	H 5.1	N 11.1	S 13.0

(OC-6-12)-Bis[4-(isopropylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]di(thiocyanato-N)-silicium(IV) ((OC-6-12)-29)

Methode A: Eine Lösung von 664 mg (2.55 mmol) **17**, 720 mg (5.10 mmol) 4-(Isopropylamino)pent-3-en-2-on und 516 mg (5.10 mmol) Triethylamin in 10 ml Acetonitril wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat wurde mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet, und die erhaltene Mischung wurde 2 d bei -20 °C aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 2 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 755 mg (1.78 mmol, 70%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 116 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 21.0 (CH₃), 22.3 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH₃), 52.0 (CH(CH₃)₂), 106.3 (C=CH-C), 129.8 (NCS), 172.3 (CO oder CN), 175.5 (CO oder CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -230.6 (NCS), -157.4 (N(*i*-Pr)). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -204.3.

C ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂ Si (424.7)	Ber.	C 50.91	H 6.65	N 13.19	S 15.10.
	Gef.	C 50.6	H 6.6	N 12.8	S 15.0

Methode B: 279 mg (2.76 mmol) Triethylamin wurden bei 20 °C unter Rühren zu einer Suspension von 750 mg (1.38 mmol) *trans*-**30** in 10 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat wurde mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet, und die erhaltene Mischung wurde 3 d bei -20 °C aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 2 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 307 mg (723 μmol, 52%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Die spektroskopischen Daten des Produkts waren identisch mit denen des nach Methode A synthetisierten Produkts.

C ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂ Si (424.7)	Ber.	C 50.91	H 6.65	N 13.19	S 15.10
	Gef.	C 50.5	H 6.6	N 12.9	S 14.9

trans-Bis[4-(isopropyliminio)pent-2-en-2-olato(1-)]tetra(thiocyanato-N)-silicium(IV) (trans-30)

Eine Lösung von 664 mg (2.55 mmol) **17** und 720 mg (5.10 mmol) 4-(Isopropylamino)pent-3-en-2-on in 20 ml Tetrahydrofuran wurde vorsichtig mit 40 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einer Standzeit von 48 h bei 20 °C wurde der erhaltene kristalline Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 2 h, 0.01 mbar). Ausbeute:

1.20 g (2.21 mmol, 87%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 126 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.51$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (s, 6 H, CH_3), 2.45 (s, 6 H, CH_3), 3.92–4.08 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.21 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 10.4 (br. s, 2 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 20.5$ (CH_3), 22.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (CH_3), 48.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 100.7 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 131.4 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 26.3$ Hz, NCS), 132.1 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 26.7$ Hz, NCS), 171.8 (CO oder CN), 181.6 (CO oder CN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -231$ (br., schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, 4768 Signalakkumulationen). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 20.6$ (CH_3), 23.0 (CH_3), 23.1 (CH_3), 24.1 (CH_3), 48.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 100.6 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 130.3 (NCS), 173.7 (CO oder CN), 178.3 (CO oder CN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -229.4$ (NCS), -228.8 (NCS), -202.5 ($\text{N}(i\text{-Pr})$). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -233.0$ (non., $^1J(^{14}\text{N}, ^{29}\text{Si}) = 28.0$ Hz [99,100]).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{Si}$ (542.9)	Ber.	C 44.25	H 5.57	N 15.48	S 23.63
	Gef.	C 43.9	H 5.7	N 14.9	S 23.2

(OC-6-2'2)-{4,4'-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)bis[pent-2-en-2-olato(1-)]-N,N',O,O'}-
di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-2'2)-31)

664 mg (2.55 mmol) **17** wurden bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 572 mg (2.55 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyldiimino)bis[pent-3-en-2-on] in 10 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt, der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und verworfen, und das Filtrat wurde 48 h bei -20 °C aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 2 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 651 mg (1.78 mmol, 70%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 113 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.03$ (s, 6 H, CH_3), 2.10 (s, 6 H, CH_3), 3.71 (s, 4 H, CH_2), 5.28 (s, 2 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.6$ (CH_3), 24.4 (CH_3), 43.8 (CH_2), 100.3 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 134.5 (NCS), 171.2 (CO oder CN), 177.6 (CO oder CN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -207$ (br., schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, 512 Signalakkumulationen). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 22.9$ (CH_3), 24.8 (CH_3), 44.5 (NCH_2), 102.2 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 130.3 (NCS), 171.4 (CO oder CN), 178.4 (CO oder CN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -230.4$ (NCS), -157.5 (NCH_2). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -209.3$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$ (366.5)	Ber.	C 45.88	H 4.95	N 15.29	S 17.50
	Gef.	C 45.6	H 5.1	N 15.5	S 17.4

Di(cyanato-N)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']silicium(IV) (32)

Eine Suspension von 488 mg (2.55 mmol) 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on in 10 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 500 mg (2.55 mmol) **22** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter weiterem Rühren innerhalb von 1 h auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und die erhaltene Lösung 3 d bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml kaltem ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h). Ausbeute: 422 mg (1.40 mmol, 55%) eines gelblichen kristallinen Feststoffes. Smp. $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.23$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 2.59 (s, 3 H, CH_3), 5.86 (q, $^4J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 7.01–7.43 (m, 4 H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 24.1$ (CH_3), 25.3 (CH_3), 108.8 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 115.8, 120.7, 121.5, 129.1, 131.6 und 150.0 (C_6H_4), 122.3, (NCO), 169.4 (CO oder CN), 171.4 (CO oder CN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -138.1$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 24.1$ (CH_3), 25.2 (CH_3), 109.0 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 114.5, 122.1 (2 C), 129.1, 131.5 und 149.1 (C_6H_4), 170.4 (CO oder CN), 171.9 (CO oder CN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -336.0$ (NCO), -323.1 (NCO), -173.4 (CN). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -140.6$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (301.3)	Ber.	C 51.82	H 3.68	N 13.94
	Gef.	C 51.9	H 3.9	N 13.6

[4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']di(thiocyanato-N)-silicium(IV) (33)

Zu einer Suspension von 488 mg (2.55 mmol) 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on in 20 ml Acetonitril wurden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 664 mg (2.55 mmol) **17** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend wurde der verbleibende Feststoff abfiltriert und das Filtrat 3 d bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h). Ausbeute: 437 mg (1.31 mmol, 51%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.28$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 2.65 (s, 3 H, CH_3), 5.94 (q, $^4J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 7.01–7.30 (m, 4 H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 24.0$ (CH_3), 25.5 (CH_3), 107.5 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 116.0, 120.7, 122.2, 129.6, 131.3 und 149.2 (C_6H_4), 138.2 (NCS), 170.4 (CO oder CN), 171.6 (CO oder CN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -146.1$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 21.7$ (CH_3), 25.4 (CH_3), 109.6 ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 113.2, 120.3, 122.4, 128.8, 129.8 und 147.4 (C_6H_4), 135.1 (NCS), 140.8 (NCS), 169.0 (CO oder CN), 173.0 (CO oder CN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -255.2$ (NCS), -239.4 (NCS), -180.9 (CN). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -146.4$.

C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂ Si (333.5)	Ber.	C 46.82	H 3.32	N 12.60	S 19.23
	Gef.	C 46.8	H 3.6	N 13.0	S 19.0

Bis[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']silicium(IV)
–Hemiacetonitril (34·1/2CH₃CN)

Zu einer Suspension von 488 mg (2.55 mmol) 4-((2-Hydroxyphenyl)amino)pent-3-en-2-on in 20 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 250 mg (1.27 mmol) **22** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt und die erhaltene Lösung 3 d bei –20 °C aufbewahrt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 387 mg (906 µmol, 71%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. 259 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): δ = 1.71 (s, 6 H, CH₃), 1.91 (s, 1.5 H, CH₃CN), 2.38 (s, 6 H, CH₃), 5.33 (s, 2 H, C=CH–C), 6.50–7.10 (m, 8 H, C₆H₄). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.71 (s, 6 H, CH₃), 2.06 (s, 1.5 H, CH₃CN), 2.48 (s, 6 H, CH₃), 5.54 (s, 2 H, C=CH–C), 6.47–7.37 (m, 8 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄): δ = 2.3 (CH₃CN), 24.2 (CH₃), 24.6 (CH₃), 102.6 (C=CH–C), 114.9, 117.1, 120.8, 127.5, 132.7 und 154.8 (C₆H₄), 168.6 (CO oder CN), 177.2 (CO oder CN). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.13 (CH₃CN), 23.6 (CH₃), 23.9 (CH₃), 102.0 (C=CH–C), 113.8, 116.6, 120.7, 127.0, 131.8 und 153.9 (C₆H₄), 168.7 (CO oder CN), 175.9 (CO oder CN). — ²⁹Si-NMR (C₂D₂Cl₄): δ = –163.7. — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = –164.7. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.1 (CH₃), 23.7 (CH₃), 26.1 (CH₃), 27.0 (CH₃), 103.4 (C=CH–C), 104.8 (C=CH–C), 113.5–133.5, 154.5 und 155.5 (C₆H₄), 168.6 (CO oder CN), 170.8 (CO oder CN), 173.6 (CO oder CN), 176.7 (CO oder CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –186.5 (CN), –182.2 (CN), –128.2 (CH₃CN). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –165.6.

C ₂₃ H _{23.5} N _{2.5} O ₄ Si (427.0)	Ber.	C 64.69	H 5.55	N 8.20
	Gef.	C 64.7	H 5.7	N 8.3

Bis(acetylacetonato-O,O')[glycolato(2-)-O¹,O²]silicium(IV) (35)

20.0 mg (58.4 µmol) **25** und 4.44 mg (58.4 µmol) Glykolsäure wurden bei 20 °C im NMR-Rohr in 700 µl CD₂Cl₂ gelöst. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.06 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 4.00 (m, 2 H, CH₂), 5.79 (s, 1 H, CH), 5.80 (s, 1 H, CH). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 25.6 (CH₃), 25.7 (CH₃), 26.1 (CH₃), 26.2 (CH₃), 63.5 (CH₂), 102.3 (CH), 102.4 (CH), 175.8 (C=O), 190.1 (C=O), 191.1 (C=O), 193.9 (C=O), 194.1 (C=O). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂): δ = –173.8.

[Glycolato(2-)-O¹,O²][4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']-
silicium(IV) (36)

20 mg (66.4 μmol) **32** und 5.05 mg (66.4 μmol) Glykolsäure wurden bei 20 °C im NMR-Rohr in 700 μl CD_2Cl_2 gelöst. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.23$ (d, $^1J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 3 H, CH_3), 2.59 (s, 3 H, CH_3), 4.02 (m, 2 H, CH_2), 5.90 (q, $^1J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 1 H, CH), 7.01–7.55 (m, 4 H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 24.0$ (CH_3), 24.7 (CH_3), 65.2 (CH_2), 106.9 (CH), 115.9, 120.4, 121.4, 129.1, 131.8 und 149.7 (C_6H_4), 169.9 ($\text{C}=\text{O}$), 171.4 ($\text{C}=\text{O}$), 172.4 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -111.3$.

9 Literatur

- [1] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 99–189.
- [2] R. J. P. Corriu, J. C. Young, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 1241–1288.
- [3] W. S. Sheldrick, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 227–303.
- [4] A. R. Bassindale, P. G. Taylor, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 839–892.
- [5] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [6] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [7] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8.
- [8] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233–295.
- [9] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175–241.
- [10] R. Tacke, O. Dannappel, in: *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig-Wiesbaden, 1996, S. 75–86.
- [11] E. Lukevics, O. A. Pudova, *Chem. Heterocycl. Compd (Engl. Transl.)* **1996**, *32*, 1381–1418.
- [12] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950.
- [13] D. Kost, I. Kalikhman, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, 1998, S. 1339–1445.
- [14] V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, 1998, S. 1447–1537.
- [15] R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273.
- [16] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, in: *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K. Akiba), Wiley-VCH, New York, 1999, S. 81–146.
- [17] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, 2000, S. 97–114.
- [18] R. Tacke, O. Seiler, in: *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, S. 324–337.

