

**SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN
NEUER SILICIUM(II)- UND SILICIUM(IV)-KOMPLEXE
MIT GUANIDINATO-LIGANDEN**

Dissertation

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Felix Maximilian Mück
aus Schorndorf

Würzburg 2016



**SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN
NEUER SILICIUM(II)- UND SILICIUM(IV)-KOMPLEXE
MIT GUANIDINATO-LIGANDEN**

Dissertation

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

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Felix Maximilian Mück

aus Schorndorf

Würzburg 2016

meiner Frau Elsa
&
meinen Eltern Elke und Manfred

*Der Tag der Gunst ist wie ein Tag der Ernte,
man muss geschäftig sein, sobald sie reift.*

(Johann Wolfgang von Goethe)

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:

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2011 bis März 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht:

Donor-Stabilized Silylenes with Guanidinato Ligands

F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 5821–5825.

Novel Transition-Metal ($M = Cr, Mo, W, Fe$) Carbonyl Complexes with Bis(guanidinato)-silicon(II) Ligands

F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2014**, 20, 9620–9626.

Thermally Stable Four-Coordinate Silicon(IV) Complexes with an Si=N Double Bond and an SiN₃El Skeleton (El = O, S, Se, Te)

F. M. Mück, A. Ulmer, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, 1860–1864.

Stable Four-Coordinate Guanidinosilicon(IV) Complexes with SiN₃El Skeletons (El = S, Se, Te) and Si=El Double Bonds

F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, J. Poater, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2015**, 21, 14011–14021.

Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si: Activation of CO₂ and CS₂

F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2015**, 21, 16665–16672.

*Reactivity of the Donor-Stabilized Guanidinatosilylene [ArNC(NMe₂)NAr]Si[N(SiMe₃)₂]
(Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)*

F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 11, 1660–1670.

*Cationic Five-Coordinate Bis(guanidinato)silicon(IV) Complexes with SiN₄El Skeletons
(El = S, Se): “Heterolytic Activation” of S–S and Se–Se Bonds*

F. M. Mück, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2016**, 22, 5830–5834.

*Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and [iPrNC(NiPr)₂NiPr]₂Si
towards Me₃SiN₃ and PhSCH₂N₃*

F. M. Mück, B. Förster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, akzeptiert.

*Lewis Acid/Base Reactions of the Bis(amidinato)silylene [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and
Bis(guanidinato)silylene [iPrNC(NiPr)₂NiPr]₂Si with ElPh₃ (El = B, Al)*

F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke
Organometallics **2016**, eingereicht.

*SO₂ Activation by the Bis(guanidinato)silylene [iPrNC(NiPr)₂NiPr]₂Si: Formation of Neutral
Six-Coordinate Silicon(IV) Complexes with a Chelating Sulfito or Dithionito Ligand*

F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, akzeptiert.

I VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TeMS	Tetramethylsilan
äq	äquatorial
ax	axial
Ber.	Berechnet
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
<i>ca.</i>	circa
CVD	chemical vapour deposition
dt.	deutsch
Gef.	Gefunden
GUI	Graphical User Interface
max.	maximal(e)
QP	Quadratische Pyramide
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	sogenannt(e)
TBP	Trigonale Bipyramide
u. a.	unter anderem
v. a.	vor Allem
vgl.	vergleiche
<i>vs.</i>	versus

z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
d	Tag(e)
h	Stunde(n)
min	Minute(n)
br.	breit(es)
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
FWHH	Full Width Half Height (Halbwertsbreite)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HPDec	High Power Decoupling
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
MAS	Magic Angle Spinning
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
pm	Pikometer
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
sext	Sextett
t	Triplett
VACP	Variable Amplitude Cross Polarisation
VT	Variable Temperature
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MO	Molecular Orbital

II INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung.....	5
2.1	Synthese neuer Guanidinosilylene und deren Reaktivitätsstudien in Analogie zu dem bekannten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex 1	6
2.2	Neutrale penta- und hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit bidentaten Guanidinato- und zwei bzw. drei Hydrido/Halogeno-Liganden als Vorstufen für die Synthese von Silicium(II)-Komplexen	7
2.3	Darstellung und Charakterisierung von Donor-stabilisierten Silylenen mit Guanidinato-Liganden sowie deren Reaktivitätsuntersuchungen.....	8
2.3.1	Darstellung eines trikoordinierten Chlorosilylens mit einem bidentaten Guanidinato-Liganden und Untersuchung von dessen strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften.....	8
2.3.2	Darstellung eines tri- bzw. tetrakoordinierten Donor-stabilisierten Silylens mit zwei Guanidinato-Liganden und Untersuchung von dessen strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften	9
2.3.3	Reaktivitätsstudien der Donor-stabilisierten Silylene J und L	9
2.3.3.1	Lewis-Säure/Base-Reaktionen.....	10
2.3.3.2	Nukleophile Substitutionsreaktionen	10
2.3.3.3	Oxidative Additionsreaktionen	11
3	Synthesen.....	15
3.1	Synthese Silicium(IV)-haltiger Vorstufen zur Darstellung trikoordinierter Donor-stabilsierter Silylene	15
3.1.1	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und drei Hydrido/Halogeno-Liganden.....	15
3.1.1.1	Synthese von Verbindung 18 (SiN_2Cl_2H -Gerüst).....	15

3.1.1.2	Synthese von Verbindung 19 (SiN_2Cl_3 -Gerüst).....	15
3.1.2	Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato- und zwei Hydrido/Halogeno-Liganden.....	16
3.1.2.1	Synthese von Verbindung 20 (SiN_4ClH -Gerüst)	16
3.1.2.2	Versuchte Synthese von Verbindung 21 (SiN_4Cl_2 -Gerüst)	17
3.2	Synthese trikoordinierter Donor-stabilsierter Silylene ausgehend von Silicium(IV)-haltigen Vorstufen.....	18
3.2.1	Versuchte Synthese eines trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Chloro-Liganden (SiN_2Cl -Gerüst).....	18
3.2.2	Synthese des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens 23 mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden (SiN_3 -Gerüst).....	18
3.2.3	Synthese des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens 24 mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden (SiN_3 -Gerüst)	19
3.3	Synthese von Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexen ausgehend von dem Donor-stabilisierten Silylen 23	21
3.3.1	Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit einem Guanidinato-Liganden und einer Silicium–Zink-Bindung.....	21
3.3.1.1	Synthese von Verbindung 25 (SiN_3Zn -Gerüst)	21
3.3.1.2	Synthese von Verbindung 26 (SiN_2ZnC -Gerüst).....	21
3.3.2	Synthese eines neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem bidentaten Guanidinato-, einem Amido- und einem Imino-Liganden — Synthese von Verbindung 27 (SiN_4 -Gerüst)	22
3.3.3	Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung	23
3.3.3.1	Synthese von Verbindung 28 (SiN_3C -Gerüst)	23
3.3.3.2	Synthese von Verbindung 29 (SiN_3C -Gerüst)	23
3.3.3.3	Bildungsmechanismus von 28 und 29	24

3.3.4	Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–El-Bindung (El = O, S, Se, Te)	25
3.3.4.1	Synthese von Verbindung 30 (<i>SiN₃O</i> -Gerüst)	25
3.3.4.2	Synthese von Verbindung 31 (<i>SiN₃S</i> -Gerüst).....	26
3.3.4.3	Synthese von Verbindung 32 (<i>SiN₃Se</i> -Gerüst).....	27
3.3.4.4	Synthese von Verbindung 33 (<i>SiN₃Te</i> -Gerüst).....	27
3.3.4.5	Bildungsmechanismus von 31–33	28
3.3.5	Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = S, Se, Te)	28
3.3.5.1	Synthese von Verbindung 34 (<i>SiN₃S</i> -Gerüst).....	28
3.3.5.2	Synthese von Verbindung 35 (<i>SiN₃Se</i> -Gerüst).....	29
3.3.5.3	Synthese von Verbindung 36 (<i>SiN₃Te</i> -Gerüst).....	29
3.3.6	Synthese eines neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem bidentaten Guanidinato- und einem bidentaten Carbamato-Liganden sowie einer Silicium–Sauerstoff-Bindung — Synthese von Verbindung 37 (<i>SiN₃O₂</i> -Gerüst)...	30
3.3.7	Synthese eines neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Silicium–Schwefel-Doppel- und einer Silicium–Kohlenstoff-Einfachbindung — Synthese von Verbindung 38 (<i>SiN₂SC</i> -Gerüst).....	31
3.3.8	Übersicht über die Reaktivität des Donor-stabilisierten Silylens 23 und Klassifizierung der Reaktionstypen	32
3.4	Synthese von Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexen ausgehend von dem Donor-stabilisierten Silylen 24	34
3.4.1	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = B, Al, Zn).....	34
3.4.1.1	Synthese von Verbindung 39 (<i>SiN₄B</i> -Gerüst)	34
3.4.1.2	Synthese von Verbindung 40 (<i>SiN₄Al</i> -Gerüst).....	34
3.4.1.3	Exkurs: Synthese eines neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung — Verbindung 41 (<i>SiN₄Al</i> -Gerüst)	35

3.4.1.4	Synthese von Verbindung 42 (<i>SiN₄Zn</i> -Gerüst)	36
3.4.2	Synthese neutraler tetra- und pentakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit zwei Guanidinato-Liganden und einer Si–M-Bindung (M = Cr, Mo, W, Fe).....	36
3.4.2.1	Synthese der Verbindungen 43–45 (<i>SiN₃M</i> -Gerüst; M = Cr, Mo, W).....	36
3.4.2.2	Synthese von Verbindung 46 (<i>SiN₄Fe</i> -Gerüst).....	37
3.4.3	Anmerkungen zu den Verbindungen 39–46	38
3.4.4	Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei monodentaten bzw. einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = N, O, S, Se, Te).....	39
3.4.4.1	Synthese von Verbindung 47 (<i>SiN₄</i> -Gerüst).....	39
3.4.4.2	Synthese von Verbindung 48 (<i>SiN₂O₂</i> -Gerüst).....	40
3.4.4.3	Synthese von Verbindung 49 (<i>SiN₃S</i> -Gerüst).....	42
3.4.4.4	Synthese von Verbindung 50 (<i>SiN₃Se</i> -Gerüst).....	43
3.4.4.5	Synthese von Verbindung 51 (<i>SiN₃Te</i> -Gerüst).....	43
3.4.4.6	Anmerkungen zu den Verbindungen 47–51	44
3.4.5	Synthese kationischer pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = S, Se, Te)	44
3.4.5.1	Synthese von Verbindung 52 (<i>SiN₄S</i> -Gerüst).....	44
3.4.5.2	Synthese von Verbindung 53 (<i>SiN₄Se</i> -Gerüst).....	46
3.4.5.3	Versuchte Synthese von Verbindung 54' (<i>SiN₄Te</i> -Gerüst).....	46
3.4.5.4	Anmerkungen zu den Verbindungen 52 und 53	46
3.4.6	Synthese neutraler penta- bzw. hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden.....	48
3.4.6.1	Synthese der hexakoordinierten Verbindung 55 mit einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Carbonato-Liganden (<i>SiN₄O₂</i> -Gerüst).....	48
3.4.6.2	Synthese des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 56 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung (<i>SiN₄C</i> -Gerüst).....	50
3.4.6.3	Synthese der hexakoordinierten Verbindung 57 mit einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Sulfito-Liganden (<i>SiN₄O₂</i> -Gerüst)	51
3.4.6.4	Synthese der hexakoordinierten Verbindung 58 mit einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Dithionito-Liganden (<i>SiN₄O₂</i> -Gerüst)	52

3.4.6.5	Bildungsmechanismus von 57 und 58	53
3.4.7	Übersicht über die Reaktivität des Donor-stabilisierten Bis(guanidinato)silylens 24 und Klassifizierung der Reaktionstypen sowie ein Vergleich mit der Reaktivität des Bis(amidinato)silylens 1	54
3.4.8	Vergleich der Reaktionsprofile der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene 1 und 24	57
4	Kristallstrukturanalysen	59
4.1	Allgemeine Bemerkungen	59
4.2	Kristallstrukturen.....	60
4.2.1	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 18	60
4.2.2	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 19	61
4.2.3	Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 20	63
4.2.4	Kristallstruktur des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens 23	64
4.2.5	Kristallstruktur des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens 24	65
4.2.6	Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 25 ·C ₄ H ₈ O mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si–Zn-Bindung	67
4.2.7	Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 26 mit einem verbrückenden bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si–Zn- und Si–C-Bindung	68
4.2.8	Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 27 mit einem bidentaten Guanidinato-, einem Amido- und einem Imino-Liganden.....	70
4.2.9	Kristallstruktur der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–C-Bindung ..	71
4.2.9.1	Kristallstruktur von 28	71
4.2.9.2	Kristallstruktur von 29	72

4.2.10	Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–El-Bindung (El = O, S, Se, Te).....	74
4.2.10.1	Kristallstruktur von 30	74
4.2.10.2	Kristallstrukturen der Verbindungen 31 und 32	75
4.2.10.3	Kristallstruktur von 33	75
4.2.11	Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = S, Se, Te).....	77
4.2.11.1	Kristallstruktur von 34	77
4.2.11.2	Kristallstruktur von 35	78
4.2.11.3	Kristallstruktur von 36	79
4.2.12	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 37 mit einem bidentaten Guanidinato- und einem bidentaten <i>N,O</i> -chelatisierenden Carbamato-Liganden sowie einer Si–O-Bindung	80
4.2.13	Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 38 mit einem verbrückenden bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=S-Doppelbindung	82
4.2.14	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 39 ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃ mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–B-Bindung	84
4.2.15	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 40 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung.....	86
4.2.16	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 41 mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung	87
4.2.17	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 42 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Zn-Bindung	89
4.2.18	Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe 43–45 mit einem bidentaten und einem bidentaten verbrückenden Guanidinato-Liganden	91
4.2.19	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes 46 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Fe-Bindung.....	91

4.2.20	Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 47 mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=N-Doppelbindung.....	93
4.2.21	Kristallstruktur des neutralen dinuklearen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 48 mit vier monodentaten Guanidinato- und jeweils zwei verbrückenden Oxo-Liganden	95
4.2.22	Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = S, Se, Te).....	96
4.2.22.1	Kristallstruktur von 49 (El = S)	96
4.2.22.2	Kristallstruktur von 50 (El = Se).....	98
4.2.22.3	Kristallstruktur von 51 (El = Te)	98
4.2.23	Kristallstrukturen der kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = S, Se)	100
4.2.23.1	Kristallstruktur von 52	100
4.2.23.2	Kristallstruktur von 53	101
4.2.24	Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 55 ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃ mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Carbonato-Liganden.....	103
4.2.25	Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 56 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–C-Bindung	105
4.2.26	Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 57 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Sulfito-Liganden	107
4.2.27	Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 58 mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten <i>O,O'</i> -chelatisierenden Dithionito-Liganden.....	109
4.3	Vergleich der Molekülstrukturen	112
4.3.1	Vergleich der trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylene 1 , 23 und 24	112
4.3.2	Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 27–33	112

4.3.3	Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 34–36	113
4.3.4	Vergleich der neutralen cyclischen tetrakoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe 26 bzw. 38	114
4.3.5	Vergleich der neutralen tetra- bzw. pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe 39–46	114
4.3.6	Vergleich der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 47 und 49–51	116
4.3.7	Vergleich der kationischen bzw. neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 52, 53 und 56	117
4.3.8	Vergleich der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 20, 55, 57 und 58	118

5 NMR-Untersuchungen 121

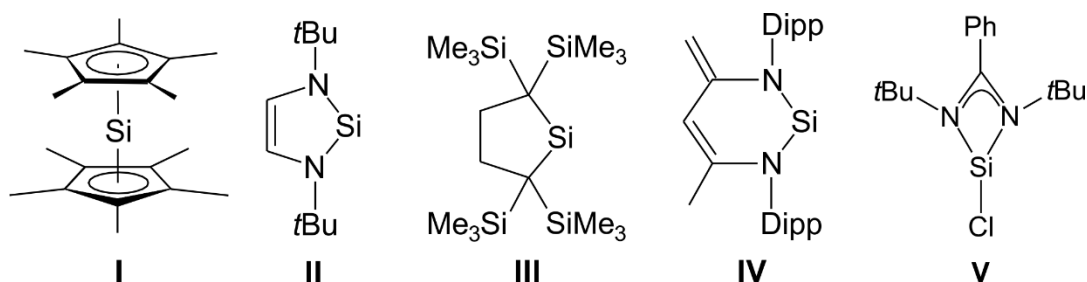
5.1	NMR-Untersuchungen der Donor-stabilisierten Mono- und Bis(guanidinato)silylene 23 bzw. 24	121
5.1.1	NMR-Untersuchungen von 23 und 24 im Festkörper und in Lösung	121
5.1.2	Vergleich des Bis(guanidinato)silylens 24 mit dem analogen Bis(amidinato)silylen 1	122
5.2	NMR-Untersuchungen der neutralen tetra- und pentakoordinierten Mono-(guanidinato)silicium(II)- und silicium(IV)-Komplexe 25–38	125
5.2.1	NMR-Untersuchungen von 25–38 im Festkörper	125
5.2.2	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen von 25–38 im Festkörper und in Lösung	126
5.3	NMR-Untersuchungen der neutralen tetrakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe 43–45 und 47–51	129
5.3.1	NMR-Untersuchungen von 43–45 und 47–51 im Festkörper	129
5.3.2	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen von 43–45 und 47–51 im Festkörper und in Lösung	132
5.3.3	NMR-Untersuchungen zur Dynamik von 43–45 und 47–51 in Lösung	133

5.4	NMR-Untersuchungen der neutralen bzw. kationischen pentakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe 39, 40, 42, 46, 52, 53 und 56 sowie des neutralen pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexes 41	135
5.4.1	NMR-Untersuchungen von 39–42, 46, 52, 53 und 56 im Festkörper.....	135
5.4.2	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen von 39–42, 46, 52, 53 und 56 im Festkörper und in Lösung.....	137
5.4.3	NMR-Untersuchungen zur Dynamik von 41, 42, 46 und 56 in Lösung.....	138
5.4.4	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen der Amidinato/Guanidinato-Analoga 3/39, 41/40 und 7/46	139
5.5	NMR-Untersuchungen der neutralen hexakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe 20, 55, 57 und 58	141
5.5.1	NMR-Untersuchungen von 20, 55, 57 und 58 im Festkörper.....	141
5.5.2	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen von 20, 55, 57 und 58 im Festkörper und in Lösung.....	142
5.5.3	NMR-Untersuchungen zur Dynamik von 20, 55, 57 und 58 in Lösung.....	144
6	Zusammenfassung	145
7	Summary	157
8	Experimentalteil.....	167
8.1	Arbeits- und Messtechniken	167
8.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	167
8.1.2	Messtechniken	167
8.2	Synthesen.....	171
9	Literaturverzeichnis und Anmerkungen.....	201

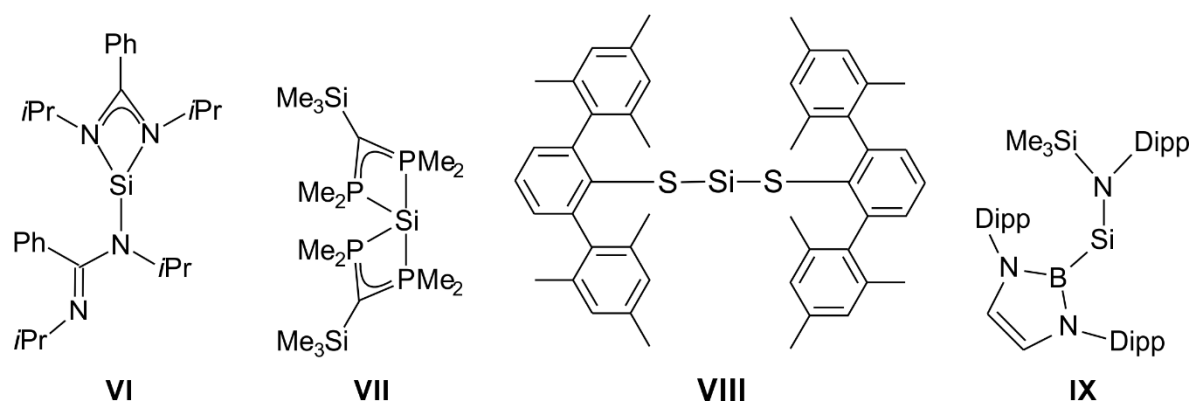
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	213
Anhang B: Formelregister.....	340
Danksagung	351

1 EINLEITUNG

Silicium, dessen Name sich vom lateinischen Wort *silex* (dt.: Kieselstein) ableitet, ist ein häufiger Bestandteil von vielen Mineralien und mit einem Massenanteil von 26.3%, nach Sauerstoff (48.9%) und vor Aluminium (7.57%), das zweithäufigste Element in der Erdkruste.^[1] In der Natur kommt es vor Allem als Siliciumdioxid (z. B. α -Quarz) bzw. in Form silicatischer Minerale vor.^[1] Genauso wie sein leichteres Homologes, der Kohlenstoff, ist Silicium ein Element der vierten Hauptgruppe und weist ein dem Kohlenstoff sehr ähnliches chemisches Verhalten auf. Grund hierfür ist die Valenz-Elektronenkonfiguration ns^2p^2 (C: $n = 2$; Si: $n = 3$) der beiden nichtmetallischen Elemente, welche in gebundener Form hauptsächlich die Oxidationsstufen +II oder +IV tragen. In den stabilen Verbindungen jedoch besitzen die tetravalenten Elemente Kohlenstoff und Silicium zumeist die Oxidationsstufe +IV. Neben den Gemeinsamkeiten resultieren jedoch auch die Unterschiede zueinander, u. a. wegen der Verschiedenheit der Elektronegativitäten, der Atomradien und der energetischen Lage der s- und p-Orbitale zueinander. So neigt Silicium im Gegensatz zu Kohlenstoff weniger zur Ausbildung von Mehrfachbindungen.^[2] Während Kohlenstoff häufig in den Koordinationszahlen (KZ) zwei (z. B. Alkine) und drei (z. B. Alkene) vorliegt, sind entsprechende niedervalente Silicium-Verbindungen selten. Sowohl die niedervalenten Silicium-Spezies des Typs SiR_2 (Silylene; R = H, Alkyl, Aryl, Halogen) als auch ihre leichteren Homologen (Carbene) sind hochreaktive und unter Normalbedingungen instabile und kurzlebige Verbindungen, welche lange Zeit nur durch Abfangreaktionen bzw. durch spektroskopische Methoden nachgewiesen werden konnten. In den letzten zwei Jahrzehnten erlangte die Chemie der Silylene enorm an Bedeutung und etablierte sich zu einem Forschungsschwerpunkt in der Siliciumchemie.^[3-8] Die Synthese und Untersuchung von stabilen divalenten Silicium(II)-Spezies sind Gegenstand aktueller Forschung. Silylene sind zweifach koordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar, welche – bedingt durch ihre elektronische Struktur und ihren ambiphilen Charakter (elektrophiles LUMO, nukleophiles HOMO) – ein mannigfaltiges Reaktionsspektrum aufweisen. Neben den Reaktionstypen der oxidativen Addition, nukleophilen Substitution oder Cycloaddition können Silylene Lewis-Säure/Base-Reaktionen eingehen oder als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen fungieren. Stabilität kann bei diesen Verbindungen vor Allem durch folgende Methoden generiert werden: A) Elektronische (thermodynamische) Stabilisierung durch die Einführung von Substituenten mit Donor-Eigenschaften (z. B. **I**^[5a] und **II**^[4a]) und B) kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, welche das Silicium-Atom räumlich abschirmen (z. B. **III**^[4g] und **IV**^[4h]).



Die erste bei Raumtemperatur stabile und isolierbare Silicium(II)-Verbindung war das Donor-stabilisierte Silylen **I**. Erst 13 Jahre später war es möglich, das thermisch stabile Dialkylsilylen **III** zu synthetisieren. Gerade im letzten Jahrzehnt wurde die Klasse der Donor-stabilisierten Silylene enorm weiterentwickelt, wobei auch eine Vielzahl neuer Liganden zur Stabilisierung des Silicium-Atoms eingeführt wurde. Insbesondere höherkoordinierte Silicium(II)-Komplexe ($KZ \geq 3$) mit Amidinato-Liganden (z. B. **V**^[5e] oder **VI**^[5s]) standen bei den Untersuchungen im Fokus.^[6,7] Es hat sich gezeigt, dass nicht nur Kohlenstoff bzw. Stickstoff-Liganden zur Stabilisierung von Silicium(II)-Verbindungen dienen können, sondern auch Phosphor- (**VII**),^[5b] Schwefel- (**VIII**)^[4c] und Bor-haltige Liganden (**IX**)^[4k] dafür geeignet sind.

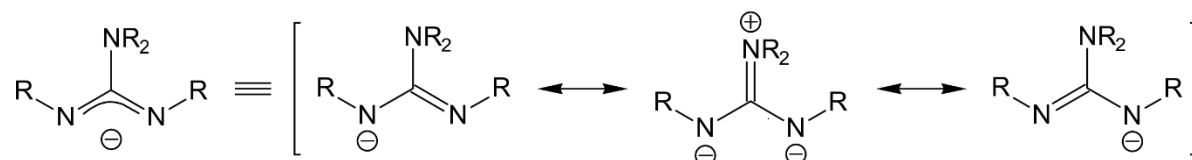


Ein dem Amidinato-Liganden strukturell sehr ähnliches System ist der Guanidinato-Ligand, welcher sich lediglich in seinem Rückgrat unterscheidet (NR_2 -Fragment anstatt eines Alkyl- bzw. Aryl-Restes).^[9] Durch das zusätzliche freie Elektronenpaar am terminalen Stickstoff-Atom lässt sich für Guanidinato-Liganden eine zusätzliche Resonanzstruktur formulieren, woraus sich, im Vergleich zu Amidinato-Liganden, bedeutende Unterschiede hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften ergeben. Erst in den letzten Jahren wurde dieser Einfluss hinsichtlich der Reaktivität von Silicium-Verbindungen im Vergleich zu analogen Amidinato-Verbindungen verstärkt untersucht.^[7,8] In der zwitterionischen Resonanzform ist der Guanidinato-Ligand aufgrund der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung in seinem Rückgrat formal planar und

besitzt zwei formal negativ geladene Stickstoff-Ligand-Atome und unterscheidet sich damit vom Amidinato-Liganden.

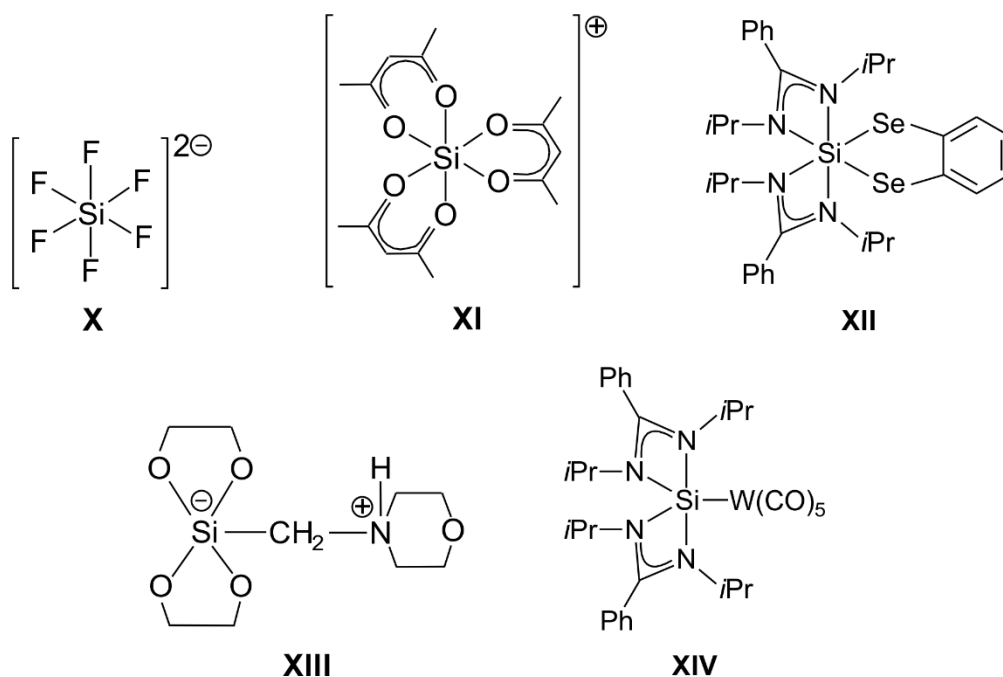


Amidinato-Ligand: R = Alkyl, Aryl



Guanidinato-Ligand: R = Alkyl, Aryl

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts sind höherkoordinierte Silicium-Verbindungen (KZ > 4) bekannt, welche eine Koordinationszahl von fünf und sechs besitzen. Diese wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht und existieren mittlerweile in einer großen Bandbreite.^[10–12] Quantenchemische Untersuchungen ergänzen dabei die experimentellen Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung höherkoordinierter Silicium(IV)-Komplexe zur Aufklärung der Bindungssituation und Beantwortung der Frage, weshalb im Gegensatz zu Kohlenstoff lediglich Silicium und seine schweren Homologen Germanium, Zinn und Blei zur Ausbildung solcher höherkoordinierten Komplexe fähig sind.^[13]



Höherkoordinierte Silicium-Komplexe werden vor Allem durch harte, stark elektronegative Ligand-Atome wie Fluor (z. B. **X**),^[11d] Chlor, Sauerstoff (z. B. **XI**)^[12e] und Stickstoff stabilisiert. Des Weiteren sind auch einige penta- und hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit Ligand-Atomen der schwereren und somit weicheren Homologen der 5., 6. (z. B. **XII**)^[12m] und 7. Hauptgruppe in der Literatur bekannt. Neben neutralen höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexen gibt es auch anionische (z. B. **X**),^[11d] kationische (z. B. **XI**)^[12e] und zwitterionische (z. B. **XIII**)^[12d] Silicium(IV)-Verbindungen. Erst in den letzten Jahren gelang es neutrale höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit Bor-^[7e] bzw. Übergangsmetall-Liganden (M = Cr, Mo, W, Fe)^[5s,7c] (z. B. **XIV**)^[5s] zu synthetisieren.

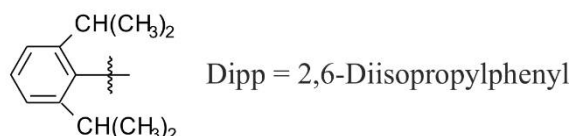
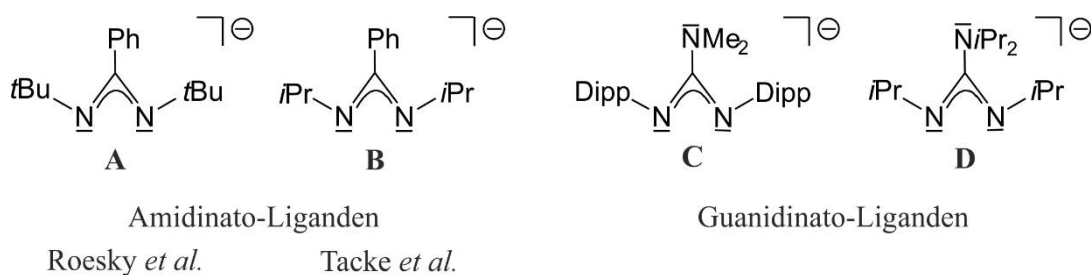
Verwendung finden höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe als Modellsysteme für Substitutionsreaktionen an Kohlenstoff- und Silicium-Zentren. Von Bedeutung sind diese vor Allem zur Modellierung von höherkoordinierten Kohlenstoff-Zentren, da diese lediglich als Übergangszustände durchlaufen werden und bis dato nicht isolierbar sind. Da eine experimentelle Beobachtung höherkoordinierter Kohlenstoff-Zentren nicht möglich ist, tragen analoge Silicium(IV)-Verbindungen zum besseren Verständnis solcher Reaktionen bei.^[14]

2 ZIELSETZUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten durch die Wahl geeigneter Liganden-Systeme neuartige hochreaktive Silicium(II)-Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Die Darstellung dieser sog. Donor-stabilisierten Silylene sollte hierbei durch in der Literatur beschriebene Synthesestrategien erfolgen. Von den erfolgreich synthetisierten Silicium(II)-Komplexen sollte anschließend ein Reaktionsprofil erstellt und mit dem einer strukturell verwandten Silicium(II)-Verbindung verglichen werden.

Die Auswahl des Liganden-Systems entscheidet grundlegend über Eigenschaft und Reaktivität des Donor-stabilisierten Silylens. Hierbei sind es vor Allem elektronische und sterische Faktoren, die den Liganden hinsichtlich seiner Eigenschaften beeinflussen. In Anlehnung an die Arbeiten von Roesky *et al.*^[5e] und Tacke *et al.*,^[5s] die in den letzten Jahren die Chemie der Silylene mit dem Einsatz von *t*Bu-substituierten (Roesky) bzw. *i*Pr-substituierten Phenylamidinato-Liganden (Tacke) prägten, sollte nun ein dem Amidinato-Liganden sehr ähnliches, jedoch in seinen elektronischen und sterischen Eigenschaften modifiziertes Liganden-System eingesetzt werden.

Guanidinato-Liganden unterscheiden sich allgemein von den analogen Amidinato-Liganden in ihrem Rückgrat, in dem sich anstatt einer Alkyl- bzw. Aryl-Gruppe eine Amino-Gruppe ($-NR_2$) befindet.^[9] Die elektronischen Eigenschaften der Guanidinato-Liganden sind insofern modifiziert, als sich auf Grund des freien Elektronenpaares am terminalen Stickstoff-Atom eine zusätzliche Resonanzstruktur mit einer C=N-Doppelbindung formulieren lässt.



In dieser Arbeit sollten zwei sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Guanidinato-Liganden zur Herstellung von Donor-stabilisierten Silylenen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den beiden Amidinato-Liganden der Typen **A** (Roesky *et al.*) und **B** (Tacke *et al.*), welche sich lediglich in

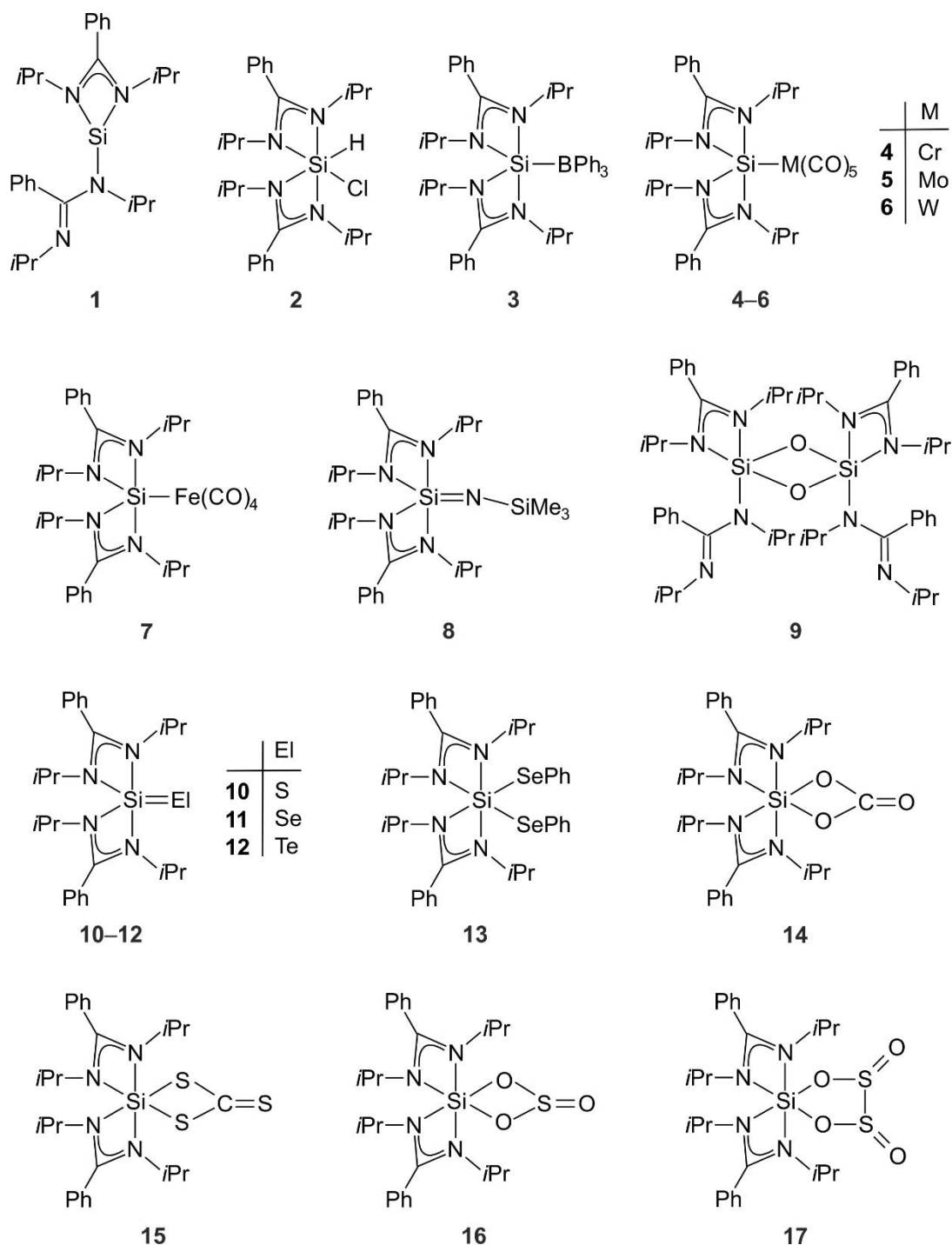
ihren Substituenten der koordinierenden Stickstoff-Atome unterscheiden (*tert*-Butyl vs. Isopropyl), unterscheiden sich die verwendeten Guanidinato-Liganden auch in ihrem Rückgrat voneinander. Der sterisch sehr anspruchsvolle *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N,N'*-dimethylguanidinato-Ligand (Typ **C**) zeichnet sich durch zwei Dipp-Substituenten an den koordinierenden Stickstoff-Atomen und einer Dimethylamino-Gruppe im Rückgrat aus. Der *N,N',N',N''*-Tetraisopropylguanidinato-Ligand (Typ **D**) hingegen besitzt vier Stickstoffgebundene *iPr*-Substituenten und schirmt das Koordinationszentrum im Vergleich zu **C** etwas schwächer ab.

2.1 Synthese neuer Guanidinosilylene und deren Reaktivitätsstudien in Analogie zu dem bekannten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex **1**

Für die geplanten Synthesen neuartiger Donor-stabilsierter Guanidinosilylene und deren Reaktivitätsstudien sollte der Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex **1** als Vorlage dienen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zum besseren Verständnis sollen das Silylen **1**, dessen Vorstufe und die Produkte der Reaktivitätsstudien bereits zu Beginn dieser Arbeit vorgestellt werden.

Das Silylen **1** konnte ausgehend von dem hexakoordinierten Chlorohydridosilicium(IV)-Komplex **2** durch reduktive HCl-Eliminierung erhalten werden.^[5s] Die Reduktion der analogen Dihalogeno-Komplexe mit Alkalimetallen (Li, Na, K) führte zwar nicht zur gewünschten Zielverbindung **1**, jedoch bewährte sich diese Synthesestrategie bei strukturell ähnlichen Verbindungen.^[5e,7j]

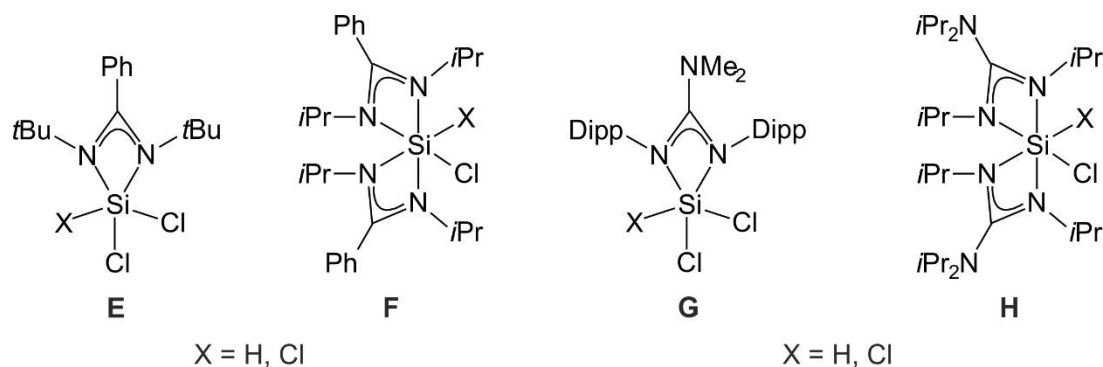
Schon in der Vergangenheit wurde demonstriert, dass (Donor-stabilisierte) Silylene eine hochinteressante und vielfältige Reaktivität besitzen. Die Ambiphilie (elektrophiles LUMO, nukleophiles HOMO) ist die wahrscheinlich bedeutendste Eigenschaft von (Donor-stabilisierten) Silylenen, da sich hieraus eine Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten ergibt.^[3–8] So reagiert das Donor-stabilisierte Silylen **1** beispielsweise als Lewis-Base in Lewis-Säure/Base-Reaktionen (\rightarrow **3**), als Nukleophil in Substitutionsreaktionen (\rightarrow **4–7**) und als Reaktionspartner in oxidativen Additionsreaktionen mit beispielsweise Aziden (\rightarrow **8**), Distickstoffmonoxid (\rightarrow **9**), elementaren Chalcogenen (\rightarrow **10–12**) und PhSe–SePh (\rightarrow **13**) oder unter Aktivierung kleiner Moleküle wie CO₂ (\rightarrow **14**), CS₂ (\rightarrow **15**) und SO₂ (\rightarrow **16, 17**).



2.2 Neutrale penta- und hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit bidentaten Guanidinato- und zwei bzw. drei Hydrido/Halogeno-Liganden als Vorstufen für die Synthese von Silicium(II)-Komplexen

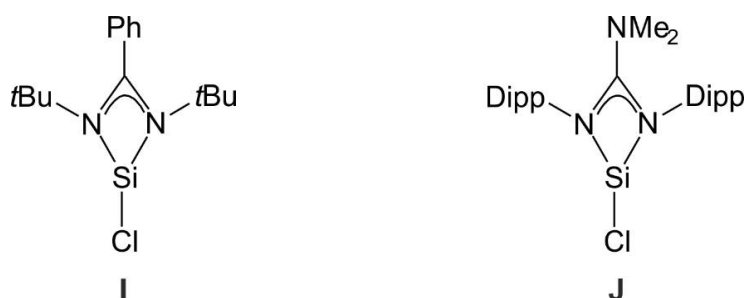
In Fortsetzung vorangegangener Studien mit penta- und hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen des Formeltyps **E** mit einem bidentaten Amidinato-Liganden (Typ **A**) und drei Hydrido/Halogeno-Liganden^[5e,5s] sowie des Formeltyps **F** mit zwei bidentaten Amidinato-

Liganden (Typ **B**) und zwei Hydrido/Halogeno-Liganden^[5s,12k] sollten die analogen Komplexe des Typs **G** und **H** mit bidentaten Guanidinato-Liganden des Typs **C** bzw. **D** synthetisiert und hinsichtlich ihrer Struktur charakterisiert werden. Diese Verbindungen sollten als Vorstufen für die Synthese neuartiger Donor-stabilsierter Silicium(II)-Verbindungen verwendet werden.



2.3 Darstellung und Charakterisierung von Donor-stabilisierten Silylenen mit Guanidinato-Liganden sowie deren Reaktivitätsuntersuchungen

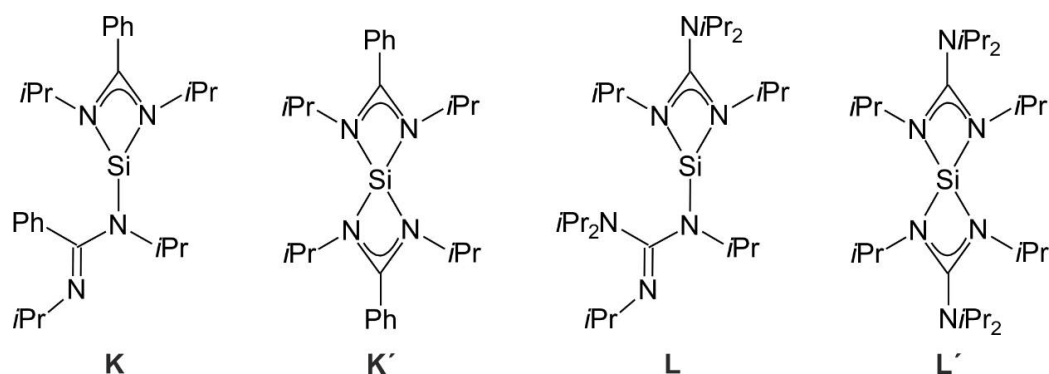
2.3.1 Darstellung eines trikoordinierten Chlorosilylens mit einem bidentaten Guanidinato-Liganden und Untersuchung von dessen strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften



Analog zu der Synthese des literaturbekannten Donor-stabilisierten Silylens **I**^[5e] sollten die Trichloro- und Dichlorohydridosilicium(IV)-Komplexe des Formeltyps **G** (X = H, Cl) durch Reduktion mit Alkalimetallen (M = Li, Na, K; X = Cl) bzw. mit der Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid durch reduktive HCl-Eliminierung (X = H) in die Silicium(II)-Spezies des Typs **J** überführt werden. Angesichts des verstärkten sterischen Anspruchs der Dipp-Substituenten von **J** im Vergleich zu den *tert*-Butyl-Substituenten von **I** sollte das Donor-stabilisierte Silylen **J** eine gegenüber **I** veränderte Reaktivität besitzen.

2.3.2 Darstellung eines tri- bzw. tetrakoordinierten Donor-stabilisierten Silylens mit zwei Guanidinato-Liganden und Untersuchung von dessen strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften

Der Dichloro- bzw. Chlorhydridosilicium(IV)-Komplex des Formeltyps **H** ($X = \text{Cl}, \text{H}$) sollte durch Reduktion mit Alkalimetallen ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; X = \text{Cl}$), bzw. mit der Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid durch reduktive HCl-Eliminierung ($X = \text{H}$) in die trikoordinierte Silicium(II)-Spezies des Typs **L** mit einem bidentaten und einem monodentaten Guanidinato-Liganden überführt werden. Das analoge Bis(amidinato)silylen **K** liegt in Lösung tetrakoordiniert in Form von **K'** vor.^[7d] Auch das Bis(guanidinato)silylen **L** sollte hinsichtlich seiner Koordinationsform in Lösung analysiert werden (**L** vs. **L'**).



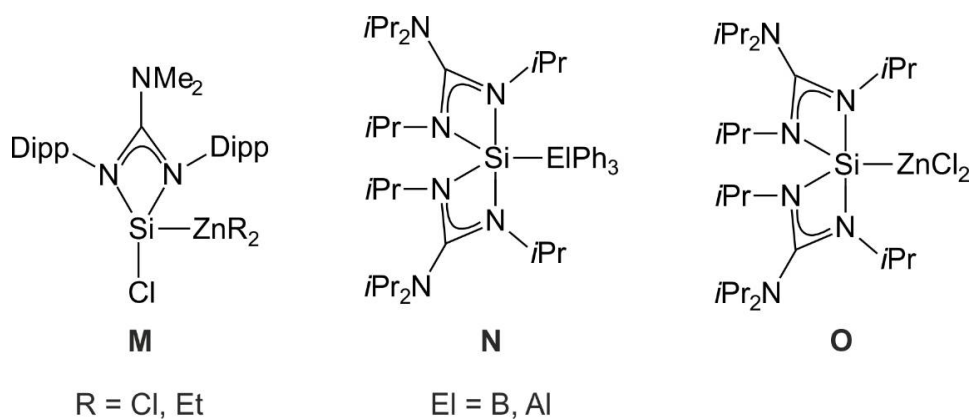
2.3.3 Reaktivitätsstudien der Donor-stabilisierten Silylene **J** und **L**

Die Analyse des Reaktivitätsprofils der Silylene **J** und **L** sollte den Schwerpunkt der vorliegenden Forschungsarbeit darstellen. Die Reaktivitäten der Silylene **J** und **L** sollten entsprechend dem Bis(amidinato)silylen **K** untersucht werden und daher als Lewis-Basen in Lewis-Säure/Base-Reaktionen, als Nukleophile in Substitutionsreaktionen und als Reaktionspartner in oxidativen Additionen mit geeigneten Substraten umgesetzt werden. Das Bis(guanidinato)silylen **L** sollte des Weiteren auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Vergleich zu der Bis(amidinato)silicium(II)-Verbindung **K** untersucht und verglichen werden. Neben der Analyse des Reaktionsprofils von **J** und **L** sollte ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf der strukturellen und spektroskopischen Untersuchung der jeweils gebildeten höherkoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe gelegt werden.

2.3.3.1 Lewis-Säure/Base-Reaktionen

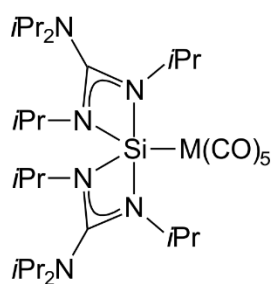
Das Donor-stabilisierte Silylen **J** sollte mit Zink(II)chlorid bzw. Diethylzink in einer Lewis-Säure/Base-Reaktion umgesetzt werden und zu den entsprechenden Addukten des Formeltyps **M** reagieren. Dieser Verbindungstyp zeichnet sich durch ein tetrakoordiniertes Silicium(II)-Koordinationszentrum und eine Si–Zn-Bindung aus.^[15]

Weiterhin sollte das Donor-stabilisierte Silylen **L** mit dem Lewis-sauren Triphenylboran, Triphenylalan bzw. Zink(II)chlorid zu den entsprechenden Lewis-Säure/Base-Addukten des Formeltyps **N** (El = B,^[16] El = Al^[15]) bzw. **O**^[15] umgesetzt werden. Diese pentakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen besitzen zwei bidentate Guanidinato-Liganden und eine Si–B-, Si–Al- bzw. Si–Zn-Bindung.

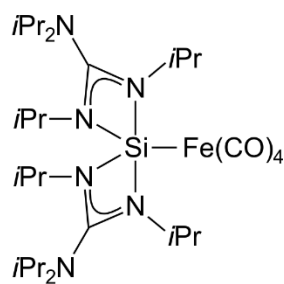


2.3.3.2 Nukleophile Substitutionsreaktionen

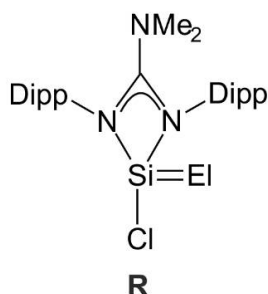
Reaktivitätsstudien des Bis(amidinato)silylens **K** haben gezeigt, dass sich in Analogie zu anderen literaturbekannten Silicium(II)-Verbindungen (siehe hierzu Lit. [17–19]) bei der Umsetzung mit den Übergangsmetall-Carbonylen $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) bzw. $[Fe(CO)_5]$ ein Carbonyl-Ligand am Metallzentrum durch das Silylen nukleophil substituieren lässt. In Analogie hierzu sollte die Reaktivität des Bis(guanidinato)silylens **L** hinsichtlich dieser Übergangsmetall-Carbonyle überprüft werden, welche zu den pentakoordinierten Silicium(II)-Verbindungstypen **P** bzw. **Q** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–M-Bindung ($M = Cr, Mo, W, Fe$) reagieren sollten.

**P**

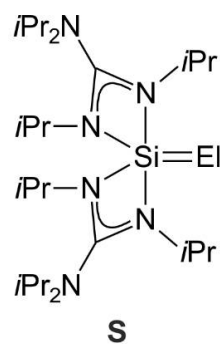
M = Cr, Mo, W

**Q**

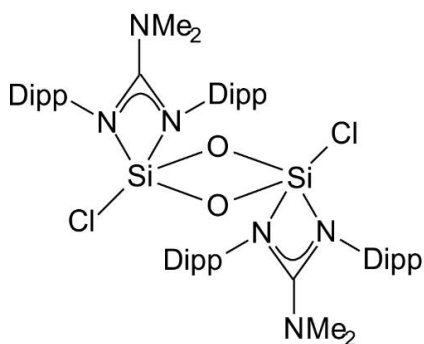
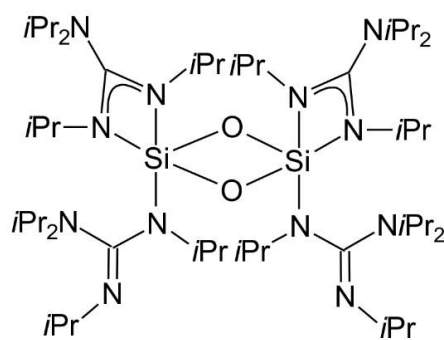
2.3.3.3 Oxidative Additionsreaktionen

**R**

El = O, S, Se, Te

**S**

El = O, S, Se, Te

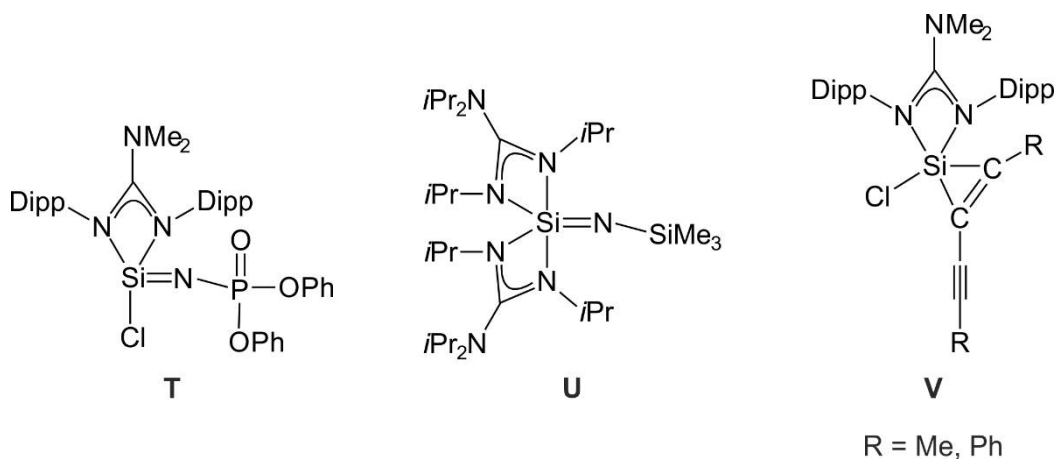
**R'****S'**

Der wesentliche Schwerpunkt dieser Arbeit sollte auf der Untersuchung von oxidativen Additionsreaktionen liegen. Hierbei ändert sich die Oxidationsstufe des Silicium-Atoms, im Gegensatz zur Lewis-Säure/Base- und nukleophilen Substitutionsreaktion, von +II zu +IV.

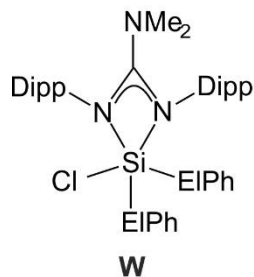
Die Donor-stabilisierten Silylene **J** und **L** sollten mit den Chalcogenen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur zu neutralen tetra- und pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen des Typs **R** bzw. **S** mit einer Si=El-Doppelbindung (El = O, S, Se, Te) umgesetzt werden (siehe hierzu Lit. [20–23]). Bislang ist keine „echte“, nicht Donor-stabilisierte Silicium-Sauerstoff-Doppelbindung in der Literatur bekannt.^[21] Deshalb sollte überprüft werden, ob sich diese mit

einem elektronisch veränderten bzw. sterisch anspruchsvolleren Guanidinato-Liganden stabilisieren lässt, oder ob es zu einer intermolekularen Stabilisierung (Dimerisierung) unter Bildung der Verbindung des Typs **R'** bzw. **S'** kommt.^[7d]

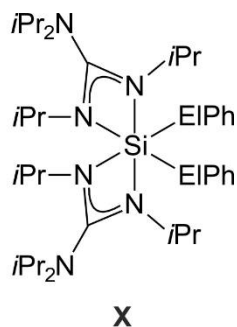
Weiterhin sollten durch die Umsetzung der beiden Silylene **J** und **L** mit Aziden unter Eliminierung von Stickstoff neutrale tetra- und pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe des Formeltyps **T** bzw. **U** mit einer Si=N-Doppelbindung dargestellt werden.^[24,25] Eine Untergruppe der oxidativen Addition stellt die Cycloaddition dar.^[26] So sollte das Silylen **J** mit Diinen (2,4-Dialkinen) umgesetzt werden, wobei im Sinne einer [2+1]-Cycloaddition neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe des Formeltyps **V**, sog. Silacyclopropene bzw. Silirene, gebildet werden sollten.^[27,28]



Ein weiteres, sehr umfangreiches und zunehmend an Aufmerksamkeit gewinnendes Themengebiet sind Element-Element-Bindungsaktivierungen durch reaktive Silicium(II)-Spezies.^[3] In diesem Zusammenhang sollten die Donor-stabilisierten Silylene **J** und **L** mit Diphenyldichalocogeniden (PhEl-ElPh; El = S, Se, Te) unter einer Element-Element-Bindungsaktivierung zu den neutralen penta- und hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen des Formeltyps **W** bzw. **X** umgesetzt werden.^[29]

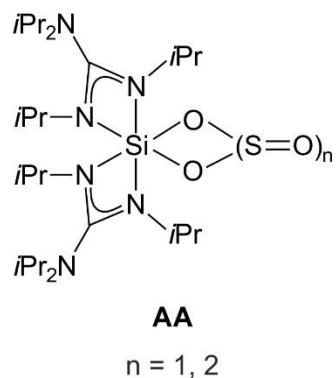
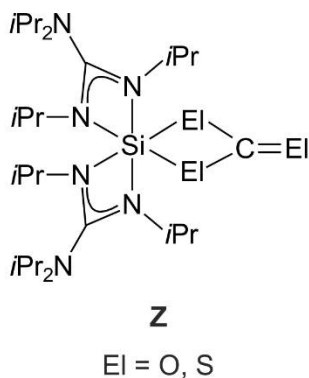
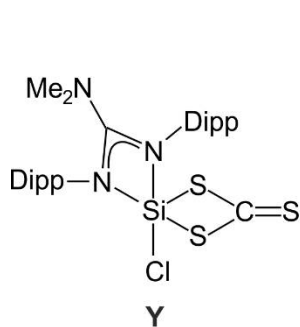


El = S, Se, Te



El = S, Se, Te

Außerdem sollten **J** und **L** mit kleinen Molekülen wie z. B. Kohlendioxid (C–O-Aktivierung),^[7d] Kohlenstoffdisulfid (C–S-Aktivierung)^[8e] und Schwefeldioxid (S–O-Aktivierung; nur **L**)^[7f] zu neutralen penta- bzw. hexakoordinierten Verbindungen des Formeltyps **Y** sowie **Z** bzw. **AA** umgesetzt werden.



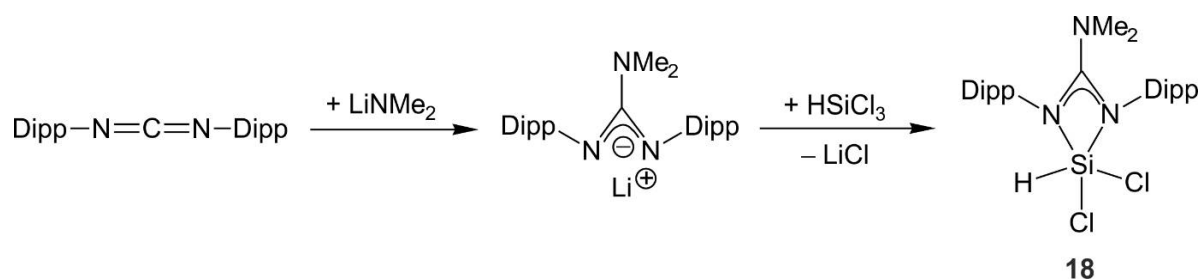
3 Synthesen

3.1 Synthese Silicium(IV)-haltiger Vorstufen zur Darstellung trikoordinierter Donor-stabilisierter Silylene

3.1.1 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und drei Hydrido/Halogeno-Liganden

3.1.1.1 Synthese von Verbindung 18 ($\text{SiN}_2\text{Cl}_2\text{H}$ -Gerüst)

Verbindung **18** wurde gemäß Schema 3.1 durch Umsetzung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid mit einem Moläquivalent Lithiumdimethylamid in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Umsetzung mit von einem Moläquivalent Trichlorsilan in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt.



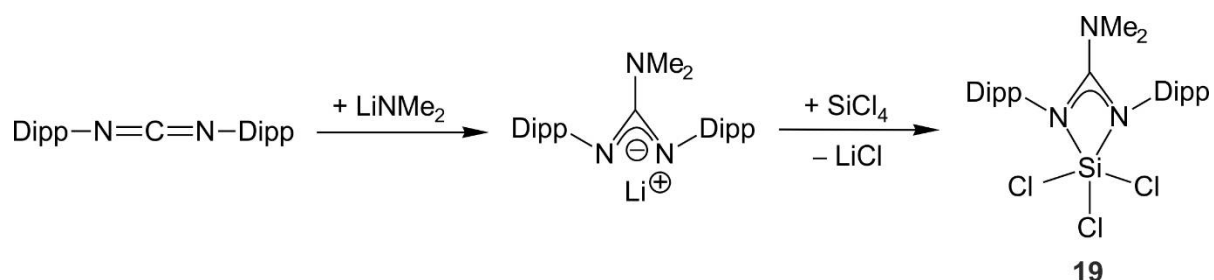
Schema 3.1: Synthese von Verbindung **18**.

Zur Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Lithiumchlorids wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene Rückstand mit Dichlormethan versetzt und die resultierende Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand aus Acetonitril kristallisiert und **18** in einer Ausbeute von 81% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **18** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.1.2 Synthese von Verbindung 19 (SiN_2Cl_3 -Gerüst)

Verbindung **19** wurde gemäß Schema 3.2 durch Umsetzung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid mit einem Moläquivalent Lithiumdimethylamid in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und

anschließende Umsetzung mit einem Moläquivalent Tetrachlorsilan in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.



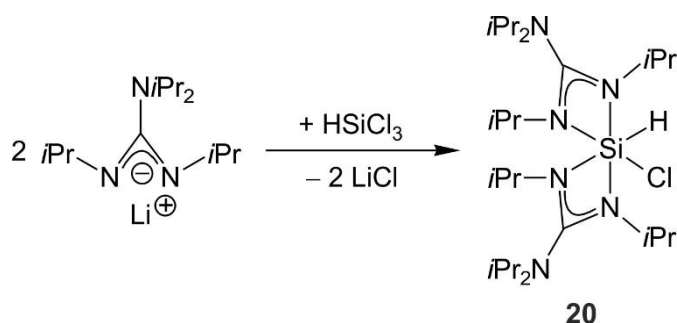
Schema 3.2: Synthese von Verbindung **19**.

Zur Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Lithiumchlorids wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene Rückstand mit Dichlormethan versetzt und die resultierende Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand aus Acetonitril kristallisiert und **19** in einer Ausbeute von 85% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **19** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.2 Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato- und zwei Hydrido/Halogeno-Liganden

3.1.2.1 Synthese von Verbindung **20** (SiN_4ClH -Gerüst)

Verbindung **20** wurde gemäß Schema 3.3 durch Umsetzung von Trichlorsilan mit zwei Moläquivalenten Lithium- N,N',N'',N''' -tetrakispropylguanidinat^[30] in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

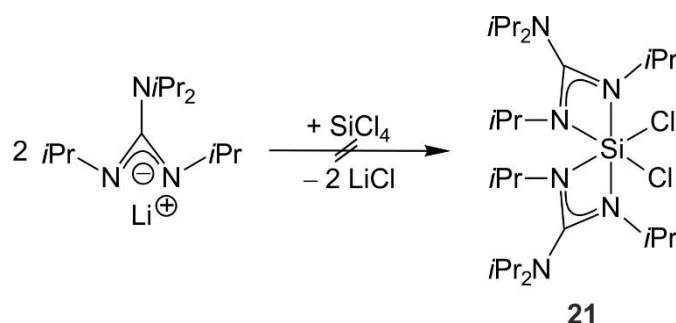


Schema 3.3: Synthese von Verbindung **20**.

Zur Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Lithiumchlorids wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene Rückstand mit Dichlormethan versetzt und die resultierende Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand aus THF kristallisiert und **20** in einer Ausbeute von 94% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **20** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.2.2 Versuchte Synthese von Verbindung **21** (SiN_4Cl_2 -Gerüst)

Verbindung **21** sollte gemäß Schema 3.4 durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit zwei Moläquivalenten Lithium-*N,N',N',N''*-tetrakispropylguanidinat^[30] in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde jedoch kein Feststoff, sondern lediglich eine viskose Masse erhalten, aus welcher Verbindung **21** nicht isoliert werden konnte. Eine Analyse des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie zeigte das Vorliegen eines komplexen Substanzgemisches an.

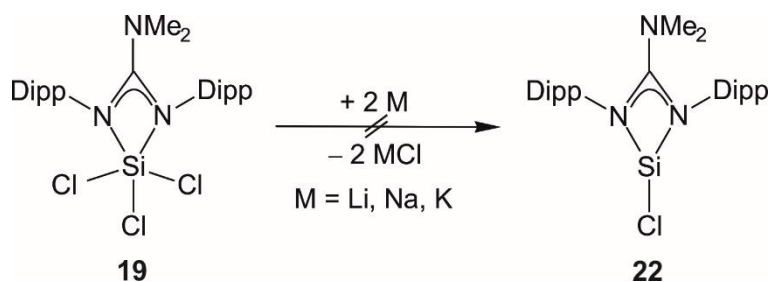


Schema 3.4: Versuchte Synthese von Verbindung **21**.

3.2 Synthese trikoordinierter Donor-stabiler Silylene ausgehend von Silicium(IV)-haltigen Vorstufen

3.2.1 Versuchte Synthese eines trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Chloro-Liganden (SiN_2Cl -Gerüst)

Das trikoordinierte Silylen **22** sollte gemäß Schema 3.5 durch Umsetzung von **19** mit Alkalimetallen M (M = Li, Na, K) in THF bei 20 °C dargestellt werden, jedoch konnte weder bei dieser Temperatur noch in der Siedehitze eine Reaktion festgestellt werden. Zwar führte diese Synthesestrategie in zahlreichen Beispielen in der Literatur zum gewünschten Silylen,^[5e,7j] jedoch wurden im Falle der versuchten Synthese von **22** die Edukte quantitativ reisoliert.

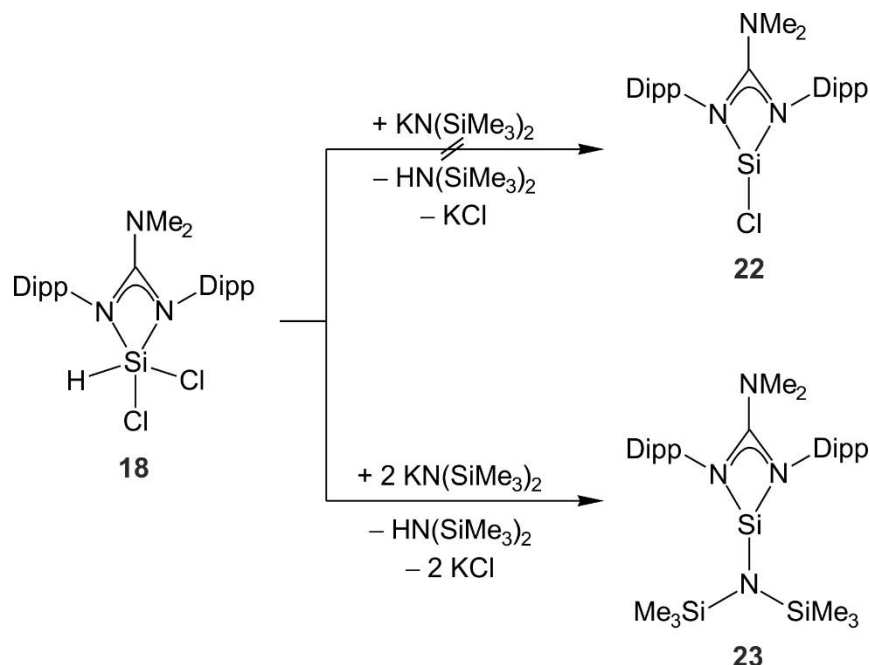


Schema 3.5: Versuche zur Synthese von Verbindung **22**.

3.2.2 Synthese des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens **23** mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden (SiN_3 -Gerüst)

Das trikoordinierte Donor-stabilisierte Silylen **22** mit einem bidentaten Guanidinato-Liganden und einem Chloro-Liganden sollte gemäß Schema 3.6 durch Umsetzung des pentakoordinierten Dichlorohydridosilicium(IV)-Komplexes **18** mit einem Moläquivalent Kaliumbis(trimethylsilyl)amid in Toluol bei 20 °C durch reduktive Chlorwasserstoff-Eliminierung dargestellt werden.^[6a] Hierbei konnte jedoch mittels NMR-Spektroskopie in Lösung lediglich die Bildung eines Produktgemisches beobachtet werden. Vermutlich steht die angestrebte reduktive Chlorwasserstoff-Eliminierung in Konkurrenz zur nukleophilen Substitution eines der beiden Chloro-Liganden durch einen Amido-Liganden, wobei diese Substitution vermutlich schneller verläuft als die Chlorwasserstoff-Eliminierung. Danach wurde das Verhältnis der Moläquivalente **18**:Base von 1:1 auf 1:2 verändert (siehe Schema 3.6). Das erste Moläquivalent Kaliumbis(trimethylsilyl)amid substituiert einen Chloro-Liganden durch einen Bis-

(trimethylsilyl)amido-Liganden (Bildung von Kaliumchlorid), und das zweite Moläquivalent Kaliumbis(trimethylsilyl)amid induziert eine HCl-Eliminierung unter Bildung von **23**, Kaliumchlorid und Hexamethyldisilazan. Die Synthese von **23** wurde in Toluol bei 20 °C durchgeführt.



Schema 3.6: Versuchte Synthese von Verbindung **22** und Synthese von Verbindung **23**.

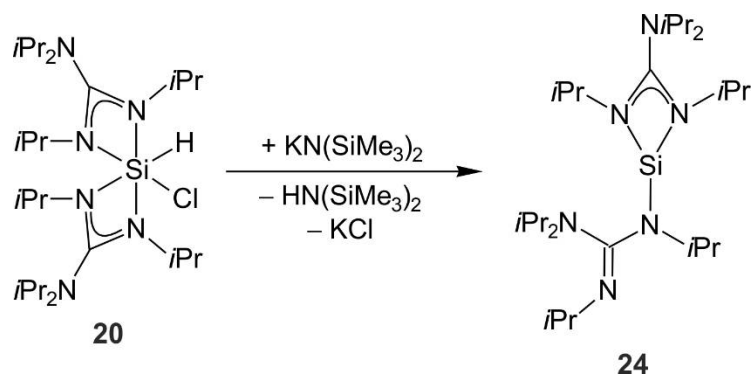
Das bei der Reaktion gebildete Kaliumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt. Der verbliebene feste Rückstand wurde aus Toluol kristallisiert und **23** in einer Ausbeute von 75% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **23** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Verbindung **23** ist in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, *n*-Alkanen, Diethylether und THF stabil, zersetzt sich jedoch rasch bei Kontakt mit Dichlormethan, Trichlormethan, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

3.2.3 Synthese des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens **24** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden (SiN_3 -Gerüst)

Verbindung **24** wurde gemäß Schema 3.7 durch Umsetzung von **20** mit 1.15 Moläquivalenten Kaliumbis(trimethylsilyl)amid in Toluol bei 20 °C dargestellt.

Das bei der Reaktion gebildete Kaliumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt. Der verbliebene feste Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und **24** in einer Ausbeute von 95% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **24** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3.7: Synthese von Verbindung **24**.

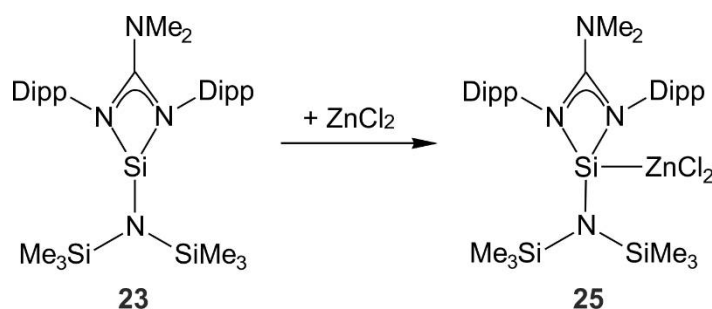
Verbindung **24** ist (in Analogie zu dem Bis(amidinato)silylen **1**; siehe Lit. [31]) in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, *n*-Alkanen, Diethylether und THF stabil, zersetzt sich jedoch rasch bei Kontakt mit Dichlormethan, Trichlormethan, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

3.3 Synthese von Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexen ausgehend von dem Donor-stabilisierten Silylen **23**

3.3.1 Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit einem Guanidinato-Liganden und einer Silicium–Zink-Bindung

3.3.1.1 Synthese von Verbindung **25** (SiN_3Zn -Gerüst)

Verbindung **25** wurde gemäß Schema 3.8 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Zink(II)chlorid in THF bei 20 °C dargestellt.



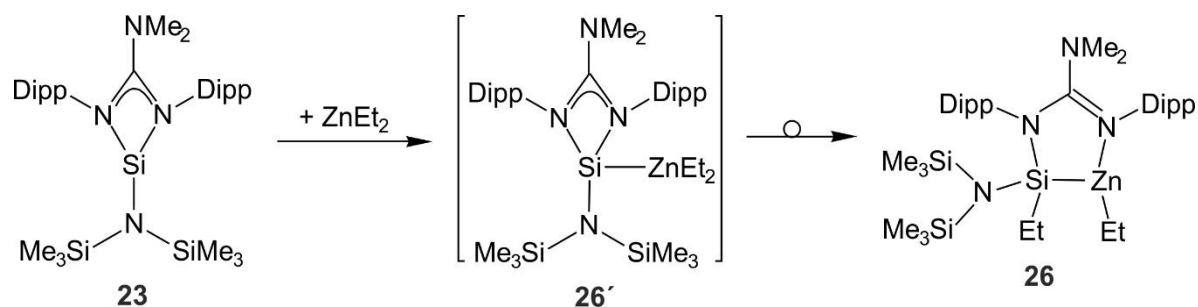
Schema 3.8: Synthese von Verbindung **25**.

Verbindung **25** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung als das THF-Solvat $\mathbf{25} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, welches in einer Ausbeute von 69% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde. Die Identität von **25** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Obwohl in der Literatur Beispiele von Silicium(II)-Verbindungen mit einer Silicium–Zink-Bindung bekannt sind,^[15] handelt es sich bei Verbindung **25** um den ersten Monosilylen–Zinkchlorid-Komplex mit einer koordinativen Donor–Akzeptor-Bindung. Außerdem ist **25** der erste Zink–Silylen-Komplex mit tetrakoordiniertem Silicium, der ausgehend von der Lewis-Säure ZnCl₂ synthetisiert wurde.

3.3.1.2 Synthese von Verbindung **26** (SiN_2ZnC -Gerüst)

Verbindung **26** wurde gemäß Schema 3.9 durch die Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Diethylzink in *n*-Hexan bei –78 °C dargestellt.



Schema 3.9: Synthese von Verbindung **26**.

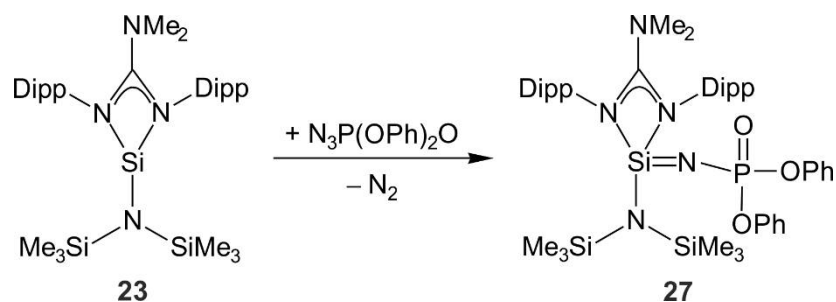
Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus Toluol kristallisiert und Verbindung **26** in einer Ausbeute von 60% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **26** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Für die Bildung von **26** wird ein zweistufiger Mechanismus postuliert. Zunächst bildet das Silylen **23** mit Diethylzink das Lewis-Säure/Base-Addukt **26'** (experimentell nicht nachgewiesen), welches dann einer intramolekularen Umlagerung zu Verbindung **26** unterliegt. Hierbei wandert eines der beiden Stickstoff-Ligand-Atome des bidentaten Guanidinato-Liganden vom Silicium- zum Zink-Atom unter Ausbildung einer Si–Zn-Bindung, und eine der beiden an das Zink-Atom gebundenen Ethyl-Gruppen wandert unter Knüpfung einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung an das Silicium-Atom.

3.3.2 Synthese eines neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem bidentaten Guanidinato-, einem Amido- und einem Imino-Liganden — Synthese von Verbindung **27** (SiN_4 -Gerüst)

Verbindung **27** wurde gemäß Schema 3.10 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Diphenylphosphorylazid in Toluol bei 20 °C dargestellt.

Verbindung **27** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 80% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **27** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR) und im Festkörper (^{15}N -, ^{29}Si - und ^{31}P -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3.10: Synthese von Verbindung **27**.

Verbindung **27** besitzt eine Silicium–Stickstoff-Doppelbindung (Si=N) und kann formal als ein intramolekular Donor-stabilisiertes Silimin mit einem bis dato unbekanntem N₃Si=N–P-Gerüst betrachtet werden.^[24,25]

3.3.3 Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung

3.3.3.1 Synthese von Verbindung **28** (SiN₃C-Gerüst)

Verbindung **28** wurde gemäß Schema 3.11 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent 2,4-Hexadiin in Toluol bei 20 °C dargestellt.

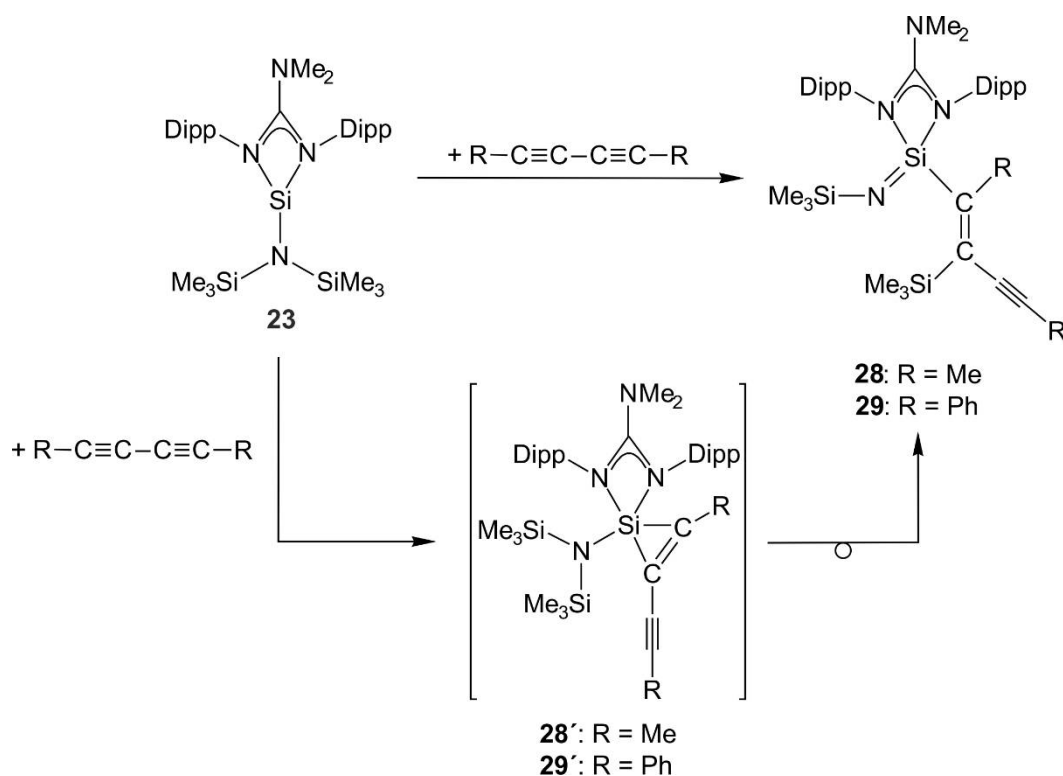
Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **28** in einer Ausbeute von 69% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **28** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.3.2 Synthese von Verbindung **29** (SiN₃C-Gerüst)

Verbindung **29** wurde gemäß Schema 3.11 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent 1,4-Diphenylbutadiin in Toluol bei 20 °C dargestellt.

Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **29** in einer Ausbeute von 91% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **29** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C-

und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3.11: Synthesen der Verbindungen **28** und **29**.

3.3.3.3 Bildungsmechanismus von **28** und **29**

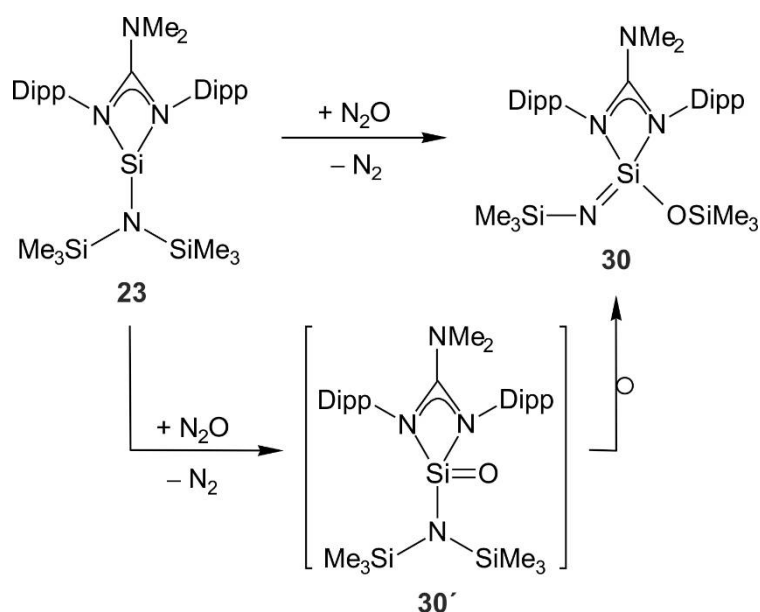
Silylene können mit Alkinen pericyclische Reaktionen eingehen, wobei in einer sog. [1+2]-Cycloaddition stabile Silacyclopropene bzw. Silirene gebildet werden (Silirene mit einem tetrakoordinierten Silicium-Atom: siehe Lit. [27]; Donor-stabilisierte Silirene mit einem pentakoordinierten Silicium-Atom: siehe Lit. [28]). Interessanterweise wurden bei der Umsetzung von **23** mit $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) nicht die erwarteten pentakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **28'** und **29'** isoliert, sondern die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **28** und **29** mit einer Silicium–Stickstoff-Doppelbindung ($\text{Si}=\text{N}$). Basierend auf in Lit. [27] und [28] beschriebenen Studien wird postuliert, dass **28'** und **29'** als Intermediate gebildet werden. Durch eine anschließende 1,3-Verschiebung einer TMS-Gruppe von dem Amido-Liganden zu dem benachbarten Kohlenstoff-Atom des intermediär gebildeten SiC_2 -Dreirings resultieren dann die Verbindungen **28** und **29**. Diese können formal auch als Donor-stabilisierte Silaimine, mit einer an das Silicium-Atom gebundenen dreifach-substituierten

Vinyl-Gruppe beschrieben werden. Silicium-Verbindungen mit einem Vinyl-Substituenten dieser Art sind in der Literatur beispiellos.

3.3.4 Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–El-Bindung (El = O, S, Se, Te)

3.3.4.1 Synthese von Verbindung **30** (SiN₃O-Gerüst)

Verbindung **30** wurde gemäß Schema 3.12 durch Umsetzung von **23** mit einem Überschuss an Distickstoffmonoxid in Toluol bei –20 °C dargestellt.



Schema 3.12: Synthese von Verbindung **30**.