- [19] A. Rosenheim, O. Sorge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 932–939.
- [20] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756–5761.
- [21] D. Högerle, U. Link, U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 691–693.
- [22] K. Tamao, M. Asahara, A. Kawachi, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 325–334.
- [23] R. Tacke, M. Mallack, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341.
- [24] R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, M. Penka, I. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14493–14505.
- [25] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **1988**, *7*, 237–238.
- [26] J.-L. Brefort, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **1990**, *9*, 2080–2085.
- [27] A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1423–1432.
- [28] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563–5568.
- [29] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York, 1978, S. 783–784.
- [30] P. B. Kaufman, P. Dayanandan, Y. Takeoka, W. C. Bigelow, J. D. Jones, R. Iler, in: *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems* (Hrsg.: T. L. Simpson, B. E. Volcani), Springer-Verlag, New York, 1981, S. 442–446.
- [31] C. W. Sullivan, in: *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Evered, M. O'Connor), Wiley, Chichester, 1986, S. 70–73.
- [32] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1058–1062.
- [33] S. D. Kinrade, E. W. Deguns, A.-M. Gillson, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3713–3716.
- [34] N. Sahai, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 227–237.
- [35] W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1137–1143.
- [36] W. M. Seganish, P. DeShong, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4379–4381.
- [37] N. L. Oleinick, A. R. Antunez, M. E. Clay, B. D. Rihter, M. E. Kenney, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 242–247.
- [38] N. Sahai, J. A. Tossell, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 748–756.

- [39] C. Xu, T. H. Baum, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1568–1573.
- [40] A. Biller, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2003**.
- [41] R. Willeke, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1–5.
- [42] R. Tacke, A. Stewart, J. Becht, C. Burschka, I. Richter, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1380–1387.
- [43] O. Seiler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2000**.
- [44] R. Tacke, M. Penka, F. Popp, I. Richter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1025–1028.
- [45] A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3901–3908.
- [46] I. Richter, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3950–3053.
- [47] I. Richter, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [48] R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2006–2012.
- [49] P. A. W. Dean, D. F. Evans, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 363–366.
- [50] P. A. W. Dean, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2569–2574.
- [51] G. Schott, D. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *391*, 27–37.
- [52] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 13–17.
- [53] K. Ueyama, G.-E. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 143–146.
- [54] K. E. Bessler, V. M. Deflon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 947–949.
- [55] K. J. Balkus, Jr., I. S. Gabrielova, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5776–5780.
- [56] A. Tchakirian, *Ann. Chim.* **1939**, *12*, 415–499.
- [57] T. Moeller, N. C. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5106–5107.
- [58] P. Arvedson, E. M. Larsen, in: *Inorganic Syntheses, Vol. VIII* (Hrsg.: H. F. Holtzclaw, Jr.), McGraw-Hill, New York, 1966, S. 34–36.
- [59] E. L. J. Breet, R. van Eldick, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 177–181.
- [60] E. L. J. Breet, R. van Eldick, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 183–188.
- [61] E. L. J. Breet, R. van Eldick, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 153–159.
- [62] N. Jorgensen, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2051–2052.
- [63] H.-C. Chiang, K.-C. Yang, C.-H. Ueng, *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 59–63.
- [64] R. M. Pike, R. R. Luongo, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1403–1404.
- [65] C. E. Holloway, R. R. Luongo, R. M. Pike, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2060–2061.
- [66] D. T. Haworth, G.-Y. Lin, C. A. Wilkie, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 119–121.
- [67] K. Yamaguchi, K. Ueno, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1998**, 247–248.
- [68] M. Kira, L. C. Zhang, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1995**, 659–660.

- [69] U. Kölle, T. Rüter, N. LeNarvor, U. Englert, W. Kläui, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2028–2030; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 991–993.
- [70] E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breiting, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, L17–L19.
- [71] W. Heininger, R. Stucka, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 702–707.
- [72] W. Heininger, K. Polborn, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 857–861.
- [73] M. Fritz, D. Rieger, E. Bär, G. Beck, J. Fuchs, G. Holzmann, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim Acta* **1992**, *198–200*, 513–526.
- [74] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- [75] S. P. Narula, R. Shankar, B. Kaur, S. Soni, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2463–2464.
- [76] S. P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, Meenu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2716–2718.
- [77] S. P. Narula, R. Shankar, Meenu, R. D. Anand, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2055–2059.
- [78] C. Zanchini, A. Crispini, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2004**, *682*, 17–27.
- [79] J. P. Tandon, S. R. Gupta, R. N. Prasad, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 1379–1389.
- [80] R. V. Singh, J. P. Tandon, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 151–158.
- [81] R. V. Singh, J. P. Tandon, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 683–690.
- [82] T. M. Aminabhavi, N. S. Biradar, S. B. Patil, *Indian J. Chem.* **1986**, *25A*, 285–286.
- [83] F. Mucha, U. Böhme, G. Roewer, *Chem. Commun.* **1998**, 1289–1290.
- [84] F. Mucha, J. Haberecht, U. Böhme, G. Roewer, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 117–132.
- [85] J. Wagler, U. Böhme, G. Roewer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1825–1827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1732–1734.
- [86] J. Wagler, T. Doert, G. Roewer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2495–2498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2441–2444.
- [87] R. G. Neville, J. J. McGee, in: *Inorganic Syntheses, Vol. VIII* (Hrsg.: H. F. Holtzclaw, Jr.), McGraw-Hill, New York, 1966, S. 27–31.
- [88] R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4104–4110.
- [89] R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8480–8485.
- [90] R. Tacke, M. Mühleisen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4191–4193.
- [91] R. Tacke, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Bertermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 807–816.

- [92] O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2427–2434.
- [93] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, I. Richter, *Organometallics* **1998**, *17*, 1663–1668.
- [94] T. Kemmit, N. B. Milestone, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 93–102.
- [95] S. P. Narula, R. Shankar, Meenu, R. D. Anand, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2055–2059.
- [96] W. Liebscher, E. Fluck, *Die systematische Nomenklatur der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1999**, S. 292–297.
- [97] O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 355–365.
- [98] O. Seiler, C. Burschka, D. Schwahn, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2318–2325.
- [99] Die Spinsysteme wurden mit dem Programm WIN-DAISY 4.05 analysiert: WIN-DAISY 4.05, Bruker-Franzen GmbH: Bremen, 1998.
- [100] U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 46–49.
- [101] R. Tacke, R. Bertermann, M. Penka, O. Seiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2415–2420.
- [102] O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1403–1411.
- [103] O. Seiler, C. Burschka, M. Fischer, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2337–2346.
- [104] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, 1997.
- [105] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [106] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR97, University of Bari, Bari, Italy, 1997.
- [107] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [108] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.
- [109] A. L. Spek, PLATON, University of Utrecht, The Netherlands, 1998.
- [110] M. Penka, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [111] R. R. Holmes, *Progr. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119–235.
- [112] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [113] C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254–272.
- [114] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [115] D. Jones, A. Roberts, K. Cavell, W. Kaim, U. Englert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 255–262.

- [116] S. P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, R. K. Chadha, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1268–1273.
- [117] G. Chung, O. Kwon, Y. Kwon, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 197–200.
- [118] M. J. Barrow, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 744–745.
- [119] A. I. Gusev, E. B. Chuklanova, A. S. Zhdanov, E. V. Muzovskaya, V. P. Kozyukov, *Zh. Strukt. Khim.* **1989**, *30*, 182–185.
- [120] E. B. Chuklanova, A. I. Gusev, A. S. Zhdanov, E. V. Muzovskaya, V. P. Kozyukov, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 629–630.
- [121] S. S. Al-Juaid, A. A. K. Al-Nasr, G. A. Ayoko, C. Eaborn, P. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 155–160.
- [122] S. F. Tayyari, M. Fazli, F. Milani-nejad, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, *541*, 11–15.
- [123] M. Kabak, A. Elmali, Y. Elermann, *J. Mol. Structure* **1998**, *470*, 295–300.
- [124] J. Sperlich, J. Becht, M. Mühleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1693–1706.
- [125] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1370–1376.
- [126] J. Heerman, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **7**, *mer-10*, *mer-11*·2THF und **14**.

	7	<i>mer-10</i>	<i>mer-11</i> ·2THF	14
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₁₄ Si	C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₉ Si	C ₃₉ H ₄₉ Cl ₃ N ₂ O ₁₁ Si	C ₃₆ H ₆₆ GeN ₂ O ₁₄
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	524.51	682.87	856.24	823.50
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> (14)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	8.9090(13)	34.273(7)	122.222(2)	10.7426(9)
<i>b</i> [Å]	24.118(2)	9.3850(19)	13.116(2)	15.6919(8)
<i>c</i> [Å]	11.0605(18)	11.059(2)	14.036(3)	25.024(2)
α [°]	90	90	108.15(2)	90
β [°]	99.871(18)	90	91.22(2)	96.796(10)
γ [°]	90	90	105.11(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2341.4(6)	3557.2(12)	2051.2(6)	4188.7(5)
<i>Z</i>	4	4	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.488	1.275	1.386	1.306
μ [mm ⁻¹]	0.176	0.122	0.314	0.795
<i>F</i> (000)	1104	1464	900	1760
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	4.10–49.92	4.94–48.06	438–53.94	5.04–53.90
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 37, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gemessene Reflexe	22252	16724	48849	39608
unabhängige Reflexe	4083	5556	8278	8886
<i>R</i> _{int}	0.0456	0.0417	0.0497	0.0363
zur Verfeinerung benutzt	4083	5556	8278	8886
verfeinerte Parameter	375	448	529	525
Restraints	36	1	0	5
<i>S</i> ^{a)}	1.037	1.005	1.074	1.037
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0508/1.0260	0.0517/0.0000	0.0593/0.5591	0.0553/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0377	0.0301	0.0369	0.0306
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1005	0.0764	0.1048	0.0811
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.381/-0.304	+0.156/-0.151	+0.446/-0.350	+0.460/-0.631

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **17**, (*OC-6-12*)-**29** und **32**.

	17	(<i>OC-6-12</i>)- 29	32
Empirische Formel	C ₄ N ₄ S ₄ Si	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Si	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	260.41	424.65	301.34
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>I</i> ₄ /a (88)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ /c (14)
<i>a</i> [Å]	15.0280(13)	7.0217(9)	11.5110(14)
<i>b</i> [Å]	15.0280(13)	8.6194(11)	8.5264(8)
<i>c</i> [Å]	18.634(2)	9.3688(13)	13.9036(17)
α [°]	90	76.053(15)	90
β [°]	90	84.672(15)	98.670(15)
γ [°]	90	82.245(14)	90
<i>V</i> [Å ³]	4208.3(7)	544.20(12)	1349.0(3)
<i>Z</i>	16	1	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.644	1.296	1.484
μ [mm ⁻¹]	0.974	0.320	0.194
<i>F</i> (000)	2080	226	624
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.5	0.5 × 0.4 × 0.15	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	5.42–52.76	7.38–55.86	5.92–53.62
Index-Breite	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	23370	6999	10144
unabhängige Reflexe	2148	2373	2856
<i>R</i> _{int}	0.0771	0.0263	0.0284
zur Verfeinerung benutzt	2148	2373	2856
verfeinerte Parameter	118	128	192
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.034	1.064	1.112
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0386/2.4795	0.0543/0.1193	0.0746/0.6164
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0284	0.0312	0.0466
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0779	0.0877	0.1324
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.181/–0.266	+0.315/–0.250	+0.423/–0.327

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

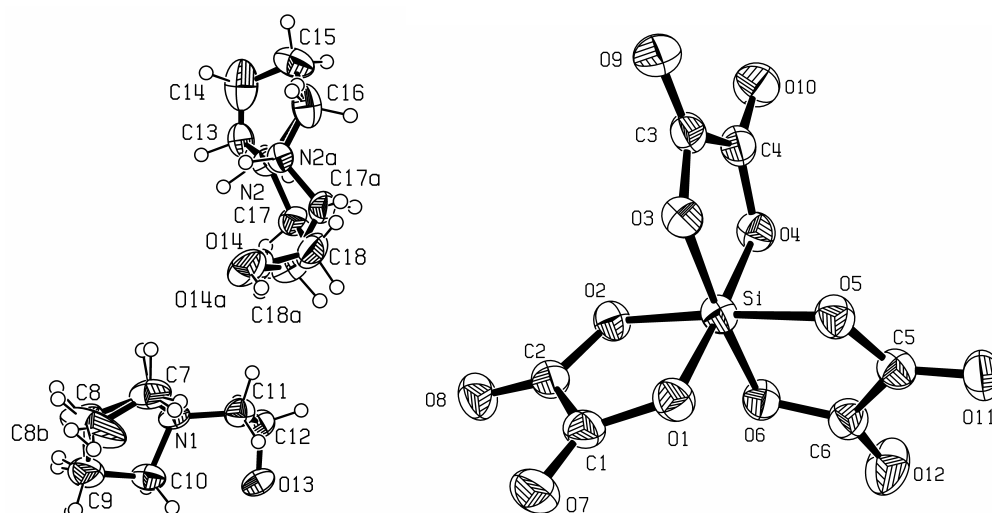
1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidiniumtris[oxalato(2-)]silicat (7)

Abb. A1: Struktur von **7** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).

Tabelle A3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **7**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	2183(2)	-459(1)	8038(2)	34(1)
C2	3208(2)	-415(1)	7067(2)	33(1)
C3	497(2)	807(1)	5323(2)	33(1)
C4	1863(2)	1203(1)	5442(2)	34(1)
C5	2167(2)	1322(1)	9148(2)	34(1)
C6	3810(2)	1107(1)	9297(2)	38(1)
C7	8685(3)	2031(1)	3127(2)	63(1)
C7B	8685(3)	2031(1)	3127(2)	63(1)
C8	9704(10)	2039(3)	2141(8)	55(3)
C8B	9664(11)	2174(10)	2229(10)	152(7)
C9	8671(3)	2223(1)	983(3)	71(1)
C9B	8671(3)	2223(1)	983(3)	71(1)
C10	7087(2)	2292(1)	1275(2)	49(1)
C11	5893(2)	2080(1)	3146(2)	46(1)
C12	4320(2)	1913(1)	2551(2)	44(1)
C13	7187(5)	-51(3)	6499(4)	47(1)
C13A	7067(7)	272(4)	6597(5)	41(1)
C14	7768(3)	-378(1)	7362(3)	84(1)
C14A	7768(3)	-378(1)	7362(3)	84(1)
C15	7570(3)	-184(1)	8573(2)	69(1)
C16	7841(3)	428(1)	8551(2)	67(1)
C16A	7841(3)	428(1)	8551(2)	67(1)
C17	6464(4)	939(2)	6454(4)	55(1)
C17A	7008(6)	1209(2)	7451(5)	49(1)
C18	6998(9)	1517(3)	6837(7)	69(2)
C18A	7015(12)	1498(5)	6248(8)	59(2)
N1	7102(2)	1953(1)	2410(2)	41(1)
N2	7569(6)	522(2)	7073(5)	42(1)
N2A	7833(7)	677(3)	7516(6)	34(1)
O1	1657(1)	31(1)	8279(1)	35(1)
O2	3273(1)	97(1)	6682(1)	32(1)
O3	555(1)	513(1)	6336(1)	32(1)

O4	2789(1)	1122(1)	6486(1)	34(1)
O5	1289(1)	1058(1)	8273(1)	35(1)
O6	3925(1)	713(1)	8506(1)	35(1)
O7	1923(2)	-890(1)	8515(1)	46(1)
O8	3875(1)	-807(1)	6731(1)	44(1)
O9	-486(2)	773(1)	4431(1)	45(1)
O10	2024(2)	1545(1)	4680(1)	49(1)
O11	1773(2)	1691(1)	9767(1)	46(1)
O12	4830(2)	1285(1)	10050(1)	61(1)
O13	3739(2)	2277(1)	1570(1)	49(1)
O14	8310(20)	1609(15)	6240(50)	69(2)
O14A	8580(40)	1640(20)	6240(70)	69(2)
Si	2247(1)	585(1)	7420(1)	29(1)

Tabelle A4: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 7.

Si-O3	1.7666(12)	C12-H12A	0.9900
Si-O1	1.7718(12)	C12-H12B	0.9900
Si-O2	1.7735(12)	C15-C14A	1.458(4)
Si-O4	1.7746(12)	C15-C16A	1.495(4)
Si-O6	1.7767(12)	C15-H15A	0.9900
Si-O5	1.7881(12)	C15-H15B	0.9900
C1-O7	1.206(2)	C14A-C13A	1.838(8)
C1-O1	1.314(2)	C14A-H14A	0.9900
C1-C2	1.528(3)	C14A-H14B	0.9900
C2-O8	1.208(2)	C13A-N2A	1.490(8)
C2-O2	1.310(2)	C13A-H13C	0.9900
C3-O9	1.204(2)	C13A-H13D	0.9900
C3-O3	1.320(2)	N2A-C16A	1.292(7)
C3-C4	1.535(2)	N2A-C17A	1.474(9)
C4-O10	1.204(2)	N2A-H2	0.83(2)
C4-O4	1.314(2)	C16A-H16A	0.9900
C5-O11	1.212(2)	C16A-H16B	0.9900
C5-O5	1.301(2)	C17A-C18A	1.503(9)
C5-C6	1.535(2)	C17A-H17A	0.9900
C6-O12	1.202(2)	C17A-H17B	0.9900
C6-O6	1.307(2)	C18A-O14A	1.439(19)
C7-N1	1.507(3)	C18A-H18A	0.9900
C7-C8	1.534(8)	C18A-H18B	0.9900
C7-H7A	0.9900	O14A-H14E	0.8400
C7-H7B	0.9900	C13-N2	1.536(5)
C8-C9	1.511(9)	C13-H13A	0.9900
C8-H8A	0.9900	C13-H13B	0.9900
C8-H8B	0.9900	N2-H2	1.00(2)
C9-C10	1.510(3)	N2-C17	1.488(6)
C9-H9A	0.9900	N2-H2	1.00(2)
C9-H9B	0.9900	C17-C18	1.511(8)
C8B-H8C	0.9900	C17-H17C	0.9900
C8B-H8D	0.9900	C17-H17D	0.9900
C10-N1	1.496(2)	C18-O14	1.453(16)
C10-H10A	0.9900	C18-H18C	0.9900
C10-H10B	0.9900	C18-H18D	0.9900
C11-N1	1.489(3)	O14-H14	0.8400
C11-C12	1.499(3)	N1-H1	0.88(2)
C11-H11A	0.9900	N1-H1	0.88(2)
C11-H11B	0.9900	O13-H13	0.8400
C12-O13	1.422(2)		
O3-Si-O1	89.53(6)	C15-C14A-C13A	93.7(3)
O3-Si-O2	93.96(6)	C15-C14A-H14A	113.0

O1-Si-O2	88.27(6)	C13A-C14A-H14A	113.0
O3-Si-O4	87.86(5)	C15-C14A-H14B	113.0
O1-Si-O4	176.87(6)	C13A-C14A-H14B	113.0
O2-Si-O4	90.19(6)	H14A-C14A-H14B	110.4
O3-Si-O6	175.63(6)	N2A-C13A-C14A	99.5(5)
O1-Si-O6	93.54(6)	N2A-C13A-H13C	111.9
O2-Si-O6	89.24(5)	C14A-C13A-H13C	111.9
O4-Si-O6	89.16(6)	N2A-C13A-H13D	111.9
O3-Si-O5	89.53(5)	C14A-C13A-H13D	111.9
O1-Si-O5	89.19(6)	H13C-C13A-H13D	109.6
O2-Si-O5	175.66(6)	C16A-N2A-C17A	112.1(5)
O4-Si-O5	92.51(6)	C16A-N2A-C13A	103.4(5)
O6-Si-O5	87.41(6)	C17A-N2A-C13A	111.8(6)
O7-C1-O1	125.67(17)	C16A-N2A-H2	121.2(16)
O7-C1-C2	123.38(16)	C17A-N2A-H2	113.3(16)
O1-C1-C2	110.95(14)	C13A-N2A-H2	92.4(16)
O8-C2-O2	125.83(16)	N2A-C16A-C15	119.8(4)
O8-C2-C1	123.12(15)	N2A-C16A-H16A	107.4
O2-C2-C1	111.04(13)	C15-C16A-H16A	107.4
O9-C3-O3	125.13(16)	N2A-C16A-H16B	107.4
O9-C3-C4	124.54(16)	C15-C16A-H16B	107.4
O3-C3-C4	110.33(14)	H16A-C16A-H16B	106.9
O10-C4-O4	125.80(16)	N2A-C17A-C18A	111.7(6)
O10-C4-C3	123.64(16)	N2A-C17A-H17A	109.3
O4-C4-C3	110.55(14)	C18A-C17A-H17A	109.3
O11-C5-O5	125.69(16)	N2A-C17A-H17B	109.3
O11-C5-C6	123.45(15)	C18A-C17A-H17B	109.3
O5-C5-C6	110.86(14)	H17A-C17A-H17B	107.9
O12-C6-O6	125.99(17)	O14A-C18A-C17A	105(3)
O12-C6-C5	123.15(16)	O14A-C18A-H18A	110.7
O6-C6-C5	110.85(14)	C17A-C18A-H18A	110.7
N1-C7-C8	104.0(4)	O14A-C18A-H18B	110.7
N1-C7-H7A	111.0	C17A-C18A-H18B	110.7
C8-C7-H7A	111.0	H18A-C18A-H18B	108.8
N1-C7-H7B	111.0	N2-C13-H13A	111.3
C8-C7-H7B	111.0	N2-C13-H13B	111.3
H7A-C7-H7B	109.0	H13A-C13-H13B	109.2
C9-C8-C7	105.0(5)	H2-N2-C17	108.5(13)
C9-C8-H8A	110.8	H2-N2-C13	123.4(14)
C7-C8-H8A	110.8	C17-N2-C13	109.6(5)
C9-C8-H8B	110.8	H2-N2-H2	0(3)
C7-C8-H8B	110.8	C17-N2-H2	108.5(13)
H8A-C8-H8B	108.8	C13-N2-H2	123.4(14)
C10-C9-C8	107.9(3)	N2-C17-C18	110.1(5)
C10-C9-H9A	110.1	N2-C17-H17C	109.7
C8-C9-H9A	110.1	C18-C17-H17C	109.7
C10-C9-H9B	110.1	N2-C17-H17D	109.7
C8-C9-H9B	110.1	C18-C17-H17D	109.7
H9A-C9-H9B	108.4	H17C-C17-H17D	108.2
H8C-C8B-H8D	108.4	O14-C18-C17	104.6(17)
N1-C10-C9	104.21(17)	O14-C18-H18C	110.8
N1-C10-H10A	110.9	C17-C18-H18C	110.8
C9-C10-H10A	110.9	O14-C18-H18D	110.8
N1-C10-H10B	110.9	C17-C18-H18D	110.8
C9-C10-H10B	110.9	H18C-C18-H18D	108.9
H10A-C10-H10B	108.9	C18-O14-H14	109.5
N1-C11-C12	114.46(16)	H1-N1-C11	108.4(14)
N1-C11-H11A	108.6	H1-N1-C10	106.7(14)
C12-C11-H11A	108.6	C11-N1-C10	116.32(15)
N1-C11-H11B	108.6	H1-N1-C7	107.9(14)
C12-C11-H11B	108.6	C11-N1-C7	112.74(17)
H11A-C11-H11B	107.6	C10-N1-C7	104.31(16)