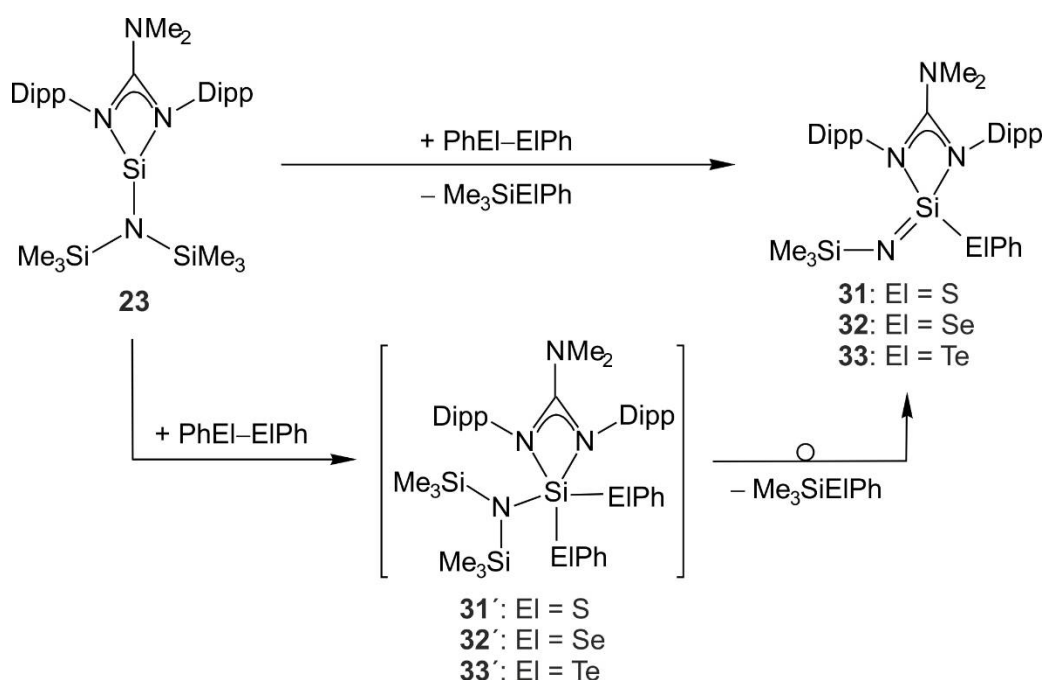
Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **30** in einer Ausbeute von 89% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **30** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Ein plausibler Mechanismus für die Reaktion von **23** zu **30** verläuft über die Bildung des Intermediates **30'**, einem neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplex mit einer Si=O-Doppelbindung (nicht experimentell nachgewiesen). Diese reaktive Spezies wird durch eine intramolekulare 1,3-Verschiebung einer TMS-Gruppe von dem Amido-Liganden zu dem

Sauerstoff-Atom der intermediär gebildeten Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung stabilisiert. Hierbei bildet sich der Silicium(IV)-Komplex **30** mit einer Silicium–Stickstoff-Doppelbindung (Si=N).

3.3.4.2 Synthese von Verbindung **31** (SiN₃S-Gerüst)

Verbindung **31** wurde gemäß Schema 3.13 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Diphenyldisulfid in Toluol bei 20 °C dargestellt (siehe hierzu auch Lit. [32]).



Schema 3.13: Synthesen der Verbindungen **31–33**.

Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt, und der verbliebene feste Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und Verbindung **31** in einer Ausbeute von 71% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **31** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Die Synthese und erste analytische Daten von Verbindung **31** wurden bereits in der Master Thesis von Frau M. Sc. Anna Ulmer vorgestellt (siehe Lit. [32]). Die Ausbeute konnte jedoch von 46% auf 71% optimiert und die Identität von **31** zusätzlich durch NMR-Spektroskopie im

Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sichergestellt werden. Des Weiteren konnte die Qualität der NMR-Spektren in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) deutlich verbessert werden.

3.3.4.3 Synthese von Verbindung 32 (SiN_3Se -Gerüst)

Verbindung **32** wurde gemäß Schema 3.13 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Diphenyldiselenid in Toluol bei 20 °C dargestellt (siehe hierzu auch Lit. [32]). Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt, und der verbliebene feste Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und Verbindung **32** in einer Ausbeute von 82% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

Die Synthese und analytischen Daten von Verbindung **32** wurden bereits vollständig in der Master Thesis von Frau M. Sc. Anna Ulmer vorgestellt (siehe Lit. [32]). Die Ausbeute konnte jedoch von 51% auf 82% optimiert werden. Des Weiteren konnte die Qualität der NMR-Spektren in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) deutlich verbessert werden.

3.3.4.4 Synthese von Verbindung 33 (SiN_3Te -Gerüst)

Verbindung **33** wurde gemäß Schema 3.13 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Diphenylditellurid in Toluol bei 110 °C dargestellt (siehe hierzu auch Lit. [32]). Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt, und der verbliebene feste Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und Verbindung **33** in einer Ausbeute von 48% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **33** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{125}Te -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR) sowie durch Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.^[a]

^[a] Auf Grund der extremen Oxidationsempfindlichkeit von Verbindung **33** konnte keine passende Elementaranalyse erhalten werden.

Die Synthese und analytischen Daten von Verbindung **33** wurde bereits teilweise in der Master Thesis von Frau M. Sc. Anna Ulmer vorgestellt (siehe Lit. [32]). Die Identität von **31** konnte zusätzlich durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR) und durch Einkristallstrukturanalyse sichergestellt werden. Des Weiteren konnte die Qualität der NMR-Spektren in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{125}Te -NMR) deutlich verbessert werden.

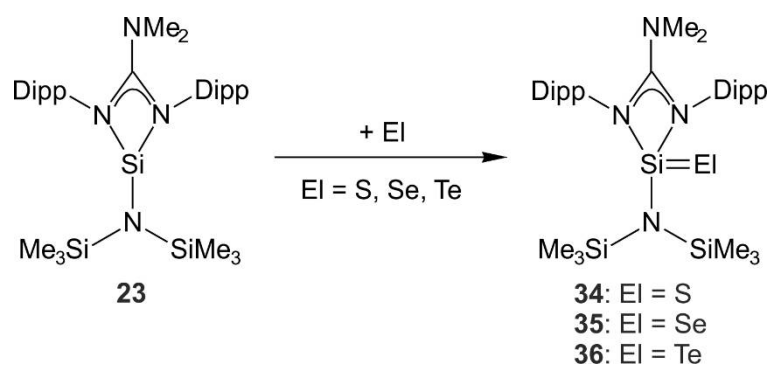
3.3.4.5 Bildungsmechanismus von **31–33**

Wider den Erwartungen führten die Umsetzungen von **23** mit $\text{PhEI}(\text{El})\text{Ph}$ (El = S, Se, Te) nicht zu den pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen **31'–33'** mit zwei ElPh -Einheiten. Dennoch wird postuliert, dass **31'–33'** in einer oxidativen Additionsreaktion unter homolytischer El–El -Bindungsspaltung zunächst als Intermediate gebildet werden, welche jedoch nicht experimentell nachgewiesen wurden.^[29] In einem zweiten Schritt erfolgt dann unter Bildung der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **31–33** und Eliminierung von Me_3SiElPh eine intramolekulare Umlagerung. Das Eliminierungsprodukt Me_3SiElPh (El = S, Se, Te) konnte in allen Fällen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischungen in Lösung nachgewiesen werden. Die Verbindungen **31–33** stellen die ersten tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen mit einer Si=N -Doppelbindung und einem SiN_3El -Gerüst (El = S, Se, Te) dar.

3.3.5 Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=El -Doppelbindung (El = S, Se, Te)

3.3.5.1 Synthese von Verbindung **34** (SiN_3S -Gerüst)

Verbindung **34** wurde gemäß Schema 3.14 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent elementarem Schwefel bei 20 °C in Toluol dargestellt.



Schema 3.14: Synthesen der Verbindungen **34–36**.

Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **34** in einer Ausbeute von 66% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **34** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.5.2 Synthese von Verbindung **35** (SiN_3Se -Gerüst)

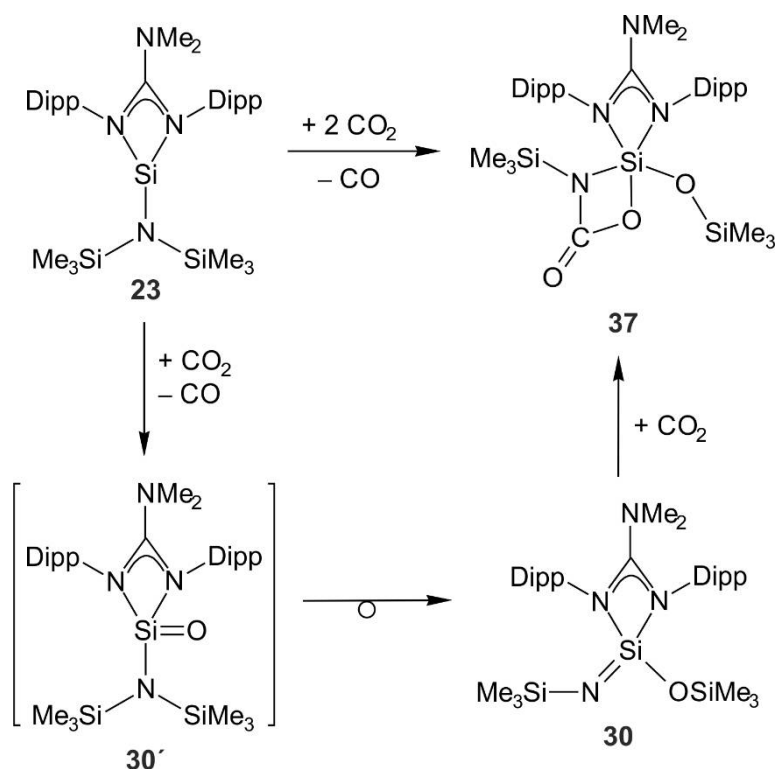
Verbindung **35** wurde gemäß Schema 3.14 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent grauem Selen bei 20 °C in Toluol dargestellt. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **35** in einer Ausbeute von 71% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **35** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) und im Festkörper (^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.5.3 Synthese von Verbindung **36** (SiN_3Te -Gerüst)

Verbindung **36** wurde gemäß Schema 3.14 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent elementarem Tellur bei 20 °C in Toluol dargestellt. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde im Vakuum entfernt, der verbliebene feste Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert und **36** in einer Ausbeute von 76% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **36** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{125}Te -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.6 Synthese eines neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem bidentaten Guanidinato- und einem bidentaten Carbamato-Liganden sowie einer Silicium–Sauerstoff-Bindung — Synthese von Verbindung **37** (SiN_3O_2 -Gerüst)

Verbindung **37** wurde gemäß Schema 3.15 durch zwei unterschiedliche Methoden dargestellt.



Schema 3.15: Synthese von Verbindung **37**.

Methode 1: Verbindung **37** wurde durch Umsetzung von **23** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid in Toluol bei -78 °C ($\rightarrow 20\text{ °C}$) dargestellt. Verbindung **37** kristallisierte direkt aus der eingengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 89% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **37** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Methode 2: Verbindung **37** wurde durch Umsetzung von **30** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid in Toluol bei -78 °C ($\rightarrow 20\text{ °C}$) dargestellt. Verbindung **37** kristallisierte direkt aus der eingengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 93% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die analytischen Daten stimmen mit denen des nach *Methode 1* erhaltenen Produkts überein.

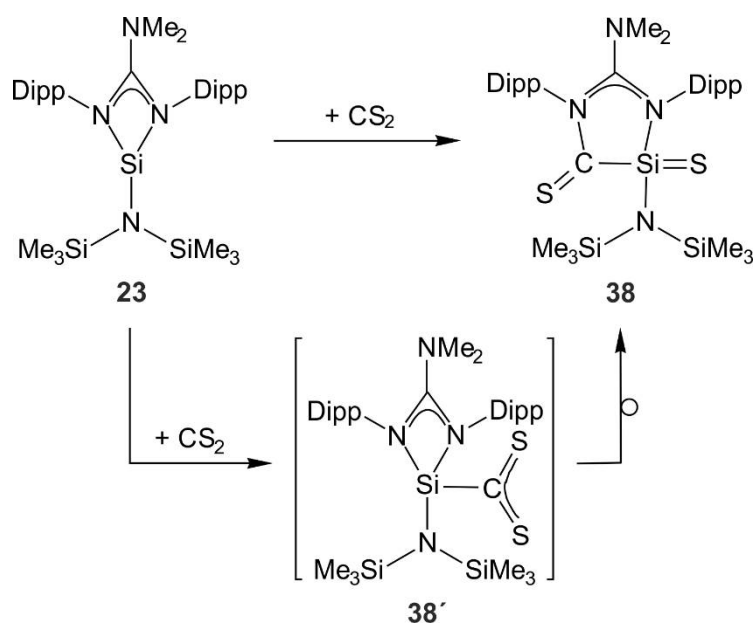
Ein plausibler Mechanismus zur Bildung von Verbindung **37** verläuft in drei Schritten, wobei sich zunächst unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid (der experimentelle Nachweis von Kohlenstoffmonoxid erfolgte analog der in Lit. [33] beschriebenen Methode) das Intermediat **30'** mit einer Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung (Si=O) bildet (nicht experimentell nachgewiesen), welches dann in einem zweiten Schritt zu Verbindung **30** umlagert (vgl. Kapitel 3.3.4.1). Im dritten Schritt addiert schließlich ein zweites CO₂-Molekül an die Silicium–Stickstoff-Doppelbindung (Si=N) unter Ausbildung eines bidentaten *N,O*-chelatisierenden Carbamato-Liganden. Dieser Mechanismus wird durch die erfolgreiche Darstellung von Verbindung **37** ausgehend von **30** nach *Methode 2* gestützt.

Eine derartige Cycloaddition von Kohlenstoffdioxid an eine Silicium–Stickstoff-Doppelbindung ist bislang nicht in der Literatur bekannt. Beschrieben werden lediglich Imino-Komplexe von Übergangsmetallen, v. a. Iminotitan(IV)-Komplexe, welche mit Kohlenstoffdioxid in gleicher Weise *N,O*-chelatisierende Carbamato-Liganden ausbilden (siehe Lit. [34]).

3.3.7 Synthese eines neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit einem Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Silicium–Schwefel-Doppel- und einer Silicium–Kohlenstoff-Einfachbindung — Synthese von Verbindung **38** (SiN₂SC-Gerüst)

Verbindung **38** wurde gemäß Schema 3.16 durch Umsetzung von **23** mit einem Moläquivalent Kohlenstoffdisulfid in Toluol bei 20 °C dargestellt. Verbindung **38** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 74% als roter kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **38** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Als wahrscheinlicher Reaktionspfad zu **38** wird ein zweistufiger Mechanismus postuliert. Im ersten Schritt bildet das Silylen **23** mit einem Molekül Kohlenstoffdisulfid das Addukt **23**·CS₂ als Intermediat **38'**. Zwar wurde dieses Addukt experimentell nicht nachgewiesen, jedoch sind Komplexe mit ähnlichem Strukturmotiv in der Literatur bekannt (siehe hierzu Kapitel 3.4.6.2 bzw. Lit. [8e]). In einem zweiten Schritt bindet eines der beiden Stickstoff-Ligand-Atome des Guanidinato-Liganden an das Kohlenstoff-Atom der Silicium-gebundenen CS₂-Einheit unter Ausbildung einer Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung. Gleichzeitig kommt es zu einer 1,2-Verschiebung des Schwefel-Atoms vom Kohlenstoff- zum Silicium-Atom unter Ausbildung einer Silicium–Schwefel-Doppelbindung (Si=S).



Schema 3.16: Synthese von Verbindung **38**.

3.3.8 Übersicht über die Reaktivität des Donor-stabilisierten Silylens **23** und Klassifizierung der Reaktionstypen

In den vorangegangenen Kapiteln 3.3.1 bis 3.3.7 wurde die Reaktivität des Donor-stabilisierten Silylens **23** vorgestellt. Hierbei wurden die Reaktionen von **23** systematisch nach ihrem Reaktionstyp gegliedert.

Wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich ist, können die Reaktionen von **23** zunächst in zwei Reaktionstypen unterteilt werden: I) Lewis-Säure/Base-Reaktionen und II) oxidative Additionsreaktionen.

Die Lewis-Säure/Base-Reaktionen verlaufen unter Erhalt der Oxidationsstufe am Silicium-Atom und gehen mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei (**23**: $\lambda^3\text{Si(II)}$) auf vier (**25**, **26**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(II)}$) einher. Die Umsetzung von **23** mit ZnCl_2 führt zu dem stabilen Lewis-Säure/Base-Addukt **25**, wohingegen bei der Umsetzung von **23** mit ZnEt_2 zunächst das intermediäre Lewis-Säure/Base-Addukt **26'** gebildet wird, das dann unter Veränderung des Molekülgerüsts zu Verbindung **26** umlagert.

Die oxidativen Additionsreaktionen verlaufen unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Silicium-Atoms von zwei auf vier. Die Koordinationszahl erhöht sich bei diesen Reaktionen von drei (**23**: $\lambda^3\text{Si(II)}$) auf vier (**27–36**, **38**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(IV)}$) bzw. fünf (**37**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(IV)}$). Bei allen oxidativen Additionsreaktionen handelt es sich um Element-Element-

Bindungsaktivierungen, bei denen das Silylen **23** formal in eine Element–Element-Bindung inseriert.

Mit Ausnahme der Bildung von **25**, **27** und **34–36** ist das typische Reaktivitätsspektrum des Silylens **23** durch eine zusätzliche Reaktivitätsfacette gekennzeichnet: (i) eine Änderung des Koordinationsmodus von einem bidentat an *ein* Koordinationszentrum bindenden zu einem bidentat an *zwei* Koordinationsstellen bindenden Guanidinato-Liganden (**26**), (ii) eine 1,3-Verschiebung einer der beiden TMS-Gruppen des Amido-Liganden (**28–33**) und (iii) eine nukleophile Reaktion einer der beiden Stickstoff-Ligand-Atome des Guanidinato-Liganden als Teil einer Umlagerungsreaktion (**38**).

Tabelle 3.1: Reaktivität des Silylens **23** mit Angabe des Reaktionstyps sowie der Silicium-Koordinationszahl, der Silicium-Oxidationsstufe und des Silicium-Gerüsttyps der Produkte.

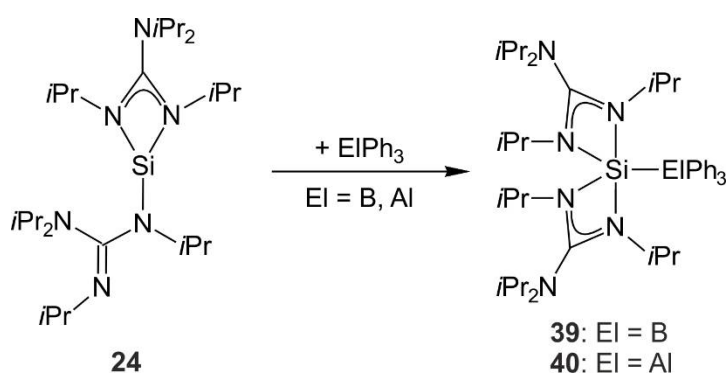
Reaktionstyp	Substrat	Produkt	Koordinationsmodus/ Oxidationsstufe	Gerüsttyp
Lewis- Säure/Base- Reaktionen	ZnCl ₂	25	$\lambda^4\text{Si(II)}$	<i>SiN₃Zn</i>
	ZnEt ₂	26	$\lambda^4\text{Si(II)}$	<i>SiN₂ZnC</i>
Oxidative Additionsreaktionen	N ₃ P(OPh) ₂ O	27	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄</i>
	MeCCCCMe	28	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃C</i>
	PhCCCCPh	29	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃C</i>
	N ₂ O	30	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃O</i>
	PhSSPh	31	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃S</i>
	PhSeSePh	32	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃Se</i>
	PhTeTePh	33	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃Te</i>
	S	34	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃S</i>
	Se	35	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃Se</i>
	Te	36	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃Te</i>
	CO ₂	37	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃O₂</i>
	CS ₂	38	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₂SC</i>

3.4 Synthese von Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexen ausgehend von dem Donorstabilisierten Silylen **24**

3.4.1 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = B, Al, Zn)

3.4.1.1 Synthese von Verbindung **39** (SiN₄B-Gerüst)

Verbindung **39** wurde gemäß Schema 3.17 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Triphenylboran in Toluol bei 20 °C dargestellt.



Schema 3.17: Synthesen der Verbindungen **39** und **40**.

Verbindung **39** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde als das Hemitoluol-Solvat **39**·0.5C₆H₅CH₃ in einer Ausbeute von 65% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **39** wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹¹B-HPDec/MAS-NMR sowie ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Verbindung **39** liegt auch bei tiefen Temperaturen ($T \leq -20$ °C) in Lösung dissoziiert vor (**24** + BPh₃) und konnte deshalb nicht durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden. Erst durch den Kristallisationsprozess kommt es zur Bildung von **39**. Die Existenz der Silicium–Bor-Bindung konnte ²⁹Si-NMR-spektroskopisch im Festkörper anhand des typischen Aufspaltungsmusters (Quartett) belegt werden.

3.4.1.2 Synthese von Verbindung **40** (SiN₄Al-Gerüst)

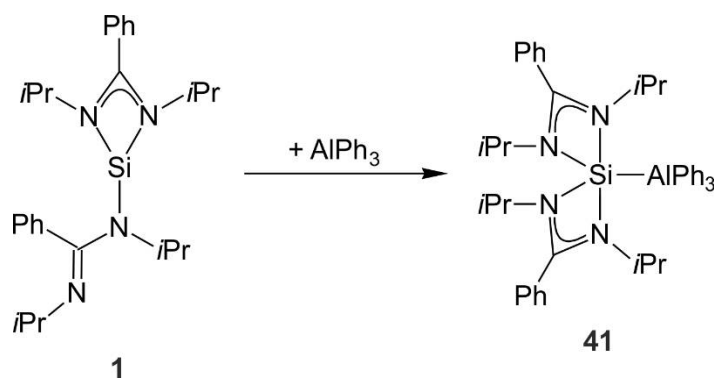
Verbindung **40** wurde gemäß Schema 3.17 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Triphenylalan in Toluol bei –78 °C dargestellt. Verbindung **40** kristallisierte direkt aus der

eingengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 79% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **40** wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{27}Al -HPDec/MAS-NMR sowie ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Verbindung **40** liegt auch bei tiefen Temperaturen ($T \leq -20\text{ °C}$) in Lösung dissoziiert vor ($\mathbf{24} + \text{AlPh}_3$) und konnte deshalb nicht durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden. Erst durch den Kristallisationsprozess kommt es zur Bildung von **40**. Die Existenz der Silicium–Aluminium-Bindung konnte ^{29}Si -NMR-spektroskopisch im Festkörper anhand des typischen Aufspaltungsmusters (Sextett) belegt werden.

3.4.1.3 Exkurs: Synthese eines neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung — Verbindung **41** (SiN_4Al -Gerüst)

Verbindung **41** wurde aus Gründen des Vergleichs mit **40** (Guanidinato vs. Amidinato) gemäß Schema 3.18 durch die Umsetzung von **1** mit einem Moläquivalent Triphenylalan in *n*-Hexan bei -78 °C dargestellt.

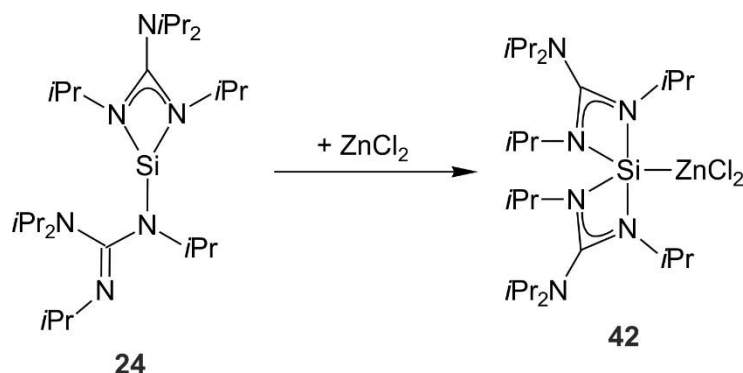


Schema 3.18: Synthese von Verbindung **41**.

Verbindung **41** kristallisierte direkt aus der eingengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 81% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **41** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{27}Al -HPDec/MAS-NMR sowie ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.4.1.4 Synthese von Verbindung **42** (SiN_4Zn -Gerüst)

Verbindung **42** wurde gemäß Schema 3.19 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Zink(II)chlorid in THF bei 20 °C dargestellt.



Schema 3.19: Synthese von Verbindung **42**.

Verbindung **42** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 76% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **42** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

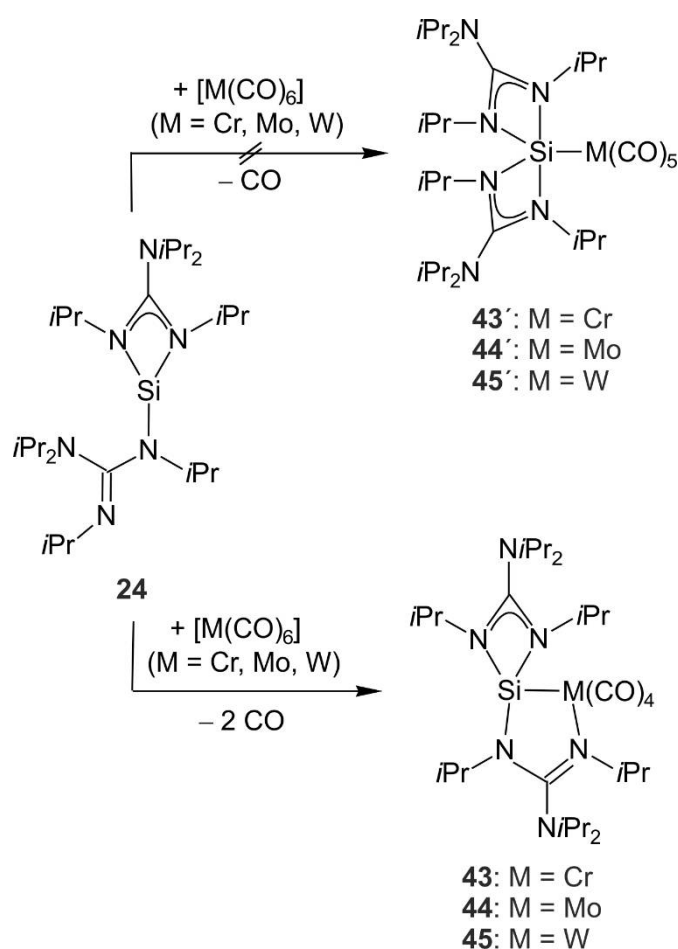
3.4.2 Synthese neutraler tetra- und pentakoordinierter Silicium(II)-Komplexe mit zwei Guanidinato-Liganden und einer Si–M-Bindung (M = Cr, Mo, W, Fe)

3.4.2.1 Synthese der Verbindungen **43–45** (SiN_3M -Gerüst; M = Cr, Mo, W)

Die pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **43'–45'** sollten gemäß Schema 3.20 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M = Cr, Mo, W) in Toluol bei 110 °C dargestellt werden. Hierbei wurden anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **43'–45'** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden (in Anlehnung an die bekannten Bis(amidinato)-silicium(II)-Komplexe **4–6**; siehe Lit. [7c]) die tetrakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **43–45** als die jeweiligen Hemitoluol-Solvate **43**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, **44**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ und **45**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ erhalten, die jeweils einen an Silicium gebundenen bidentaten und einen bidentaten verbrückenden Guanidinato-Liganden enthalten. Sowohl die Synthesen als auch die analytischen Daten dieser Verbindungen wurden bereits in der Diplomarbeit von Frau Dipl.-

Chem. Dorit Kloß vorgestellt (siehe dazu auch Lit. [35]). Im Falle der Verbindung **43** konnte jedoch die Ausbeute von 51% auf 65% optimiert werden.

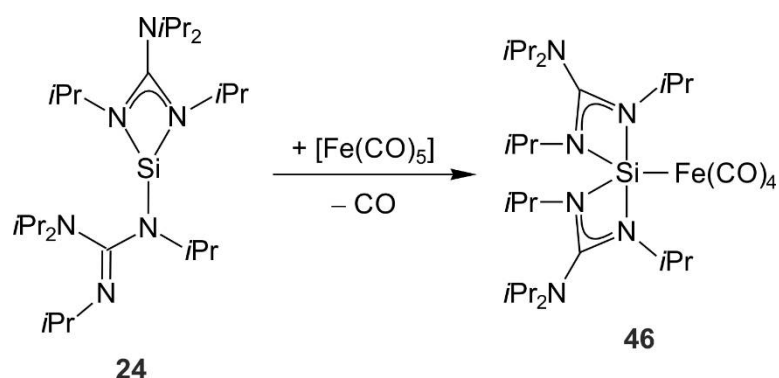
Verbindung **43**·0.5C₆H₅CH₃ kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 65% als gelber kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **43**·0.5C₆H₅CH₃ wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt und stimmte mit den Daten in Lit. [35] überein.



Schema 3.20: Versuchte Synthese der Verbindungen **43'**–**45'** und Synthese der Verbindungen **43**–**45**.

3.4.2.2 Synthese von Verbindung **46** (SiN₄Fe-Gerüst)

Verbindung **46** wurde gemäß Schema 3.21 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent [Fe(CO)₅] in Toluol bei 20 °C dargestellt.



Schema 3.21: Synthese von Verbindung **46**.

Verbindung **46** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 80% als blass-gelber kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **46** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.4.3 Anmerkungen zu den Verbindungen 39–46

Die Verbindungen **39**, **40**, **42** und **46** (SiN_4B - bzw. SiN_4M -Gerüst; M = Al, Zn, Fe) stellen die ersten strukturell charakterisierten pentakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexe mit einer Si–B- bzw. einer Si–M-Bindung dar. Bei Verbindung **41** handelt es sich um einen pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex (SiN_4Al -Gerüst). Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit einer Si–Al- (**40**, **41**) bzw. Si–Zn-Bindung (**42**) sind bislang nicht in der Literatur bekannt. Zwar wird von Reaktionen *N*-heterocyclischer Silylene mit Alanen (AlMe_3) bzw. Alan–Amin-Addukten ($\text{AlH}_3\text{–NMe}_3$) berichtet, jedoch führen diese nicht zu den entsprechenden Silylen–Alan-Addukten. Das Silylen insertiert vielmehr in eine Al–C- bzw. Al–H-Bindung.^[15a] Deshalb stellt die Bildung von **40** und **41** eine neuartige Reaktionsfacette von Silylenen gegenüber Alanen dar.

Bei den tetrakoordinierten spirocyclischen Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexen **43–45** handelt es sich um neuartige Übergangsmetall–Silylen-Komplexe, die von einem fünfgliedrigen MSiNCN -Ring (M = Cr, Mo, W) und einem viergliedrigen SiN_2C -Ring mit einem Silicium(II)-Spirozentrum aufgebaut werden. Der Guanidinato-Ligand verbrückt das Silicium-Atom mit einem benachbarten Metall-Atom und bindet hierbei, unter Substitution eines zweiten CO-Liganden, über das freie Elektronenpaar des Imino-Stickstoff-Atoms an das

Metall-Atom. Alternativ wurde am Beispiel von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ versucht, mit Hilfe von UV-Strahlung (in Toluol bei 20 °C; UV-Strahlungsquelle, Hg/Xe 500 W) selektiv lediglich einen CO-Liganden abzuspalten, um zur ursprünglich erwarteten pentakoordinierten Silicium(II)-Verbindung **44'** zu gelangen. Jedoch führte auch diese Methode zur Eliminierung von zwei CO-Liganden, resultierend in der Verbindung **44**.

Am Beispiel der Verbindungen **43–45** werden erstmals Unterschiede in der Reaktivität der Silylene **1** (Amidinato-Liganden) und **24** (Guanidinato-Liganden) ersichtlich. Auf Grund unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften des Guanidinato-Liganden im Vergleich zum Amidinato-Liganden kommt es zur Ausbildung verschiedener Koordinationsformen am Silicium-Atom ($\lambda^4\text{Si}(\text{II})/\text{Guanidinato}$ vs. $\lambda^5\text{Si}(\text{II})/\text{Amidinato}^{[7c]}$). Die (um eins) geringere Koordinationszahl des Silicium-Atoms (Guanidinato vs. Amidinato) wird hierbei durch eine veränderte Koordination eines der beiden Guanidinato-Liganden erreicht. Dabei kommt es zu einer koordinativen Bindung des freien Elektronenpaares des monodentaten Guanidinato-Liganden zum Silicium-benachbarten Metall-Atom unter Verbrückung beider Atome. Interessanterweise wird diese veränderte Koordination des Guanidinato-Liganden bei Verbindung **46** mit einer Silicium–Eisen-Bindung nicht beobachtet. Der pentakoordinierte Silicium(II)-Komplex **46** trägt zwei bidentate Guanidinato-Liganden und entspricht der Koordinationsform des Amidinato-analogen Silicium(II)-Komplexes **7** ($\lambda^5\text{Si}(\text{II})/\text{Guanidinato}$ vs. $\lambda^5\text{Si}(\text{II})/\text{Amidinato}$).

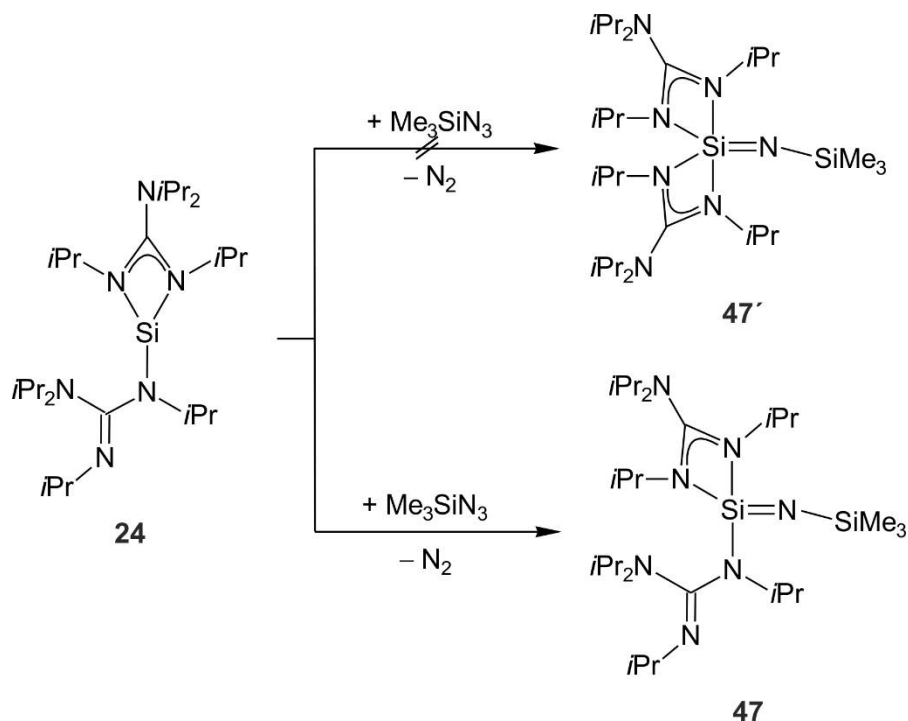
3.4.4 Synthese neutraler tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei monodentaten bzw. einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = N, O, S, Se, Te)

3.4.4.1 Synthese von Verbindung 47 (SiN₄-Gerüst)

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **47'** sollte gemäß Schema 3.22 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Azidotrimethylsilan in Toluol bei 20 °C dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **47'** (in Analogie zu dem Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **8**; siehe Lit. [8h]) die tetrakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **47** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Silicium–Stickstoff-Doppelbindung (Si=N) isoliert.

Verbindung **47** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 87% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **47** wurde durch

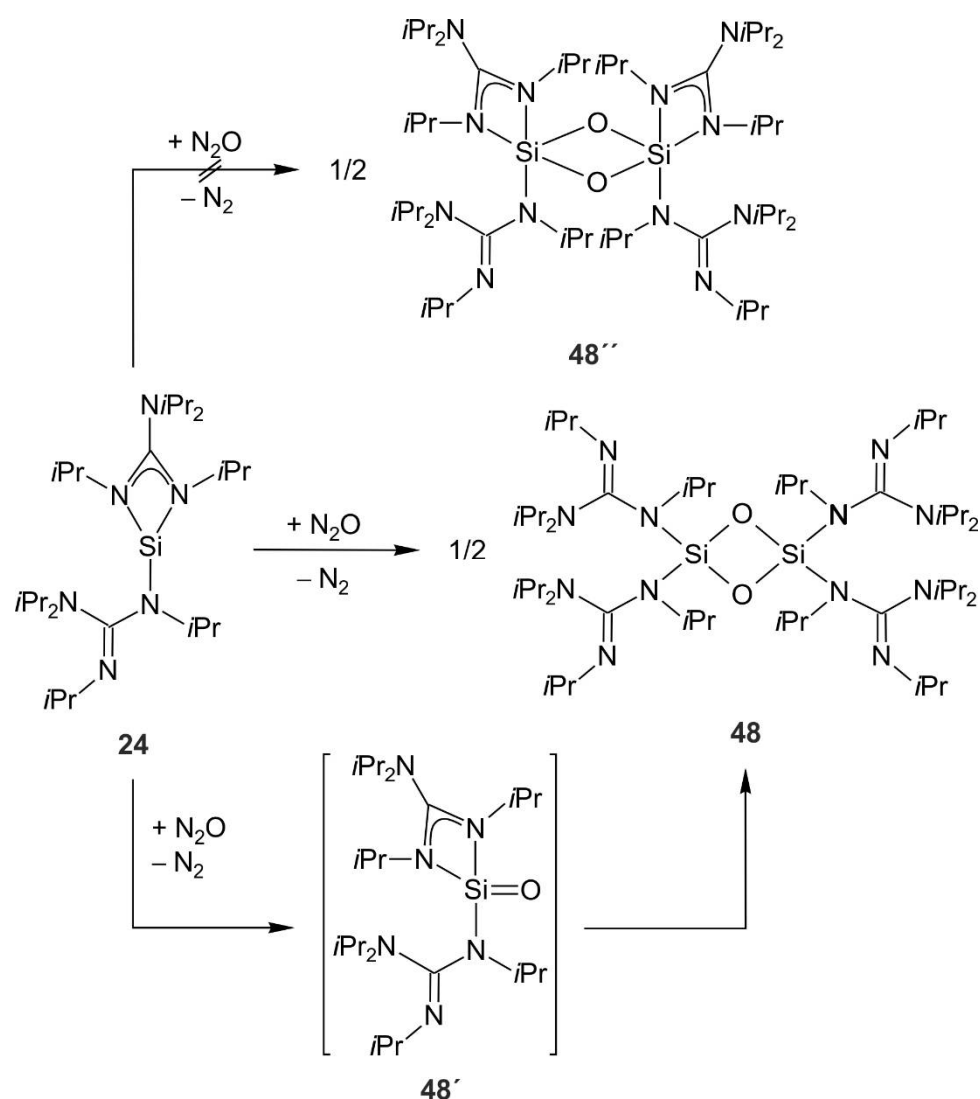
NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3.22: Versuchte Synthese von Verbindung **47'** und Synthese von Verbindung **47**.

3.4.4.2 Synthese von Verbindung **48** (SiN_2O_2 -Gerüst)

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **48''** sollte gemäß Schema 3.23 durch Umsetzung von **24** mit einem Überschuss an Distickstoffmonoxid in Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **48''** (in Analogie zu dem Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **9**; siehe Lit. [7d]) die zweikernige tetrakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **48** (Dimer von **48'**) mit jeweils zwei monodentaten Guanidinato-Liganden und zwei verbrückenden Oxo-Liganden gebildet.



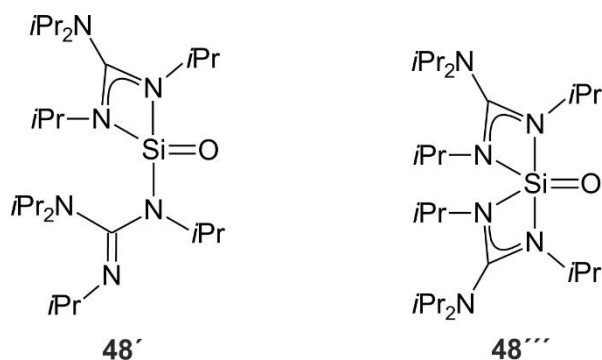
Schema 3.23: Versuchte Synthese von Verbindung **48''** und Synthese von Verbindung **48**.

Verbindung **48** kristallisierte direkt aus der eingengteten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 63% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **48** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Ein wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung von **48** verläuft über das Intermediat **48'**, einem neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplex mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung (Si=O), welcher dann zu dem dinuklearen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **48** dimerisiert (vgl. hierzu Lit. [6j] und [6m]).

Basierend auf quantenchemischen Studien ist die tetrakoordinierte Verbindung **48'** gegenüber der pentakoordinierten Verbindung **48''** energetisch bevorzugt (siehe Schema 3.24).^[8d,e]

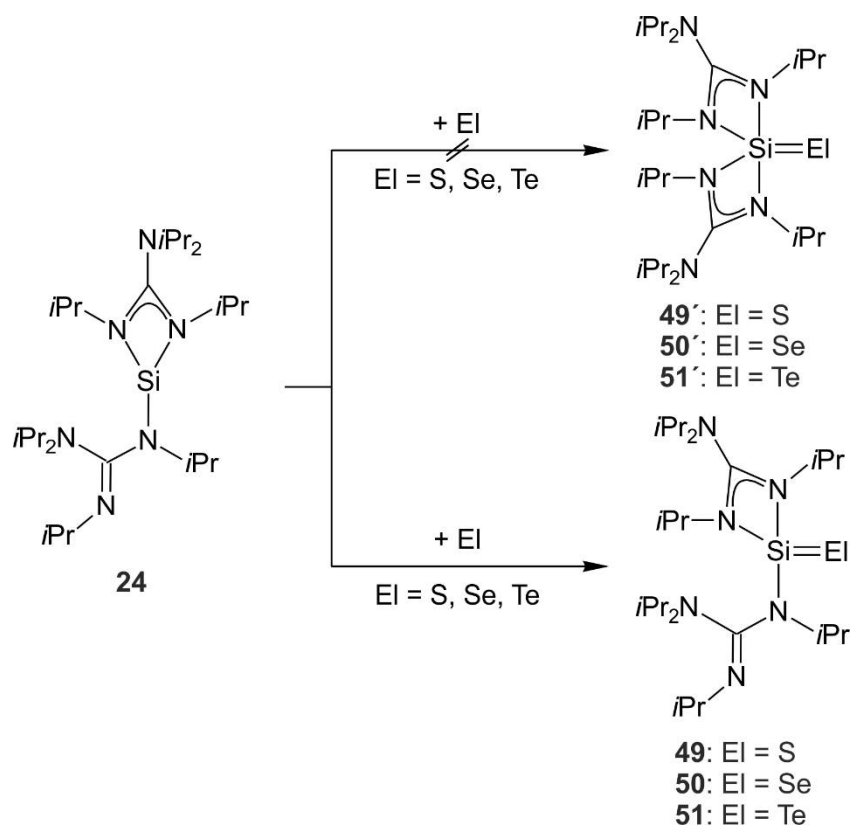
Hierbei soll jedoch erwähnt werden, dass in der Literatur bislang keine stabilen Silicium(IV)-Verbindungen mit einer „echten“ Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung beschrieben sind. Bislang gelang es lediglich, eine derartige Doppelbindung (Si=O) mit Donor- bzw. mit Donor- und Akzeptor-Liganden zu stabilisieren.^[21]



Schema 3.24: Quantenchemisch untersuchte Verbindungen **48'** und **48'''**.

3.4.4.3 Synthese von Verbindung **49** (SiN₃S-Gerüst)

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **49'** sollte gemäß Schema 3.25 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent elementarem Schwefel in Toluol bei 20 °C dargestellt werden.



Schema 3.25: Versuchte Synthese der Verbindungen **49'**–**51'** und Synthese der Verbindungen **49**–**51**.

Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **49'** (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **10**; vgl. hierzu Lit. [7b]) die tetrakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **49** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Silicium–Schwefel-Doppelbindung (Si=S) gebildet.

Zur Entfernung unlöslicher Bestandteile wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand bei 20 °C aus *n*-Hexan kristallisiert. Verbindung **49** wurde als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 73% isoliert. Die Identität von **49** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.4.4.4 Synthese von Verbindung **50** (SiN₃Se-Gerüst)

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **50'** sollte gemäß Schema 3.25 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent grauem Selen in Toluol bei 20 °C dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **50'** (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **11**; vgl. hierzu Lit. [7b]) die tetrakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **50** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Silicium–Selen-Doppelbindung (Si=Se) gebildet.^[35]

Die Synthese und analytischen Daten von Verbindung **50** wurden bereits vollständig in der Diplomarbeit von Frau Dipl.-Chem. Dorit Kloß vorgestellt (siehe Lit. [35]).

3.4.4.5 Synthese von Verbindung **51** (SiN₃Te-Gerüst)

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **51'** sollte gemäß Schema 3.25 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent elementarem Tellur in Toluol bei 20 °C dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten pentakoordinierten Spezies **51'** (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **12**; vgl. hierzu Lit. [7b]) die tetrakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **51** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Silicium–Tellur-Doppelbindung (Si=Te) gebildet.^[35]

Zur Entfernung unlöslicher Bestandteile wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand bei 20 °C aus *n*-Hexan kristallisiert. Verbindung **51** wurde als farbloser kristalliner Feststoff in einer

Ausbeute von 67% isoliert. Die Identität von **51** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{125}Te -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Die Synthese und analytischen Daten von Verbindung **51** wurden bereits teilweise in der Diplomarbeit von Frau Dipl.-Chem. Dorit Kloß vorgestellt (siehe Lit. [35]). Die Ausbeute konnte jedoch von 60% auf 67% optimiert werden und die Identität von **51** zusätzlich durch Einkristallstrukturanalyse sichergestellt werden.

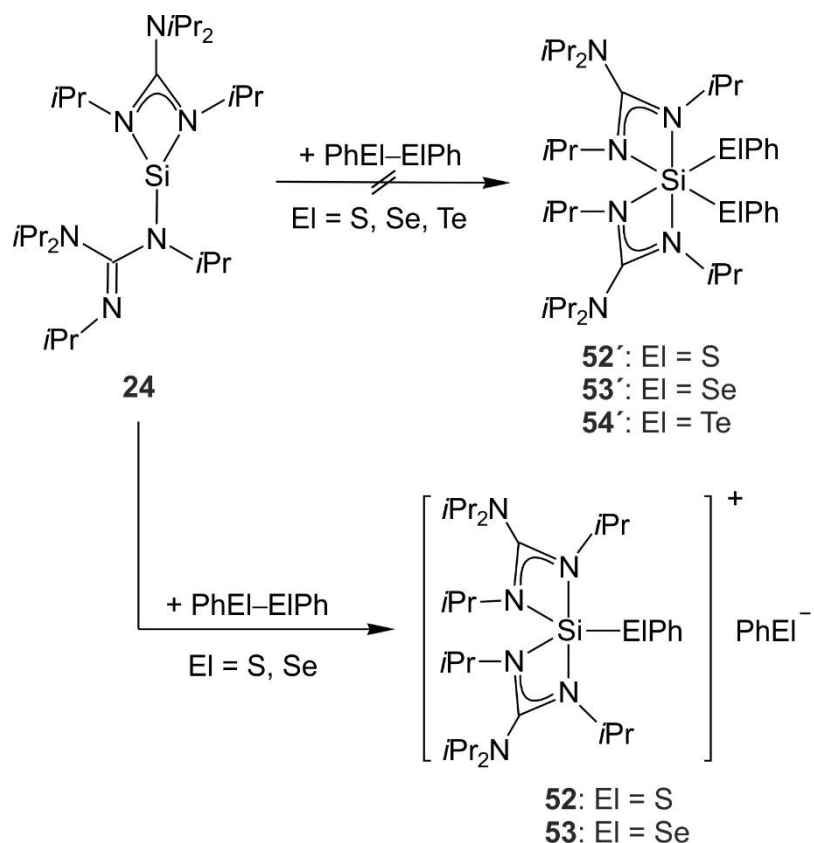
3.4.4.6 Anmerkungen zu den Verbindungen 47–51

Die tetrakoordinierten Verbindungen **47–51** sind weitere Beispiele für Bis(guanidinato)silicium(IV)-Verbindungen, die sich von ihren Amidinato-Analoga in ihrer Koordinationszahl unterscheiden ($\lambda^4\text{Si(IV)/Guanidinato}$ vs. $\lambda^5\text{Si(IV)/Amidinato}$ ^[7b,7d,8h]). Hierbei besitzen die Verbindungen **47** und **49–51** jeweils einen bidentaten und einen monodentaten Guanidinato-Liganden – im Gegensatz zu ihren Amidinato-Analoga **8** und **10–12** mit jeweils zwei bidentaten Amidinato-Liganden. Der zweikernige Silicium(IV)-Komplex **48** besitzt pro Silicium-Atom jeweils zwei monodentate Guanidinato-Liganden – im Gegensatz zu seinem Amidinato-Analoga **9** mit einem bidentaten und einem monodentaten Amidinato-Liganden. Der Grund für das Bevorzugen einer (um eins) geringeren Koordinationszahl der Bis(guanidinato)silicium(IV)- (**47–51**) im Vergleich zu den analogen Bis(amidinato)silicium(IV)-Verbindungen (**8–12**) liegt vermutlich in der erhöhten Elektronendichte am Silicium-Atom der Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe, welche auf eine Beteiligung einer zusätzlichen Resonanzstruktur des Guanidinato-Liganden mit einer C=N-Doppelbindung zurückgeführt werden kann.

3.4.5 Synthese kationischer pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = S, Se, Te)

3.4.5.1 Synthese von Verbindung **52** (SiN₄S-Gerüst)

Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **52'** sollte gemäß Schema 3.26 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Diphenyldisulfid in Toluol bei 20 °C dargestellt werden.



Schema 3.26: Versuchte Synthese der Verbindungen **52'**–**54'** und Synthese der Verbindungen **52** und **53**.

Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten neutralen hexakoordinierten Spezies **52'** mit zwei SPh-Einheiten (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **13** mit zwei SePh-Einheiten; vgl. hierzu Lit [7d]) die kationische pentakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **52** mit lediglich einer an Silicium gebundenen SPh-Gruppe gebildet. Das Gegenion ist ein nicht an das Silicium-Zentrum koordinierendes Phenylsulfid-Anion.

Verbindung **52** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 65% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **52** wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Auf Grund der äußerst geringen Löslichkeit des ionischen Komplexes **52** in allen gebräuchlichen organischen deuterierten Lösungsmitteln konnten aussagekräftige ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung lediglich bei einer Temperatur von 100 °C in $[\text{D}_8]$ Toluol erhalten werden.

3.4.5.2 Synthese von Verbindung 53 (SiN₄Se-Gerüst)

Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **53'** sollte gemäß Schema 3.26 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Diphenyldiselenid in Toluol bei 20 °C dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten neutralen hexakoordinierten Spezies **53'** mit zwei SePh-Einheiten (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **13**; vgl. hierzu Lit. [7d]) die kationische pentakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **53** mit nur einer an Silicium gebundenen SePh-Gruppe gebildet. Das Gegenion ist ein nicht an das Silicium-Zentrum koordinierendes Phenylselenid-Anion.

Verbindung **53** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 75% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **53** wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹⁵N-, ²⁹Si- und ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Auf Grund der äußerst geringen Löslichkeit des ionischen Komplexes **53** in allen gebräuchlichen organischen deuterierten Lösungsmitteln konnten aussagekräftige ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in Lösung lediglich bei einer Temperatur von 100 °C in [D₈]Toluol erhalten werden.

3.4.5.3 Versuchte Synthese von Verbindung 54' (SiN₄Te-Gerüst)

Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **54'** sollte gemäß Schema 3.26 durch Umsetzung von **24** mit einem Moläquivalent Diphenylditellurid in Toluol dargestellt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C bis 100 °C konnten jedoch lediglich die Edukte quantitativ reisoliert werden. Eine Reaktion konnte erst beim Erhitzen der Reaktionslösung auf 110 °C beobachtet werden, wobei sich dann allerdings lediglich Zersetzungsprodukte nachweisen ließen.

3.4.5.4 Anmerkungen zu den Verbindungen 52 und 53

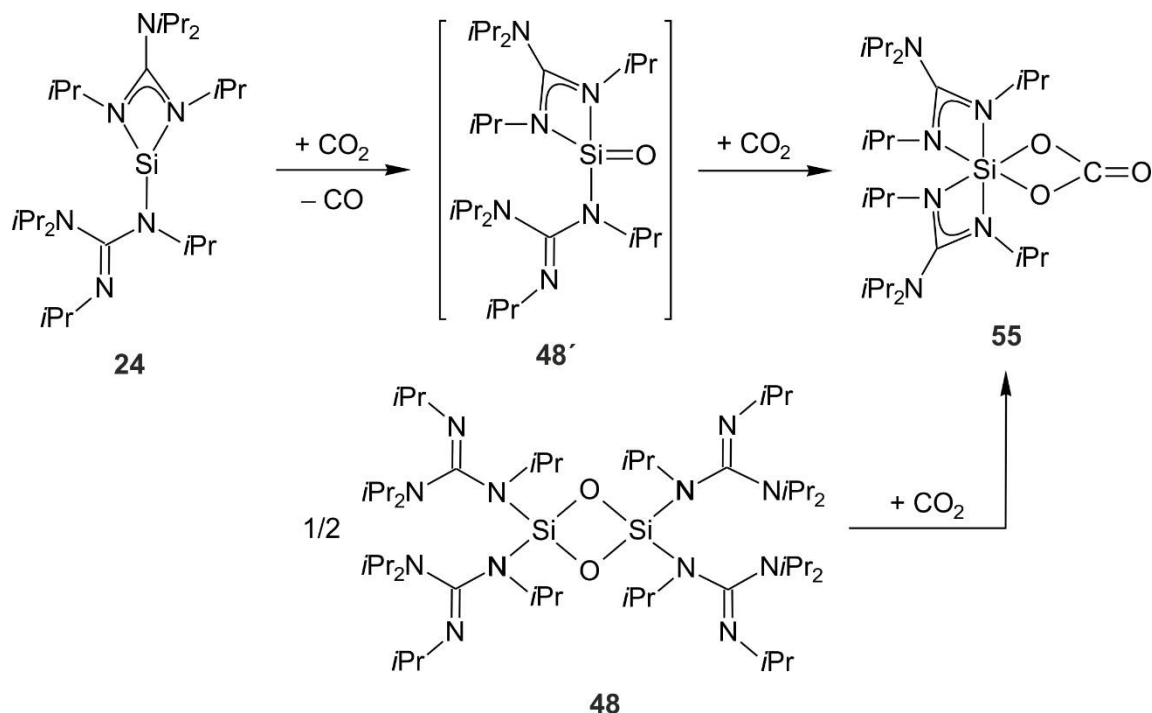
Bei der Bildung der kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **52** und **53** wird eine (zumindest formal) heterolytische Aktivierung der PhEl–ElPh-Bindung (El = S, Se) beobachtet. Diese ist in der Literatur beispiellos und steht im Gegensatz zu den Reaktionen analoger Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene mit Verbindungen des Typs REl–ElR (El = S, Se, Te; R = Organyl), bei denen in allen Fällen eine homolytische

Bindungsaktivierung stattfindet.^[36] Bei dem Vergleich der kationischen pentakoordinierten Verbindung **53** (Guanidinato; heterolytische Se–Se-Aktivierung) mit der hexakoordinierten Verbindung **13** (Amidinato; homolytische Se–Se-Aktivierung) wird erneut das unterschiedliche Reaktionsprofil der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** ersichtlich. Offensichtlich besitzt **24** das Bestreben, Reaktionsprodukte mit einer (um eins) geringeren Koordinationszahl zu bilden, was in diesem Fall durch die Ausbildung einer ionischen Verbindung erreicht wird.

3.4.6 Synthese neutraler penta- bzw. hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden

3.4.6.1 Synthese der hexakoordinierten Verbindung **55** mit einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Carbonato-Liganden (*SiN₄O₂*-Gerüst)

Verbindung **55** wurde gemäß Schema 3.27 durch zwei unterschiedliche Methoden dargestellt.



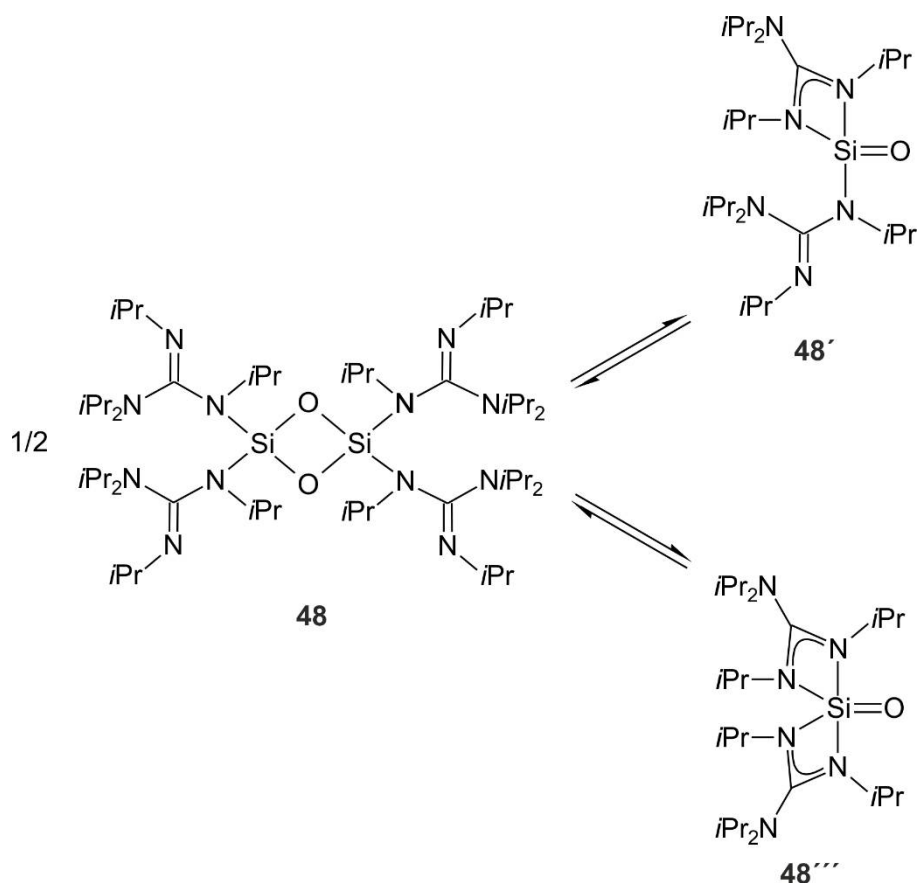
Schema 3.27: Synthese von Verbindung **55**.

Methode 1: Verbindung **55** wurde durch Umsetzung von **24** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) dargestellt. Verbindung **55** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung als das Hemitoluol-Solvat $\mathbf{55} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ und wurde in einer Ausbeute von 69% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **55** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Methode 2: Verbindung **55** wurde durch Umsetzung von **48** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) dargestellt. Verbindung **55** kristallisierte direkt aus der eingeeengten Reaktionslösung als das Hemitoluol-Solvat $\mathbf{55} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ und

wurde in einer Ausbeute von 63% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die analytischen Daten stimmen mit denen des nach *Methode 1* erhaltenen Produkts überein.

Ein wahrscheinlicher Bildungsmechanismus von **55** verläuft in zwei Schritten (*Methode 1*), wobei zunächst ein Molekül Kohlenstoffdioxid oxidativ mit dem Silylen **24** unter Eliminierung von Kohlenstoffmonoxid und Ausbildung einer Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung (Si=O) zu dem tetrakoordinierten Komplex **48'** reagiert. Zwar konnte die Existenz von **48'** experimentell nicht nachgewiesen werden, jedoch wurde die Entstehung von CO nach der in Lit. [33] beschriebenen Methode festgestellt. In einem zweiten Schritt addiert dann ein zweites Molekül Kohlenstoffdioxid an die Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung unter Ausbildung eines *O,O'*-chelatisierenden Carbonato-Liganden.



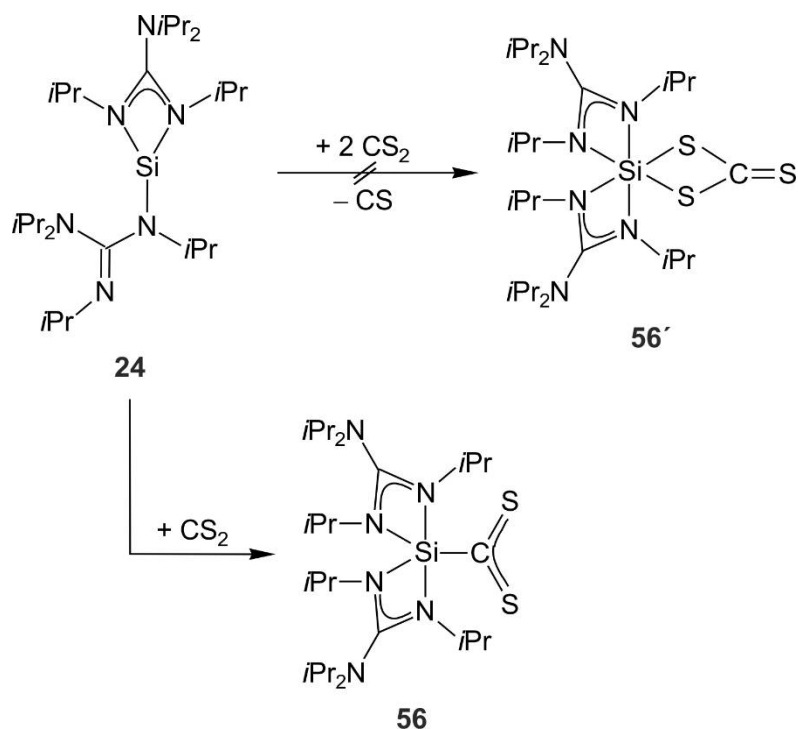
Schema 3.28: Mögliches dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Dimer **48** und dem Monomer **48'** bzw. **48'''**.

Für den Bildungsmechanismus nach *Methode 2* wird gemäß Schema 3.28 ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Dimer **48** und dem tetra- oder pentakoordinierten Komplex **48'** bzw. **48'''** postuliert. Ein Moläquivalent Kohlenstoffdioxid bindet hierbei an die Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung von **48'** bzw. **48'''** unter Ausbildung eines *O,O'*-chelatisierenden

Carbonato-Liganden, resultierend in der hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindung **55**. Aus quantenchemischen Rechnungen geht hervor, dass der tetrakoordinierte Komplex **48'** gegenüber der pentakoordinierten Spezies **48'''** um 22.0 kcal/mol stabiler ist (siehe Lit. [8e]).

3.4.6.2 Synthese des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **56** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung (SiN_4C -Gerüst)

Der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **56'** sollte gemäß Schema 3.29 durch Umsetzung von **24** mit zwei Moläquivalenten Kohlenstoffdisulfid in Toluol bei -78°C dargestellt werden. Hierbei wurde jedoch anstatt der erwarteten hexakoordinierten Spezies **56'** mit einem bidentaten S,S' -chelatisierenden Trithiocarbonato-Liganden (CS_3^{2-}) (in Analogie zum Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplex **15**; vgl. hierzu Lit. [8e] und [37]) die pentakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **56** mit einer Silicium–Kohlenstoff-Bindung isoliert. In den weiteren Studien zur Darstellung von **56** wurde dann das Molverhältnis von 1:2 zu 1:1 (**24**: CS_2) geändert.



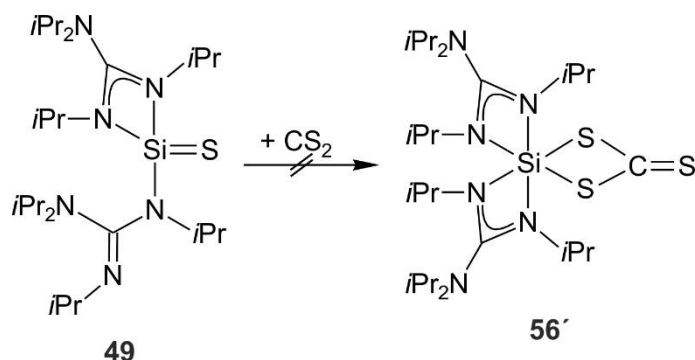
Schema 3.29: Versuchte Synthese der Verbindung **56'** und Synthese der Verbindung **56**.

Verbindung **56** kristallisierte direkt aus der eingengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 78% als roter kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **56** wurde durch

NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Formal ähnelt die Bildung von Verbindung **56** den Reaktionen von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) oder Phosphanen (R_3P) mit CS_2 , welche zwitterionische Produkte vom Typ NHC-CS_2 und $\text{R}_3\text{P-CS}_2$ ergeben.^[38]

Es war auch nicht möglich, die ursprünglich erwartete hexakoordinierte Verbindung **56'** gemäß Schema 3.30 durch Umsetzung von Verbindung **49** mit CS_2 zu synthetisieren (Verhältnis **49**: CS_2 = 1:1 bzw. CS_2 im Überschuss). Hierbei wurden in allen Fällen die Edukte quantitativ reisoliert.



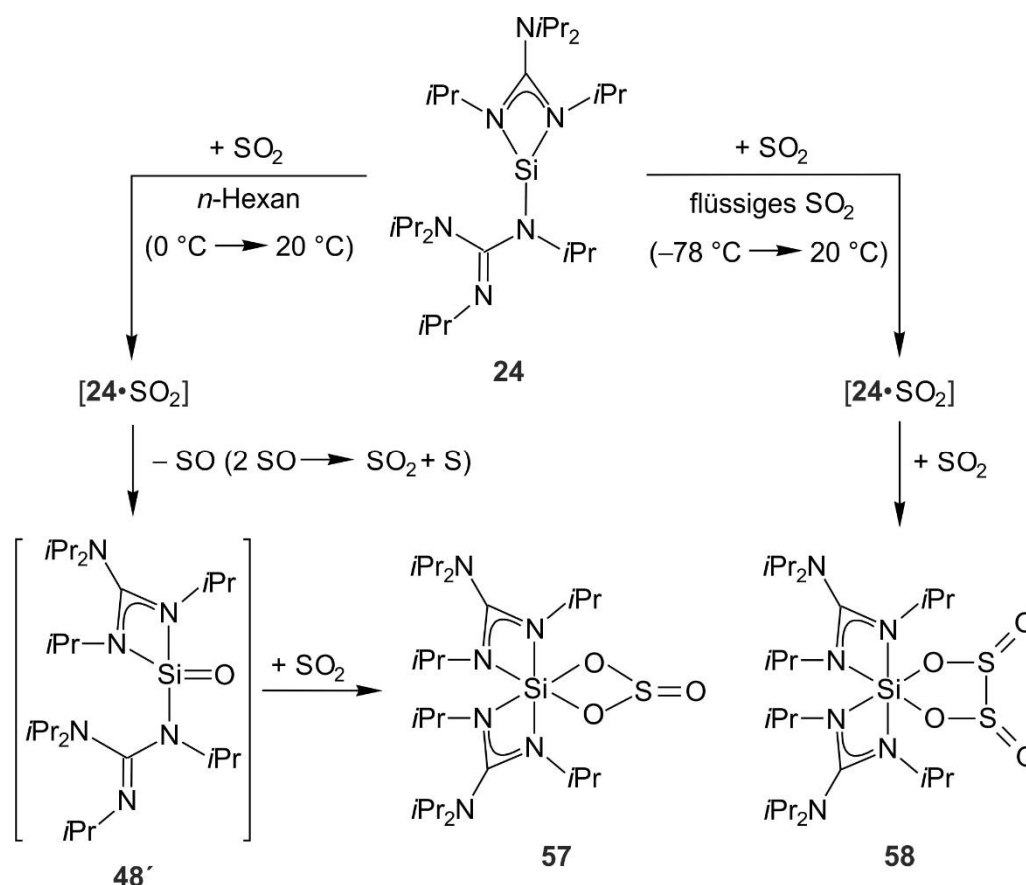
Schema 3.30: Versuchte Synthese von Verbindung **56'** ausgehend von **49**.

3.4.6.3 Synthese der hexakoordinierten Verbindung **57** mit einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Sulfito-Liganden (SiN_4O_2 -Gerüst)

Verbindung **57** wurde gemäß Schema 3.31 durch Umsetzung von **24** mit 1.5 Moläquivalenten Schwefeldioxid bei 0 °C in *n*-Hexan dargestellt. Zunächst wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Toluol gelöst. Zur Abtrennung unlöslicher Bestandteile wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Verbindung **57** kristallisierte danach aus der eingeeengten Reaktionslösung und wurde in einer Ausbeute von 67% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **57** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.4.6.4 Synthese der hexakoordinierten Verbindung **58** mit einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Dithionito-Liganden (*SiN₄O₂*-Gerüst)

Verbindung **58** wurde gemäß Schema 3.31 durch Umsetzung von **24** mit einem großen Überschuss an Schwefeldioxid (welches auch als Lösungsmittel in dieser Synthese diente) bei -78 °C ($\rightarrow 20\text{ °C}$) dargestellt.



Schema 3.31: Synthese der Verbindungen **57** und **58**.

Zunächst wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Toluol gelöst. Zur Abtrennung unlöslicher Bestandteile wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt, der feste Rückstand aus Toluol kristallisiert und **58** in einer Ausbeute von 58% als farbloser kristalliner Feststoff (Mischung des *cis*- und *trans*-Isomers) isoliert. Die Identität von **58** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Das Verhältnis der Isomere in Lösung (CD_2Cl_2 ; *cis/trans*-Verhältnis 4.32:1) unterscheidet sich stark von dem im Festkörper, wobei das *cis/trans*-Verhältnis in der Kristallstruktur (1:4.76) in etwa dem im isolierten Gesamtmaterial (1:5.09) entspricht (vgl. hierzu Kapitel 4.2.27 und 5.5.1).

3.4.6.5 Bildungsmechanismus von **57** und **58**

Entsprechend dem Bis(amidinato)silylen **1** (siehe Lit. [7f]) aktiviert auch das analoge Bis(guanidinato)silylen **24** Schwefeldioxid (Schema 3.31). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entsteht entweder der hexakoordinierte Sulfitosilicium(IV)-Komplex **57** oder der hexakoordinierte Dithionitosilicium(IV)-Komplex **58**. Bei der Reaktion von **24** zu **57** liegt eine niedrige Schwefeldioxid-Konzentration im Reaktionsgemisch vor, während bei der Reaktion von **24** zu **58** bedingt durch die Reaktionsführung in flüssigem Schwefeldioxid eine hohe Schwefeldioxid-Konzentration vorliegt.^[39]

Für die Bildung von **57** und **58** wird folgender Reaktionsmechanismus postuliert. Zunächst bildet sich bei der Umsetzung von **24** mit SO_2 intermediär ein Silylen–Schwefeldioxid-Addukt ($\mathbf{24}\cdot\text{SO}_2$; experimentell nicht nachgewiesen). Bei einer niedrigen Schwefeldioxid-Konzentration in verdünnter Lösung reagiert $\mathbf{24}\cdot\text{SO}_2$ unter Eliminierung von Schwefelmonoxid^[40] zu dem bereits bei der Synthese von **48** postulierten Intermediat **48'**, welches dann mit einem zweiten Molekül Schwefeldioxid in einer [2+2]-Cycloaddition zu dem hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **57** mit einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Sulfito-Liganden reagiert (siehe hierzu auch Lit. [5c]). Bei einer hohen Schwefeldioxid-Konzentration ($\mathbf{24} \rightarrow \mathbf{58}$) reagiert das Silylen–Schwefeldioxid-Addukt $\mathbf{24}\cdot\text{SO}_2$ dagegen sofort mit einem weiteren Molekül Schwefeldioxid zu dem hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **58** mit einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Dithionito-Liganden.

3.4.7 Übersicht über die Reaktivität des Donor-stabilisierten Bis(guanidinato)silylens **24** und Klassifizierung der Reaktionstypen sowie ein Vergleich mit der Reaktivität des Bis(amidinato)silylens **1**

In den Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.6 wurde die Reaktivität des Donor-stabilisierten Silylens **24** vorgestellt, wobei die einzelnen Reaktionen systematisch nach ihrem Reaktionstyp gegliedert wurden.

Wie aus Tabelle 3.2 ersichtlich ist, können die Reaktionen von **24** zunächst in drei Reaktionstypen unterteilt werden: I) Lewis-Säure/Base-Reaktionen, II) nukleophile Substitutionsreaktionen und III) oxidative Additionsreaktionen.

Die Lewis-Säure/Base- und die nukleophilen Substitutionsreaktionen verlaufen unter Erhalt der Oxidationsstufe des Silicium-Atoms und gehen mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei (**24**: $\lambda^3\text{Si(II)}$) auf vier (**43–45**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(II)}$) bzw. fünf (**39, 40, 42, 46**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(II)}$) einher.

Die Umsetzungen der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** mit den Substraten BPh_3 , AlPh_3 , ZnCl_2 und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ führen zu den entsprechenden pentakoordinierten Verbindungen **3, 7** und **41** bzw. **39, 40, 42** und **46**, welche jeweils zwei bidentat koordinierende Amidinato- bzw. Guanidinato-Liganden und somit denselben Gerüsttyp aufweisen. Die Reaktivität von **1** gegenüber ZnCl_2 wurde bisher noch nicht untersucht. Die genannten Reaktionen beider Silylene gehen mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf fünf ($\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(II)}$) einher.

Die Umsetzungen der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** mit den Substraten $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) führen zu Verbindungen mit jeweils unterschiedlichen Gerüsttypen. So führt die Reaktion von **1** mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf fünf (**4–6**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(II)}$), wohingegen bei den analogen Reaktionen von **24** die Koordinationszahl von drei auf lediglich vier erhöht wird (**43–45**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(II)}$). Im Gegensatz zu den pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplexen **4–6** mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden enthalten die tetrakoordinierten Komplexe **43–45** sowohl einen bidentat als auch einen monodentat an das Silicium-Atom koordinierenden Guanidinato-Liganden.

Die oxidativen Additionsreaktionen verlaufen unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Silicium-Atoms von zwei auf vier. Die Koordinationszahl erhöht sich bei diesen Reaktionen von drei (**24**: $\lambda^3\text{Si(II)}$) auf vier (**47–51**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(IV)}$), fünf (**52, 53, 56**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(IV)}$) bzw. sechs (**55, 57, 58**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^6\text{Si(IV)}$). Bei allen oxidativen Additionsreaktionen handelt

es sich um Element–Element-Bindungsaktivierungen, bei denen das Silylen **24** formal in eine Element–Element-Bindung inseriert.

Die Umsetzungen der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** mit den Substraten Me_3SiN_3 , N_2O , S, Se, Te, PhSSPh, PhSeSePh und CS_2 führen zu Verbindungen mit jeweils unterschiedlichen Gerüsttypen. So führt die Reaktion von **1** mit den jeweiligen Substraten zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf fünf (**8–12**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(IV)}$) bzw. sechs (**13, 15**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^6\text{Si(IV)}$), wohingegen bei den analogen Reaktionen von **24** die Koordinationszahl von drei auf lediglich vier (**47–51**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^4\text{Si(IV)}$) bzw. fünf (**52, 53, 56**: $\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^5\text{Si(IV)}$) erhöht wird. Im Gegensatz zu den penta- und hexakoordinierten Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplexen **8–13** und **15** mit jeweils zwei bidentaten Amidinato-Liganden enthalten die tetrakoordinierten Komplexe **47–51** sowohl einen bidentat als auch einen monodentat an das Silicium-Atom koordinierenden (**47** und **49–51**) bzw. zwei monodentat an das Silicium-Atom koordinierende Guanidinato-Liganden (**48**). Die pentakoordinierten Verbindungen **52, 53** und **56** hingegen enthalten zwei bidentate Guanidinato-Liganden.

Die Umsetzungen der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** mit den Substraten CO_2 und SO_2 führen zu den hexakoordinierten Verbindungen **14, 16** und **17** bzw. **55, 57** und **58**, welche jeweils zwei bidentat koordinierende Amidinato- bzw. Guanidinato-Liganden und somit denselben Gerüsttyp aufweisen. Die Reaktionen beider Silylene gehen mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf sechs ($\lambda^3\text{Si(II)} \rightarrow \lambda^6\text{Si(IV)}$) einher.

Tabelle 3.2: Reaktivitäten der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** mit Angabe des Reaktionstyps sowie der Silicium-Koordinationszahl, der Silicium-Oxidationsstufe und des Silicium-Gerüsttyps der Produkte.

Reaktionstyp	Substrat	Produkt		Koordinationsmodus/ Oxidationsstufe		Gerüsttyp	
		Amidinato	Guanidinato	Amidinato	Guanidinato	Amidinato	Guanidinato
Lewis- Säure/Base- Reaktionen	BPh ₃	3	39	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^5\text{Si(II)}$	<i>SiN₄B</i>	<i>SiN₄B</i>
	AlPh ₃	41	40	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^5\text{Si(II)}$	<i>SiN₄Al</i>	<i>SiN₄Al</i>
	ZnCl ₂		42		$\lambda^5\text{Si(II)}$		<i>SiN₄Zn</i>
Nukleophile- Substitutions- Reaktionen	[Cr(CO) ₆]	4	43	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^4\text{Si(II)}$	<i>SiN₄Cr</i>	<i>SiN₃Cr</i>
	[Mo(CO) ₆]	5	44	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^4\text{Si(II)}$	<i>SiN₄Mo</i>	<i>SiN₃Mo</i>
	[W(CO) ₆]	6	45	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^4\text{Si(II)}$	<i>SiN₄W</i>	<i>SiN₃W</i>
	[Fe(CO) ₅]	7	46	$\lambda^5\text{Si(II)}$	$\lambda^5\text{Si(II)}$	<i>SiN₄Fe</i>	<i>SiN₄Fe</i>
Oxidative Additionsreaktionen	Me ₃ SiN ₃	8	47	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₅</i>	<i>SiN₄</i>
	N ₂ O	9	48	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₃O₂</i>	<i>SiN₂O₂</i>
	S	10	49	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄S</i>	<i>SiN₃S</i>
	Se	11	50	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄Se</i>	<i>SiN₃Se</i>
	Te	12	51	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	$\lambda^4\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄Te</i>	<i>SiN₃Te</i>
	PhSSPh		52		$\lambda^5\text{Si(IV)}$		<i>SiN₄S</i>
	PhSeSePh	13	53	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄Se₂</i>	<i>SiN₄Se</i>
	CO ₂	14	55	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄O₂</i>	<i>SiN₄O₂</i>
	CS ₂	15	56	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	$\lambda^5\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄S₂</i>	<i>SiN₄C</i>
	SO ₂	16	57	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄O₂</i>	<i>SiN₄O₂</i>
	SO ₂	17	58	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	$\lambda^6\text{Si(IV)}$	<i>SiN₄O₂</i>	<i>SiN₄O₂</i>

3.4.8 Vergleich der Reaktionsprofile der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24**

Entgegen jeglichen Erwartungen unterscheiden sich die Reaktionsprofile der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** deutlich voneinander. So führen die Reaktionen mit denselben Substraten meist zu Produkten mit unterschiedlichen Koordinationszahlen, wobei hierbei diejenigen der Guanidinato-substituierten Komplexe im Gegensatz zu ihren Amidinato-Analoga (um eins) geringer sind (λ^6 (**13**, **15**; Amidinato) vs. λ^5 (**53**, **56**; Guanidinato); λ^5 (**4–6**, **8–12**; Amidinato) vs. λ^4 (**43–45**, **47–51**; Guanidinato)). Die Umgehung einer maximalen Koordination der Guanidinato-substituierten Verbindungen geschieht hierbei auf vier verschiedene Arten und ist an diverse Reaktionsfacetten gekoppelt: (i) bidentate Koordination des Guanidinato-Liganden an zwei verschiedene Koordinationszentren (**43–45**); (ii) monodentate Koordination des Guanidinato-Liganden (**47–51**); (iii) Entstehung eines ionischen Produktes (**52**, **53**); (iv) Entstehung eines gänzlich anderen Produktes mit verändertem Koordinationsmodus und Gerüsttyp (**56**).

Dennoch bilden die Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** auch einige analoge Produkte mit identischem Koordinationsmodus und Gerüsttyp. So entsprechen die penta-koordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexe **39**, **40** und **46** und die hexakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **55**, **57** und **58** in ihrer Koordination den jeweiligen Bis(amidinato)silicium(II)- und Bis(amidinato)silicium(IV)-Verbindungen.

4 KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Verbindungen **18–20**, **23–30**, **33–42**, **46–49**, **51–53** und **55–58** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Die Verbindungen **25**, **39** und **55** wurden als die Solvate **25**·C₄H₈O, **39**·0.5C₆H₅CH₃ bzw. **55**·0.5C₆H₅CH₃ untersucht. Geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einem Goniometerkopf montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Messung erfolgte mit einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (**18**, **19**, **23**, **24**, **26**, **29**, **30**, **34**, **37**, **38**, **46**, **48** und **49**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), des Typs Bruker Nonius KAPPA APEX II (**20**, **27**, **28**, **33**, **35**, **36**, **42**, **47**, **51–53**, **55**·0.5C₆H₅CH₃, **57** und **58**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und des Typs Bruker Nonius KAPPA APEX II (**25**·C₄H₈O, **39**·0.5C₆H₅CH₃, **40**, **41** und **56**; Montel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97 bzw. SHELXS-2013^[41]). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 bzw. SHELXL-2013.^[41] SHELXLE wurde als GUI bei der Verfeinerung der Strukturen verwendet.^[42] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurde ein Reitermodell verwendet. In den Legenden der jeweiligen Strukturabbildungen sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Die Abbildungen der Molekülstrukturen mit Angabe der vollständigen Nummerierungsschemata, die Tabellen mit den kristallographischen Daten und den Angaben zu den Kristallstrukturanalysen, die Tabellen der Atomkoordinaten und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome sowie die Tabellen mit den Bindungslängen und -winkeln befinden sich im Anhang A. Die zur Diskussion der Bindungslängen herangezogenen Kovalenzradien wurden aus Lit. [43] entnommen.

Pentakoordinierte Verbindungen können als Koordinationspolyeder eine trigonale Bipyramide oder eine quadratische Pyramide ausbilden. Häufig finden sich jedoch auch Geometrien, die dazwischen auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate liegen. Diese Geometrien lassen sich durch die sogenannte Berry-Verzerrung beschreiben. Diese repräsentiert bei einem Verzerrungsgrad von 0% eine ideale trigonale Bipyramide und bei 100% eine ideale quadratisch-pyramidale Struktur. Die Berryverzerrung wurden mit Hilfe des Programms Platon ermittelt.^[44]

Alle Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Christian Burschka oder Herrn Dipl.-Chem. Johannes Baus, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt.

4.2 Kristallstrukturen

4.2.1 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **18**^[b]

Verbindung **18** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Acetonitril) auf -30 °C . Die Molekülstruktur von **18** im Kristall ist in Abb. 4.1 gezeigt.

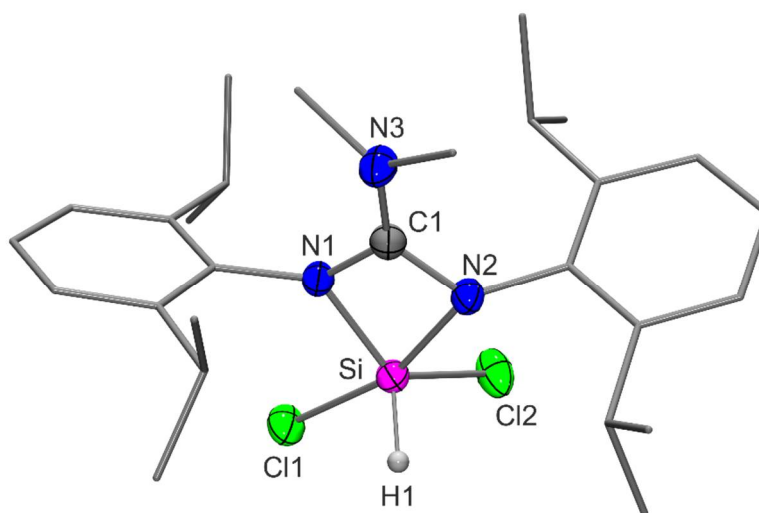


Abb. 4.1: Molekülstruktur von **18** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (mit Ausnahme von H1) und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Cl1 215.90(8), Si–Cl2 208.21(7), Si–N1 180.06(15), Si–N2 191.13(15), Si–H1 138.2(19), N1–C1 136.9(2), N2–C1 133.5(2), N3–C1 133.0(2); Cl1–Si–Cl2 93.47(3), Cl1–Si–N1 93.31(5), Cl1–Si–N2 162.71(5), Cl1–Si–H1 95.7(8), Cl2–Si–N1 128.93(5), Cl2–Si–N2 93.26(5), Cl2–Si–H1 110.8(8), N1–Si–N2 70.16(6), N1–Si–H1 118.8(8), N2–Si–H1 96.8(8), Si–N1–C1 94.44(11), Si–N2–C1 90.71(10), N1–C1–N2 104.33(15), N1–C1–N3 127.69(16), N2–C1–N3 127.94(15).