O13–C12–C11	111.11(16)	H1–N1–H1	0(4)
O13–C12–H12A	109.4	C11–N1–H1	108.4(14)
C11–C12–H12A	109.4	C10–N1–H1	106.7(14)
O13–C12–H12B	109.4	C7–N1–H1	107.9(14)
C11–C12–H12B	109.4	C1–O1–Si	114.82(11)
H12A–C12–H12B	108.0	C2–O2–Si	114.88(10)
C14A–C15–C16A	104.9(2)	C3–O3–Si	115.30(10)
C14A–C15–H15A	110.8	C4–O4–Si	115.37(10)
C16A–C15–H15A	110.8	C5–O5–Si	115.02(11)
C14A–C15–H15B	110.8	C6–O6–Si	115.19(11)
C16A–C15–H15B	110.8	C12–O13–H13	109.5
H15A–C15–H15B	108.8		

Triethylammonium-mer-tris[3-methylsalicylato(2-)-O¹,O³]silicat (*mer-10*)

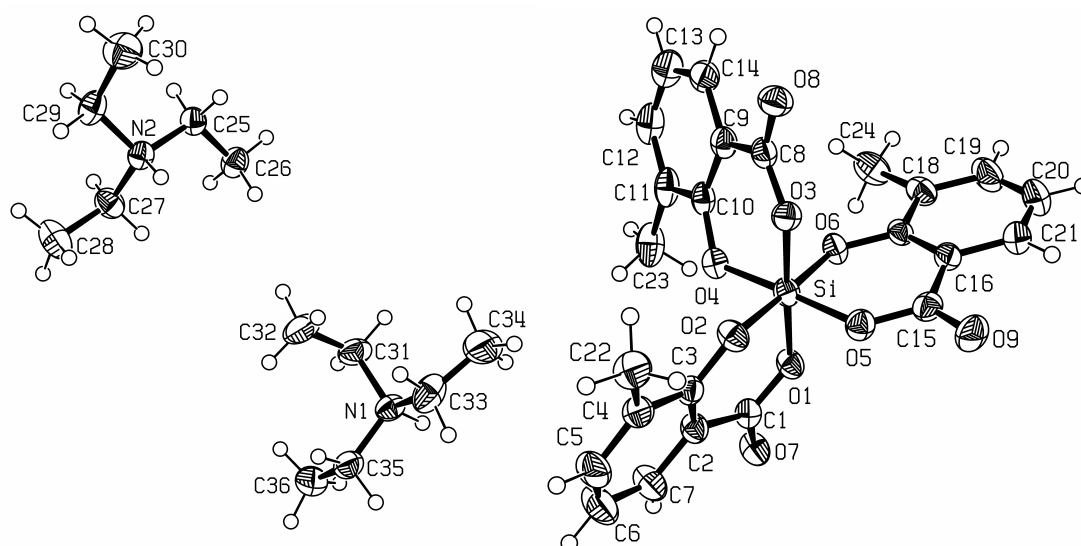


Abb. A2: Struktur von *mer-10* im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von *mer-10*. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

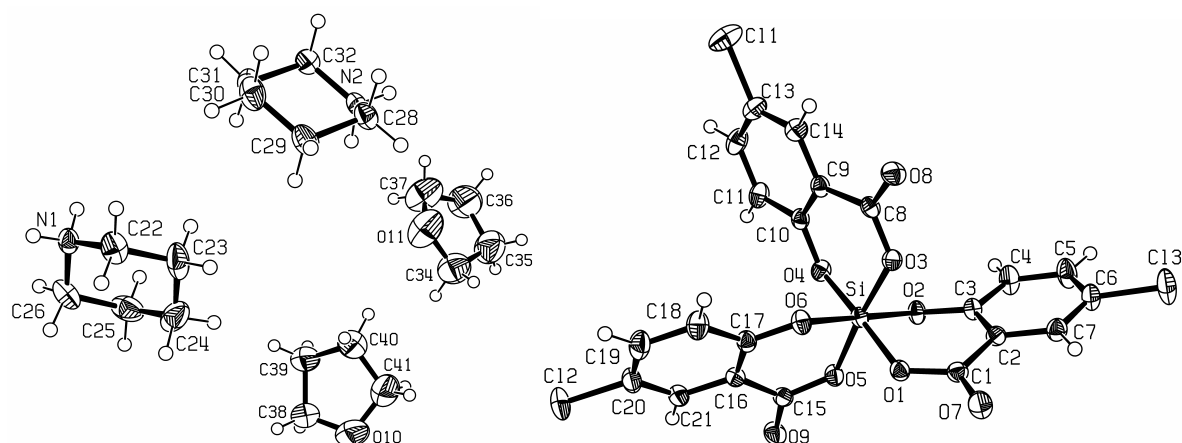
	x	y	z	U_{eq}
C1	6493(1)	-1518(2)	5855(2)	31(1)
C2	6354(1)	-327(2)	5107(2)	33(1)
C3	6084(1)	668(2)	5570(2)	30(1)
C4	5925(1)	1709(2)	4777(2)	36(1)
C5	6041(1)	1723(2)	3589(2)	52(1)
C6	6311(1)	750(3)	3133(2)	61(1)
C7	6464(1)	-262(2)	3899(2)	48(1)
C8	6089(1)	1873(2)	9680(2)	32(1)
C9	6517(1)	2068(2)	9676(2)	33(1)
C10	6743(1)	1472(2)	8755(2)	33(1)
C11	7153(1)	1690(2)	8750(2)	41(1)
C12	7315(1)	2538(2)	9640(2)	47(1)
C13	7090(1)	3163(2)	10532(2)	51(1)
C14	6692(1)	2925(2)	10557(2)	41(1)

C15	5577(1)	-2112(2)	8810(2)	34(1)
C16	5816(1)	-2460(2)	9875(2)	33(1)
C17	6200(1)	-1980(2)	9981(2)	29(1)
C18	6432(1)	-2402(2)	10977(2)	37(1)
C19	6268(1)	-3292(2)	11834(2)	52(1)
C20	5885(1)	-3789(3)	11729(2)	57(1)
C21	5664(1)	-3366(2)	10763(2)	47(1)
C22	5630(1)	2755(2)	5257(2)	45(1)
C23	7390(1)	976(2)	7780(3)	52(1)
C24	6841(1)	-1854(3)	11063(2)	49(1)
C25	6641(1)	5224(2)	8042(2)	33(1)
C26	6210(1)	4936(2)	7984(2)	40(1)
C27	6726(1)	3972(2)	6068(2)	42(1)
C28	6930(1)	3919(3)	4853(2)	62(1)
C29	7283(1)	5237(2)	7015(2)	42(1)
C30	7418(1)	6368(3)	7889(3)	58(1)
C31	5129(1)	6858(2)	5653(2)	46(1)
C32	5558(1)	6883(3)	5387(3)	61(1)
C33	4974(1)	9368(2)	5064(3)	54(1)
C34	4847(1)	9837(3)	6296(3)	77(1)
C35	4934(1)	7490(2)	3529(2)	42(1)
C36	4851(1)	5957(3)	3235(2)	53(1)
N1	4894(1)	7825(2)	4853(2)	36(1)
N2	6849(1)	5213(2)	6837(2)	32(1)
O1	6383(1)	-1594(1)	6979(1)	33(1)
O2	5963(1)	660(1)	6712(1)	34(1)
O3	5930(1)	1009(1)	8911(1)	32(1)
O4	6594(1)	732(1)	7838(1)	33(1)
O5	5730(1)	-1279(1)	7970(1)	35(1)
O6	6373(1)	-1154(1)	9160(1)	32(1)
O7	6700(1)	-2478(1)	5420(1)	40(1)
O8	5881(1)	2568(2)	10392(1)	41(1)
O9	5245(1)	-2583(2)	8681(2)	48(1)
Si	6164(1)	-271(1)	7931(1)	29(1)

Tabelle A6: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von *mer-10*.

C1-O1	1.301(2)	C17-C18	1.415(3)
C1-O7	1.244(2)	C17-O6	1.335(2)
C1-C2	1.471(3)	C18-C19	1.383(3)
C2-C7	1.389(3)	C18-C24	1.496(3)
C2-C3	1.410(3)	C19-C20	1.397(4)
C3-O2	1.330(2)	C20-C21	1.369(4)
C3-C4	1.422(3)	C25-C26	1.503(3)
C4-C5	1.373(3)	C25-N2	1.512(3)
C4-C22	1.504(3)	C27-C28	1.516(3)
C5-C6	1.395(3)	C27-N2	1.502(3)
C6-C7	1.377(3)	C29-C30	1.509(3)
C8-O8	1.247(2)	C29-N2	1.501(3)
C8-O3	1.294(2)	C31-C32	1.502(4)
C8-C9	1.478(3)	C31-N1	1.501(3)
C9-C10	1.398(3)	C33-C34	1.497(4)
C9-C14	1.398(3)	C33-N1	1.492(3)
C10-O4	1.332(2)	C35-C36	1.502(3)
C10-C11	1.421(3)	C35-N1	1.504(3)
C11-C12	1.381(3)	N1-H01	1.05(2)
C11-C23	1.504(3)	N2-H02	0.91(2)
C12-C13	1.383(4)	O1-Si	1.7927(14)
C13-C14	1.382(3)	O2-Si	1.7475(14)
C15-O9	1.228(3)	O3-Si	1.8053(14)

C15–O5	1.323(2)	O4–Si	1.7521(13)
C15–C16	1.471(3)	O5–Si	1.7622(13)
C16–C17	1.395(3)	O6–Si	1.7465(14)
C16–C21	1.398(3)		
C1–O1–Si	130.11(12)	C33–N1–C35	109.81(19)
C2–C3–C4	118.88(19)	C36–C35–N1	113.20(18)
C3–C2–C1	120.74(18)	H01–N1–C31	109.4(12)
C3–C4–C22	119.24(19)	H01–N1–C33	106.1(12)
C3–O2–Si	127.69(12)	H01–N1–C35	104.1(12)
C4–C5–C6	122.2(2)	H02–N2–C25	105.2(14)
C5–C4–C22	121.76(19)	H02–N2–C27	107.5(14)
C5–C4–C3	119.00(19)	H02–N2–C29	110.1(13)
C6–C7–C2	121.2(2)	N1–C31–C32	113.65(19)
C7–C2–C1	119.10(18)	N1–C33–C34	112.0(2)
C7–C2–C3	119.91(18)	N2–C27–C28	113.49(18)
C7–C6–C5	118.8(2)	N2–C29–C30	113.50(18)
C8–O3–Si	128.69(12)	O1–C1–C2	119.05(17)
C9–C10–C11	119.66(19)	O1–Si–O3	177.74(7)
C10–C11–C23	118.3(2)	O2–C3–C2	123.14(17)
C10–C9–C14	119.94(18)	O2–C3–C4	117.97(17)
C10–C9–C8	120.23(18)	O2–Si–O1	93.38(7)
C10–O4–Si	123.95(12)	O2–Si–O3	87.45(6)
C11–C12–C13	122.0(2)	O2–Si–O4	91.04(7)
C12–C11–C10	118.5(2)	O2–Si–O5	87.43(7)
C12–C11–C23	123.26(19)	O3–C8–C9	119.50(18)
C13–C14–C9	120.2(2)	O4–C10–C11	116.87(18)
C14–C13–C12	119.7(2)	O4–C10–C9	123.43(17)
C14–C9–C8	119.71(19)	O4–Si–O1	89.17(7)
C15–O5–Si	132.01(13)	O4–Si–O3	92.91(6)
C16–C17–C18	120.36(18)	O4–Si–O5	178.07(8)
C17–C16–C15	121.36(17)	O5–C15–C16	118.23(17)
C17–C16–C21	119.2(2)	O5–Si–O1	89.74(7)
C17–C18–C24	118.70(18)	O5–Si–O3	88.21(6)
C17–O6–Si	128.51(12)	O6–C17–C16	123.38(18)
C18–C19–C20	121.7(2)	O6–C17–C18	116.23(17)
C19–C18–C17	118.3(2)	O6–Si–O1	87.46(7)
C19–C18–C24	123.0(2)	O6–Si–O2	178.21(7)
C20–C21–C16	121.2(2)	O6–Si–O3	91.76(7)
C21–C16–C15	119.34(19)	O6–Si–O4	87.39(6)
C21–C20–C19	119.2(2)	O6–Si–O5	94.15(6)
C26–C25–N2	115.11(19)	O7–C1–C2	121.14(18)
C27–N2–C25	111.88(15)	O7–C1–O1	119.74(17)
C29–N2–C25	110.60(15)	O8–C8–C9	120.31(18)
C29–N2–C27	111.29(16)	O8–C8–O3	120.15(17)
C31–N1–C35	113.42(16)	O9–C15–C16	121.90(19)
C33–N1–C31	113.34(17)	O9–C15–O5	119.87(19)

Piperidinium-mer-tris[5-chlorsalicylato(2-)-O¹,O³]silicat—Ditetrahydrofuran (mer-**11**·2THF)Abb. A3: Struktur von *mer*-**11**·2THF im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von *mer*-**11**·2THF. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	-7167(1)	-6759(1)	-5621(1)	22(1)
C2	-8301(1)	-6593(1)	-5775(1)	21(1)
C3	-9204(1)	-6988(1)	-5263(1)	22(1)
C4	-10272(1)	-6851(2)	-5465(1)	34(1)
C5	-10428(2)	-6281(2)	-6114(1)	37(1)
C6	-9513(1)	-5862(1)	-6585(1)	29(1)
C7	-8470(1)	-6031(1)	-6438(1)	25(1)
C8	-7525(1)	-4973(1)	-2695(1)	21(1)
C9	-7914(1)	-5345(1)	-1834(1)	21(1)
C10	-8419(1)	-6474(1)	-1954(1)	21(1)
C11	-8854(1)	-6758(1)	-1126(1)	28(1)
C12	-8789(1)	-5946(2)	-206(1)	31(1)
C13	-8268(1)	-4833(1)	-100(1)	29(1)
C14	-7831(1)	-4528(1)	-897(1)	26(1)
C15	-7498(1)	-9237(1)	-3820(1)	23(1)
C16	-6623(1)	-8642(1)	-2938(1)	23(1)
C17	-6137(1)	-7481(1)	-2652(1)	22(1)
C18	-5251(1)	-6968(1)	-1856(1)	32(1)
C19	-4872(2)	-7585(2)	-1354(1)	35(1)
C20	-5367(2)	-8730(2)	-1640(1)	32(1)
C21	-6232(1)	-9261(1)	-2421(1)	28(1)
C22	-4333(2)	-8060(1)	-6524(2)	39(1)
C23	-4856(2)	-8599(2)	-5763(2)	49(1)
C24	-4168(2)	-8024(2)	-4739(2)	58(1)
C25	-4074(2)	-6788(2)	-4387(2)	50(1)
C26	-3598(2)	-6253(2)	-5157(2)	42(1)
C28	-8578(2)	-11831(1)	-6745(1)	31(1)
C29	-7515(2)	-11141(1)	-7026(1)	36(1)
C30	-7814(2)	-10353(2)	-7522(1)	41(1)
C31	-8424(2)	-9605(1)	-6818(1)	35(1)
C32	-9476(2)	-10285(1)	-6503(1)	31(1)
C34	-10062(3)	-8816(3)	1173(3)	77(1)
C35	-11133(3)	-9184(3)	1603(3)	88(1)
C36	-11917(3)	-8586(3)	1283(3)	93(1)

C37	-11333(3)	-8151(3)	538(3)	89(1)
C38	-5398(2)	-6247(2)	1580(2)	66(1)
C39	-6476(2)	-6302(2)	1008(2)	65(1)
C40	-7062(2)	-7543(2)	542(2)	66(1)
C41	-6582(3)	-8011(2)	1245(2)	75(1)
Cl1	-8169(1)	-3804(1)	1062(1)	46(1)
Cl2	-4878(1)	-9497(1)	-995(1)	48(1)
Cl3	-9686(1)	-5099(1)	-7367(1)	45(1)
N1	-4261(1)	-6852(1)	-6165(1)	29(1)
N2	-9164(1)	-11078(1)	-6058(1)	27(1)
O1	-6972(1)	-7141(1)	-4902(1)	22(1)
O2	-9066(1)	-7501(1)	-4594(1)	23(1)
O3	-7581(1)	-5726(1)	-3567(1)	22(1)
O4	-8538(1)	-7299(1)	-2836(1)	23(1)
O5	-7944(1)	-8653(1)	-4234(1)	24(1)
O6	-6451(1)	-6845(1)	-3119(1)	24(1)
O7	-6432(1)	-6554(1)	-6174(1)	36(1)
O8	-7191(1)	-3971(1)	-2595(1)	28(1)
O9	-7790(1)	-10268(1)	-4184(1)	33(1)
O10	-5461(2)	-7313(2)	1630(2)	79(1)
O11	-10372(2)	-8540(2)	320(2)	91(1)
Si	-7751(1)	-7179(1)	-3845(1)	20(1)

Tabelle A8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **11**·2THF.

C1–C2	1.480(2)	C22–C23	1.521(3)
C1–O1	1.2999(18)	C22–N1	1.484(2)
C1–O7	1.2315(19)	C23–C24	1.511(4)
C2–C3	1.403(2)	C24–C25	1.513(4)
C2–C7	1.397(2)	C25–C26	1.511(3)
C3–O2	1.3458(17)	C26–N1	1.484(3)
C4–C3	1.398(2)	C28–C29	1.515(2)
C5–C4	1.383(2)	C28–N2	1.490(2)
C6–C5	1.388(2)	C29–C30	1.523(3)
C6–Cl3	1.7435(15)	C30–C31	1.518(3)
C7–C6	1.371(2)	C31–C32	1.522(2)
C8–C9	1.481(2)	C32–N2	1.490(2)
C8–O3	1.2994(19)	C34–C35	1.482(5)
C8–O8	1.2318(17)	C34–O11	1.424(4)
C9–C10	1.402(2)	C35–C36	1.526(5)
C9–C14	1.397(2)	C36–C37	1.456(4)
C10–O4	1.3411(19)	C37–O11	1.401(4)
C11–C10	1.402(2)	C38–C39	1.502(3)
C12–C11	1.379(2)	C39–C40	1.516(4)
C13–C12	1.391(2)	C40–C41	1.496(4)
C13–Cl1	1.7411(17)	N1–H01	0.83(2)
C14–C13	1.374(2)	N1–H02	0.87(2)
C15–C16	1.481(2)	N2–H03	0.94(2)
C15–O5	1.3057(18)	N2–H04	0.84(2)
C15–O9	1.2350(19)	O1–Si	1.7864(11)
C16–C17	1.404(2)	O2–Si	1.7778(12)
C16–C21	1.403(2)	O3–Si	1.7755(11)
C17–O6	1.3292(18)	O4–Si	1.7537(11)
C18–C17	1.404(2)	O5–Si	1.7868(11)
C19–C18	1.380(2)	O6–Si	1.7463(12)
C20–C19	1.387(3)	O10–C38	1.404(3)
C20–Cl2	1.7468(16)	O10–C41	1.420(4)
C21–C20	1.376(2)		
C1–O1–Si	128.11(10)	C38–O10–C41	108.0(2)

C3-C2-C1	120.97(13)	H01-N1-C22	108.2(14)
C3-O2-Si	122.83(9)	H01-N1-C26	108.4(14)
C41-C40-C39	101.9(2)	H01-N1-H02	106.6(19)
C4-C3-C2	118.81(13)	H02-N1-C22	110.4(13)
C4-C5-C6	119.21(16)	H02-N1-C26	110.4(13)
C5-C4-C3	120.98(15)	H03-N2-C28	108.5(12)
C5-C6-C13	119.58(13)	H03-N2-C32	112.9(12)
C6-C7-C2	120.04(14)	H04-N2-C28	108.3(14)
C7-C2-C1	119.24(13)	H04-N2-C32	111.4(14)
C7-C2-C3	119.78(14)	H04-N2-H03	102.2(17)
C7-C6-C5	121.06(14)	N1-C22-C23	109.96(16)
C7-C6-C13	119.36(12)	N1-C26-C25	111.38(15)
C8-O3-Si	128.44(9)	N2-C28-C29	109.85(13)
C10-C9-C8	121.91(14)	N2-C32-C31	110.25(15)
C10-O4-Si	124.27(9)	O1-C1-C2	118.66(12)
C11-C10-C9	118.85(14)	O1-Si-O5	88.36(5)
C11-C12-C13	119.21(14)	O2-C3-C2	121.56(13)
C12-C11-C10	120.94(14)	O2-C3-C4	119.63(13)
C12-C13-C11	119.51(12)	O2-Si-O1	91.35(5)
C13-C14-C9	119.69(14)	O2-Si-O5	86.30(6)
C14-C13-C12	121.28(15)	O3-C8-C9	118.57(12)
C14-C13-C11	119.21(13)	O3-Si-O1	87.97(5)
C14-C9-C10	120.01(13)	O3-Si-O2	90.69(6)
C14-C9-C8	117.96(13)	O3-Si-O5	175.20(5)
C15-O5-Si	129.78(10)	O4-C10-C11	118.10(13)
C16-C17-C18	118.63(14)	O4-C10-C9	123.02(13)
C17-C16-C15	120.82(13)	O4-Si-O1	176.76(5)
C17-O6-Si	125.88(9)	O4-Si-O2	87.92(5)
C18-C19-C20	119.68(15)	O4-Si-O3	95.19(5)
C19-C18-C17	120.97(15)	O4-Si-O5	88.45(5)
C19-C20-C12	119.05(13)	O5-C15-C16	118.92(13)
C20-C21-C16	119.90(15)	O6-C17-C16	123.14(13)
C21-C16-C15	119.17(13)	O6-C17-C18	118.20(13)
C21-C16-C17	119.91(14)	O6-Si-O1	88.01(5)
C21-C20-C19	120.90(15)	O6-Si-O2	179.09(5)
C21-C20-C12	120.05(13)	O6-Si-O3	88.64(6)
C22-N1-C26	112.52(15)	O6-Si-O4	92.76(5)
C23-C24-C25	110.44(17)	O6-Si-O5	94.33(6)
C24-C23-C22	110.65(16)	O7-C1-C2	120.31(13)
C26-C25-C24	111.48(19)	O7-C1-O1	121.02(14)
C28-C29-C30	110.57(16)	O8-C8-C9	120.84(14)
C30-C31-C32	111.55(14)	O8-C8-O3	120.55(13)
C31-C30-C29	109.84(14)	O9-C15-C16	121.43(14)
C32-N2-C28	113.03(13)	O9-C15-O5	119.62(14)
C34-C35-C36	103.7(3)	O10-C38-C39	108.9(2)
C37-C36-C35	104.4(3)	O10-C41-C40	107.6(2)
C37-O11-C34	106.1(2)	O11-C34-C35	106.6(3)
C38-C39-C40	104.3(2)	O11-C37-C36	110.2(3)