^[b] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10.0989(18)\text{ Å}$; $b = 15.9344(19)\text{ Å}$; $c = 18.029(4)\text{ Å}$; $\beta = 90.70(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0374$.

Das Si-Koordinationspolyeder von **18** ($\text{SiN}_2\text{Cl}_2\text{H}$ -Gerüst) entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide. Die Stickstoff-Atome des bidentaten Guanidinato-Liganden sowie die beiden Chlor-Atome besetzen jeweils eine axiale und eine äquatoriale Position, die verbleibende äquatoriale Position nimmt das Wasserstoff-Atom H1 ein. Die maximalen Abweichungen von den idealen 120- und 180°-Winkeln betragen 8.93(5) bzw. 17.29(5)°. Diese resultieren hauptsächlich aus der Geometrie des viergliedrigen SiN_2C -Ringes. Der N–Si–N-Winkel innerhalb dieses SiN_2C -Ringes liegt bei 70.16(6)°, und die Berry-Verzerrung beträgt 33.4%. Der axiale Si–N2-Bindungsabstand ist mit 191.13(15) pm deutlich länger als der äquatoriale Si–N1-Abstand mit 180.06(15) pm. Dies spiegelt sich auch in umgekehrter Weise in den N–C-Bindungslängen wider; der $\text{N}_{\text{äq}}\text{–C}$ -Abstand N1–C1 (136.9(2) pm) ist etwas länger als der $\text{N}_{\text{ax}}\text{–C}$ -Abstand N2–C1 (133.5(2) pm), was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments des Guanidinato-Liganden spricht. Der N3–C-Bindungsabstand im Rückgrat des bidentaten Guanidinato-Liganden liegt bei 133.0(2) pm. Der axiale Si–Cl-Abstand Si–Cl1 (215.90(8) pm) ist erwartungsgemäß deutlich länger als der äquatoriale Si–Cl2-Abstand (208.21(7) pm), wobei beide einer Si–Cl-Einfachbindung entsprechen (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 216 pm). Der Si–H-Abstand beträgt 138.2(19) pm und ist damit deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien mit 154 pm.

4.2.2 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **19**^[c]

Verbindung **19** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Acetonitril) auf –30 °C. Die Molekülstruktur von **19** im Kristall ist in Abb. 4.2 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder von **19** (SiN_2Cl_3 -Gerüst) entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide. Ein Stickstoff-Atom des bidentaten Guanidinato-Liganden sowie ein Chlor-Atom besetzen die beiden axialen Positionen, das andere Stickstoff-Atom sowie zwei weitere Chlor-Atome nehmen die äquatorialen Positionen ein. Die maximalen Abweichungen von den idealen 120- und 180°-Winkeln betragen 15.07(4) bzw. 17.83(4)°. Diese resultieren, wie schon bei **18**, hauptsächlich aus der Geometrie des viergliedrigen SiN_2C -Ringes. Der N–Si–N-Winkel innerhalb dieses SiN_2C -Ringes liegt bei 70.67(4)°, und die Berry-Verzerrung beträgt 46.3%. Der axiale Si–N1-Bindungsabstand ist mit 189.23(10) pm deutlich länger als

^[c] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 9.9310(14)$ Å; $b = 16.344(3)$ Å; $c = 18.505(3)$ Å; $\beta = 92.005(17)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0292$.

der äquatoriale Si–N2-Abstand mit 180.30(10) pm. Dies spiegelt sich auch in umgekehrter Weise in den N–C-Bindungslängen wider; der $N_{\text{äq}}$ -C-Bindungsabstand N2–C1 (136.56(16) pm) ist länger als der N_{ax} -C-Abstand N1–C1 (134.41(15) pm), was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments des Guanidinato-Liganden spricht. Der axiale Si–Cl3-Bindungsabstand (214.06(6) pm) ist erwartungsgemäß deutlich länger als der äquatoriale Si–Cl1- (206.47(6) pm) und Si–Cl2-Abstand (208.23(5) pm), wobei alle drei Abstände in etwa einer Si–Cl-Einfachbindung entsprechen (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 216 pm).

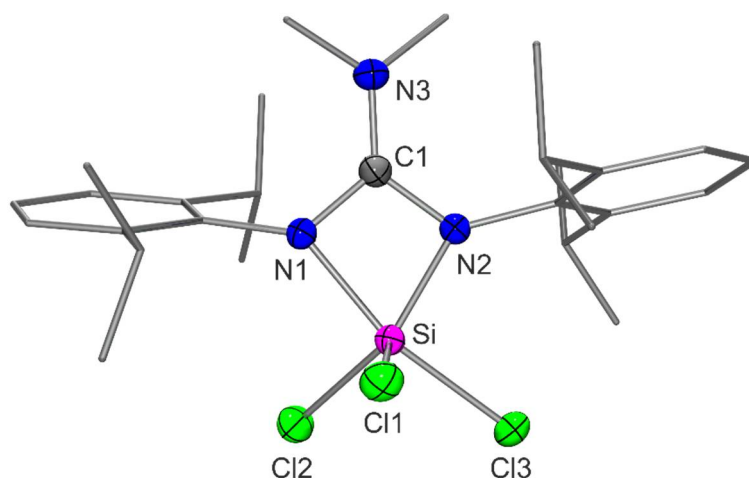
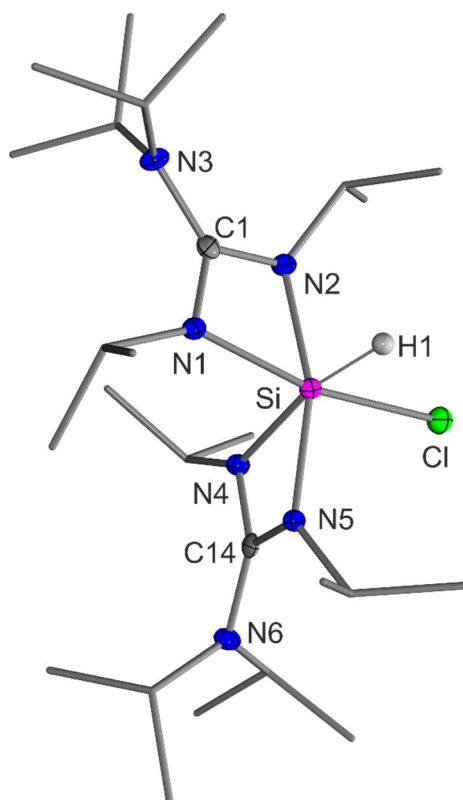


Abb. 4.2: Molekülstruktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Cl1 206.47(6), Si–Cl2 208.23(5), Si–Cl3 214.06(6), Si–N1 189.23(10), Si–N2 180.30(10), N1–C1 134.41(15), N2–C1 136.56(16), N3–C1 132.76(16); Cl1–Si–Cl2 108.97(2), Cl1–Si–Cl3 96.30(2), Cl2–Si–Cl3 93.146(19), Cl1–Si–N1 97.61(4), Cl1–Si–N2 114.37(4), Cl2–Si–N1 92.84(3), Cl2–Si–N2 135.07(4), Cl3–Si–N1 162.17(4), Cl3–Si–N2 93.40(3), N1–Si–N2 70.67(4), Si–N1–C1 90.89(7), Si–N2–C1 94.08(7), N1–C1–N2 104.21(10), N1–C1–N3 127.77(11), N2–C1–N3 127.99(11).

4.2.3 Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **20**^[d]

Verbindung **20** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (THF) auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Molekülstruktur von **20** im Kristall ist in Abb. 4.3 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4ClH -Gerüst) von **20** entspricht einem stark verzerrten Oktaeder. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90° - und 180° -Winkeln betragen $21.6(6)$ bzw. $18.35(7)^\circ$, und die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $68.40(6)$ und $68.70(6)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen *trans* zu einem Stickstoff-Atom sind mit $187.97(14)$ und $189.20(15)$ pm deutlich kürzer als diejenigen *trans* zu dem Hydrido- bzw. Chloro-Liganden ($193.04(15)$ und $193.05(16)$ pm). Die Elektronendelokalisation in dem CN_3 -Fragment der beiden Guanidinato-Liganden zeigt sich durch die sehr ähnlichen $\text{N}_{\text{Si}}\text{--C}$ -Bindungslängen von $132.3(2)$ bis $134.7(2)$ pm. Die exocyclischen C1–N3- bzw. C14–N6-Abstände der bidentaten Guanidinato-Liganden sind mit $138.6(2)$ und $139.0(2)$ pm nahezu identisch. Der Si–Cl-Abstand beträgt $227.42(8)$ pm und ist damit etwas länger als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien mit 216 pm.



^[d] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 14.128(3)$ Å; $b = 13.784(5)$ Å; $c = 16.312(3)$ Å; $\beta = 102.15(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0428$.

Abb. 4.3: Molekülstruktur von **20** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (mit Ausnahme von H1) und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:^[45] Si–C1 227.42(8), Si–N1 193.05(16), Si–N2 189.20(15), Si–N4 193.04(15), Si–N5 187.97(14), N1–C1 132.6(2), N2–C1 134.7(2), N3–C1 139.0(2), N4–C14 132.3(2), N5–C14 134.4(2), N6–C14 138.6(2); Cl–Si–N1 164.74(5), Cl–Si–N2 96.07(5), Cl–Si–N4 86.08(5), Cl–Si–N5 95.39(5), N1–Si–N2 68.70(6), N1–Si–N4 94.96(7), N1–Si–N5 99.14(6), N2–Si–N4 98.15(7), N2–Si–N5 161.65(7), N4–Si–N5 68.40(6), Si–N1–C1 91.16(11), Si–N2–C1 92.19(10), Si–N4–C14 91.29(11), Si–N5–C14 92.87(10), N1–C1–N2 107.59(14), N1–C1–N3 126.80(16), N2–C1–N3 125.61(15), N4–C14–N5 106.87(14), N4–C14–N6 128.18(16), N5–C14–N6 124.94(15).

4.2.4 Kristallstruktur des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens **23**^[e]

Verbindung **23** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -30 °C . Die Molekülstruktur von **23** im Kristall ist in Abb. 4.4 gezeigt.

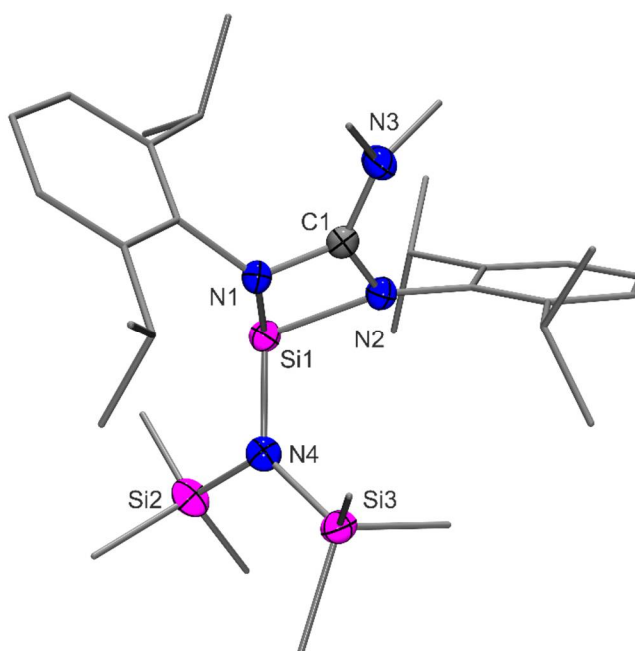


Abb. 4.4: Molekülstruktur von **23** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-

^[e] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)\text{ K}$; Raumgruppe $Pbca$; $a = 17.5441(19)\text{ Å}$; $b = 18.4142(18)\text{ Å}$; $c = 22.757(3)\text{ Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0401$.

Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–N1 194.33(14), Si1–N2 193.84(15), Si1–N4 177.45(14), Si2–N4 175.22(15), Si3–N4 175.38(14), N1–C1 135.0(2), N2–C1 134.2(2), N3–C1 136.1(2); N1–Si1–N2 67.83(6), N1–Si1–N4 113.09(6), N2–Si1–N4 108.72(6), Si1–N1–C1 89.99(10), Si1–N2–C1 90.44(10), Si1–N4–Si2 112.61(7), Si1–N4–Si3 127.44(9), Si2–N4–Si3 119.31(8), N1–C1–N2 107.18(14), N1–C1–N3 126.40(15), N2–C1–N3 126.18(15).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3 -Gerüst) von **23** entspricht einem stark verzerrten Pseudotetraeder, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von dem freien Elektronenpaar eingenommen werden. Die starke Verzerrung wird durch die Geometrie des viergliedrigen SiN_2C -Rings hervorgerufen, welcher der bidentate Guanidinato-Ligand mit dem Silicium-Atom bildet. Die maximale Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel beträgt $41.64(6)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen zu dem bidentaten Guanidinato-Liganden betragen 193.84(15) und 194.33(14) pm und sind somit deutlich länger als der Si–N4-Abstand zu dem monodentaten Amido-Liganden mit 177.45(14) pm. Man findet in dem bidentat gebundenen Liganden sehr ähnliche N_{Si} –C-Abstände von 134.2(2) und 135.0(2) pm, was die Delokalisation der Elektronen innerhalb des CN_3 -Fragments widerspiegelt. Das Donor-stabilisierte Silylen **23** stellt die erste strukturell charakterisierte Silicium(II)-Verbindung mit einem Guanidinato-Liganden dar.

4.2.5 Kristallstruktur des trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylens **24**^[f]

Verbindung **24** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf -30°C . Die Molekülstruktur von **24** im Kristall ist in Abb. 4.5 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3 -Gerüst) von **24** entspricht einem stark verzerrten Pseudotetraeder, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von dem freien Elektronenpaar eingenommen werden. Die starke Verzerrung wird durch die Geometrie des viergliedrigen SiN_2C -Rings hervorgerufen, welcher der bidentate Guanidinato-Ligand mit dem Silicium-Atom bildet. Die maximale Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel beträgt $41.10(7)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen zu dem bidentaten Guanidinato-Liganden betragen 189.01(18) und 192.20(17) pm und sind somit deutlich länger als der Si–N4-Abstand zu dem monodentaten Guanidinato-Liganden mit 176.33(18) pm. Man findet in dem bidentat

^[f] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.261(2)$ Å; $b = 14.798(3)$ Å, $c = 17.362(3)$ Å; $\beta = 99.56(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0588$.

gebundenen Liganden sehr ähnliche N_{Si} -C-Abstände von 133.4(3) und 134.4(2) pm, was die Delokalisation der Elektronen innerhalb des CN_3 -Fragments widerspiegelt. In dem monodentaten Guanidinato-Liganden findet man hingegen eine lokalisierte N_{Si} -C-Einfachbindung (143.3(3) pm) und eine lokalisierte N=C-Doppelbindung (128.4(3) pm). Die C-N-Bindungslängen im Rückgrat des mono- und bidentaten Guanidinato-Liganden sind mit 140.0(3) und 140.2(3) pm nahezu identisch.

Das Donor-stabilisierte Silylen **24** stellt die erste strukturell charakterisierte Silicium(II)-Verbindung mit zwei Guanidinato-Liganden dar.

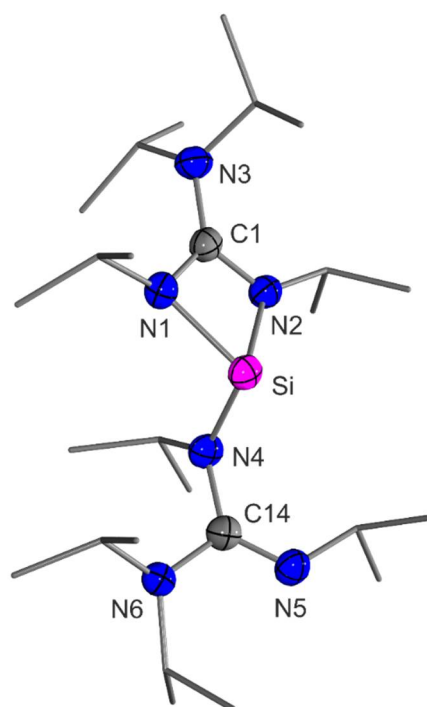


Abb. 4.5: Molekülstruktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si-N1 192.20(17), Si-N2 189.01(18), Si-N4 176.33(18), N1-C1 133.4(3), N2-C1 134.4(2), N3-C1 140.2(3), N4-C14 143.3(3), N5-C14 128.4(3), N6-C14 140.0(3); N1-Si-N2 68.37(7), N1-Si-N4 104.71(8), N2-Si-N4 102.98(8), Si-N1-C1 91.05(12), Si-N2-C1 92.14(13), Si-N4-C14 117.77(12), N1-C1-N2 106.23(17), N1-C1-N3 125.28(17), N2-C1-N3 128.32(19), N4-C14-N5 125.40(19), N4-C14-N6 115.58(16), N5-C14-N6 118.99(18).

4.2.6 Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexes $25 \cdot C_4H_8O$ mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si–Zn-Bindung^[g]

Verbindung **25** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (THF) auf -20 °C als das THF-Solvat $25 \cdot C_4H_8O$. Die Molekülstruktur von **25** im Kristall von $25 \cdot C_4H_8O$ ist in Abb. 4.6 gezeigt.

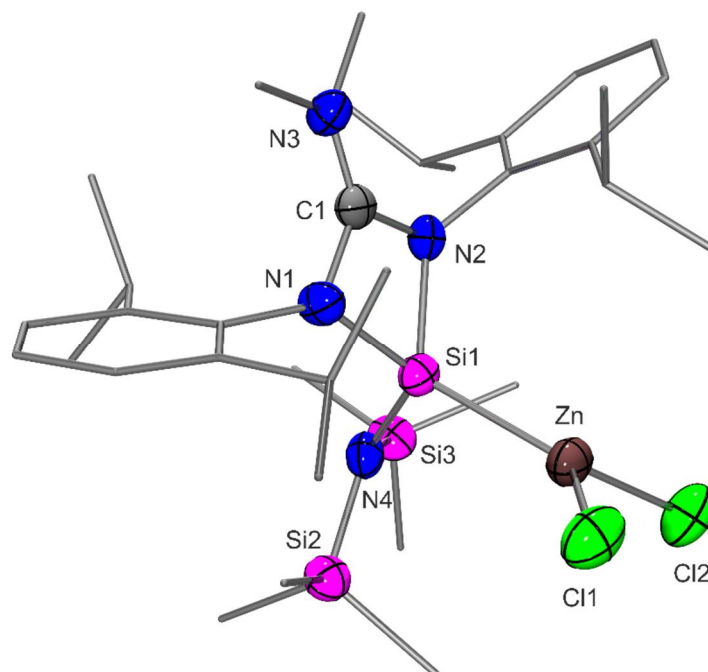


Abb. 4.6: Molekülstruktur von **25** im Kristall von $25 \cdot C_4H_8O$ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–Cl1 220.39(11), Zn–Cl2 220.36(10), Si1–Zn 237.84(7), Si1–N1 185.2(2), Si1–N2 182.0(2), Si1–N4 173.4(2), Si2–N4 176.7(2), Si3–N4 176.8(2), N1–C1 136.8(3), N2–C1 136.6(3), N3–C1 132.8(3); Cl1–Zn–Cl2 111.97(4), Si1–Zn–Cl1 119.04(4), Si1–Zn–Cl2 127.31(4), Zn–Si1–N1 119.58(7), Zn–Si1–N2 122.81(7), Zn–Si1–N4 107.92(8), N1–Si1–N2 71.85(9), N1–Si1–N4 117.76(10), N2–Si1–N4 113.61(10), Si1–N4–Si2 120.91(13), Si1–N4–Si3 117.28(12), Si2–N4–Si3 117.40(11), N1–C1–N2 104.00(19), N1–C1–N3 128.3(2), N2–C1–N3 127.6(2).

^[g] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $C2/c$; $a = 48.729(12)\text{ Å}$; $b = 10.915(2)\text{ Å}$; $c = 19.894(4)\text{ Å}$; $\beta = 113.984(6)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0417$.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Zn -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $37.62(9)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $71.85(9)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $182.0(2)$ und $185.2(2)$ pm, wohingegen diejenige zu dem monodentaten Amido-Liganden mit $173.4(2)$ pm deutlich kürzer ist. Der Si–Zn-Bindungsabstand beträgt $237.84(7)$ pm und ist vergleichbar mit denen anderer literaturbekannter Silicium–Zink-Komplexe ($223.52(10)$ – $244.3(1)$ pm).^[15]

Das Zn-Atom von **25** ist trigonal-planar koordiniert (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 358.32°), wobei die beiden Zn–Cl-Abstände mit $220.36(10)$ und $220.39(11)$ pm nahezu identisch sind.

4.2.7 Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **26** mit einem verbrückenden bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si–Zn- und Si–C-Bindung^[h]

Verbindung **26** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -30°C . Die Molekülstruktur von **26** im Kristall ist in Abb. 4.7 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_2ZnC -Gerüst) entspricht einem verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $12.55(10)^\circ$. Hierbei verbrückt der Guanidinato-Ligand das Si-Koordinationszentrum mit dem Zink-Atom unter der Ausbildung eines fünfgliedrigen $SiZnN_2C$ -Ringes. Die Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem großen Zn–Si–N₄-Winkel von $122.02(10)^\circ$ am Si-Koordinationszentrum. Sowohl die Si–N-Bindungslänge des Guanidinato-Liganden ($186.3(3)$ pm) als auch diejenige des Amido-Liganden ($176.2(3)$ pm) liegen im erwarteten Bereich. Der Si–C₃₄-Bindungsabstand beträgt $188.2(5)$ pm und ist vergleichbar mit einer Si–C-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 188 pm). Der Zn–Si-Abstand beträgt $233.29(10)$ pm und ist vergleichbar mit denen anderer literaturbekannter Silicium–Zink-Komplexe ($223.52(10)$ – $244.3(1)$ pm).^[15] Im CN_3 -Gerüst des Guanidinato-Liganden betragen die N–C-Bindungslängen $139.4(4)$ (N1–C1), $131.2(4)$ (N2–C1) und $137.5(4)$ pm (N3–C1), wobei sich die kürzeste Bindung N2–C1 als lokalisierte N=C-Doppelbindung interpretieren lässt.

^[h] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 12.0767(18)$ Å; $b = 13.380(2)$ Å; $c = 26.053(5)$ Å; $\beta = 91.86(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0505$.

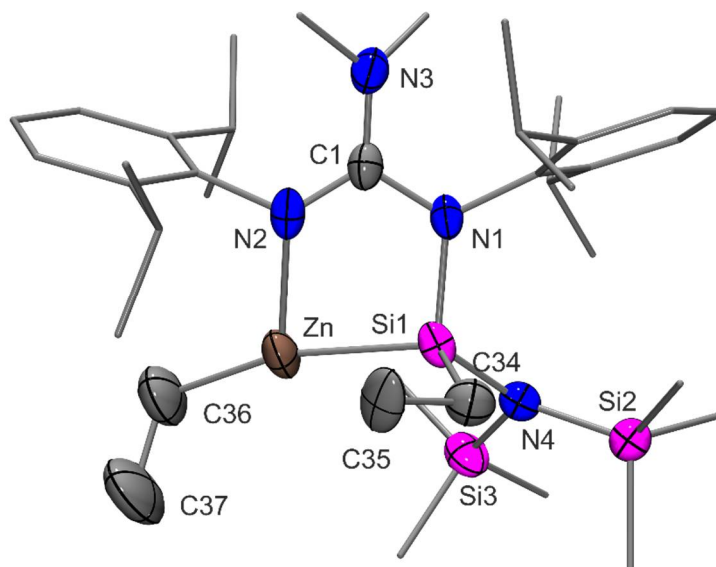


Abb. 4.7: Molekülstruktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Zn 233.29(10), Si1–N1 186.3(3), Si1–N4 176.2(3), Si1–C34 188.2(5), Si2–N4 176.6(3), Si3–N4 177.4(3), Zn–N2 217.4(3), Zn–C36 197.6(4), N1–C1 139.4(4), N2–C1 131.2(4), N3–C1 137.5(4), C34–C35 152.8(8), C36–C37 148.4(7); Zn–Si1–N1 97.40(8), Zn–Si1–N4 122.02(10), Zn–Si1–C34 104.84(18), N1–Si1–N4 113.79(12), N1–Si1–C34 101.4(2), N4–Si1–C34 114.3(2), Si1–Zn–N2 79.04(7), Si1–Zn–C36 164.07(16), N2–Zn–C36 116.89(17), Si1–N1–C1 116.5(2), Zn–N2–C1 121.1(2), Si1–N4–Si2 126.94(16), Si1–N4–Si3 109.82(14), Si2–N4–Si3 118.88(15), N1–C1–N2 117.1(3), N1–C1–N3 119.5(3), N2–C1–N3 123.4(3), Si1–C34–C35 111.5(4), Zn–C36–C37 117.7(3). Die an das Silicium-Atom Si1 gebundene Et-Gruppe (C34–C35) ist fehlgeordnet.

4.2.8 Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **27** mit einem bidentaten Guanidinato-, einem Amido- und einem Imino-Liganden^[i]

Verbindung **27** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -20 °C . Die Molekülstruktur von **27** im Kristall ist in Abb. 4.8 gezeigt.

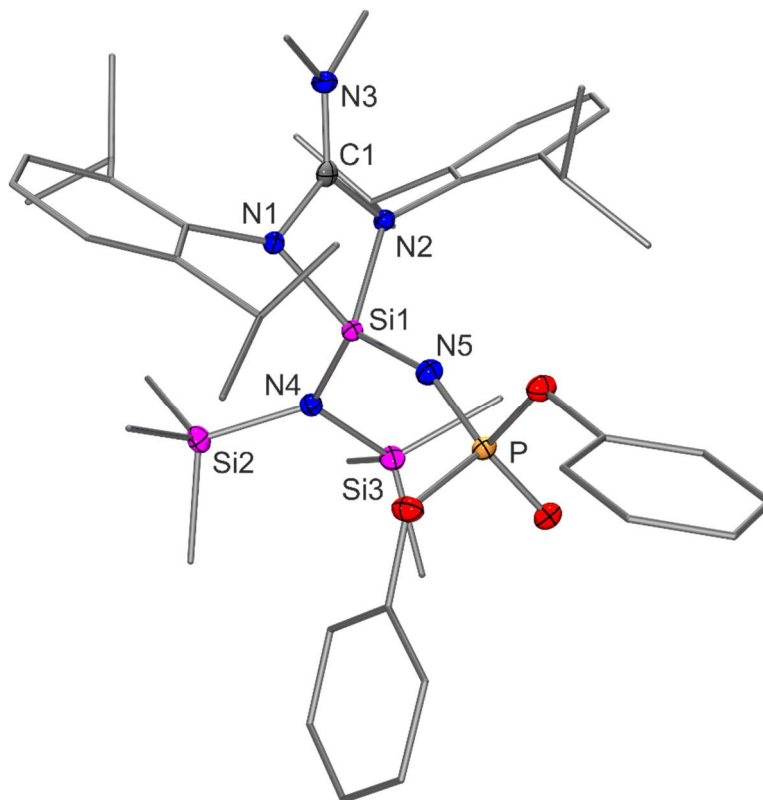


Abb. 4.8: Molekülstruktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–N1 183.11(14), Si1–N2 181.53(14), Si1–N4 171.45(14), Si1–N5 161.39(15), Si2–N4 175.14(15), Si3–N4 178.48(14), P–N5 154.88(15), N1–C1 137.1(2), N2–C1 136.7(2), N3–C1 132.6(2); N1–Si1–N2 72.74(6), N1–Si1–N4 120.06(7), N1–Si1–N5 113.30(7), N2–Si1–N4 114.26(7), N2–Si1–N5 113.03(7), N4–Si1–N5 116.06(7), Si1–N1–C1 90.22(10), Si1–N2–C1 91.03(10), Si1–N4–Si2 125.78(8), Si1–N4–Si3 116.54(8), Si2–N4–Si3 117.25(8), P–N5–Si1 157.64(10), N1–C1–N2 104.30(13), N1–C1–N3 127.43(15), N2–C1–N3 128.19(15).

^[i] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 19.0583(4)\text{ Å}$; $b = 12.448(3)\text{ Å}$; $c = 21.193(5)\text{ Å}$; $\beta = 111.028(9)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0362$.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4 -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $36.73(6)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $72.74(6)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $181.53(14)$ und $183.11(14)$ pm, wohingegen diejenige zu dem monodentaten Amido-Liganden etwas kürzer ist ($171.45(14)$ pm). Noch etwas kürzer, jedoch etwas länger als die P–N-Einfachbindung mit $154.88(15)$ pm, ist die Si=N-Doppelbindung des Imino-Liganden mit $161.39(15)$ pm. Der entsprechende P–N–Si-Winkel des Imino-Liganden beträgt $157.64(10)^\circ$.

4.2.9 Kristallstruktur der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–C-Bindung

4.2.9.1 Kristallstruktur von **28**^[j]

Verbindung **28** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20°C . Die Molekülstruktur von **28** im Kristall ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3C -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $37.38(12)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $72.09(12)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $184.3(3)$ und $184.4(3)$ pm, wohingegen die Si=N-Doppelbindung des Imino-Liganden mit $159.2(3)$ pm erwartungsgemäß deutlich kürzer ist; der Si–N–Si-Winkel liegt bei $150.97(19)^\circ$. Der Si1–C35-Bindungsabstand beträgt $188.3(4)$ pm und ist vergleichbar mit einer Si–C-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 194 pm).

^[j] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $Pna2_1$; $a = 20.438(3)$ Å; $b = 12.443(3)$ Å, $c = 16.688(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0369$.

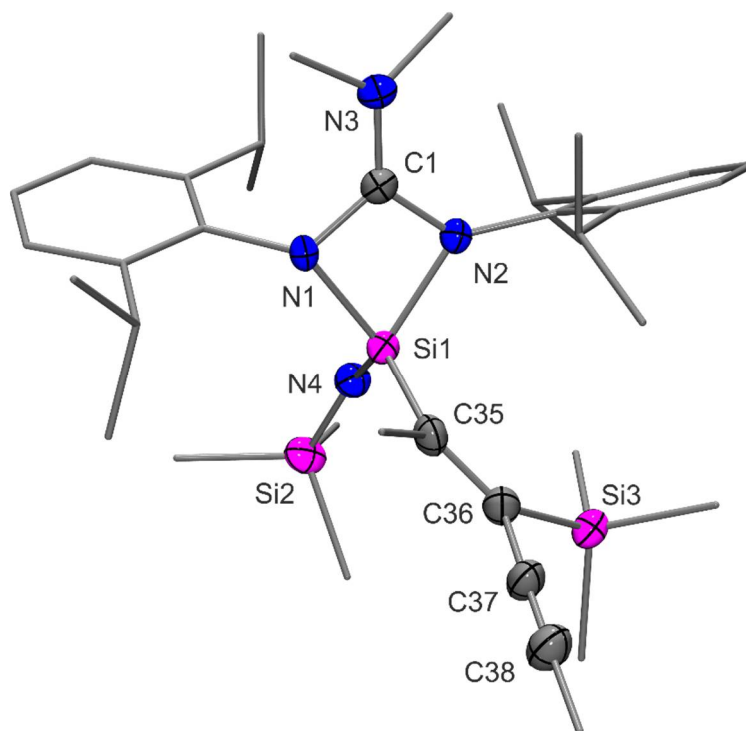


Abb. 4.9: Molekülstruktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–N1 184.4(3), Si1–N2 184.3(3), Si1–N4 159.2(3), Si1–C35 188.3(4), Si2–N4 166.8(3), Si3–C36 190.2(4), N1–C1 136.6(4), N2–C1 137.4(4), N3–C1 133.5(4), C35–C36 136.6(5), C36–C37 146.3(6), C37–C38 119.1(5); N1–Si1–N2 72.09(12), N1–Si1–N4 115.88(14), N1–Si1–C35 109.88(16), N2–Si1–N4 119.19(15), N2–Si1–C35 105.86(15), N4–Si1–C35 122.85(17), Si1–N1–C1 91.7(2), Si1–N2–C1 91.5(2), Si1–N4–Si2 150.97(19), N1–C1–N2 104.7(3), N1–C1–N3 127.1(3), N2–C1–N3 128.2(3), Si1–C35–C36 126.0(3), Si3–C36–C35 135.2(3), Si3–C36–C37 106.2(2), C35–C36–C37 118.3(4), C36–C37–C38 175.7(5).

4.2.9.2 Kristallstruktur von **29**^[k]

Verbindung **29** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **29** im Kristall ist in Abb. 4.10 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₃C-Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47°-Winkel von 37.77(11)°. Diese

^[k] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1$; $a = 10.601(2)$ Å; $b = 20.059(4)$ Å; $c = 12.105(3)$ Å; $\beta = 111.340(8)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0398$.

Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $71.70(11)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $183.3(3)$ und $185.3(3)$ pm, wohingegen die Si=N-Doppelbindung des Imino-Liganden mit $159.1(3)$ pm erwartungsgemäß deutlich kürzer ist; der Si–N–Si-Winkel liegt bei $155.11(18)^\circ$. Der Si1–C40-Bindungsabstand beträgt $189.5(3)$ pm und ist vergleichbar mit einer Si–C-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 194 pm).

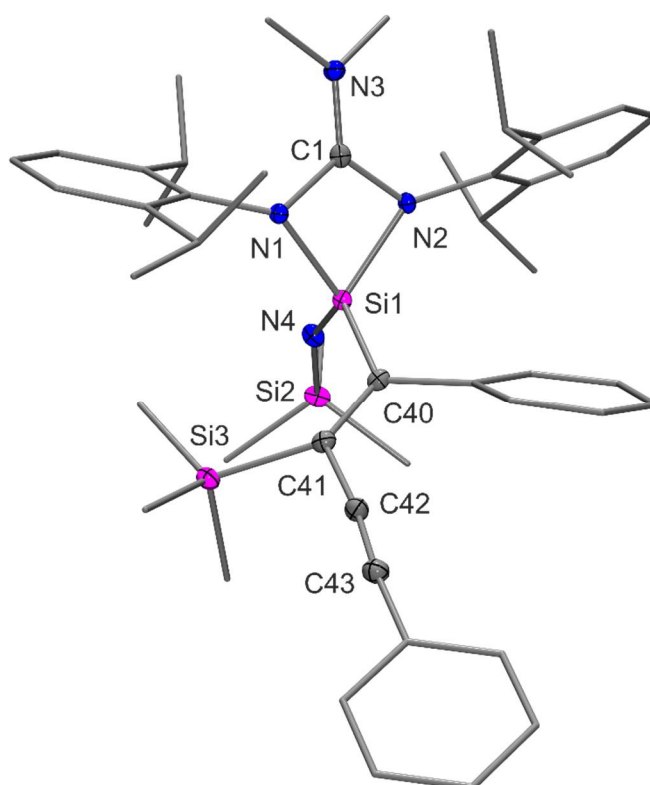


Abb. 4.10: Molekülstruktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1–N1 $183.3(3)$, Si1–N2 $185.3(3)$, Si1–N4 $159.1(3)$, Si1–C40 $189.5(3)$, Si2–N4 $167.1(3)$, Si3–C41 $192.1(3)$, N1–C1 $136.1(4)$, N2–C1 $135.7(4)$, N3–C1 $133.6(4)$, C40–C41 $137.4(4)$, C41–C42 $144.2(4)$, C42–C43 $120.6(4)$; N1–Si1–N2 $71.70(11)$, N1–Si1–N4 $117.90(13)$, N1–Si1–C40 $111.02(12)$, N2–Si1–N4 $117.62(13)$, N2–Si1–C40 $112.45(13)$, N4–Si1–C40 $117.74(14)$, Si1–N1–C1 $91.50(18)$, Si1–N2–C1 $90.77(18)$, Si1–N4–Si2 $155.11(18)$, N1–C1–N2 $105.2(2)$, N1–C1–N3 $127.5(3)$, N2–C1–N3 $127.3(3)$, Si1–C40–C41 $122.4(2)$, Si3–C41–C40 $134.6(2)$, Si3–C41–C42 $104.4(2)$, C40–C41–C42 $120.3(3)$, C41–C42–C43 $173.1(3)$.

4.2.10 Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Imino-Liganden sowie einer Si–El-Bindung (El = O, S, Se, Te)

4.2.10.1 Kristallstruktur von **30**^[1]

Verbindung **30** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **30** im Kristall ist in Abb. 4.11 gezeigt.

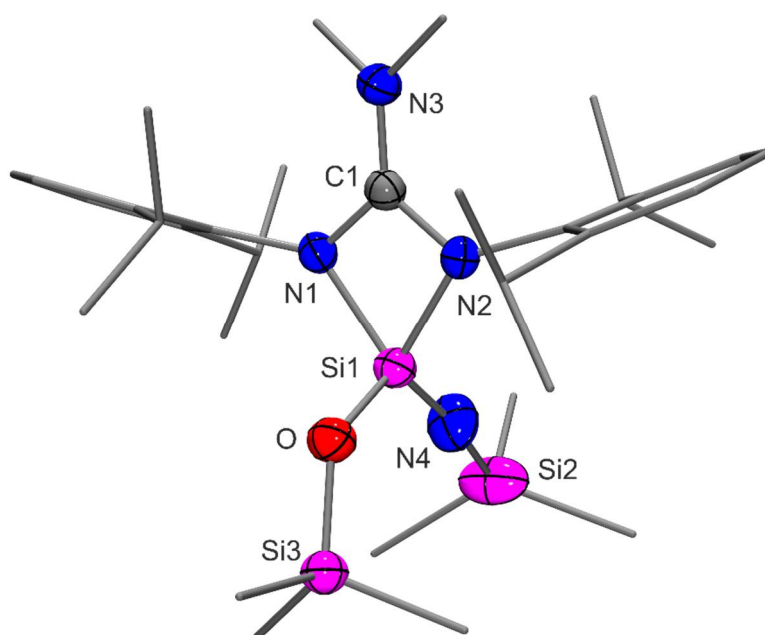


Abb. 4.11: Molekülstruktur von **30** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–O 162.53(14), Si1–N1 181.68(16), Si1–N2 182.89(15), Si1–N4 158.06(18), Si2–N4 164.44(18), Si3–O 165.36(14), N1–C1 136.4(2), N2–C1 135.3(2), N3–C1 133.4(2); O–Si1–N1 107.66(7), O–Si1–N2 107.86(7), O–Si1–N4 119.64(9), N1–Si1–N2 72.31(7), N1–Si1–N4 120.68(9), N2–Si1–N4 119.18(9), Si1–O–Si3 134.75(9), Si1–N1–C1 91.60(11), Si1–N2–C1 91.43(10), Si1–N4–Si2 171.62(14), N1–C1–N2 104.64(14), N1–C1–N3 126.64(16), N2–C1–N3 128.70(15).

Das Si-Koordinationspolyeder (*Si*N₃O-Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47°-Winkel von 37.16(7)°. Diese

^[1] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T* = 173(2) K; Raumgruppe *P*2₁/*c*; *a* = 10.8310(13) Å; *b* = 17.5167(17) Å; *c* = 20.340(2) Å; β = 94.796(14)°; *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0469.

Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $72.31(7)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $181.68(16)$ und $182.89(15)$ pm, wohingegen die Si=N-Doppelbindung des Imino-Liganden erwartungsgemäß deutlich kürzer ist ($158.06(18)$ pm). Bemerkenswert ist, dass das Si–N–Si-Fragment eine nahezu lineare Struktur aufweist (Si–N–Si-Winkel: $171.62(14)^\circ$), was sich mit einer partiellen Delokalisation des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom über die beiden Si–N-Bindungen interpretieren lässt. Der Si1–O-Bindungsabstand beträgt $162.53(14)$ pm und ist somit, genauso wie der gegenüberliegende Si3–O-Bindungsabstand mit $165.36(14)$ pm, deutlich kürzer als eine Si–O-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 183 pm), was sich mit einem partiellen Doppelbindungscharakter beider Si–O-Bindungen interpretieren lässt.

4.2.10.2 Kristallstrukturen der Verbindungen **31** und **32**

Die Strukturen der Verbindungen **31** und **32** wurden bereits hinreichend in der Master Thesis von Frau M. Sc. Anna Ulmer beschrieben (siehe Lit. [32]), weshalb an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet wird.

4.2.10.3 Kristallstruktur von **33**^[m]

Verbindung **33** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **33** im Kristall ist in Abb. 4.12 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₃Te-Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $36.88(12)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $72.59(12)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $182.0(3)$ und $182.5(3)$ pm, wohingegen die Si=N-Doppelbindung des Imino-Liganden mit $159.1(3)$ pm erwartungsgemäß deutlich kürzer ist; der Si–N–Si-Winkel beträgt $148.3(2)^\circ$. Die Si–Te-Bindung ist

^[m] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.0045(18)$ Å; $b = 37.086(6)$ Å; $c = 10.663(2)$ Å; $\beta = 108.251(7)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0420$.

251.96(11) pm lang und entspricht einer Si–Te-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 254 pm).

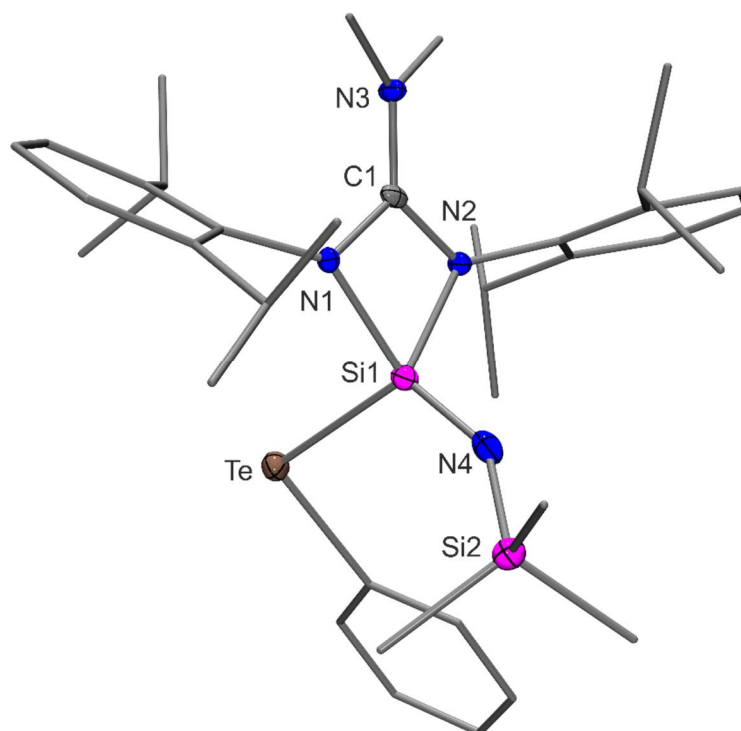


Abb. 4.12: Molekülstruktur von **33** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Te 251.96(11), Si1–N1 182.5(3), Si1–N2 182.0(3), Si1–N4 159.1(3), Si2–N4 167.5(3), N1–C1 136.2(4), N2–C1 135.0(4), N3–C1 132.5(4); Te–Si1–N1 102.46(10), Te–Si1–N2 110.33(10), Te–Si1–N4 120.82(12), N1–Si1–N2 72.59(12), N1–Si1–N4 124.48(15), N2–Si1–N4 116.25(14), Si1–N1–C1 90.6(2), Si1–N2–C1 91.2(2), Si1–N4–Si2 148.3(2), N1–C1–N2 105.4(3), N1–C1–N3 127.0(3), N2–C1–N3 127.5(3).

4.2.11 Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = S, Se, Te)

4.2.11.1 Kristallstruktur von **34**^[n]

Verbindung **34** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **34** im Kristall ist in Abb. 4.13 gezeigt.

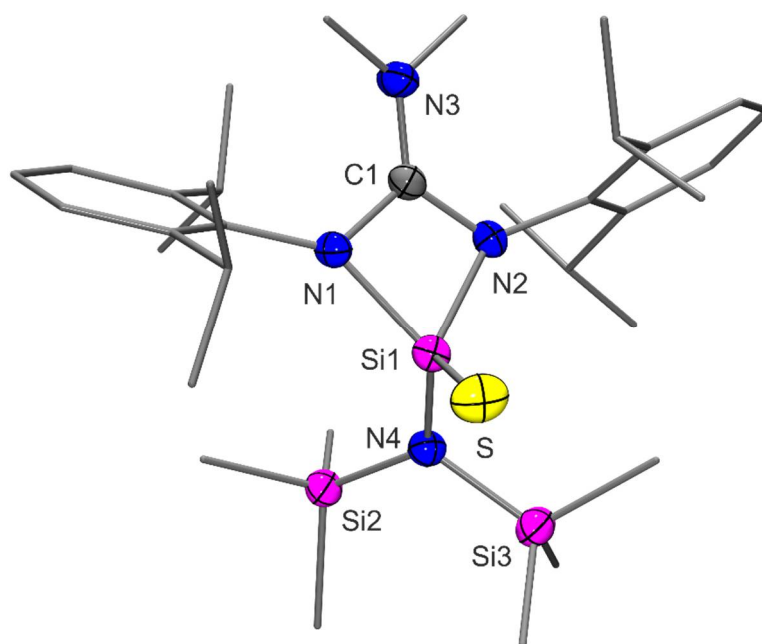


Abb. 4.13: Molekülstruktur von **34** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–S 199.76(7), Si1–N1 186.27(15), Si1–N2 184.92(16), Si1–N4 172.35(15), Si2–N4 175.73(15), Si3–N4 177.83(16), N1–C1 136.4(2), N2–C1 134.4(2), N3–C1 134.5(2); S–Si1–N1 115.80(6), S–Si1–N2 117.39(5), S–Si1–N4 115.31(6), N1–Si1–N2 70.96(7), N1–Si1–N4 119.28(7), N2–Si1–N4 110.54(8), Si1–N1–C1 90.49(11), Si1–N2–C1 91.70(12), Si1–N4–Si2 127.54(9), Si1–N4–Si3 113.61(8), Si2–N4–Si3 117.27(8), N1–C1–N2 105.42(14), N1–C1–N3 126.28(17), N2–C1–N3 128.22(17).

^[n] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.3006(17)$ Å; $b = 24.363(4)$ Å; $c = 12.8086(17)$ Å; $\beta = 98.711(16)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0400$.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3S -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $38.51(7)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $70.96(7)^\circ$. Die Si–N-Bindungs-längen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen $184.92(16)$ und $186.27(15)$ pm, wohingegen diejenige zu dem Amido-Liganden mit $172.35(15)$ pm etwas kürzer ist. Der Si–S-Bindungsabstand beträgt $199.76(7)$ pm und entspricht einer Si=S-Doppelbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 201 pm). Außerdem ist er vergleichbar mit anderen Si=S-Doppelbindungen tetrakoordinierter Silicium-Komplexen in der Literatur ($194.8(4)$ – $207.9(6)$ pm).^[22,23]

4.2.11.2 Kristallstruktur von **35**^[o]

Verbindung **35** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20°C . Die Molekülstruktur von **35** im Kristall ist in Abb. 4.14 gezeigt.

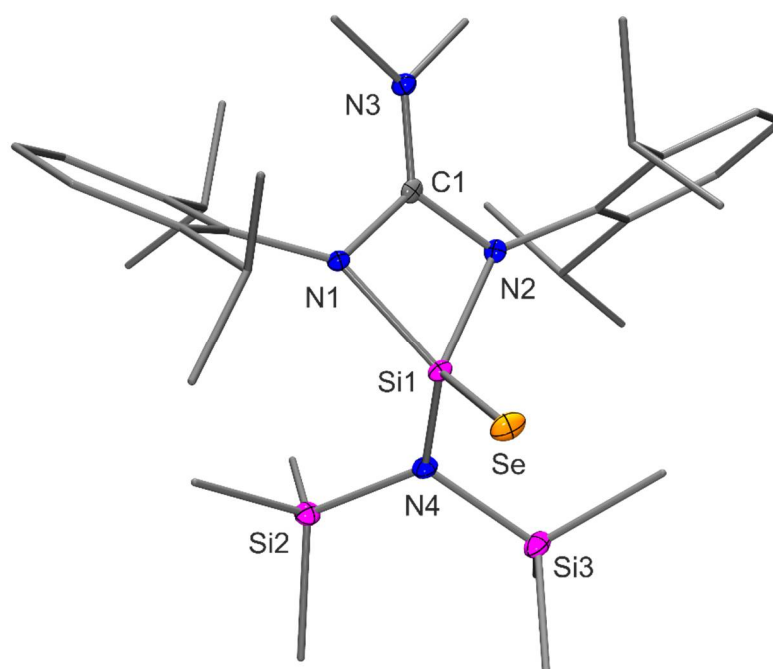


Abb. 4.14: Molekülstruktur von **35** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome.

^[o] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10.4990(19)$ Å; $b = 21.651(5)$ Å; $c = 16.814(3)$ Å; $\beta = 100.699(14)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0402$.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Se 214.64(8), Si1–N1 187.3(2), Si1–N2 185.9(2), Si1–N4 172.9(2), Si2–N4 175.9(2), Si3–N4 178.7(2), N1–C1 136.4(3), N2–C1 135.4(3), N3–C1 134.4(3); Se–Si1–N1 115.39(7), Se–Si1–N2 118.66(7), Se–Si1–N4 115.36(8), N1–Si1–N2 70.72(9), N1–Si1–N4 119.30(10), N2–Si1–N4 109.91(10), Si1–N1–C1 90.93(14), Si1–N2–C1 91.87(15), Si1–N4–Si2 126.08(12), Si1–N4–Si3 115.29(12), Si2–N4–Si3 116.59(11), N1–C1–N2 105.2(2), N1–C1–N3 127.2(2), N2–C1–N3 127.4(2).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Se -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $38.75(9)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $70.72(9)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen 185.9(2) und 187.3(2) pm, wohingegen diejenige zu dem Amido-Liganden mit 172.9(2) pm etwas kürzer ist. Der Si–Se-Bindungsabstand beträgt 214.64(8) pm und entspricht einer Si=Se-Doppelbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 214 pm). Außerdem ist er vergleichbar mit anderen Si=Se-Doppelbindungen tetrakoordinierter Silicium-Komplexe in der Literatur (209.6(1)–215.6(1) pm).^[22,23]

4.2.11.3 Kristallstruktur von **36**^[P]

Verbindung **36** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **36** ist in Abb. 4.15 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Te -Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47° -Winkel von $38.28(11)^\circ$. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von $71.19(11)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen 184.6(3) und 186.7(2) pm, wohingegen diejenige zu dem Amido-Liganden mit 173.0(2) pm etwas kürzer ist. Der Si–Te-Bindungsabstand beträgt 238.19(9) pm und entspricht einer Si–Te-Doppelbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 234 pm). Außerdem ist er vergleichbar mit anderen

[P] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 10.502(7)$ Å; $b = 16.956(8)$ Å; $c = 20.770(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0197$.

Si=Te-Doppelbindungen tetrakoordinierter Silicium-Komplexe in der Literatur (232.10(6)–238.3(2) pm).^[22,23]

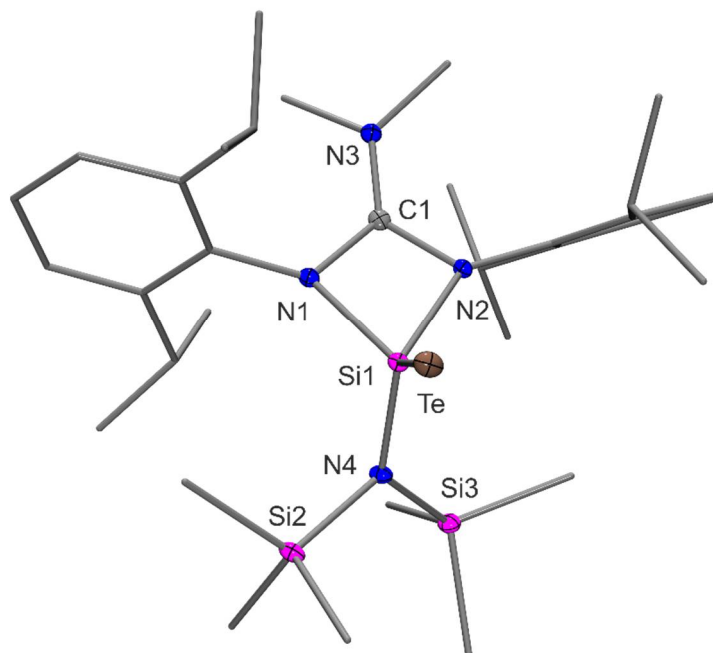


Abb. 4.15: Molekülstruktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–Te 238.19(9), Si1–N1 184.6(3), Si1–N2 186.7(2), Si1–N4 173.0(2), Si2–N4 178.6(2), Si3–N4 175.6(2), N1–C1 135.3(4), N2–C1 136.4(4), N3–C1 133.5(4); Te–Si1–N1 118.42(8), Te–Si1–N2 115.81(8), Te–Si1–N4 114.85(9), N1–Si1–N2 71.19(11), N1–Si1–N4 109.69(12), N2–Si1–N4 119.67(11), Si1–N1–C1 91.84(18), Si1–N2–C1 90.57(17), Si1–N4–Si2 115.12(12), Si1–N4–Si3 127.05(13), Si2–N4–Si3 117.10(13), N1–C1–N2 105.4(2), N1–C1–N3 128.2(3), N2–C1–N3 126.3(3).

4.2.12 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **37** mit einem bidentaten Guanidinato- und einem bidentaten *N,O*-chelatisierenden Carbamato-Liganden sowie einer Si–O-Bindung^[q]

Verbindung **37** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **37** im Kristall ist in Abb. 4.16 gezeigt.

^[q] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P1$; $a = 10.095(2)$ Å; $b = 10.667(2)$ Å; $c = 19.700(4)$ Å; $\alpha = 81.40(2)^\circ$; $\beta = 80.92(2)^\circ$; $\gamma = 67.32(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0388$.

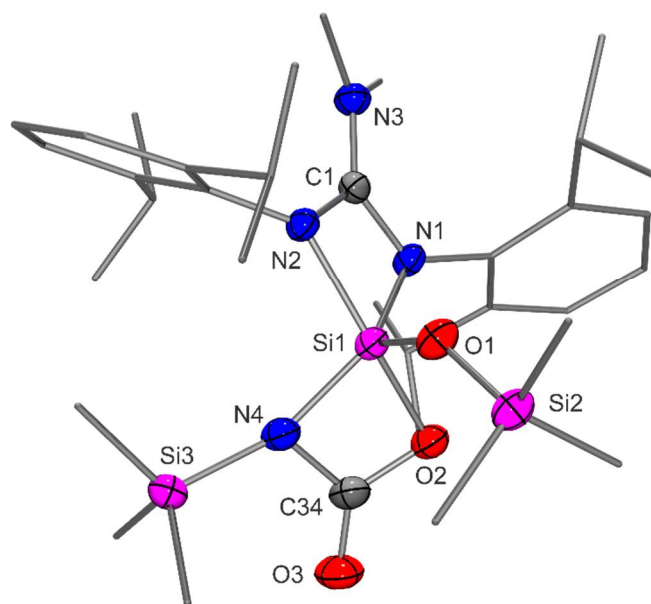


Abb. 4.16: Molekülstruktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–O1 162.93(15), Si1–O2 178.77(14), Si1–N1 182.00(16), Si1–N2 190.42(16), Si1–N4 177.75(19), Si2–O1 164.59(15), Si3–N4 177.20(18), O2–C34 133.0(3), O3–C34 122.2(3), N1–C1 136.2(2), N2–C1 134.2(2), N3–C1 134.0(2), N4–C34 141.1(3); O1–Si1–O2 99.55(7), O1–Si1–N1 114.28(8), O1–Si1–N2 97.84(7), O1–Si1–N4 117.58(8), O2–Si1–N1 93.63(7), O2–Si1–N2 160.00(6), O2–Si1–N4 75.16(7), N1–Si1–N2 70.12(7), N1–Si1–N4 128.03(8), N2–Si1–N4 105.21(8), Si1–O1–Si2 142.99(10), Si1–O2–C34 91.04(11), Si1–N1–C1 93.97(10), Si1–N2–C1 90.96(11), Si1–N4–Si3 152.78(10), Si1–N4–C34 88.87(12), Si3–N4–C34 116.01(13), N1–C1–N2 104.66(15), N1–C1–N3 127.50(16), N2–C1–N3 127.84(16), O2–C34–N4 104.93(16).

Das Si-Koordinationspolyeder von **37** (SiN_3O_2 -Gerüst) entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.89°). Das Stickstoff-Atom N1 des bidentaten Guanidinato-, das Stickstoff-Atom N4 des Carbamato- und das Sauerstoff-Atom O1 des Trimethylsilyloxo-Liganden besetzen jeweils die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide. Das Stickstoff-Atom N2 des Guanidinato- und das Sauerstoff-Atom O2 des Carbamato-Liganden besetzen die axialen Positionen. Die maximalen Abweichungen von den idealen 120- und 180° -Winkeln betragen $8.03(8)$ bzw. $20.00(6)^\circ$, und die Berry-Verzerrung beträgt 15.3%. Die starke Verzerrung wird durch die Geometrie der viergliedrigen SiN_2C - und SiONC -Ringe hervorgerufen, welche der bidentate Guanidinato-

bzw. Carbamato-Ligand mit dem Si-Koordinationszentrum ausbildet. Der N–Si–N-Winkel innerhalb des SiN₂C-Ringes beträgt 70.12(7)°, und der O–Si–N-Winkel innerhalb des SiONC-Ringes liegt bei 75.16(7)°. Der axiale Si1–O2-Bindungsabstand des Carbamato-Liganden ist mit 178.77(14) pm erwartungsgemäß deutlich länger als der äquatoriale Si1–O1-Abstand des Trimethylsilyloxo-Liganden mit 162.93(15) pm. Letzterer ist deutlich kürzer als eine Si–O-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 183 pm), was sich mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der Si1–O1-Bindung interpretieren lässt. Die äquatoriale Si–N-Bindungslänge des Carbamato-Liganden beträgt 177.75(19) pm. Der axiale Si–N-Bindungsabstand des bidentaten Guanidinato-Liganden ist mit 190.42(16) pm (Si1–N2) deutlich länger als der äquatoriale mit 182.00(16) pm (Si1–N1). Dies spiegelt sich auch in umgekehrter Weise in den N–C-Bindungslängen wider; der N_{äq}–C-Bindungsabstand N1–C1 (136.2(2) pm) ist länger als der N_{ax}–C-Bindungsabstand N2–C1 (134.2(2) pm), was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN₃-Fragments des Guanidinato-Liganden spricht.

4.2.13 Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **38** mit einem verbrückenden bidentaten Guanidinato- und einem Amido-Liganden sowie einer Si=S-Doppelbindung^[r]

Verbindung **38** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **38** im Kristall ist in Abb. 4.17 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₂SC-Gerüst) entspricht einem verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47°-Winkel von 9.74(11)°. Hierbei verbrückt der Guanidinato-Ligand das Si-Koordinationszentrum mit dem Kohlenstoff-Atom C34 unter der Ausbildung eines fünfgliedrigen SiN₂C₂-Ringes. Die Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem großen S1–Si1–N1-Winkel am Si-Koordinationszentrum von 119.21(6)°. Sowohl die Si–N-Bindungslänge des Guanidinato-Liganden mit 187.65(15) pm als auch die des Amido-Liganden mit 172.63(15) pm liegen im erwarteten Bereich. Die Si–C-Bindungslänge beträgt 187.99(19) pm und ist somit etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (194 pm). Sowohl die Si–S-Bindungslänge mit 200.72(8) pm als auch die C–S-Bindungslänge

^[r] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.4534(10)$ Å; $b = 15.7286(19)$ Å; $c = 23.816(2)$ Å; $\beta = 96.083(11)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0400$.

mit 163.27(19) pm ist vergleichbar mit einer Si=S- bzw. C=S-Doppelbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: Si=S, 201 pm; C=S, 161 pm).

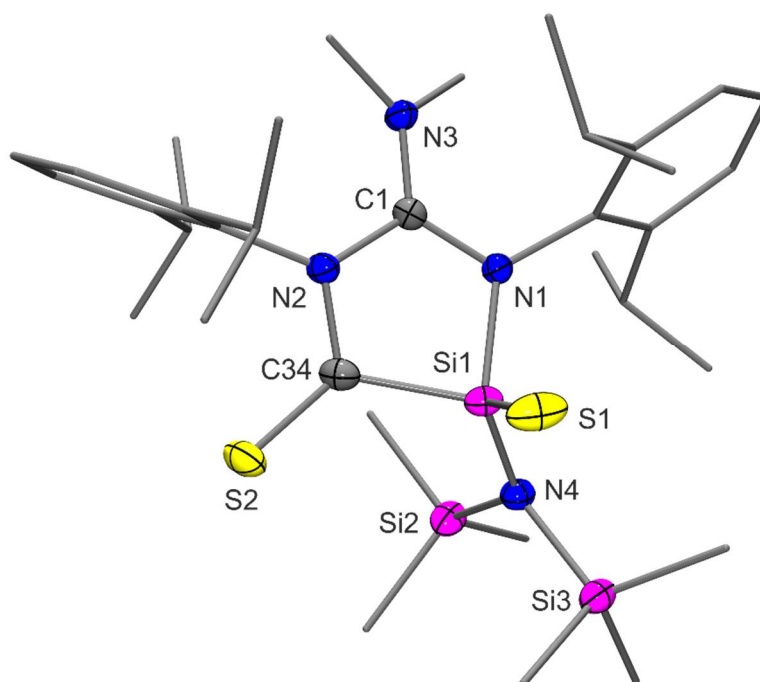


Abb. 4.17: Molekülstruktur von **38** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S1–Si1 200.72(8), S2–C34 163.27(19), Si1–N1 187.65(15), Si1–N4 172.63(15), Si1–C34 187.99(19), Si2–N4 177.00(16), Si3–N4 178.85(15), N1–C2 135.3(2), N2–C1 139.4(2), N2–C34 140.5(2), N3–C1 134.8(2); S1–Si1–N1 111.37(5), S1–Si1–N4 119.21(6), S1–Si1–C34 107.83(7), N1–Si1–N4 113.81(7), N1–Si1–C34 86.18(7), N4–Si1–C34 113.59(8), Si1–N1–C1 111.50(11), C1–N2–C34 114.76(14), Si1–N4–Si2 123.63(8), Si1–N4–Si3 114.31(9), Si2–N4–Si3 117.71(8), S2–C1–Si1 127.02(10), S2–C34–N2 123.40(14), Si1–C34–N2 109.34(13), N1–C1–N2 115.47(14), N1–C1–N3 124.06(16), N2–C1–N3 120.39(14).

4.2.14 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes $39 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si-B-Bindung^[s]

Verbindung **39** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ als das Hemitoluol-Solvat $39 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$. Die Molekülstruktur von **39** im Kristall von $39 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ ist in Abb. 4.18 gezeigt.

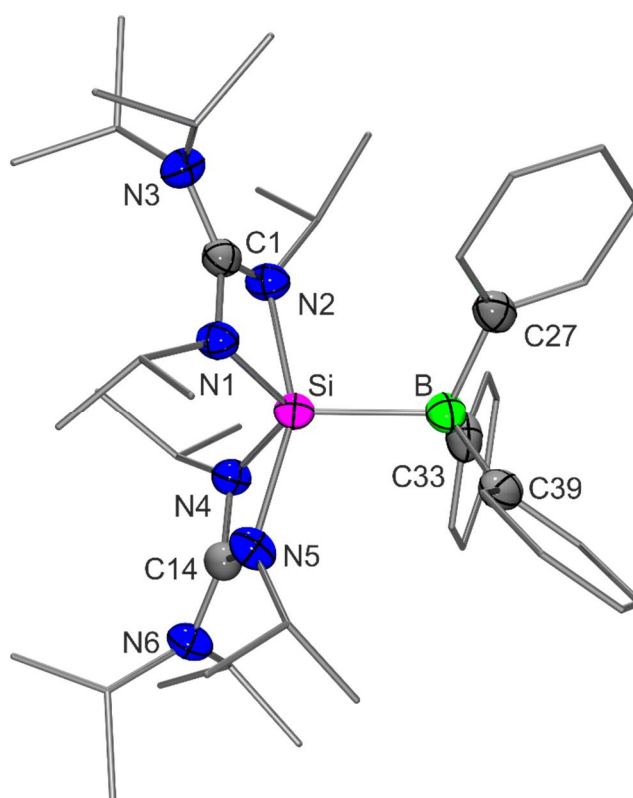


Abb. 4.18: Molekülstruktur von **39** im Kristall von $39 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$): B–Si 211.28(18), Si–N1 182.43(13), Si–N2 200.77(14), Si–N4 181.88(13), Si–N5 208.87(14), N1–C1 136.68(18), N2–C1 132.66(17), N3–C1 138.13(18), N4–C14 136.66(18), N5–C14 132.22(18), N6–C14 138.96(18), B–C27 164.4(2), B–C33 164.7(2), B–C39 164.4(2); B–Si–N1 124.63(6), B–Si–N2 101.58(6), B–Si–N4 119.89(6), B–Si–N5 105.08(6), N1–Si–N2 68.32(5), N1–Si–N4 115.45(6), N1–Si–N5 97.57(5), N2–Si–N4 97.95(6), N2–Si–N5

^[s] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.762(5)\text{ \AA}$; $b = 20.006(9)\text{ \AA}$; $c = 22.148(10)\text{ \AA}$; $\beta = 98.408(15)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0429$.

153.25(5), N4–Si–N5 66.77(6), Si–N1–C1 95.78(8), Si–N2–C1 89.01(9), Si–N4–C14 98.04(9), Si–N5–C14 87.51(9), N1–C1–N2 106.43(11), N1–C1–N3 125.47(12), N2–C1–N3 128.10(12), N4–C14–N5 107.02(12), N4–C14–N6 123.69(12), N5–C14–N6 129.29(13), Si–B–C27 112.80(10), Si–B–C33 101.10(9), Si–B–C39 116.04(10), C27–B–C33 115.87(12), C27–B–C39 99.13(11), C33–B–C39 112.68(12).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4B -Gerüst) von **39** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.97°). Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Bor-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $66.77(6)$ und $68.32(5)^\circ$. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180° -Winkel beträgt $26.75(5)^\circ$, und die Berry-Verzerrung liegt bei 26.5%. Die Si–B-Bindungslänge beträgt $211.28(18)$ pm und ist damit deutlich größer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (205 pm). Der Si–B-Bindungsabstand von **39** ist außerdem sowohl etwas länger als der des analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexes **3** ($206.7(3)$ pm)^[7e] als auch länger im Vergleich zu den Si–B-Abständen literaturbekannter Silylen–Boran-Addukten mit tri- bzw. tetrakoordinierten Si-Koordinationszentren ($196.24(5)$ – $210.8(2)$ pm).^[16] Die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungsabstände sind mit $181.88(13)$ und $182.43(13)$ pm kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: $200.77(14)$ und $208.87(14)$ pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit $136.66(18)$ und $136.68(18)$ pm länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit $132.22(18)$ und $132.66(17)$ pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht.

Das B-Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten Tetraeder mit Si–B–C- und C–B–C-Winkel in einem Bereich von $99.13(11)$ bis $116.04(10)^\circ$ und B–C-Bindungslängen von $164.4(2)$ bis $164.7(2)$ pm.

4.2.15 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **40** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung^[1]

Verbindung **40** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -20 °C . Die Molekülstruktur von **40** im Kristall ist in Abb. 4.19 gezeigt.

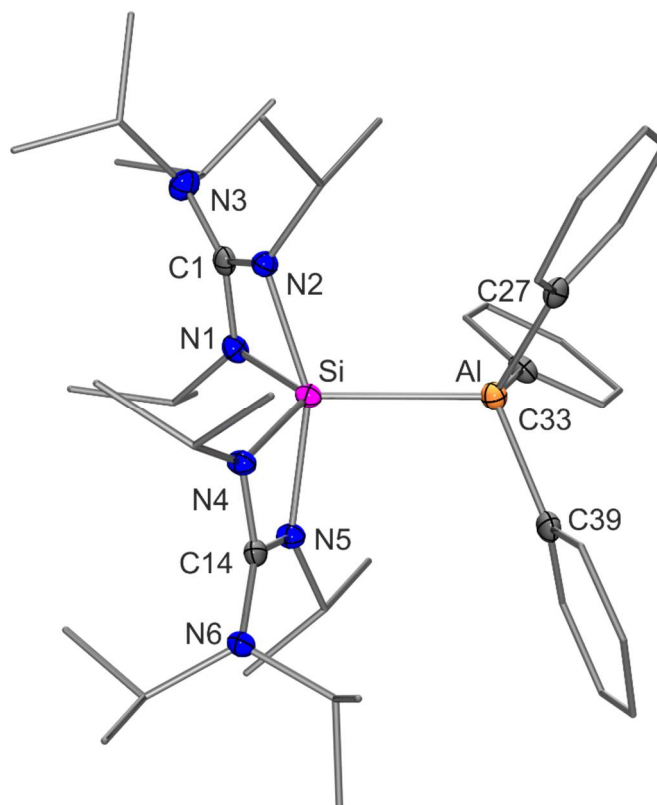


Abb. 4.19: Molekülstruktur von **40** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Al 255.44(17), Si–N1 181.94(15), Si–N2 194.57(14), Si–N4 181.09(15), Si–N5 203.35(15), Al–C27 201.00(18), Al–C33 200.81(18), Al–C39 201.43(18), N1–C1 136.00(19), N2–C1 133.85(19), N3–C1 136.67(19), N4–C14 135.35(18), N5–C14 131.59(19), N6–C14 139.69(19); Al–Si–N1 124.29(5), Al–Si–N2 108.12(6), Al–Si–N4 119.92(4), Al–Si–N5 96.68(5), N1–Si–N2 69.65(7), N1–Si–N4 115.17(6), N1–Si–N5 96.66(6), N2–Si–N4 98.94(7), N2–Si–N5 155.20(5), N4–Si–N5 67.44(7), Si–Al–C27 111.92(5), Si–Al–C33 105.50(5), Si–Al–C39 110.73(6), C27–Al–C33 110.23(8), C27–Al–C39 107.69(7), C33–Al–C39 110.81(7), Si–N1–C1 94.48(10), Si–N2–C1 89.66(10), Si–N4–C14 96.51(10),

^[1] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 11.635(8)\text{ Å}$; $b = 23.239(15)\text{ Å}$; $c = 16.351(11)\text{ Å}$; $\beta = 90.39(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0362$.

Si–N5–C14 87.86(10), N1–C1–N2 105.83(12), N1–C1–N3 126.47(13), N2–C1–N3 127.69(13), N4–C14–N5 106.72(12), N4–C14–N6 123.41(12), N5–C14–N6 129.60(13).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₄Al-Gerüst) von **40** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.38°). Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Aluminium-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN₂C-Ringe betragen 67.44(7) und 69.65(7)°. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180°-Winkel beträgt 24.80(5)°, und die Berry-Verzerrung liegt bei 24.0%. Die Si–Al-Bindungslänge beträgt 255.44(17) pm und ist damit deutlich größer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (247 pm). Die Si–Al-Bindungslänge von **40** ist außerdem sowohl etwas länger als die des analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexes **41** (252.93(14) pm; siehe Kapitel 4.2.16) als auch länger im Vergleich zu den Si–Al-Abständen literaturbekannter Silylen–Alan-Addukte (248.7(1)–251.4(1) pm).^[15a] Die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungslängen sind mit 181.09(15) und 181.94(15) pm auch hier kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: 194.57(14) und 203.35(15) pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit 135.35(18) und 136.00(19) pm länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit 131.59(19) und 133.85(19) pm, was für eine eingeschränkte Elektronen-delokalisation innerhalb des CN₃-Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht.

Das Al-Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten Tetraeder mit Si–Al–C- und C–Al–C-Winkel in einem Bereich von 105.50(5) bis 111.92(5)° und Al–C-Bindungslängen von 200.81(18) bis 201.43(18) pm.

4.2.16 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **41** mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden und einer Si–Al-Bindung^[u]

Verbindung **41** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **41** im Kristall ist in Abb. 4.20 gezeigt.

^[u] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $Pca2_1$; $a = 17.7123(9)$ Å; $b = 12.5593(7)$ Å; $c = 17.9008(9)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0466$.

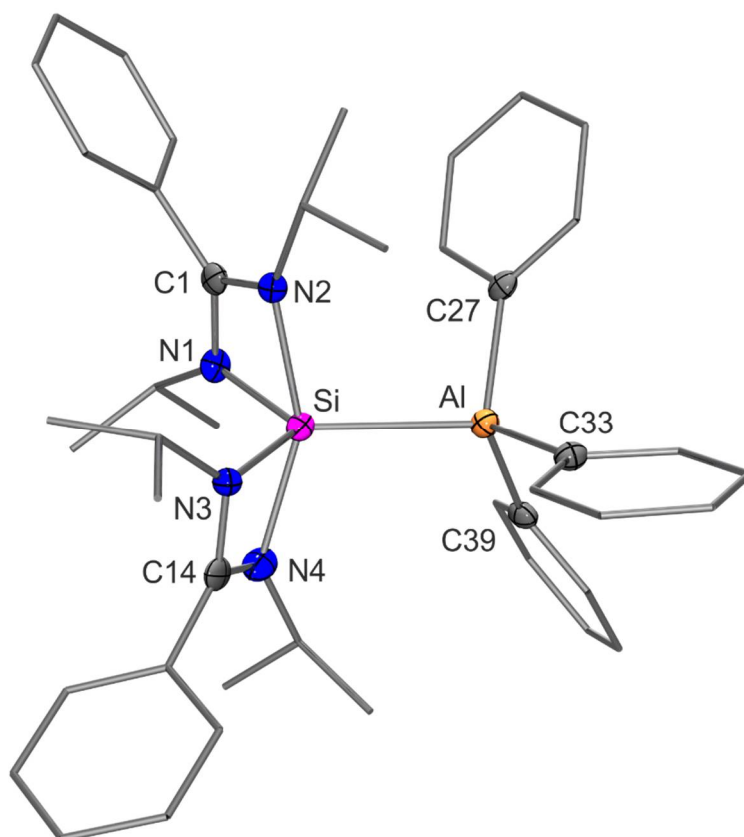


Abb. 4.20: Molekülstruktur von **41** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–Al 252.93(14), Si–N1 183.2(3), Si–N2 196.3(3), Si–N3 182.9(3), Si–N4 197.9(3), Al–C27 200.4(4), Al–C33 200.4(4), Al–C39 201.6(4), N1–C1 135.2(5), N2–C1 130.5(5), N3–C14 135.1(5), N4–C14 132.7(5); Al–Si–N1 120.00(11), Al–Si–N2 102.82(10), Al–Si–N3 130.93(11), Al–Si–N4 104.56(11), N1–Si–N2 68.90(14), N1–Si–N3 109.04(15), N1–Si–N4 97.68(15), N2–Si–N3 92.46(14), N2–Si–N4 152.61(15), N3–Si–N4 68.76(14), Si–Al–C27 102.14(12), Si–Al–C33 110.31(12), Si–Al–C39 114.54(12), C27–Al–C33 112.87(16), C27–Al–C39 109.61(16), C33–Al–C39 107.45(16), Si–N1–C1 93.7(2), Si–N2–C1 89.4(2), Si–N3–C14 94.9(2), Si–N4–C14 89.1(2), N1–C1–N2 108.0(3), N3–C14–N4 107.1(3).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4Al -Gerüst) von **41** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.97°). Die Stickstoff-Atome der Amidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Aluminium-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $68.76(14)$ und $68.90(14)^\circ$. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180° -Winkel beträgt $27.39(15)^\circ$, und die Berry-Verzerrung liegt bei 17.8%. Die Si–Al-Bindungslänge beträgt $252.93(14)$ pm und ist damit

deutlich größer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (247 pm), jedoch kürzer als der Si–Al-Abstand der analogen Bis(guanidinato)silicium(II)-Verbindung **40** (255.44(17) pm; siehe Kapitel 3.2.15). Die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungsabstände sind mit 182.9(3) und 183.2(3) pm auch hier kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: 196.3(3) und 197.9(3) pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N–C-Bindungslängen der Amidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit 135.1(5) und 135.2(5) pm etwas länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit 130.5(5) und 132.7(5) pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des NCN-Fragments der bidentaten Amidinato-Liganden spricht.

Das Al-Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten Tetraeder mit Si–Al–C- und C–Al–C-Winkel in einem Bereich von 102.14(12) bis 114.54(12)° und Al–C-Bindungslängen von 200.4(4) bis 201.6(4) pm.

4.2.17 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **42** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Zn-Bindung^[v]

Verbindung **42** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung (THF) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **42** im Kristall ist in Abb. 4.21 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₄Zn-Gerüst) von **42** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.99°). Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN₂C-Ringe betragen 68.94(10) und 69.32(10)°. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180°-Winkel beträgt 21.45(10)°, und die Berry-Verzerrung liegt bei 22.9%. Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Zink-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Die Si–Zn-Bindungslänge beträgt 235.31(9) pm und ist sowohl vergleichbar mit den Si–Zn-Abständen der Komplexe **25** (237.84(7) pm) und **26** (233.29(10) pm) als auch mit denen anderer literaturbekannter Silicium–Zink-Komplexe (223.52(10)–244.3(1) pm).^[15] Die äquatorialen Si–N-Bindungslängen sind mit 179.5(2) und 180.4(2) pm auch hier kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: 198.6(2) und 201.2(2) pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit 135.1(4) und 135.7(4) pm etwas länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit

^[v] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 9.888(2)$ Å; $b = 17.595(4)$ Å; $c = 19.113(5)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0260$.

132.6(4) und 133.5(4) pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht.

Das Zn-Atom von **42** ist trigonal-planar koordiniert (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 359.94°), wobei die beiden Zn–Cl-Abstände etwas voneinander abweichen (220.22(9) und 223.52(10) pm).

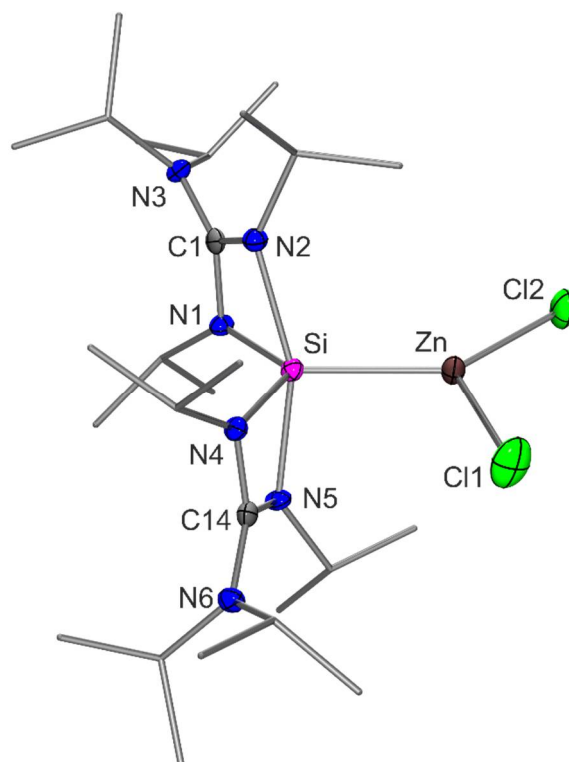


Abb. 4.21: Molekülstruktur von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Zn–Cl1 223.52(10), Zn–Cl2 220.22(9), Zn–Si 235.31(9), Si–N1 180.4(2), Si–N2 201.2(2), Si–N4 179.5(2), Si–N5 198.6(2), N1–C1 135.7(4), N2–C1 132.6(4), N3–C1 137.3(4), N4–C14 135.1(4), N5–C14 133.5(4), N6–C14 138.0(4); Cl1–Zn–Cl2 111.05(4), Cl1–Zn–Si 113.16(4), Cl2–Zn–Si 135.73(3), Zn–Si–N1 130.84(9), Zn–Si–N2 104.28(8), Zn–Si–N4 111.72(9), Zn–Si–N5 96.98(8), N1–Si–N2 68.94(10), N1–Si–N4 117.43(12), N1–Si–N5 99.18(11), N2–Si–N4 99.59(10), N2–Si–N5 158.55(10), N4–Si–N5 69.32(10), Si–N1–C1 95.54(18), Si–N2–C1 87.46(17), Si–N4–C14 95.33(18), Si–N5–C14 87.50(17), N1–C1–N2 107.6(2), N1–C1–N3 124.9(3), N2–C1–N3 127.4(3), N4–C14–N5 106.8(2), N4–C14–N6 125.9(3), N5–C14–N6 127.2(3).

4.2.18 Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe 43–45 mit einem bidentaten und einem bidentaten verbrückenden Guanidinato-Liganden

Die Strukturen der Verbindungen **43–45** wurden bereits hinreichend in der Diplomarbeit von Frau Dipl.-Chem. Dorit Kloß beschrieben (siehe Lit. [35]), weshalb an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet wird.

4.2.19 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **46** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–Fe-Bindung^[w]

Verbindung **46** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -30 °C . Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **46a** und **46b** im Kristall von **46** sind in Abb. 4.22 gezeigt.

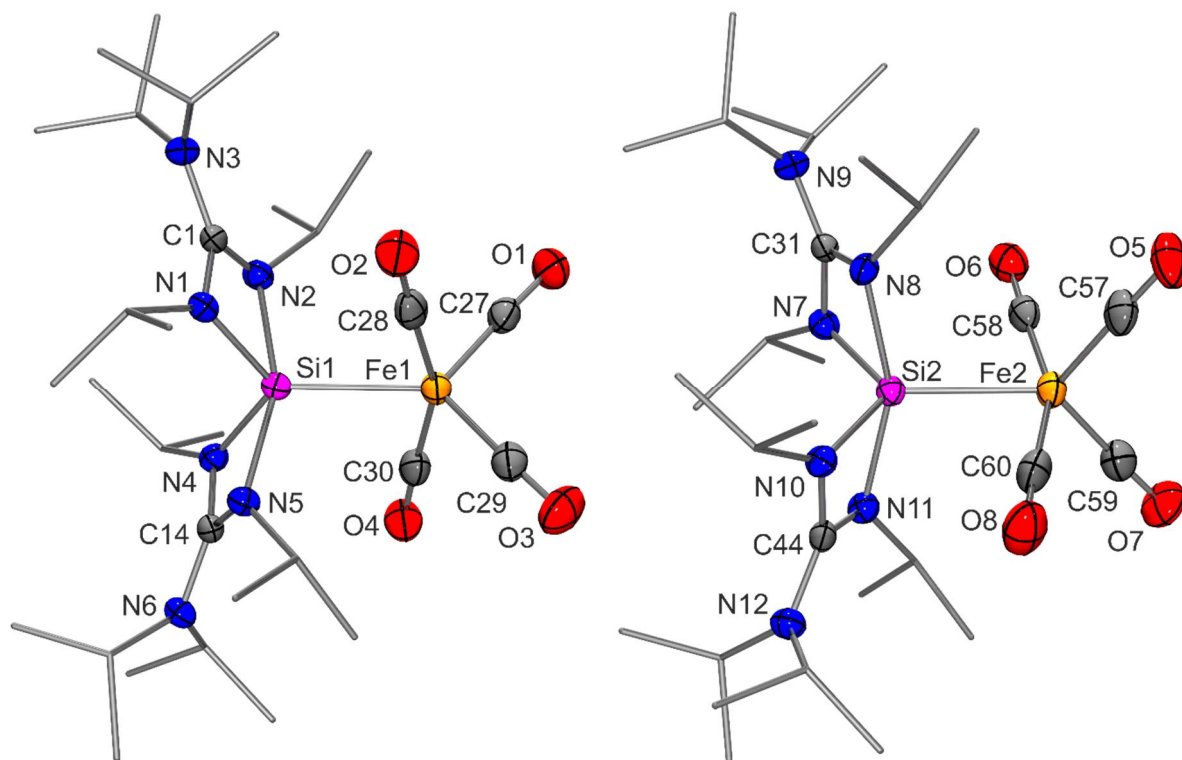


Abb. 4.22: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **46a** (links) und **46b** (rechts) im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen

^[w] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 12.3557(18)\text{ Å}$; $b = 37.129(7)\text{ Å}$; $c = 15.663(2)\text{ Å}$; $\beta = 99.162(17)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0364$.

Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **46a**: Fe1–Si1 236.30(8), Fe1–C27 176.5(3), Fe1–C28 176.7(3), Fe1–C29 177.0(3), Fe1–C30 176.9(3), Si1–N1 182.88(19), Si1–N2 196.6(2), Si1–N4 182.24(18), Si1–N5 197.30(19), N1–C1 135.5(3), N2–C1 133.8(3), N3–C1 137.9(3), N4–C14 134.6(3), N5–C14 133.9(3), N6–C14 138.4(3), C27–O1 117.3(3), C28–O2 117.0(3), C29–O3 116.3(3), C30–O4 117.1(3); Si1–Fe1–C27 123.00(9), Si1–Fe1–C28 79.52(8), Si1–Fe1–C29 128.72(8), Si1–Fe1–C30 78.43(8), C27–Fe1–C28 95.93(11), C27–Fe1–C29 108.27(12), C27–Fe1–C30 99.13(12), C28–Fe1–C29 96.60(12), C28–Fe1–C30 157.64(11), C29–Fe1–C30 94.26(12), Fe1–Si1–N1 122.53(6), Fe1–Si1–N2 100.32(6), Fe1–Si1–N4 124.27(7), Fe1–Si1–N5 100.65(6), N1–Si1–N2 68.87(8), N1–Si1–N4 113.20(8), N1–Si1–N5 99.20(8), N2–Si1–N4 98.20(9), N2–Si1–N5 158.02(8), N4–Si1–N5 68.91(8), Si1–N1–C1 95.03(14), Si1–N2–C1 89.57(14), Si1–N4–C14 95.14(14), Si1–N5–C14 88.78(14), N1–C1–N2 105.84(18), N1–C1–N3 125.3(2), N2–C1–N3 128.8(2), N4–C14–N5 106.49(17), N4–C14–N6 125.9(2), N5–C14–N6 127.6(2), Fe1–C27–O1 177.3(2), Fe1–C28–O2 177.4(2), Fe1–C29–O3 178.1(2), Fe1–C30–O4 177.4(2). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **46b**: Fe2–Si2 233.90(8), Fe2–C57 177.5(3), Fe2–C58 176.1(3), Fe2–C59 177.5(3), Fe2–C60 176.4(3), Si2–N7 182.74(19), Si2–N8 196.2(2), Si2–N10 182.38(19), Si2–N11 196.0(2), N7–C31 136.1(3), N8–C31 134.2(3), N9–C31 137.6(3), N10–C44 136.2(3), N11–C44 133.6(3), N12–C44 138.1(3), C57–O5 116.8(3), C58–O6 117.2(3), C59–O7 115.7(3), C60–O8 117.0(3); Si2–Fe2–C57 122.93(9), Si2–Fe2–C58 78.29(9), Si2–Fe2–C59 125.18(9), Si2–Fe2–C60 80.40(9), C57–Fe2–C58 96.25(12), C57–Fe2–C59 111.89(12), C57–Fe2–C60 94.84(12), C58–Fe2–C59 96.23(11), C58–Fe2–C60 158.68(12), C59–Fe2–C60 96.44(12), Fe2–Si2–N7 123.69(7), Fe2–Si2–N8 100.50(6), Fe2–Si2–N10 122.33(7), Fe2–Si2–N11 102.68(7), N7–Si2–N8 69.38(8), N7–Si2–N10 113.98(9), N7–Si2–N11 97.11(8), N8–Si2–N10 98.20(8), N8–Si2–N11 156.83(9), N10–Si2–N11 69.40(8), Si2–N7–C31 94.64(13), Si2–N8–C31 89.40(13), Si2–N10–C44 94.55(14), Si2–N11–C44 89.46(14), N7–C31–N8 106.08(18), N7–C31–N9 126.15(19), N8–C31–N9 127.8(2), N10–C44–N11 106.14(18), N10–C44–N12 126.3(2), N11–C44–N12 127.6(2), Fe2–C57–O5 178.8(3), Fe2–C58–O6 177.9(2), Fe2–C59–O7 177.9(2), Fe2–C60–O8 178.2(3).

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_4Fe -Gerüste) von **46a** und **46b** entsprechen stark verzerrten trigonalen Bipyramiden (Summe der äquatorialen Bindungswinkel beider Moleküle (**46a/46b**: 360.00°). Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $68.87(8)/68.91(8)^\circ$ (**46a**) und $69.38(8)/69.40(8)^\circ$ (**46b**), und die Abweichungen der axialen N–Si–N-Winkel von dem idealen 180° -Winkel betragen $21.98(8)$ (**46a**) und $23.17(9)^\circ$ (**46b**). Die Berry-Verzerrung beträgt $20.0/17.4\%$ (**46a/46b**) und ist somit bei beiden Molekülen größer als bei der analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Verbindung **7**.^[7c] Die Stickstoff-Atome der

Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Eisen-Atom befindet sich in beiden Molekülen in einer äquatorialen Position. Die Si–Fe-Bindungslängen betragen 233.90(8) und 236.30(8) pm und sind somit etwas länger als diejenigen der analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Verbindung **7** mit 231.75(6) pm^[7c] sowie anderen literaturbekannten Verbindungen mit einer Eisen–Silicium-Einfachbindung (219.9(2)–229.5(1) pm).^[18,19] Die äquatorialen Si–N-Bindungslängen liegen im Bereich von 182.24(18) bis 182.88(19) pm und sind kürzer als die axialen mit 196.0(2) bis 197.30(19) pm.

Die Fe-Koordinationspolyeder von **46** entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden (Summe der äquatorialen Bindungswinkel beider Moleküle (**46a/46b**: 360.00°), wobei das Silicium-Atom jeweils eine äquatoriale Position besetzt. Die axialen C–Fe–C-Winkel betragen 157.64(11) (**46a**) und 158.68(12)° (**46b**), und die Berry-Verzerrung liegt bei 36.2/27.5%. Entsprechend der analogen Amidinato-Verbindung **7** (siehe hierzu Lit. [7c] und [31]) zeigt sich, dass die axial gebundenen Carbonyl-Liganden mit Si–Fe–C-Winkeln im Bereich von 78.29(9) bis 80.40(9)° in Richtung des Silicium-Atoms abgewinkelt sind, was auch als „umbrella effect“ bezeichnet wird. Die axialen und äquatorialen Fe–C-Bindungslängen sind sehr ähnlich und reichen von 176.4(3) bis 177.5(3) pm.

4.2.20 Kristallstruktur des neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **47** mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=N-Doppelbindung^[x]

Verbindung **47** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C. Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **47a** und **47b** im Kristall von **47** sind in Abb. 4.23 gezeigt.

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN₄-Gerüste) entsprechen stark verzerrten Tetraedern mit maximalen Abweichungen von dem idealen 109.47°-Winkel von 37.63(15) (**47a**) bzw. 37.80(16)° (**47b**). Diese Verzerrungen resultieren hauptsächlich aus den kleinen N–Si–N-Winkeln der bidentaten Guanidinato-Liganden mit den Si-Koordinationszentren von 71.84(15) (**47a**) bzw. 71.67(16)° (**47b**). Die Si–N-Bindungslängen der bidentaten Guanidinato-Liganden liegen im Bereich von 182.5(4) bis 185.8(4) pm und im Falle der monodentaten Guanidinato-Liganden bei 171.5(4) (**47a**) bzw. 171.4(4) pm (**47b**). Noch deutlich kürzer sind die Si=N-

^[x] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe Pc ; $a = 11.568(2)$ Å; $b = 17.300(3)$ Å; $c = 18.036(3)$ Å; $\beta = 90.300(7)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0417$.

Doppelbindungen mit Bindungslängen von 159.8(4) (**47a**) bzw. 158.6(4) pm (**47b**). Sie liegen im Bereich von denjenigen anderer tetrakoordinierter Silaimine (157.28(12)–159.36(14) pm),^[61,8b-c] sind jedoch etwas kürzer im Vergleich zu derjenigen der Amidinatoanalogen Verbindung **8** mit 161.27(15) pm.^[8h]

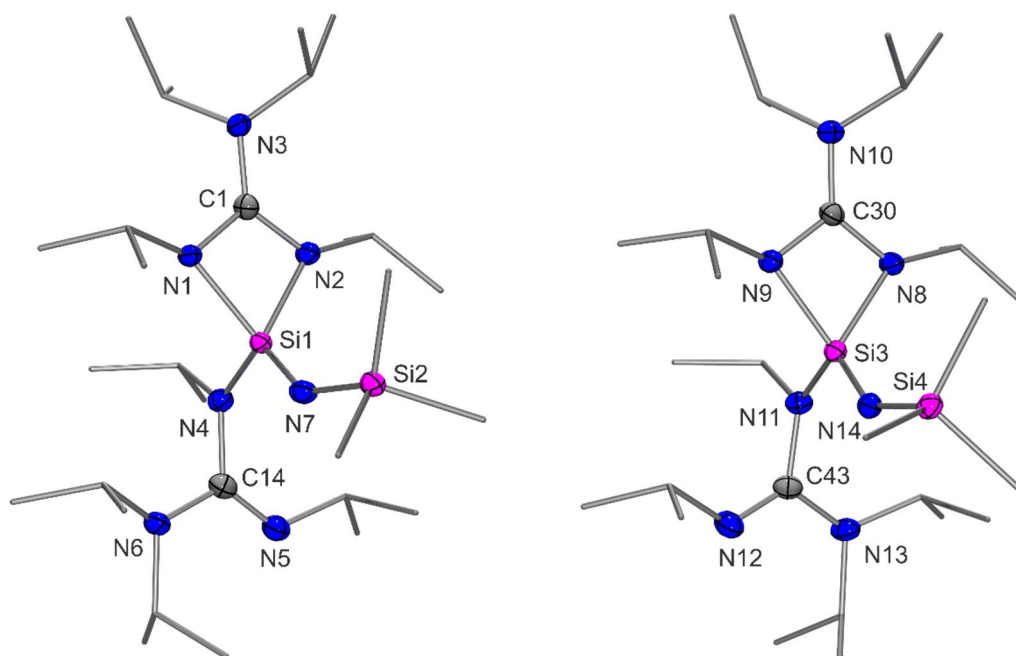


Abb. 4.23: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **47a** (links) und **47b** (rechts) im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **47a**: Si1–N1 185.8(4), Si1–N2 182.5(4), Si1–N4 171.5(4), Si1–N7 159.8(4), Si2–N7 166.7(4), N1–C1 134.7(5), N2–C1 134.3(5), N3–C1 136.9(6), N4–C14 145.4(5), N5–C14 127.0(6), N6–C14 138.8(5); N1–Si1–N2 71.84(15), N1–Si1–N4 106.90(18), N1–Si1–N7 123.01(18), N2–Si1–N4 111.80(18), N2–Si1–N7 123.01(18), N4–Si1–N7 115.38(18), Si1–N1–C1 89.8(3), Si1–N2–C1 91.3(3), Si1–N4–C14 120.2(3), Si1–N7–Si2 143.7(2), N1–C1–N2 106.9(4), N1–C1–N3 125.0(4), N2–C1–N3 128.1(4), N4–C14–N5 125.1(4), N4–C14–N6 116.0(4), N5–C14–N6 118.7(4). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **47b**: Si3–N8 183.3(4), Si3–N9 184.2(3), Si3–N11 171.4(4), Si3–N14 158.6(4), Si4–N14 167.2(4), N8–C30 134.5(5), N9–C30 134.9(5), N10–C30 136.3(5), N11–C43 145.2(5), N12–C43 127.5(5), N13–C43 138.8(5); N8–Si3–N9 71.67(16), N8–Si3–N11 111.23(18), N8–Si3–N14 119.8(2), N9–Si3–N11 107.93(17), N9–Si3–N14 123.73(18), N11–Si3–N14 115.12(19), Si3–N8–C30 91.3(3), Si3–N9–C30 90.8(3), Si3–N11–C43 121.1(3), Si3–N14–Si4 144.6(2), N8–C30–N9 106.0(4), N8–C30–N10 128.2(4), N9–C30–N10 125.8(4), N11–C43–N12 126.1(4), N11–C43–N13 115.4(4), N12–C43–N13 118.6(4).

4.2.21 Kristallstruktur des neutralen dinuklearen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **48** mit vier monodentaten Guanidinato- und jeweils zwei verbrückenden Oxo-Liganden^[y]

Verbindung **48** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **48** im Kristall ist in Abb. 4.24 gezeigt.

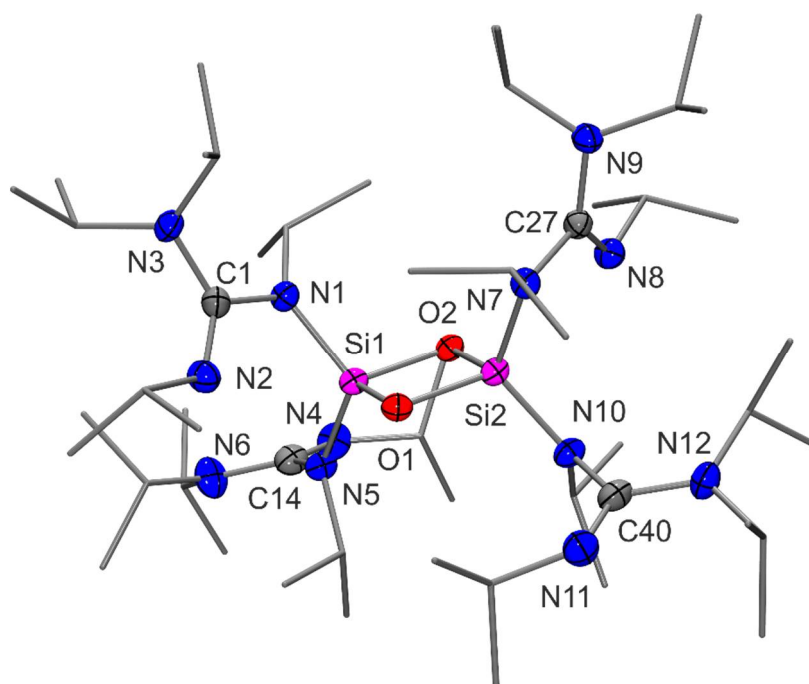


Abb. 4.24: Molekülstruktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–O1 165.99(11), Si1–O2 169.47(12), Si1–N1 174.50(15), Si1–N4 171.86(14), Si2–O1 169.08(13), Si2–O2 165.90(12), Si2–N7 174.93(14), Si2–N10 172.20(15), N1–C1 141.4(2), N2–C1 127.6(2), N3–C1 141.3(2), N4–C14 144.5(2), N5–C14 128.5(2), N6–C14 137.8(3), N7–C27 140.8(2), N8–C27 128.4(2), N9–C27 141.3(2), N10–C40 145.3(2), N11–C40 127.8(2), N12–C40 138.8(2); O1–Si1–O2 87.67(6), O1–Si1–N1 115.99(6), O1–Si1–N4 113.48(6), O2–Si1–N1 108.37(6), O2–Si1–N4 112.49(7), N1–Si1–N4 115.43(7), O1–Si2–O2 87.82(6), O1–Si2–N7 108.11(6), O1–Si2–N10 112.83(7), O2–Si2–N7 115.48(6), O2–Si2–N10 112.78(6), N7–Si2–N10 116.27(7), Si1–O1–Si2 92.31(6), Si1–O2–Si2 92.20(6), Si1–N1–C1 113.39(11), Si1–N4–C14 124.09(12), Si2–N7–C27 113.45(11), Si2–N10–C40 123.82(11), N1–C1–N2 115.34(15), N1–C1–N3 117.30(15), N2–C1–N3 127.31(16), N4–C14–N5

^[y] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $Pbca$; $a = 13.099(2)$ Å; $b = 23.999(5)$ Å; $c = 38.954(7)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0405$.

125.40(17), N4–C14–N6 116.97(16), N5–C14–N6 117.60(16), N7–C27–N8 115.38(15), N7–C27–N9 117.90(14), N8–C27–N9 126.69(16), N10–C40–N11 126.03(17), N10–C40–N12 116.16(16), N11–C40–N12 117.77(16).

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_2O_2 -Gerüste) entsprechen stark verzerrten Tetraedern mit maximalen Abweichungen von dem idealen 109.47° -Winkel von $21.65(6)$ und $21.80(6)^\circ$. Die Oxo-Liganden verbrücken die beiden Si-Koordinationszentren unter Ausbildung eines planaren viergliedrigen Si_2O_2 -Ringes (Summe der Winkel im Ring: 360° ; Si–O–Si-Winkel: $92.31(6)$ und $92.20(6)^\circ$; O–Si–O-Winkel: $87.67(6)$ und $87.82(6)^\circ$), bei dem vor Allem die kleineren O–Si–O-Winkel zu den starken Verzerrungen der beiden Tetraeder führen. Die vier Si–O-Bindungen liegen im Bereich von $165.90(12)$ bis $169.47(12)$ pm, und die vier Si–N-Abstände der monodentaten Guanidinato-Liganden zu den Si-Koordinationszentren reichen von $171.86(14)$ bis $174.93(14)$ pm. Weiterhin findet man in den vier monodentat gebundenen Guanidinato-Liganden lokalisierte $\text{N}_{\text{Si}}\text{–C}$ -Einfachbindungen von $140.8(2)$, $141.4(2)$, $144.5(2)$ und $145.3(2)$ pm und N=C-Doppelbindungen im Bereich von $127.6(2)$ bis $128.5(2)$ pm.

4.2.22 Kristallstrukturen der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem mono- und einem bidentaten Guanidinato-Liganden sowie einer Si=El-Doppelbindung (El = S, Se, Te)

4.2.22.1 Kristallstruktur von **49** (El = S)^[z]

Verbindung **49** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20°C . Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **49a** und **49b** im Kristall von **49** sind in Abb. 4.25 gezeigt.

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_3S -Gerüste) entsprechen stark verzerrten Tetraedern mit maximalen Abweichungen von dem idealen 109.47° -Winkel von $37.34(8)$ (**49a**) bzw. $37.34(9)^\circ$ (**49b**). Die Verzerrungen resultieren hauptsächlich aus den kleinen N–Si–N-Winkeln der bidentaten Guanidinato-Liganden mit den Si-Koordinationszentren von $72.13(8)$ bzw. $72.13(9)^\circ$. Die Si–N-Bindungslängen liegen im Falle der bidentaten Guanidinato-Liganden im Bereich von $182.37(19)$ bis $183.97(18)$ pm und bei $172.26(18)$ (**49a**) bzw. $171.9(2)$ pm (**49b**)

^[z] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 9.0731(17)$ Å; $b = 38.459(8)$ Å; $c = 18.339(4)$ Å; $\beta = 97.90(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0486$.

im Falle der monodentaten Guanidinato-Liganden. Verbindung **49** besitzt eine Si=S-Doppelbindung mit Bindungslängen von 198.86(9) (**49a**) bzw. 198.86(10) pm (**49b**) (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 201 pm). Diese liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit der Länge anderer Si=S-Doppelbindungen in tetrakoordinierten Silicium-Komplexen in der Literatur (194.8(4)–207.9(6) pm).^[22,23] Weiterhin findet man in dem bidentat gebundenen Liganden sehr ähnliche N–C-Abstände im Bereich von 134.3(3) bis 136.9(3) pm, was die Delokalisation der Elektronen innerhalb des CN₃-Fragments widerspiegelt. In dem monodentat gebundenen Liganden findet man hingegen eine lokalisierte N_{Si}–C-Einfachbindung (144.6(3) (**49a**) und 145.2(3) pm (**49b**)) und eine lokalisierte N=C-Doppelbindung (129.9(3) (**49a**) und 127.1(3) pm (**49b**)).

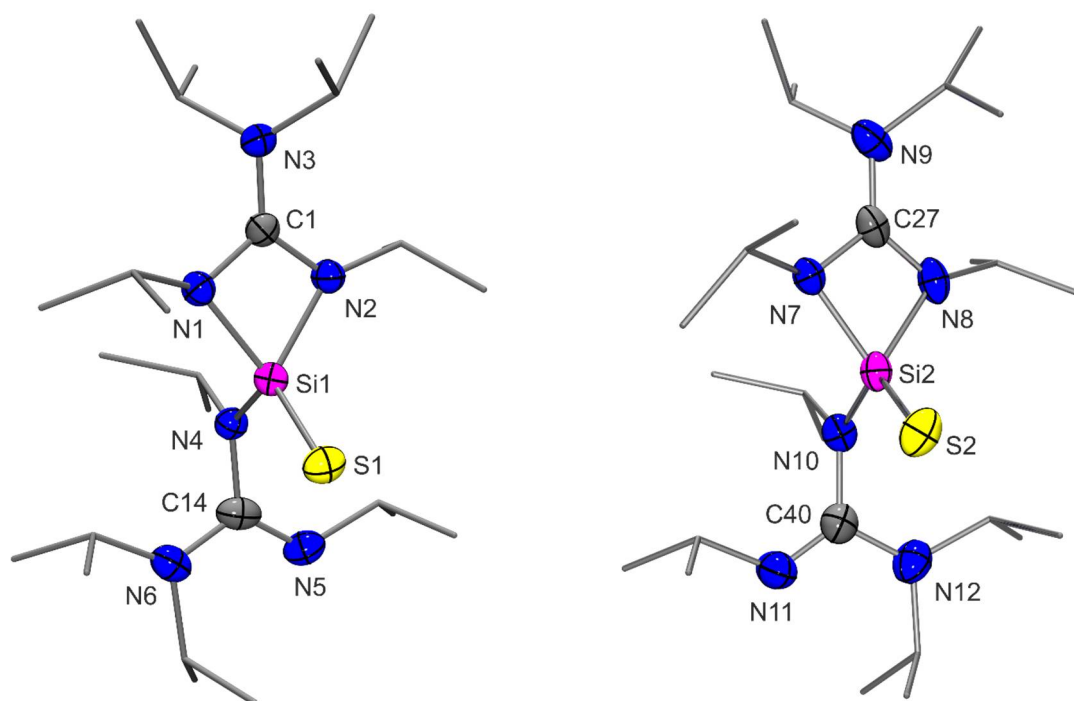


Abb. 4.25: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **49a** (links; Besetzungsfaktor 69%) und **49b** (rechts) im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **49a**: Si1–S1 198.86(9), Si1–N1 183.63(19), Si1–N2 183.97(18), Si1–N4 172.26(18), N1–C1 134.5(3), N2–C1 136.1(3), N3–C1 136.2(3), N4–C14 144.6(3), N5–C14 129.9(3), N6–C14 135.6(3); S1–Si1–N1 118.20(7), S1–Si1–N2 120.66(7), S1–Si1–N4 115.73(7), N1–Si1–N2 72.13(8), N1–Si1–N4 112.77(9), N2–Si1–N4 110.05(8), N1–C1–N2 106.18(17), N1–C1–N3 128.0(2), N2–C1–N3 125.82(18), N4–C14–N5 123.4(2), N4–C14–N6 118.2(2), N5–C14–N6 118.3(2). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **49b**: Si2–S2 198.86(10), Si2–N7 182.37(19), Si2–N8 183.9(2), Si2–N10

171.9(2), N7–C27 136.9(3), N8–C27 134.3(3), N9–C27 135.5(3), N10–C44 145.2(3), N11–C44 127.1(3), N12–C44 138.6(3); S2–Si2–N7 117.63(7), S2–Si2–N2 120.38(7), S2–Si2–N10 117.51(8), N7–Si2–N8 72.13(9), N7–Si2–N10 111.26(9), N8–Si2–N10 109.68(10), N7–C27–N8 105.4(2), N7–C27–N9 126.0(2), N8–C27–N9 128.6(2), N10–C44–N11 125.9(2), N10–C44–N12 116.3(2), N11–C44–N12 117.8(2). Die Molekülstruktur von **49a** ist fehlgeordnet (wechselnde Positionen von N5*i*Pr und N6*i*Pr₂).

4.2.22.2 Kristallstruktur von **50** (El = Se)

Die Struktur der Verbindung **50** wurde bereits in der Diplomarbeit von Frau. Dipl.-Chem. Dorit Kloß hinreichend beschrieben (siehe Lit. [35]), weshalb an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet wird.

4.2.22.3 Kristallstruktur von **51** (El = Te)^[aa]

Verbindung **51** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **51** im Kristall ist in Abb. 4.26 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₃Te-Gerüst) entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung von dem idealen 109.47°-Winkel von 37.18(11)°. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel des bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum von 72.29(11)°. Die Si–N-Bindungslängen des bidentaten Guanidinato-Liganden betragen 182.3(2) und 182.5(3) pm, und die des monodentaten Guanidinato-Liganden liegt bei 170.9(2) pm. Verbindung **51** besitzt eine Si=Te-Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 234.86(10) pm (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 234 pm). Diese liegt im erwarteten Bereich und ist vergleichbar mit der Länge anderer Si=Te-Doppelbindungen in tetrakoordinierten Silicium-Komplexen in der Literatur (232.10(6)–238.3(2) pm).^[22,23] Man findet in dem bidentat gebundenen Liganden sehr ähnliche N–C-Abstände im Bereich von 133.7(4) bis 136.1(4) pm, was die Delokalisation der Elektronen innerhalb des CN₃-Fragments widerspiegelt. In dem monodentat gebundenen Liganden findet

^[aa] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 8.937(13)$ Å; $b = 19.689(7)$ Å; $c = 18.609(3)$ Å; $\beta = 92.19(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0367$.

man hingegen eine lokalisierte N_{Si}-C-Einfachbindung mit 144.4(4) pm und eine lokalisierte N=C-Doppelbindung mit 131.3(4) pm.

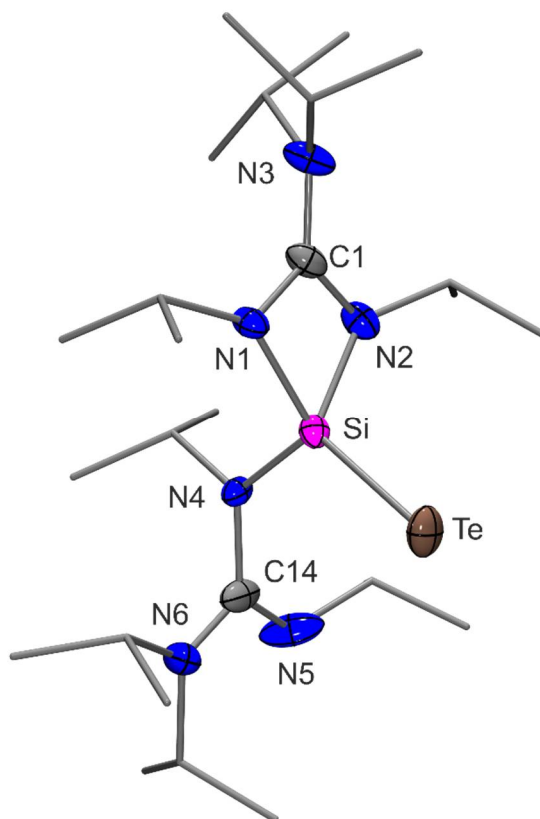


Abb. 4.26: Molekülstruktur von **51** im Kristall (Besetzungsfaktor 57%) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si-Te 234.86(10), Si-N1 182.3(2), Si-N2 182.5(3), Si-N4 170.9(2), N1-C1 133.7(4), N2-C1 136.1(4), N3-C1 135.6(4), N4-C14 144.4(4), N5-C14 131.3(4), N6-C14 132.2(4); Te-Si-N1 117.81(9), Te-Si-N2 120.28(9), Te-Si-N4 117.80(8), N1-Si-N2 72.29(11), N1-Si-N4 111.03(11), N2-Si-N4 109.27(12), N1-C1-N2 105.8(3), N1-C1-N3 128.4(3), N2-C1-N3 125.8(3), N4-C14-N5 121.4(3), N4-C14-N6 120.7(3), N5-C14-N6 117.6(3). Die Molekülstruktur von **51** ist fehlgeordnet (wechselnde Positionen von N5*i*Pr und N6*i*Pr₂).

4.2.23 Kristallstrukturen der kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–El-Bindung (El = S, Se)

4.2.23.1 Kristallstruktur von **52**^[bb]

Verbindung **52** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf 20 °C. Die Molekülstruktur des Kations von **52** im Kristall ist in Abb. 4.27 gezeigt.

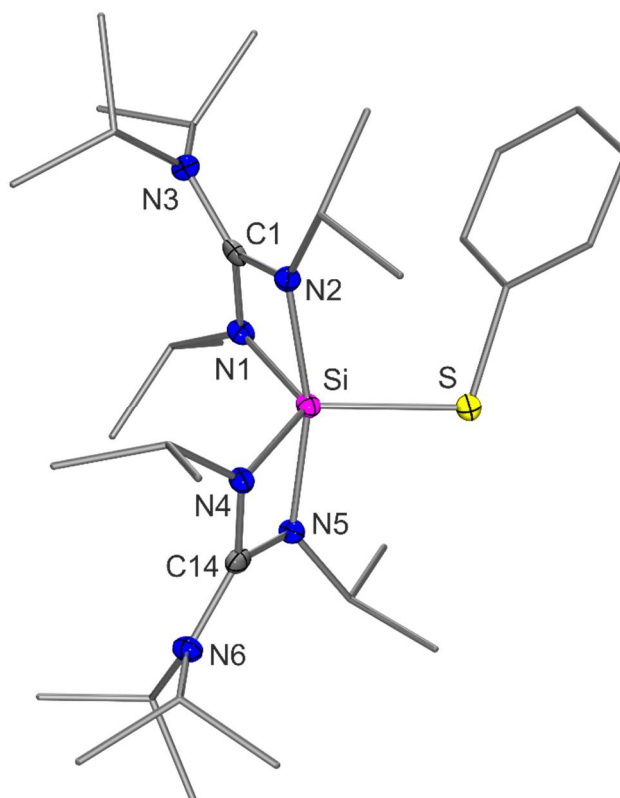


Abb. 4.27: Molekülstruktur des Kations von **52** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S–Si 216.06(7), Si–N1 179.78(15), Si–N2 187.26(15), Si–N4 180.78(15), Si–N5 186.88(15), N1–C1 138.4(2), N2–C1 133.3(2), N3–C1 135.4(2), N4–C14 137.2(2), N5–C14 135.6(2), N6–C14 134.7(2); S–Si–N1 118.75(5), S–Si–N2 100.94(5), S–Si–N4 121.05(5), S–Si–N5 94.86(5), N1–Si–N2 71.75(6), N1–Si–N4 120.21(7), N1–Si–N5 103.19(7), N2–Si–N4 97.09(7), N2–Si–N5 163.93(7), N4–Si–N5 71.88(7), Si–N1–C1 92.46(11), Si–N2–C1 90.88(10), Si–N4–C14 92.63(11),

^[bb] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P1$; $a = 10.087(2)$ Å; $b = 13.202(2)$ Å; $c = 15.874(3)$ Å; $\alpha = 80.336(8)^\circ$; $\beta = 87.021(10)^\circ$; $\gamma = 73.408(7)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0394$.

Si–N5–C14 90.51(11), N1–C1–N2 104.76(14), N1–C1–N3 126.72(15), N2–C1–N3 128.50(16), N4–C14–N5 104.60(14), N4–C14–N6 128.03(16), N5–C14–N6 127.35(16).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4S -Gerüst) des Kations von **52** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360.00°). Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $71.75(6)$ und $71.88(7)^\circ$. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180° -Winkel beträgt $16.07(7)^\circ$, und die Berry-Verzerrung liegt bei 21.0%. Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Schwefel-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Hierbei sind die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungslängen mit $179.78(15)$ und $180.78(15)$ pm kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: $187.26(15)$ und $186.88(15)$ pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit $137.2(2)$ und $138.4(2)$ pm länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit $133.3(2)$ und $135.6(2)$ pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht. Der Si–S-Bindungsabstand beträgt $216.06(7)$ pm und ist etwas kürzer als eine Si–S-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 221 pm). Er ist weiterhin vergleichbar mit derjenigen von Verbindung **31** mit $214.62(8)$ pm.^[8c,32]

4.2.23.2 Kristallstruktur von **53**^[cc]

Verbindung **53** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf 20°C . Die Molekülstruktur des Kations von **53** im Kristall ist in Abb. 4.28 gezeigt. Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4Se -Gerüst) des Kations von **53** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360.00°). Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $71.58(9)$ und $71.91(9)^\circ$. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180° -Winkel beträgt $16.41(9)^\circ$, und die Berry-Verzerrung liegt bei 21.9%. Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Selen-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Hierbei sind die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungslängen mit

^[cc] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P1$; $a = 10.179(2)$ Å; $b = 13.299(5)$ Å; $c = 16.046(4)$ Å; $\alpha = 80.770(10)^\circ$; $\beta = 87.295(14)^\circ$; $\gamma = 73.43(2)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0332$.

180.5(2) und 180.7(2) pm kürzer als die axialen (Si–N_{ax}: 188.0(2) und 188.0(2) pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit 138.1(3) und 138.5(3) pm länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit 133.7(3) und 136.1(3) pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN₃-Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht. Der Si–Se-Bindungsabstand beträgt 230.82(9) pm und entspricht einer Si–Se-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 234 pm). Er ist weiterhin vergleichbar mit denjenigen von Verbindung **32** mit 228.60(10) bzw. 229.44(11) pm.^[8c,32]

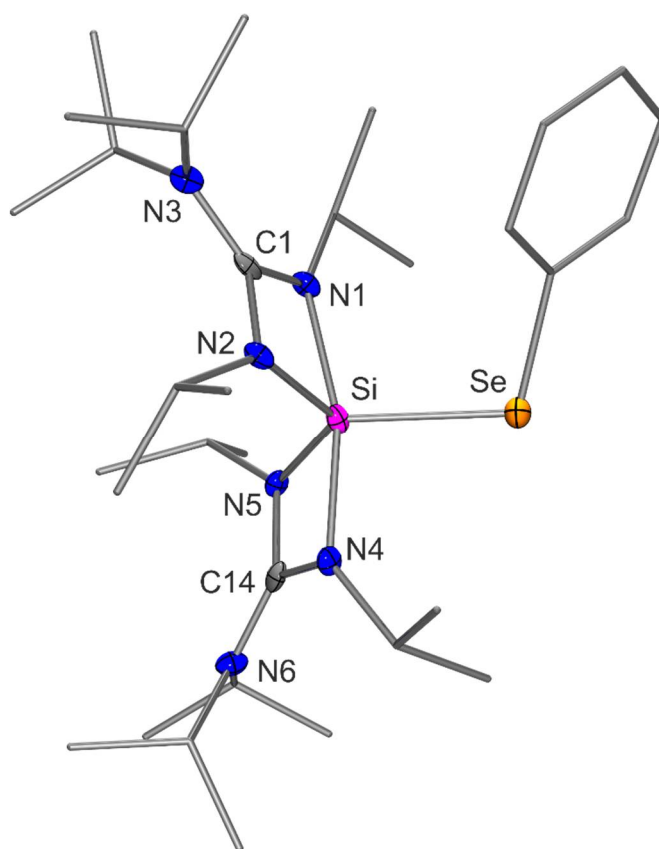


Abb. 4.28: Molekülstruktur des Kations von **53** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Se–Si 230.82(9), Si–N1 180.5(2), Si–N2 188.0(2), Si–N4 180.7(2), Si–N5 188.0(2), N1–C1 138.5(3), N2–C1 133.7(3), N3–C1 135.5(3), N4–C14 138.1(3), N5–C14 136.1(3), N6–C14 135.2(3); Se–Si–N1 119.41(7), Se–Si–N2 101.64(7), Se–Si–N4 120.14(7), Se–Si–N5 94.55(7), N1–Si–N2 71.58(9), N1–Si–N4 120.45(9), N1–Si–N5 102.77(9), N2–Si–N4 97.27(9), N2–Si–N5 163.59(9), N4–Si–N5 71.91(9), Si–N1–C1 92.63(14), Si–N2–C1 90.93(15), Si–N4–C14 92.93(15), Si–N5–C14 90.47(15),

N1–C1–N2 104.7(2), N1–C1–N3 126.9(2), N2–C1–N3 128.4(2), N4–C14–N5 104.4(2), N4–C14–N6 128.2(2), N5–C14–N6 127.5(2).

4.2.24 Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **55**·0.5C₆H₅CH₃ mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Carbonato-Liganden^[dd]

Verbindung **55** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C als das Hemitoluol-Solvat **55**·0.5C₆H₅CH₃. Die Molekülstrukturen der kristallographisch unabhängigen Moleküle **55a** und **55b** im Kristall von **55**·0.5C₆H₅CH sind in Abb. 4.29 gezeigt.

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN₄O₂-Gerüste) von **55**·0.5C₆H₅CH₃ entsprechen stark verzerrten Oktaeder. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90- und 180°-Winkeln betragen 20.63(13) bzw. 20.53(14)°, und die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN₂C-Ringe liegen im Bereich von 69.37(13) bis 69.57(13)°. Zusätzlich zu den SiN₂C-Ringen besitzt Verbindung **55** einen stark gespannten viergliedrigen SiO₂C-Ring, welchen der bidentate Carbonato-Ligand mit dem Si-Koordinationszentrum ausbildet. Die Si–O–C-Winkel liegen im Bereich von 90.4(2) bis 90.9(2)°, und die O–Si–O-Winkel betragen 73.20(12) (**55a**) und 73.13(12)° (**55b**). Die Si–N-Bindungslängen *trans* zu einem Stickstoff-Atom liegen im Bereich von 187.7(3) bis 189.1(3) pm, und diejenigen *trans* zu den Sauerstoff-Atomen des Carbonato-Liganden reichen von 187.6(3) bis 188.5(3) pm und sind somit zueinander sehr ähnlich. Die Si–O-Abstände liegen in einem Bereich von 178.5(3) bis 179.1(3) pm und sind damit etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (183 pm). Die Elektronen-delokalisation in dem CN₃-Fragment des Guanidinato-Liganden zeigt sich durch die sehr ähnlichen N_{Si}–C Bindungslängen von 133.5(2) bis 135.0(4) pm.

Das Kohlenstoff-Atom des Carbonato-Liganden ist trigonal-planar koordiniert (Summe der O–C–O-Bindungswinkel: 360°). Die C–O-Einfachbindungen der an das Silicium-Atom gebundenen Sauerstoff-Atome liegen hierbei im Bereich von 133.3(5) bis 134.3(4) pm, wohingegen die terminalen C=O-Doppelbindungen des Carbonato-Liganden mit 120.5(4) (**55a**) und 121.2(4) pm (**55b**) erwartungsgemäß deutlich kurzer sind.

^[dd] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1$; $a = 9.8591(15)$ Å; $b = 18.945(4)$ Å; $c = 18.587(3)$ Å; $\beta = 102.597(8)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0457$.

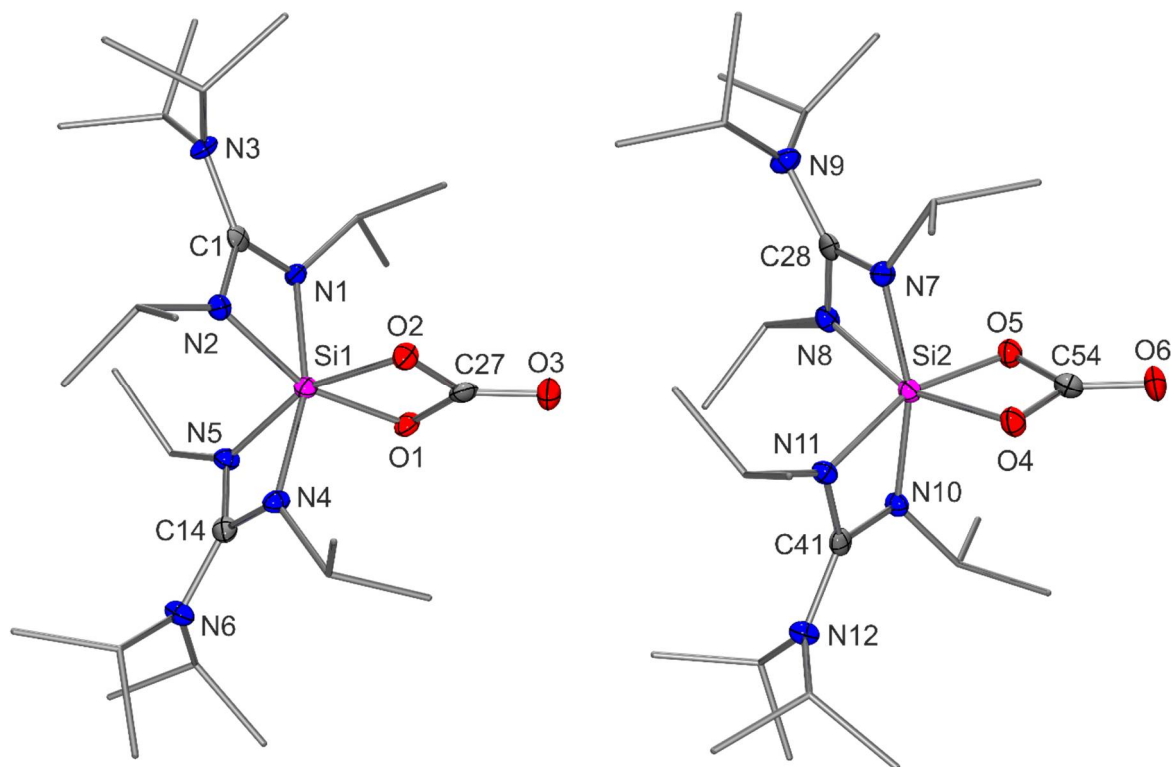


Abb. 4.29: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **55a** (links) und **55b** (rechts) im Kristall von **55**·0.5C₆H₅CH₃ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **55a**: Si1–O1 178.5(3), Si1–O2 179.1(3), Si1–N1 189.1(3), Si1–N2 187.6(3), Si1–N4 187.7(3), Si1–N5 188.5(3), O1–C27 133.6(5), O2–C27 134.3(4), O3–C27 120.5(4), N1–C1 134.1(4), N2–C1 133.6(5), N3–C1 138.0(5), N4–C14 134.7(5), N5–C14 133.5(5), N6–C14 137.6(5); O1–Si1–O2 73.20(12), O1–Si1–N1 95.80(12), O1–Si1–N2 159.83(14), O1–Si1–N4 98.30(13), O1–Si1–N5 93.94(13), O2–Si1–N1 96.93(13), O2–Si1–N2 94.42(13), O2–Si1–N4 96.28(13), O2–Si1–N5 159.55(14), N1–Si1–N2 69.41(13), N1–Si1–N4 162.95(14), N1–Si1–N5 100.21(14), N2–Si1–N4 98.86(13), N2–Si1–N5 101.97(14), N4–Si1–N5 69.37(13), Si1–O1–C27 90.9(2), Si1–O2–C27 90.4(2), Si1–N1–C1 91.5(2), Si1–N2–C1 92.3(2), Si1–N4–C14 92.3(2), Si1–N5–C14 92.3(2), O1–C27–O2 105.4(3), O1–C27–O3 127.3(4), O2–C27–O3 127.3(4), N1–C1–N2 106.4(3), N1–C1–N3 126.2(3), N2–C1–N3 127.3(3), N4–C14–N5 105.9(3), N4–C14–N6 126.3(3), N5–C14–N6 127.8(3). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **55b**: Si2–O4 178.5(3), Si2–O5 178.8(3), Si2–N7 188.7(3), Si2–N8 188.1(3), Si2–N10 188.3(3), Si2–N11 188.2(3), O4–C54 133.4(4), O5–C54 133.3(5), O6–C54 121.2(4), N7–C28 134.0(5), N8–C28 133.6(5), N9–C28 137.8(5), N10–C41 135.0(4), N11–C41 133.5(5), N12–C41 137.7(5); O4–Si2–O5 73.13(12), O4–Si2–N7 96.37(14), O4–Si2–N8 159.47(14), O4–Si2–N10 97.45(13), O4–Si2–N11 94.43(13), O5–Si2–N7 97.50(13), O5–Si2–N8 93.57(13), O5–Si2–N10 95.88(12), O5–Si2–N11 159.87(14), N7–Si2–N8

69.38(14), N7–Si2–N10 163.04(14), N7–Si2–N11 99.61(13), N8–Si2–N10 99.45(14), N8–Si2–N11 102.32(14), N10–Si2–N11 69.57(13), Si2–O4–C54 90.6(2), Si2–O5–C54 90.4(2), Si2–N7–C28 91.8(2), Si2–N8–C28 92.2(2), Si2–N10–C41 91.7(2), Si2–N11–C41 92.2(2), O4–C54–O5 105.9(3), O4–C54–O6 127.1(4), O5–C54–O6 127.1(4), N7–C28–N8 106.5(3), N7–C28–N9 126.2(3), N8–C28–N9 127.2(4), N10–C41–N11 106.3(3), N10–C41–N12 126.4(3), N11–C41–N12 127.4(3).

4.2.25 Kristallstruktur des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **56** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einer Si–C-Bindung^[ee]

Verbindung **56** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **56** im Kristall ist in Abb. 4.30 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4C -Gerüst) von **56** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360.00°). Die N–Si–N-Winkel innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe betragen $71.38(8)$ und $70.41(8)^\circ$. Die Abweichung des axialen N–Si–N-Winkels von dem idealen 180° -Winkel beträgt $15.38(8)^\circ$, und die Berry-Verzerrung liegt bei 15.3%. Die Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen, und das Kohlenstoff-Atom befindet sich in einer äquatorialen Position. Die Si–C-Bindungslänge beträgt $186.5(2)$ pm und ist deutlich kürzer im Vergleich zu einer Si–C-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 194 pm). Die äquatorialen Si–N_{äq}-Bindungslängen sind mit $179.32(19)$ und $180.29(19)$ pm kürzer als die axialen Si–N_{ax}-Abstände ($189.8(2)$ und $193.6(2)$ pm). Dies spiegelt sich in umgekehrter Weise in den N_{Si}–C-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden wider. Die N_{äq}–C-Abstände sind mit $136.2(3)$ und $135.1(3)$ pm länger als die N_{ax}–C-Bindungen mit $133.2(3)$ und $134.3(3)$ pm, was für eine eingeschränkte Elektronendelokalisation innerhalb des CN_3 -Fragments der bidentaten Guanidinato-Liganden spricht.

Das Kohlenstoff-Atom des CS_2^{2-} -Liganden (C27) von **56** ist trigonal-planar koordiniert (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360.00°), wobei sich die beiden C–S-Abstände mit $167.9(2)$ und $168.5(2)$ pm sehr ähnlich sind und im Bereich zwischen einer C–S-Einfach- (Summe der Kovalenzradien: 181 pm) und einer C=S-Doppelbindung (Summe der Kovalenzradien: 161 pm) liegen. Das spricht für einen partiellen Doppelbindungscharakter der C–S-Bindungen mit einer ausgeprägten Elektronendelokalisation im $SiCS_2$ -Fragment.

^[ee] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 17.593(7)$ Å; $b = 8.741(2)$ Å; $c = 21.269(9)$ Å; $\beta = 100.13(3)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0465$.

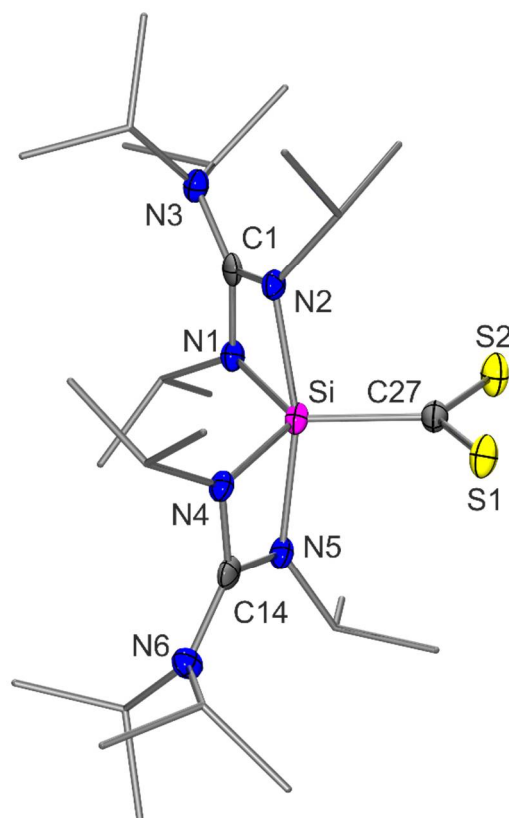


Abb. 4.30: Molekülstruktur von **56** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S1–C27 168.5(2), S2–C27 167.9(2), Si–N1 180.29(19), Si–N2 189.8(2), Si–N4 179.32(19), Si–N5 193.6(2), Si–C27 186.5(2), N1–C1 136.2(3), N2–C1 134.3(3), N3–C1 136.4(3), N4–C14 135.1(3), N5–C14 133.2(3), N6–C14 137.3(3); N1–Si–N2 71.38(8), N1–Si–N4 116.81(9), N1–Si–N5 101.25(8), N1–Si–C27 123.85(10), N2–Si–N4 100.36(8), N2–Si–N5 164.62(8), N2–Si–C27 96.63(9), N4–Si–N5 70.41(8), N4–Si–C27 119.30(9), N5–Si–C27 98.64(9), Si–N1–C1 92.96(13), Si–N2–C1 89.46(13), Si–N4–C14 94.20(14), Si–N5–C14 88.58(13), S1–C27–S2 128.05(14), S1–C27–Si 115.29(12), S2–C27–Si 116.63(13), N1–C1–N2 106.07(18), N1–C1–N3 125.95(19), N2–C1–N3 128.0(2), N4–C14–N5 106.76(19), N4–C14–N6 125.8(2), N5–C14–N6 127.4(2).

4.2.26 Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **57** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Sulfito-Liganden^[ff]

Verbindung **57** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -20 °C . Die Molekülstruktur von **57** im Kristall ist in Abb. 4.31 gezeigt.

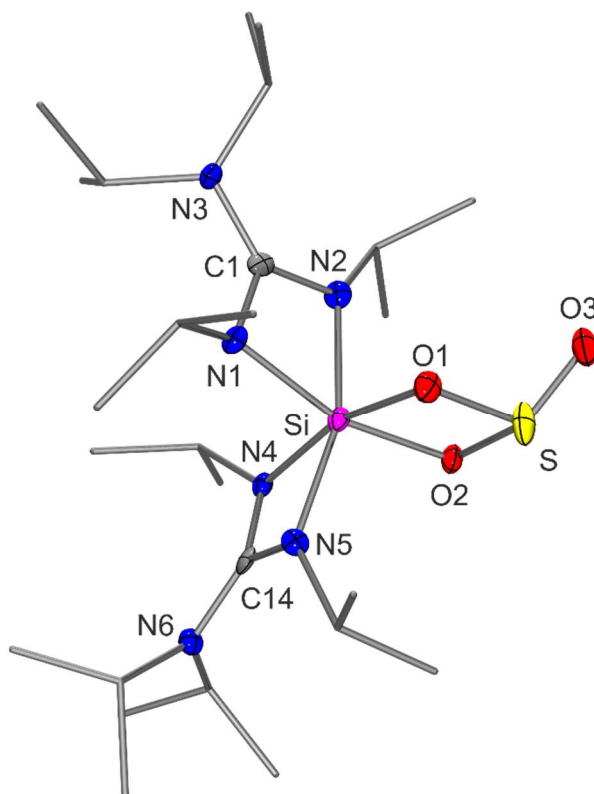


Abb. 4.31: Molekülstruktur von **57** im Kristall (Besetzungsfaktor 70.4%) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1 179.0(3), Si–O2 179.3(3), Si–N1 187.6(4), Si–N2 191.9(4), Si–N4 187.8(3), Si–N5 188.6(3), S–O1 159.7(3), S–O2 159.7(3), S–O3 140.4(4), N1–C1 134.8(5), N2–C1 133.1(5), N3–C1 138.2(5), N4–C14 134.6(5), N5–C14 133.4(5), N6–C14 137.6(5); O1–Si–O2 77.98(15), O1–Si–N1 94.82(16), O1–Si–N2 95.89(15), O1–Si–N4 164.57(15), O1–Si–N5 98.06(15), O2–Si–N1 163.10(14), O2–Si–N2 96.29(14), O2–Si–N4 94.40(15), O2–Si–N5 98.50(15), N1–Si–N2 68.99(15), N1–Si–N4 95.91(16), N1–Si–N5 97.64(15), N2–Si–N4 98.28(15), N2–Si–N5

^[ff] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 9.530(8)\text{ Å}$; $b = 17.096(10)\text{ Å}$; $c = 19.184(11)\text{ Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0531$.

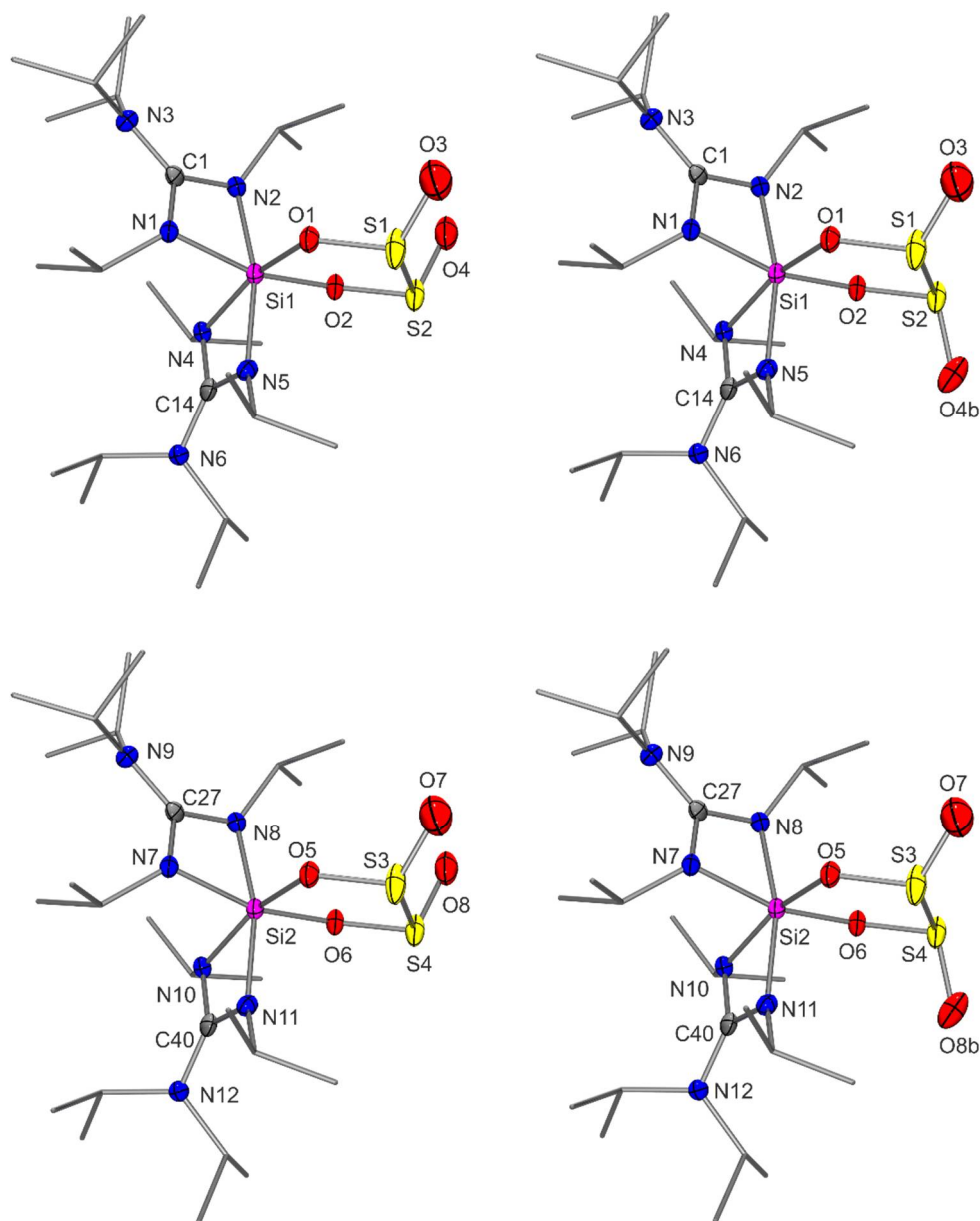
161.46(15), N4–Si–N5 69.54(15), O1–S–O2 89.78(16), O1–S–O3 113.9(2), O2–S–O3 110.4(2), Si–O1–S 96.14(16), Si–O2–S 96.04(17), Si–N1–C1 92.9(2), Si–N2–C1 91.5(2), Si–N4–C14 92.0(2), Si–N5–C14 92.0(2), N1–C1–N2 106.7(3), N1–C1–N3 124.8(4), N2–C1–N3 128.4(4), N4–C14–N5 106.4(3), N4–C14–N6 127.6(4), N5–C14–N6 126.0(4). Das Sauerstoff-Atom O3 ist fehlgeordnet (O3b; Besetzungsfaktor 29.6%); zusätzliche Bindungslängen [pm] und -winkel [°], die das Atom O3b beinhalten: S–O3b 137.9(6); O1–S–O3b 108.9(4), O2–S–O3b 121.8(4).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4O_2 -Gerüst) von **57** entspricht einem stark verzerrten Oktaeder. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90- und 180°-Winkeln betragen 21.01(15) bzw. 18.54(15)°. Die Verzerrung resultiert hauptsächlich aus den kleinen N–Si–N-Winkeln innerhalb der viergliedrigen SiN_2C -Ringe mit 68.99(15) und 69.54(15)°. Zusätzlich zu den SiN_2C -Ringen besitzt Verbindung **57** einen stark gespannten viergliedrigen SiO_2S -Ring, welchen der bidentate Sulfito-Ligand mit dem Si-Koordinationszentrum ausbildet. Der O–Si–O-Winkel beträgt 77.98(15)°, und die Si–O–S-Winkel liegen bei 96.04(17) und 96.14(16)°. Die Si–N-Bindungslängen *trans* zu einem Stickstoff-Atom liegen bei 188.6(3) und 191.9(4) pm, und diejenigen *trans* zu den Sauerstoff-Atomen des Sulfito-Liganden betragen 187.6(4) und 187.8(3) pm und sind somit einander sehr ähnlich. Die Si–O-Abstände reichen von 179.0(3) bis 179.3(3) pm und sind etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (183 pm). Die Delokalisation in dem CN_3 -Fragment des Guanidinato-Liganden zeigt sich durch die sehr ähnlichen $\text{N}_{\text{Si}}\text{–C}$ -Bindungslängen von 133.1(5) bis 134.8(5) pm.

Das Schwefel-Atom des Sulfito-Liganden ist pseudotetraedrisch koordiniert, wobei das freie Elektronenpaar formal als vierter Ligand fungiert (O–S–O-Winkelsumme: 314.08°). Die S–O_{Si}-Bindungslängen der an das Silicium-Atom gebundenen Sauerstoff-Atome betragen beide 159.7(3) pm, wohingegen der exocyclische S–O-Bindungsabstand (S–O3/S–O3b) des Sulfito-Liganden deutlich kürzer ist (137.9(6)/140.4(4) pm) und einer Si–O-Doppelbindung entspricht. Sowohl die S–O_{Si}-Einfachbindungen (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 170 pm) als auch die exocyclische S=O-Doppelbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 150 pm) sind somit stark verkürzt.^[46]

4.2.27 Kristallstruktur des neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **58** mit zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Dithionito-Liganden^[gg]

Verbindung **58** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Toluol) auf -20 °C als das Cokristallisat von *cis*-**58** und *trans*-**58**. Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **58a** und **58b**, die jeweils als *cis*-/*trans*-Isomere vorliegen (*cis*-**58a**, *trans*-**58a**, *cis*-**58b** und *trans*-**58b**), sind in Abb. 4.32 gezeigt.



^[gg] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 19.974(6)\text{ Å}$; $b = 19.408(5)\text{ Å}$; $c = 19.323(6)\text{ Å}$; $\beta = 118.867(15)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0466$.

Abb. 4.32: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **58a** und **58b** und deren jeweilige *cis*-/*trans*-Isomere (*cis*-**58a**: oben links (Besetzungsfaktor: 14.9%); *trans*-**58a**: oben rechts (Besetzungsfaktor: 85.1%); *cis*-**58b**: unten links (Besetzungsfaktor: 20.8%); *trans*-**58b**: unten rechts (Besetzungsfaktor: 79.2%)) im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Kohlenstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von *cis*-**58a**: Si1–O1 179.83(17), Si1–O2 178.04(16), Si1–N1 188.80(19), Si1–N2 185.7(2), Si1–N4 189.94(19), Si1–N5 188.8(2), S1–S2 232.96(11), S1–O1 156.45(17), S1–O3 140.8(2), S2–O2 155.75(16), S2–O4 150.9(5), N1–C1 135.0(3), N2–C1 134.7(3), N3–C1 136.6(3), N4–C14 133.7(3), N5–C14 133.6(3), N6–C14 138.0(3); O1–Si1–O2 89.50(8), O1–Si1–N1 90.17(8), O1–Si1–N2 97.95(8), O1–Si1–N4 163.65(8), O1–Si1–N5 94.56(8), O2–Si1–N1 163.07(8), O2–Si1–N2 93.17(8), O2–Si1–N4 92.29(8), O2–Si1–N5 96.89(8), N1–Si1–N2 70.12(8), N1–Si1–N4 92.77(8), N1–Si1–N5 100.01(8), N2–Si1–N4 98.18(8), N2–Si1–N5 164.00(9), N4–Si1–N5 69.08(8), S2–S1–O1 93.26(7), S2–S1–O3 106.42(11), O1–S1–O3 113.76(12), S1–S2–O2 93.70(6), S1–S2–O4 103.8(5), O2–S2–O4 99.8(5), Si1–O1–S1 129.91(10), Si1–O2–S2 129.95(10), Si1–N1–C1 91.25(13), Si1–N2–C1 92.68(14), Si1–N4–C14 91.73(13), Si1–N5–C14 92.23(13), N1–C1–N2 105.81(18), N1–C1–N3 127.7(2), N2–C1–N3 126.5(2), N4–C14–N5 106.95(19), N4–C14–N6 125.7(2), N5–C14–N6 127.3(2). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von *trans*-**58a**, welche sich von denen von *cis*-**58a** unterscheiden: S2–O4b 149.0(2); S1–S2–O4b 102.45(10), O2–S2–O4b 110.43(12). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von *cis*-**58b**: Si2–O5 179.36(17), Si2–O6 177.70(17), Si2–N7 189.8(2), Si2–N8 186.9(2), Si2–N10 187.84(19), Si2–N11 189.9(2), S3–S4 234.36(11), S3–O5 156.84(17), S3–O6 145.3(2), S4–O6 156.11(17), S4–O6 137.9(5), N7–C27 133.2(3), N8–C27 134.6(3), N9–C27 137.5(3), N10–C40 133.7(3), N11–C40 134.2(3), N12–C40 137.3(3); O5–Si2–O6 89.30(8), O5–Si2–N7 89.18(8), O5–Si2–N8 98.78(8), O5–Si2–N10 163.31(9), O5–Si2–N11 93.98(9), O6–Si2–N7 161.70(9), O6–Si2–N8 92.69(8), O6–Si2–N10 92.88(8), O6–Si2–N11 97.72(9), N7–Si2–N8 69.53(9), N7–Si2–N10 93.79(8), N7–Si2–N11 100.58(9), N8–Si2–N10 97.64(8), N8–Si2–N11 163.61(9), N10–Si2–N11 69.33(8), S4–S3–O5 93.17(7), S4–S3–O7 103.38(9), O5–S3–O7 110.65(11), S3–S4–O6 92.66(7), S3–S4–O8 107.2(4), O6–S4–O8 118.6(5), Si2–O5–S3 129.05(10), Si2–O6–S4 128.25(10), Si2–N7–C27 91.44(14), Si2–N8–C27 92.30(14), Si2–N10–C40 92.55(14), Si2–N11–C40 91.49(14), N7–C27–N8 106.68(19), N7–C27–N9 127.3(2), N8–C27–N9 126.0(2), N10–C40–N11 106.63(19), N10–C40–N12 125.6(2), N11–C40–N12 127.7(2). Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von *trans*-**58b**, welche sich von denen von *cis*-**58b** unterscheiden: S4–O8b 140.5(3); S3–S4–O8b 107.64(11), O6–S4–O8b 113.32(13).

Die Molekülstrukturen der kristallographisch unabhängigen Moleküle **58a** und **58b** beinhalten ein unterschiedliches *cis*/*trans*-Isomerenverhältnis von 1:5.71 (**58a**) bzw. 1:3.81 (**58b**). Bis auf

die räumliche Anordnung von einem der zwei exocyclischen Sauerstoff-Atome (*cis* vs. *trans*) sind die Molekülstrukturen der jeweiligen Isomere von **58a** bzw. **58b** identisch, die Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **58a** und **58b** unterscheiden sich jedoch geringfügig voneinander.

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_4O_2 -Gerüste) von **58a** und **58b** entsprechen stark verzerrten Oktaedern mit maximalen Abweichungen von den idealen 90- und 180°-Winkeln von 20.92(8) bzw. 18.30(9)°. Diese Verzerrung resultiert hauptsächlich aus dem kleinen N–Si–N-Winkel der bidentaten Guanidinato-Liganden mit dem Si-Koordinationszentrum (69.08(8)–70.12(8)°), wobei die O–Si–O-Winkel der fünfgliedrigen SiO_2S_2 -Ringe einen nahezu idealen 90°-Winkel von 89.30(8) bzw. 89.50(8)° aufweisen. Die Si–N-Bindungslängen *trans* zu einem Stickstoff-Atom liegen im Bereich von 185.7(2) bis 189.9(2) pm, und diejenigen *trans* zu den Sauerstoff-Atomen des Dithionito-Liganden betragen 187.84(19) bis 189.94(19) pm und sind somit sehr ähnlich. Die Si–O-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 177.70(17) bis 179.83(17) pm und sind etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (183 pm).

Die Schwefel-Atome der Dithionito-Liganden von **58a** und **58b** sind pseudotetraedrisch koordiniert, wobei die freien Elektronenpaare jeweils die vierte Koordinationsstelle besetzen (Winkelsummen von S–S–O/O–S–O: 295.95–318.90°). Die S–O_{Si}-Bindungslängen zu den an das Si-Koordinationszentrum gebundenen Sauerstoff-Atomen liegen in einem Bereich von 155.75(16) bis 156.84(17) pm und sind somit deutlich kürzer als eine S–O-Einfachbindung (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 170 pm). Die S–O-Bindungslängen der exocyclischen Sauerstoff-Atome sind mit 137.9(5) bis 150.9(5) pm noch deutlich kürzer und können im Sinne einer S=O-Doppelbindung betrachtet werden (Summe der jeweiligen Kovalenzradien: 150 pm).^[46] Im Vergleich zu einer typischen S–S-Einfachbindung (Kovalenzradius: 208 pm) besitzt der Dithionito-Ligand von **58** einen mit 232.96(11) (**58a**) bzw. 234.36(11) pm (**58b**) beträchtlich langen S–S-Abstand. Diese sind aber zum einen dem der analogen Bis(amidinato)-silicium(IV)-Verbindung **17** (233.59(7) pm),^[31] als auch denen der Dithionito-Liganden in den Verbindungen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (238.9 pm)^[47a] und ZnS_2O_4 -Pyridin (238.6(2) pm)^[47b] sehr ähnlich. Interessanterweise stimmen die S–S-Bindungslängen in **58a** und **58b** mit denen von Molekülkomplexen von Sn(II), Yb(III) und U(IV) mit verbrückenden tetradentaten Dithionito-Liganden vergleichsweise gut überein (234.6(2)–241.3(4) pm).^[47]

4.3 Vergleich der Molekülstrukturen

4.3.1 Vergleich der trikoordinierten Donor-stabilisierten Silylene **1**, **23** und **24**

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_3 -Gerüste) der Donor-stabilisierten Silylene **1**, **23** und **24** entsprechen dem eines stark verzerrten Pseudotetraeders, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von dem freien Elektronenpaar eingenommen werden. Im Gegensatz zu Verbindung **23**, bei der das Silicium-Atom von einem sterisch anspruchsvollen bidentaten Guanidinato- (mit jeweils einem Dipp-Substituenten an den koordinierenden Stickstoff-Atomen) und einem Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden umgeben ist, koordinieren bei **1** und **24** sowohl ein bidentater als auch ein monodentater Amidinato- (**1**) bzw. Guanidinato-Ligand (**24**) an das zentrale Silicium-Atom. Die Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24** besitzen hinsichtlich ihrer bidentaten Liganden sehr ähnliche Si–N-Bindungslängen (189.01(18)–192.20(17) pm), und auch die N–Si–N-Winkel sind nahezu identisch (siehe Tabelle 4.1). Die Si–N1/N2-Abstände als auch die N–Si–N4-Winkel sind in Verbindung **23** im Vergleich zu denen von **1** und **24** etwas größer. Die Si–N-Bindungslänge zu dem Amido-Liganden von **23** ist wiederum vergleichbar zu denen der monodentaten Amidinato- bzw. Guanidinato-Liganden von **1** und **24**.

Tabelle 4.1: Vergleich der Si–N-Bindungslängen [pm], N–Si–N-Bindungswinkel [°] und maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\Delta_{\max}109.47^\circ$) von **1**, **23** und **24**.

Verbindung	Si–N1	Si–N2	Si–N4	N1–Si–N2	N1–Si–N4	N2–Si–N4	$\Delta_{\max}109.47^\circ$
1 ^[a]	190.58(12)	190.13(12)	178.70(12)	68.39(5)	102.61(5)	102.28(5)	41.08(5)
23	194.33(14)	193.84(15)	177.45(14)	67.83(6)	113.09(6)	108.72(6)	41.64(6)
24	192.20(17)	189.01(18)	176.33(18)	68.37(7)	104.71(8)	102.98(8)	41.10(7)

[a] Die Daten wurden Lit. [5s] entnommen.

4.3.2 Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **27–33**

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN_3El -Gerüste) der Verbindungen **27–33** entsprechen stark verzerrten Tetraedern, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von einem El-Atom (El = C, N, O, S, Se, Te) eingenommen werden. Diese Verbindungen besitzen sowohl einen bidentaten Guanidinato- als auch einen Imino-Liganden mit einer Si=N-Doppelbindung.

Hierbei unterscheiden sich jeweils die Si–N-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden (180.5(3)–185.3(3) pm), die Si=N-Bindungslängen der Imino-Liganden (158.06(18)–161.39(15) pm) sowie die N1–Si–N2-Winkel (71.70(11)–72.76(7)°) nur geringfügig voneinander (siehe Tabelle 4.2). Der Si–El-Abstand nimmt mit zunehmendem Kovalenzradius in der Reihenfolge O < N < C < S < Se < Te von 162.53(14) bis 251.96(11) pm zu. Interessanterweise divergieren die Si=N–R-Winkel (R = P (nur **27**), Si) sehr stark und liegen in einem Bereich von 145.8(2) bis 171.62(14)°.

Tabelle 4.2: Vergleich der Si–El-, Si–N- und Si=N-Bindungslängen [pm], N–Si–N- und Si=N–R-Bindungswinkel [°] sowie maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\Delta_{\max} 109.47^\circ$) von **27–33**.

Verbindung	Si–El	Si–N1	Si–N2	Si=N	N1–Si–N2	Si=N–R ^[a]	$\Delta_{\max} 109.47^\circ$
27 (El = N)	171.45(14)	183.11(14)	181.53(14)	161.39(15)	72.74(6)	157.64(10)	36.73(6)
28 (El = C)	188.3(4)	184.4(3)	184.3(3)	159.2(3)	72.09(12)	150.7(3)	37.38(12)
29 (El = C)	189.5(3)	183.3(3)	185.3(3)	159.1(3)	71.70(11)	155.11(18)	37.77(11)
30 (El = O)	162.53(14)	181.68(16)	182.89(15)	158.06(18)	72.31(7)	171.62(14)	37.16(7)
31 (El = S)	214.62(8)	181.82(17)	182.86(17)	158.42(19)	72.76(7)	154.73(12)	36.71(7)
32 (El = Se)	228.61(10)	180.5(3)	182.6(3)	158.7(3)	72.00(13)	145.8(2)	37.47(13)
33 (El = Te)	251.96(11)	182.5(3)	182.0(3)	159.1(3)	72.59(12)	148.3(2)	36.88(12)

[a] R = P (nur **27**), Si.

4.3.3 Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **34–36**

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN₃El-Gerüste) der Verbindungen **34–36** entsprechen stark verzerrten Tetraedern, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von einem El-Atom (El = S, Se, Te) eingenommen werden. Diese Verbindungen besitzen einen bidentaten Guanidinato- und einen monodentaten Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden sowie eine Silicium–Chalcogen-Doppelbindung (Si=El). Die Si–N-Bindungslängen der Guanidinato-Liganden (184.92(16)–187.3(2) pm) und Amido-Liganden (172.35(15)–173.0(2) pm) sowie die N1–Si–N2-Winkel (70.96(7)–71.19(11)°) unterscheiden sich jeweils nur geringfügig voneinander (siehe Tabelle 4.3). Die Si=El-Bindungslänge nimmt mit zunehmendem Kovalenzradius in der Reihenfolge S < Se < Te von 199.76(7) bis 238.19(9) pm zu.

Tabelle 4.3: Vergleich der Si=El- und Si–N-Bindungslängen [pm], N–Si–N-Bindungswinkel [°] sowie maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\Delta_{\max}109.47^\circ$) von **34–36**.

Verbindung	Si=El	Si–N1	Si–N2	Si–N4	N1–Si–N2	$\Delta_{\max}109.47^\circ$
34 (El = S)	199.76(7)	186.27(15)	184.92(16)	172.35(15)	70.96(7)	38.51(7)
35 (El = Se)	214.64(8)	187.3(2)	185.9(2)	172.9(2)	70.72(9)	38.75(9)
36 (El = Te)	238.19(9)	184.6(4)	186.7(2)	173.0(2)	71.19(11)	38.28(11)

4.3.4 Vergleich der neutralen cyclischen tetrakoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe **26** bzw. **38**

Die Si-Koordinationspolyeder der tetrakoordinierten Verbindung **26** und **38** entsprechen jeweils einem verzerrten Tetraeder und haben eine fünfgliedrige Ringstruktur gemeinsam (SiZnN₂C- (**26**) bzw. SiN₂C₂-Ring (**38**)). Beide Verbindungen besitzen einen Amido-Liganden. Zusätzlich ist das Si-Koordinationspolyeder von Verbindung **26** von einem Zink-Atom (ZnEt-Fragment), Kohlenstoff-Atom (Et-Gruppe) und Stickstoff-Atom (verbrückender Guanidinato-Ligand) umgeben, wohingegen das Si-Koordinationspolyeder von **38** von einem Schwefel-Atom (Si=S-Doppelbindung), Kohlenstoff-Atom (C=S-Fragment) und Stickstoff-Atom (verbrückender Guanidinato-Ligand) umgeben ist.

4.3.5 Vergleich der neutralen tetra- bzw. pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **39–46**

Die Si-Koordinationszentren der pentakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **39** (SiN₄B-Gerüst), **40** (SiN₄Al-Gerüst), **42** (SiN₄Zn-Gerüst) und **46** (SiN₄Fe-Gerüst) werden jeweils von zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem weiteren monodentaten Liganden R (R = BPh₃ (**39**), AlPh₃ (**40**, **41**), ZnCl₂ (**42**), Fe(CO)₄ (**46**)) verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Bei **41** handelt es sich um die Amidinato-analoge Verbindung von **40**. Wie aus Tabelle 4.4 ersichtlich ist, sind die äquatorialen Si–N-Abstände (179.5(2)–183.2(3) pm) wesentlich kürzer als die axialen (196.0(2)–208.87(14) pm), wobei die jeweiligen Differenzen zwischen den axialen und äquatorialen Si–N-Bindungslängen in einem Bereich von 13.82 bis 26.99 pm liegen. Während man für **46b** die kleinste Differenz (13.82 pm) beobachtet, wird für das Silylen–Boran-Addukt **39** mit 26.99 pm die größte Abweichung gefunden. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Berry-Verzerrungen der einzelnen Komplexe wieder; so zeigt die

Silicium(II)–Eisen-Spezies **46b** mit 17.4% die niedrigste Berry-Verzerrung, während sie beim Silicium(II)–Bor-Komplex **39** mit 26.5% am größten ist. Die Berry-Verzerrungen der Amidinato-Komplexe sind im Vergleich zu den analogen Guanidinato-Verbindungen (B: **3/39**; Al: **41/40**; Fe: **7/46**) stets kleiner (vgl. Lit [7c], [7e] und [8i]). Exemplarisch hierzu sollen an dieser Stelle die Guanidinato/Amidinato-analogen Silicium(II)–Aluminium-Verbindungen **40/41** betrachtet werden. Die Berry-Verzerrung der Amidinato-Verbindung **41** beträgt 17.8% und ist im Vergleich zur analogen Guanidinato-Verbindung **40** (24.0%) um 6.2% kleiner.

Verglichen mit den Si–El-Bindungslängen (El = Al, Zn, Fe) von **40**, **42** und **46** ist der Si–B-Abstand von **39** mit 211.28(18) pm erwartungsgemäß deutlich kürzer als die untereinander vergleichbaren Si–El-Abstände von **42** (235.31(9) pm; El = Zn) und **46a/46b** (236.30(8)/233.90(8) pm; El = Fe) und der Si–Al-Abstand von **40** (255.44(17) pm). Die Si–El-Bindungslängen (El = B (**3**), Fe (**7**), Al (**41**)) der analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexe **3**, **7** und **41** sind in allen Fällen etwas kürzer (B: 206.7(3) pm;^[7e] M = Fe: 231.75(6) pm^[7c]; M = Al: 252.93(14) pm).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **39–42** und **46**.

Verbindung	Si–El	Si–N _{äq}	Si–N _{ax}
39 (El = B)	211.28(18)	181.88(13), 182.43(13)	200.77(14), 208.87(14)
40 (El = Al)	255.44(17)	181.09(15), 181.94(15)	194.57(14), 203.35(15)
41 (El = Al)	252.93(14)	182.9(3), 183.2(3)	196.3(3), 197.9(3)
42 (El = Zn)	235.31(9)	179.5(2), 180.4(2)	198.6(2), 201.2(2)
46a (El = Fe)	236.30(8)	182.24(18), 182.88(19)	196.6(2), 197.30(19)
46b (El = Fe)	233.90(8)	182.38(19), 182.74(19)	196.0(2), 196.2(2)

Bei den Verbindungen **43–45** handelt es sich um spirocyclische tetrakoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit einer Si–El-Bindung (El = Cr, Mo, W). Alle drei Verbindungen besitzen einen an Silicium gebundenen bidentaten Guanidinato-Liganden und einen das Silicium-Atom und das Metall-Atom verbrückenden Guanidinato-Liganden. Bisher ist diese verbrückende Koordinationsform des Guanidinato-Liganden in der Siliciumchemie beispiellos.

Die Si-Koordinationspolyeder von **43–45** lassen sich am besten durch stark verzerrte Tetraeder mit maximalen Abweichungen von dem idealen Tetraederwinkel (109.47°) von 37.40(11)–37.88(9)° beschreiben. Die Si–El-Bindungslängen (El = Cr, Mo, W) von **43–45** sind mit analogen literaturbekannten tri- und tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexen vergleichbar.^[18,19] Erwartungsgemäß nimmt der Si–El-Bindungsabstand mit zunehmendem Kovalenzradius des Metall-Atoms von 234.00(8) bis 248.99(8) pm zu (siehe Tabelle 4.5).

Allerdings fällt auf, dass sich der Si–Mo-Abstand (248.77(7) pm) nur sehr wenig von dem Si–W-Abstand (248.99(8) pm) unterscheidet, was auf die Lanthanoid-Kontraktion zurückzuführen ist. Der Si–Cr-Abstand ist mit 234.00(8) pm deutlich kürzer. Im Vergleich zu den Si–El-Bindungslängen der analogen pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexe **4–6** (d(El–Si): 241.81(7) (**4**: El = Cr), 257.84(6) (**5**: El = Mo) und 258.03(9) pm (**6**: El = W))^[7c] sind die Si–El-Abstände von **43–45** um 7.81–9.04 pm kürzer. Dieser deutliche Unterschied in den Si–El-Bindungslängen resultiert jedoch aus der Verringerung der Koordinationszahl des Silicium-Atoms von fünf (Amidinato) auf vier (Guanidinato). Die Si–N1/N2-Abstände der bidentaten Guanidinato-Liganden von **43–45** liegen in einem Bereich von 182.1(3) bis 185.6(2) pm, und die Si–N4-Bindungslängen der verbrückenden Guanidinato-Liganden sind mit 179.7(2) bis 181.3(3) pm etwas kürzer (siehe Tabelle 4.5). Die Si–El-Abstände (El = Cr, Mo, W) liegen in einem Bereich von 219.8(2) bis 233.2(2) pm.

Tabelle 4.5: Vergleich der Si–El-, Si–N- und El–N-Bindungslängen [pm], N–Si–N-Bindungswinkel [°] sowie maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\Delta_{\max}109.47^\circ$) von **43–45**.^[a]

Verbindung	Si–El	Si–N1	Si–N2	Si–N4	El–N	N1–Si–N2	$\Delta_{\max}109.47^\circ$
43 (El = Cr)	234.00(8)	183.0(2)	185.6(2)	179.7(2)	219.8(2)	71.59(9)	37.88(9)
44 (El = Mo)	248.77(7)	185.6(2)	183.2(2)	181.1(2)	233.2(2)	71.66(10)	37.81(10)
45 (El = W)	248.99(8)	182.1(3)	185.3(3)	181.3(3)	231.7(3)	72.07(11)	37.40(11)

[a] Die Daten wurden aus Lit. [8b] entnommen.

4.3.6 Vergleich der neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **47** und **49–51**

Die Si-Koordinationspolyeder (SiN₃El-Gerüste) der Verbindungen **47** und **49–51** entsprechen stark verzerrten Tetraedern, wobei drei Positionen von Stickstoff-Atomen und eine von einem El-Atom (El = N, S, Se, Te) eingenommen werden. Alle Verbindungen besitzen einen bidentaten und einen monodentaten Guanidinato-Liganden sowie eine Silicium–Element-Doppelbindung (Si=El). Die Si–N-Abstände der bidentaten Guanidinato-Liganden (182.2(2)–185.8(3) pm) und monodentaten Guanidinato-Liganden (170.9(2)–172.26(18) pm) sowie die N1–Si–N2-Winkel (71.66(12)–72.29(11)°) unterscheiden sich jeweils nur geringfügig voneinander (siehe Tabelle 4.6). Der Si=El-Abstand mit zunehmendem Kovalenzradius in der Reihenfolge N < S < Se < Te von 158.5(3) bis 234.86(10) pm zu.

Tabelle 4.6: Vergleich der Si=El- und Si–N-Bindungslängen [pm], N–Si–N-Bindungswinkel [°] sowie maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\Delta_{\max}109.47^\circ$) von **47** und **49–51**.

Verbindung	Si=El	Si–N1	Si–N2	Si–N4	N1–Si–N2	$\Delta_{\max}109.47^\circ$
47a (El = N)	159.8(3)	185.8(3)	182.2(3)	171.9(3)	71.85(11)	37.62(11)
47b (El = N)	158.5(3)	183.2(3)	184.1(3)	171.5(3)	71.66(12)	37.81(12)
49a (El = S)	198.86(9)	183.63(19)	183.97(18)	172.26(18)	72.13(8)	37.34(8)
49b (El = S)	198.86(10)	182.37(19)	183.9(2)	171.9(2)	72.13(9)	37.34(9)
50 (El = Se)	212.67(9)	183.4(2)	183.6(2)	171.4(2)	72.07(9)	37.40(9)
51 (El = Te)	234.86(10)	182.3(2)	182.5(3)	170.9(2)	72.29(11)	37.18(11)

4.3.7 Vergleich der kationischen bzw. neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52**, **53** und **56**

Die Si-Koordinationszentren der Verbindungen **52** (*SiN₄S*-Gerüst), **53** (*SiN₄Se*-Gerüst) und **56** (*SiN₄C*-Gerüst) werden jeweils von zwei bidentaten Guanidinato-Liganden und einem weiteren Ligand-Atom (C, S, Se) verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Wie aus Tabelle 4.7 ersichtlich ist, sind die äquatorialen Si–N-Abstände (179.32(19)–180.78(15) pm (**52**, **53** und **56**)) wesentlich kürzer als die axialen (186.88(15)–188.0(2) pm (**52**, **53**) bzw. 189.8(2)–193.6(2) pm (**56**)). Hierbei betragen die maximalen Differenzen zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen bei den kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen 7.48 (**52**) bzw. 7.50 pm (**53**) und im Falle des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **56** 14.28 pm.

Erwartungsgemäß ist der Si–S-Abstand von **52** mit 216.06(7) pm deutlich kürzer als der Si–Se-Abstand von **53** mit 230.82(9) pm. Beide Si–El-Abstände sind etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (El = S: 221 pm; El = Se: 234 pm). Die Si–C-Bindungslänge von **56** beträgt 186.5(2) pm.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **52**, **53** und **56**.

Verbindung	Si–El	Si–N _{äq}	Si–N _{ax}
52 (El = S)	216.06(7)	179.78(15), 180.78(15)	186.88(15), 187.26(15)
53 (El = Se)	230.82(9)	180.5(2), 180.7(2)	188.0(2), 188.0(2)
56 (El = C)	186.5(2)	179.32(19), 180.29(19)	189.8(2), 193.6(2)

4.3.8 Vergleich der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **20**, **55**, **57** und **58**

Die Si-Koordinationszentren der Verbindungen **20** (SiN_4ClH -Gerüst), **55** (SiN_4O_2 -Gerüst), **57** (SiN_4O_2 -Gerüst) und **58** (SiN_4O_2 -Gerüst) werden jeweils von zwei bidentaten monoanionischen Guanidinato-Liganden und zwei monodentaten monoanionischen (**20**: H^- (X^1), Cl^- (X^2)) bzw. einem bidentaten dianionischen Liganden (**55**: CO_3^{2-} ; **57**: SO_3^{2-} ; **58**: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{O}$) verzerrt oktaedrisch umgeben. Die X^1 - und X^2 -Ligand-Atome stehen jeweils *cis* zueinander, sodass jeweils ein Stickstoff-Atom der Guanidinato-Liganden *trans* zu einem weiteren Guanidinato-Stickstoff-Atom steht. Die übrigen Stickstoff-Atome der Guanidinato-Liganden stehen *trans* zu den X^1 - und X^2 -Ligand-Atomen. Wie aus Tabelle 4.8 ersichtlich, sind die Si–N-Bindungslängen mit einem Stickstoff-Atom *trans* zu einem anderen Guanidinato-Stickstoff-Atom sehr ähnlich (185.7(2) bis 189.20(15) pm). Die X^1 - und X^2 -Ligand-Atome der Verbindungen **20**, **55**, **57** und **58** üben jedoch einen gewissen Einfluss auf die jeweils *trans*-ständigen Si–N-Bindungslängen aus, welche im Bereich von 188.3(3) bis 193.05(16) pm liegen. Die maximalen Differenzen der Si–N-Bindungslängen in den einzelnen Verbindungen liegen im Bereich von 0.6 bis 5.08 pm.

Tabelle 4.8: Vergleich der Si–N-Bindungslängen [pm] von **20**, **55**, **57** und **58**. Die Si–N-Bindungen in *trans*-Stellung zu einem weiteren Stickstoff-Atom der Guanidinato-Liganden sind mit $\text{Si-N}_{\text{trans,N}}$ und die zu einem X-Liganden ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{O}$) mit $\text{Si-N}_{\text{trans,X}}$ gekennzeichnet.

Verbindung	$\text{Si-N}_{\text{trans,N}}$	$\text{Si-N}_{\text{trans,X}}$
20	187.97(14), 189.20(15)	193.04(15), 193.05(16)
55a	187.6(3), 187.7(3)	188.5(3), 189.1(3)
55b	188.1(3), 188.2(3)	188.3(3), 188.7(3)
57	187.6(4), 187.8(3)	188.6(3), 191.9(4)
58a	185.7(2), 188.80(19)	188.8(2), 189.94(19)
58b	186.9(2), 187.84(19)	189.8(2), 189.9(2)

Der Si–Cl-Abstand in Verbindung **20** ist mit 227.42(8) pm deutlich länger als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (Si–Cl, 216 pm), wohingegen die Si–O-Abstände von **55**, **57** und **58** mit 177.70(17) bis 179.83(17) pm diesbezüglich etwas kürzer sind (Si–O, 183 pm) (siehe Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Vergleich der Si–X-Bindungslängen [pm] von **20**, **55**, **57** und **58** ($X^1 = \text{O}$; $X^2 = \text{Cl, O}$).

Verbindung	Si–X ¹	Si–X ²
20	[a]	227.42(8)
55a	178.5(3)	179.1(3)
55b	178.5(3)	178.8(3)
57	179.0(3)	179.3(3)
58a	179.83(17)	178.04(16)
58b	177.70(17)	179.36(17)

[a] siehe Lit. [45].

5 NMR-UNTERSUCHUNGEN

5.1 NMR-Untersuchungen der Donor-stabilisierten Mono- und Bis(guanidinato)-silylene **23** bzw. **24**

5.1.1 NMR-Untersuchungen von **23** und **24** im Festkörper und in Lösung

Die Donor-stabilisierten Silylene **23** und **24** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - (nur **24**) und ^{29}Si -NMR) untersucht. Verbindung **23** zeigt ähnliche isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen im Festkörper (6.8 ppm) und in Lösung (14.9 ppm, C_6D_6) mit einer Differenz $|\Delta\delta^{29}\text{Si}|$ von 8.1 ppm, was die Trikoordination in beiden Phasen bestätigt (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **1**, **23** und **24** im Festkörper ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$) und in Lösung (C_6D_6 , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $	Gerüsttyp
1 ^[b]	-15.4	-31.4	16.0	SiN_3
23	6.8	14.9	8.1	SiN_3
24	-20.6	-25.6	5.0	SiN_3

[a] Lösungsmittel C_6D_6 . [b] Die Daten wurden aus Lit. [5s] entnommen.

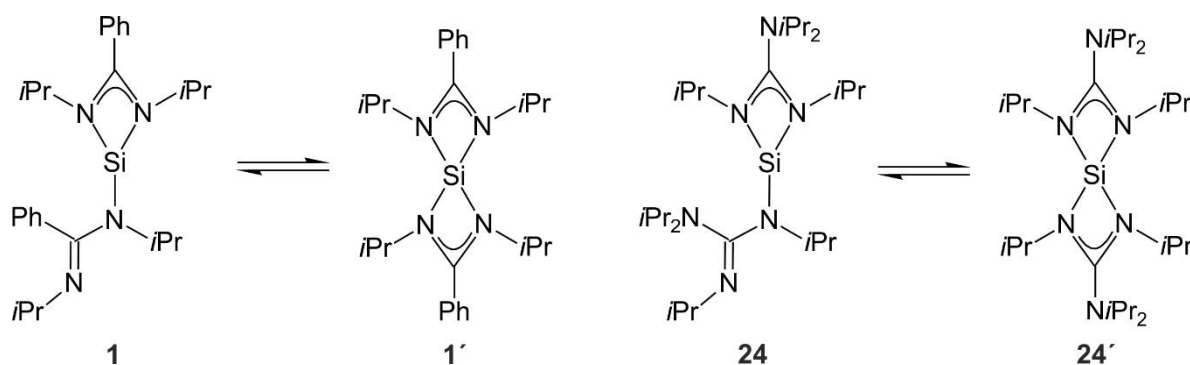
Für Verbindung **24** werden im Festkörper (-20.6 ppm) und in Lösung (-25.6 ppm, C_6D_6) ebenfalls ähnliche isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen mit einer Differenz $|\Delta\delta^{29}\text{Si}|$ von 5.0 ppm gefunden, was darauf hindeutet, dass **24** sowohl in Lösung als auch im Festkörper trikoordiniert vorliegt (siehe Tabelle 5.1). Verbindung **24** zeigt in den NMR-Spektren bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten, was u. a. auf den Austausch der vier Stickstoff-Ligand-Atome zurückzuführen ist und eine Signalverbreiterung in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Folge hat. Um die vermutete Trikoordination von **24** in Lösung zu untermauern, wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Diesbezüglich war vor Allem das ^{15}N -NMR-Spektrum aussagekräftig, da sich die isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($22\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta^{15}\text{N} = -308.3, -297.6, -269.6, -208.7, -204.6, -117.1$ ppm) und in Lösung ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta^{15}\text{N} = -315.0, -286.7, -274.2, -211.9$ (2 N), -124.7 ppm) sehr ähneln und damit die

Existenz eines monodentaten sowie eines bidentaten Liganden belegen. Diese Annahme wurde zusätzlich durch quantenchemische Untersuchungen bestätigt (siehe Lit. [8d]).

Der große Unterschied in den ^{29}Si -chemischen Verschiebungen des Mono(guanidinato)silylens **23** und des Bis(guanidinato)silylens **24** im Festkörper ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}|(\mathbf{23}/\mathbf{24}) = -27.4$ ppm) und in Lösung ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}|(\mathbf{23}/\mathbf{24}) = -40.5$ ppm) ist trotz des identischen Gerüsttyps (SiN_3) beachtlich und kann auf die unterschiedliche Natur der jeweiligen Ligand-Systeme zurückgeführt werden.

5.1.2 Vergleich des Bis(guanidinato)silylens **24** mit dem analogen Bis(amidinato)silylen **1**

Die Größe der Differenz der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung einer Verbindung im Festkörper und in Lösung $|\Delta\delta^{29}\text{Si}|$ ist ein Indikator für die Beurteilung der Koordinationsform in den beiden Phasen. Die Bis(amidinato)silicium(II)-Verbindung **1** zeigt im Festkörper ($\delta^{29}\text{Si} = -15.4$ ppm) und in Lösung ($\delta^{29}\text{Si} = -31.4$ ppm, C_6D_6) sehr unterschiedliche isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 16.0$ ppm) (siehe Tabelle 5.1).^[5s] Die Differenz der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen des Bis(guanidinato)silylens **24** ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}|(\text{Festkörper/Lösung})$) ist dagegen mit 5.0 ppm vergleichsweise gering.



Schema. 5.1: Gleichgewichte zwischen dem trikoordinierten Bis(amidinato)silylen **1** bzw. dem Bis(guanidinato)silylen **24** und den entsprechenden tetrakoordinierten Spezies **1'** und **24'**.

Verbindung **1** ist im Festkörper trikoordiniert, liegt jedoch in Lösung tetrakoordiniert vor. Quantenchemische Untersuchungen haben ergeben, dass **1** in Lösung (Benzol) als die tetrakoordinierte Spezies **1'** in Form eines Solvats des Typs $\mathbf{1}' \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_n$ vorliegt und um 6.9 kcal/mol gegenüber der trikoordinierten Form **1** bevorzugt ist.^[7d] Die sehr ähnlichen ^{29}Si - und ^{15}N -chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung von Verbindung **24** sprechen jedoch für eine identische Koordinationsform in beiden Phasen (siehe Schema 5.1 und

Tabelle 5.1). Um nähere Aussagen über das Gleichgewicht zwischen der tri- und tetrakoordinierten Spezies **24** bzw. **24'** in Lösung treffen zu können, wurden analog zu Verbindung **1** ebenso DFT-Rechnungen durchgeführt.^[7d,8d] Daraus ging hervor, dass das Bis(guanidinato)silylen **24** in Lösung wie im Festkörper trikoordiniert vorliegt und **24** gegenüber **24'** um 9.4 kcal/mol begünstigt ist. Dies steht im Einklang mit der auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen basierenden Vermutung.

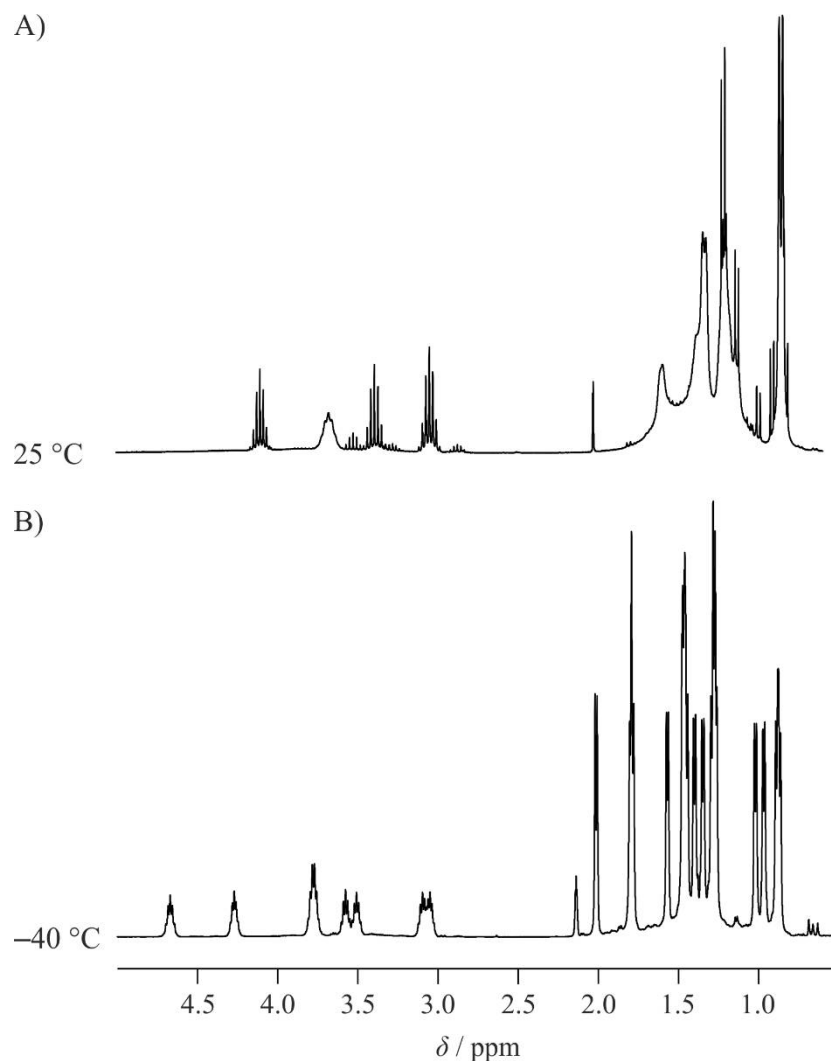


Abb. 5.1: ^1H -NMR-Spektren des Donor-stabilisierten Silylens **24** in Lösung ($[\text{D}_8]$ Toluol) bei A) 25 °C und B) -40 °C.

Gemeinsam ist den beiden Silylenen **1** und **24** eine starke Dynamik in Lösung. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei 25 °C werden für die CH_3 - und CH -Einheiten der Isopropyl-Gruppen der Guanidinato- bzw. Amidinato-Liganden stark verbreiterte ^1H - und ^{13}C -Resonanzsignale beobachtet. Im Gegensatz zum Bis(amidinato)silylen **1**, welches auch bei -80 °C in Lösung ($[\text{D}_8]$ Toluol) eine starke Dynamik aufweist,^[5s] können für **24** schon bei einer Temperatur von

–40 °C in [D₈]Toluol vergleichsweise gut aufgelöste Signale für die einzelnen Isopropyl-Gruppen (*CH*₃, *CH*, *CH*₃, *CH*) erhalten werden (siehe Abb. 5.1), was einer weniger ausgeprägten Dynamik von **24** im Vergleich zu **1** entspricht.

5.2 NMR-Untersuchungen der neutralen tetra- und pentakoordinierten Mono(guanidinato)silicium(II)- und silicium(IV)-Komplexe 25–38

Die neutralen tetrakoordinierten Mono(guanidinato)silicium(II)- und Mono(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **25–36** und **38** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N -, ^{29}Si -, ^{31}P - (nur **27**) und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR (nur **32** und **35**) sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR (nur **33** und **36**)) sowie in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{31}P - (nur **27**), ^{77}Se - (nur **32** und **35**) und ^{125}Te -NMR (nur **33** und **36**)) untersucht.

Der neutrale pentakoordinierte Mono(guanidinato)silicium(IV)-Komplex **37** wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht.

5.2.1 NMR-Untersuchungen von 25–38 im Festkörper

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **25–38** im Festkörper sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den entsprechenden Daten in Lösung aufgelistet. Die isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen von **25–38** finden sich im Experimenterteil.

Die Verbindungen **25** und **26** besitzen jeweils eine Silicium–Zink-Bindung. Das Element Zink besitzt zwar ein NMR-aktives Isotop (^{67}Zn ($I = 5/2$ [4.1%])), jedoch ist ein Einfluss auf das ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum bedingt durch das Quadrupolmoment und dessen geringen natürlichen Häufigkeit nicht zu erwarten.

Die Verbindungen **31–33** besitzen jeweils ein einfach gebundenes, **34–36** und **38** hingegen ein doppelt gebundenes Chalcogen-Ligand-Atom (El = S: **31**, **34**, **38**; El = Se: **32**, **35**; El = Te: **33**, **36**). Während Schwefel kein NMR-aktives Isotop besitzt, sind die Kerne ^{77}Se ($I = 1/2$ [7.63%]) und ^{125}Te ($I = 1/2$ [0.89%]) NMR-aktiv. So findet man für das ^{29}Si -Resonanzsignal von **35** ^{77}Se -Satelliten mit einer $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante von 297 Hz, wohingegen für das ^{29}Si -Resonanzsignal von Verbindung **32** keine ^{77}Se -Satelliten detektiert werden konnten. Die $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten der ^{29}Si -Resonanzsignale von **33** und **36** betragen 384 bzw. 870 Hz. Die isotropen ^{77}Se -chemischen Verschiebungen von **32** und **35** im Festkörper entsprechen $-104.7/-131.8$ bzw. -311.6 ppm, und die isotropen ^{125}Te -chemischen Verschiebungen von **33** und **36** im Festkörper liegen bei -14.8 bzw. -895.9 ppm.

5.2.2 Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **25–38** im Festkörper und in Lösung

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Mono(guanidinato)silicium(II)- bzw. Mono(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **25–38** weisen im Festkörper und in Lösung jeweils ähnliche Werte auf ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 0.0\text{--}5.1$ ppm; siehe Tabelle 5.2), sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese Verbindungen im Festkörper wie in Lösung eine ähnliche Struktur besitzen. Im Falle der Verbindungen **32**, **33**, **35** und **36** konnte dies weiterhin auch durch die ähnlichen isotropen ^{77}Se - und ^{125}Te -chemischen Verschiebungen untermauert werden (**32**: $\delta^{77}\text{Se} = 104.7, 131.8/132.5$ ppm (Festkörper/Lösung); **33**: $\delta^{125}\text{Te} = -14.8/52.9$ ppm (Festkörper/Lösung); **35**: $\delta^{77}\text{Se} = -311.6/-302.3$ ppm (Festkörper/Lösung); **36**: $\delta^{125}\text{Te} = -895.9/-877.1$ ppm (Festkörper/Lösung)). Ebenso sind die entsprechenden $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ - (**35**) und $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten (**36**) im Festkörper und in Lösung in guter Übereinstimmung (**35**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 274/297$ Hz (Festkörper/Lösung); **36**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 867/870$ Hz (Festkörper/Lösung)), was eine Tetrakoordination dieser Silicium(IV)-Verbindungen in Lösung untermauert. Für die Verbindungen **32** und **33** konnte jeweils nur eine der beiden Kopplungskonstanten (**32**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 140.5$ Hz (Lösung); **33**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 384.3$ Hz (Festkörper)) bestimmt werden, weshalb sich diese Daten für einen Vergleich hinsichtlich der Koordinationsform des Silicium-Atoms in Lösung und im Festkörper nicht eignen.

Bei Verbindung **27** wird das ^{29}Si -Resonanzsignal in Lösung ($\delta^{29}\text{Si} = -62.8$ ppm) durch das Phosphor-Atom in β -Stellung in ein Dublett mit einer $^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 73 Hz aufgespalten. Im Festkörper hingegen ist das ^{29}Si -Resonanzsignal ($\delta^{29}\text{Si} = -60.5$ ppm) verbreitert, weshalb auf eine Angabe der Kopplungskonstante verzichtet wird (s. Abb. 5.2). Die entsprechenden ^{31}P -Resonanzsignale von **27** im Festkörper ($\delta^{31}\text{P} = -3.5$ ppm) und in Lösung ($\delta^{31}\text{P} = -13.1$ ppm) unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

Wie aus Tabelle 5.2 ersichtlich ist, liegen die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Verbindungen **25–38** in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = 22.6$ (**25**) bis -120.0 ppm (**37**) im Festkörper bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 17.5$ (**25**, **26**) bis -120.0 ppm (**37**) in Lösung. Hierbei sind die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Silicium(II)-Verbindungen **25** und **26** relativ zu der ^{29}Si -chemischen Verschiebung des freien Silylens **23** zu tieferem Feld verschoben und besitzen positive Werte ($\delta^{29}\text{Si}(\text{Festkörper/Lösung}) = 22.6/17.5$ (**25**) und $15.7/17.5$ ppm (**26**)). Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **27–36** und **38** sind relativ zu der ^{29}Si -chemischen Verschiebung des freien Silylens **23** zu höherem Feld verschoben und liegen in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si}(\text{Festkörper/Lösung}) = -13.0/-11.0$ (**34**) bis $-82.9/-83.2$ ppm (**30**). Hierbei fällt auf, dass die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Verbindungen mit einer

Si=Chalcogen-Doppelbindung (**34–36, 38**) im Vergleich zu denen der Verbindungen mit einer Si–Chalcogen-Einfachbindung (**31–33**) zu tieferem Feld verschoben sind. Die pentakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **37** besitzt erwartungsgemäß die am weitesten zu höherem Feld verschobenen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen mit $\delta^{29}\text{Si} = -120.0$ ppm in beiden Phasen.

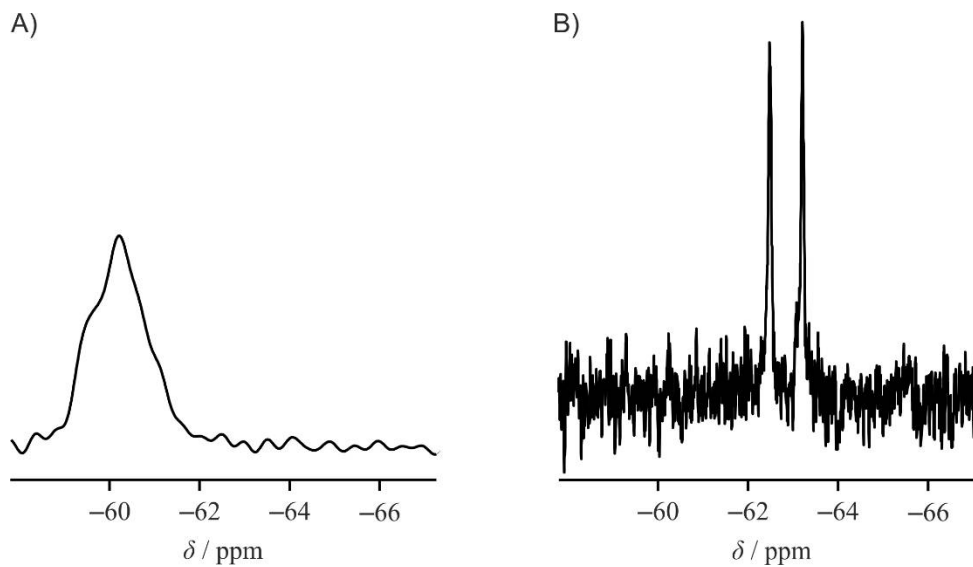


Abb. 5.2: ^{29}Si -NMR-Spektren von Verbindung **27** A) im Festkörper und B) in Lösung ($^2J(^{29}\text{Si},^{31}\text{P}) = 73$ Hz).

Tabelle 5.2: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **25–38** im Festkörper ($T = 22\text{ °C}$) und in Lösung ($T = 25\text{ °C}$).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $	Gerüsttyp
25	1.9, 4.6, 22.6 ^[b]	–3.5, 17.5 ^[b]	5.1	SiN_3Zn
26	1.6, 5.0, 15.7 ^[b]	17.5, ^[b] 4.1, 1.6	1.8	SiN_2ZnC
27	–60.5, ^[c,d] 4.1, 5.7	–62.8, ^[c,e] 4.5	2.3	SiN_4
28	–49.0, ^[c] –20.0, –6.4	–50.4, ^[c] –21.3, –6.0	1.4	SiN_3C
29	–56.5, ^[c] –22.3, –3.4	–57.3, ^[c] –21.6, –4.1	0.8	SiN_3C
30	–82.9, ^[c] –24.5, 11.7	–83.2, ^[c] –22.2, 11.2	0.3	SiN_3O
31	–64.5, ^[c] –18.8	–59.6, ^[c] –17.5	4.9	SiN_3S
32	–61.2/–59.5, ^[c,f,g] –17.9 (2 Si)	–64.2, ^[c,h] –17.1	3.0/4.7	SiN_3Se
33	–79.4, ^[c,i] –17.7	–78.9, ^[c,j] –16.7	0.5	SiN_3Te
34	–13.0, ^[c] 0.8, 2.9	–11.0, ^[c] 2.3	2.0	SiN_3S
35	–13.8, ^[c,k] 0.6, 2.7	–11.7, ^[c,l] 2.1	2.1	SiN_3Se
36	–35.8, ^[c,m] 1.1, 3.2	–32.9, ^[c,n] 1.9	2.9	SiN_3Te
37	–120.0, ^[c] 2.4, 9.0	–120.0, ^[c] –0.7, 9.9	0.0	SiN_3O_2
38	–15.8, ^[c] 2.3, 7.0	–16.4, ^[c] 3.6, 6.7	0.6	SiN_2SC

[a] C_6D_6 : **25**, **26** und **30–36**; CD_2Cl_2 : **27–29**, **37** und **38**. [b] Silicium(II)-Koordinationszentrum. [c] Silicium(IV)-Koordinationszentrum. [d] Das Signal sollte durch die ^{29}Si , ^{31}P -Kopplung in ein Dublett aufgespalten werden, welches auf Grund der Signalbreite jedoch nicht aufgelöst werden konnte. [e] Das Signal ist durch die ^{29}Si , ^{31}P -Kopplung in ein Dublett aufgespalten ($^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 73\text{ Hz}$). [f] Die Daten im Festkörper beziehen sich auf zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. [g] ^{77}Se -Satelliten konnten nicht detektiert werden. [h] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 140.5\text{ Hz}$. [i] ^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 384.3\text{ Hz}$. [j] ^{125}Te -Satelliten konnten nicht detektiert werden. [k] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 274\text{ Hz}$. [l] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 297\text{ Hz}$. [m] ^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 867\text{ Hz}$. [n] ^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 870\text{ Hz}$.

5.3 NMR-Untersuchungen der neutralen tetrakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe 43–45 und 47–51

Die neutralen tetrakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **43–45** bzw. **47–51** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR (nur **50**) sowie ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR (nur **51**)) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{77}Se - (nur **50**) und ^{125}Te -NMR (nur **51**)) untersucht.

5.3.1 NMR-Untersuchungen von 43–45 und 47–51 im Festkörper

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **44** ($\delta = 75.4$ ppm; El = Mo) und **45** ($\delta = 72.8$ ppm; El = W) im Festkörper sind einander sehr ähnlich (siehe Tabelle 5.3), wohingegen die ^{29}Si -chemische Verschiebung von Verbindung **43** ($\delta = 92.4$ ppm; El = Cr) stark zu tieferem Feld verschoben ist. Die isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen von **43–45** im Festkörper (sechs Resonanzsignale) sind nahezu identisch. Dies zeigt, dass die Natur der Übergangsmetalle (El = Cr, Mo, W) die ^{15}N -chemischen Verschiebungen der einzelnen ^{15}N -NMR-Signale nur geringfügig beeinflusst (siehe Abb. 5.3).

Die Verbindungen **43–45** besitzen jeweils eine Si–El-Bindung (El = Cr, Mo, W). Da sowohl Chrom als auch Molybdän und Wolfram NMR-aktive Isotope besitzen, ist ein Einfluss auf die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren bedingt durch die ^{29}Si ,El-Kopplungen zu erwarten ((El = Cr: ^{53}Cr ($I = 3/2$ [9.5%])); El = Mo: ^{95}Mo ($I = 5/2$ [15.9%]) und ^{97}Mo ($I = 5/2$ [9.6%])); El = W: ^{183}W ($I = 1/2$ [14.3%])). Des Weiteren sind die Isotope ^{53}Cr , ^{95}Mo und ^{97}Mo Quadrupolkerne, welche eigentlich zu einer Strukturierung bzw. Verbreiterung der ^{29}Si -Resonanzsignale beitragen sollten. Interessanterweise zeigt jedoch lediglich das ^{29}Si -Resonanzsignal von Verbindung **45** ^{183}W -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J(^{29}\text{Si}, ^{183}\text{W}) = 150$ Hz. Bei den Verbindungen **43** und **44** ist weder eine Strukturierung, noch eine auffällige Verbreiterung der Signale zu erkennen.

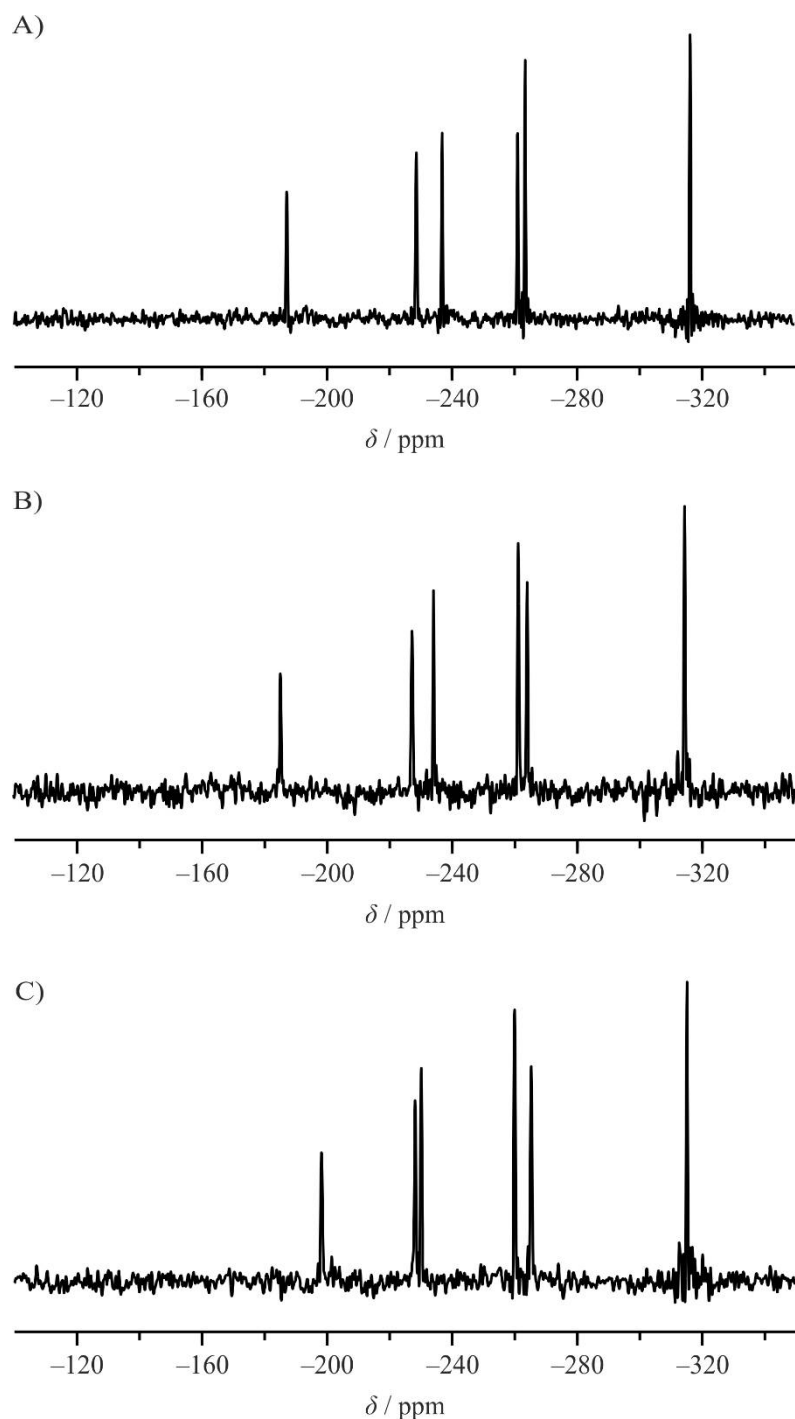


Abb. 5.3: ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren von A) **43** (El = Cr), B) **44** (El = Mo) und C) **45** (El = W).

Obwohl die Kristallstruktur von Verbindung **47** zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit beinhaltet, konnte im ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum lediglich ein Signalsatz beobachtet werden. Hierbei liegen die ^{15}N -chemischen Verschiebungen ($\delta^{15}\text{N}$) in einem Bereich von -311.6 bis -127.7 ppm, was für zwei unterschiedliche Bindungsmodi (monodentat und bidentat) der Guanidinato-Liganden spricht. Die ^{15}N -chemische Verschiebung bei $\delta^{15}\text{N} = -334.2$ ppm wird dem Stickstoff-Atom des $\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ -Fragments zugeordnet und ist vergleichbar mit den ^{15}N -chemischen Verschiebungen analoger $\text{Si}=\text{NR}$ -Strukturelemente. Die

isotrope ^{15}N -chemische Verschiebung des Si=NR-Fragments von Verbindung **27** liegt bei $\delta^{15}\text{N} = -325.5$ ppm und diejenige des mit **47** verwandten Bis(amidinato)silicium(IV)-Komplexes **8** bei $\delta^{15}\text{N} = -333.7$ ppm.^[8h]

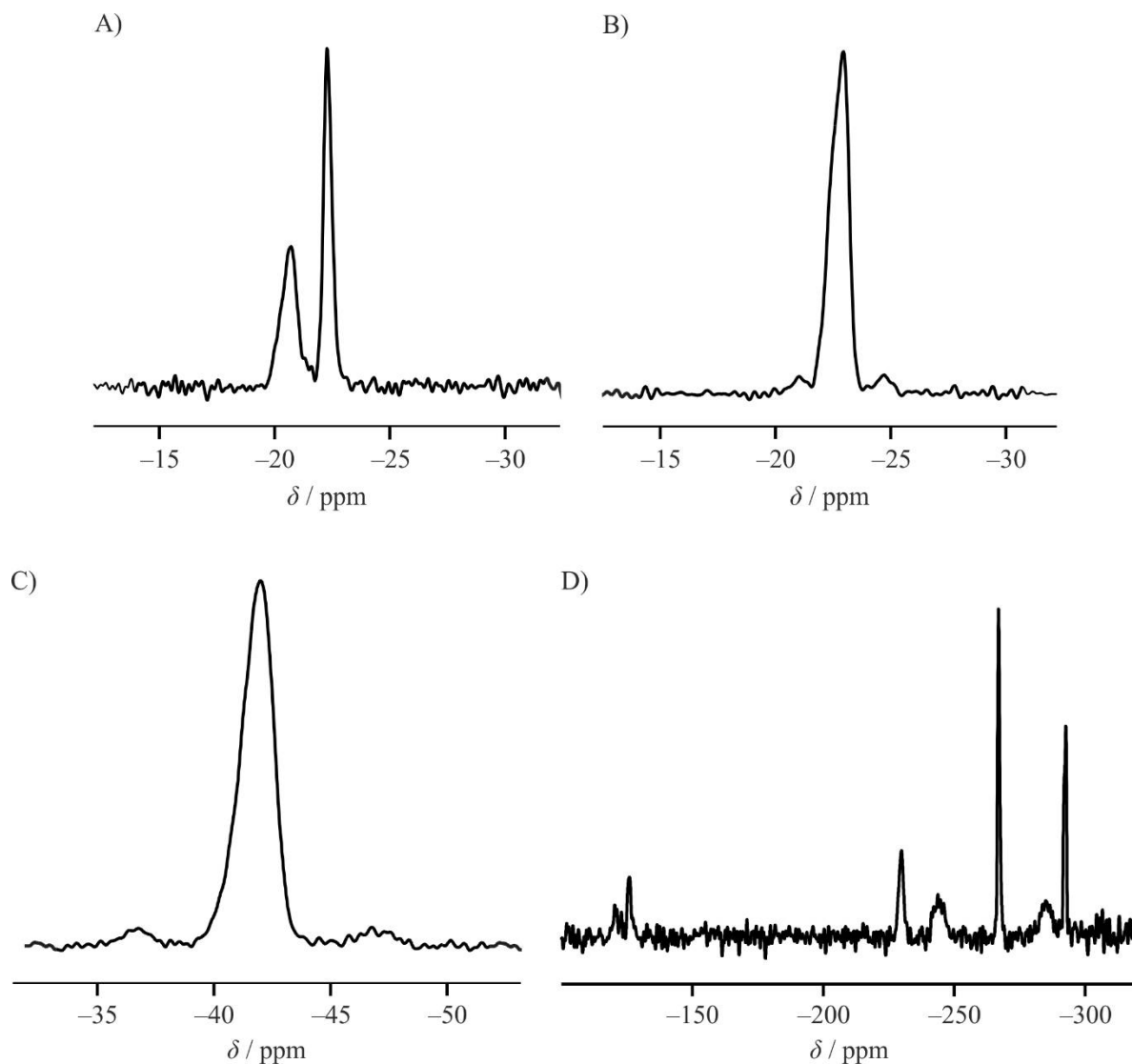


Abb. 5.4: ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren von A) **49**, B) **50** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 291$ Hz) und C) **51** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 810$ Hz) sowie D) ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **51** (exemplarisch dargestellt für die Verbindungen **49–51**).

Die Verbindungen **49–51** besitzen jeweils eine Si=El-Doppelbindung (**49**: El = S; **50**: El = Se; **51**: El = Te). Während Schwefel kein NMR-aktives Isotop besitzt, sind die Kerne ^{77}Se ($I = 1/2$ [7.63%]) und ^{125}Te ($I = 1/2$ [0.89%]) NMR-aktiv. So findet man für das ^{29}Si -Resonanzsignal von **50** ^{77}Se -Satelliten mit einer $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante von 291 Hz und die $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante des ^{29}Si -Resonanzsignals von **51** beträgt 810 Hz (siehe

Abb. 5.4). Die isotropen ^{77}Se - und ^{125}Te -chemischen Verschiebungen von **50** bzw. **51** im Festkörper betragen $-528.3/-537.7$ bzw. $-1268.2/-1260.2$ ppm.

Die Verbindungen **49–51** besitzen im Kristall eine Fehlordnung, welche in den entsprechenden ^{15}N -, ^{29}Si -, ^{77}Se - (nur **50**) und ^{125}Te -NMR-Spektren (nur **51**) im Festkörper (als zweiter Signalsatz) aufgelöst werden konnten. Die Verhältnisse dieser fehlgeordneten Strukturen im Einkristall und im „Bulkmaterial“ – bestimmt durch NMR-Spektroskopie im Festkörper – entsprechen sich hierbei (vgl. Legende der jeweiligen Kristallstruktur von Abb. 4.25 (**49**) bzw. Abb. 4.26 (**51**), s. Kapitel 4.2.22 und Kapitel 8; für entsprechende Daten von **50** siehe Lit. [8d]).

5.3.2 Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **43–45** und **47–51** im Festkörper und in Lösung

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe **43–45** bzw. **47–51** weisen im Festkörper und in Lösung jeweils ähnliche Werte auf ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 2.3\text{--}10.8$ ppm; Tabelle 5.3). Es kann somit angenommen werden, dass sich die jeweiligen Koordinationsformen dieser Verbindungen in beiden Phasen entsprechen und somit analog der Struktur im Kristall auch eine Tetrakoordination in Lösung vorliegt. Im Falle der Verbindungen **50** und **51** konnte dies zusätzlich durch die sehr ähnlichen isotropen ^{77}Se - und ^{125}Te -chemischen Verschiebungen untermauert werden (**50**: $\delta^{77}\text{Se} = -537.7, -528.3/-535.8$ ppm (Festkörper/Lösung); **51**: $\delta^{125}\text{Te} = -1268.2, -1260.2/-1263.8$ ppm (Festkörper/Lösung)). Ebenso bestätigen dies die entsprechenden $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ - (**50**) und $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten (**51**) im Festkörper und in Lösung, welche jeweils in guter Übereinstimmung zueinander stehen (**50**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 291/299$ Hz (Festkörper/Lösung); **51**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 810/891$ Hz (Festkörper/Lösung)).

Wie aus Tabelle 5.3 ersichtlich ist, liegen die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der tetrakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **43–45** in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = 72.8$ bis 92.4 ppm im Festkörper bzw. 66.5 bis 81.6 ppm in Lösung und die der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **47–51** in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = -20.2$ bis -69.7 ppm im Festkörper bzw. -24.5 bis -74.3 ppm in Lösung. Hierbei sind die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Silicium(II)-Verbindungen **43–45** relativ zu der des freien Silylens **24** zu tieferem Feld und die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Silicium(IV)-Verbindungen **47–51** relativ zu der des freien Silylens **24** zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 5.3: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **43–45** und **47–51** im Festkörper ($T = 22^\circ\text{C}$) und in Lösung ($T = 25^\circ\text{C}$ bzw. 70°C (nur **48**)).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $	Gerüsttyp
43 ^[b,c]	92.4	81.6	10.8	SiN_3Cr
44 ^[b,c]	75.4	68.9	6.5	SiN_3Mo
45 ^[b,c]	72.8 ^[d]	66.5 ^[e]	6.3	SiN_3W
47	-69.7, ^[f] -22.8	-74.3, ^[f] -23.4	4.6	SiN_4
48	-53.8/-53.3	-56.5	2.7/3.2	SiN_2O_2
49	-22.2/-20.2 (-20.7) ^[g,h]	-24.5	2.3/4.3 (3.8)	SiN_3S
50	-22.4 (-22.9) ^[h,i]	-25.3 ^[j]	2.9 (2.4)	SiN_3Se
51	-41.2 (-42.0) ^[h,k]	-46.3 ^[l]	5.1 (4.3)	SiN_3Te

[a] $[\text{D}_8]\text{THF}$: **43–45**; C_6D_6 : **47** und **49–51**; $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: **48**. [b] Verbindungen **43–45** wurden als die Hemitoluol-Solvate **43**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, **44**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ und **45**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ untersucht. [c] Die Daten wurden aus Lit. [8b] und [35] entnommen. [d] ^{183}W -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{183}\text{W}) = 150$ Hz. [e] ^{183}W -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{183}\text{W}) = 145.0$ Hz. [f] Silicium(IV)-Koordinationszentrum. [g] Die Daten im Festkörper beziehen sich auf zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. [h] Fehlgeordnete Struktur. [i] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 291$ Hz. [j] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 299$ Hz. [k] ^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 810$ Hz. [l] ^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 891$ Hz.

5.3.3 NMR-Untersuchungen zur Dynamik von **43–45** und **47–51** in Lösung

Die tetrakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **43–45** und Silicium(IV)-Verbindungen **47–51** zeigen nur wenig Dynamik in Lösung. In den Verbindungen **43–45** werden die Isopropyl-Gruppen an den Stickstoff-Atomen des an Silicium gebundenen bidentaten Guanidinato-Liganden ($i\text{PrN1-}$, $i\text{PrN2-}$ und $i\text{PrN3}$) in ihrer Rotation gehindert, wohingegen die freie Drehbarkeit der Isopropyl-Gruppen an den Stickstoff-Atomen des verbrückenden Guanidinato-Liganden ($i\text{PrN4-}$, $i\text{PrN5-}$ und $i\text{PrN6}$) gewährleistet ist. So können in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils 7 (bzw. 6 (nur bei **45**)) Resonanzsignale für die CH_3/CH_3 - bzw. 5 Signale für die CH/CH -Gruppen detektiert werden.

Die $\text{Si}=\text{El}$ -Doppelbindung ($\text{El} = \text{NSiMe}_3$, S, Se, Te) der Verbindungen **47** und **49–51** vermindert die Dynamik in Lösung bzw. schränkt die freie Drehbarkeit der Isopropyl-Gruppen an den Stickstoff-Atomen im monodentaten Guanidinato-Liganden ein. So finden sich für die CH_3 - und CH_3 - bzw. CH - und CH -Gruppen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren 8 bis 12 (CH_3) bzw. 5 bis 7 (CH) Resonanzsignale. Des Weiteren fällt auf, dass sich die ^1H , ^1H -

Kopplungskonstanten für die $NiPr$ -Gruppen des monodentaten Guanidinato-Liganden mit ${}^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz von den restlichen ${}^1H, {}^1H$ -Kopplungskonstanten des Guanidinato-Liganden mit ${}^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz unterscheiden.

Im Falle von Verbindung **48** unterscheiden sich die isotropen ${}^{29}Si$ -chemischen Verschiebungen in Lösung und im Festkörper um lediglich 2.7 bzw. 3.2 ppm. Auf Grund der geringen Löslichkeit von **48** in allen gebräuchlichen deuterierten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung bei 70 °C in $[D_8]Toluol$ durchgeführt.

5.4 NMR-Untersuchungen der neutralen bzw. kationischen pentakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **39**, **40**, **42**, **46**, **52**, **53** und **56** sowie des neutralen pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(II)-Komplexes **41**

Die neutralen und kationischen pentakoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{11}B - (nur **39**) und ^{27}Al -HPDec/MAS-NMR (nur **40** und **41**) sowie ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR (nur **53**)) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - (nur **41**), ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR (nur **53**)) untersucht.

5.4.1 NMR-Untersuchungen von **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** im Festkörper

Die Verbindungen **39–42** und **46** besitzen jeweils eine Si–El-Bindung (El = B, Al, Zn, Fe). Da sowohl die Isotope des Bors, Aluminiums, Eisens als auch Zinks NMR-aktiv sind, ist eine Strukturierung der Resonanzsignale in den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren bedingt durch die ^{29}Si ,El-Kopplung zu erwarten (siehe Abb. 5.5; ^{10}B ($I = 3$ [19.9%]) und ^{11}B ($I = 3/2$ [80.1%]); Al: ^{27}Al ($I = 5/2$ [100%]); Fe: ^{57}Fe ($I = 1/2$ [2.1%]); Zn: ^{67}Zn ($I = 5/2$ [4.1%])). Wie aus Abbildung 5.5 ersichtlich ist, sind für die Verbindungen **39–41** deutlich aufgelöste $^1J(^{29}\text{Si},^{11}\text{B})$ - bzw. $^1J(^{29}\text{Si},^{27}\text{Al})$ -Kopplungen zu erkennen. Das ^{29}Si -Resonanzsignal von Verbindung **39** ist durch die $^1J(^{29}\text{Si},^{11}\text{B})$ -Kopplung in ein Quartett ($^1J(^{29}\text{Si},^{11}\text{B}) = 85$ Hz) aufgespalten, und die ^{29}Si -Resonanzsignale von **40** und **41** sind durch die $^1J(^{29}\text{Si},^{27}\text{Al})$ -Kopplung jeweils in ein Sextett aufgespalten ($^1J(^{29}\text{Si},^{27}\text{Al}) = 152$ (**40**) und 164 Hz (**41**)). Im Gegensatz zu der erwarteten Signalverbreiterung, resultierend aus der Wechselwirkung mit den Quadrupolkernen ^{10}B und ^{11}B bzw. ^{27}Al , erhält man in den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren von **39–41** vergleichsweise scharfe Signale. Auch die Verbindungen **42** (El = Zn) und **46** (El = Fe) zeigen scharfe Resonanzsignale in den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren, wobei die $^1J(^{29}\text{Si},\text{El})$ -Satelliten (**42**: El = ^{67}Zn ; **46**: El = ^{57}Fe) mit einer Intensität von jeweils 0.68% bzw. 1.05% nicht beobachtet werden konnten. Der Grund dafür liegt in der geringen natürlichen Häufigkeit des Spin-1/2-Kerns des Isotops ^{57}Fe bzw. des Spin-5/2-Quadrupolkerns des Isotops ^{67}Zn .

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** im Festkörper sind in Tabelle 5.4 zusammen mit den entsprechenden Daten in Lösung aufgelistet. Die isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen im Festkörper finden sich im Experimentalteil.

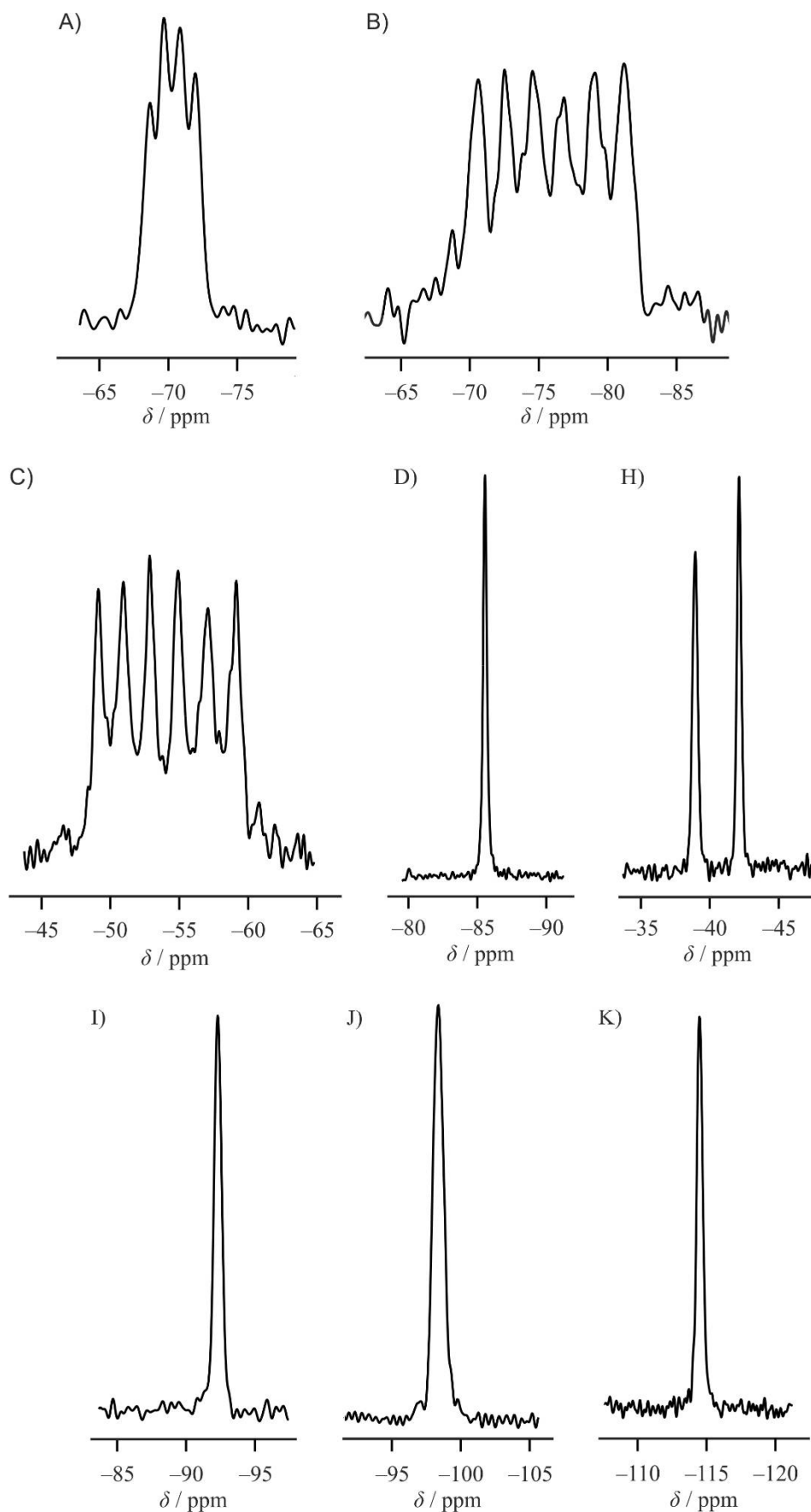


Abb. 5.5: ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren von A) **39** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{11}\text{B}) = 85$ Hz), B) **40** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = 152$ Hz), C) **41** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = 164$ Hz), D) **42**, E) **46**, F) **52**, G) **53** ($^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 145$ Hz) und H) **56**.

Die kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **52** und **53** tragen jeweils einen EIPh-Liganden (**52**: El = S; **53**: El = Se). Während Schwefel kein NMR-aktives Isotop besitzt, ist das Nuklid ^{77}Se ($I = 1/2$ [7.63%]) NMR-aktiv. So findet man im ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **53** ^{77}Se -Satelliten mit einer $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante von 145 Hz. Die ^{77}Se -chemischen Verschiebungen von **53** im Festkörper betragen 108.8 und 191.8 ppm. Zwar wird letztere dem Selen-Atom des Kations zugeordnet (siehe hierzu Lit. [12h]), jedoch wurden bei keinem der beiden ^{77}Se -Resonanzsignale ^{29}Si -Satelliten detektiert. Die Verbindungen **52**, **53** und **56** weisen scharfe ^{29}Si -Resonanzsignale in den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren auf (siehe Abb. 5.5). Des Weiteren sind, passend zu den jeweiligen Kristallstrukturen, sechs unterschiedliche ^{15}N -Resonanzsignale in den ^{15}N -NMR-Spektren zu erkennen.

5.4.2 Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** im Festkörper und in Lösung

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der neutralen pentakoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe **41**, **42**, **46** und **56** weisen im Festkörper und in Lösung jeweils ähnliche Werte auf ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 0.8\text{--}8.0$ ppm; Tabelle 5.4), sodass davon ausgegangen wird, dass diese Verbindungen im Festkörper und in Lösung eine ähnliche Struktur besitzen. Im Fall von Verbindungen **41** konnte dies zusätzlich durch die ähnlichen isotropen ^{27}Al -chemischen Verschiebungen untermauert werden ($\delta^{27}\text{Al} = 134.0/132.8$ ppm (Festkörper/Lösung)).

Erstaunlicherweise konnten die Verbindungen **39** und **40** in Lösung nicht NMR-spektroskopisch analysiert werden, da beide Lewis-Säure/Base-Addukte, welche sich bei der Kristallisation aus Toluol bei einer Temperatur von -20 °C bilden, in Lösung dissoziieren und in Form eines Gemisches von **24** und EIPh_3 (El = B, Al) vorliegen. Durch NMR-Spektroskopie in Lösung konnte bei einer Temperatur von 25 °C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ lediglich ein äquimolares Verhältnis des Silylens **24** und der freien Lewis-Base BPh_3 bzw. AlPh_3 beobachtet werden. Auch bei tieferen Temperaturen ($T \leq -20$ °C) liegt das Gleichgewicht $\mathbf{24} \cdot \text{EIPh}_3 \rightleftharpoons \mathbf{24} + \text{EIPh}_3$ ausschließlich auf der Seite der Edukte.

Wie aus Tabelle 5.4 ersichtlich ist, zeigen die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der pentakoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen eine starke Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Silicium(II)-Verbindungen liegen in einem Bereich von -38.9 bis -85.5 ppm im Festkörper bzw. von -41.3 bis -84.7 ppm in Lösung, diejenigen der Silicium(IV)-Verbindungen liegen in einem Bereich von -92.2 bis -114.5 ppm im Festkörper bzw. bei einem Wert von -118.3 ppm in Lösung. Alle ^{29}Si -

chemischen Verschiebungen der Verbindungen **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** sind relativ zu der ^{29}Si -chemischen Verschiebung des freien Silylens **24** zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 5.4: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **39–42**, **46**, **52**, **53** und **56** im Festkörper ($T = 22^\circ\text{C}$) und in Lösung ($T = 25^\circ\text{C}$).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $	Gerüsttyp
3	-46.7 ^[b,c,d]	-40.7 ^[b]	6.0	SiN_4B
39	-70.0 ^[e]	[f]		SiN_4B
40	-75.6 ^[g]	[f]		SiN_4Al
41	-53.9 ^[h]	-61.9 (br.)	8.0	SiN_4Al
42	-85.5	-84.7	0.8	SiN_4Zn
46	-42.1/-38.9 ^[i]	-41.3	0.8/2.4	SiN_4Fe
52	-92.3	[j]		SiN_4S
53	-97.9 ^[k]	[j]		SiN_4Se
56	-114.5	-118.3	3.8	SiN_4C

[a] $[\text{D}_8]\text{Toluol}$: **3**, **41**; C_6D_6 : **42**, **46**; $[\text{D}_8]\text{THF}$: **56**. [b] Wurde als das Toluol-Solvat $3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ untersucht. [c] Die Daten wurden Lit. [7e] entnommen. [d] Quartett, $^1J(^{11}\text{B}, ^{29}\text{Si}) = 85$ Hz. [e] Quartett, $^1J(^{11}\text{B}, ^{29}\text{Si}) = 85$ Hz. [f] Es konnte keine ^{29}Si -chemische Verschiebung in Lösung detektiert werden. [g] Sextett, $^1J(^{27}\text{Al}, ^{29}\text{Si}) = 152$ Hz. [h] Sextett, $^1J(^{27}\text{Al}, ^{29}\text{Si}) = 164$ Hz. [i] Die Daten im Festkörper beziehen sich auf zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. [j] Es konnte keine ^{29}Si -chemische Verschiebung des Kations in Lösung detektiert werden. [k] ^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se}) = 145$ Hz.

5.4.3 NMR-Untersuchungen zur Dynamik von **41**, **42**, **46** und **56** in Lösung

Die Verbindungen **41**, **42**, **46** und **56** zeigen ein dynamisches Verhalten in Lösung. Während das ^{29}Si -Resonanzsignal der Verbindung **41** im Festkörper eine $^1J(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al})$ -Kopplung (Sextett) zeigt, konnte diese Strukturierung in Lösung nicht beobachtet werden. Hier findet man lediglich ein stark verbreitertes Signal, was auf dynamische Prozesse zurückzuführen ist.

Während man in den ^1H -NMR-Spektren für die paarweise diastereotypen Methyl-Gruppen der Guanidinato-Liganden acht Dubletts und für die CH_3CHCH_3 -Protonen vier Septetts erwartet, zeigen die jeweiligen ^1H -NMR-Spektren von **42**, **46** und **56** in Lösung bei 25°C jeweils nur zwei Dubletts für die CH_3CHCH_3 -Protonen und zwei Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen (**42**, **56**) bzw. nur ein breites Dublett für die CH_3CHCH_3 -Protonen und ein breites Septett für die CH_3CHCH_3 -Protonen (**46**). Dementsprechend findet man in den ^{13}C -NMR-Spektren dieser

Verbindungen jeweils zwei ^{13}C -Resonanzsignale (**42**, **56**) bzw. ein ^{13}C -Resonanzsignal (**46**) für die CH_3CHCH_3 - und CH_3CHCH_3 -Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen. Für die paarweise diastereotypen Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden von Verbindung **41** hingegen erwartet man in den ^1H -NMR-Spektren vier Dubletts und für die CH_3CHCH_3 -Protonen zwei Septetts. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt in Lösung bei 25 °C jedoch lediglich ein Dublett für die CH_3CHCH_3 -Protonen und zwei Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen. Diese Beobachtungen können durch einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum erklärt werden.

5.4.4 Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Amidinato/Guanidinato-Analoga **3/39**, **41/40** und **7/46**

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Vergleich zwischen den analogen pentakoordinierten Bis(amidinato)silicium(II)- und Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexen (SiN_4El -Gerüst; El = B, Fe, Al) **3/39** (B), **41/40** (Al) und **7/46** (Fe) angestellt werden. Da von den Verbindungen **39** und **40** lediglich ^{29}Si -chemische Verschiebungen im Festkörper existieren, eignet sich für einen vollständigen Vergleich nur der Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplex **46** mit einer Silicium–Eisen-Bindung. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($\delta^{29}\text{Si} = -42.1/-38.9$ ppm) und in Lösung ($\delta^{29}\text{Si} = -41.3$ ppm) sind im Vergleich zu dem analogen Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex **7** mit ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von -23.7 ppm (Festkörper) und -12.7 ppm (Lösung) um 18.4/15.2 bzw. 28.6 ppm zu tieferem Feld verschoben (Die Daten für **7** wurden Lit. [7c] entnommen). Dieser Trend zeigt sich auch in den ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der anderen Amidinato/Guanidinato-Analoga **3/39** und **41/40**. Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der Amidinato/Guanidinato-analogen Lewis-Säure/Base-Addukte **3/39** und **41/40** liegen in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = -46.7$ bis -75.6 ppm und werden sowohl von der Natur des Silylens (Amidinato vs. Guanidinato) als auch von der entsprechenden Lewis-Säure (B vs. Al) beeinflusst. Die Silicium–Bor-Verbindungen **3** und **39** unterscheiden sich in ihren ^{29}Si -chemischen Verschiebungen um $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 23.3$ ppm und die Silicium–Aluminium-Verbindungen **40** und **41** um $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 21.7$ ppm voneinander, was den Einfluss des jeweiligen *N,N*-chelatisierenden Liganden deutlich macht. Ein Bor/Aluminium-Austausch hat hingegen einen deutlich geringeren Einfluss auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 7.2$ (**3** vs **41**) und $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 5.6$ ppm (**39** vs. **41**)).

Im Gegensatz zu den Bis(guanidinato)silicium(II)-Verbindungen **39** und **40** ist der Bis(amidinato)silicium(II)-Komplex **41** in Lösung stabil. VT-NMR Messungen haben ergeben, dass **41**, wie auch das Bor-Analogon **3** bei 70 °C in [D₈]Toluol existiert.

5.5 NMR-Untersuchungen der neutralen hexakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **20**, **55**, **57** und **58**

Die neutralen hexakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe **20**, **55**, **57** und **58** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht.

5.5.1 NMR-Untersuchungen von **20**, **55**, **57** und **58** im Festkörper

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **20**, **55**, **57** und **58** im Festkörper sind in Tabelle 5.5 zusammen mit den entsprechenden Daten in Lösung aufgelistet. Die isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen im Festkörper finden sich im Experimentalteil.

Da der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **20** eine Silicium–Chlor-Bindung besitzt und alle Isotope des Chlors NMR-aktiv sind, ist zu erwarten, dass das ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum bedingt durch die $^{29}\text{Si},\text{Cl}$ -Kopplung eine Strukturierung aufweist (^{35}Cl ($I = 3/2$ [75.8%]) und ^{37}Cl ($I = 3/2$ [24.2%])). Verbindung **20** zeigt jedoch ein scharfes ^{29}Si -Resonanzsignal ohne erkennbare Strukturierung.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **55** und **57** im Festkörper sind mit der jeweiligen Kristallstruktur kompatibel. Beide Verbindungen zeigen hierbei jeweils ein ^{29}Si -Resonanzsignal und fünf ^{15}N -Resonanzsignale (Überlagerung von zwei ^{15}N -Signalen). Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **55** ($\delta^{29}\text{Si} = -171.1$ ppm) und **57** ($\delta^{29}\text{Si} = -164.1$ ppm) sind denen der Amidinato-Analoga **14** ($\delta^{29}\text{Si} = -164.4$ ppm) und **16** ($\delta^{29}\text{Si} = -161.7$ ppm) sehr ähnlich und belegen die Hexakoordination des zentralen Silicium-Atoms (SiN_4O_2 -Gerüst) (die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **14** und **16** wurden Lit. [7d] und [7f] entnommen).

Entsprechend der Kristallstruktur von Verbindung **58** mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit und dem Vorliegen der jeweiligen *cis*- und *trans*-Isomere als Cokristallat weist das ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum vier Resonanzsignale auf (siehe Abb. 5.6). Für die zwei unterschiedlichen Moleküle (**58a/58b**) des Typs 1 und 2 wurde ein *cis/trans*-Isomerenverhältnis von 1:5.86 (Typ 1) bzw. 1:4.32 (Typ 2) beobachtet, was ein durchschnittliches Isomerenverhältnis des Gesamtmaterials von 1:5.09 ergibt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem *cis/trans*-Isomerenverhältnis, das mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt wurde (1:4.75) (siehe Kapitel 4.2.27). Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen

von *cis*-**58** ($\delta^{29}\text{Si} = -163.4$ und -151.4 ppm) und *trans*-**58** ($\delta^{29}\text{Si} = -149.5$ und -148.4 ppm) bestätigen die Hexakoordination des Silicium-Atoms (SiN_4O_2 -Gerüst). Im ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **58** sind auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit beider Moleküle und der daraus resultierenden Signalüberlagerung für die Signalsätze des *cis*- und *trans*-Isomers lediglich acht (breite) ^{15}N -Resonanzsignale zu erkennen.

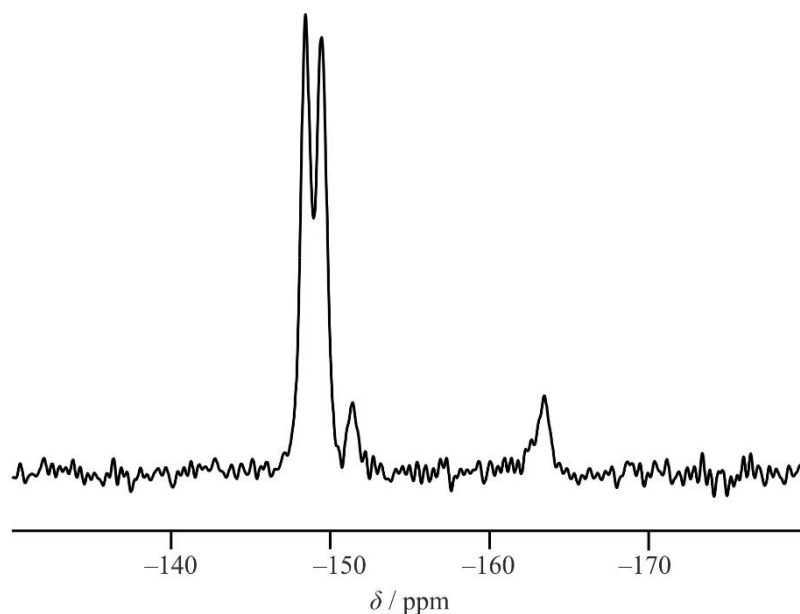


Abb. 5.6: ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum von Verbindung **58** (*cis*-**58** und *trans*-**58**).

Interessanterweise unterscheiden sich, trotz der strukturellen Ähnlichkeit, die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **58** im Festkörper deutlich von denen der analogen Amidinato-Verbindung **17** (*cis*-**17**: $\delta^{29}\text{Si} = -144.1$ ppm; *trans*-**17**: $\delta^{29}\text{Si} = -135.3$ ppm; Die Daten wurden aus Lit. [7f] entnommen). Dieser Befund macht erneut den starken Einfluss der elektronisch unterschiedlichen *N,N*-Liganden (Amidinato/Guanidinato) auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung deutlich.

5.5.2 Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **20**, **55**, **57** und **58** im Festkörper und in Lösung

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen **20**, **55**, **57** und **58** weisen jeweils sehr ähnliche Verschiebungen im Festkörper und in Lösung auf (Tabelle 5.5), was darauf hindeutet, dass die Strukturen dieser Komplexe in beiden Phasen ähnlich sind.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **58** in Lösung zeigt Resonanzsignale bei $\delta^{29}\text{Si} = -159.0$ und -147.2 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 4.32:1. In Anlehnung an die ^{29}Si -

chemischen Verschiebungen von *cis*-**58** und *trans*-**58** im Festkörper wird hierbei das Resonanzsignal bei $\delta^{29}\text{Si} = -159.0$ ppm dem Isomer *cis*-**58** und das bei $\delta^{29}\text{Si} = -147.2$ ppm dem Isomer *trans*-**58** zugeordnet (siehe Tabelle 5.5). Das Verhältnis der Isomere von **58** in Lösung (*cis/trans*-Verhältnis: 4.32:1) unterscheidet sich deutlich von dem des Gesamtmaterials des Cokristallisats im Festkörper (1:5.09) und von dem des mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Kristalls (1:4:76). Entsprechend dem Amidinato-Analogon **17** ist das *cis*-Isomer von Verbindung **58** in Lösung die thermodynamisch bevorzugte Spezies.^[7f]

Tabelle 5.5: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **20**, **55**, **57** und **58** im Festkörper ($T = 22$ °C) und in Lösung^[a] ($T = 25$ °C).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $	Gerüsttyp
20	-186.2	-186.5	0.3	SiN_4Cl
55	-171.1 ^[b]	-171.7	0.6	SiN_4O_2
57	-164.1	-168.7	4.6	SiN_4O_2
<i>cis</i> - 58	-163.4, -151.4 ^[c]	-159.0	4.4/7.6	SiN_4O_2
<i>trans</i> - 58	-149.5, -148.4	-147.2	2.3/1.2	SiN_4O_2

[a] C_6D_6 : **20**; CD_2Cl_2 : **55**, **57** und **58**. [b] Die Verbindung wurde als das Hemitoluol-Solvat **55**·0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ untersucht. [c] Der Durchschnittswert dieser beiden ^{29}Si -chemischen Verschiebungen ($\delta^{29}\text{Si} = -157.4$ ppm) ist der entsprechenden ^{29}Si -chemischen Verschiebung in Lösung sehr ähnlich.

Die Verbindungen **55**, **57** und **58** besitzen zwar alle ein SiN_4O_2 -Gerüst, jedoch weichen die jeweiligen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen stark voneinander ab und liegen in einem Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = -148.4$ bis -171.1 ppm im Festkörper und von $\delta^{29}\text{Si} = -147.2$ bis -171.7 ppm in Lösung (Festkörper: $|\Delta\delta^{29}\text{Si}_{\text{max}}| = 22.7$ ppm; Lösung: $|\Delta\delta^{29}\text{Si}_{\text{max}}| = 24.5$ ppm; Tabelle 5.5). Mögliche Gründe für diese beträchtliche Spannweite liegen zum einen an der Unterschiedlichkeit der einzelnen *O,O'*-chelatisierenden Liganden (**55**: Carbonato, CO_3^{2-} ; **57**: Sulfito, SO_3^{2-} ; **58**: Dithionito, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) und zum anderen an den unterschiedlich großen O–Si–O-Winkeln innerhalb der viergliedrigen SiO_2El -Ringe von **55** (El = C: 73.20(12)/73.13(12)°; vgl. hierzu Kapitel 4.2.24), **57** (El = S: 77.98(15); vgl. hierzu Kapitel 4.2.26) und **58** (El = S: 89.50(8)/89.30(8)°; vgl. hierzu Kapitel 4.2.27).

5.5.3 NMR-Untersuchungen zur Dynamik von **20**, **55**, **57** und **58** in Lösung

Für die hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **20**, **55**, **57** und **58** mit Guanidinato-Liganden beobachtet man unterschiedliche dynamische Verhaltensweisen in Lösung bei 25 °C. So findet man für **20** und **55** in den ^1H -NMR-Spektren jeweils sechs Dubletts für die Protonen der CH_3 -Gruppen und drei (**20**) bzw. zwei (**55**) Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Guanidinato-Liganden. Dieses Muster spiegelt sich in den jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen wieder, welche sechs Signale der CH_3 -Gruppen und drei Signale der CH -Gruppen für **20** und **55** zeigen. In den ^1H -NMR-Spektren von **57** und **58** sind auf Grund breiter und überlagerter Signale die erwarteten Dubletts und Septetts für die Protonen der CH_3 - und CH -Gruppen nicht vollständig bzw. gar nicht aufgelöst. Für die Protonen der CH_3 -Gruppen werden für beide Verbindungen Multipletts und für die Protonen der CH -Gruppen vier Septetts (**57**) bzw. ein Multiplett (**58**) beobachtet. In den ^{13}C -NMR-Spektren hingegen werden nahezu alle CH_3 - und CH -Gruppen detektiert. So findet man für **57** sechzehn Resonanzsignale für die CH_3 - sowie vier für die CH -Gruppen und für **58** achtzehn Resonanzsignale für die CH_3 - sowie neun für die CH -Gruppen.

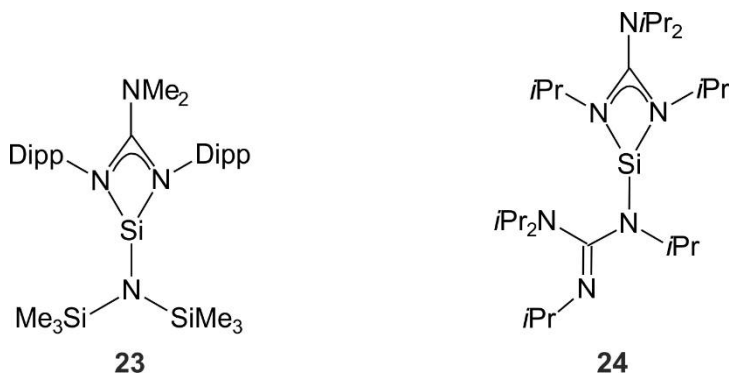
6 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Chemie Donor-stabilsierter Silylene mit Guanidinato-Liganden dar. Im Vordergrund standen die Synthese, Charakterisierung und Reaktivitäts-Untersuchungen der beiden neuartigen Silicium(II)-Komplexe **23** und **24**, die sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Ligand-Systeme besitzen. Ein weiterer Schwerpunkt betrifft die Charakterisierung daraus resultierender tetra-, penta- und hexakoordinierter Silicium(II)- bzw. Silicium(IV)-Komplexe.

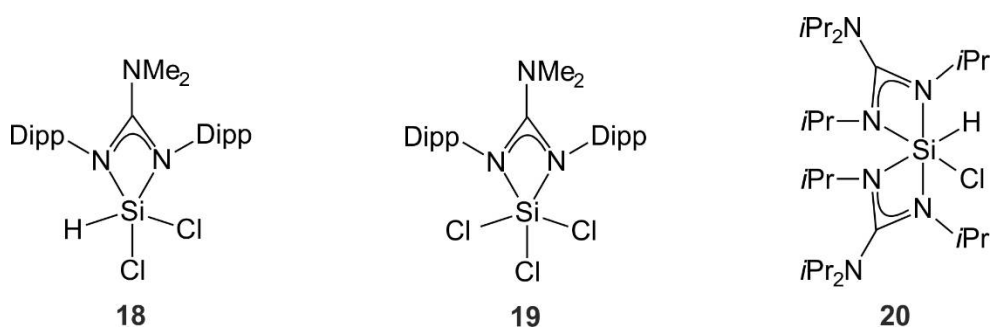
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Donor-stabilisierten trikoordinierten Silylene **23** und **24**, die neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **25**·C₄H₈O und **26**, die neutralen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **27–36**, **38**, **47–49** und **51**, die neutralen pentaordinierten Silicium(II)-Komplexe **39**·0.5C₆H₅CH₃, **40–42** und **46**, die neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **18**, **19**, **37** und **56**, die kationischen pentaordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52** und **53** sowie die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **20**, **55**·0.5C₆H₅CH₃, **57** und **58** erstmalig dargestellt.

Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen (außer **33**), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹⁵N-, ²⁹Si-, ³¹P- (nur **27**) und ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR (nur **32**, **35**, **50** und **53**) sowie ¹¹B- (nur **39**·0.5C₆H₅CH₃), ²⁷Al- (nur **40** und **41**) und ¹²⁵Te-HPDec/MAS-NMR (nur **33**, **36** und **51**)) und in Lösung (außer **39**, **40**, **52** und **53**; ¹H-, ¹³C-, ²⁷Al- (nur **41**), ²⁹Si-, ³¹P- (nur **27**), ⁷⁷Se- (nur **32**, **35** und **50**) und ¹²⁵Te-NMR (nur **33**, **36** und **51**)) sowie durch Kristallstrukturanalysen.

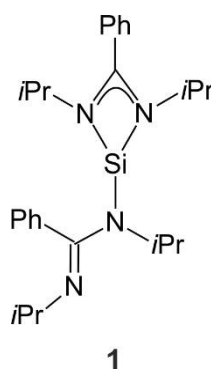
Synthese und Charakterisierung zweier neuartiger Donor-stabilsierter Mono- und Bis(guanidinato)silylene



Die Donor-stabilisierten Silylene **23** und **24** wurden im Sinne einer reduktiven HCl-Eliminierung durch Umsetzung des pentakoordinierten Dichlorohydrido(guanidinato)silicium(IV)- (**18**) bzw. hexakoordinierten Chlorohydridobis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexes (**20**) mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid dargestellt. Die entsprechenden Vorstufen **18** und **20** wurden durch Umsetzung von Trichlorsilan mit einem Moläquivalent Lithium-*N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N,N'*-dimethylguanidinat bzw. zwei Moläquivalenten *N,N',N',N''*-tetraisopropylguanidinat erhalten. Jegliche Versuche, das Donor-stabilisierte Silylen **22** durch Reduktion des entsprechenden pentakoordinierten Trichloro(guanidinato)silicium(IV)-Komplexes **19** mit Alkalimetallen zu erhalten, schlugen fehl.



Die Si-Koordinationspolyeder der pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **18** und **19** sind stark verzerrte trigonale Bipyramiden mit einem Chlor- und Stickstoff-Atom in den axialen Positionen. Das Si-Koordinationspolyeder von **20** ist ein stark verzerrter Oktaeder mit dem Chloro- und Hydrido-Liganden in *cis*-Stellung.

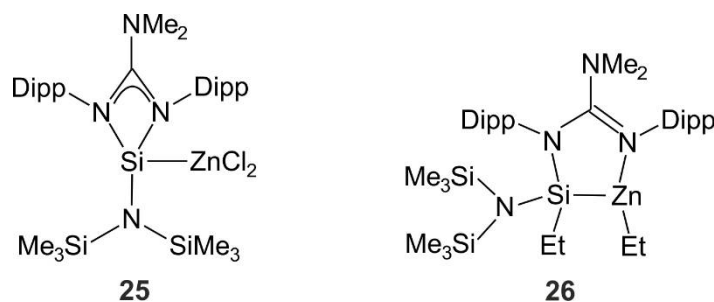


Das Silicium-Atom der beiden Silylene **23** und **24** ist verzerrt pseudotetraedrisch von drei Stickstoff-Atomen sowie dem freien Elektronenpaar als vierten „Liganden“ umgeben. Beide Verbindungen liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung trikoordiniert vor (ein bidentater Guanidinato- und ein monodentater Amido-/Guanidinato-Ligand). Die Trikoordination von **24** in Lösung wurde auch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt. Im Unterschied zu **24**

ist das analoge Bis(amidinato)silylen **1** im Festkörper trikoordiniert und in Lösung tetrakoordiniert.

Reaktivitätsstudien des Donor-stabilisierten Mono(guanidinato)silylens **23**

Ausgehend von dem Silylen **23** wurden die tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **25** und **26**, die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **27–36** und **38** sowie der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **37** dargestellt. Die Bildung dieser Produkte basiert auf Lewis-Säure/Base- (**25**, **26**) bzw. oxidativen Additionsreaktionen (**27–38**). Mit Ausnahme der Bildung von **25**, **27** und **34–36** ist das typische Reaktivitätsspektrum des Silylens **23** an zusätzliche Reaktivitätsfacetten gekoppelt: (i) eine Änderung des Koordinationsmodus von einem bidentat an ein Koordinationszentrum bindenden zu einem bidentat an zwei Koordinationsstellen bindenden Guanidinato-Liganden (**26**), (ii) eine 1,3-SiMe₃-Verschiebung einer der beiden SiMe₃-Gruppen des Amido-Liganden (**28–33**) oder (iii) eine nukleophile Reaktion einer der beiden Stickstoff-Ligand-Atome des Guanidinato-Liganden als Teil einer Umlagerungsreaktion (**38**).

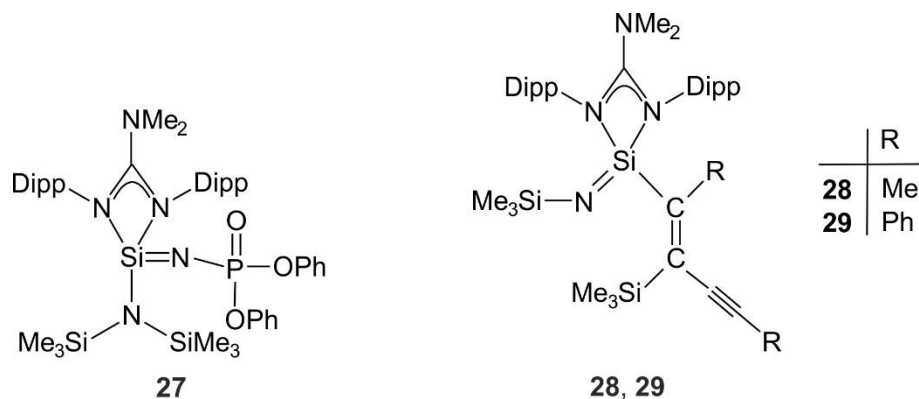


Silylen **23** reagierte mit Zink(II)chlorid und Diethylzink unter Bildung der neutralen tetrakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **25** (isoliert als **25**·C₄H₈O) bzw. **26** mit einer Silicium–Zink-Bindung. Hierbei reagiert **23** mit Zink(II)chlorid und Diethylzink im Sinne einer Lewis-Säure/Base-Reaktion unter Bildung des Lewis-Säure/Base-Adduktes **25** und – nach einer zusätzlichen Umlagerung – Verbindung **26**.

Die Si-Koordinationspolyeder von **25**·C₄H₈O und **26** im Kristall sind (stark) verzerrte Tetraeder, wobei im Falle von **25**·C₄H₈O der Guanidinato-Ligand bidentat und bei **26** monodentat an das Silicium-Atom gebunden ist.

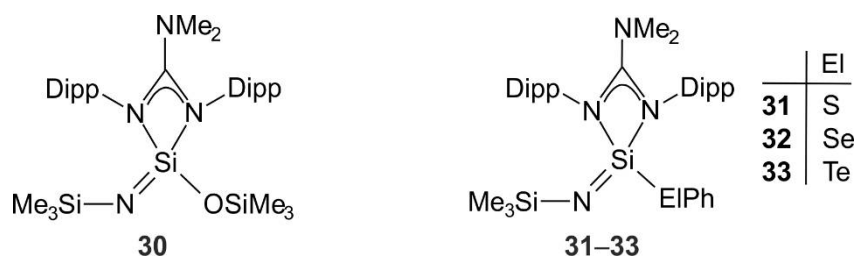
Die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **27–36** und **38** sowie der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **37** wurden im Sinne einer oxidativen Additionsreaktion durch Umsetzung von **23** mit Diphenylphosphorylazid (→ **27**), 2,4-Hexadiin (→ **28**), 1,4-Diphenyl-

butadiin (\rightarrow **29**), Distickstoffmonoxid (\rightarrow **30**), Diphenyldisulfid (\rightarrow **31**), Diphenyldiselenid (\rightarrow **32**), Diphenylditellurid (\rightarrow **33**), Schwefel (\rightarrow **34**), Selen (\rightarrow **35**), Tellur (\rightarrow **36**), Kohlenstoffdioxid (\rightarrow **37**) bzw. Kohlenstoffdisulfid (\rightarrow **38**) dargestellt. Verbindung **37** konnte außerdem durch Umsetzung von **30** mit Kohlenstoffdioxid synthetisiert werden.



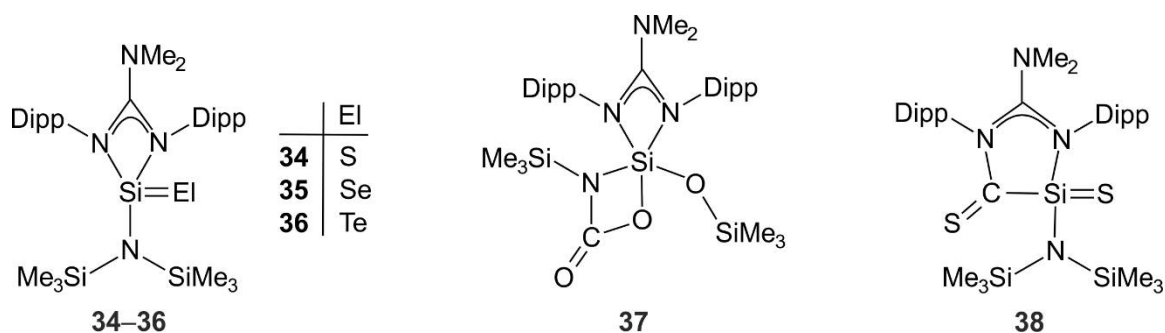
Die Reaktion von **23** mit Diphenylphosphorylazid verläuft unter Eliminierung von Stickstoff und Bildung von Verbindung **27** mit einer Silicium–Stickstoff-Doppelbindung, wobei **27** als ein intramolekular Donor-stabilisiertes Silaimin beschrieben werden kann.

Bei den Verbindungen **28** und **29** handelt es sich um Donor-stabilisierte Silaimine mit einer an das Silicium-Atom gebundenen dreifach substituierten Vinylgruppe. Es wird angenommen, dass **23** zunächst mit einer der beiden C–C-Dreifachbindungen der Diene in einer [2+1]-Cycloaddition zu den entsprechenden Silacyclopropenen reagiert, welche danach zu **28** bzw. **29** umlagern. Hierbei wandert jeweils eine der beiden SiMe₃-Gruppen in einer 1,3-Verschiebung vom Stickstoff-Atom des Amido-Liganden zum Kohlenstoff-Atom des intermediär gebildeten Silacyclopropenringes.