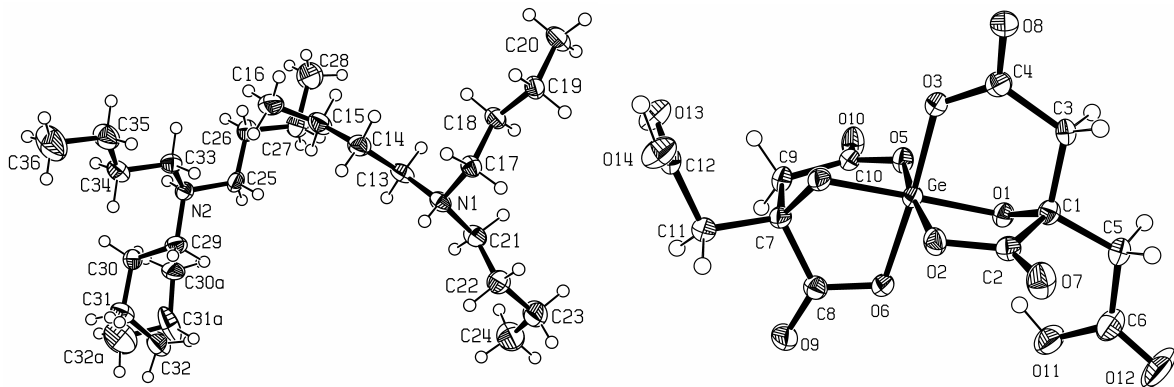
Tri(n-butyl)ammoniumbis[citrato(3-)-O¹,O³,O⁶]germanat (14)

Abb. A4: Struktur von **14** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **14**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	9492(2)	2476(2)	2145(1)	20(1)
C2	10095(2)	1599(2)	2141(1)	22(1)
C3	10393(2)	3084(2)	2481(1)	21(1)
C4	10735(3)	2824(2)	3066(1)	23(1)
C5	9184(3)	2833(2)	1574(1)	24(1)
C6	8171(3)	2375(2)	1216(1)	35(1)
C7	7761(2)	498(2)	3561(1)	21(1)
C8	7093(2)	322(2)	2991(1)	22(1)
C9	6906(3)	1078(2)	3852(1)	24(1)
C10	6712(3)	1972(2)	3627(1)	22(1)
C11	8021(3)	-357(2)	3854(1)	25(1)
C12	8898(3)	-229(2)	4362(1)	25(1)
C13	12077(3)	1074(2)	3917(1)	32(1)
C14	12851(3)	1031(2)	3447(1)	35(1)
C15	12644(3)	207(2)	3134(1)	43(1)
C16	13200(3)	222(3)	2607(1)	52(1)
C17	13452(2)	2164(2)	4442(1)	28(1)
C18	14127(3)	1470(2)	4791(1)	31(1)
C19	15340(3)	1815(2)	5093(1)	35(1)
C20	16048(3)	1130(3)	5440(1)	48(1)
C21	11184(3)	1995(2)	4587(1)	33(1)
C22	10841(3)	2906(2)	4698(1)	39(1)
C23	9929(3)	2987(3)	5116(1)	51(1)
C24	8689(3)	2592(3)	4967(2)	57(1)
C25	9353(3)	-1174(2)	2358(1)	32(1)
C26	10339(3)	-1821(2)	2552(1)	40(1)
C27	10350(3)	-1986(3)	3152(1)	48(1)
C28	11312(5)	-2637(4)	3368(2)	80(2)
C29	8157(3)	-391(2)	1607(1)	38(1)
C29A	8157(3)	-391(2)	1607(1)	38(1)
C30	7323(4)	-698(3)	1125(1)	33(1)
C30A	6867(11)	-741(10)	1585(6)	45(5)
C31	6285(5)	-58(4)	950(2)	39(1)
C31A	5770(20)	-120(20)	1484(10)	76(11)
C32	5334(6)	61(6)	1337(2)	53(2)
C32A	5660(40)	140(20)	903(11)	101(12)

C33	10473(3)	-676(2)	1601(1)	31(1)
C34	10462(3)	-461(2)	1013(1)	39(1)
C35	11770(3)	-208(3)	898(1)	50(1)
C36	11835(4)	45(4)	318(2)	84(2)
Ge	8659(1)	1655(1)	2953(1)	18(1)
N1	12147(2)	1921(2)	4197(1)	27(1)
N2	9251(2)	-991(2)	1760(1)	28(1)
O1	8361(2)	2398(1)	2390(1)	20(1)
O2	9829(2)	1111(1)	2541(1)	23(1)
O3	9969(2)	2341(1)	3300(1)	23(1)
O4	8909(2)	911(1)	3510(1)	20(1)
O5	7436(2)	2275(1)	3290(1)	23(1)
O6	7379(2)	893(1)	2641(1)	23(1)
O7	10785(2)	1384(1)	1809(1)	33(1)
O8	11711(2)	3085(1)	3316(1)	29(1)
O9	6367(2)	-262(1)	2889(1)	36(1)
O10	5874(2)	2414(1)	3778(1)	32(1)
O11	7340(2)	1917(2)	1448(1)	41(1)
O12	8070(2)	2433(2)	734(1)	69(1)
O13	8546(2)	117(2)	4761(1)	34(1)
O14	10031(2)	-502(2)	4346(1)	36(1)

Tabelle A10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14**.

C1–C2	1.524(4)	C17–C18	1.526(4)
C1–C3	1.536(4)	C17–N1	1.508(3)
C1–C5	1.536(3)	C18–C19	1.524(4)
C1–O1	1.428(3)	C19–C20	1.526(5)
C2–O2	1.320(3)	C21–C22	1.512(5)
C2–O7	1.223(3)	C21–N1	1.509(4)
C3–C4	1.521(3)	C22–C23	1.519(5)
C4–O3	1.308(3)	C23–C24	1.474(5)
C4–O8	1.224(3)	C25–C26	1.504(4)
C5–C6	1.506(4)	C25–N2	1.517(4)
C6–O11	1.331(4)	C26–C27	1.523(4)
C6–O12	1.203(3)	C27–C28	1.505(5)
C7–C11	1.540(4)	C29–C30	1.492(4)
C7–C8	1.543(3)	C29–N2	1.518(4)
C7–C9	1.537(4)	C30A–C31A	1.524(18)
C7–O4	1.410(3)	C30–C31	1.525(6)
C8–O6	1.314(3)	C31A–C32A	1.501(17)
C8–O9	1.210(3)	C31–C32	1.500(7)
C9–C10	1.519(4)	C33–C34	1.508(4)
C10–O10	1.231(3)	C33–N2	1.498(4)
C10–O5	1.303(3)	C34–C35	1.518(5)
C11–C12	1.503(4)	C35–C36	1.514(5)
C12–O13	1.233(3)	O1–Ge	1.8293(17)
C12–O14	1.294(4)	O2–Ge	1.9169(19)
C13–C14	1.520(4)	O3–Ge	1.8976(18)
C13–N1	1.501(4)	O4–Ge	1.8141(17)
C14–C15	1.516(5)	O5–Ge	1.9078(19)
C15–C16	1.511(5)	O6–Ge	1.9161(18)
C1–O1–Ge	107.87(14)	N2–C33–C34	115.3(2)
C2–C1–C3	109.1(2)	O1–C1–C2	108.0(2)
C2–C1–C5	111.6(2)	O1–C1–C3	109.3(2)
C2–O2–Ge	111.41(17)	O1–C1–C5	109.45(19)
C4–C3–C1	115.0(2)	O1–Ge–O2	86.28(8)
C4–O3–Ge	126.47(15)	O1–Ge–O3	92.35(8)
C5–C1–C3	109.5(2)	O1–Ge–O5	87.01(8)

C6–C5–C1	115.9(2)	O1–Ge–O6	91.99(8)
C7–O4–Ge	108.37(14)	O2–C2–C1	112.9(2)
C8–O6–Ge	111.61(15)	O3–C4–C3	119.7(2)
C9–C7–C11	112.1(2)	O3–Ge–O2	90.18(8)
C9–C7–C8	107.9(2)	O3–Ge–O5	91.02(8)
C10–C9–C7	115.8(2)	O3–Ge–O6	175.56(8)
C10–O5–Ge	126.37(19)	O4–C7–C11	109.5(2)
C11–C7–C8	108.8(2)	O4–C7–C8	108.3(2)
C12–C11–C7	110.2(2)	O4–C7–C9	110.3(2)
C13–N1–C17	114.0(2)	O4–Ge–O1	178.44(8)
C13–N1–C21	111.8(2)	O4–Ge–O2	94.60(8)
C15–C14–C13	112.2(3)	O4–Ge–O3	88.94(8)
C16–C15–C14	112.9(3)	O4–Ge–O5	92.08(8)
C17–N1–C21	113.0(2)	O4–Ge–O6	86.74(8)
C18–C19–C20	111.6(3)	O5–C10–C9	120.8(2)
C19–C18–C17	110.3(3)	O5–Ge–O2	173.23(7)
C21–C22–C23	113.4(3)	O5–Ge–O6	90.15(8)
C24–C23–C22	115.2(3)	O6–C8–C7	111.9(2)
C25–C26–C27	110.8(3)	O6–Ge–O2	89.16(8)
C25–N2–C29	109.2(2)	O7–C2–C1	123.1(3)
C26–C25–N2	114.3(2)	O7–C2–O2	124.0(3)
C28–C27–C26	113.2(3)	O8–C4–C3	119.7(3)
C29–C30–C31	111.4(4)	O8–C4–O3	120.5(2)
C30–C29–N2	112.0(3)	O9–C8–C7	123.1(2)
C32A–C31A–C30A	107.6(18)	O9–C8–O6	125.0(2)
C32–C31–C30	115.1(5)	O10–C10–C9	118.7(2)
C33–C34–C35	110.1(2)	O10–C10–O5	120.4(3)
C33–N2–C25	111.3(2)	O11–C6–C5	118.2(2)
C33–N2–C29	113.7(3)	O12–C6–C5	122.1(3)
C36–C35–C34	113.5(3)	O12–C6–O11	119.6(3)
N1–C13–C14	113.5(3)	O13–C12–C11	121.5(3)
N1–C17–C18	113.9(3)	O13–C12–O14	123.5(2)
N1–C21–C22	113.2(3)	O14–C12–C11	115.1(2)

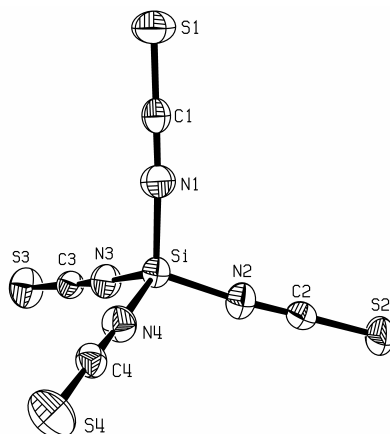
Tetra(thiocyanato-N)silan (**17**)

Abb. A5: Struktur von **17** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **17**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3793(1)	2329(1)	1064(1)	32(1)
C2	3047(1)	222(1)	2780(1)	32(1)
C3	5869(1)	1648(1)	2759(1)	31(1)
C4	5160(1)	-461(1)	998(1)	32(1)
N1	4046(1)	1711(1)	1398(1)	39(1)
N2	3663(1)	479(1)	2444(1)	40(1)
N3	5279(1)	1321(1)	2430(1)	38(1)
N4	4883(1)	90(1)	1393(1)	38(1)
Si	4467(1)	895(1)	1916(1)	29(1)
S1	3460(1)	3143(1)	620(1)	52(1)
S2	2245(1)	-128(1)	3228(1)	53(1)
S3	6641(1)	2090(1)	3188(1)	53(1)
S4	5530(1)	-1195(1)	491(1)	56(1)

Tabelle A12: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **17**.

C1–N1	1.182(2)	C4–N4	1.183(2)
C1–S1	1.5592(17)	C4–S4	1.5556(16)
C2–N2	1.183(2)	N1–Si	1.6831(15)
C2–S2	1.5573(16)	N2–Si	1.6788(14)
C3–N3	1.185(2)	N3–Si	1.6779(14)
C3–S3	1.5576(16)	N4–Si	1.6745(14)
N1–C1–S1	179.77(18)	C4–N4–Si	177.12(15)
N2–C2–S2	179.15(16)	N4–Si–N3	109.67(7)
N3–C3–S3	179.17(16)	N4–Si–N2	109.94(7)
N4–C4–S4	178.98(16)	N3–Si–N2	109.34(7)
C1–N1–Si	174.74(15)	N4–Si–N1	109.42(7)
C2–N2–Si	174.54(15)	N3–Si–N1	108.81(7)
C3–N3–Si	176.22(14)	N2–Si–N1	109.64(7)

(OC-6-12)-Bis[4-(isopropylimino)pent-2-en-2-olato(1-)-N,O]di(thiocyanato-N)silicium(IV) ((OC-6-12)-29)

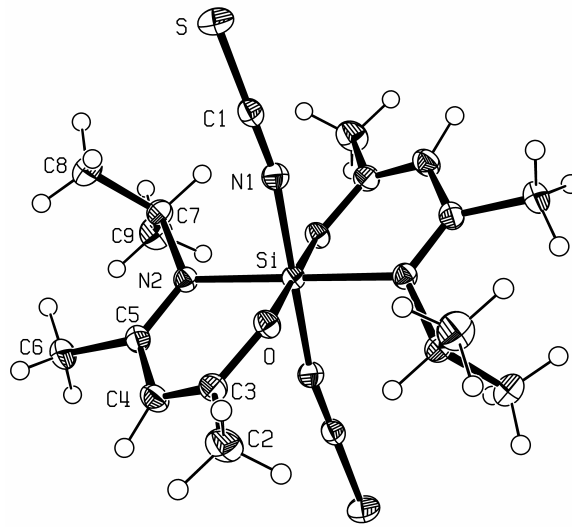


Abb. A6: Struktur von (OC-6-12)-29 im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von (OC-6-12)-29. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3068(2)	12906(1)	7938(1)	20(1)
C2	1634(2)	6598(2)	10016(2)	31(1)
C3	3299(2)	7548(1)	9480(1)	22(1)
C4	4845(2)	7058(1)	8666(1)	24(1)
C5	6251(2)	8101(1)	7930(1)	20(1)
C6	7562(2)	7441(2)	6793(1)	27(1)
C7	7429(2)	10762(1)	7242(1)	22(1)
C8	6735(2)	11244(2)	5676(1)	32(1)
C9	9605(2)	10398(2)	7334(2)	33(1)
N1	3707(2)	11837(1)	8848(1)	20(1)
N2	6318(2)	9500(1)	8243(1)	18(1)
O	3100(1)	8962(1)	9847(1)	19(1)
S	2178(1)	14386(1)	6680(1)	35(1)
Si	5000	10000	10000	15(1)

Tabelle A14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von (OC-6-12)-29.

C3–C2	1.4973(17)	O–C3	1.3304(14)
C3–C4	1.3476(19)	S–C1	1.6140(13)
C4–C5	1.4390(17)	Si–N1	1.8619(11)
C5–C6	1.5081(17)	Si–N1#1	1.8619(11)
C7–C9	1.5237(19)	Si–N2	1.9241(10)
C8–C7	1.5321(17)	Si–N2#1	1.9241(10)
N1–C1	1.1649(17)	Si–O	1.7378(8)
N2–C5	1.3164(14)	Si–O#1	1.7378(8)
N2–C7	1.5078(14)		
C1–N1–Si	168.99(10)	N2–C5–C4	121.23(11)
C3–C4–C5	123.07(11)	N2–C5–C6	124.97(11)

C3–O–Si	124.59(8)	N2–C7–C8	112.35(10)
C4–C3–C2	123.95(11)	N2–C7–C9	113.82(10)
C4–C5–C6	113.79(10)	O#1–Si–N1	91.73(4)
C5–N2–C7	121.23(10)	O#1–Si–N1#1	88.27(4)
C5–N2–Si	120.93(8)	O#1–Si–N2	88.52(4)
C7–N2–Si	117.84(7)	O#1–Si–N2#1	91.48(4)
C9–C7–C8	115.04(11)	O#1–Si–O	180.000(1)
N1#1–Si–N1	180.00(6)	O–C3–C2	113.76(11)
N1#1–Si–N2	90.56(5)	O–C3–C4	122.27(11)
N1#1–Si–N2#1	89.44(5)	O–Si–N1	88.27(4)
N1–C1–S	179.88(14)	O–Si–N1#1	91.73(4)
N1–Si–N2	89.44(5)	O–Si–N2	91.48(4)
N1–Si–N2#1	90.56(5)	O–Si–N2#1	88.52(4)
N2#1–Si–N2	180.000(1)		

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

Di(cyanato-N)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']silicium(IV) (32)

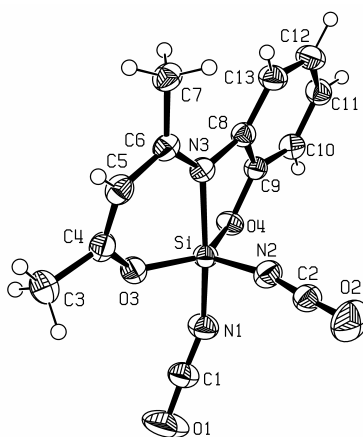


Abb. A7: Struktur von **32** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **32**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

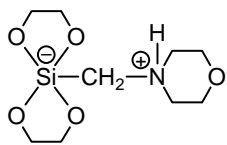
	x	y	z	U_{eq}
C1	4182(2)	13177(3)	1597(2)	43(1)
C2	2747(2)	10574(2)	3678(1)	36(1)
C3	4694(2)	7932(3)	783(2)	50(1)
C4	3520(2)	8341(2)	1037(1)	36(1)
C5	2701(2)	7267(2)	1188(1)	36(1)
C6	1517(2)	7662(2)	1255(1)	31(1)
C7	639(2)	6347(2)	1135(2)	37(1)
C8	83(2)	9758(2)	1358(1)	30(1)
C9	99(2)	11393(2)	1220(1)	29(1)
C10	-907(2)	12303(2)	1191(1)	34(1)
C11	-1954(2)	11560(3)	1319(2)	38(1)
C12	-1969(2)	9951(3)	1489(2)	41(1)
C13	-961(2)	9039(2)	1514(2)	37(1)
N1	3254(2)	12622(2)	1611(1)	42(1)
N2	2462(2)	10667(2)	2831(1)	37(1)

N3	1236(1)	9157(2)	1367(1)	29(1)
O1	5095(2)	13789(3)	1598(2)	85(1)
O2	2987(2)	10473(3)	4529(1)	71(1)
O3	3326(1)	9902(2)	1058(1)	37(1)
O4	1171(1)	12038(2)	1147(1)	33(1)
Si	2345(1)	10922(1)	1584(1)	29(1)

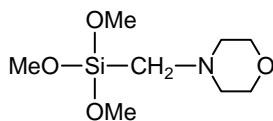
Tabelle A16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **32**.

C3–C4	1.489(3)	N3–C6	1.330(2)
C4–C5	1.353(3)	N3–C8	1.421(2)
C5–C6	1.421(3)	O1–C1	1.174(3)
C6–C7	1.502(3)	O2–C2	1.178(3)
C8–C13	1.396(3)	O3–C4	1.351(2)
C8–C9	1.407(3)	O4–C9	1.369(2)
C9–C10	1.389(3)	Si–N1	1.7847(18)
C10–C11	1.397(3)	Si–N2	1.7330(18)
C11–C12	1.393(3)	Si–N3	1.9668(16)
C12–C13	1.393(3)	Si–O3	1.6779(14)
N1–C1	1.170(3)	Si–O4	1.6891(14)
N2–C2	1.176(3)		
C1–N1–Si	149.47(18)	O4–Si–N3	84.86(6)
C2–N2–Si	167.97(17)	N1–C1–O1	177.3(3)
C4–C5–C6	123.16(18)	N1–Si–N3	171.69(8)
C4–O3–Si	130.12(13)	N2–C2–O2	177.4(2)
C5–C4–C3	123.83(19)	N2–Si–N1	97.13(9)
C5–C6–C7	116.85(17)	N2–Si–N3	90.43(8)
C6–N3–C8	125.98(16)	N3–C6–C5	119.17(17)
C6–N3–Si	126.01(13)	N3–C6–C7	123.89(17)
C8–N3–Si	108.01(11)	O3–C4–C3	113.23(18)
C9–C10–C11	118.34(18)	O3–C4–C5	122.88(17)
C9–C8–N3	109.11(15)	O3–Si–N1	89.94(8)
C9–O4–Si	115.36(11)	O3–Si–N2	114.51(8)
C10–C9–C8	121.99(16)	O3–Si–N3	90.05(7)
C12–C11–C10	120.05(18)	O3–Si–O4	133.64(7)
C12–C13–C8	118.98(18)	O4–C9–C10	121.99(17)
C13–C12–C11	121.54(18)	O4–C9–C8	115.99(15)
C13–C8–C9	119.03(16)	O4–Si–N1	89.15(7)
C13–C8–N3	131.73(17)	O4–Si–N2	111.58(8)