Die Verbindungen **30–33** stellen die ersten thermisch stabilen Donor-stabilisierten Silaimine mit einem SiN₃El-Gerüst dar (El = O, S, Se, Te). Es wird angenommen, dass bei der Reaktion von **23** mit Distickstoffmonoxid unter Eliminierung von Stickstoff, zunächst ein tetrakoordinierter Silicium(IV)-Komplex mit einer Silicium–Sauerstoff-Doppelbindung gebildet wird, der dann im Sinne einer 1,3-SiMe₃-Verschiebung vom Stickstoff- zum

Sauerstoff-Atom zu Verbindung **30** umlagert. Für die Bildung von **31–33** postuliert man zunächst eine homolytische El–El-Bindungsaktivierung (El = S, Se, Te) der entsprechenden Diphenyldichalcogenide (Bildung von zwei Si–ElPh-Gruppen). Die anschließende 1,3-Verschiebung einer der beiden SiMe₃-Gruppen des Amido-Liganden zu einem der beiden ElPh-Liganden führt dann unter Abspaltung von Me₃SiElPh zur Bildung von **31–33**.



Die Reaktion von **23** mit den elementaren Chalcogenen Schwefel, Selen und Tellur verläuft ebenfalls im Sinne einer oxidativen Addition unter Bildung der Verbindungen **34–36** mit einer Silicium–Chalcogen-Doppelbindung.

Für die Bildung von **37** wird ein dreistufiger Mechanismus postuliert, wobei in einem ersten zweistufigen Schritt durch Reaktion von **23** mit einem Molekül Kohlenstoffdioxid unter Eliminierung von Kohlenstoffmonoxid zunächst Verbindung **30** als Zwischenstufe gebildet wird. Durch Addition eines zweiten Moleküls Kohlenstoffdioxid an die Silicium–Stickstoff-Doppelbindung von **30** resultiert dann der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **37** mit einem *N,O*-chelatisierenden Carbamato-Liganden. Der postulierte Mechanismus wird von der Tatsache gestützt, dass **37** ebenfalls durch Umsetzung von **30** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid synthetisiert werden kann.

Aus der Reaktion des Silylens **23** mit Kohlenstoffdisulfid resultiert die cyclische Verbindung **38**.

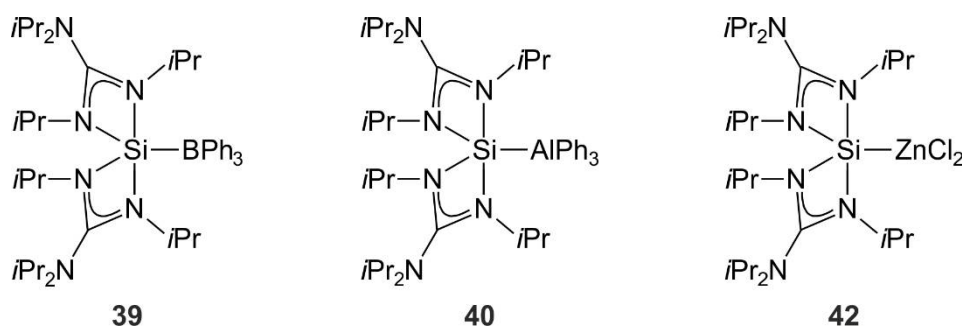
Die Si-Koordinationspolyeder von **27–36** im Kristall sind stark verzerrte Tetraeder mit einem bidentaten Guanidinato-, einem Amido- (nur **27** und **34–36**) bzw. Imino-Liganden (nur **28–33**) sowie einer Si–El-Einfachbindung (**28, 29**: El = C; **30**: El = O; **31**: El = S; **32**: El = Se; **33**: El = Te) bzw. Si–El-Doppelbindung (**27**: El = N, **34**: El = S; **35**: El = Se; **36**: El = Te).

Das Si-Koordinationspolyeder von **37** ist eine stark verzerrte trigonale Bipyramide, wobei sich das Sauerstoff-Atom des Carbamato-Liganden und ein Stickstoff-Atom des Guanidinato-Liganden in den axialen Positionen befinden.

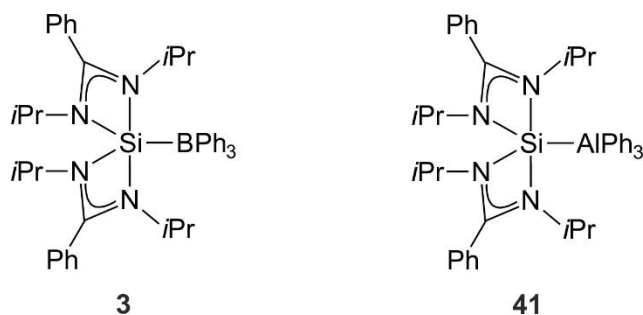
Das Si-Koordinationspolyeder von **38** lässt sich als verzerrtes Tetraeder beschreiben.

Reaktivitätsstudien des Donor-stabilisierten Bis(guanidinato)silylens 24

Silylen **24** reagiert mit den Lewis-Säuren Triphenylboran, Triphenylalan und Zink(II)chlorid unter Bildung der entsprechenden pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **39**, **40** und **42**, welche eine Silicium–Bor-, Silicium–Aluminium- bzw. Silicium–Zink-Bindung besitzen. Silylen **24** reagiert hierbei als Lewis-Base unter Ausbildung von Lewis-Säure/Base-Addukten.

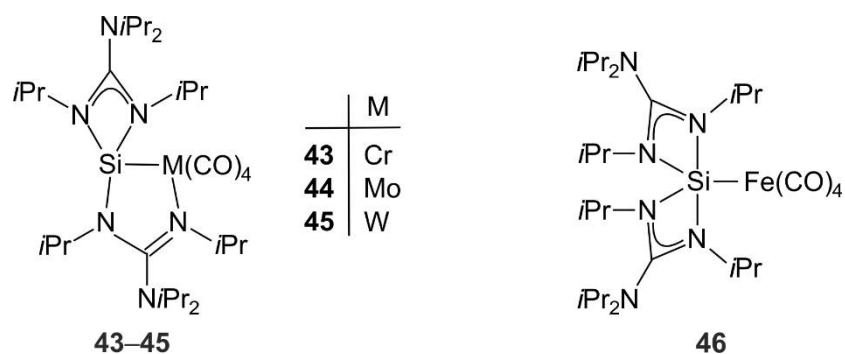


Die Si-Koordinationspolyeder von **39**, **40** und **42** im Kristall sind stark verzerrte trigonale Bipyramiden, wobei sich das Bor-, Aluminium- und Zink-Atom jeweils in einer äquatorialen Position befindet. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass die Silicium–Zink-Verbindung **42** auch in Lösung stabil ist, während die Silicium–Bor- und Silicium–Aluminium-Verbindung **39** bzw. **40** in Lösung nicht stabil sind. Beide Komplexe dissoziieren quantitativ zu **24** und ElPh_3 ($\text{El} = \text{B}, \text{Al}$).



Die Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexe **39** und **40** besitzen ähnliche Strukturen wie ihre Bis(amidinato)-Analoge **3** und **41**, die jeweiligen Amidinato/Guanidinato-Analoge **3/39** bzw. **41/40** unterscheiden sich aber signifikant in ihrer chemischen Stabilität in Lösung. Da **39** und **40** in Lösung auch bei tieferer Temperatur ($T = -20\text{ °C}$) dissoziiert vorliegen und die entsprechenden Amidinato-Analoge **3** und **41** selbst bei höherer Temperatur ($T = 70\text{ °C}$) noch

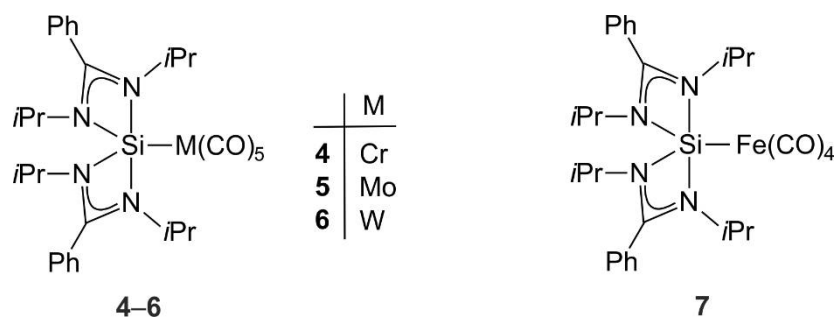
stabil sind, wird vermutet, dass das Bis(amidinato)silylen **1** bessere σ -Donor-Eigenschaften besitzt und somit eine stärkere Lewis-Base im Vergleich zum Bis(guanidinato)silylen **24** ist.



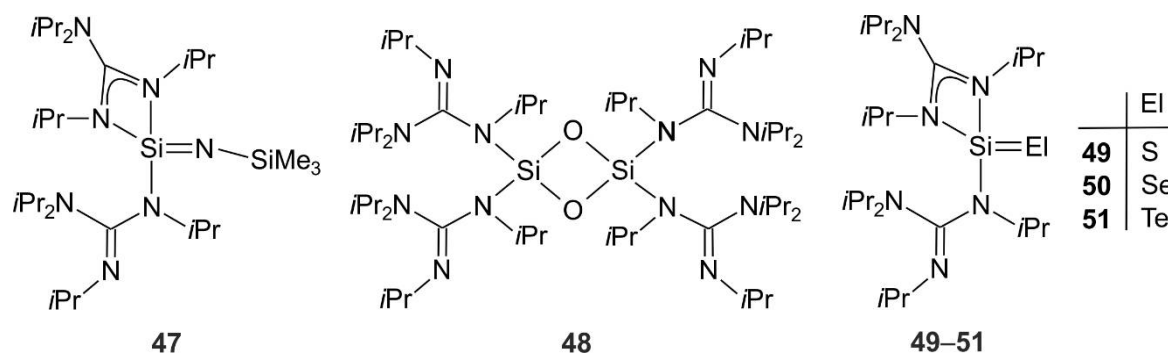
Des Weiteren reagiert Silylen **24** als ein Nukleophil mit den Übergangsmetallcarbonylverbindungen $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) und $[Fe(CO)_5]$ unter Bildung der entsprechenden tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **43–45** bzw. des pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexes **46**.

Die Si-Koordinationspolyeder der spirocyclischen Silicium(II)-Verbindungen **43–45** im Kristall sind stark verzerrte Tetraeder, wobei jeweils ein Guanidinato-Ligand bidentat an das Silicium-Atom bindet und der andere Guanidinato-Ligand das Silicium- mit dem Metall-Atom verbrückt. Die beiden Si-Koordinationspolyeder von **46** sind stark verzerrte trigonale Bipyramiden mit dem Eisen-Atom in einer äquatorialen Position.

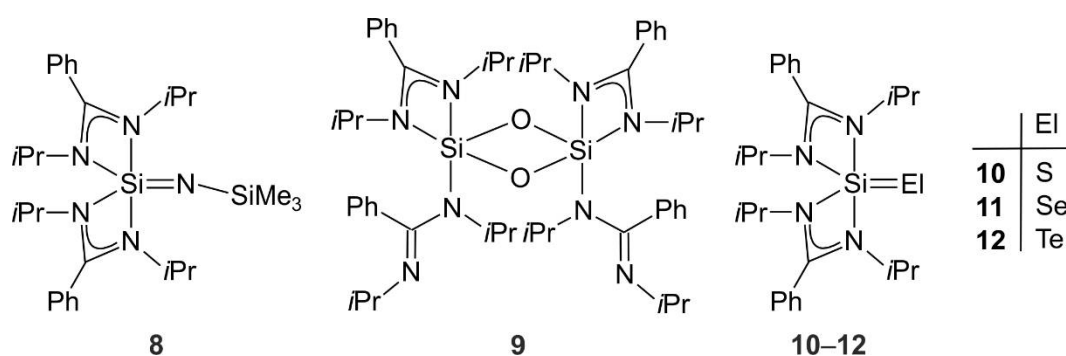
Beim Vergleich der Bis(guanidinato)silicium(II)-Komplexe **43–46** mit den jeweiligen Amidinato-Analoga **4–7** fällt auf, dass sich lediglich die Eisen-Verbindungen **7** und **46** entsprechen. Die Umsetzung des Bis(amidinato)silylens **1** mit $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) führt dagegen im Sinne einer nukleophilen Substitution eines Carbonyl-Liganden zu den pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexen **4–6**, während die analoge Umsetzung des Bis(guanidinato)silylens **24** zur Substitution von zwei CO-Liganden führt und sich die tetrakoordinierten Silicium(II)-Verbindungen **43–45** mit einem verbrückenden Guanidinato-Liganden bilden.



Die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **47–51** wurden im Sinne einer oxidativen Additionsreaktion durch Umsetzung von Silylen **24** mit Azidotrimethylsilan (\rightarrow **47**), Distickstoffmonoxid (\rightarrow **48**), Schwefel (\rightarrow **49**), Selen (\rightarrow **50**) bzw. Tellur (\rightarrow **51**) dargestellt. Die Bildung von **47** und **48** wird dabei von einer Stickstoff-Eliminierung begleitet.



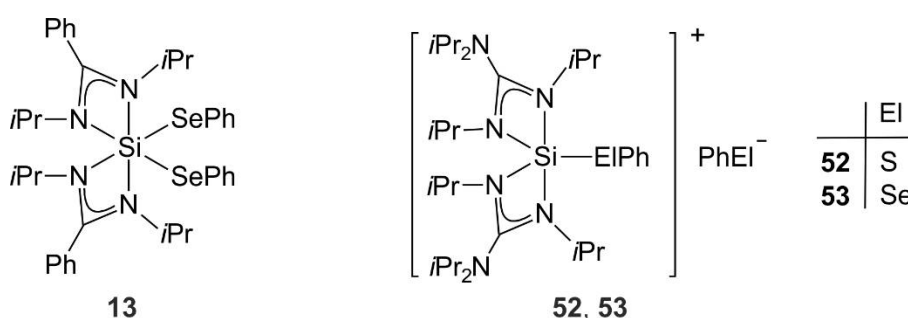
Die Si-Koordinationspolyeder von **47–51** im Kristall sind stark verzerrte Tetraeder. Der zweikernige Komplex **48** besitzt jeweils zwei Silicium-gebundene monodentate Guanidinato-Liganden sowie einen Si_2O_2 -Ring. Die Verbindungen **47** und **49–51** sind die ersten tetrakoordinierten Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplexe mit einer Silicium–Stickstoff- bzw. Silicium=Chalcogen-Doppelbindung (S, Se, Te).



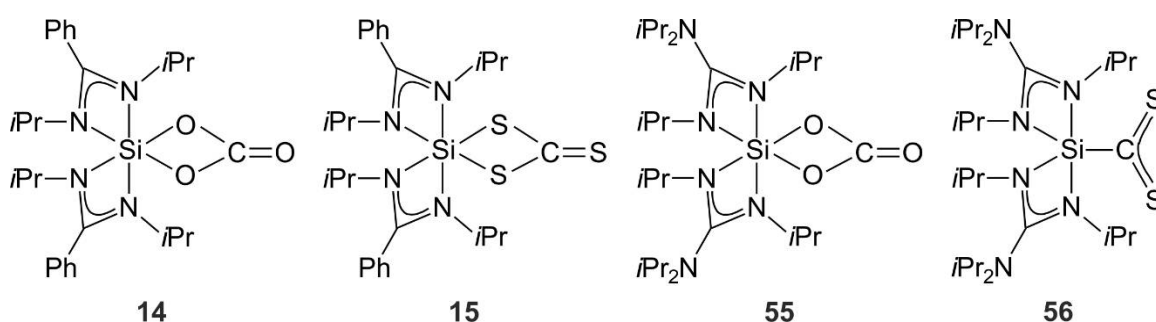
Am Beispiel der Verbindungen **47–51** wird erneut die unterschiedliche Reaktivität der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** (im Festkörper tri- und in Lösung tetrakoordiniert) und **24** (sowohl in Lösung als auch im Festkörper trikoordiniert) deutlich. Interessanterweise führen die oxidativen Additionsreaktionen der Amidinato/Guanidinato-Analoga **1** und **24** mit Azidotrimethylsilan, Distickstoffmonoxid, Schwefel, Selen und Tellur zu Produkten mit unterschiedlichen Koordinationszahlen des Silicium-Atoms. Die Verbindungen **8** und **10–12** repräsentieren hierbei pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit zwei bidentaten Amidinato-Liganden, wohingegen es sich bei den entsprechenden Analoga **47** und **49–51** um tetrakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit einem monodentaten und einem bidentaten

Guanidinato-Liganden handelt. Zugleich stellt **9** einen dinuklearen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplex mit jeweils einem monodentaten und einem bidentaten Amidinato-Liganden dar, während der zweikernige tetrakoordinierte Komplex **48** jeweils zwei monodentate Guanidinato-Liganden trägt.

Ebenfalls im Sinne einer oxidativen Additionsreaktion wurden die kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52** und **53** durch die Umsetzung von Silylen **24** mit Diphenyldisulfid (\rightarrow **52**) bzw. Diphenyldiselenid (\rightarrow **53**) dargestellt.

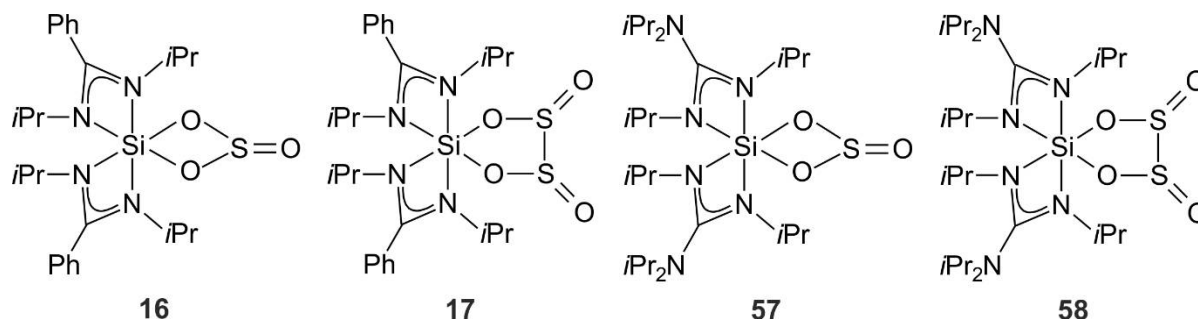


Die Si-Koordinationspolyeder von **52** und **53** sind stark verzerrte trigonale Bipyramiden, wobei sich das Schwefel- bzw. Selen-Atom jeweils in einer äquatorialen Position befindet. Die Reaktion des Bis(guanidinato)silylens **24** mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid verläuft formal unter heterolytischer Aktivierung einer Chalcogen-Chalcogen-Bindung und führt zur Bildung der kationischen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52** und **53**. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion des analogen Bis(amidinato)silylens **1** mit Diphenyldiselenid unter homolytischer Se-Se-Bindungsaktivierung zu der neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindung **13**.



Des Weiteren wurde die Reaktivität des Silylens **24** gegenüber kleinen Molekülen untersucht. Die hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **55**, **57** und **58** sowie der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **56** wurden im Sinne einer oxidativen Additionsreaktion durch Umsetzung von **24** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid (\rightarrow **55**; isoliert als

55·C₆H₅CH₃), einer äquimolaren Menge an Kohlenstoffdisulfid (→ **56**), einer stöchiometrischen Menge an Schwefeldioxid (→ **57**) bzw. einem sehr großen Überschuss an Schwefeldioxid (welches auch als Solvens diente; → **58**) dargestellt.



Verbindung **58** wurde als ein Cokristallisat der Isomere *cis*-**58** und *trans*-**58** isoliert, die sich hinsichtlich der relativen Anordnung der beiden exocyclischen Sauerstoff-Atome voneinander unterscheiden. Die Si-Koordinationspolyeder von **55**·C₆H₅CH₃, **57** und **58** im Kristall sind stark verzerrte Oktaeder. Die Sauerstoff-Ligand-Atome der bidentaten *O,O'*-chelatisierenden Carbonato- (**55**), Sulfito- (**57**) und Dithionito-Liganden (**58**) stehen jeweils in *cis*-Position zueinander.

Verbindung **58** ist die zweite strukturell charakterisierte Silicium-Verbindung mit einem bidentat *O,O'*-chelatisierenden Dithionito-Liganden, und die Verbindungen **55**, **57** und **58** repräsentieren sehr seltene Beispiele für Hauptgruppenelement-Verbindungen mit einem *O,O'*-chelatisierenden Carbonato-, Sulfito- und Dithionito-Liganden. Der Komplex **57** und sein Amidinato-Analogon **16** repräsentieren zwei von drei Hauptgruppenelement-Verbindungen mit einem *O,O'*-chelatisierenden Sulfito-Liganden. Die Komplexe **55** und **58** stellen zusammen mit ihren Amidinato-Analoga **14** und **17** die einzigen bekannten Verbindungen mit einem *O,O'*-chelatisierenden Carbonato- bzw. nicht verbrückenden Dithionito-Liganden dar.

Die Bildung von **55**, **57** und **58** ist eines der wenigen Beispiele für Reaktionen der Amidinato/Guanidinato-analogen Silylene **1** und **24**, die zu Struktur-analogen Produkten führen (Amidinato/Guanidinato-Analoga **14/55**, **16/57** und **17/58**), während in der Mehrzahl der Fälle unterschiedliche Reaktionsprofile beobachtet wurden.

Das Si-Koordinationspolyeder von **56** ist eine stark verzerrte trigonale Bipyramide, mit dem Kohlenstoff-Ligand-Atom in einer äquatorialen Position. Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **56** repräsentiert mit seinem über das Kohlenstoff-Atom bindenden CS₂²⁻-Liganden eine bisher einzigartige Koordinationsform in der Siliciumchemie, und die Bildung von **56** ist ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche Reaktionsprofil der Amidinato/Guanidinato-

analogen Silylene **1** und **24**. Das Bis(amidinato)silylen **1** reagiert mit Kohlenstoffdisulfid zu dem hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **15** mit einem *S,S'*-chelatisierenden Trithiocarbamato-Liganden und unterscheidet sich damit von seinem Guanidinato-Analogen sowohl in der Silicium-Koordinationszahl als auch in der Bindungsform.

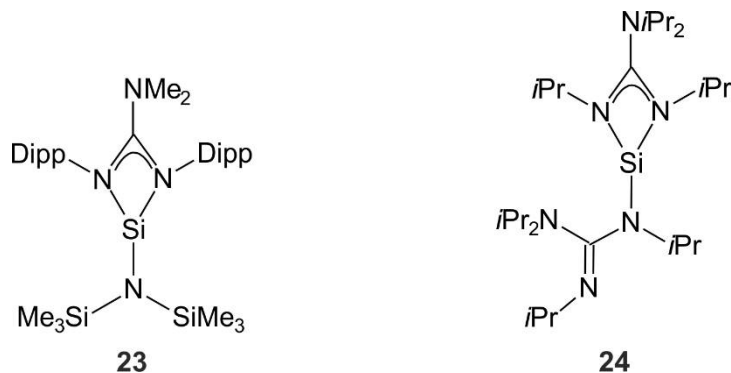
7 SUMMARY

This thesis is a contribution to the chemistry of donor-stabilized silylenes with guanidinato ligands. The main focus of this work was the synthesis, characterization, and reactivity studies of the two novel silicon(II) complexes **23** and **24** with different sterically demanding ligand systems. A second focus was the characterization of the resulting four-, five-, and six-coordinate silicon(II) or silicon(IV) complexes.

In the course of these studies, the donor-stabilized three-coordinate silylenes **23** and **24**, the neutral four-coordinate silicon(II) complexes **25**·C₄H₈O and **26**, the neutral four-coordinate silicon(IV) complexes **27–36**, **38**, **47–49**, and **51**, the neutral five-coordinate silicon(II) complexes **39**·0.5C₆H₅CH₃, **40–42** and **46**, the neutral five-coordinate silicon(IV) complexes **18**, **19**, **37**, and **56**, the cationic five-coordinate silicon(IV) complexes **52** and **53**, and the neutral six-coordinate silicon(IV) complexes **20**, **55**·0.5C₆H₅CH₃, **57**, and **58** were prepared for the first time.

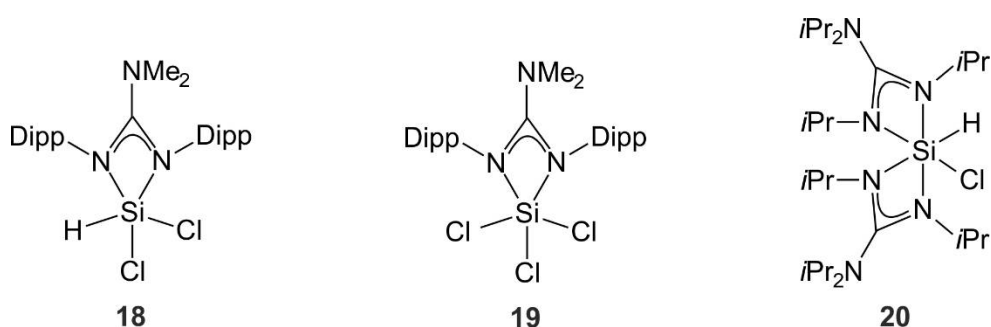
These compounds were characterized by elemental analyses (except **33**), NMR spectroscopic studies in the solid state (¹⁵N, ²⁹Si, ³¹P (**27** only), and ⁷⁷Se VACP/MAS NMR (**32**, **35**, **50**, and **53** only) as well as ¹¹B (**39**·0.5C₆H₅CH₃ only), ²⁷Al (**40** and **41** only), and ¹²⁵Te HPDec/MAS NMR (**33**, **36**, and **51** only)) and in solution (except **39**, **40**, **52**, and **53**; ¹H, ¹³C, ²⁷Al (**41** only), ²⁹Si, ³¹P (**27** only), ⁷⁷Se (**32**, **35**, and **50** only), and ¹²⁵Te NMR (**33**, **36**, and **51**)), and single-crystal X-ray diffraction.

Synthesis and characterization of two novel donor-stabilized mono- and bis(guanidinato)-silylenes



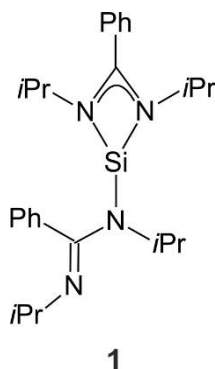
The donor-stabilized silylenes **23** and **24** were synthesized by treatment of the five-coordinate dichlorohydrido(guanidinato)silicon(IV) complex **18** and six-coordinate chlorohydrido-

bis(guanidinato)silicon(IV) complex **20**, respectively, with potassium bis(trimethylsilyl)amide (reductive hydrogen chloride elimination). Compound **18** was prepared by treatment of trichlorosilane with one molar equivalent of lithium *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-*N,N'*-dimethylguanidinate, and **19** was obtained by treatment of trichlorosilane with two molar equivalents of lithium *N,N',N',N''*-tetraisopropylguanidinate. All attempts to synthesize silylene **22** by reduction of the corresponding five-coordinate trichloro(guanidinato)silicon(IV) complex **19** with alkali metals failed.



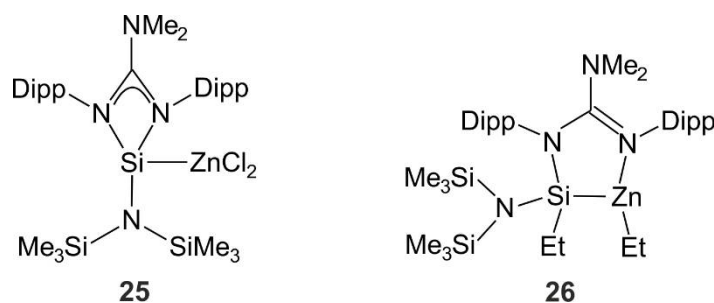
The silicon coordination polyhedra of the five-coordinate silicon(IV) complexes **18** and **19** are strongly distorted trigonal bipyramids, with a chlorine and nitrogen atom in the axial positions. The silicon coordination polyhedron of **20** is a strongly distorted octahedron, with the chloro and hydrido ligands in *cis* positions.

The silicon atoms of silylenes **23** and **24** are coordinated in a pseudo-tetrahedral fashion by three nitrogen atoms and the lone electron pair as the fourth "ligand". Both silylenes are three-coordinate both in the solid state and in solution (one bidentate guanidinato and one monodentate amido/guanidinato ligand). The three-coordination of **24** in solution was also confirmed by quantum chemical calculations. This is in contrast to the analogous bis(amidinato)silylene **1**, which is three-coordinate only in the solid state and four-coordinate in solution.



Reactivity studies of the donor-stabilized mono(guanidinato)silylene 23

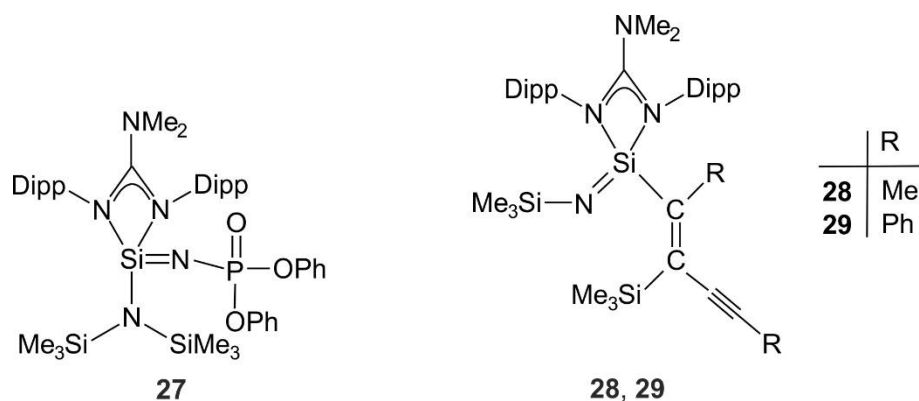
Starting from silylene **23**, the four-coordinate silicon(II) complexes **25** and **26**, the four-coordinate silicon(IV) complexes **27–36** and **38**, and the five-coordinate silicon(IV) complex **37** were synthesized. The formation of these products is based on Lewis acid/base (**25**, **26**) or oxidative addition reactions (**27–38**). Except for the formation of **25**, **27**, and **34–36**, the typical silylene reactivity of **23** is coupled with additional reactivity facets, such as (i) a switch of the coordination mode of the guanidinato ligand from bidentate binding to only one coordination center to bidentate binding to two different coordination centers (\rightarrow **26**), (ii) a 1,3-SiMe₃ shift of one of the two SiMe₃ groups of the amido ligand (\rightarrow **28–33**), or (iii) a nucleophilic reaction of one of the two nitrogen ligand atoms of the guanidinato ligand as part of a rearrangement reaction (\rightarrow **38**).



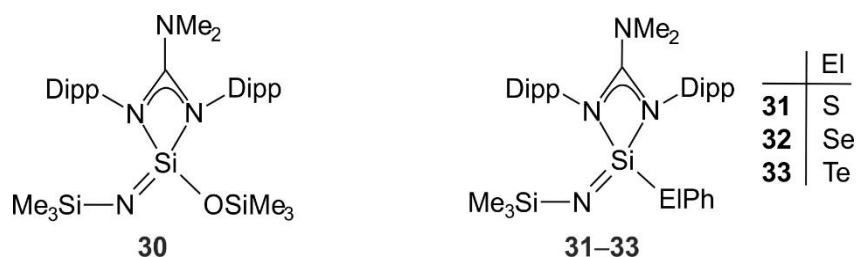
Silylene **23** reacts with zinc chloride and zinc diethyl to give the neutral four-coordinate silicon(II) complexes **25** (isolated as **25**·C₄H₈O) and **26**, respectively, with a silicon–zinc bond. In these transformations silylene **23** reacts as a Lewis base to furnish the Lewis acid/base adducts **25** and (upon an additional rearrangement) compound **26**.

The silicon coordination polyhedra of **25**·C₄H₈O and **26** are (strongly) distorted tetrahedra. In the case of **25**, the guanidinato ligand binds in a bidentate and in **26** in a monodentate fashion to the silicon atom.

The four-coordinate silicon(IV) complexes **27–36** and **38** and the five-coordinate silicon(IV) complex **37** were formed in an oxidative addition reaction by treatment of **23** with diphenylphosphoryl azide (\rightarrow **27**), 2,4-hexadiyne (\rightarrow **28**), 1,4-diphenylbutadiyne (\rightarrow **29**), dinitrogen monoxide (\rightarrow **30**), diphenyl disulfide (\rightarrow **31**), diphenyl diselenide (\rightarrow **32**), diphenyl ditelluride (\rightarrow **33**), sulfur (\rightarrow **34**), selenium (\rightarrow **35**), tellurium (\rightarrow **36**), carbon dioxide (\rightarrow **37**), and carbon disulfide (\rightarrow **38**) respectively. Additionally, compound **37** could also be synthesized by treatment of **30** with carbon dioxide.



The reaction of **23** with diphenylphosphoryl azide proceeds with a nitrogen elimination and formation of **27** with a silicon–nitrogen double bond. Compound **27** can be formally described as an intramolecularly donor-stabilized silaimine.



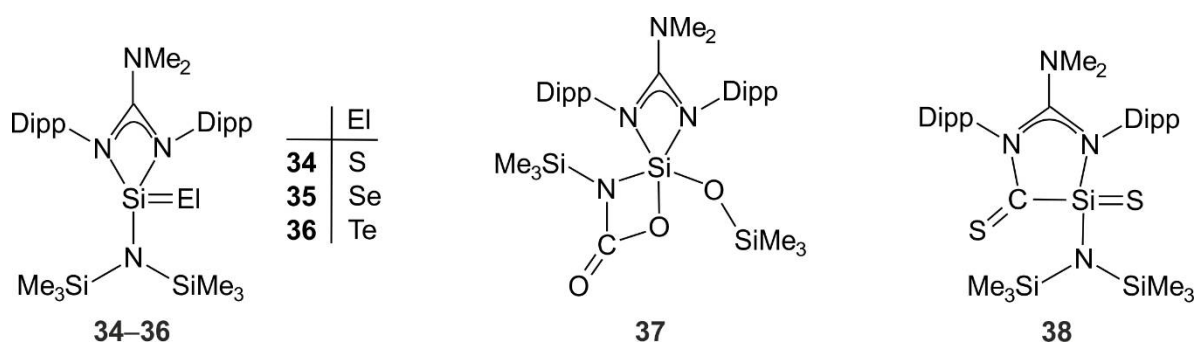
Compounds **28** and **29** can be formally described as donor-stabilized silaimines with a silicon-bound trisubstituted vinyl group. The reaction mechanism is postulated to be a [1+2] cycloaddition of **23** with one of two C–C triple bonds of the diynes to form the corresponding silacyclopropenes, which then undergo a rearrangement with a 1,3-shift of one of the two SiMe₃ groups from the nitrogen atom of the amido ligand to the carbon atom of the silacyclopropene ring.

Compounds **30–33** represent the first thermally stable donor-stabilized silaimines with an SiN₃El skeleton (El = O, S, Se, Te). The formation of **30** can be rationalized in terms of an oxidation of **23** with dinitrogen monoxide to give a four-coordinate silicon(IV) complex with an silicon–oxygen double bond, which then undergoes a 1,3-shift of one of the two SiMe₃ groups from the nitrogen to the oxygen atom to give **30** (including elimination of nitrogen). The formation of **31–33** can be rationalized in terms of a homolytic El–El bond activation (El = S, Se, Te) of the corresponding diphenyl dichalcogenides (formation of two Si–EI-Ph groups), followed by a 1,3-shift of one of the two SiMe₃ groups to one of the two Si–EI-Ph moieties and elimination of Me₃SiEI-Ph.

Reaction of **23** with the elemental chalcogens sulfur, selenium, and tellurium proceeds also in terms of an oxidative addition to form compounds **34–36** with a silicon–chalcogen double bond.

For the formation of **37**, a three-step process is proposed. In a first two-stage step, silylene **23** reacts with one molecule of carbon dioxide to give the stable four-coordinate silicon(IV) complex **30** as an intermediate (elimination of carbon monoxide). Addition of a second carbon dioxide molecule to the silicon–nitrogen double bond of **30** finally afforded the five-coordinate silicon(IV) complex **37** with an *N,O*-chelating carbamato ligand. This mechanism is strongly supported by the finding that treatment of **30** with an excess of CO₂ also afforded compound **37**.

Reaction of **23** with carbon disulfide leads to the cyclic silicon(IV) complex **38**.



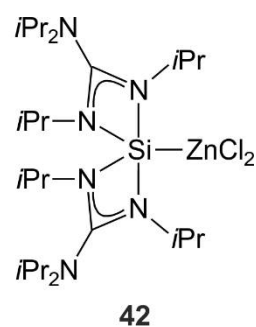
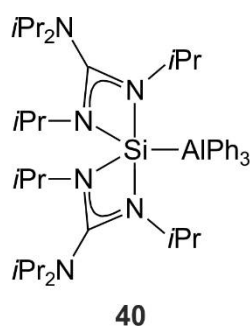
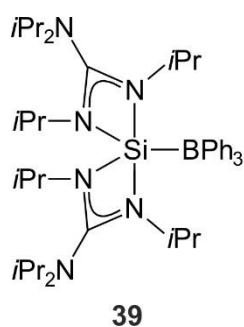
The silicon coordination polyhedra of **27–36** in the crystal are strongly distorted tetrahedra, with a bidentate guanidinato ligand, an amido ligand (**27** and **34–36** only), and an imino ligand (**28–33**), respectively, and with an Si–El single bond (**28, 29**: El = C; **30**: El = O; **31**: El = S; **32**: El = Se; **33**: El = Te) and an Si–El double bond (**27**: El = N, **34**: El = S; **35**: El = Se; **36**: El = Te), respectively.

The silicon coordination polyhedron of **37** is a strongly distorted trigonal bipyramid, with the oxygen atom of the carbamato ligand and a nitrogen atom of the guanidinato ligand in the axial positions.

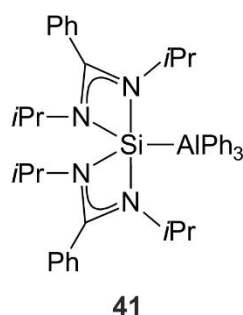
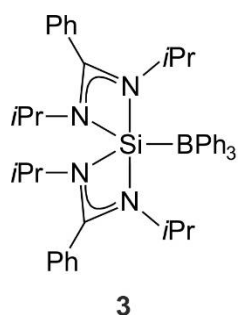
The silicon coordination polyhedron of **38** is a distorted tetrahedron.

Reactivity of the donor-stabilized silylene 24

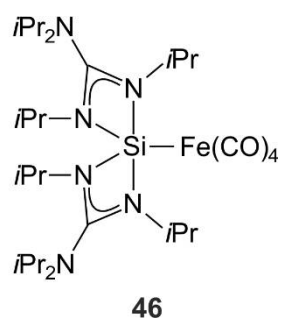
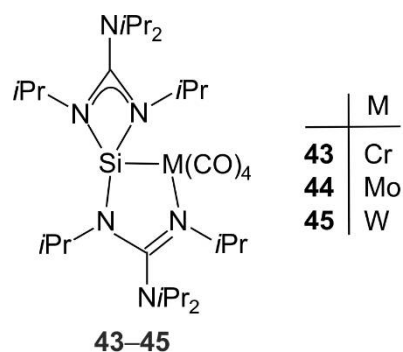
Silylene **24** reacts with the Lewis acids triphenylborane, triphenylalane, and zinc chloride to give the respective five-coordinate silicon(II) complexes **39**, **40**, and **42**, which contain an Si–B, Si–Al, and Si–Zn bond, respectively. In these transformations, silylene **24** reacts as a Lewis base to afford Lewis acid/base adducts.



The silicon coordination polyhedra of **39**, **40**, and **42** in the crystal are strongly distorted trigonal bipyramids, with the boron, aluminum, and zinc atom in an equatorial position. NMR spectroscopic studies demonstrated that the silicon–zinc compound **42** is also stable in solution, whereas the silicon–boron and silicon–aluminum compounds **39** and **40**, respectively, are unstable in solution. Both complexes dissociate quantitatively to form **24** and ElPh_3 (El = B, Al).



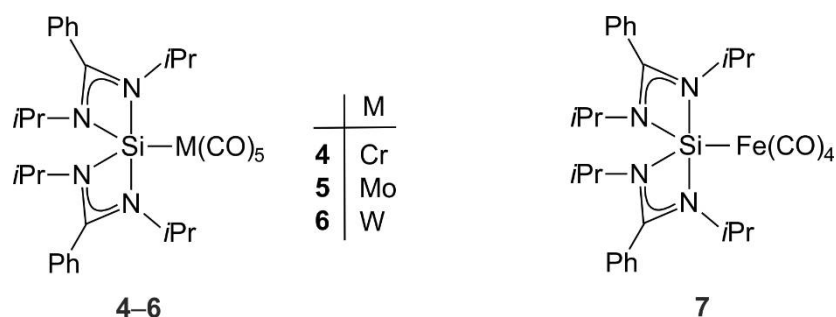
The bis(guanidinato)silicon(II) complexes **39** and **40** and the analogous bis(amidinato)silicon(II) complexes **3** and **41** are characterized by similar structures each. However, the respective amidinato/guanidinato analogues **3/39** and **41/40** differ significantly in their chemical stability in solution. As **39** and **40** even dissociate at lower temperature ($T = -20\text{ }^\circ\text{C}$) and the corresponding amidinato analogues **3** and **41** are stable at higher temperatures ($T = 70\text{ }^\circ\text{C}$), the bis(amidinato)silylene **1** is suggested to be a better σ -donor and thus a stronger Lewis base compared to the bis(guanidinato)silylene **24**.



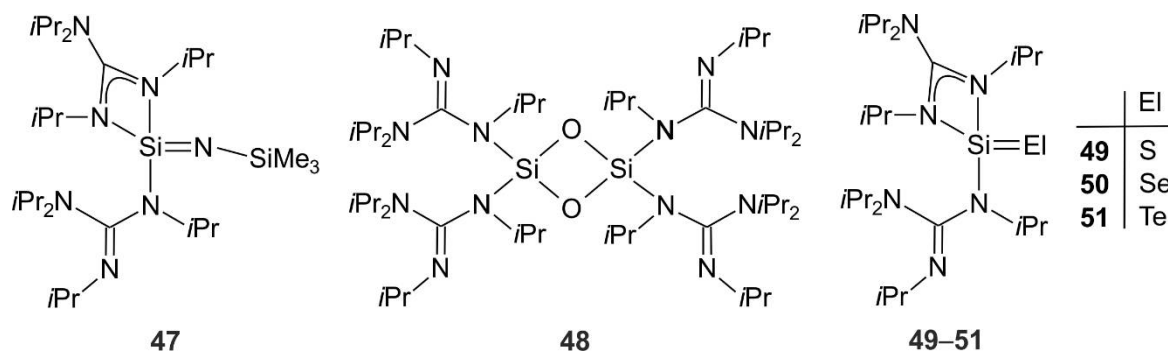
Furthermore, silylene **24** reacts as a nucleophile with the transition-metal carbonyl complexes $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) and $[Fe(CO)_5]$ to form the corresponding four-coordinate silicon(II) complexes **43–45** and the five-coordinate silicon(II) complex **46**.

The silicon coordination polyhedra of **43–45** are strongly distorted tetrahedra, with one silicon-bound bidentate guanidinato ligand and a second guanidinato ligand that bridges the silicon and the transition-metal atom. The two silicon coordination polyhedra of **46** are strongly distorted trigonal bipyramids, with the iron atom in an equatorial site.

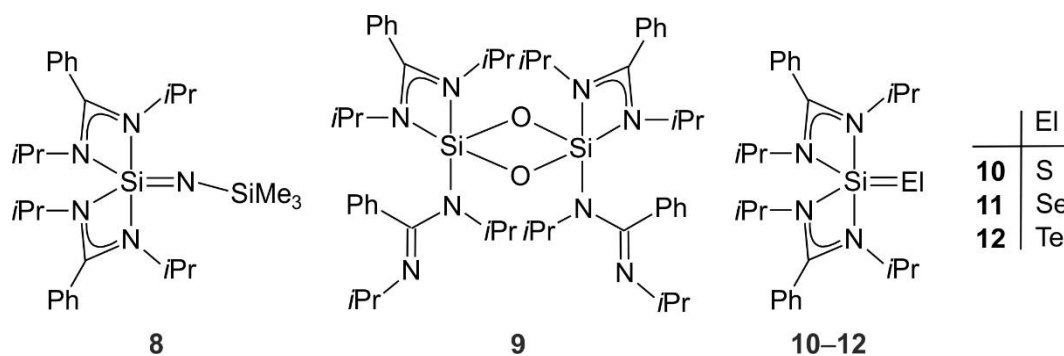
Comparison of the bis(guanidinato)silicon(II) complexes **43–46** with the respective amidinato analogues **4–7** reveals that only the iron complexes **7** and **46** have analogous structures. In contrast, the bis(amidinato)silylene **1** reacts with $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) in terms of a monosubstitution (replacement of one of the six carbonyl ligands) to give the five-coordinate silicon(II) complexes **4–6**, whereas treatment of $[M(CO)_6]$ with the bis(guanidinato)silylene **24** leads to a disubstitution (replacement of two carbonyl ligands) to afford the four-coordinate silicon(II) complexes **43–45**.



The four-coordinate silicon(IV) complexes **47–51** were synthesized in terms of an oxidative addition reaction by treatment of **24** with trimethylsilyl azide (\rightarrow **47**), dinitrogen monoxide (\rightarrow **48**), sulfur (\rightarrow **49**), selenium (\rightarrow **50**), and tellurium (\rightarrow **51**), respectively. The formation of **47** and **48** proceeds with the elimination of nitrogen.



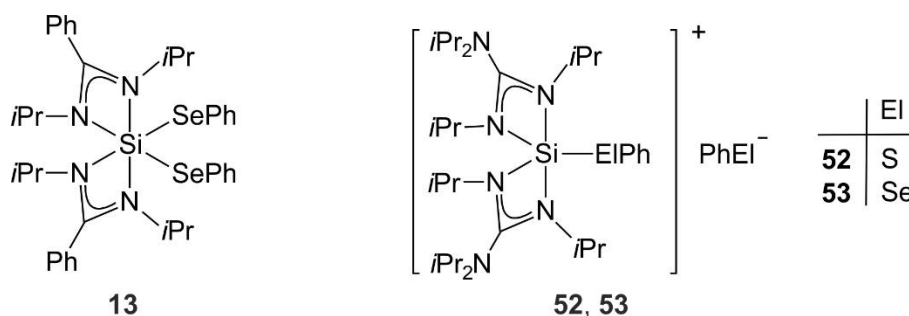
The silicon coordination polyhedra of **47–51** in the crystal are strongly distorted tetrahedra. The dinuclear complex **48** contains two monodentate guanidinato ligands each and an Si₂O₂ ring. Compounds **47** and **49–51** represent the first four-coordinate bis(guanidinato)silicon(IV) complexes with a silicon–nitrogen or silicon–chalcogen double bond (S, Se, Te), respectively.



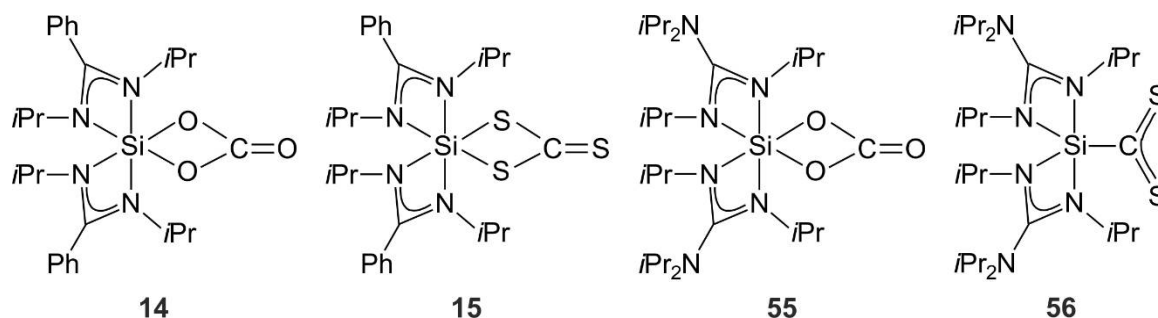
The formation of compounds **47–51** once again emphasizes the different reactivities of the amidinato/guanidinato-analogous silylenes **1** (three-coordinate in the solid-state and four-coordinate in solution) and **24** (three-coordinate both in the solid state and in solution). It is interesting to note that the oxidative addition reactions of the amidinato/guanidinato analogues **1** and **24** with trimethylsilyl azide, dinitrogen monoxide, sulfur, selenium and tellurium lead to products with different silicon coordination numbers. Compounds **8** and **10–12** represent five-coordinate silicon(IV) complexes with two bidentate amidinato ligands, whereas the corresponding analogues **47** and **49–51** are four-coordinate silicon(IV) complexes that contain one bidentate and one monodentate guanidinato ligand. Likewise, compound **9** is a dinuclear five-coordinate silicon(IV) complex with one bidentate and one monodentate amidinato ligand, whereas the dinuclear four-coordinate complex **48** contains two monodentate guanidinato ligands each.

The cationic five-coordinate silicon(IV) complexes **52** and **53** were also synthesized in terms of an oxidative addition reaction by treatment of **24** with diphenyl disulfide (\rightarrow **52**) and diphenyl diselenide (\rightarrow **53**), respectively.

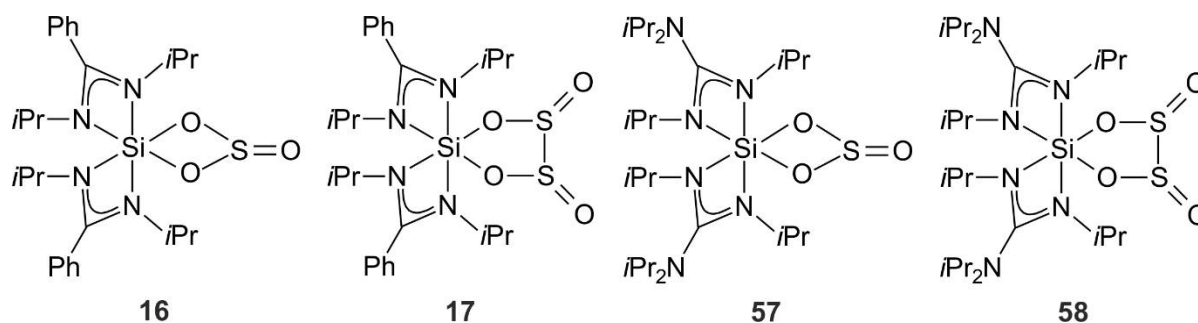
The silicon coordination polyhedra of **52** and **53** are strongly distorted bipyramids, with the sulfur or the selenium atom in an equatorial position.



The formation of **52** and **53** is formally based on a heterolytic chalcogen–chalcogen bond activation of diphenyl disulfide and diphenyl diselenide by the bis(guanidinato)silylene **24**. In contrast, a homolytic Se–Se bond activation was observed for the reaction of diphenyl diselenide with the analogous bis(amidinato)silylene **1** (formation of the six-coordinate silicon(IV) complex **13**).



Furthermore, the reactivity of silylene **24** towards small molecules was investigated. The six-coordinate silicon(IV) complexes **55**, **57**, and **58** and the five-coordinate silicon(IV) complex **56** were prepared in terms of an oxidative addition reaction by treatment of **24** with an excess of carbon dioxide (\rightarrow **55**), with an equimolar amount of carbon disulfide (\rightarrow **56**), with a stoichiometric amount of sulfur dioxide (\rightarrow **57**), and with a vast excess of liquid sulfur dioxide (which served also as the solvent; \rightarrow **58**), respectively.



Compound **58** was isolated as a co-crystallate of the isomers *cis*-**58** and *trans*-**58**, which differ in their relative orientation of the two exocyclic oxygen atoms. The silicon coordination polyhedra of **55**·C₆H₅CH₃, **57**, and **58** are strongly distorted octahedra. The oxygen ligand

atoms of the bidentate O,O' -chelating carbonato (**55**), sulfito (**56**), and dithionito (**57**) ligands are found in *cis* positions each.

Compound **58** is the second structurally characterized silicon compound with a bidentate O,O' -chelating dithionito ligand, and **55**, **57**, and **58** represent very rare examples of main-group element compounds with an O,O' -chelating carbonato, sulfito, or dithionito ligand. Complex **57** and its amidinato analogue **16** represent two of three main-group element compounds with an O,O' -chelating sulfito ligand, and complexes **55** and **58** (together with their amidinato analogues **14** and **17**) are even the only known molecular compounds that contain an O,O' -chelating carbonato and non-bridging dithionito ligand, respectively.

The formation of **55**, **57**, and **58** is one of the rare examples of reactions of the amidinato/guanidinato-analogous silylenes **1** and **24** that lead to structurally analogous products (amidinato/guanidinato analogues **14/55**, **16/57**, and **17/58**), whereas in most cases different reactivity profiles were observed.

The silicon coordination polyhedron of **56** is a strongly distorted trigonal bipyramid, with the carbon atom in an equatorial position. The five-coordinate silicon(IV) complex **56** with its carbon-bound CS_2^{2-} ligand represents an unprecedented coordination mode in silicon chemistry, and the formation of **56** is a further example of the different reactivity profiles of the amidinato/guanidinato-analogous silylenes **1** and **24**. The bis(amidinato)silylene **1** reacts with carbon disulfide to give the six-coordinate silicon(IV) complex **15** with an S,S' -chelating trithiocarbonato ligand and thereby differs from its guanidinato analogue **56** by both the silicon-coordination number and the coordination mode.

8 EXPERIMENTALTEIL

8.1 Arbeits- und Messtechniken

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemische Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas (Argon 5.0) wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und desoxygeniert, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre aufbewahrt. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien besaßen mindestens p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das verwendete graue Selen (99.7%; ABCR, Artikel-Nr. AB118648, <70 μ) und Tellur (99.8%; Acros Organics, Artikel-Nr. 31599, 200 mesh) wurden als Pulver eingesetzt. Lithium-*N,N',N'',N'''*-tetrakispropylguanidinat,^[30] und Bis[*N,N'*-diisopropylbenzamidinato(-)]silicium(II)^[5s] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Glasampullen ohne weitere Reinigung eingesetzt bzw. nach Standardverfahren getrocknet und desoxygeniert, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre aufbewahrt (C₆D₆, CD₂Cl₂, [D₈]THF, [D₈]Toluol).

8.1.2 Messtechniken

¹H-NMR-Spektren

Geräte DRX-300, Avance III HD 300 (300.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, δ = 5.32 ppm), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, δ = 7.28 ppm), [D₈]THF (interner Standard [D₇]THF, δ = 1.73 ppm), [D₈]Toluol (interner Standard [D₇]Toluol, δ = 2.09 ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) ca. 25 °C. Die Zuordnungen wurden durch ¹H,¹H- und ¹H,¹³C-Korrelationsexperimente (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HMBC, ¹H,¹³C-HSQC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte DRX-300, Avance III HD 300 (75.5 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$ ppm), C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$ ppm), [D₈]THF (interner Standard [D₈]THF, $\delta = 25.3$ ppm), [D₈]Toluol (interner Standard [D₈]Toluol, $\delta = 20.4$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente sowie ¹H,¹³C-Korrelationsexperimente (HMBC bzw. HMQC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁷Al-NMR-Spektren

Gerät Avance 500 (130.3 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: [D₈]Toluol (externer Standard Al(NO₃)₃ (1.1 M in D₂O), $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ²⁷Al-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte DRX-300, Avance III HD 300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, C₆D₆, [D₈]THF, [D₈]Toluol (externer Standard TeMS, $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ¹H,²⁹Si-Korrelationsexperimente unterstützt (HMQC); die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

³¹P-NMR-Spektren

Gerät Avance 500 (202.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CD₂Cl₂ (externer Standard H₃PO₄ (85%), $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ³¹P-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen.

⁷⁷Se-NMR-Spektren

Geräte DRX-300, Avance III HD 300 (57.2 MHz) und Avance 500 (95.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, [D₈]Toluol (externer Standard Me₂Se (mit 5 Gewichtsprozent C₆D₆), $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen.

¹²⁵Te-NMR-Spektren

Gerät Avance 500 (157.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (externer Standard Ph₂Te (0.1 M in CDCl₃), $\delta = 422.0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ¹²⁵Te-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

¹¹B-HPDec/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (128.4 MHz) der Firma Bruker; externer Standard, BF₃·Et₂O (15 Gewichtsprozent in CDCl₃), $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ¹¹B-HPDec/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 mm) mit *ca.* 100 mg Probensubstanz durchgeführt. 90°-¹H-Pulslänge 2.7 μ s; Signalakkumulationswartezeit 3 s.

¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin, $\delta = -342.0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit 100 (4 mm) bzw. 200 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3–5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

²⁷Al-HPDec/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (104.3 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Al(NO₃)₃ (1.1 M in D₂O), $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ²⁷Al-HPDec/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 mm) mit 100 mg Probensubstanz durchgeführt. 90°-¹H-Pulslänge 2.7 μ s; Signalakkumulationswartezeit 3 s.

²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TeMS, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit 100 (4 mm) bzw. 200 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (162.0 MHz) der Firma Bruker; externer Standard H₃PO₄ (85%), $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 200 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 2 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.6 μ s; Signalakkumulationswartezeit 7 s.

⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (76.3 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Me₂Se, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit 100 (4 mm) bzw. 200 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 5–7 s.

¹²⁵Te-HPDec/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (126.2 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Te(OH)₆, $\delta = 685.5$ und 692.2 ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ¹²⁵Te-HPDec/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 200 mg Probensubstanz durchgeführt. 90°-¹H-Pulslänge 3.6 μ s; Signalakkumulationswartezeit 7 s.

VT-NMR-Spektren

Die in den Probenköpfen verwendeten Thermolemente wurden für höhere und tiefere Temperaturen gemäß Lit. [48] mit einer Lösung von Ethan-1,2-diol in [D₆]DMSO (80%) bzw. einer Lösung von MeOH in [D₄]MeOH (4%), welche eine Spur HCl enthielt, kalibriert.

Elementaranalysen

Gerät VarioMicro der Firma Elementar Analysesysteme GmbH bzw. Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments; Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.

Schmelzpunkte

Gerät Melting Point B540 der Firma Büchi; die Messungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt.

8.2 Synthesen

Verbindung 18

Eine Lösung von Lithiumdimethylamid (1.89 g, 37.0 mmol) in THF (60 mL) wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (13.4 g, 37.0 mmol) in THF (250 mL) getropft. Das resultierende Gemisch wurde dann innerhalb von 1 h unter Rühren auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Trichlorsilan (5.01 g, 37.0 mmol) unter Rühren innerhalb von 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der resultierenden Lösung getropft, das Gemisch auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (150 mL) versetzt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Acetonitril (500 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit kaltem ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Pentan (2 x 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 15.1 g (29.8 mmol, 81%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>229\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 1.24$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CCH_3), 1.31 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CCH_3), 2.41 (s, 6 H; NCH_3), 3.35 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 4 H; CH), 6.16 (s, ^{29}Si -Satelliten, $^1J(^1\text{H},^{29}\text{Si}) = 352\text{ Hz}$, 1 H; SiH), 7.18–7.21 (m, 4 H; *m*- C_6H_3), 7.27–7.32 ppm (m, 2 H; *p*- C_6H_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 23.5$ (4 C; CH), 25.1 (4 C), 29.0 (4 C) (CCH_3), 39.7 (2 C; NCH_3), 124.4 (4 C; *o*- C_6H_3), 127.9 (2 C; *i*- C_6H_3), 134.8 (2 C; *p*- C_6H_3), 146.6 (4 C; *m*- C_6H_3), 160.7 ppm (CN_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -97.7\text{ ppm}$. — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -304.3, -250.1, -238.0\text{ ppm}$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -99.6\text{ ppm}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Si}$ (506.63)	Ber.	C 64.01	H 8.16	N 8.29
	Gef.	C 64.0	H 8.2	N 8.3

Verbindung 19

Eine Lösung von Lithiumdimethylamid (1.89 g, 37.0 mmol) in THF (60 mL) wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (13.4 g, 37.0 mmol) in THF (250 mL) getropft. Das resultierende Gemisch wurde dann innerhalb von 1 h unter Rühren auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde Tetrachlorsilan (6.28 g, 37.0 mmol)

unter Rühren innerhalb von 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der resultierenden Lösung getropft, das Gemisch auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (150 mL) versetzt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Acetonitril (500 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit kaltem ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Pentan (2 x 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 17.1 g (31.6 mmol, 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>245\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 1.12$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CCH_3), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CCH_3), 1.93 (s, 6 H; NCH_3), 3.56 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 4 H; CH), 7.02–7.05 (m, 4 H; *m*- C_6H_3), 7.09–7.14 ppm (m, 2 H; *p*- C_6H_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 23.3$ (4 C; CH), 25.0 (4 C), 28.7 (4 C) (CCH_3), 38.6 (2 C; NCH_3), 124.1 (4 C; *o*- C_6H_3), 127.6 (2 C; *i*- C_6H_3), 134.5 (2 C; *p*- C_6H_3), 147.0 (4 C; *m*- C_6H_3), 161.0 ppm (CN_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -96.2\text{ ppm}$. $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -301.0, -247.9, -233.9\text{ ppm}$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -97.2\text{ ppm}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Si}$ (541.06)	Ber.	C 59.94	H 7.45	N 7.77
	Gef.	C 60.0	H 7.3	N 7.9

Verbindung 20

Zu einer Lösung von Lithium-*N,N',N'',N'''*-tetrakispropylguanidinat-THF (121.3 g, 397 mmol) in THF (1.5 L) wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 20 min Trichlorsilan (26.9 g, 199 mmol) getropft. Das resultierende Gemisch wurde innerhalb von 1 h unter Rühren auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan (500 mL) versetzt. Die resultierende Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit THF (100 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit kaltem ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Pentan (2 x 200 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 96.5 g (187 mmol, 94%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>134\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.10$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.14 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) =$

6.7 Hz, 6 H; CH_3), 1.50 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.63 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.89 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 3.50 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 4 H; CH_3CHCH_3), 3.74 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 2 H; CH_3CHCH_3), 3.82 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 2 H; CH_3CHCH_3), 5.57 ppm (s, ^{29}Si -Satelliten, $^1J(^1H, ^{29}Si) = 296$ Hz, 1 H; SiH). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 22.8$ (2 C), 22.9 (4 C), 23.70 (2 C), 23.72 (2 C), 24.8 (2 C), 25.0 (4 C) (CH_3), 45.4 (2 C), 47.2 (2 C), 50.1 (4 C) (CH_3CHCH_3), 166.8 ppm (2 C) (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -186.5$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -235.0, -233.3, -230.3, -229.2, -213.2, -206.1$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -186.2$ ppm.

$C_{26}H_{57}ClN_6Si$ (517.32)	Ber.	C 60.37	H 11.11	N 16.25
	Gef.	C 60.1	H 11.0	N 16.1

Verbindung 23

Zu einer Mischung von **18** (11.8 g, 23.3 mmol) und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (8.82 g, 44.2 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (200 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (15 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -30 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 10.4 g (17.5 mmol, 75%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 112 °C. — 1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.31$ (s, 18 H; $SiCH_3$), 1.19 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.21 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.33 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.47 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 2.01 (s, 6 H; NCH_3), 3.78 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 3.98 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 7.05–7.14 ppm (m, 6 H; C_6H_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 5.9$ ($SiCH_3$), 23.7 (2 C), 23.8 (2 C) (CH), 25.9 (2 C), 27.1 (2 C), 28.3 (2 C), 29.2 (2 C) (CCH_3), 38.6 (2 C; NCH_3), 124.0 (2 C), 124.4 (2 C) (*o*- C_6H_3), 126.3 (2 C; *i*- C_6H_3), 138.5 (2 C; *p*- C_6H_3), 145.0 (2 C), 145.2 (2 C) (*m*- C_6H_3), 152.3 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -0.3$ ($SiCH_3$), 14.9 ppm (SiN_3). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -321.1, -289.8, -232.5, -229.6$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = 0.9$ ($SiCH_3$), 6.8 ppm (SiN_3).

$C_{33}H_{58}N_4Si_3$ (595.11)	Ber.	C 66.60	H 9.82	N 9.41
	Gef.	C 66.4	H 9.8	N 9.4

Verbindung **24**

Zu einer Mischung von **20** (5.00 g, 9.67 mmol) und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (2.21 g, 11.1 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (20 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –30 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 4.40 g (9.15 mmol, 95%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 48 °C. — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 500.1 MHz, –40 °C): δ = 0.82 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 3 H; CH₃), 0.83 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 3 H; CH₃), 0.91 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 0.97 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.22 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.24 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.30 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.35 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.40 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.41 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.42 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.52 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 3 H; CH₃), 1.74 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 1.75 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 3 H; CH₃), 1.96 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 3 H; CH₃), 2.30 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 1 H; CH), 3.05 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 1 H; CH), 3.45 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 1 H; CH), 3.52 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 1 H; CH), 3.72 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 1 H; CH), 3.73 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 1 H; CH), 4.22 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.2 Hz, 1 H; CH), 4.62 ppm (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 1 H; CH). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 125.8 MHz, –40 °C): δ = 21.1, 21.6, 21.8, 21.9, 22.0, 22.2, 22.6, 22.7, 23.2, 23.5, 24.3, 25.1, 25.3, 26.0, 27.4, 27.5 (CH₃), 45.3, 45.4, 45.7, 47.2, 47.8, 48.0, 49.0, 49.1 (CH), 150.5, 155.1 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR ([D₈]Toluol, 99.4 MHz, –40 °C): δ = –26.2 ppm. — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –308.3, –279.6, –269.6, –208.7, –204.6, –117.1 ppm; ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –20.6 ppm.

C ₂₆ H ₅₆ N ₆ Si (480.86)	Ber.	C 64.94	H 11.74	N 17.48
	Gef.	C 64.9	H 11.6	N 17.3

Verbindung **25**·C₄H₈O

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und Zinkchlorid (137 mg, 1.01 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion THF (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL konzentriert und dann 3 d bei –20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und im Vakuum

getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 556 mg (692 μ mol, 69%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >166 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): δ = 0.23 (s, 18 H; SiCH_3), 1.03 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.21 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.69 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.73 (4 H; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 1.83 (s, 6 H; NCH_3), 3.39 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.58 (4 H; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 3.65 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.99 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 6.97–6.99 (m, 2 H; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.05–7.11 ppm (m, 4 H; $m\text{-C}_6\text{H}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.7 MHz): δ = 5.4 (6 C; SiCH_3), 24.3 (2 C), 24.4 (2 C) (CCH_3), 25.4 (2 C; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 25.6 (2 C), 26.6 (2 C) (CCH_3), 28.4 (2 C) 29.6 (2 C) (CH), 39.9 (2 C; NCH_3), 67.7 (2 C; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 124.6 (2 C), 126.0 (2 C) ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.8 (2 C; $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.2 (2 C; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 145.6 (2 C), 146.6 (2 C) ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 159.3 ppm (CN_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): δ = -3.8 (SiCH_3), 17.5 ppm (SiN_3). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: δ = -304.2, -295.8, -255.4, -254.5 ppm. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: δ = 1.9, 4.6 (SiCH_3), 22.6 ppm (SiZnN_3).

$\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_3\text{Zn}$ (731.40) ^[49]	Ber.	C 54.19	H 7.99	N 7.66
	Gef.	C 54.5	H 8.2	N 7.4

Verbindung 26

Zu einer Lösung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) wurde unter Rühren bei -78 °C in einer Portion Diethylzink (1.0 M in *n*-Hexan; 1.01 mL, 1.01 mmol ZnEt_2) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (3 mL) versetzt. Die Lösung wurde dann langsam auf -30 °C abgekühlt und 3 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 434 mg (604 μ mol, 60%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >159 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): δ = 0.06 (s, 9 H; SiCH_3), 0.08 (q, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H; ZnCH_2CH_3), 0.67 (s, 9 H; SiCH_3), 1.13 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.26 (q, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H; SiCH_2CH_3), 1.28 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.35 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.36 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 3 H; SiCH_2CH_3), 1.37 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 3 H; ZnCH_2CH_3), 1.47 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.48 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.54 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.61 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 2.04 (s, 6 H; NCH_3), 3.24 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.28 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.56 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.76 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 7.16–7.23 ppm (m, 6 H; C_6H_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.7 MHz): δ = 5.3 (ZnCH_2CH_3), 6.2 (6 C;

SiCH₃), 10.6 (ZnCH₂CH₃), 12.0 (SiCH₂CH₃), 13.0 (SiCH₂CH₃), 22.7, 24.2, 24.9, 25.0, 25.8, 25.9, 26.3, 26.6 (8 C; CCH₃), 27.9, 28.2, 28.6, 29.1 (4 C; CH), 42.1 (2 C; NCH₃), 123.8, 123.9, 125.4, 125.7 (4 C; *o*-C₆H₃), 127.2, 128.3 (2 C; *i*-C₆H₃), 139.8, 140.0 (2 C; *p*-C₆H₃), 141.3, 145.2, 146.7, 146.8 (4 C; *m*-C₆H₃), 163.2 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = 1.6, 4.1 (SiCH₃), 17.5 ppm (SiCN₂Zn). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -340.9, -317.0, -259.0, -204.6 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = 1.6, 5.0 (NSiCH₃), 15.7 ppm (CN₂SiZn).

C ₃₇ H ₆₈ N ₄ Si ₃ Zn (718.62)	Ber.	C 61.84	H 9.54	N 7.80
	Gef.	C 61.9	H 9.4	N 7.6

Verbindung 27

Zu einer Lösung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) in Toluol (20 mL) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Diphenylphosphorylazid (277 mg, 1.01 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf -20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 679 mg (806 μmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >138 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.17 (s, 18 H; SiCH₃), 1.20 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.24 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.30 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.33 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 2.29 (s, 6 H; NCH₃), 3.42 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.26 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 7.10–7.35 ppm (m, 16 H, C₆H₃ und C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 4.7 (6 C; SiCH₃), 24.1 (2 C), 24.2 (2 C), 25.4 (2 C), 25.6 (2 C) (CCH₃), 28.7 (2 C), 28.8 (2 C) (CH), 41.0 (2 C; NCH₃), 120.06, 121.10, 122.4, 124.7, 125.8, 128.8, 129.0, 135.7, 145.7, 148.0 (C₆H₃ und C₆H₅), 164.4 (CN₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -62.8 (d, ²J(²⁹Si,³¹P) = 73 Hz; N₄Si), 4.5 ppm (SiCH₃). — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 202.4 MHz): δ = -13.1 ppm. — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -325.5, -306.8, -303.3, -254.6, -251.1 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -60.5 (br d; N₄Si), 4.1, 5.7 ppm (SiCH₃). — ³¹P-VACP/MAS-NMR: δ = -3.5 ppm.

C ₄₅ H ₆₈ N ₅ O ₃ PSi ₃ (842.30)	Ber.	C 64.17	H 8.14	N 8.31
	Gef.	C 64.4	H 8.3	N 8.4

Verbindung 28

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und 2,4-Hexadiin (79 mg, 1.01 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 472 mg (701 μ mol, 69%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >117 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.01 (s, 9 H; CSiCH₃), 0.27 (s, 9 H; NSiCH₃), 1.20 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃CHCH₃), 1.21 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃CHCH₃), 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃CHCH₃), 1.39 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃CHCH₃), 2.05 (s, 3 H; CCH₃), 2.22 (s, 3 H; CCH₃), 2.46 (s, 6 H; NCH₃), 3.26 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH₃CHCH₃), 3.99 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH₃CHCH₃), 7.16–7.32 ppm (m, 6 H; C₆H₃). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 0.5 (3 C; CSiCH₃), 5.3 (3 C; NSiCH₃), 24.1 (2 C), 24.7 (2 C) (CH₃CHCH₃), 25.1 (CCH₃), 25.42 (2 C; CH₃CHCH₃), 25.43 (CCH₃), 25.47 (2 C; CH₃CHCH₃), 28.5 (2 C), 28.6 (2 C) (CH₃CHCH₃), 40.1 (NCH₃), 82.7, 98.6 (CCCC), 124.5, 125.2, 127.5, 136.1, 145.5, 147.2 (12 C; C₆H₃), 164.5 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -50.4 (CN₃Si), -21.3 (NSiCH₃), -6.0 ppm (CSiCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -302.6, -294.5, -253.9, -252.5 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -49.0 (CN₃Si), -20.0 (NSiCH₃), -6.4 ppm (CSiCH₃).

C ₃₉ H ₆₄ N ₄ Si ₃ (673.22)	Ber.	C 69.58	H 9.58	N 8.32
	Gef.	C 69.2	H 9.6	N 8.3

Verbindung 29

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und 1,4-Diphenylbutadiin (204 mg, 1.01 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C,

6 h). Ausbeute: 734 mg (921 μmol , 91%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>112\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 0.07$ (s, 9 H; SiCH_3), 0.13 (s, 9 H; SiCH_3), 1.12 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 9 H; CCH_3), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H; CCH_3), 1.31 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H; CCH_3), 1.47 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 9 H; CCH_3), 2.37 (s, 6 H; NCH_3), 3.35 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 3.36 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.24 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 1 H; CH), 7.00–7.38 ppm (m, 16 H; C_6H_3 und C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 0.8$ (3 C; CSiCH_3), 5.4 (3 C; NSiCH_3), 23.6 (2 C), 24.7 (2 C), 25.1 (2 C), 25.3 (2 C) (CCH_3), 28.5 (2 C), 29.0 (2 C) (CH), 39.7 (2 C; NCH_3), 94.6, 99.9 (CCCC) 124.5, 125.0, 125.1, 126.5, 127.6, 127.9, 128.0, 128.5, 129.4, 131.3, 140.1, 144.9, 146.2, 163.0 (24 C; C_6H_3 und C_6H_5), 163.5 ppm (CN_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -57.3$ (CN_3Si), -21.6 (NSiCH_3), -4.1 ppm (CSiCH_3). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -303.7$, -289.8 , -252.4 ppm (2 N). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -56.5$ (CN_3Si), -22.3 (NSiCH_3), -3.4 ppm (CSiCH_3).

$\text{C}_{49}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Si}_3$ (797.36)	Ber.	C 73.81	H 8.60	N 7.03
	Gef.	C 73.6	H 8.6	N 6.9

Verbindung 30

Durch eine Lösung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 min Distickstoffmonoxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (50 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 549 mg (898 μmol , 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>184\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 0.30$ (s, 9 H; OSiCH_3), 0.45 (s, 9 H; NSiCH_3), 1.09 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CCH_3), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CCH_3), 1.30 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CCH_3), 1.56 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CCH_3), 1.88 (s, 6 H; NCH_3), 3.50 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 4.07 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 7.07–7.11 ppm (m, 6 H; C_6H_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 0.0$ (3 C; OSiCH_3), 0.5 (3 C; NSiCH_3), 20.8 (2 C), 21.1 (2 C), 23.6 (2 C), 23.7 (2 C) (CCH_3), 25.8 (2 C), 25.9 (2 C) (CH), 36.5 (2 C; NCH_3), 121.5 (2 C), 122.1 (2 C) (*o*- C_6H_3), 125.7 (2 C; *p*- C_6H_3), 131.9 (2 C; *i*- C_6H_3), 140.2 (4 C; *m*- C_6H_3), 160.0 ppm (CN_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -83.2$ (SiN_3O), -22.2 (NSiCH_3), 11.2 ppm

(OSiCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -325.0, -305.4, -257.0, -253.9$ ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -82.9$ (SiN₃O), -24.5 (NSiCH₃), 11.7 ppm (OSiCH₃).

C ₃₃ H ₅₈ N ₄ OSi ₃ (611.11)	Ber.	C 64.86	H 9.57	N 9.17
	Gef.	C 64.4	H 9.5	N 9.0

Verbindung 31

Zu einer Mischung von **23** (1.00 g, 1.68 mmol) und Diphenyldisulfid (366 mg, 1.68 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 748 mg (1.19 mmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >148 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): $\delta = 0.17$ (s, 9 H; SiCH₃), 1.22 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.29 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.54 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.67 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 2.06 (s, 6 H; NCH₃), 3.76 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.24 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 7.00 – 7.05 (m, 2 H; *p*-C₆H₃), 7.12 – 7.17 (m, 4 H; *m*-C₆H₃), 7.20 – 7.25 (m, 3 H; *m*-, *p*-C₆H₅), 7.51 – 7.56 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): $\delta = 5.3$ (3 C; SiCH₃), 23.5 (2 C), 23.8 (2 C), 25.9 (2 C), 26.4 (2 C) (CCH₃), 28.6 (2 C), 28.9 (2 C) (CH), 39.0 (2 C; NCH₃), 124.6 (2 C; *p*-C₆H₃), 124.7 (4 C; *o*-C₆H₃), 126.2 (*p*-C₆H₅), 128.9 (2 C; *o*-C₆H₅), 132.9 (2 C; *i*-C₆H₃), 136.8 (*i*-C₆H₅), 138.7 (4 C; *m*-C₆H₃), $145.9, 146.9$ (*m*-C₆H₅), 162.7 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): $\delta = -59.6$ (SiN₃S), -17.5 ppm (NSiCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -302.6, -298.8, -254.2, -245.1$ ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -64.5$ (SiN₃S), -18.8 ppm (NSiCH₃).

C ₃₆ H ₅₄ N ₄ SSi ₂ (631.09)	Ber.	C 68.52	H 8.62	N 8.88	S 5.08
	Gef.	C 68.2	H 8.5	N 8.4	S 5.0

Verbindung 32

Zu einer Mischung von **23** (1.00 g, 1.68 mmol) und Diphenyldiselenid (524 mg, 1.68 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das

Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 938 mg (1.38 mmol, 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >157 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 0.09 (s, 9 H; SiCH₃), 1.11 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.29 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.45 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.56 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.95 (s, 6 H; NCH₃), 3.62 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.16 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 6.85–6.95 (m, 3 H; *m*-, *p*-C₆H₅), 7.01–7.06 (m, 2 H; *p*-C₆H₅), 7.09–7.15 (m, 4 H; *m*-C₆H₅), 7.52–7.60 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 5.2 (3 C; SiCH₃), 23.6 (2 C), 23.8 (2 C), 25.9 (2 C), 26.5 (2 C) (CCH₃), 28.7 (2 C), 29.0 (2 C) (CH), 39.0 (2 C; NCH₃), 124.6 (2 C; *p*-C₆H₅), 124.8 (4 C; *o*-C₆H₅), 126.4 (*p*-C₆H₅), 129.1 (2 C; *o*-C₆H₅), 133.9 (2 C; *i*-C₆H₅), 136.0 (*i*-C₆H₅), 137.0 (4 C; *m*-C₆H₅), 145.8, 147.0 (*m*-C₆H₅), 162.5 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = -64.2 (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(²⁹Si,⁷⁷Se) = 140.5 Hz) (SiN₃Se), -17.1 ppm (NSiCH₃). — ⁷⁷Se-NMR (C₆D₆, 95.4 MHz): δ = 132.5 ppm. — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -307.1, -303.3, -299.4 (2 N), -252.4, -251.3, -248.6, -247.7 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -61.2 (1 Si), -59.5 (1 Si) (SiN₃Se), -17.9 ppm (2 Si; NSiCH₃) (⁷⁷Se-Satelliten wurden nicht detektiert). — ⁷⁷Se-VACP/MAS: δ = 104.7, 131.8 ppm.

C ₃₆ H ₅₄ N ₄ SeSi ₂ (677.98)	Ber.	C 63.78	H 8.03	N 8.26
	Gef.	C 63.4	H 8.3	N 8.2

Verbindung 33

Zu einer Mischung von **23** (500 mg, 840 μmol) und Diphenylditellurid (344 mg, 840 μmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (4 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 293 mg (403 μmol, 48%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >151 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 0.16 (s, 9 H; SiCH₃), 1.08 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.18 (d,

$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.44 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.56 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.92 (s, 6 H; NCH_3), 3.59 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 4.19 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 6.80–6.88 (m, 2 H; $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 6.89–6.94 (m, 1 H; $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.00–7.02 (m, 2 H; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.08–7.14 (m, 4 H; $m\text{-C}_6\text{H}_3$) 7.73–7.78 ppm (m, 2 H; $o\text{-C}_6\text{H}_5$). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.7 MHz): $\delta = 5.1$ (3 C; SiCH_3), 23.6 (2 C), 23.9 (2 C), 25.9 (2 C), 27.1 (2 C) (CCH_3), 28.7 (2 C), 29.2 (2 C) (CH), 38.9 (2 C; NCH_3), 124.6 (2 C; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 124.8 (4 C; $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 126.9 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 129.4 (2 C; $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 133.9 (2 C; $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 137.8 ($i\text{-C}_6\text{H}_5$), 140.0 (4 C; $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 145.7, 147.0 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 162.3 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -78.9$ (SiN_3Te) (^{125}Te -Satelliten wurden nicht detektiert), -16.7 ppm (NSiCH_3). — ^{125}Te -NMR (C_6D_6 , 157.8 MHz): $\delta = 52.9$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -306.3$, -301.8 , -248.6 , -244.8 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -79.4$ (^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{125}\text{Te}) = 384.3$ Hz) (SiN_3Te), -17.7 ppm (NSiCH_3). — ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR: $\delta = -14.8$ ppm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{TeSi}_2$ (726.62)^[50]

Verbindung 34

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und Schwefel (32 mg, 125 μmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 461 mg (663 μmol , 66%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >178 °C (Zers.). — ^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 0.33$ (s, 18 H; SiCH_3), 1.08 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.18 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.30 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.61 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CCH_3), 1.87 (s, 6 H; NCH_3), 3.56 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 4.91 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 7.01–7.05 (m, 2 H; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.09–7.15 ppm (m, 4 H; $m\text{-C}_6\text{H}_3$). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 5.71$ (6 C; SiCH_3), 24.2 (2 C), 24.4 (2 C), 25.4 (2 C), 27.1 (2 C) (CCH_3), 28.6 (2 C), 29.1 (2 C) (CH), 40.1 (2 C; NCH_3), 124.3 (2 C), 126.1 (2 C) ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 128.5 (2 C; $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 136.7 (2 C; $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 145.7 (2 C), 148.4 (2 C) ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 162.5 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -11.0$ (SiN_3S), 2.3 ppm (SiCH_3). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -316.5$, -310.6 , -247.6 , -246.5 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -13.0$ (SiN_3S), 0.8, 2.9 ppm (SiCH_3).

$C_{33}H_{58}N_4SSi_3$ (627.17)	Ber.	C 63.20	H 9.32	N 8.93	S 5.11
	Gef.	C 63.2	H 9.5	N 8.6	S 5.1

Verbindung 35

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und grauem Selen (80.8 mg, 1.01 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 481 mg (714 μ mol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >189 °C (Zers.). — 1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 0.35 (s, 18 H; $SiCH_3$), 1.07 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 6 H; CCH_3), 1.17 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 6 H; CCH_3), 1.30 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 6 H; CCH_3), 1.63 (d, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 6 H; CCH_3), 1.87 (s, 6 H; NCH_3), 3.55 (sept, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 2 H; CH), 4.94 (sept, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6.7 Hz, 2 H; CH), 7.01–7.05 (m, 2 H; *p*- C_6H_3), 7.09–7.15 ppm (m, 4 H; *m*- C_6H_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): δ = 5.92 (6 C; $SiCH_3$), 24.2 (2 C), 24.5 (2 C), 25.5 (2 C), 27.6 (2 C) (CCH_3), 28.6 (2 C), 29.4 (2 C) (CH), 40.2 (2 C; NCH_3), 124.3 (2 C), 126.3 (2 C) (*o*- C_6H_3), 128.6 (2 C; *p*- C_6H_3), 136.7 (2 C; *i*- C_6H_3), 146.0 (2 C), 148.5 (2 C) (*m*- C_6H_3), 162.4 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): δ = -11.7 (^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}Si, ^{77}Se)$ = 297 Hz) (SiN_3Se), 2.1 ppm ($SiCH_3$). — ^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 95.4 MHz): δ = -302.3 ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: δ = -312.6, -309.9, -247.9, -246.6 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: δ = -13.8 (^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}Si, ^{77}Se)$ = 274 Hz) (SiN_3Se), 0.6, 2.7 ppm ($SiCH_3$). — ^{77}Se -VACP/MAS-NMR: δ = -311.6 ppm.