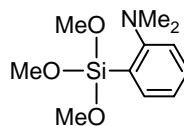
Anhang B: Formelregister



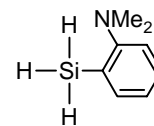
1



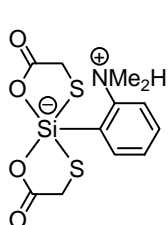
2



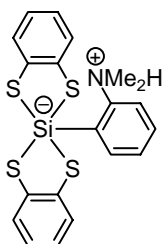
3



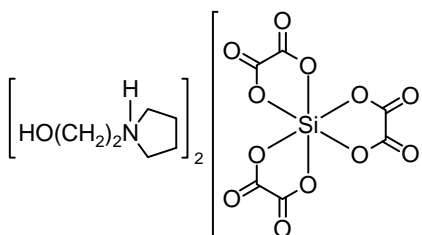
4



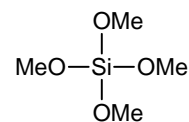
5



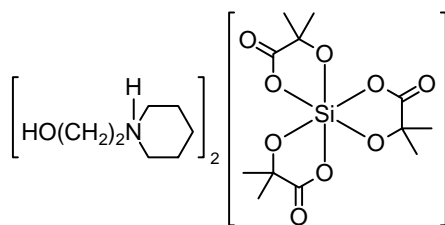
6



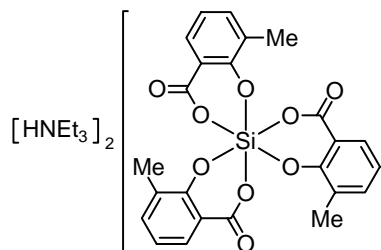
7



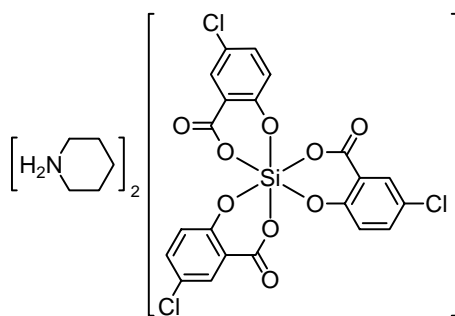
8



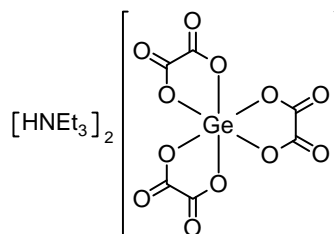
9



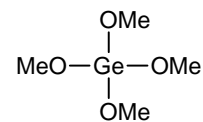
10



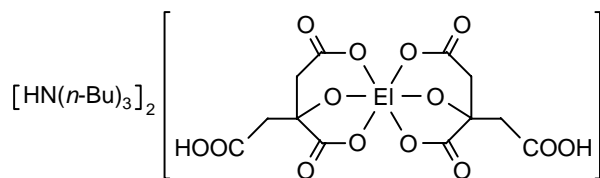
11



12

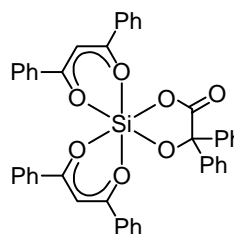


13

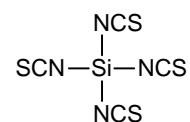


El = Ge: 14

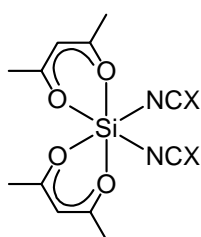
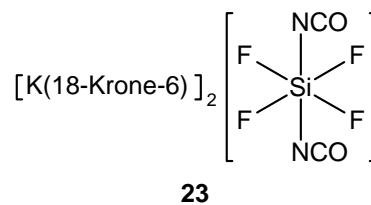
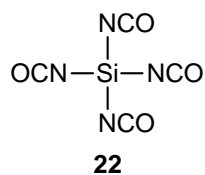
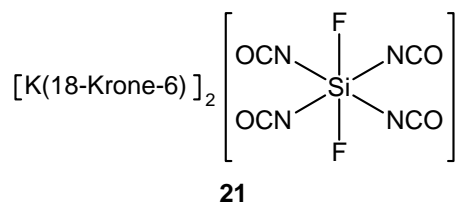
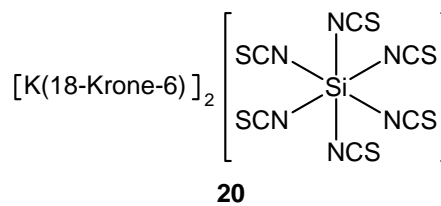
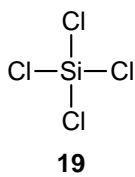
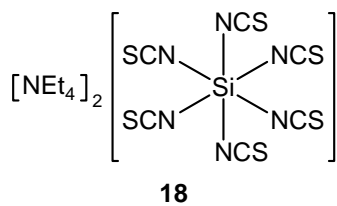
El = Si: 15



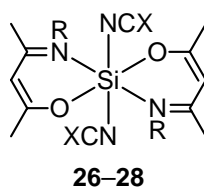
16



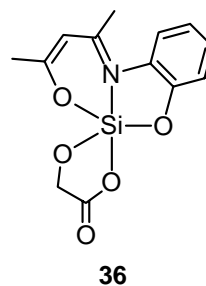
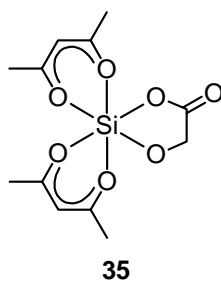
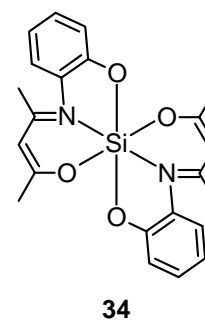
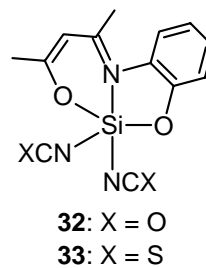
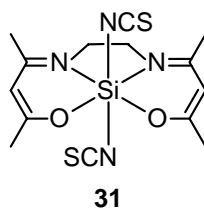
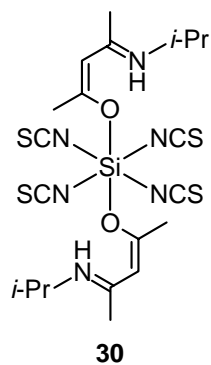
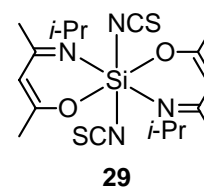
17



24: X = O
25: X = S



	R	X
26	Bn	O
27	Ph	O
28	Ph	S



Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Herzlich bedanken möchte ich mich auch für die Einladungen zu verschiedenen Tagungen.

Herrn Dr. D. Schwahn, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, danke ich für die Aufnahme der SANS-Spektren sowie deren Interpretation.

Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Bertermann für die Einarbeitung in die praktischen Aspekte der NMR-Spektroskopie.

Ich danke Herrn Dr. C. Burschka und Herrn M. Penka für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Bei Herrn Dr. S. Wagner möchte ich mich für die GC/MS-Messungen sowie für vielerlei andere Hilfe und Aufmunterung bedanken.

Frau S. Estenfelder, Frau I. Pross und Frau L. Tietze danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Problemen aller Art.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Herrn C.-P. Kneis sowie Frau R. Schedl. Herrn B. Fertig gilt der Dank für die Reparatur kaputter Glasgeräte, den Angestellten der Werkstatt sowie Herrn A. Schertzer für die Hilfe bei technischen Problemen. Des Weiteren danke ich Frau M. Kromm und Herrn J. Kilian für ihre Hilfe im Praktikum.

Für die engagierte Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung danke ich meinen F-Praktikanten David Tebbe, Matthias Büttner, Nele Buggisch, Fritz Popp, Markus Fischer, Stefan Metz und Tassilo Fenske, deren Ergebnisse Teil dieser Arbeit sind. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn F. Möller, der ebenfalls Ergebnisse zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Barbara Müller, Thomas Schmid, Martin Penka, Matthias Büttner und Fritz Popp.

Für die gute Arbeitsatmosphäre danke ich meinen langjährigen Labornachbarn Jürgen Daiß und Vera Handmann sowie deren Nachfolger Matthias Büttner und Stefan Metz sowie allen anderen aktuellen und ehemaligen Kollegen, insbesondere den Teilnehmern an gelegentlichen Spiele- und Bier-Abenden Andreas Biller, Thomas Schmid, Martin Penka, Volker Müller Barbara Müller, Rainer Ilg, Binh Nguyen, Fritz Popp und Marcel Reck.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich stets unterstützten.

Lebenslauf

Vor- und Zuname	Oliver Seiler
Geburtsdatum	11. Juli 1974
Geburtsort	Heilbronn-Neckargartach
Eltern	Wilhelm Seiler und Inge Seiler, geb. Fischer
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulischer Werdegang

August 1980–Juni 1984	Grund- und Hauptschule Pfedelbach
August 1984–Juni 1994	Hohenlohe Gymnasium Öhringen
23. Juni 1994	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Zivildienst

Juli 1994–September 1995	Hohenloher Krankenhaus GmbH Öhringen
--------------------------	--------------------------------------

Fachausbildung

November 1995–Oktober 2000	Studium der Chemie an der Universität Würzburg
Oktober 1997	Diplom-Vorprüfung
November 1999	Diplom-Hauptprüfung
Januar 2000–Oktober 2000	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
20. Oktober 2000	Abschluss des Diploms
seit Dezember 2000	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Tätigkeiten an der Universität

Mai 1999–Juli 1999	Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Januar 2000–November 2000	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Dezember 2000–März 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
April 2001–März 2004	Stipendiat des Graduiertenkollegs 690 „Elektronendichte: Theorie und Experiment“
seit April 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge

1. O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, Dianionic Tris[oxalato(2-)]silicate and Tris[oxalato(2-)]germanate Complexes: Synthesis, Properties, and Structural Characterization in the Solid State and in Solution, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2427–2434.
2. O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, Dianionic Complexes with Hexacoordinate Silicon(IV) or Germanium(IV) and Three Bidentate Ligands of the Salicylato(2-) Type: Syntheses and Structural Characterization in the Solid State and in Solution, *Silicon Chem.* **2002**, 1, 355–365.
3. O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing Thiocyanato-*N* Ligands – Syntheses, Structural Characterization, and Computational Studies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1403–1411.
4. R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, New Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with an SiX_4C Skeleton (X = S, O) Containing Two Ligands of the Dithiolato(2-) or Diolato(2-) Type: Synthesis, Structure, and Bonding Situation, *Organometallics* **2003**, 22, 4104–4110.
5. R. Tacke, R. Bertermann, M. Penka, O. Seiler, Bis[acetylacetonato(1-)-*O,O*]di(cyanato-*N*)silicon(IV): A Neutral Hexacoordinate Silicon Complex with Two Cyanato-*N* Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2415–2420.
6. O. Seiler, M. Penka, R. Tacke, [Benzilato(2-)- O^1, O^2]bis[1,3-diphenylpropane-1,3-dionato(1-)-*O,O*]silicon(IV): A Neutral Heteroleptic Hexacoordinate Silicon(IV) Complex with an SiO_6 Skeleton, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1955–1958.
7. O. Seiler, C. Burschka, D. Schwahn, R. Tacke, Behavior of Tri(*n*-butyl)ammonium Bis[citrato(3-)- O^1, O^3, O^6]silicate in Aqueous Solution: Analysis of a Sol-Gel Process by Small-Angle Neutron Scattering, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2318–2325.

8. O. Seiler, C. Burschka, M. Fischer, M. Penka, R. Tacke, Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with SiO_2N_4 Skeletons Containing Cyanato-*N* or Thiocyanato-*N* Ligands, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2337–2346.
9. O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, and R. Tacke, Synthesis and Structural Characterization of Neutral Higher-Coordinate Silicon(IV) Complexes with Tridentate Dianionic Chelate Ligands, *Chem. Eur. J.*, im Druck.

Buchbeiträge

1. R. Tacke, O. Seiler, Higher-Coordinate Silicon Compounds with SiO_5 and SiO_6 Skeletons, in: *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, S. 324–337.
2. O. Seiler, M. Fischer, M. Penka, R. Tacke, Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with SiO_2N_4 Skeletons, in: *Organosilicon Chemistry VI – From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, im Druck.

Posterbeiträge

1. A. Biller, I. Richter, O. Seiler, R. Tacke, Novel Hexacoordinate Silicates with SiO_6 Skeletons Containing Three Glycolato(2–), Oxalato(2–), Acetohydroximato(2–), or Benzohydroximato(2–) Ligands, *The Ninth International Conference on Inorganic Ring Systems*, Saarbrücken, 23.–28. Juli 2000, Poster P-111.
2. O. Seiler, I. Richter, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, Anionic Hexacoordinate Silicates with SiO_6 Skeletons and Three Bidentate Diolato(2–) Ligands Derived from Oxalic Acid, Salicylic Acid, Glycolic Acid, or Benzilic Acid, *34th Organosilicon Symposium*, White Plains, USA, 3.–5. Mai 2001, Poster PS1-8.

3. O. Seiler, N. Buggisch, M. Penka, R. Tacke, Synthesis and Structural Characterization of Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing Thiocyanato-*N* or Cyanato-*N* Ligands *13th International Symposium on Organosilicon Chemistry – 35th Organosilicon Symposium*, Guanajuato, Mexiko, 25.–30. August 2002, Poster P2-45.
4. M. Penka, R. Bertermann, A. Biller, O. Seiler, M. Kaupp, R. Tacke, Zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with an SiO_4C or SiS_4C Skeleton: Synthesis, Structural Characterization, and Quantum-Chemical Analysis of Bonding and NMR Chemical Shift Tensors, *Conference on Electron Density: Measurement, Calculation, Application*, Würzburg, 2002, Poster P 3.10.
5. O. Seiler, N. Buggisch, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, Synthesis, Structural Characterization, and NBO Bonding Analysis of Some Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing Thiocyanato-*N* or Cyanato-*N* Ligands, *Conference on Electron Density: Measurement, Calculation, Application*, Würzburg, 8.–10. Oktober 2002, Poster P 3.11.
6. O. Seiler, M. Fischer, M. Penka, R. Tacke, Syntheses and Structural Characterization of Neutral Hexacoordinate Silicon Cyanato-*N* and Thiocyanato-*N* Complexes, *2nd European Organosilicon Days*, München, 11./12. September 2003, Poster P146.
7. O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Higher-Coordinate Silicon Compounds with Mono-, Bi-, Tri-, and Tetradentate Ligands Containing *O*- and *N*- Donor Atoms, *37th Silicon Symposium*, Philadelphia, USA, 20.–22. Mai 2004, Poster P-41.