$C_{33}H_{58}N_4SeSi_3$ (674.07)	Ber.	C 58.80	H 8.67	N 8.31
	Gef.	C 59.0	H 8.7	N 8.5

Verbindung 36

Zu einer Mischung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) und Tellur (129 mg, 1.01 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und

die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 558 mg (772 μmol, 76%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >95 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 0.38 (s, 18 H; SiCH₃), 1.05 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 6 H; CCH₃), 1.15 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 6 H; CCH₃), 1.28 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 6 H; CCH₃), 1.67 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 6 H; CCH₃), 1.84 (s, 6 H; NCH₃), 3.56 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 2 H; CH), 4.93 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 2 H; CH), 7.00–7.05 (m, 2 H; *p*-C₆H₃), 7.09–7.15 ppm (m, 4 H; *m*-C₆H₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 6.37 (6 C; SiCH₃), 24.2 (2 C), 24.6 (2 C), 25.4 (2 C), 25.6 (2 C) (CCH₃), 28.7 (2 C), 29.1 (2 C) (CH), 40.2 (2 C; NCH₃), 124.5 (2 C), 126.5 (2 C) (*o*-C₆H₃), 128.7 (2 C; *p*-C₆H₃), 136.7 (2 C; *i*-C₆H₃), 146.0 (2 C), 148.6 (2 C) (*m*-C₆H₃), 162.5 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = -32.9 (¹²⁵Te-Satelliten, ¹J(²⁹Si,¹²⁵Te) = 870 Hz) (SiN₃Te), 1.9 ppm (SiCH₃). — ¹²⁵Te-NMR (C₆D₆, 157.8 MHz): δ = -877.1 ppm. — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -308.5, -305.3, -248.8, -247.0 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -35.8 (¹²⁵Te-Satelliten, ¹J(²⁹Si,¹²⁵Te) = 867 Hz) (SiN₃Te), 1.1, 3.2 ppm (SiCH₃). — ¹²⁵Te-HPDec/MAS-NMR: δ = -895.9 ppm.

C ₃₃ H ₅₈ N ₄ Si ₃ Te (722.71)	Ber.	C 54.84	H 8.09	N 7.75
	Gef.	C 55.1	H 8.1	N 7.7

Verbindung 37

Methode 1: Durch eine Lösung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei -78 °C innerhalb von 5 min Kohlenstoffdioxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde auf ein Volumen von *ca.* 2 mL eingengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 588 mg (898 μmol, 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >134 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.11 (s, 9 H; OSiCH₃), 0.23 (s, 9 H; NSiCH₃), 1.15 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CCH₃), 1.21 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CCH₃), 1.30 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 9 H; CCH₃), 1.35 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CCH₃), 1.37 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CCH₃), 2.33 (s, 3 H; NCH₃), 2.48 (s, 3 H; NCH₃), 3.20 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 3.28 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz,

1 H; CH), 3.62 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.79 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 7.13–7.33 ppm (m, 6 H, C_6H_3). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 0.0$ (3 C; OSiCH_3), 1.4 (3 C; NSiCH_3), 22.2, 22.3, 22.4, 22.7, 23.0, 23.4, 23.5, 23.6 (8 C; CCH_3), 26.3, 26.7, 26.8, 27.3 (4 C; CH), 37.7, 39.2 (2 C; NCH_3), 122.78, 122.81, 123.3, 123.6, 125.3, 126.9, 133.9, 134.8, 143.7, 144.5, 144.6, 146.0 (12 C; C_6H_3), 158.6 (CNO_2), 161.6 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -120.0$ ($\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$), -0.7 , 9.9 ppm (SiCH_3). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -307.4$, -268.0 , -255.6 , -243.4 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -120.0$ ($\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$), 2.4 , 9.0 ppm (SiCH_3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_3$ (655.12)	Ber.	C 62.34	H 8.92	N 8.55
	Gef.	C 62.7	H 9.0	N 8.3

Methode 2: Durch eine Lösung von **30** (500 mg, 818 μmol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei -78 °C innerhalb von 5 min Kohlenstoffdioxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde auf ein Volumen von *ca.* 2 mL eingeeengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 499 mg (762 μmol , 93%) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Die analytischen Daten stimmten mit denen des nach *Methode 1* erhaltenen Produkts überein.

Verbindung 38

Zu einer Lösung von **23** (600 mg, 1.01 mmol) in Toluol (20 mL) wurde bei 20 °C in einer Portion Kohlenstoffdisulfid (77 mg, 1.01 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch anschließend 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 3 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 325 mg (654 μmol , 74%) eines roten kristallinen Feststoffs. Smp. >219 °C (Zers.). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 0.24$ (s, 9 H; SiCH_3), 0.36 (s, 9 H; SiCH_3), 1.111 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.113 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3),

1.15 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.22 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.43 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 1.53 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 2.42 (s, 6 H; NCH_3), 2.95 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.26 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.34 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.66 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 7.28–7.35 (m, 4 H, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.36–7.41 (m, 1 H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.47–7.53 ppm (m, 1 H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 5.3, 6.6$ (6 C; SiCH_3), 22.0, 22.5, 23.1, 24.5, 24.8, 25.2, 25.7, 27.1 (8 C; CCH_3), 27.3, 27.4, 28.0, 28.8 (4 C; CH), 42.9 (2 C; NCH_3), 123.9, 124.7, 125.0, 125.4, 127.7, 129.9, 133.1, 134.4, 144.2, 145.7, 146.1, 147.2 (12 C; C_6H_3), 158.7 (CN_3), 235.2 ppm (CNSiS). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -16.4$ (CN_2SSi), 3.6, 6.7 ppm (SiCH_3). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -328.8, -305.5, -234.1, -185.5$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -15.8$ (CN_2SSi), 2.3, 7.0 ppm (SiCH_3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_3$ (671.25)	Ber.	C 60.84	H 8.71	N 8.35	S 9.55
	Gef.	C 61.1	H 9.0	N 8.3	S 9.2

Verbindung 39-0.5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Triphenylboran (252 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von ca. 4 mL konzentriert, danach langsam auf –20 °C abgekühlt und 3 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 523 mg (680 μmol , 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >101 °C (Zers.). — ^{11}B -HPDec/MAS-NMR: $\delta = -8.1$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -295.9, -291.4, -246.4, -244.9, -216.3, -207.3$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -70.0$ ppm (quart, $^1J(^{11}\text{B},^{29}\text{Si}) = 85$ Hz).

$\text{C}_{47.5}\text{H}_{75}\text{BN}_6\text{Si}$ (769.05)	Ber.	C 74.18	H 9.83	N 10.93
	Gef.	C 73.9	H 9.9	N 11.0

Verbindung 40

Zu einer Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (20 mL) wurde unter Rühren bei –78 °C innerhalb von 5 min eine Lösung von Triphenylalan (1 M in Dibutylether; 1.04 mL, 1.04 mmol AlPh_3) getropft und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur und

weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL konzentriert, danach langsam auf –20 °C abgekühlt und 3 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 607 mg (821 μ mol, 79%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >105 °C (Zers.). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -321.2, -275.4, -245.9, -229.9, -214.9, -196.7$ ppm. — ^{27}Al -HPDec/MAS-NMR: $\delta = 132.0$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -75.6$ ppm (sext. $^1J(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = 152$ Hz).

$\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{AlN}_6\text{Si}$ (739.16)	Ber.	C 71.50	H 9.68	N 11.37
	Gef.	C 71.3	H 9.7	N 11.1

Verbindung 41

Zu einer Lösung von **1** (500 mg, 1.15 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wurde unter Rühren bei –78 °C innerhalb von 5 min eine Lösung von Triphenylalan (1 M in Dibutylether; 1.15 mL, 1.15 mmol AlPh_3) getropft und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur und weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 3 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –20 °C abgekühlt und 3 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 644 mg (929 μ mol, 81%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >91 °C (Zers.). — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 500 MHz): $\delta = 0.92$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 24 H; CH_3), 3.49 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H; CH), 6.98–7.15, 7.28–7.41, 8.29–8.31 ppm (m, 25 H; AlC_6H_5 und CC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 125.8 MHz): $\delta = 23.8$ (8 C; CH_3), 46.7 (4 C; CH), 126.1, 126.7, 127.9, 128.2, 129.7, 132.2, 139.3, 154.7 (30 C; AlC_6H_5 und CC_6H_5), 170.0 ppm (2 C; NCN). — ^{27}Al -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 130.3 MHz): $\delta = 134.1$ ppm (br.). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 99.4 MHz): $\delta = -61.9$ ppm (br. s, FWHH = 56 Hz). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -234.5, -223.8, -197.4, -176.6$ ppm. — ^{27}Al -HPDec/MAS-NMR: $\delta = 134.0$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -53.9$ ppm (sext, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}) = 164$ Hz).

$\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{AlN}_4\text{Si}$ (693.00)	Ber.	C 76.26	H 7.71	N 8.08
	Gef.	C 76.1	H 7.9	N 8.1

Verbindung 42

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Zinkchlorid (142 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion THF (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –20 °C abgekühlt und 3 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 487 mg (789 μmol, 76%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >143 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.08 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 1.09 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 1.39 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 24 H; CH₃), 3.50 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 4 H; CH), 3.73 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 4 H; CH). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 23.6 (8 C), 24.6 (8 C) (CH₃), 47.0 (4 C), 51.0 (4 C) (CH), 167.5 ppm (2 C; CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = –84.7 ppm. — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –294.8 (2 N), –242.2, –239.8, –210.4, –206.4 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –85.5 ppm.

C ₂₆ H ₅₆ N ₆ SiCl ₂ Zn (617.14) Ber.	C 50.60	H 9.15	N 13.62
Gef.	C 50.6	H 9.3	N 13.8

Verbindung 43·0.5C₆H₅CH₃

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Hexacarbonylchrom(0) (229 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 7 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –30 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 465 mg (673 μmol, 65%) eines gelben kristallinen Feststoffs. Smp. >203 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₈]THF, 500 MHz): δ = 1.17 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.20 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.27 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.40 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.46 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.48 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 1.54 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 2.31 (s, 1.5 H; C₆H₅CH₃), 3.41 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 3.95 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.05 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 4.09 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.18 (sept, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 7.05–7.12, 7.16–7.22 ppm (m, 2.5 H; C₆H₅CH₃). — ¹³C-NMR ([D₈]THF, 125.8 MHz):

$\delta = 21.3$ ($C_6H_5CH_3$), 22.2 (2 C), 22.5 (2 C), 23.2 (2 C), 23.7 (4 C), 24.3 (2 C), 24.4 (2 C) 25.4 (2 C) (CH_3), 47.6 (2 C), 49.5, 49.8 (2 C), 52.1 (2 C), 53.8 (CH), 125.8 (C-4, $C_6H_5CH_3$), 128.7 (C-3/C-5, $C_6H_5CH_3$), 129.5 (C-2/C-6, $C_6H_5CH_3$), 165.6, 168.4 (CN_3), 227.6 (2 C), 232.1, 232.7 ppm (CO). — ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ THF, 99.4 MHz): $\delta = 81.6$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -316.3, -263.5, -261.1, -236.9, -228.7, -187.1$ ppm. — ^{29}Si VACP/MAS NMR: $\delta = 92.4$ ppm.

$C_{33.5}H_{60}CrN_6O_4Si$ (690.96)	Ber.	C 58.23	H 8.75	N 12.16
	Gef.	C 57.9	H 8.5	N 12.3

Verbindung **44**·0.5 $C_6H_5CH_3$

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Hexacarbonylmolybdän(0) (275 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 7 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -30 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 556 mg (757 μ mol, 73%) eines gelben kristallinen Feststoffs. Smp. >157 °C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]$ THF, 500 MHz): $\delta = 1.22$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.23 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.28 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.42 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.45 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.46 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 12 H; CH_3), 1.52 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 2.31 (s, 1.5 H; $C_6H_5CH_3$), 3.43 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.93 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.98 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 4.05 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 4.10 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 7.06–7.14, 7.17–7.20 ppm (m, 2.5 H; $C_6H_5CH_3$). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF, 125.8 MHz): $\delta = 21.3$ ($C_6H_5CH_3$) 22.8 (2 C), 23.3 (2 C), 23.6 (4 C), 23.8 (2 C), 24.4 (2 C), 24.6 (2 C), 24.9 (2 C) (CH_3), 47.8 (2 C), 49.8, 50.8 (2 C), 51.9 (2 C), 52.9 (CH), 125.9 (C-4, $C_6H_5CH_3$), 128.7 (C-3/C-5, $C_6H_5CH_3$), 129.5 (C-2/C-6, $C_6H_5CH_3$), 165.4, 169.6 (CN_3), 214.4 (2 C), 220.6, 224.3 ppm (CO). — ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ THF, 99.4 MHz): $\delta = 68.9$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS NMR: $\delta = -314.7, -264.3, -261.5, -234.4, -227.5, -185.4$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = 75.4$ ppm.

$C_{33.5}H_{60}MoN_6O_4Si$ (734.91)	Ber.	C 54.75	H 8.23	N 11.44
	Gef.	C 54.3	H 8.3	N 11.6

Verbindung 45·0.5C₆H₅CH₃

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Hexacarbonylwolfram(0) (366 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (15 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 7 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –30 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 613 mg (745 μmol, 72%) eines gelben kristallinen Feststoffs. Smp. >195 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₈]THF, 500 MHz): δ = 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 1.28 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.42 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.45 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.47 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 1.52 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 2.31 (s, 1.5 H; C₆H₅CH₃), 3.45 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 3.94 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 4.03 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 4.04 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 4.09 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH), 7.06–7.14, 7.17–7.20 ppm (m, 2.5 H; C₆H₅CH₃). — ¹³C-NMR ([D₈]THF, 125.8 MHz): δ = 21.3 (C₆H₅CH₃), 22.6 (2 C), 23.1 (2 C), 23.6 (2 C), 23.7 (4 C), 24.3 (2 C), 24.7 (2 C), 25.5 (2 C) (CH₃), 47.8 (2 C), 50.3, 50.8 (2 C), 52.0 (2 C), 54.7 (CH), 125.9 (C-4, C₆H₅CH₃), 128.7 (C-3/C-5, C₆H₅CH₃), 129.5 (C-2/C-6, C₆H₅CH₃), 138.3 (C-1, C₆H₅CH₃) 166.3, 171.1 (CN₃), 208.0 (2 C, ¹J(¹³C,¹⁸³W) = 123.9 Hz; CO), 214.1 (¹J(¹³C,¹⁸³W) = 150.6 Hz; CO), 214.4 ppm (¹J(¹³C,¹⁸³W) = 155.8 Hz; CO). — ²⁹Si-NMR ([D₈]THF, 99.4 MHz): δ = 66.5 ppm (¹J(²⁹Si,¹⁸³W) = 149.0 Hz). — ¹⁵N-VACP/MAS NMR: δ = –315.3, –265.4, –260.1, –230.2, –228.3, –198.3 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS NMR: δ = 72.8 ppm (¹J(²⁹Si,¹⁸³W) = *ca.* 150 Hz).

C _{33.5} H ₆₀ N ₆ O ₄ SiW (822.81)	Ber.	C 48.90	H 7.35	N 10.21
	Gef.	C 48.6	H 7.4	N 10.2

Verbindung 46

Zu einer Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (20 mL) wurde bei 20 °C in einer Portion Pentacarbonyleisen(0) (204 mg, 1.04 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 5 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf –30 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute:

541 mg (833 μmol , 80%) eines blass-gelben kristallinen Feststoffs. Smp. $>196\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.29$ (br. s, 48 H; CH_3), 3.77 ppm (br. sept, 8 H; CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 23.2$ (br. 16 C; CH_3), 46.0 (8 C; CH), 166.3 (2 C; CN_3), 224.1 ppm (4 C; CO). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -41.3$ ppm. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.16$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.37 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 1.44 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 1.46 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 3.66 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 3.73 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H; CH), 4.00 ppm (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 20.9$ (2 C), 21.4 (2 C), 21.9 (2 C), 22.7 (2 C), 23.1 (2 C), 23.5 (2 C), 23.9 (2 C), 25.8 (2 C) (CH_3), 45.32 (2 C), 45.34 (2 C), 52.3 (2 C), 53.2 (2 C) (CH), 165.8 (2 C; CN_3), 224.8 ppm (4 C; CO). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -44.6$ ppm. — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -293.7, -292.4, -286.0, -286.3, -243.5, -238.9, -236.9, -236.2, -216.7, -212.8, -210.4, -209.3$ ppm. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -42.1, -38.9$ ppm.

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{FeSi}$ (648.74)	Ber.	C 55.54	H 8.70	N 12.95
	Gef.	C 55.8	H 8.4	N 13.1

Verbindung 47

Zu einer Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (20 mL) wurde unter Rühren bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Portion Azidotrimethylsilan (120 mg, 1.04 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 1 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 514 mg (905 μmol , 87%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>129\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 0.53$ (s, 9 H; SiCH_3), 1.06 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.32 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.33 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.39 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.551 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.552 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0\text{ Hz}$), 1.57 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.59 (br. s, FWHH = 110 Hz), 1.84 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0\text{ Hz}$), 1.91 (br. s, FWHH = 60 Hz) (Σ 48 H; CCH_3), 3.38 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 3.39 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 3.59 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 3.66 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 4 (br. s, FWHH \approx 500 Hz), 4.15 ppm (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0\text{ Hz}$) (Σ 8 H; CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 6.1$ (3 C; SiCH_3), 21.8 (2 C), 22.6 (2 C), 22.9 (br. s, FWHH = 15 Hz,

2 C), 23.2 (2 C), 23.5 (2 C), 24.1, 24.2, 24.3, 24.4, 25.4, 26.4 (CCH₃), 46.0, 46.5, 46.8 (br. s, FWHH = 120 Hz, 2 C), 47.5, 49.2, 50.4 (2 C) (CH), 145.4 (C=N), 171.0 ppm (CN₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = -74.3 (SiN₄), -23.4 ppm (NSiC₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -334.2 (Si=N), -311.6, -296.5, -265.6, -233.3, -232.7, -127.7 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -69.7 (SiN₄), -22.8 ppm (NSiC₃).

C ₂₉ H ₆₅ N ₇ Si ₂ (568.05)	Ber.	C 61.32	H 11.53	N 17.26
	Gef.	C 61.1	H 11.5	N 16.9

Verbindung 48

Durch eine Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei -20 °C innerhalb von 5 min Distickstoffmonoxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt. Die resultierende Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 3 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 326 mg (328 μ mol, 63%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >288 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 500.1 MHz, 70 °C):^[51] δ = 0.97 (br. d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.05 (br. d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.11 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.19 (br. d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.25 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.26 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.29 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.30 (br. d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 6 H; CH₃), 1.31 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.32 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.35 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.37 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 6 H; CH₃), 1.38 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.39 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 6 H; CH₃), 1.40 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.46 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.47 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.49 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.52 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.55 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.61 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.63 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 6 H; CH₃), 1.697 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.703 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.77 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.82 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 3.45 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 1 H; CH), 3.47 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 3.50 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 3.52 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 3.56 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 1 H; CH), 3.61 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1 H; CH), 3.81 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 1 H; CH), 3.95 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 1 H; CH), 4.07 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 2 H; CH), 4.44 (sept,

$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.50 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.59 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.60 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 5.00 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 5.18 ppm (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H; CH). — ^{13}C -NMR ([D₈]Toluol, 125.8 MHz, 70 °C):^[51] $\delta = 20.7$ (2 C), 20.8, 21.3 (3 C), 21.9 (2 C), 22.6, 23.0, 23.1, 23.3, 23.4 (2 C), 23.8, 24.2, 25.0, 25.2 (5 C), 25.6, 25.7, 26.0 (3 C), 26.3 (2 C), 26.4 (2 C), 27.0 (CH₃), 44.3, 45.2, 46.0, 46.2, 46.5, 47.2, 47.3, 47.5, 49.1 (2 C), 49.5, 50.2, 50.8, 50.9 (3 C) (CH), 156.5 (2 C), 161.2 (2 C) ppm (CN₃). — ^{29}Si -NMR ([D₈]Toluol, 99.4 MHz, 70 °C):^[51] $\delta = -56.5$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -311.3, -308.9, -307.2, -307.0, -269.8, -268.0, -264.3, -232.6, -146.8, -142.6, -127.6, -124.0$ ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -53.8, -53.3$ ppm.

C ₅₂ H ₁₁₂ N ₁₂ Si ₂ O ₂ (993.71)	Ber.	C 62.85	H 11.36	N 16.91
	Gef.	C 63.0	H 11.4	N 16.7

Verbindung 49

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Schwefel (33.4 mg, 130 μmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 389 mg (758 μmol , 73%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >107 °C (Zers.). — ^1H -NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): $\delta = 0.93$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 12 H; CH₃), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 6 H; CH₃), 1.24 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 3 H; CH₃), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 6 H; CH₃), 1.45 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 6 H; CH₃), 1.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 6 H; CH₃), 1.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 6 H; CH₃), 1.89 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 3 H; CH₃), 3.24 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H; CH), 3.39 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 3.58 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H; CH), 3.66 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.09 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H; CH), 4.20 ppm (br. sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H; CH). — ^{13}C -NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): $\delta = 21.8$ (2 C), 22.6 (2 C), 23.0 (4 C), 23.5, 23.6, 24.0, 24.1, 24.2, 24.4, 25.5, 26.1 (CH₃), 46.6 (2 C), 47.1 (2 C), 48.6, 49.5, 50.3 (2 C) (CH), 144.5, 170.0 ppm (CN₃). — ^{29}Si -NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): $\delta = -24.5$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (m1 und m2; m1 ist fehlgeordnet; Verhältnis m1'/m1'', 1:1.44)): $\delta = -301.9$ (m2), -301.0 (m1'), -300.9 (m1'), -283.2 (br.; m2, m1', m1''), -266.2 (m2), -264.6 (m1'), -264.0

(m1 $\hat{\prime}$), -241.4 (m2), -240.3 (m1 $\hat{\prime\prime}$), -238.8 (m1 $\hat{\prime}$), -227.2 (m2), -226.4 (m1 $\hat{\prime\prime}$), -225.8 (m1 $\hat{\prime}$), -133.3 ppm (br.; m2, m1 $\hat{\prime}$, m1 $\hat{\prime\prime}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (m1 und m2; m1 ist fehlgeordnet; Verhältnis m1 $\hat{\prime}$ /m1 $\hat{\prime\prime}$, 1:1.44)): $\delta = -22.2$ (m2), -20.2 (m1 $\hat{\prime\prime}$), -20.7 ppm (m1 $\hat{\prime}$).

C ₂₆ H ₅₆ N ₆ SSi (512.92)	Ber.	C 60.88	H 11.00	N 16.38	S 6.25
	Gef.	C 60.6	H 11.0	N 16.1	S 6.0

Verbindung 50

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und grauem Selen (82.1 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 548 mg (979 μmol , 94%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >115 °C (Zers.). — ^1H -NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): $\delta = 0.910$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 9 H; CH₃), 0.912 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CH₃), 1.240 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH₃), 1.247 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H; CH₃), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH₃), 1.29 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH₃), 1.46 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH₃), 1.64 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6 H; CH₃), 1.65 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH₃), 1.88 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H; CH₃), 1.95 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 3 H; CH₃), 3.22 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.41 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.61 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.66 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.72 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 4.07 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 1 H; CH), 4.15 ppm (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.0$ Hz, 1 H; CH). — ^{13}C -NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): $\delta = 21.9$ (2 C), 22.6 (2 C), 23.0 (3 C), 23.6, 23.80, 23.84, 24.0, 24.3, 24.4, 24.5, 25.6, 26.4 (CH₃), 45.5, 46.0, 47.5, 48.1, 48.6 (2 C), 48.9 (2 C) (CH), 144.3, 169.6 ppm (CN₃). — ^{29}Si -NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): $\delta = -25.3$ ppm (^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si},^{77}\text{Se}) = 299$ Hz). — ^{77}Se -NMR (C₆D₆, 95.4 MHz): $\delta = -535.8$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m $\hat{\prime}$ und m $\hat{\prime\prime}$; Verhältnis m $\hat{\prime}$ /m $\hat{\prime\prime}$, 1:1.59)): $\delta = -297.8$ (m $\hat{\prime}$), -297.3 (m $\hat{\prime\prime}$), -283.9 (br.; m $\hat{\prime}$, m $\hat{\prime\prime}$), -267.1 (m $\hat{\prime}$), -267.0 (m $\hat{\prime\prime}$), -245.4 (br.; m $\hat{\prime}$, m $\hat{\prime\prime}$), -230.4 (m $\hat{\prime}$), -230.3 (m $\hat{\prime\prime}$), -127.2 (m $\hat{\prime}$), -126.4 ppm (m $\hat{\prime\prime}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m $\hat{\prime}$ und m $\hat{\prime\prime}$; Verhältnis m $\hat{\prime}$ /m $\hat{\prime\prime}$, 1:1.59)): $\delta = -22.9$ (m $\hat{\prime}$), -22.4 ppm (m $\hat{\prime\prime}$) (^{77}Se -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si},^{77}\text{Se}) = 291$ Hz). — ^{77}Se -VACP/MAS-NMR

(Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m' und m'' ; Verhältnis m'/m'' , 1:1.59)): $\delta = -528.3$ (br.; m'), -537.7 ppm (br.; m'').

$C_{26}H_{56}N_6SeSi$ (559.82)	Ber.	C 55.78	H 10.08	N 15.01
	Gef.	C 56.2	H 10.3	N 14.8

Verbindung 51

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Tellur (133 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) versetzt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 421 mg (692 μ mol, 67%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >138 °C (Zers.). — 1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.93$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 9 H; CH_3), 1.07 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.24 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3), 1.27 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz, 3 H; CH_3), 1.29 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3), 1.31 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3), 1.44 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3), 1.48 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.73 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3), 1.74 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz, 3 H; CH_3), 1.90 (br. s, 3 H; CH_3), 1.98 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz, 3 H; CH_3), 3.26 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.44 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.67 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.68 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 3.72 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 1 H; CH), 4.04 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz, 1 H; CH), 4.19 ppm (br. sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.0$ Hz, 1 H; CH). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 22.7$ (3 C), 23.1 (2 C), 23.5 (2 C), 23.9, 24.1, 24.3, 24.5, 24.8, 25.0 (2 C), 25.5, 27.0 (CH_3), 46.4, 47.3, 47.5, 49.5, 49.6, 50.6 (2 C), 51.3 (CH), 144.2, 168.7 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -46.3$ ppm (^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}Si, ^{125}Te) = 891$ Hz). — ^{125}Te -NMR (C_6D_6 , 157.8 MHz): $\delta = -1263.8$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m' und m'' ; Verhältnis m'/m'' , 1:1.75)): $\delta = -292.8$ (m'), -292.0 (m''), -284.9 (br., m' , m''), -267.4 (m'), -266.9 (m''), -243.9 (br.; m' , m''), -230.1 (m'), -229.2 (m''), -126.1 ppm (br.; m' , m''). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m' und m'' ; Verhältnis m'/m'' , 1:1.75)): $\delta = -42.0$ (m'), -41.2 ppm (m'') (^{125}Te -Satelliten, $^1J(^{29}Si, ^{125}Te) = 810$ Hz). — ^{125}Te -HPDec/MAS-NMR (Daten für zwei fehlgeordnete Moleküle (m' und m'' ; Verhältnis m'/m'' , 1:1.75)): $\delta = -1268.2$ (br.; m''), -1260.2 ppm (br.; m').

C ₂₆ H ₅₆ N ₆ SiTe (608.46)	Ber.	C 51.32	H 9.28	N 13.81
	Gef.	C 51.3	H 9.3	N 13.5

Verbindung 52

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Diphenyldisulfid (227 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (20 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 471 mg (674 μmol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >205 °C (Zers.). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -281.6, -265.8, -253.1, -242.7, -232.4, -231.7 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -92.3 ppm. — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 100 °C): δ = 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 24 H; CH₃), 1.44 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 24 H; CH₃), 3.73 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 4 H; CH), 3.94 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 4 H; CH), 6.84–7.02, 7.43–7.67 ppm (m, 10 H; SC₆H₅). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 100 °C): δ = 23.4 (8 C), 24.3 (8 C) (CH₃), 46.6 (4 C), 52.2 (4 C) (CH), 124.7, 127.6, 132.5, 137.0 (12 C; SC₆H₅), 168.8 ppm (2 C; CN₃).

C ₃₈ H ₆₆ N ₆ S ₂ Si (699.20)	Ber.	C 65.28	H 9.51	N 12.02	S 9.17
	Gef.	C 65.3	H 9.9	N 11.8	S 8.9

Verbindung 53

Zu einer Mischung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) und Diphenyldiselenid (325 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (20 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 622 mg (784 μmol, 75%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >117 °C (Zers.). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -282.3, -267.5, -253.1, -242.4, -231.4, -229.6 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -97.9 ppm (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(²⁹Si, ⁷⁷Se) = 145 Hz). — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: δ = 108.8 (br.), 191.8 ppm (br.). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 100 °C): δ = 1.23 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 24 H; CH₃), 1.45 (d, ³J(¹H,¹H) =

6.8 Hz, 24 H; CH_3), 3.80 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 4 H; CH), 4.03 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 4 H; CH), 6.82–7.09, 7.59–7.73 ppm (m, 10 H; SeC_6H_5). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, 100 °C): $\delta = 23.5$ (8 C), 24.4 (8 C) (CH_3), 46.7 (4 C), 52.2 (4 C) (CH), 124.7, 127.6, 132.5, 135.5 (12 C; SeC_6H_5), 168.8 ppm (2 C; CN_3).

$C_{38}H_{66}N_6SiSe_2$ (792.99)	Ber.	C 57.56	H 8.39	N 10.60
	Gef.	C 57.7	H 8.6	N 10.6

Verbindung 55· $0.5C_6H_5CH_3$

Methode 1: Durch eine Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei -78 °C innerhalb von 5 min Kohlenstoffdioxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 5 mL eingeeengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf -20 °C abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 424 mg (722 μ mol, 69%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. >208 °C (Zers.). — 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1.20$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 6 H; CH_3), 1.26 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 6 H; CH_3), 1.27 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 6 H; CH_3), 1.28 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 12 H; CH_3), 1.30 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 6 H; CH_3), 1.40 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 12 H; CH_3), 2.25 (s, 1.5 H; $C_6H_5CH_3$), 3.67 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 4 H; CH), 3.68 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.9$ Hz, 4 H; CH), 7.07–7.15 ppm (m, 2.5 H; $C_6H_5CH_3$). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 21.5$ (0.5 C; $C_6H_5CH_3$), 22.7 (2 C), 23.0 (2 C), 23.20 (2 C), 23.24 (4 C), 23.5 (2 C), 25.0 (4 C) (CH_3), 45.1 (2 C), 45.9 (2 C), 51.3 (4 C) (CH), 125.6 (0.5 C; *p*- $C_6H_5CH_3$), 128.5 (*m*- $C_6H_5CH_3$), 129.3 (*o*- $C_6H_5CH_3$), 138.3 (0.5 C; *i*- $C_6H_5CH_3$), 160.5 (CO_3), 170.7 ppm (2 C; CN_3). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -171.7$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -297.2$, -297.0 , -236.9 (2 N), -228.3 , -227.0 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -171.1$ ppm.

$C_{30.5}H_{60}N_6O_3Si$ (586.94)	Ber.	C 62.41	H 10.30	N 14.32
	Gef.	C 62.2	H 10.5	N 14.4

Methode 2: Durch eine Lösung von **48** (500 mg, 503 μ mol) in Toluol (15 mL) wurde unter Rühren bei -78 °C innerhalb von 5 min Kohlenstoffdioxid (*ca.* 500 mg) geleitet und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt.

Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 5 mL eingengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 466 mg (794 μmol , 63%) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Die analytischen Daten stimmten mit denen des nach *Methode 1* erhaltenen Produkts überein.

Verbindung 56

Zu einer Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in Toluol (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion Kohlenstoffdisulfid (79.0 mg, 1.04 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 5 mL konzentriert und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h). Ausbeute: 449 mg (806 μmol , 78%) eines roten kristallinen Feststoffs. Smp. $>196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 500 MHz): $\delta = 1.34$ (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 30 H; CH_3), 1.49 (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 9 H; CH_3), 1.51 (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 9 H; CH_3), 3.86 (br. sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H; CH), 4.00 ppm (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H; CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 125.8 MHz): 21.3 (2 C), 21.6 (2 C), 21.8 (2 C), 22.1 (2 C), 22.4 (2 C), 22.9 (2 C), 24.7 (4 C) (CH_3), 45.4 (2 C), 47.9 (2 C), 52.1 (4 C) (CH), 171.7 (2 C; CN_3), 253.3 ppm (SiCS_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 99.4 MHz): $\delta = -118.3\text{ ppm}$. — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -295.8, -279.0, -243.5, -241.5, -235.7, -233.0\text{ ppm}$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -114.5\text{ ppm}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{S}_2\text{Si}$ (557.00)	Ber.	C 58.22	H 10.13	N 15.09	S 11.51
	Gef.	C 58.3	H 10.0	N 14.6	S 11.4

Verbindung 57

Durch eine Lösung von **24** (500 mg, 1.04 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) wurde unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 min gasförmiges Schwefeldioxid (100 mg, 1.56 mmol) geleitet und das resultierende Gemisch unter Rühren innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (20 mL) versetzt. Die

resultierende Suspension wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL eingengt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h). Ausbeute: 391 mg (697 μmol , 67%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $>117\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1.14\text{--}1.40$ (m, 48 H; CH_3), 3.58 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 3.73 (br. sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 1 H; CH), 3.81 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H; CH), 3.99 ppm (br. sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 21.5$, 22.31, 22.32, 22.4, 22.63, 22.64, 22.65, 22.69, 22.70, 22.71, 22.76, 23.3, 23.5, 23.9, 24.0, 24.8 (16 C; CH_3), 44.9 (2 C), 45.5 (1 C), 47.3 (2 C), 51.0 (3 C) (CH), 169.0 (2 C; CN_3). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -168.7\text{ ppm}$. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -300.0$, -290.5 , -239.1 , -233.3 , -228.5 ppm (2 N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -164.1\text{ ppm}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_3\text{SSi}$ (560.92)	Ber.	C 55.67	H 10.06	N 14.98	S 5.72
	Gef.	C 55.8	H 10.1	N 14.5	S 5.9

Verbindung 58

Zu **24** (500 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion flüssiges Schwefeldioxid (*ca.* 5 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 5 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von 1 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Toluol (20 mL) versetzt und die resultierende Suspension filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 3 mL eingengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Zu diesem Feststoff^[52] wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion flüssiges Schwefeldioxid (*ca.* 5 mL) gegeben und das resultierende Gemisch 5 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von 1 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) versetzt und die resultierende Suspension filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL eingengt und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene kristalline Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h). Ausbeute: 365 mg (599 μmol , 58%) eines gelben kristallinen Feststoffs. Smp. $>129\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 ,

500 MHz): $\delta = 1.16\text{--}1.42$ (m, 48 H; CH_3), 3.45–3.83 ppm (m, 8 H; CH). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 22.5, 22.7, 23.0, 23.1, 23.12, 23.2, 23.3, 23.4, 23.5, 23.55, 23.6, 23.8, 23.9, 24.1, 24.2, 24.5, 24.6, 24.8$ (CH_3), 45.2, 45.6, 45.62, 46.0, 46.4, 46.9, 51.7, 51.8, 52.0 (CH), 169.7, 170.0, 170.1 ppm (CN_3). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz; Daten für zwei Isomere; *cis/trans*-Verhältnis: 4.32:1): $\delta = -159.0$ (*cis*), -147.2 ppm (*trans*). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (Die Resonanzsignale für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle (m1 und m2) konnten nicht aufgelöst werden; Daten für zwei Isomere; *cis/trans*-Verhältnis: 1:4.55): $\delta = -302.6$ (*cis, trans*), -299.6 (*trans*), -297.7 (*cis*), -285.6 (*trans*), -284.8 (*cis*), -235.4 (*cis, trans*), -232.0 (*cis, trans*), -231.1 ppm (*cis, trans*). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (Daten für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle (m1 und m2) und für zwei Isomere; *cis/trans*-Verhältnis: 1:4.6): $\delta = -163.4$ (m2, *cis*), -151.4 (m1, *cis*), -149.5 (m2, *trans*), -148.4 ppm (m1, *trans*).

$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$ (608.99)	Ber.	C 51.28	H 9.27	N 13.80	S 10.53
	Gef.	C 51.4	H 9.5	N 13.8	S 10.2

9 LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

- [1] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 918.
- [2] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 928.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel über stabile Silicium(II)-Verbindungen: a) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704–714; b) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492; c) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; d) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; e) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767; f) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; g) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62; h) B. Blom, M. Driess, *Struct. Bond.* **2014**, *156*, 85–124; i) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *300*, 1–28.
- [4] Ausgewählte Publikationen über stabile dikoordinierte Silicium(II)-Verbindungen: a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Beljakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932; c) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211–220; d) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788; e) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpáti, L. Nyulászai, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541–545; f) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714–12719; g) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723; h) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629; i) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398–408; j) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3316–3320; k) A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503; l) B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504–6507.

- [5] Ausgewählte Publikationen über stabile höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen: a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; b) H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296; c) P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 753–759; d) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851; e) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950; f) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162; g) P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2634–2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2596–2599; h) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; i) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; j) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; k) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85–88; l) Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063–3065; m) J. Li, S. Merkel, J. Henn, K. Meindl, A. Döring, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 775–777; n) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046; o) A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872; p) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11694–11697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492–11495; q) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691–3694; r) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788; s) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126–7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023; t) F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825.
- [6] Ausgewählte Publikationen anderer Arbeitsgruppen über stabile höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit Amidinato-Liganden: a) Lit. [5e]; b) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock,

J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 12049–12054; c) W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060; d) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126; e) G. Tavčar, S. S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199–10202; f) S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12311–12316; g) A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463; h) R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5039–5043; i) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2423–2428; j) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563; k) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12096–12100; l) P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054; m) R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590; n) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. A. Mata, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3715–3720; o) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1841–1843; p) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703–6713.

- [7] Publikationen unserer Arbeitsgruppe über stabile höherkoordinierte Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen mit Amidinato-Liganden: a) Lit. [5s]; b) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, D. Auerhammer, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16288–16291; c) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11593–11599; d) K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319–9329; e) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411–12415; f) K. Junold, F. M. Mück, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12781–12785; g) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, M. Finze, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5099–5102; h) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 6141–6148; i) K. Junold, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16462–16466; j) R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14959–14974.

- [8] Publikationen unserer Arbeitsgruppe über stabile Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen mit Guanidinato-Liganden: a) Lit. [5t]; b) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9620–9626; c) F. M. Mück, A. Ulmer, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1860–1864; d) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, J. Poater, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14011–14021; e) F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16665–16672; f) F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *11*, 1660–1670; g) F. M. Mück, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5830–5834; h) F. M. Mück, B. Förster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, akzeptiert; i) F. M. Mück, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2016**, eingereicht; j) F. M. Mück, J. A. Baus, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, akzeptiert.
- [9] Ausgewählte Übersichtsartikel über Guanidinato-Liganden: a) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141; b) F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352; c) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253–2268; d) M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676; e) C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1273–1289; f) A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327–1347; g) T. Chlupatý, A. Růžička, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 103–113.
- [10] Ausgewählte Übersichtsartikel über höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe: a) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; b) 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; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-y. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 81–146; d) R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273; e) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 97–114; f) 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; g) D. Kost, I. Kalikhman, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 1–106; h) M. G. Voronkov, O. M. Trofimova, Y. I. Bolgova, N. F. Chernov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 825–845; i) D. Kost, I. Kalikhman, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 303–314; j) E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1273–1278; k) W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1319–1341.

- [11] Ausgewählte Publikationen anderer Arbeitsgruppen über höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe: a) W. Diltthey, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 923–930; b) H. H. Karsch, B. Deubelly, U. Keller, O. Steigelmann, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 671–676; c) I. Kalikhman, B. Gostevskii, O. Girshberg, A. Sivaramakrishna, N. Kocher, D. Stalke, D. Kost, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 202–214; d) A. Pevec, A. Demšar, *J. Fluor. Chem.* **2008**, *129*, 707–712; e) R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, G. Tavcar, S. Merkel, D. Stalke, *Organometallics* **2009**, *28*, 6374–6377; f) S. Yakubovich, I. Kalikhman, D. Kost, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9241–9244; g) P. Bombicz, I. Kovács, L. Nyulászi, D. Szieberth, P. Terleczy, *Organometallics* **2010**, *29*, 1100–1106; h) E. Kertsnus-Banchik, B. Gostevskii, M. Botoshansky, I. Kalikhman, D. Kost, *Organometallics* **2010**, *29*, 5435–5445; i) R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4044–4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952–3955; j) D. Schöne, D. Gerlach, C. Wiltzsch, E. Brendler, T. Heine, E. Kroke, J. Wagler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 461–467; k) A. R. Bassindale, M. Sohail, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3274–3276; l) R. S. Ghadwal, K. Pröpper, B. Dittrich, P. G. Jones, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 358–364; m) S. Yakubovich, B. Gostevskii, I. Kalikhman, M. Botoshansky, L. E. Gusel'nikov, V. A. Pestunovich, D. Kost, *Organometallics* **2011**, *30*, 405–413; n) S. Muhammad, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, L. Male, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2011**, *30*, 564–571; o) R. S. Ghadwal, K. Pröpper, B. Dittrich, P. G. Jones, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 358–364; p) D. Schwarz, E. Brendler, E. Kroke, J. Wagler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1768–1775; q) N. A. Kalashnikova, S. Y. Bylikin, A. A. Korlyukov, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, P. G. Taylor, A. R. Bassindale, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12681–12682; r) A. A. Nikolin, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, A. Bowden, S. Y. Bylikin, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, *Organometallics* **2012**, *31*, 4988–4997; s) M. Sohail, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, L. Male, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2013**, *32*, 1721–1731.
- [12] Ausgewählte Publikationen unserer Arbeitsgruppe über höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe: a) R. Willeke, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1537–1541; b) R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341; c) O. Seiler, C. Burschka, M.

Penka, R. Tacke, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 355–365; d) R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4104–4110; e) O. Seiler, C. Burschka, T. Fenske, D. Trögel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5419–5424; f) S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7136–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009; g) S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2008**, *27*, 6032–6034; h) B. Theis, S. Metz, C. Burschka, R. Bertermann, S. Maisch, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7329–7338; i) S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2311–2317; j) B. Theis, S. Metz, F. Back, C. Burschka, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1306–1312; k) S. Metz, B. Theis, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6844–6856; l) S. Cota, M. Beyer, R. Bertermann, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6582–6589; m) K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9401–9413; n) K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9844–9857; o) K. Junold, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 189–193; p) C. Kobelt, C. Burschka, R. Bertermann, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2148–2162; q) B. Theis, J. Weiß, W. P. Lippert, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2202–2206; r) J. Weiß, B. Theis, S. Metz, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3216–3228; s) Lit. [5s]; t) Lit. [7b]; u) J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10664–10676; v) J. Weiß, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 475–483; w) J. Weiß, B. Theis, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 300–309; x) J. Weiß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2449–2455.

- [13] Ausgewählte Publikationen über theoretische Untersuchungen an höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexen: a) C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3177–3178; b) J. Hu, L. J. Schaad, B. A. Hess Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1463–1464; c) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 743–749; d) I. S. Ignatyev, F. H. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 393–404; e) H. Fleischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 393–404; f) E. I. Davydova, A. Y. Timoshkin, T. N. Sevastianova, V. A. Suvorov, G. Frenking, *J. Mol. Struct.* **2006**, *767*, 103–111; g) S. C. A. H. Pierrefixe, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 819–828; h) E. P. A. Couzjin, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M.

- Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3741–3751; i) O. Hallóczki, L. Nyulászi, *Organometallics* **2009**, *28*, 4159–4164; j) Lit. [12p]; k) Lit. [12r]; l) Lit. [12u]; m) Lit. [7d]; n) Lit. [7e].
- [14] a) A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1423–1432; b) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stahlke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563–5568.
- [15] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3316–3320; b) S. Schäfer, R. Köppe, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11401–11403.
- [16] Ausgewählte Publikationen über Silylen–Boran-Addukte: a) N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85–88; c) R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 475–477; d) A. Jana, R. Azhakar, S. Pillai Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006–5013; e) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563; f) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308–1310; g) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7270–7273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158–7161; h) S. Inoue, K. Leszczyńska, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8717–8721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8589–8593.
- [17] Ausgewählte Übersichtsartikel über Silylen–Übergangsmetall-Komplexe: a) P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 271–279; b) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; c) Lit. [3h].
- [18] Ausgewählte Publikationen über Silylen–Gruppe-6-Metall-Komplexe: a) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, *Organometallics* **1992**, *11*, 514–529; b) S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615–2618; c) K. Ueno, A. Masuko, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 2694–2699; d) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17–25; e) M. Hirotsu, T. Nunokawa, K. Ueno, *Organometallics* **2006**, *25*, 1554–1556; f) K. Takanashi, V. Y. Lee, T. Yokoyama, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 916–917; g) K. Dannappel, R. Nienhaus, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2126–2134; h) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398–408; i) H. Sakaba, H. Oike, Y. Arai, E. Kwon, *Organometallics*

- 2012**, *31*, 8172–8177; j) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2423–2428; k) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308–1310; l) Lit. [5s]; m) Lit. [7c]; n) Lit. [8b].
- [19] Ausgewählte Publikationen über Silylen–Eisen-Komplexe: a) Lit. [18a]; b) K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4092–4093; c) U. Bodensieck, P. Braunstein, W. Deck, T. Faure, M. Knorr, C. Stern, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2561–2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2440–2442; d) K. Ueno, S. Ito, K.-i. Endo, H. Tobita, S. Inomata, H. Ogino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3309–3314; e) H. Tobita, T. Sato, M. Okazaki, H. Ogino, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 314–322; f) Lit. [18d]; g) W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060; h) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, K. Pröpper, J. J. Holstein, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8502–8508; i) Lit. [7c].
- [20] Reaktionen Donor-stabilsierter Silylene mit N₂O: a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; b) A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006–5013; c) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563; d) R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590; e) Lit. [7d]; f) Lit. [8d].
- [21] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4302–4311; *Angew. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302–4311.
- [22] Ausgewählte Übersichtsartikel über Silicium(IV)-Verbindungen mit Si=El-Doppelbindungen (El = S, Se, Te): a) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 625–630; b) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 121–166.
- [23] Ausgewählte Publikationen über Silicium(IV)-Verbindungen mit Si=El-Doppelbindungen (El = O, S, Se, Te): a) P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1069–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1016–1018; b) H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578–11579; c) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11096–11105; d) N. Tokitoh, T. Sadahiro, K. Hatano, T. Sasaki, N. Takeda, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2002**, 34–35; e) T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914–16920; f) C.-W. So, H. W. Roesky, R. B. Oswald,

- A. Pal, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2007**, 5241–5244; g) S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 113–118; h) A. Mitra, J. P. Wojcik, D. Lecoanet, T. Müller, R. West, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4130–4133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4069–4072; i) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; j) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281–1288; k) J. D. Epping, S. Yao, M. Karni, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5443–5455; l) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 577–580; m) S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3490–3499.
- [24] Übersichtsartikel über Silicium(IV)-Verbindungen mit Si=N-Doppelbindungen: a) G. Raabe, J. Michl, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, UK, **1989**, S. 1015–1142; b) I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 159–192; c) T. Müller, W. Ziche, N. Auner, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2., Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, UK, **1998**, S. 857–1062.
- [25] a) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10813–10814; b) Lit. [6l]; c) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, K. Pröpper, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 358–361; d) Lit. [7j].
- [26] Ausgewählte Publikationen über Cycloadditionsreaktionen von (Donor-stabilisierten) Silylenen: a) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2009**, *28*, 6574–6577; b) Lit. [11i]; c) S. Ishoda, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2010**, *29*, 5526–5534; d) S. Khan, S. S. Sen, D. Kratzert, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4283–4290.
- [27] Publikationen über „echte“ Silirene mit einem tetrakoordinierten Silicium-Atom: a) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715–3716; b) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6382–6384; c) S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250–3253; d) F. Lips, A. Manisikkamäki, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2014**, *33*, 6253–6258.
- [28] Publikationen über Donor-stabilisierte Silirene mit einem pentakoordinierten Silicium-Atom: a) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7270–7273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158–7161; b) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 934–938.

- [29] Bindungsaktivierungen von PhEl–ElPh (El = S, Se, Te): a) Lit. [26e]; b) Lit. [7d]; c) Lit. [8c].
- [30] X.-A. Pang, Y.-M. Yao, J.-F. Wang, Q. Shen, *Chinese J. Chem.* **2005**, *23*, 1193–1197.
- [31] K. Junold, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2014**.
- [32] A. Ulmer, *Master Thesis*, Universität Würzburg, **2014**.
- [33] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossio, A. Beceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124–1128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092–1096.
- [34] a) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2041–2054; b) A. J. Blake, J. M. McInnes, P. Mountford, G. I. Nikonov, D. Swallow, D. J. Watkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 379–392; c) A. E. Guiducci, A. R. Cowley, M. E. G. Skinner, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1392–1394; d) S. R. Dubberley, A. Friedrich, D. A. Willman, P. Mountford, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3634–3654; e) C. L. Boyd, E. Clot, A. E. Guiducci, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 2347–2367; f) A. E. Guiducci, C. L. Boyd, E. Clot, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2009**, 5960–5979.
- [35] D. Kloß, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2013**.
- [36] a) Lit. [26e]; b) M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. K. Lermontova, D. Sorokin, T. Linder, J. Sundermeyer, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3712–3724; c) M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Zabalov, E. K. Lermontova, J. Sundermeyer, T. Linder, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 66–83; d) M. Wagner, C. Dietz, M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, R. Jambor, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 4973–4984; e) A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16459–16474; f) P. Steiniger, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15461–15463.
- [37] M. Nutz, *Master Thesis*, Universität Würzburg, **2013**.
- [38] L. Delaude, A. Demonceau, J. Wouters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1882–1891.
- [39] Wird **58** mit einem großen Überschuss Schwefeldioxid in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) umgesetzt, bildet sich ein Gemisch von *cis*-**58** und *trans*-**58**.
- [40] Schwefelmonoxid ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und disproportioniert gemäß folgender Gleichung zu Schwefeldioxid und Schwefel:

- 2 SO \rightarrow SO₂ + S. Aus diesem Grund werden bei der Synthese von **57** 1.5 Moläquivalente SO₂ benötigt.
- [41] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [42] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [43] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 2002–2005.
- [44] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [45] Auf Grund einer Fehlordnung konnte die Position des SiH Wasserstoff-Atoms durch die Kristallstrukturanalyse nicht hinreichend genau ermittelt werden.
- [46] Für eine detaillierte Diskussion des Problems, eine S=O-Doppelbindung zu beschreiben, siehe: S. Grabowsky, P. Luger, J. Buschmann, T. Schneider, T. Schirmeister, A. N. Sobolev, D. Jayatilaka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6880–6884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6776–6779; sowie die darin zitierte Literatur.
- [47] a) J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 579–586; b) C. T. Kiers, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1499–1504; c) A. Magnusson, L.-G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **1982**, *A36*, 429–433; d) S. V. Klementyeva, M. T. Gamer, A.-C. Schmidt, K. Meyer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13497–13500; e) A.-C. Schmidt, F. W. Heinemann, C. E. Kefalidis, L. Maron, P. W. Roesky, K. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13501–13506.
- [48] S. Berger, S. Braun, *200 and More NMR Experiments*, VCH, Weinheim, **2004**, S. 141–144.
- [49] Um eine passende Elementaranalyse von Verbindung **25**·C₄H₈O zu erhalten, wurde das im Kristall gebundene THF entfernt. Hierzu wurde das kristalline Produkt in einem Mörser verrieben und anschließend im Vakuum getrocknet (20 °C, 6 h, 0.01 mbar). Die berechnete Ausbeute bezieht sich jedoch auf die empirische Formel des Solvats (**25**·C₆H₈O).
- [50] Wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit von Verbindung **33** konnte keine passende Elementaranalyse erhalten werden.
- [51] Wegen der geringen Löslichkeit von Verbindung **48** in allen gebräuchlichen deuterierten organischen Lösungsmitteln wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung bei 70 °C in [D₈]Toluol durchgeführt.

- [52] Durch eine zweite Behandlung des kristallinen Produkts (Verbindung **58**) mit flüssigem Schwefeldioxid und nachfolgende Aufarbeitung entsprechend der Synthesevorschrift konnte die Reinheit der Zielverbindung deutlich erhöht werden.

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **18–20** und **23**.

	18	19	20	23
Empirische Formel	C ₂₇ H ₄₁ Cl ₂ N ₃ Si	C ₂₇ H ₄₀ Cl ₃ N ₃ Si	C ₂₆ H ₅₇ ClN ₆ Si	C ₃₃ H ₅₈ N ₄ Si ₃
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	506.62	541.06	517.32	595.10
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> [Å]	10.0989(18)	9.9310(14)	14.128(3)	17.5441(19)
<i>b</i> [Å]	15.9344(19)	16.344(3)	13.784(5)	18.4142(18)
<i>c</i> [Å]	18.029(4)	18.505(3)	16.312(3)	22.757(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90.70(2)	92.005(17)	102.15(2)	90
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2901.0(9)	3001.9(9)	3105.4(14)	7351.9(15)
<i>Z</i>	4	4	4	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.160	1.197	1.106	1.075
μ [mm ⁻¹]	0.284	0.365	0.186	0.155
<i>F</i> (000)	1088	1152	1144	2608
Kristalldimensionen [mm]	0.5 x 0.4 x 0.1	0.65 x 0.5 x 0.4	0.97 x 0.76 x 0.25	0.55 x 0.35 x 0.35
Messbereich 2θ [°]	4.78–52.74	5.06–52.74	4.18–52.04	4.78–52.04
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 18,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-16 \leq k \leq 17,$ $-20 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 17,$ $-22 \leq k \leq 19,$ $-28 \leq l \leq 28$
gemessene Reflexe	22447	33497	19052	38082
unabhängige Reflexe	5816	6038	6018	7204
<i>R</i> _{int}	0.0551	0.0406	0.0296	0.0508
verfeinerte Parameter	312	317	326	377
Restraints	0	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	0.952	1.041	1.062	0.982
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0579/0	0.0495/0.5453	0.0316/2.3470	0.0681/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ^{c)}	0.0374	0.0292	0.0428	0.0401
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.0974	0.0811	0.0951	0.1084
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.292 / -0.291	+0.308 / -0.229	+0.511 / -0.402	+0.271 / -0.248

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum|F_o| - |F_c| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **24**, **25**·C₄H₈O, **26** und **27**.

	24	25 ·C ₄ H ₈ O	26	27
Empirische Formel	C ₂₆ H ₅₆ N ₆ Si	C ₃₇ H ₆₆ Cl ₂ N ₄ OSi ₃ Zn	C ₃₇ H ₆₈ N ₄ Si ₃ Zn	C ₄₅ H ₆₈ N ₅ O ₃ PSi ₃
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	480.86	803.47	718.59	842.28
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>C2/c</i> (15)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	12.261(2)	48.729(12)	12.0767(18)	19.583(4)
<i>b</i> [Å]	14.798(3)	10.915(2)	13.380(2)	12.448(3)
<i>c</i> [Å]	17.362(3)	19.894(4)	26.053(5)	21.193(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	99.56(2)	113.984(6)	91.86(2)	111.028(9)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3106.4(9)	9667(3)	4207.7(12)	4822.0(18)
<i>Z</i>	4	8	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.028	1.104	1.134	1.160
μ [mm ⁻¹]	0.098	0.722	0.697	0.174
<i>F</i> (000)	1072	3440	1560	1816
Kristalldimensionen [mm]	0.6 x 0.45 x 0.25	0.09 x 0.09 x 0.09	0.5 x 0.5 x 0.5	0.70 x 0.47 x 0.44
Messbereich 2θ [°]	5.50–52.04	1.830–52.044	5.456–52.042	2.228–52.044
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 15,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-60 \leq h \leq 60,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-24 \leq l \leq 24$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-32 \leq l \leq 32$	$-24 \leq h \leq 24,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	28743	53594	43974	61597
unabhängige Reflexe	5813	9515	8274	9495
<i>R</i> _{int}	0.0786	0.0544	0.0629	0.0535
verfeinerte Parameter	314	450	438	530
Restraints	0	6	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.121	1.047	1.049	1.027
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0850/0	0.0803/1.7779	0.0752/0.3582	0.0423/2.6809
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ^{c)}	0.0588	0.0417	0.0505	0.0362
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.1547	0.1204	0.1401	0.0963
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.821 / -0.323	+0.425 / -0.232	+0.462 / -0.599	+0.381 / -0.338

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **28–30** und **33**.

	28	29	30	33
Empirische Formel	C ₃₉ H ₆₄ N ₄ Si ₃	C ₄₉ H ₆₈ N ₄ Si ₃	C ₃₃ H ₅₈ N ₄ O _{Si} ₃	C ₃₆ H ₅₄ N ₄ Si ₂ Te
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	673.21	797.34	611.10	726.61
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	20.438(3)	10.601(2)	10.8310(13)	10.0045(18)
<i>b</i> [Å]	12.443(3)	20.059(4)	17.5167(17)	37.086(6)
<i>c</i> [Å]	16.688(3)	12.105(3)	20.340(2)	10.663(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	111.340(8)	94.796(14)	108.251(7)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4244.2(13)	2397.6(9)	3845.4(8)	3757.3(11)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.054	1.104	1.056	1.284
μ [mm ⁻¹]	0.141	0.135	0.152	0.884
<i>F</i> (000)	1472	864	1336	1512
Kristalldimensionen [mm]	0.45 x 0.40 x 0.15	0.52 x 0.37 x 0.22	0.6 x 0.5 x 0.45	0.21 x 0.20 x 0.13
Messbereich 2 θ [°]	4.674–52.044	4.598–52.042	4.996–52.044	4.818–52.042
Index-Breite	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -45 ≤ <i>k</i> ≤ 45, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gemessene Reflexe	44715	27175	38434	39722
unabhängige Reflexe	8354	9319	7579	7378
<i>R</i> _{int}	0.1029	0.0434	0.0527	0.0947
verfeinerte Parameter	433	521	407	413
Restraints	1	1	44	54
<i>S</i> ^{a)}	0.881	1.022	1.047	1.022
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0150/0	0.0516/0	0.0781/0.8246	0.0317/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) ^{c)}	0.0369	0.0398	0.0469	0.0420
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.0703	0.0929	0.1343	0.0866
abs. Strukturparameter	0.03(7)	0.04(5)		0.006(4)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.233 / -0.357	+0.402 / -0.315	+0.720 / -0.439	+0.614 / -0.902

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von 34–37.

	34	35	36	37
Empirische Formel	C ₃₃ H ₅₈ N ₄ SSi ₃	C ₃₃ H ₅₈ N ₄ SeSi ₃	C ₃₃ H ₅₈ N ₄ Si ₃ Te	C ₃₄ H ₅₈ N ₄ O ₃ Si ₃
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	627.16	674.06	722.70	655.11
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 1 (2)
<i>a</i> [Å]	12.3006(17)	10.4990(19)	10.502(7)	10.095(2)
<i>b</i> [Å]	24.363(4)	21.651(5)	16.956(8)	10.667(2)
<i>c</i> [Å]	12.8086(17)	16.814(3)	20.770(3)	19.700(4)
α [°]	90	90	90	81.40(2)
β [°]	98.711(16)	100.699(14)	90	80.92(2)
γ [°]	90	90	90	67.32(2)
<i>V</i> [Å ³]	3794.2(10)	3755.7(13)	3699(3)	1923.6(7)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.098	1.192	1.298	1.131
μ [mm ⁻¹]	0.206	1.122	0.928	0.159
<i>F</i> (000)	1368	1440	1512	712
Kristalldimensionen [mm]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.34 x 0.27 x 0.10	0.53 x 0.25 x 0.22	0.50 x 0.25 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	5.26–52.04	6.018–52.040	3.100–52.042	4.840–52.044
Index-Breite	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	30362	51006	48603	19538
unabhängige Reflexe	7085	7378	7277	7108
<i>R</i> _{int}	0.0525	0.0798	0.0387	0.0487
verfeinerte Parameter	386	386	386	413
Restraints	0	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	0.969	1.013	1.053	0.874
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0680/0	0.0443/2.1881	0.0211/0.8579	0.0559/0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) ^{c)}	0.0400	0.0402	0.0197	0.0388
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.1072	0.0978	0.0472	0.0964
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.321 / -0.295	+0.704 / -0.512	+0.304 / -0.301	+0.286 / -0.189

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A5: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **38**, **39**·0.5C₆H₅CH₃, **40** und **41**.

	38	39 ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃	40	41
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₈ N ₄ S ₂ Si ₃	C _{47.5} H ₇₅ BN ₆ Si	C ₄₄ H ₇₁ AlN ₆ Si	C ₄₄ H ₅₃ AlN ₄ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	671.23	769.03	7·.13	692.97
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>Pca2₁</i> (29)
<i>a</i> [Å]	10.4534(10)	10.762(5)	11.635(8)	17.7123(9)
<i>b</i> [Å]	15.7286(19)	20.006(9)	23.239(15)	12.5593(7)
<i>c</i> [Å]	23.816(2)	22.148(10)	16.351(11)	17.9008(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	96.083(11)	98.408(15)	90.39(2)	90
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3893.7(7)	4717(4)	4421(5)	3982.1(4)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.145	1.083	1.111	1.156
μ [mm ⁻¹]	0.257	0.087	0.109	0.116
<i>F</i> (000)	1456	1684	1616	1488
Kristalldimensionen [mm]	0.50 x 0.35 x 0.30	0.14 x 0.14 x 0.12	0.65 x 0.30 x 0.15	0.10 x 0.09 x 0.09
Messbereich 2θ [°]	5.144–52.044	2.756–52.042	3.046–52.042	3.242–52.042
Index-Breite	$-9 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 19$, $-29 \leq l \leq 27$	$-13 \leq h \leq 13$, $-24 \leq k \leq 24$, $-27 \leq l \leq 27$	$-14 \leq h \leq 12$, $-28 \leq k \leq 28$, $-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq h \leq 21$, $-15 \leq k \leq 10$, $-21 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	20297	64867	61497	18566
unabhängige Reflexe	7443	9290	8711	7807
<i>R</i> _{int}	0.0476	0.0396	0.0341	0.0453
verfeinerte Parameter	404	536	497	459
Restraints	0	39	3	1
<i>S</i> ^{a)}	0.980	1.037	1.024	1.020
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0720/0	0.0630/1.3374	0.0411/2.2050	0.0396/1.1026
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ^{c)}	0.0400	0.0429	0.0362	0.0466
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.1105	0.1251	0.0949	0.1030
abs. Strukturparameter				-0.05(8)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.285 / -0.279	+0.533 / -0.238	+0.352 / -0.296	+0.707 / -0.390

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A6: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **42** und **46–48**.

	42	46	47	48
Empirische Formel	C ₂₆ H ₅₆ Cl ₂ N ₆ SiZn	C ₃₀ H ₅₆ FeN ₆ O ₄ Si	C ₂₉ H ₆₅ N ₇ Si ₂	C ₅₂ H ₁₁₂ N ₁₂ O ₂ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	617.12	648.74	568.06	993.72
Messtemperatur [K]	100(2)	173(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁2₁2₁</i> (19)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>Pc</i> (7)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> [Å]	9.888(2)	12.3557(18)	11.568(2)	13.099(2)
<i>b</i> [Å]	17.595(4)	37.129(7)	17.300(3)	23.999(5)
<i>c</i> [Å]	19.113(5)	15.663(2)	18.036(3)	38.954(7)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	99.162(17)	90.300(7)	90
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3325.4(13)	7094(2)	3609.4(11)	12245(4)
<i>Z</i>	4	8	4	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.233	1.215	1.045	1.078
μ [mm ⁻¹]	0.960	0.499	0.125	0.104
<i>F</i> (000)	1328	2800	1264	4416
Kristalldimensionen [mm]	0.75 x 0.44 x 0.39	0.6 x 0.25 x 0.2	0.57 x 0.44 x 0.24	0.8 x 0.55 x 0.3
Messbereich 2θ [°]	3.146–52.044	4.68–52.04	2.258–52.044	4.74–52.04
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 15,$ $-45 \leq k \leq 45,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-15 \leq h \leq 16,$ $-29 \leq k \leq 29,$ $-48 \leq l \leq 48$
gemessene Reflexe	45780	52043	46121	104537
unabhängige Reflexe	6549	13826	14160	12035
<i>R</i> _{int}	0.0509	0.0764	0.0415	0.0704
verfeinerte Parameter	341	789	724	645
Restraints	0	0	2	0
<i>S</i> ^{a)}	1.057	0.822	1.046	0.989
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0269/0.8535	0/0.0292	0.0353/0.9331	0.0632/0.1096
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{c)}	0.0260	0.0364	0.0417	0.0405
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.0637	0.0779	0.0893	0.1126
abs. Strukturparameter			0.20(3)	
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.322 / -0.260	+0.301 / -0.481	+0.237 / -0.285	+0.281 / -0.312

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A7: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **49** und **51–53**.

	49	51	52	53
Empirische Formel	C ₂₆ H ₅₆ N ₆ SSi	C ₂₆ H ₅₆ N ₆ SiTe	C ₃₈ H ₆₆ N ₆ S ₂ Si	C ₃₈ H ₆₆ N ₆ Se ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	512.91	608.45	699.17	792.97
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P1</i> (2)	<i>P1</i> (2)
<i>a</i> [Å]	9.0731(17)	8.937(13)	10.087(2)	10.179(2)
<i>b</i> [Å]	38.459(8)	19.689(7)	13.202(2)	13.299(5)
<i>c</i> [Å]	18.339(4)	18.609(3)	15.874(3)	16.046(4)
α [°]	90	90	80.336(8)	80.770(10)
β [°]	97.90(2)	92.19(2)	87.021(10)	87.295(14)
γ [°]	90	90	73.408(7)	73.43(2)
<i>V</i> [Å ³]	6338(2)	3272.1(15)	1997.1(6)	2055.0(10)
<i>Z</i>	8	4	2	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.075	1.235	1.163	1.282
μ [mm ⁻¹]	0.163	0.968	0.197	1.861
<i>F</i> (000)	2272	1280	764	836
Kristalldimensionen [mm]	0.65 x 0.35 x 0.3	0.56 x 0.56 x 0.31	0.41 0.30 x 0.19	0.50 x 0.49 x 0.21
Messbereich 2θ [°]	4.794–52.044	5.008–52.044	4.546–52.044	4.174–52.044
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10,$ $-47 \leq k \leq 47,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-10 \leq h \leq 11,$ $-24 \leq k \leq 24,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	65799	23447	26333	28824
unabhängige Reflexe	11873	6420	7878	8085
<i>R</i> _{int}	0.0579	0.0409	0.0428	0.0290
verfeinerte Parameter	697	377	440	440
Restraints	0	78	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.033	1.007	1.008	1.035
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0801/1.2274	0.0237/3.1075	0.0394/0.7820	0.0322/3.3437
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ^{c)}	0.0486	0.0367	0.0394	0.0332
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.1423	0.0769	0.0957	0.0849
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.550 / -0.549	+0.764 / -0.795	+0.300 / -0.306	+0.783 / -0.855

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A8: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturen von **55**·0.5C₆H₅CH₃ und **56–58**.

	55 ·0.5C ₆ H ₅ CH ₃	56	57	58
Empirische Formel	C _{30.5} H ₆₀ N ₆ O ₃ Si	C ₂₇ H ₅₆ N ₆ S ₂ Si	C ₂₆ H ₅₆ N ₆ O ₃ SSi	C ₂₆ H ₅₆ N ₆ O ₄ S ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	586.94	557.00	560.91	608.97
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.8591(15)	17.593(7)	9.530(8)	19.974(6)
<i>b</i> [Å]	18.945(4)	8.741(2)	17.096(10)	19.408(5)
<i>c</i> [Å]	18.587(3)	21.269(9)	19.184(11)	19.323(6)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	102.597(8)	100.13(3)	90	118.867(15)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3388.2(11)	3220(2)	3126(4)	6560(3)
<i>Z</i>	2	4	4	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.151	1.149	1.192	1.233
μ [mm ⁻¹]	0.108	0.228	0.178	0.238
<i>F</i> (000)	1292	1224	1232	2656
Kristalldimensionen [mm]	0.43 x 0.42 x 0.32	0.15 x 0.11 x 0.03	0.40 x 0.31 x 0.19	0.61 x 0.39 x 0.21
Messbereich 2θ [°]	2.246–52.044	2.776–52.798	3.190–52.748	3.134–52.044
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12,$ $-23 \leq k \leq 23,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-21 \leq h \leq 20,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-26 \leq l \leq 26$	$-11 \leq h \leq 10,$ $-21 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 23$	$-24 \leq h \leq 24,$ $-23 \leq k \leq 23,$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	44838	26519	14058	91520
unabhängige Reflexe	13311	6591	6339	12916
<i>R</i> _{int}	0.0576	0.0627	0.0473	0.0355
verfeinerte Parameter	763	341	360	816
Restraints	1	0	1	20
<i>S</i> ^{a)}	1.032	1.011	1.038	1.021
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0409/0.2982	0.0287/1.7982	0.0684/0	0.0572/8.2182
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) ^{c)}	0.0457	0.0465	0.0531	0.0466
<i>wR</i> ₂ (alle Daten) ^{d)}	0.1009	0.0953	0.1302	0.1244
abs. Strukturparameter			0.07(6)	
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.267 / -0.316	+0.407 / -0.348	+0.598 / -0.291	+2.266 / -0.911

^{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 $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c|| / \sum|F_o|$. ^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

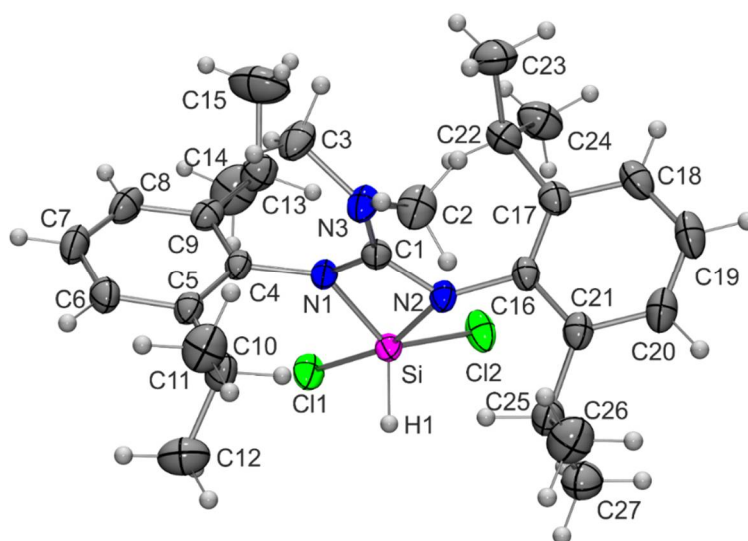
Verbindung **18**

Abb. A1: Struktur von **18** 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 **18**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl1	3047(1)	4869(1)	1736(1)	38(1)
Cl2	5740(1)	4003(1)	2028(1)	40(1)
Si	4771(1)	5056(1)	2437(1)	25(1)
N1	4948(1)	6138(1)	2170(1)	26(1)
N2	6351(1)	5511(1)	2871(1)	27(1)
N3	6678(2)	6991(1)	2729(1)	33(1)
C1	6059(2)	6268(1)	2597(1)	27(1)
C2	7568(2)	7079(1)	3373(1)	41(1)
C3	6538(2)	7735(1)	2257(1)	44(1)
C4	4006(2)	6763(1)	1922(1)	26(1)
C5	3244(2)	7197(1)	2442(1)	29(1)
C6	2367(2)	7805(1)	2171(1)	37(1)
C7	2223(2)	7951(1)	1418(1)	41(1)
C8	2960(2)	7499(1)	918(1)	39(1)
C9	3864(2)	6892(1)	1155(1)	32(1)
C10	3303(2)	7021(1)	3271(1)	36(1)
C11	3816(2)	7770(2)	3715(1)	50(1)

Fortsetzung von Tabelle A9:

C12	1941(2)	6754(2)	3548(1)	56(1)
C13	4654(2)	6404(1)	589(1)	43(1)
C14	5670(3)	6960(2)	204(2)	82(1)
C15	3755(3)	5985(2)	12(1)	66(1)
C16	7649(2)	5206(1)	3058(1)	29(1)
C17	8674(2)	5239(1)	2536(1)	33(1)
C18	9904(2)	4914(1)	2753(1)	39(1)
C19	10107(2)	4559(1)	3441(1)	44(1)
C20	9089(2)	4517(1)	3938(1)	40(1)
C21	7840(2)	4840(1)	3758(1)	32(1)
C22	8522(2)	5586(1)	1752(1)	41(1)
C23	9378(2)	6370(2)	1637(1)	57(1)
C24	8860(2)	4920(2)	1171(1)	54(1)
C25	6737(2)	4780(1)	4320(1)	37(1)
C26	7149(3)	5142(2)	5075(1)	53(1)
C27	6272(2)	3872(2)	4397(1)	48(1)

Tabelle A10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **18**.

C11–Si	2.1590(8)	C10–C11	1.524(3)	C17–C18	1.398(3)
C12–Si	2.0821(7)	C10–C12	1.529(3)	C17–C22	1.523(3)
Si–N1	1.8006(15)	C10–H10	1.0000	C18–C19	1.376(3)
Si–N2	1.9113(15)	C11–H11A	0.9800	C18–H18	0.9500
Si–C1	2.3447(18)	C11–H11B	0.9800	C19–C20	1.374(3)
Si–H1	1.382(19)	C11–H11C	0.9800	C19–H19	0.9500
N1–C1	1.369(2)	C12–H12A	0.9800	C20–C21	1.397(3)
N1–C4	1.444(2)	C12–H12B	0.9800	C20–H20	0.9500
N2–C1	1.335(2)	C12–H12C	0.9800	C21–C25	1.519(3)
N2–C16	1.435(2)	C13–C15	1.526(3)	C22–C24	1.532(3)
N3–C1	1.330(2)	C13–C14	1.529(3)	C24–H24A	0.9800
N3–C3	1.464(2)	C13–H13	1.0000	C24–H24B	0.9800
N3–C2	1.467(2)	C14–H14A	0.9800	C24–H24C	0.9800
C2–H2A	0.9800	C14–H14B	0.9800	C25–C27	1.527(3)
C2–H2B	0.9800	C14–H14C	0.9800	C25–C26	1.532(3)
C2–H2C	0.9800	C15–H15A	0.9800	C25–H25	1.0000
C3–H3A	0.9800	C15–H15B	0.9800	C26–H26A	0.9800

Fortsetzung von Tabelle A10:

C3–H3B	0.9800	C15–H15C	0.9800	C26–H26B	0.9800
C3–H3C	0.9800	C16–C21	1.400(3)	C26–H26C	0.9800
C4–C5	1.402(3)	C16–C17	1.409(3)	C27–H27A	0.9800
C4–C9	1.403(2)	C7–C8	1.379(3)	C22–C23	1.535(3)
C5–C6	1.396(3)	C7–H7	0.9500	C22–H22	1.0000
C5–C10	1.522(3)	C8–C9	1.393(3)	C23–H23A	0.9800
C6–C7	1.383(3)	C8–H8	0.9500	C23–H23B	0.9800
C6–H6	0.9500	C9–C13	1.517(3)	C23–H23C	0.9800

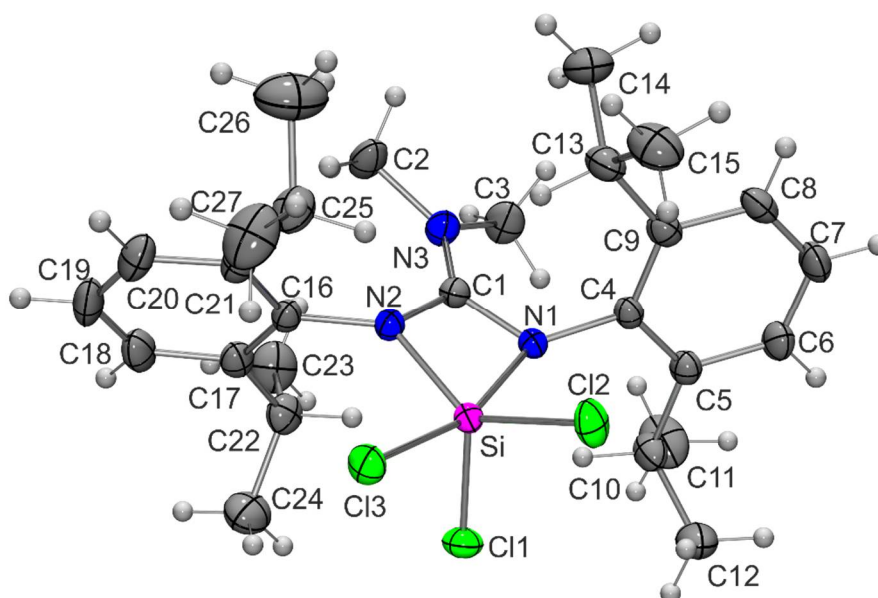
Verbindung **19**

Abb. A2: Struktur von **19** 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 **19**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	6249(1)	5126(1)	1775(1)	30(1)
Cl(2)	4200(1)	6002(1)	2969(1)	33(1)
Cl(3)	6795(1)	5109(1)	3452(1)	30(1)
Si	5158(1)	4921(1)	2687(1)	19(1)

Fortsetzung von Tabelle A11:

N(1)	3585(1)	4496(1)	2218(1)	21(1)
N(2)	4977(1)	3857(1)	2921(1)	21(1)
N(3)	3190(1)	3057(1)	2347(1)	28(1)
C(1)	3850(1)	3748(1)	2488(1)	21(1)
C(2)	2263(2)	2986(1)	1718(1)	37(1)
C(3)	3301(2)	2330(1)	2807(1)	38(1)
C(4)	2269(1)	4817(1)	2024(1)	22(1)
C(5)	2058(1)	5148(1)	1329(1)	25(1)
C(6)	807(1)	5500(1)	1152(1)	30(1)
C(7)	-207(1)	5513(1)	1642(1)	33(1)
C(8)	8(1)	5177(1)	2320(1)	31(1)
C(9)	1248(1)	4831(1)	2533(1)	26(1)
C(10)	3117(1)	5126(1)	760(1)	32(1)
C(11)	2593(2)	4695(1)	70(1)	54(1)
C(12)	3609(2)	5991(1)	589(1)	50(1)
C(13)	1417(1)	4504(1)	3300(1)	34(1)
C(14)	525(2)	3749(1)	3412(1)	48(1)
C(15)	1093(2)	5157(1)	3860(1)	48(1)
C(16)	5929(1)	3251(1)	3183(1)	23(1)
C(17)	6730(1)	2825(1)	2698(1)	27(1)
C(18)	7662(1)	2264(1)	2990(1)	35(1)
C(19)	7809(2)	2143(1)	3723(1)	39(1)
C(20)	7011(2)	2569(1)	4193(1)	37(1)
C(21)	6053(1)	3130(1)	3935(1)	29(1)
C(22)	6638(1)	2949(1)	1884(1)	32(1)
C(23)	6120(2)	2182(1)	1487(1)	48(1)
C(24)	8001(2)	3210(1)	1593(1)	47(1)
C(25)	5182(2)	3576(1)	4468(1)	38(1)
C(26)	4155(2)	3005(2)	4798(1)	74(1)
C(27)	6029(2)	3990(1)	5067(1)	56(1)

Tabelle A12: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **19**.

Cl(1)–Si	2.0647(6)	C(4)–C(5)	1.4049(18)	C(16)–C(21)	1.4063(19)
Cl(2)–Si	2.0823(5)	C(4)–C(9)	1.4081(18)	C(17)–C(18)	1.3974(18)
Cl(3)–Si	2.1406(6)	C(5)–C(6)	1.3982(17)	C(17)–C(22)	1.520(2)
Si–N(2)	1.8030(10)	C(5)–C(10)	1.5141(19)	C(18)–C(19)	1.374(2)

Fortsetzung von Tabelle A12:

Si–N(1)	1.8923(10)	C(6)–C(7)	1.378(2)	C(19)–C(20)	1.384(2)
Si–C(1)	2.3379(12)	C(7)–C(8)	1.379(2)	C(20)–C(21)	1.3939(19)
N(1)–C(1)	1.3441(15)	C(8)–C(9)	1.3995(18)	C(21)–C(25)	1.520(2)
N(1)–C(4)	1.4415(14)	C(9)–C(13)	1.520(2)	C(22)–C(23)	1.533(2)
N(2)–C(1)	1.3656(16)	C(10)–C(12)	1.532(2)	C(22)–C(24)	1.534(2)
N(2)–C(16)	1.4413(15)	C(10)–C(11)	1.534(2)	C(25)–C(27)	1.526(2)
N(3)–C(1)	1.3276(16)	C(13)–C(15)	1.530(2)	C(25)–C(26)	1.527(3)
N(3)–C(2)	1.4631(17)	C(13)–C(14)	1.537(2)		
N(3)–C(3)	1.4633(17)	C(16)–C(17)	1.4049(18)		
N(2)–Si–N(1)	70.67(4)	C(1)–N(3)–C(3)	123.33(11)	C(12)–C(10)–C(11)	110.71(14)
N(2)–Si–Cl(1)	114.37(4)	C(2)–N(3)–C(3)	115.57(11)	C(9)–C(13)–C(15)	111.60(13)
N(1)–Si–Cl(1)	97.61(4)	N(3)–C(1)–N(1)	127.77(11)	C(9)–C(13)–C(14)	111.31(12)
N(2)–Si–Cl(2)	135.07(4)	N(3)–C(1)–N(2)	127.99(11)	C(15)–C(13)–C(14)	109.43(13)
N(1)–Si–Cl(2)	92.84(3)	N(1)–C(1)–N(2)	104.21(10)	C(17)–C(16)–C(21)	122.06(11)
Cl(1)–Si–Cl(2)	108.97(2)	N(3)–C(1)–Si	175.40(9)	C(17)–C(16)–N(2)	120.33(11)
N(2)–Si–Cl(3)	93.40(3)	N(1)–C(1)–Si	54.03(6)	C(21)–C(16)–N(2)	117.57(11)
N(1)–Si–Cl(3)	162.17(4)	N(2)–C(1)–Si	50.29(6)	C(18)–C(17)–C(16)	117.39(13)
Cl(1)–Si–Cl(3)	96.30(2)	C(5)–C(4)–C(9)	121.23(11)	C(18)–C(17)–C(22)	119.15(12)
Cl(2)–Si–Cl(3)	93.146(19)	C(5)–C(4)–N(1)	118.17(11)	C(16)–C(17)–C(22)	123.46(11)
N(2)–Si–C(1)	35.64(4)	C(9)–C(4)–N(1)	120.54(11)	C(19)–C(18)–C(17)	121.50(13)
N(1)–Si–C(1)	35.09(4)	C(6)–C(5)–C(4)	118.38(12)	C(18)–C(19)–C(20)	120.27(13)
Cl(1)–Si–C(1)	107.99(3)	C(6)–C(5)–C(10)	118.73(12)	C(19)–C(20)–C(21)	121.02(14)
Cl(2)–Si–C(1)	118.63(3)	C(4)–C(5)–C(10)	122.89(11)	C(20)–C(21)–C(16)	117.76(13)
Cl(3)–Si–C(1)	128.83(3)	C(7)–C(6)–C(5)	121.13(13)	C(20)–C(21)–C(25)	119.39(13)
C(1)–N(1)–C(4)	125.96(10)	C(6)–C(7)–C(8)	119.90(12)	C(16)–C(21)–C(25)	122.84(12)
C(1)–N(1)–Si	90.89(7)	C(7)–C(8)–C(9)	121.59(12)	C(17)–C(22)–C(23)	111.94(12)
C(4)–N(1)–Si	134.98(8)	C(8)–C(9)–C(4)	117.75(12)	C(17)–C(22)–C(24)	111.16(12)
C(1)–N(2)–C(16)	128.50(10)	C(8)–C(9)–C(13)	118.18(12)	C(23)–C(22)–C(24)	110.15(13)
C(1)–N(2)–Si	94.08(7)	C(4)–C(9)–C(13)	124.06(11)	C(21)–C(25)–C(27)	111.86(14)
C(16)–N(2)–Si	132.38(8)	C(5)–C(10)–C(12)	110.88(12)	C(21)–C(25)–C(26)	111.69(14)
C(1)–N(3)–C(2)	121.08(11)	C(5)–C(10)–C(11)	111.47(12)	C(27)–C(25)–C(26)	109.81(16)

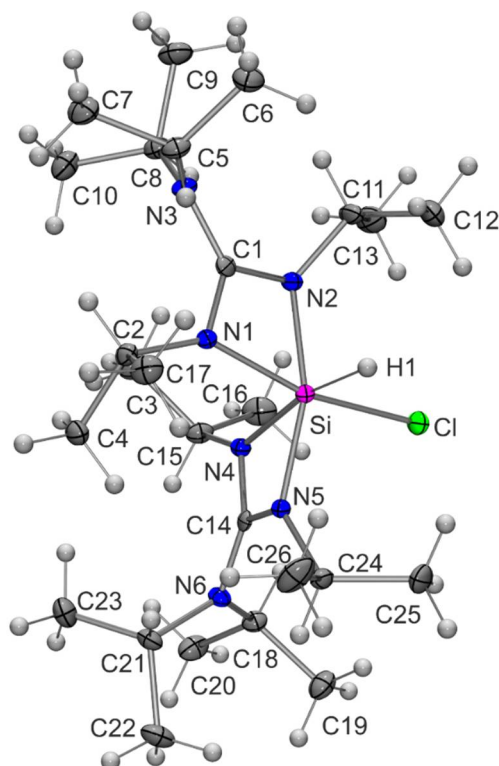
Verbindung **20**

Abb. A3: Struktur von **20** 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 **20**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(eq)$
Cl	3188(1)	9781(1)	1861(1)	19(1)
Si	3407(1)	8596(1)	950(1)	11(1)
N1	3928(1)	7569(1)	371(1)	12(1)
N2	4716(1)	8338(1)	1453(1)	14(1)
N3	5645(1)	7210(1)	787(1)	14(1)
N4	2810(1)	7735(1)	1626(1)	11(1)
N5	2083(1)	8419(1)	487(1)	11(1)
N6	1052(1)	7579(1)	1268(1)	13(1)
C1	4797(1)	7680(1)	862(1)	13(1)
C2	3670(1)	6804(1)	-258(1)	14(1)
C3	3438(1)	7230(2)	-1143(1)	20(1)
C4	2804(1)	6215(1)	-113(1)	17(1)

Fortsetzung von Tabelle A13:

C5	5948(1)	7282(1)	-25(1)	16(1)
C6	6698(1)	8077(2)	-41(1)	23(1)
C7	6265(1)	6322(2)	-350(1)	22(1)
C8	6200(1)	6723(1)	1545(1)	17(1)
C9	7298(1)	6890(2)	1720(1)	24(1)
C10	5973(1)	5638(2)	1542(1)	22(1)
C11	5550(1)	8955(1)	1832(1)	19(1)
C12	5523(1)	9942(2)	1403(1)	25(1)
C13	5626(1)	9054(2)	2772(1)	27(1)
C14	1946(1)	7886(1)	1142(1)	11(1)
C15	3003(1)	7097(1)	2359(1)	16(1)
C16	3342(1)	7670(2)	3169(1)	25(1)
C17	3748(1)	6320(2)	2282(1)	22(1)
C18	781(1)	7850(1)	2063(1)	15(1)
C19	64(1)	8698(2)	1944(1)	22(1)
C20	416(1)	7016(2)	2529(1)	21(1)
C21	527(1)	6896(1)	636(1)	16(1)
C22	-568(1)	7050(2)	416(1)	24(1)
C23	786(1)	5838(1)	872(1)	23(1)
C24	1311(1)	8983(1)	-49(1)	14(1)
C25	1364(1)	10058(1)	175(1)	21(1)
C26	1332(1)	8842(2)	-967(1)	28(1)
Cl	3188(1)	9781(1)	1861(1)	19(1)

Tabelle A14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20**.

Cl-Si	2.2742(8)	N3-C5	1.479(2)	C8-C9	1.535(2)
Si-N5	1.8797(14)	N4-C14	1.323(2)	C11-C13	1.521(3)
Si-N2	1.8920(15)	N4-C15	1.464(2)	C11-C12	1.526(3)
Si-N4	1.9304(15)	N5-C14	1.344(2)	C15-C17	1.526(3)
Si-N1	1.9305(16)	N5-C24	1.469(2)	C15-C16	1.527(3)
Si-C1	2.3641(18)	N6-C14	1.386(2)	C18-C20	1.527(3)
Si-C14	2.3648(17)	N6-C21	1.475(2)	C18-C19	1.532(3)
N1-C1	1.326(2)	N6-C18	1.476(2)	C21-C22	1.527(2)
N1-C2	1.463(2)	C2-C4	1.529(2)	C21-C23	1.533(3)
N2-C1	1.347(2)	C2-C3	1.529(3)	C24-C26	1.518(3)
N2-C11	1.479(2)	C5-C7	1.527(3)	C24-C25	1.523(3)

Fortsetzung von Tabelle A14:

N3-C1	1.390(2)	C5-C6	1.529(3)		
N3-C8	1.478(2)	C8-C10	1.530(3)		
N5-Si-N2	161.65(7)	C1-N2-Si	92.19(10)	C7-C5-C6	111.16(14)
N5-Si-N4	68.40(6)	C11-N2-Si	133.93(12)	N3-C8-C10	111.56(15)
N2-Si-N4	98.15(7)	C1-N3-C8	116.91(14)	N3-C8-C9	115.08(15)
N5-Si-N1	99.14(6)	C1-N3-C5	117.64(14)	C10-C8-C9	110.48(16)
N2-Si-N1	68.70(6)	C8-N3-C5	125.35(13)	N2-C11-C13	110.67(15)
N4-Si-N1	94.96(7)	C14-N4-C15	124.86(14)	N2-C11-C12	112.33(15)
N5-Si-Cl	95.39(5)	C14-N4-Si	91.29(11)	C13-C11-C12	111.89(17)
N2-Si-Cl	96.07(5)	C15-N4-Si	143.85(11)	N4-C14-N5	106.87(14)
N4-Si-Cl	86.08(5)	C14-N5-C24	123.31(13)	N4-C14-N6	128.18(16)
N1-Si-Cl	164.74(5)	C14-N5-Si	92.87(10)	N5-C14-N6	124.94(15)
N5-Si-C1	132.54(7)	C24-N5-Si	136.24(12)	N4-C14-Si	54.70(8)
N2-Si-C1	34.71(6)	C14-N6-C21	115.60(13)	N5-C14-Si	52.55(8)
N4-Si-C1	100.10(6)	C14-N6-C18	117.76(14)	N6-C14-Si	173.31(13)
N1-Si-C1	34.11(6)	C21-N6-C18	126.08(13)	N4-C15-C17	111.57(14)
Cl-Si-C1	130.73(5)	N1-C1-N2	107.59(14)	N4-C15-C16	111.52(16)
N5-Si-C14	34.58(6)	N1-C1-N3	126.80(16)	C17-C15-C16	109.74(15)
N2-Si-C14	131.74(7)	N2-C1-N3	125.61(15)	N6-C18-C20	115.14(16)
N4-Si-C14	34.01(6)	N1-C1-Si	54.73(9)	N6-C18-C19	111.72(15)
N1-Si-C14	101.23(6)	N2-C1-Si	53.10(8)	C20-C18-C19	110.71(14)
Cl-Si-C14	88.15(5)	N3-C1-Si	175.32(13)	N6-C21-C22	114.36(15)
C1-Si-C14	123.15(6)	N1-C2-C4	111.29(14)	N6-C21-C23	111.95(15)
C1-N1-C2	124.68(14)	N1-C2-C3	110.99(15)	C22-C21-C23	111.53(15)
C1-N1-Si	91.16(11)	C4-C2-C3	109.31(14)	N5-C24-C26	110.69(14)
C2-N1-Si	143.79(11)	N3-C5-C7	114.41(16)	N5-C24-C25	112.29(15)
C1-N2-C11	120.38(14)	N3-C5-C6	113.26(15)	C26-C24-C25	110.57(16)

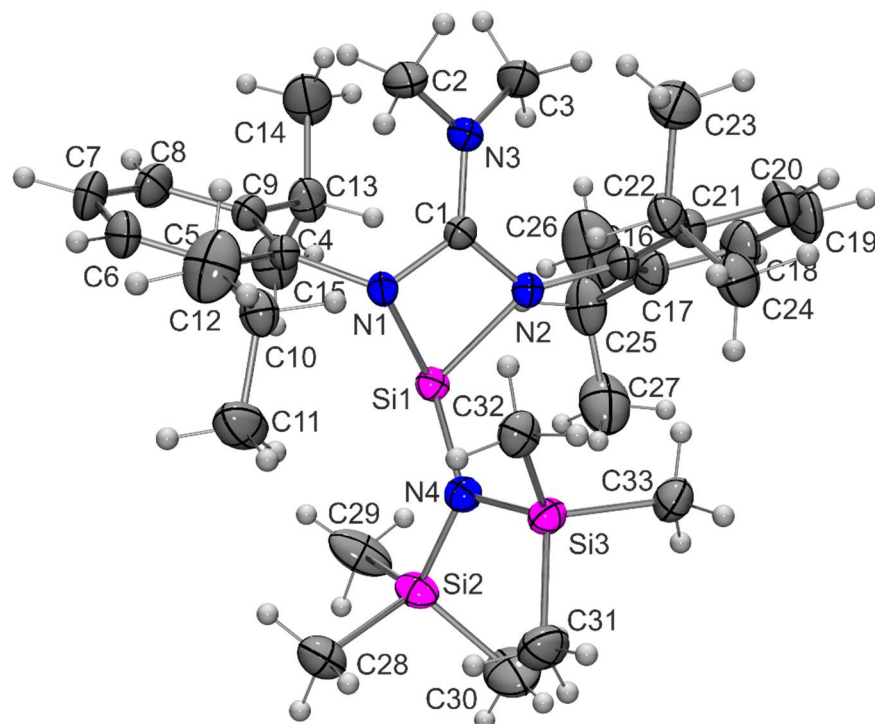
Verbindung **23**

Abb. A4: Struktur von **23** 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 **23**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	871(1)	2179(1)	5996(1)	25(1)
Si(2)	2139(1)	1476(1)	6617(1)	32(1)
Si(3)	965(1)	2217(1)	7384(1)	29(1)
N(1)	-202(1)	1932(1)	5931(1)	24(1)
N(2)	218(1)	3017(1)	6103(1)	25(1)
N(3)	-1012(1)	2931(1)	5636(1)	32(1)
N(4)	1271(1)	1939(1)	6686(1)	28(1)
C(1)	-378(1)	2644(1)	5891(1)	25(1)
C(2)	-1722(1)	2527(1)	5617(1)	44(1)
C(3)	-981(1)	3611(1)	5306(1)	45(1)
C(4)	-498(1)	1393(1)	5527(1)	26(1)
C(5)	-889(1)	798(1)	5764(1)	29(1)

Fortsetzung von Tabelle A15:

C(6)	-1138(1)	250(1)	5388(1)	39(1)
C(7)	-1003(1)	287(1)	4790(1)	46(1)
C(8)	-627(1)	876(1)	4562(1)	41(1)
C(9)	-362(1)	1442(1)	4918(1)	32(1)
C(10)	-1022(1)	731(1)	6422(1)	33(1)
C(11)	-1785(2)	386(2)	6579(1)	63(1)
C(12)	-373(1)	312(1)	6701(1)	51(1)
C(13)	60(1)	2063(1)	4623(1)	38(1)
C(14)	-429(2)	2427(1)	4149(1)	58(1)
C(15)	819(1)	1813(1)	4364(1)	51(1)
C(16)	246(1)	3782(1)	6201(1)	28(1)
C(17)	804(1)	4195(1)	5905(1)	37(1)
C(18)	836(1)	4939(1)	6011(1)	51(1)
C(19)	334(2)	5277(1)	6390(1)	55(1)
C(20)	-212(1)	4872(1)	6669(1)	44(1)
C(21)	-273(1)	4124(1)	6591(1)	32(1)
C(22)	-889(1)	3728(1)	6932(1)	38(1)
C(23)	-1692(1)	3985(2)	6766(1)	55(1)
C(24)	-786(1)	3819(1)	7599(1)	46(1)
C(25)	1376(1)	3859(1)	5482(1)	49(1)
C(26)	1470(2)	4304(2)	4917(1)	92(1)
C(27)	2136(2)	3740(2)	5785(1)	74(1)
C(28)	2053(1)	513(1)	6865(1)	44(1)
C(29)	2488(1)	1426(1)	5842(1)	57(1)
C(30)	2922(1)	1948(2)	7027(1)	65(1)
C(31)	1420(1)	1702(1)	8009(1)	47(1)
C(32)	-72(1)	2035(1)	7469(1)	35(1)
C(33)	1229(1)	3190(1)	7500(1)	41(1)

Tabelle A16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23**.

Si(1)–N(4)	1.7745(14)	N(2)–C(16)	1.427(2)	C(13)–C(14)	1.532(3)
Si(1)–N(2)	1.9384(15)	N(3)–C(1)	1.361(2)	C(16)–C(17)	1.411(3)
Si(1)–N(1)	1.9433(14)	N(3)–C(2)	1.452(2)	C(16)–C(21)	1.419(2)
Si(1)–C(1)	2.3658(17)	N(3)–C(3)	1.461(2)	C(17)–C(18)	1.392(3)
Si(2)–N(4)	1.7522(15)	C(4)–C(5)	1.403(2)	C(17)–C(25)	1.522(3)
Si(2)–C(28)	1.867(2)	C(4)–C(9)	1.409(2)	C(18)–C(19)	1.379(3)

Fortsetzung von Tabelle A16:

Si(2)–C(29)	1.870(2)	C(5)–C(6)	1.392(2)	C(19)–C(20)	1.370(3)
Si(2)–C(30)	1.875(2)	C(5)–C(10)	1.520(2)	C(20)–C(21)	1.393(3)
Si(3)–N(4)	1.7538(14)	C(6)–C(7)	1.382(3)	C(21)–C(22)	1.516(3)
Si(3)–C(32)	1.8589(19)	C(7)–C(8)	1.372(3)	C(22)–C(23)	1.533(3)
Si(3)–C(33)	1.869(2)	C(8)–C(9)	1.398(3)	C(22)–C(24)	1.537(3)
Si(3)–C(31)	1.885(2)	C(9)–C(13)	1.520(3)	C(25)–C(27)	1.517(4)
N(1)–C(1)	1.350(2)	C(10)–C(12)	1.516(3)	C(25)–C(26)	1.533(3)
N(1)–C(4)	1.449(2)	C(10)–C(11)	1.524(3)		
N(2)–C(1)	1.342(2)	C(13)–C(15)	1.528(3)		
N(4)–Si(1)–N(2)	108.72(6)	C(1)–N(3)–C(2)	120.93(15)	C(12)–C(10)–C(5)	109.82(15)
N(4)–Si(1)–N(1)	113.09(6)	C(1)–N(3)–C(3)	121.48(15)	C(12)–C(10)–C(11)	110.49(19)
N(2)–Si(1)–N(1)	67.83(6)	C(2)–N(3)–C(3)	117.10(15)	C(5)–C(10)–C(11)	113.48(16)
N(4)–Si(1)–C(1)	123.04(6)	Si(2)–N(4)–Si(3)	119.31(8)	C(9)–C(13)–C(15)	111.57(17)
N(2)–Si(1)–C(1)	34.55(6)	Si(2)–N(4)–Si(1)	112.61(7)	C(9)–C(13)–C(14)	111.50(18)
N(1)–Si(1)–C(1)	34.78(6)	Si(3)–N(4)–Si(1)	127.44(9)	C(15)–C(13)–C(14)	110.44(16)
N(4)–Si(2)–C(28)	111.36(8)	N(2)–C(1)–N(1)	107.18(14)	C(17)–C(16)–C(21)	120.34(16)
N(4)–Si(2)–C(29)	113.20(8)	N(2)–C(1)–N(3)	126.18(15)	C(17)–C(16)–N(2)	118.79(15)
C(28)–Si(2)–C(29)	105.38(10)	N(1)–C(1)–N(3)	126.40(15)	C(21)–C(16)–N(2)	120.87(15)
N(4)–Si(2)–C(30)	111.54(10)	N(2)–C(1)–Si(1)	55.01(8)	C(18)–C(17)–C(16)	118.41(18)
C(28)–Si(2)–C(30)	110.38(11)	N(1)–C(1)–Si(1)	55.22(8)	C(18)–C(17)–C(25)	118.92(18)
C(29)–Si(2)–C(30)	104.62(12)	N(3)–C(1)–Si(1)	160.16(11)	C(16)–C(17)–C(25)	122.67(17)
N(4)–Si(3)–C(32)	109.92(7)	C(5)–C(4)–C(9)	120.76(15)	C(19)–C(18)–C(17)	121.7(2)
N(4)–Si(3)–C(33)	109.36(8)	C(5)–C(4)–N(1)	117.75(13)	C(20)–C(19)–C(18)	119.4(2)
C(32)–Si(3)–C(33)	113.60(9)	C(9)–C(4)–N(1)	121.40(15)	C(19)–C(20)–C(21)	122.19(19)
N(4)–Si(3)–C(31)	113.99(8)	C(6)–C(5)–C(4)	118.80(15)	C(20)–C(21)–C(16)	117.91(17)
C(32)–Si(3)–C(31)	104.19(9)	C(6)–C(5)–C(10)	119.99(16)	C(20)–C(21)–C(22)	117.77(16)
C(33)–Si(3)–C(31)	105.76(10)	C(4)–C(5)–C(10)	121.19(14)	C(16)–C(21)–C(22)	124.32(16)
C(1)–N(1)–C(4)	122.72(13)	C(7)–C(6)–C(5)	121.10(18)	C(21)–C(22)–C(23)	112.31(17)
C(1)–N(1)–Si(1)	89.99(10)	C(8)–C(7)–C(6)	119.57(17)	C(21)–C(22)–C(24)	111.62(16)
C(4)–N(1)–Si(1)	123.76(10)	C(7)–C(8)–C(9)	121.98(16)	C(23)–C(22)–C(24)	108.47(16)
C(1)–N(2)–C(16)	126.11(14)	C(8)–C(9)–C(4)	117.79(17)	C(27)–C(25)–C(17)	110.47(18)
C(1)–N(2)–Si(1)	90.44(10)	C(8)–C(9)–C(13)	117.86(15)	C(27)–C(25)–C(26)	111.3(2)
C(16)–N(2)–Si(1)	141.75(11)	C(4)–C(9)–C(13)	124.35(15)	C(17)–C(25)–C(26)	112.6(2)

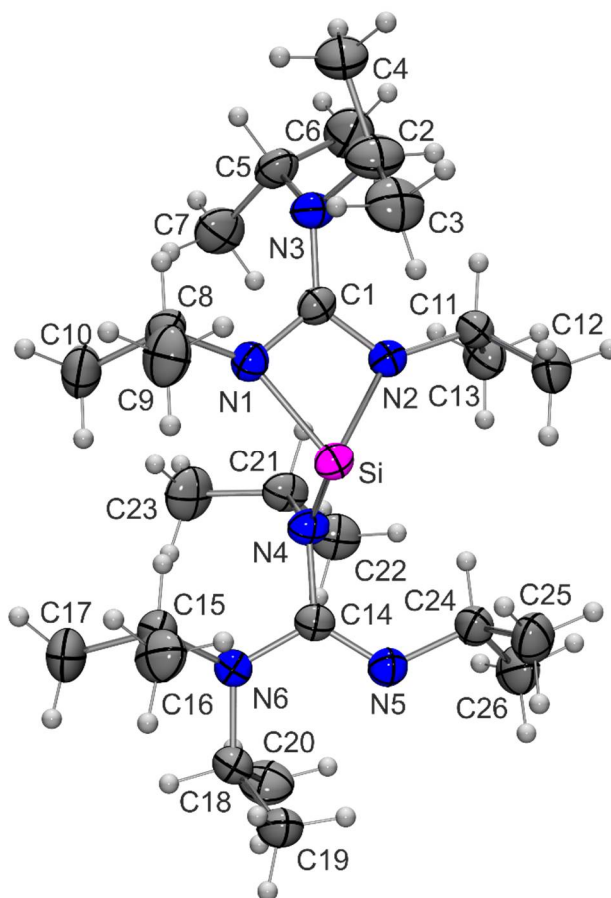
Verbindung **24**

Abb. A5: Struktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **24**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	6092(1)	2728(1)	2429(1)	34(1)
N1	6990(1)	3790(1)	2653(1)	35(1)
N2	6439(1)	3255(1)	1508(1)	35(1)
N3	8016(1)	4316(1)	1656(1)	40(1)
N4	4729(1)	3101(1)	2438(1)	35(1)
N5	3552(2)	1788(1)	2408(1)	39(1)
N6	3725(1)	2749(1)	3472(1)	36(1)
C1	7169(2)	3826(1)	1916(1)	33(1)
C2	8882(2)	3833(2)	1331(2)	61(1)
C3	9153(2)	2936(2)	1729(2)	61(1)

Fortsetzung von Tabelle A17:

C4	9905(2)	4401(2)	1328(2)	63(1)
C5	7765(2)	5280(1)	1420(1)	44(1)
C6	7506(2)	5397(2)	537(2)	60(1)
C7	6840(2)	5673(1)	1792(2)	56(1)
C8	7783(2)	4137(1)	3322(1)	43(1)
C9	8410(2)	3360(2)	3781(2)	58(1)
C10	7197(2)	4701(2)	3863(1)	53(1)
C11	6303(2)	3061(1)	670(1)	38(1)
C12	6358(2)	2043(2)	540(1)	50(1)
C13	5214(2)	3446(2)	246(1)	50(1)
C14	3993(2)	2501(1)	2748(1)	34(1)
C15	4631(2)	3088(1)	4073(1)	45(1)
C16	5345(2)	2329(2)	4495(2)	58(1)
C17	4232(3)	3729(2)	4656(2)	67(1)
C18	2783(2)	2305(1)	3752(1)	41(1)
C19	2869(2)	1284(2)	3895(1)	50(1)
C20	1690(2)	2541(2)	3227(2)	59(1)
C21	4255(2)	3980(1)	2118(1)	41(1)
C22	3125(2)	3858(2)	1611(2)	51(1)
C23	4191(2)	4710(1)	2732(2)	59(1)
C24	3667(2)	1547(1)	1615(1)	42(1)
C25	4287(2)	653(2)	1625(2)	56(1)
C26	2509(2)	1459(2)	1130(1)	57(1)

Tabelle A18: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **24**.

Si–N4	1.7633(18)	N4–C21	1.494(2)	C11–C13	1.524(3)
Si–N2	1.8901(18)	N5–C14	1.284(3)	C11–C12	1.526(3)
Si–N1	1.9220(17)	N5–C24	1.451(3)	C15–C17	1.525(3)
Si–C1	2.360(2)	N6–C14	1.400(3)	C15–C16	1.533(3)
N1–C1	1.334(3)	N6–C18	1.479(3)	C18–C20	1.531(3)
N1–C8	1.477(3)	N6–C15	1.480(3)	C18–C19	1.533(3)
N2–C1	1.344(2)	C2–C3	1.508(4)	C21–C22	1.524(3)
N2–C11	1.464(3)	C2–C4	1.510(3)	C21–C23	1.529(3)
N3–C1	1.402(3)	C5–C7	1.511(4)	C24–C25	1.525(3)
N3–C2	1.468(3)	C5–C6	1.522(3)	C24–C26	1.531(3)
N3–C5	1.502(3)	C8–C10	1.522(3)		

Fortsetzung von Tabelle A18:

N4–C14	1.433(3)	C8–C9	1.532(3)		
N4–Si–N2	102.98(8)	C14–N6–C18	119.43(16)	N2–C11–C12	109.85(17)
N4–Si–N1	104.71(8)	C14–N6–C15	117.42(17)	C13–C11–C12	110.69(18)
N2–Si–N1	68.37(7)	C18–N6–C15	117.08(17)	N5–C14–N6	118.99(18)
N4–Si–C1	112.21(7)	N1–C1–N2	106.23(17)	N5–C14–N4	125.40(19)
N2–Si–C1	34.69(7)	N1–C1–N3	125.28(17)	N6–C14–N4	115.58(16)
N1–Si–C1	34.42(7)	N2–C1–N3	128.32(19)	N6–C15–C17	113.1(2)
C1–N1–C8	123.29(17)	N1–C1–Si	54.53(10)	N6–C15–C16	113.01(17)
C1–N1–Si	91.05(12)	N2–C1–Si	53.17(10)	C17–C15–C16	111.0(2)
C8–N1–Si	136.29(13)	N3–C1–Si	165.69(14)	N6–C18–C20	110.96(18)
C1–N2–C11	127.03(17)	N3–C2–C3	111.8(2)	N6–C18–C19	116.99(18)
C1–N2–Si	92.14(13)	N3–C2–C4	112.6(2)	C20–C18–C19	110.57(19)
C11–N2–Si	139.04(13)	C3–C2–C4	111.9(2)	N4–C21–C22	111.80(17)
C1–N3–C2	119.55(17)	N3–C5–C7	112.58(17)	N4–C21–C23	114.66(19)
C1–N3–C5	116.73(16)	N3–C5–C6	112.41(19)	C22–C21–C23	109.9(2)
C2–N3–C5	119.15(18)	C7–C5–C6	109.9(2)	N5–C24–C25	109.22(17)
C14–N4–C21	116.71(16)	N1–C8–C10	111.07(18)	N5–C24–C26	108.4(2)
C21–N4–Si	125.48(13)	C10–C8–C9	109.7(2)		
C14–N5–C24	122.55(17)	N2–C11–C13	110.70(18)		

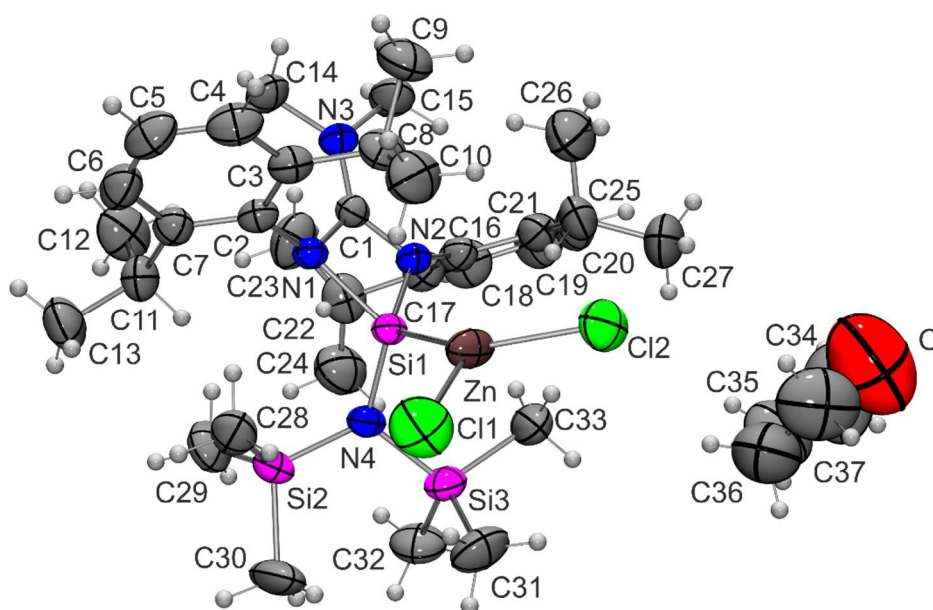
Verbindung $25 \cdot C_4H_8O$ 

Abb. A6: Struktur von $25 \cdot C_4H_8O$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **25**·C₄H₈O. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn	3926(1)	314(1)	7631(1)	54(1)
Cl1	4280(1)	647(1)	8736(1)	94(1)
Cl2	3675(1)	-1386(1)	7589(1)	83(1)
Si1	3785(1)	1929(1)	6753(1)	35(1)
Si2	3932(1)	4385(1)	7548(1)	53(1)
Si3	3383(1)	2945(1)	7421(1)	50(1)
N1	4012(1)	2234(2)	6219(1)	36(1)
N2	3547(1)	1691(2)	5784(1)	39(1)
N3	3786(1)	1657(2)	4930(1)	46(1)
N4	3678(1)	3173(2)	7134(1)	42(1)
C1	3782(1)	1859(2)	5584(1)	37(1)
C2	4326(1)	2057(2)	6356(1)	41(1)
C3	4445(1)	870(3)	6418(2)	50(1)
C4	4744(1)	760(3)	6512(2)	65(1)
C5	4916(1)	1759(4)	6538(2)	68(1)
C6	4798(1)	2917(3)	6481(2)	62(1)
C7	4503(1)	3101(3)	6380(2)	47(1)
C8	4268(1)	-280(2)	6392(2)	60(1)
C9	4232(1)	-1090(3)	5732(2)	83(1)
C10	4410(1)	-993(4)	7100(2)	83(1)
C11	4375(1)	4387(3)	6296(2)	56(1)
C12	4241(1)	4834(4)	5508(2)	84(1)
C13	4604(1)	5326(3)	6778(3)	82(1)
C14	4036(1)	1974(3)	4725(2)	60(1)
C15	3541(1)	1081(4)	4313(2)	69(1)
C16	3236(1)	1667(3)	5303(1)	46(1)
C17	3097(1)	2743(3)	4941(2)	55(1)
C18	2796(1)	2669(4)	4457(2)	74(1)
C19	2642(1)	1587(5)	4339(3)	89(1)
C20	2778(1)	540(4)	4718(2)	76(1)
C21	3078(1)	552(3)	5213(2)	56(1)
C22	3318(1)	4373(4)	4414(3)	90(1)
C23	3257(1)	3963(3)	5068(2)	65(1)
C24	3085(1)	4959(4)	5276(3)	93(1)

Fortsetzung von Tabelle A19:

C25	3223(1)	-596(3)	5641(2)	67(1)
C26	3380(1)	-1355(4)	5276(3)	99(1)
C27	3007(1)	-1398(4)	5821(3)	98(1)
C28	4322(1)	3744(3)	7922(2)	64(1)
C29	3855(1)	5665(3)	6875(3)	78(1)
C30	3892(1)	5074(5)	8364(3)	104(2)
C31	3521(1)	2382(4)	8390(2)	84(1)
C32	3164(1)	4390(3)	7317(2)	75(1)
C33	3119(1)	1750(4)	6845(2)	77(1)
O	2534(3)	-2970(9)	6889(7)	282(5)
C34	2355(2)	-1889(10)	6608(7)	186(5)
C35	2491(2)	-926(6)	6903(5)	131(2)
C36	2746(2)	-1163(8)	7496(5)	158(3)
C37	2815(2)	-2442(8)	7495(5)	157(3)

Tabelle A20: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $25 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Zn-Cl2	2.2036(10)	C10-H10A	0.9800	C25-C27	1.519(5)
Zn-Cl1	2.2039(11)	C10-H10B	0.9800	C25-H25	1.0000
Zn-Si1	2.3784(7)	C10-H10C	0.9800	C26-H26A	0.9800
Si1-N4	1.734(2)	C11-C12	1.513(5)	C26-H26B	0.9800
Si1-N2	1.820(2)	C11-C13	1.531(5)	C26-H26C	0.9800
Si1-N1	1.852(2)	C11-H11	1.0000	C27-H27A	0.9800
Si1-C1	2.321(2)	C12-H12A	0.9800	C27-H27B	0.9800
Si2-N4	1.767(2)	C12-H12B	0.9800	C27-H27C	0.9800
Si2-C29	1.866(4)	C12-H12C	0.9800	C28-H28A	0.9800
Si2-C30	1.868(4)	C13-H13A	0.9800	C28-H28B	0.9800
Si2-C28	1.873(3)	C13-H13B	0.9800	C28-H28C	0.9800
Si3-N4	1.768(2)	C13-H13C	0.9800	C29-H29A	0.9800
Si3-C33	1.864(4)	C14-H14A	0.9800	C29-H29B	0.9800
Si3-C32	1.868(3)	C14-H14B	0.9800	C29-H29C	0.9800
Si3-C31	1.870(4)	C14-H14C	0.9800	C30-H30A	0.9800
N1-C1	1.368(3)	C15-H15A	0.9800	C30-H30B	0.9800
N1-C2	1.452(3)	C15-H15B	0.9800	C30-H30C	0.9800
N2-C1	1.366(3)	C15-H15C	0.9800	C31-H31A	0.9800
N2-C16	1.429(3)	C16-C17	1.400(4)	C31-H31B	0.9800
N3-C1	1.328(3)	C16-C21	1.412(4)	C31-H31C	0.9800

Fortsetzung von Tabelle A20:

N3–C15	1.460(4)	C17–C18	1.390(5)	C32–H32A	0.9800
N3–C14	1.473(4)	C17–C23	1.512(5)	C32–H32B	0.9800
C2–C3	1.404(4)	C18–C19	1.367(6)	C32–H32C	0.9800
C2–C7	1.417(4)	C18–H18	0.9500	C33–H33A	0.9800
C3–C4	1.398(4)	C19–C20	1.381(6)	C33–H33B	0.9800
C3–C8	1.511(4)	C19–H19	0.9500	C33–H33C	0.9800
C4–C5	1.363(5)	C20–C21	1.390(5)	O–C34	1.439(11)
C4–H4	0.9500	C20–H20	0.9500	O–C37	1.523(12)
C5–C6	1.374(5)	C21–C25	1.518(5)	C34–C35	1.254(10)
C5–H5	0.9500	C22–C23	1.518(6)	C34–H34A	0.9900
C6–C7	1.384(4)	C22–H22A	0.9800	C34–H34B	0.9900
C6–H6	0.9500	C22–H22B	0.9800	C35–C36	1.346(10)
C7–C11	1.518(4)	C22–H22C	0.9800	C35–H35A	0.9900
C8–C10	1.509(5)	C23–C24	1.527(6)	C35–H35B	0.9900
C8–C9	1.533(5)	C23–H23	1.0000	C36–C37	1.437(10)
C8–H8	1.0000	C24–H24A	0.9800	C36–H36A	0.9900
C9–H9A	0.9800	C24–H24B	0.9800	C36–H36B	0.9900
C9–H9B	0.9800	C24–H24C	0.9800	C37–H37A	0.9900
C9–H9C	0.9800	C25–C26	1.502(6)	C37–H37B	0.9900
Cl2–Zn–Cl1	111.97(4)	H10A–C10–H10B	109.5	C27–C25–H25	106.6
Cl2–Zn–Si1	127.31(4)	C8–C10–H10C	109.5	C25–C26–H26A	109.5
Cl1–Zn–Si1	119.04(4)	H10A–C10–H10C	109.5	C25–C26–H26B	109.5
N4–Si1–N2	113.61(10)	H10B–C10–H10C	109.5	H26A–C26–H26B	109.5
N4–Si1–N1	117.76(10)	C12–C11–C7	113.3(3)	C25–C26–H26C	109.5
N2–Si1–N1	71.85(9)	C12–C11–C13	109.3(3)	H26A–C26–H26C	109.5
N4–Si1–C1	125.61(9)	C7–C11–C13	112.8(3)	H26B–C26–H26C	109.5
N2–Si1–C1	36.01(9)	C12–C11–H11	107.0	C25–C27–H27A	109.5
N1–Si1–C1	36.10(9)	C7–C11–H11	107.0	C25–C27–H27B	109.5
N4–Si1–Zn	107.92(8)	C13–C11–H11	107.0	H27A–C27–H27B	109.5
N2–Si1–Zn	122.81(7)	C11–C12–H12A	109.5	C25–C27–H27C	109.5
N1–Si1–Zn	119.58(7)	C11–C12–H12B	109.5	H27A–C27–H27C	109.5
C1–Si1–Zn	126.46(6)	H12A–C12–H12B	109.5	H27B–C27–H27C	109.5
N4–Si2–C29	109.18(15)	C11–C12–H12C	109.5	Si2–C28–H28A	109.5
N4–Si2–C30	114.07(17)	H12A–C12–H12C	109.5	Si2–C28–H28B	109.5
C29–Si2–C30	105.2(2)	H12B–C12–H12C	109.5	H28A–C28–H28B	109.5
N4–Si2–C28	108.01(13)	C11–C13–H13A	109.5	Si2–C28–H28C	109.5
C29–Si2–C28	116.05(17)	C11–C13–H13B	109.5	H28A–C28–H28C	109.5

Fortsetzung von Tabelle A20:

C30–Si2–C28	104.5(2)	H13A–C13–H13B	109.5	H28B–C28–H28C	109.5
N4–Si3–C33	110.51(13)	C11–C13–H13C	109.5	Si2–C29–H29A	109.5
N4–Si3–C32	110.37(16)	H13A–C13–H13C	109.5	Si2–C29–H29B	109.5
C33–Si3–C32	107.54(19)	H13B–C13–H13C	109.5	H29A–C29–H29B	109.5
N4–Si3–C31	112.46(16)	N3–C14–H14A	109.5	Si2–C29–H29C	109.5
C33–Si3–C31	105.8(2)	N3–C14–H14B	109.5	H29A–C29–H29C	109.5
C32–Si3–C31	109.94(19)	H14A–C14–H14B	109.5	H29B–C29–H29C	109.5
C1–N1–C2	122.73(19)	N3–C14–H14C	109.5	Si2–C30–H30A	109.5
C1–N1–Si1	91.00(14)	H14A–C14–H14C	109.5	Si2–C30–H30B	109.5
C2–N1–Si1	134.30(16)	H14B–C14–H14C	109.5	H30A–C30–H30B	109.5
C1–N2–C16	126.5(2)	N3–C15–H15A	109.5	Si2–C30–H30C	109.5
C1–N2–Si1	92.43(14)	N3–C15–H15B	109.5	H30A–C30–H30C	109.5
C16–N2–Si1	139.21(17)	H15A–C15–H15B	109.5	H30B–C30–H30C	109.5
C1–N3–C15	124.2(2)	N3–C15–H15C	109.5	Si3–C31–H31A	109.5
C1–N3–C14	125.1(2)	H15A–C15–H15C	109.5	Si3–C31–H31B	109.5
C15–N3–C14	110.7(2)	H15B–C15–H15C	109.5	H31A–C31–H31B	109.5
Si1–N4–Si2	120.91(13)	C17–C16–C21	122.2(2)	Si3–C31–H31C	109.5
Si1–N4–Si3	117.28(12)	C17–C16–N2	119.3(2)	H31A–C31–H31C	109.5
Si2–N4–Si3	117.40(11)	C21–C16–N2	118.5(3)	H31B–C31–H31C	109.5
N3–C1–N2	127.6(2)	C18–C17–C16	117.4(3)	Si3–C32–H32A	109.5
N3–C1–N1	128.3(2)	C18–C17–C23	119.7(3)	Si3–C32–H32B	109.5
N2–C1–N1	104.00(19)	C16–C17–C23	122.9(2)	H32A–C32–H32B	109.5
N3–C1–Si1	172.23(18)	C19–C18–C17	121.3(4)	Si3–C32–H32C	109.5
N2–C1–Si1	51.56(11)	C19–C18–H18	119.3	H32A–C32–H32C	109.5
N1–C1–Si1	52.90(11)	C17–C18–H18	119.3	H32B–C32–H32C	109.5
C3–C2–C7	121.0(2)	C18–C19–C20	120.8(3)	Si3–C33–H33A	109.5
C3–C2–N1	120.3(2)	C18–C19–H19	119.6	Si3–C33–H33B	109.5
C7–C2–N1	118.6(2)	C20–C19–H19	119.6	H33A–C33–H33B	109.5
C4–C3–C2	117.5(3)	C19–C20–C21	120.9(3)	Si3–C33–H33C	109.5
C4–C3–C8	118.8(3)	C19–C20–H20	119.6	H33A–C33–H33C	109.5
C2–C3–C8	123.7(2)	C21–C20–H20	119.6	H33B–C33–H33C	109.5
C5–C4–C3	121.8(3)	C20–C21–C16	117.3(3)	C34–O–C37	101.9(7)
C5–C4–H4	119.1	C20–C21–C25	120.3(3)	C35–C34–O	112.6(7)
C3–C4–H4	119.1	C16–C21–C25	122.3(3)	C35–C34–H34A	109.1
C4–C5–C6	120.3(3)	C23–C22–H22A	109.5	O–C34–H34A	109.1
C4–C5–H5	119.9	C23–C22–H22B	109.5	C35–C34–H34B	109.1
C6–C5–H5	119.9	H22A–C22–H22B	109.5	O–C34–H34B	109.1
C5–C6–C7	121.3(3)	C23–C22–H22C	109.5	H34A–C34–H34B	107.8

Fortsetzung von Tabelle A20:

C5–C6–H6	119.4	H22A–C22–H22C	109.5	C34–C35–C36	111.9(7)
C7–C6–H6	119.4	H22B–C22–H22C	109.5	C34–C35–H35A	109.2
C6–C7–C2	118.1(3)	C17–C23–C22	112.6(3)	C36–C35–H35A	109.2
C6–C7–C11	120.4(3)	C17–C23–C24	111.7(3)	C34–C35–H35B	109.2
C2–C7–C11	121.5(2)	C22–C23–C24	110.1(3)	C36–C35–H35B	109.2
C10–C8–C3	110.9(3)	C17–C23–H23	107.4	H35A–C35–H35B	107.9
C10–C8–C9	110.6(3)	C22–C23–H23	107.4	C35–C36–C37	108.6(7)
C3–C8–C9	111.9(3)	C24–C23–H23	107.4	C35–C36–H36A	110.0
C10–C8–H8	107.7	C23–C24–H24A	109.5	C37–C36–H36A	110.0
C3–C8–H8	107.7	C23–C24–H24B	109.5	C35–C36–H36B	110.0
C9–C8–H8	107.7	H24A–C24–H24B	109.5	C37–C36–H36B	110.0
C8–C9–H9A	109.5	C23–C24–H24C	109.5	H36A–C36–H36B	108.3
C8–C9–H9B	109.5	H24A–C24–H24C	109.5	C36–C37–O	103.4(7)
H9A–C9–H9B	109.5	H24B–C24–H24C	109.5	C36–C37–H37A	111.1
C8–C9–H9C	109.5	C26–C25–C21	113.4(3)	O–C37–H37A	111.1
H9A–C9–H9C	109.5	C26–C25–C27	109.6(3)	C36–C37–H37B	111.1
H9B–C9–H9C	109.5	C21–C25–C27	113.5(3)	O–C37–H37B	111.1
C8–C10–H10A	109.5	C26–C25–H25	106.6	H37A–C37–H37B	109.0
C8–C10–H10B	109.5	C21–C25–H25	106.6		

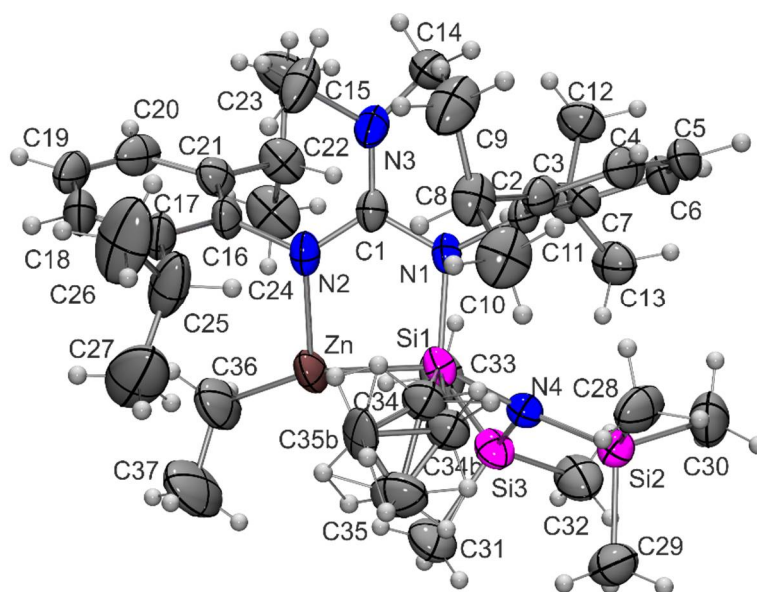
Verbindung **26**

Abb. A7: Struktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn	3673(1)	2091(1)	5659(1)	48(1)
Si1	2587(1)	1258(1)	6248(1)	37(1)
Si2	2622(1)	-341(1)	7139(1)	46(1)
Si3	4617(1)	900(1)	6839(1)	49(1)
N1	1635(2)	2313(2)	6386(1)	36(1)
N2	2169(2)	2984(2)	5616(1)	41(1)
N3	706(2)	3761(2)	6048(1)	45(1)
N4	3167(2)	683(2)	6802(1)	40(1)
C1	1514(2)	3044(2)	6007(1)	37(1)
C2	818(2)	2195(2)	6779(1)	34(1)
C3	-263(3)	1834(2)	6658(1)	40(1)
C4	-955(3)	1614(2)	7063(2)	49(1)
C5	-616(3)	1747(2)	7565(1)	53(1)
C6	417(3)	2145(2)	7678(1)	47(1)
C7	1144(3)	2405(2)	7295(1)	38(1)
C8	-746(3)	1699(3)	6114(1)	52(1)

Fortsetzung von Tabelle A21:

C9	-1684(3)	2461(3)	6010(2)	72(1)
C10	-1214(3)	639(3)	6018(2)	66(1)
C11	2199(3)	2973(2)	7451(1)	44(1)
C12	1913(3)	3945(3)	7738(2)	58(1)
C13	2992(3)	2379(3)	7801(1)	58(1)
C14	489(3)	4292(3)	6525(2)	58(1)
C15	173(3)	4208(3)	5589(2)	65(1)
C16	2319(3)	3779(2)	5253(1)	42(1)
C17	2840(3)	4681(2)	5394(1)	45(1)
C18	3084(3)	5353(3)	5001(2)	56(1)
C19	2842(3)	5141(3)	4495(2)	58(1)
C20	2343(4)	4260(3)	4362(1)	60(1)
C21	2061(4)	3563(2)	4736(1)	53(1)
C22	3190(3)	4929(3)	5944(2)	55(1)
C23	2747(4)	5948(3)	6116(2)	82(1)
C24	4458(3)	4904(4)	6014(2)	75(1)
C25	1513(5)	2580(3)	4575(2)	83(2)
C26	493(6)	2738(4)	4222(2)	113(2)
C27	2378(7)	1890(4)	4326(2)	124(3)
C28	1118(3)	-559(3)	7007(2)	68(1)
C29	3367(4)	-1525(3)	6971(2)	66(1)
C30	2708(4)	-210(3)	7852(2)	77(1)
C31	5353(3)	172(3)	6338(2)	68(1)
C32	5271(3)	512(4)	7472(2)	71(1)
C33	4975(3)	2255(3)	6787(2)	64(1)
C34	1656(5)	422(4)	5845(2)	47(1)
C35	2309(5)	-415(4)	5593(2)	71(2)
C34B	1840(20)	62(19)	5954(10)	47(1)
C35B	1640(20)	164(14)	5373(6)	58(7)
C36	4894(4)	2510(4)	5220(2)	79(1)
C37	5536(5)	1714(5)	4967(3)	114(2)

Tabelle A22: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **26**.

Zn-C36	1.976(4)	N2-C1	1.312(4)	C16-C21	1.401(5)
Zn-N2	2.174(3)	N2-C16	1.439(4)	C16-C17	1.405(4)
Zn-Si1	2.3329(10)	N3-C1	1.375(4)	C17-C18	1.401(5)

Fortsetzung von Tabelle A22:

Si1–N4	1.762(3)	N3–C14	1.463(5)	C17–C22	1.516(5)
Si1–N1	1.863(3)	N3–C15	1.468(4)	C18–C19	1.371(6)
Si1–C34	1.882(5)	C2–C7	1.416(4)	C19–C20	1.364(6)
Si1–C34B	1.98(3)	C2–C3	1.418(4)	C20–C21	1.401(5)
Si2–N4	1.766(3)	C3–C4	1.398(4)	C21–C25	1.526(5)
Si2–C28	1.860(4)	C3–C8	1.526(5)	C22–C24	1.537(6)
Si2–C30	1.866(4)	C4–C5	1.368(5)	C22–C23	1.537(5)
Si2–C29	1.881(4)	C5–C6	1.379(5)	C25–C26	1.527(8)
Si3–N4	1.774(3)	C6–C7	1.394(4)	C25–C27	1.552(9)
Si3–C33	1.870(4)	C7–C11	1.527(4)	C34–C35	1.528(8)
Si3–C31	1.877(4)	C8–C9	1.541(5)	C34B–C35B	1.53(3)
Si3–C32	1.878(4)	C8–C10	1.544(5)	C36–C37	1.484(7)
N1–C1	1.394(4)	C11–C13	1.525(5)		
N1–C2	1.454(4)	C11–C12	1.546(5)		
C36–Zn–N2	116.89(17)	C2–N1–Si1	119.40(18)	C3–C8–C10	112.7(3)
C36–Zn–Si1	164.07(16)	C1–N2–C16	123.9(3)	C9–C8–C10	108.4(3)
N2–Zn–Si1	79.04(7)	C1–N2–Zn	121.1(2)	C13–C11–C7	113.7(3)
N4–Si1–N1	113.79(12)	C16–N2–Zn	108.5(2)	C13–C11–C12	107.2(3)
N4–Si1–C34	114.3(2)	C1–N3–C14	123.5(3)	C7–C11–C12	110.5(3)
N1–Si1–C34	101.4(2)	C1–N3–C15	121.0(3)	C21–C16–C17	120.8(3)
N4–Si1–C34B	97.4(8)	C14–N3–C15	114.1(3)	C21–C16–N2	116.8(3)
N1–Si1–C34B	114.3(8)	Si1–N4–Si2	126.94(16)	C17–C16–N2	121.8(3)
N4–Si1–Zn	122.02(10)	Si1–N4–Si3	109.82(14)	C18–C17–C16	117.6(3)
N1–Si1–Zn	97.40(8)	Si2–N4–Si3	118.88(15)	C18–C17–C22	119.4(3)
C34–Si1–Zn	104.84(18)	N2–C1–N3	123.4(3)	C16–C17–C22	123.0(3)
C34B–Si1–Zn	113.0(8)	N2–C1–N1	117.1(3)	C19–C18–C17	121.8(3)
N4–Si2–C28	114.08(15)	N3–C1–N1	119.5(3)	C20–C19–C18	120.2(3)
N4–Si2–C30	114.31(17)	C7–C2–C3	120.3(3)	C19–C20–C21	120.9(4)
C28–Si2–C30	102.8(2)	C7–C2–N1	118.2(3)	C20–C21–C16	118.7(3)
N4–Si2–C29	110.44(16)	C3–C2–N1	121.4(3)	C20–C21–C25	119.7(3)
C28–Si2–C29	107.3(2)	C4–C3–C2	118.1(3)	C16–C21–C25	121.6(3)
C30–Si2–C29	107.4(2)	C4–C3–C8	117.2(3)	C17–C22–C24	110.7(3)
N4–Si3–C33	112.60(16)	C2–C3–C8	124.6(3)	C17–C22–C23	112.4(3)
N4–Si3–C31	111.49(17)	C5–C4–C3	121.8(3)	C24–C22–C23	109.8(3)
C33–Si3–C31	109.7(2)	C4–C5–C6	119.6(3)	C21–C25–C26	112.3(4)
N4–Si3–C32	112.92(17)	C5–C6–C7	122.0(3)	C21–C25–C27	109.7(5)
C33–Si3–C32	103.9(2)	C6–C7–C2	117.9(3)	C26–C25–C27	111.8(4)

Fortsetzung von Tabelle A22:

C31–Si3–C32	105.8(2)	C6–C7–C11	118.2(3)	C35–C34–Si1	111.5(4)
C1–N1–C2	121.2(2)	C2–C7–C11	123.8(3)	C35B–C34B–Si1	111.5(16)
C1–N1–Si1	116.5(2)	C3–C8–C9	109.9(3)	C37–C36–Zn	117.7(3)

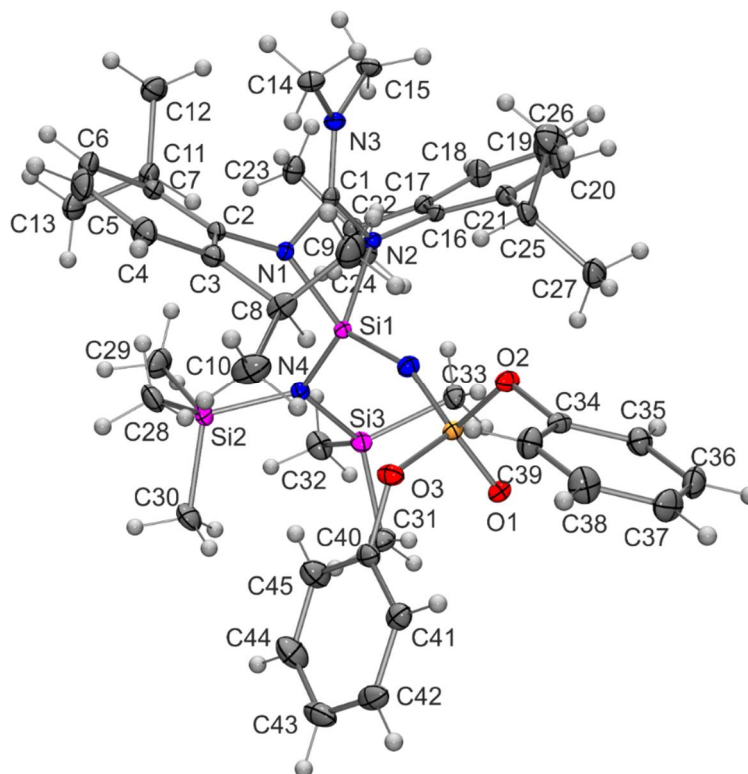
Verbindung **27**

Abb. A8: Struktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **27**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P	1813(1)	3000(1)	1179(1)	12(1)
Si1	2785(1)	3415(1)	2677(1)	11(1)
Si2	3684(1)	5510(1)	2914(1)	17(1)
Si3	4077(1)	3576(1)	2255(1)	15(1)
O1	2182(1)	2702(1)	707(1)	16(1)

Fortsetzung von Tabelle A23:

O2	1103(1)	2260(1)	1076(1)	16(1)
O3	1395(1)	4150(1)	943(1)	17(1)
N1	2332(1)	3749(1)	3272(1)	12(1)
N2	3026(1)	2377(1)	3321(1)	11(1)
N3	2281(1)	2307(1)	4018(1)	14(1)
N4	3511(1)	4168(1)	2660(1)	14(1)
N5	2227(1)	3001(1)	1954(1)	15(1)
C1	2534(1)	2774(1)	3584(1)	12(1)
C2	1946(1)	4568(1)	3492(1)	14(1)
C3	1264(1)	4934(1)	3038(1)	17(1)
C4	881(1)	5684(1)	3268(1)	22(1)
C5	1150(1)	6060(2)	3927(1)	25(1)
C6	1828(1)	5720(1)	4359(1)	22(1)
C7	2251(1)	4995(1)	4152(1)	16(1)
C8	942(1)	4511(2)	2314(1)	20(1)
C9	491(1)	3498(2)	2274(1)	31(1)
C10	494(1)	5358(2)	1811(1)	31(1)
C11	3029(1)	4768(1)	4635(1)	18(1)
C12	3060(1)	4140(2)	5267(1)	24(1)
C13	3455(1)	5826(2)	4864(1)	25(1)
C14	1567(1)	2571(2)	4065(1)	18(1)
C15	2641(1)	1394(1)	4456(1)	18(1)
C16	3294(1)	1287(1)	3404(1)	12(1)
C17	4032(1)	1127(1)	3823(1)	15(1)
C18	4283(1)	77(2)	3958(1)	22(1)
C19	3826(1)	-783(2)	3684(1)	28(1)
C20	3118(1)	-608(2)	3247(1)	25(1)
C21	2837(1)	429(1)	3086(1)	16(1)
C22	4539(1)	2074(1)	4120(1)	16(1)
C23	4487(1)	2470(2)	4786(1)	23(1)
C24	5338(1)	1829(2)	4223(1)	24(1)
C25	2070(1)	572(1)	2563(1)	18(1)
C26	1478(1)	37(2)	2770(1)	29(1)
C27	2046(1)	138(2)	1877(1)	24(1)
C28	2832(1)	6216(1)	2883(1)	26(1)
C29	4413(1)	5595(2)	3772(1)	29(1)
C30	4001(1)	6314(2)	2325(1)	25(1)
C31	3863(1)	4022(2)	1364(1)	23(1)

Fortsetzung von Tabelle A23:

C32	5058(1)	3900(2)	2756(1)	24(1)
C33	3967(1)	2087(1)	2198(1)	20(1)
C34	592(1)	2084(1)	425(1)	15(1)
C35	671(1)	1224(2)	45(1)	20(1)
C36	139(1)	1045(2)	-590(1)	24(1)
C37	-460(1)	1722(2)	-838(1)	25(1)
C38	-536(1)	2576(2)	-449(1)	26(1)
C39	-6(1)	2759(2)	187(1)	21(1)
C40	1606(1)	4857(1)	540(1)	17(1)
C41	1158(1)	4981(1)	-131(1)	19(1)
C42	1347(1)	5726(2)	-529(1)	24(1)
C43	1979(1)	6330(2)	-261(1)	28(1)
C44	2420(1)	6195(2)	410(1)	31(1)
C45	2235(1)	5464(2)	816(1)	24(1)

Tabelle A24: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **27**.

P-O1	1.4752(12)	N2-C1	1.367(2)	C18-C19	1.382(3)
P-N5	1.5488(15)	N2-C16	1.442(2)	C19-C20	1.381(3)
P-O2	1.6160(12)	N3-C1	1.326(2)	C20-C21	1.395(2)
P-O3	1.6359(12)	N3-C14	1.475(2)	C21-C25	1.523(2)
Si1-N5	1.6139(15)	N3-C15	1.477(2)	C22-C24	1.530(2)
Si1-N4	1.7145(14)	C2-C7	1.412(2)	C22-C23	1.533(2)
Si1-N2	1.8153(14)	C2-C3	1.413(2)	C25-C27	1.533(3)
Si1-N1	1.8311(14)	C3-C4	1.392(2)	C25-C26	1.534(3)
Si1-C1	2.2920(17)	C3-C8	1.527(2)	C34-C35	1.380(2)
Si2-N4	1.7514(15)	C4-C5	1.385(3)	C34-C39	1.382(2)
Si2-C28	1.8649(19)	C5-C6	1.383(3)	C35-C36	1.393(3)
Si2-C29	1.869(2)	C6-C7	1.398(2)	C36-C37	1.385(3)
Si2-C30	1.8702(19)	C7-C11	1.527(2)	C37-C38	1.385(3)
Si3-N4	1.7848(14)	C8-C9	1.525(3)	C38-C39	1.393(3)
Si3-C33	1.8642(19)	C8-C10	1.532(3)	C40-C45	1.384(3)
Si3-C31	1.8652(19)	C11-C12	1.533(3)	C40-C41	1.386(2)
Si3-C32	1.8756(19)	C11-C13	1.541(2)	C41-C42	1.389(3)
O2-C34	1.402(2)	C16-C21	1.402(2)	C42-C43	1.384(3)
O3-C40	1.389(2)	C16-C17	1.412(2)	C43-C44	1.383(3)
N1-C1	1.371(2)	C17-C18	1.390(2)	C44-C45	1.387(3)

Fortsetzung von Tabelle A24:

N1–C2	1.443(2)	C17–C22	1.525(2)		
O1–P–N5	121.50(7)	C1–N2–Si1	91.03(10)	C21–C16–N2	121.14(14)
O1–P–O2	111.83(7)	C16–N2–Si1	138.33(11)	C17–C16–N2	117.06(14)
N5–P–O2	103.93(7)	C1–N3–C14	123.34(14)	C18–C17–C16	117.97(16)
O1–P–O3	109.02(7)	C1–N3–C15	124.08(14)	C18–C17–C22	120.82(15)
N5–P–O3	109.69(7)	C14–N3–C15	112.31(13)	C16–C17–C22	121.22(15)
O2–P–O3	98.34(6)	Si1–N4–Si2	125.78(8)	C19–C18–C17	120.90(17)
N5–Si1–N4	116.06(7)	Si1–N4–Si3	116.54(8)	C20–C19–C18	120.18(17)
N5–Si1–N2	113.03(7)	Si2–N4–Si3	117.25(8)	C19–C20–C21	121.49(17)
N4–Si1–N2	114.26(7)	P–N5–Si1	157.64(10)	C20–C21–C16	117.39(16)
N5–Si1–N1	113.30(7)	N3–C1–N2	128.19(15)	C20–C21–C25	118.97(15)
N4–Si1–N1	120.06(7)	N3–C1–N1	127.43(15)	C16–C21–C25	123.61(15)
N2–Si1–N1	72.74(6)	N2–C1–N1	104.30(13)	C17–C22–C24	112.69(15)
N5–Si1–C1	114.11(7)	N3–C1–Si1	168.78(12)	C17–C22–C23	112.35(14)
N4–Si1–C1	129.58(6)	N2–C1–Si1	52.36(8)	C24–C22–C23	109.64(14)
N2–Si1–C1	36.61(6)	N1–C1–Si1	53.03(8)	C21–C25–C27	109.65(15)
N1–Si1–C1	36.75(6)	C7–C2–C3	120.99(15)	C21–C25–C26	112.98(15)
N4–Si2–C28	111.54(8)	C7–C2–N1	120.13(15)	C27–C25–C26	110.44(15)
N4–Si2–C29	110.42(8)	C3–C2–N1	118.88(15)	C35–C34–C39	121.11(16)
C28–Si2–C29	111.71(10)	C4–C3–C2	118.23(16)	C35–C34–O2	120.32(15)
N4–Si2–C30	112.20(8)	C4–C3–C8	120.22(16)	C39–C34–O2	118.50(15)
C28–Si2–C30	103.35(9)	C2–C3–C8	121.55(15)	C34–C35–C36	119.06(17)
C29–Si2–C30	107.38(9)	C5–C4–C3	121.54(17)	C37–C36–C35	120.45(18)
N4–Si3–C33	111.37(7)	C6–C5–C4	119.48(17)	C36–C37–C38	119.88(17)
N4–Si3–C31	114.21(8)	C5–C6–C7	121.72(17)	C37–C38–C39	119.95(18)
C33–Si3–C31	104.56(9)	C6–C7–C2	117.81(16)	C34–C39–C38	119.54(17)
N4–Si3–C32	109.00(8)	C6–C7–C11	117.98(16)	C45–C40–C41	120.82(17)
C33–Si3–C32	108.78(8)	C2–C7–C11	124.09(15)	C45–C40–O3	120.18(16)
C31–Si3–C32	108.73(9)	C9–C8–C3	111.28(15)	C41–C40–O3	118.93(16)
C34–O2–P	119.91(10)	C9–C8–C10	110.76(16)	C40–C41–C42	119.23(17)
C40–O3–P	121.07(10)	C3–C8–C10	112.90(16)	C43–C42–C41	120.50(18)
C1–N1–C2	124.25(13)	C7–C11–C12	113.37(15)	C44–C43–C42	119.52(18)
C1–N1–Si1	90.22(10)	C7–C11–C13	110.51(15)	C43–C44–C45	120.75(19)
C2–N1–Si1	145.41(11)	C12–C11–C13	108.29(15)	C40–C45–C44	119.16(18)
C1–N2–C16	124.64(13)	C21–C16–C17	121.79(15)		

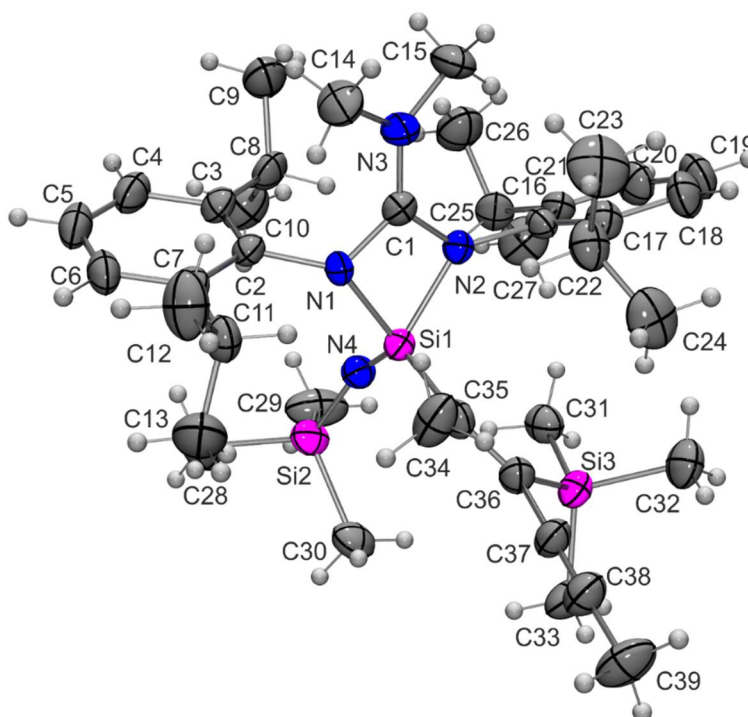
Verbindung **28**

Abb. A9: Struktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **28**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	7452(1)	4768(1)	5692(1)	30(1)
Si3	5682(1)	4101(1)	5097(1)	40(1)
Si2	7594(1)	2250(1)	5840(1)	43(1)
N1	8195(1)	5600(2)	5780(2)	30(1)
N2	7281(1)	5854(2)	6414(2)	30(1)
N3	8151(1)	7156(3)	6647(2)	45(1)
N4	7513(1)	3565(2)	6008(2)	36(1)
C1	7897(2)	6274(3)	6314(2)	35(1)
C2	8876(1)	5248(3)	5866(2)	32(1)
C3	9107(2)	4852(3)	6599(3)	39(1)
C4	9762(2)	4486(3)	6632(3)	48(1)
C5	10153(2)	4483(3)	5963(3)	50(1)
C6	9917(2)	4857(3)	5241(3)	46(1)
C7	9280(2)	5260(3)	5179(3)	37(1)

Fortsetzung von Tabelle A25:

C8	8713(2)	4767(4)	7363(3)	46(1)
C9	8996(2)	5491(4)	8030(3)	64(2)
C39	5609(2)	5517(4)	2332(3)	70(2)
C38	5892(2)	5255(4)	3117(3)	50(1)
C37	6127(2)	5077(4)	3756(3)	42(1)
C36	6381(2)	4793(3)	4548(2)	38(1)
C35	6994(2)	5134(3)	4751(2)	38(1)
C34	7352(2)	5856(4)	4144(3)	57(1)
C10	8664(2)	3590(4)	7653(3)	61(1)
C11	9048(2)	5664(4)	4377(3)	46(1)
C12	9505(2)	6521(4)	4019(3)	69(2)
C13	8949(2)	4714(5)	3789(3)	76(2)
C14	8752(2)	7633(3)	6301(3)	62(1)
C15	7888(2)	7689(4)	7367(3)	60(1)
C16	6704(2)	6343(3)	6750(2)	31(1)
C17	6412(2)	7227(3)	6377(3)	40(1)
C18	5854(2)	7685(3)	6749(3)	52(1)
C19	5604(2)	7256(4)	7435(3)	57(1)
C20	5884(2)	6339(4)	7782(3)	50(1)
C21	6436(2)	5863(3)	7444(2)	36(1)
C22	6663(2)	7707(3)	5600(3)	50(1)
C23	6940(2)	8850(3)	5712(4)	83(2)
C24	6125(2)	7714(4)	4963(3)	68(2)
C25	6750(2)	4886(3)	7843(2)	43(1)
C26	7216(2)	5270(4)	8515(3)	69(2)
C27	6265(2)	4086(4)	8208(3)	65(1)
C28	8441(2)	1899(4)	5498(3)	78(2)
C29	7409(3)	1476(4)	6778(3)	75(1)
C30	7010(2)	1744(3)	5054(3)	51(1)
C31	5856(2)	3624(3)	6128(2)	46(1)
C32	5023(2)	5142(3)	5177(3)	56(1)
C33	5383(2)	2965(4)	4455(3)	59(1)

Tabelle A26: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **28**.

Si1–N4	1.592(3)	N3–C1	1.335(4)	C35–C34	1.540(6)
Si1–N2	1.843(3)	N3–C15	1.475(5)	C11–C12	1.538(6)

Fortsetzung von Tabelle A26:

Si1–N1	1.844(3)	N3–C14	1.482(5)	C11–C13	1.550(6)
Si1–C35	1.883(4)	C2–C3	1.400(5)	C16–C17	1.398(5)
Si1–C1	2.327(4)	C2–C7	1.413(5)	C16–C21	1.414(5)
Si3–C31	1.854(4)	C3–C4	1.414(5)	C17–C18	1.417(5)
Si3–C32	1.875(4)	C3–C8	1.512(6)	C17–C22	1.517(6)
Si3–C33	1.877(5)	C4–C5	1.374(6)	C18–C19	1.363(6)
Si3–C36	1.902(4)	C5–C6	1.379(6)	C19–C20	1.402(6)
Si2–N4	1.668(3)	C6–C7	1.399(5)	C20–C21	1.394(5)
Si2–C28	1.874(4)	C7–C11	1.505(6)	C21–C25	1.525(5)
Si2–C29	1.877(5)	C8–C10	1.545(6)	C22–C24	1.530(6)
Si2–C30	1.882(4)	C8–C9	1.547(6)	C22–C23	1.543(6)
N1–C1	1.366(4)	C39–C38	1.469(6)	C25–C27	1.531(6)
N1–C2	1.467(4)	C38–C37	1.191(5)	C25–C26	1.547(6)
N2–C1	1.374(4)	C37–C36	1.463(6)		
N2–C16	1.440(4)	C36–C35	1.366(5)		
N4–Si1–N2	119.19(15)	C1–N3–C15	124.6(3)	C35–C36–Si3	135.2(3)
N4–Si1–N1	115.88(14)	C1–N3–C14	119.3(3)	C37–C36–Si3	106.2(2)
N2–Si1–N1	72.09(12)	C15–N3–C14	116.1(3)	C36–C35–C34	117.0(4)
N4–Si1–C35	122.85(17)	Si1–N4–Si2	150.97(19)	C36–C35–Si1	126.0(3)
N2–Si1–C35	105.86(15)	N3–C1–N1	127.1(3)	C34–C35–Si1	117.0(3)
N1–Si1–C35	109.88(16)	N3–C1–N2	128.2(3)	C7–C11–C12	112.7(3)
N4–Si1–C1	125.34(15)	N1–C1–N2	104.7(3)	C7–C11–C13	110.4(4)
N2–Si1–C1	36.17(12)	N3–C1–Si1	178.0(3)	C12–C11–C13	111.2(4)
N1–Si1–C1	35.93(12)	N1–C1–Si1	52.39(17)	C17–C16–C21	122.1(3)
C35–Si1–C1	111.81(16)	N2–C1–Si1	52.36(18)	C17–C16–N2	120.6(3)
C31–Si3–C32	107.0(2)	C3–C2–C7	121.1(3)	C21–C16–N2	117.2(3)
C31–Si3–C33	110.6(2)	C3–C2–N1	120.7(3)	C16–C17–C18	117.7(4)
C32–Si3–C33	109.1(2)	C7–C2–N1	118.1(3)	C16–C17–C22	123.1(3)
C31–Si3–C36	116.60(17)	C2–C3–C4	117.8(4)	C18–C17–C22	119.2(4)
C32–Si3–C36	105.12(19)	C2–C3–C8	125.5(3)	C19–C18–C17	120.8(4)
C33–Si3–C36	108.1(2)	C4–C3–C8	116.7(4)	C18–C19–C20	120.9(4)
N4–Si2–C28	111.8(2)	C5–C4–C3	121.4(4)	C21–C20–C19	120.6(4)
N4–Si2–C29	110.07(19)	C4–C5–C6	120.3(3)	C20–C21–C16	117.7(4)
C28–Si2–C29	108.7(2)	C5–C6–C7	120.8(4)	C20–C21–C25	120.1(4)
N4–Si2–C30	112.49(16)	C6–C7–C2	118.6(4)	C16–C21–C25	122.1(3)
C28–Si2–C30	107.2(2)	C6–C7–C11	118.5(4)	C17–C22–C24	110.7(3)
C29–Si2–C30	106.4(2)	C2–C7–C11	122.8(3)	C17–C22–C23	112.6(4)

Fortsetzung von Tabelle A26:

C1–N1–C2	122.8(3)	C3–C8–C10	111.4(4)	C24–C22–C23	110.1(4)
C1–N1–Si1	91.7(2)	C3–C8–C9	111.5(3)	C21–C25–C27	114.9(3)
C2–N1–Si1	128.4(2)	C10–C8–C9	110.5(4)	C21–C25–C26	109.2(4)
C1–N2–C16	129.5(3)	C37–C38–C39	177.8(5)	C27–C25–C26	108.1(4)
C1–N2–Si1	91.5(2)	C38–C37–C36	175.7(5)		
C16–N2–Si1	136.0(2)	C35–C36–C37	118.3(4)		

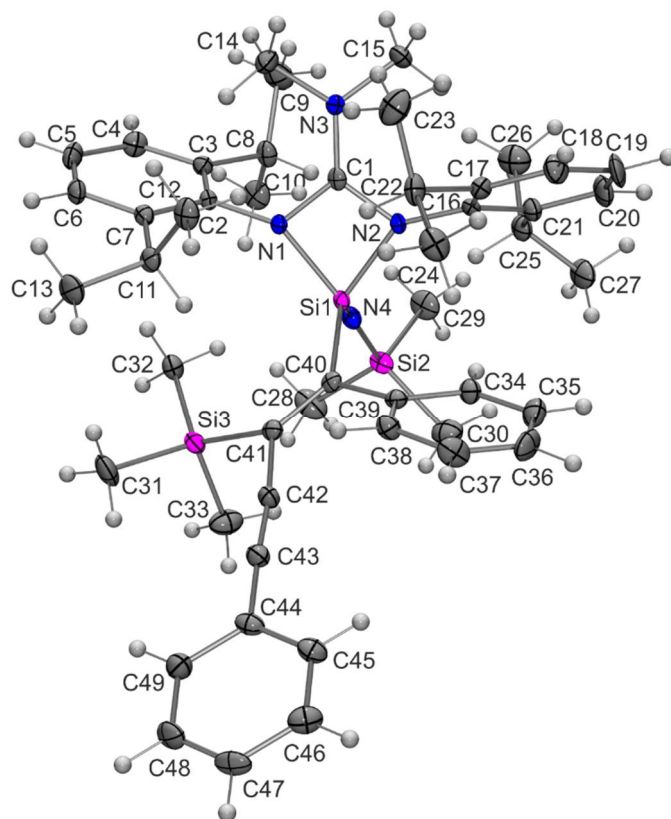
Verbindung **29**

Abb. A10: Struktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **29**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	9165(1)	7837(1)	2581(1)	12(1)
Si2	6976(1)	6787(1)	1042(1)	18(1)

Fortsetzung von Tabelle A27:

Si3	6578(1)	9083(1)	818(1)	18(1)
N1	10588(2)	8230(1)	2311(2)	12(1)
N2	10760(2)	7535(1)	3720(2)	12(1)
N3	12824(2)	7792(1)	3398(2)	16(1)
N4	8270(3)	7313(1)	1633(2)	16(1)
C1	11498(3)	7855(2)	3172(3)	13(1)
C2	10803(3)	8500(2)	1297(3)	14(1)
C3	10960(3)	8084(2)	429(3)	15(1)
C4	11163(3)	8378(2)	-534(3)	21(1)
C5	11210(3)	9068(2)	-630(3)	22(1)
C6	11017(3)	9471(2)	223(3)	20(1)
C7	10805(3)	9207(2)	1193(3)	15(1)
C8	10873(3)	7326(2)	477(3)	19(1)
C9	12183(4)	6989(2)	511(4)	33(1)
C49	4598(4)	10777(2)	3106(3)	25(1)
C48	3932(4)	11222(2)	3585(3)	26(1)
C47	3935(3)	11132(2)	4715(3)	26(1)
C10	9669(4)	7067(2)	-591(3)	26(1)
C11	10542(3)	9649(2)	2119(3)	18(1)
C12	11717(4)	9665(2)	3305(3)	24(1)
C13	10218(4)	10373(2)	1689(3)	28(1)
C14	13622(3)	8262(2)	2986(3)	21(1)
C15	13596(3)	7199(2)	3978(3)	22(1)
C16	11286(3)	7229(2)	4875(3)	15(1)
C17	12090(3)	7591(2)	5876(3)	17(1)
C18	12617(3)	7259(2)	6963(3)	24(1)
C19	12346(4)	6590(2)	7062(3)	29(1)
C20	11533(4)	6245(2)	6071(3)	27(1)
C21	10982(3)	6550(2)	4961(3)	19(1)
C22	12379(3)	8338(2)	5859(3)	21(1)
C23	13872(4)	8486(2)	6121(3)	32(1)
C24	11939(4)	8714(2)	6758(3)	26(1)
C25	10130(3)	6144(2)	3889(3)	21(1)
C26	11028(4)	5765(2)	3361(4)	33(1)
C27	9180(4)	5664(2)	4180(4)	30(1)
C28	5770(4)	7059(2)	-452(3)	32(1)
C29	7541(4)	5938(2)	744(3)	29(1)
C30	5972(4)	6664(2)	2032(4)	32(1)

Fortsetzung von Tabelle A27:

C31	6485(4)	10009(2)	572(3)	31(1)
C32	7402(3)	8709(2)	-155(3)	20(1)
C33	4805(4)	8763(2)	401(3)	30(1)
C34	8349(3)	7730(2)	4896(3)	19(1)
C35	8344(3)	7629(2)	6029(3)	26(1)
C36	8343(4)	8169(2)	6740(3)	28(1)
C37	8408(3)	8805(2)	6339(3)	26(1)
C38	8449(3)	8908(2)	5221(3)	19(1)
C39	8378(3)	8376(2)	4456(3)	15(1)
C40	8251(3)	8462(2)	3198(3)	14(1)
C41	7363(3)	8924(1)	2497(3)	16(1)
C42	6623(3)	9359(2)	2993(3)	18(1)
C43	5959(3)	9757(2)	3295(3)	20(1)
C44	5269(3)	10222(2)	3774(3)	20(1)
C45	5269(3)	10134(2)	4916(3)	22(1)
C46	4606(3)	10585(2)	5385(3)	26(1)

Tabelle A28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **29**.

Si1-N4	1.591(3)	C2-C7	1.423(4)	C20-C21	1.397(5)
Si1-N1	1.833(3)	C3-C4	1.392(4)	C21-C25	1.520(5)
Si1-N2	1.853(3)	C3-C8	1.525(4)	C22-C23	1.526(5)
Si1-C40	1.895(3)	C4-C5	1.390(5)	C22-C24	1.530(5)
Si1-C1	2.312(3)	C5-C6	1.385(5)	C25-C27	1.524(5)
Si2-N4	1.671(3)	C6-C7	1.379(4)	C25-C26	1.529(5)
Si2-C28	1.876(4)	C7-C11	1.532(4)	C34-C35	1.389(5)
Si2-C29	1.884(3)	C8-C9	1.531(5)	C34-C39	1.406(4)
Si2-C30	1.886(4)	C8-C10	1.539(5)	C35-C36	1.384(5)
Si3-C32	1.862(3)	C49-C48	1.388(5)	C36-C37	1.375(5)
Si3-C33	1.872(4)	C49-C44	1.407(5)	C37-C38	1.385(5)
Si3-C31	1.878(4)	C48-C47	1.378(5)	C38-C39	1.397(4)
Si3-C41	1.921(3)	C47-C46	1.395(5)	C39-C40	1.489(4)
N1-C1	1.361(4)	C11-C12	1.521(5)	C40-C41	1.374(4)
N1-C2	1.433(4)	C11-C13	1.538(4)	C41-C42	1.442(4)
N2-C1	1.357(4)	C16-C17	1.404(4)	C42-C43	1.206(4)
N2-C16	1.440(4)	C16-C21	1.412(4)	C43-C44	1.432(4)
N3-C1	1.336(4)	C17-C18	1.397(5)	C44-C45	1.394(5)

Fortsetzung von Tabelle A28:

N3–C15	1.470(4)	C17–C22	1.531(4)	C45–C46	1.386(5)
N3–C14	1.471(4)	C18–C19	1.385(5)		
C2–C3	1.399(4)	C19–C20	1.381(5)		
N4–Si1–N1	117.90(13)	N3–C1–N1	127.5(3)	C20–C19–C18	119.6(3)
N4–Si1–N2	117.62(13)	N2–C1–N1	105.2(2)	C19–C20–C21	121.8(3)
N1–Si1–N2	71.70(11)	N3–C1–Si1	171.5(2)	C20–C21–C16	117.8(3)
N4–Si1–C40	117.74(14)	N2–C1–Si1	53.28(14)	C20–C21–C25	119.9(3)
N1–Si1–C40	111.02(12)	N1–C1–Si1	52.46(14)	C16–C21–C25	122.3(3)
N2–Si1–C40	112.45(13)	C3–C2–C7	121.6(3)	C23–C22–C24	108.5(3)
N4–Si1–C1	121.56(12)	C3–C2–N1	121.1(3)	C23–C22–C17	112.7(3)
N1–Si1–C1	36.04(10)	C7–C2–N1	117.3(3)	C24–C22–C17	111.1(3)
N2–Si1–C1	35.95(11)	C4–C3–C2	118.2(3)	C21–C25–C27	112.3(3)
C40–Si1–C1	120.70(12)	C4–C3–C8	119.0(3)	C21–C25–C26	110.9(3)
N4–Si2–C28	113.20(15)	C2–C3–C8	122.7(3)	C27–C25–C26	110.3(3)
N4–Si2–C29	112.58(15)	C5–C4–C3	120.9(3)	C35–C34–C39	121.2(3)
C28–Si2–C29	103.41(17)	C6–C5–C4	119.9(3)	C36–C35–C34	120.1(3)
N4–Si2–C30	112.05(15)	C7–C6–C5	121.6(3)	C37–C36–C35	119.7(3)
C28–Si2–C30	107.84(18)	C6–C7–C2	117.7(3)	C36–C37–C38	120.5(3)
C29–Si2–C30	107.20(17)	C6–C7–C11	122.0(3)	C37–C38–C39	121.4(3)
C32–Si3–C33	110.34(17)	C2–C7–C11	120.3(3)	C38–C39–C34	117.1(3)
C32–Si3–C31	107.89(17)	C3–C8–C9	112.0(3)	C38–C39–C40	123.6(3)
C33–Si3–C31	107.85(18)	C3–C8–C10	110.3(3)	C34–C39–C40	119.2(3)
C32–Si3–C41	118.70(14)	C9–C8–C10	109.9(3)	C41–C40–C39	119.8(3)
C33–Si3–C41	103.60(15)	C48–C49–C44	119.8(3)	C41–C40–Si1	122.4(2)
C31–Si3–C41	108.00(16)	C47–C48–C49	120.8(3)	C39–C40–Si1	117.2(2)
C1–N1–C2	125.2(2)	C48–C47–C46	119.8(3)	C40–C41–C42	120.3(3)
C1–N1–Si1	91.50(18)	C12–C11–C7	113.5(3)	C40–C41–Si3	134.6(2)
C2–N1–Si1	135.5(2)	C12–C11–C13	107.7(3)	C42–C41–Si3	104.4(2)
C1–N2–C16	126.0(2)	C7–C11–C13	112.1(3)	C43–C42–C41	173.1(3)
C1–N2–Si1	90.77(18)	C17–C16–C21	121.2(3)	C42–C43–C44	174.2(3)
C16–N2–Si1	142.0(2)	C17–C16–N2	121.1(3)	C45–C44–C49	119.2(3)
C1–N3–C15	122.4(3)	C21–C16–N2	117.6(3)	C45–C44–C43	120.2(3)
C1–N3–C14	124.2(3)	C18–C17–C16	118.4(3)	C49–C44–C43	120.6(3)
C15–N3–C14	113.1(2)	C18–C17–C22	117.8(3)	C46–C45–C44	120.4(3)
Si1–N4–Si2	155.11(18)	C16–C17–C22	123.8(3)	C45–C46–C47	120.1(3)
N3–C1–N2	127.3(3)	C19–C18–C17	121.2(3)		

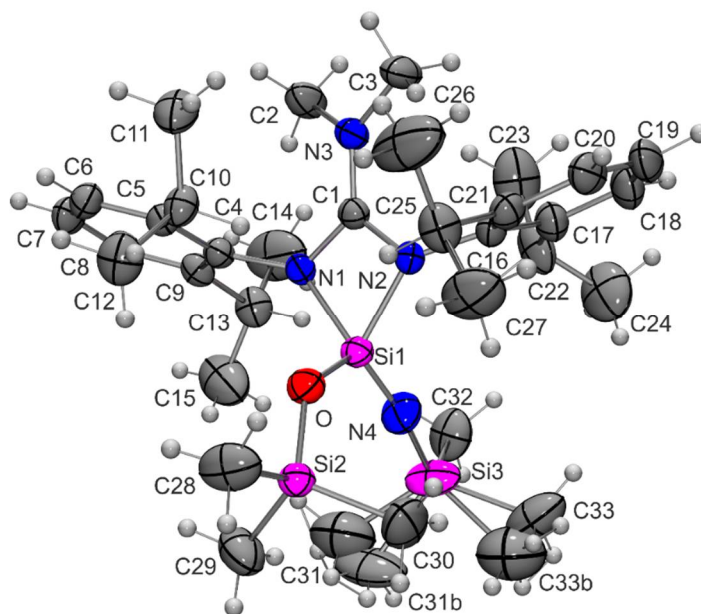
Verbindung **30**

Abb. A11: Struktur von **30** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A29: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **30**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	1712(1)	7058(1)	1577(1)	30(1)
Si3	-471(1)	6540(1)	659(1)	34(1)
Si2	3567(1)	5734(1)	1177(1)	61(1)
N4	2613(2)	6379(1)	1432(1)	52(1)
N1	2298(1)	8024(1)	1694(1)	30(1)
N2	1537(1)	7330(1)	2432(1)	31(1)
N3	2299(2)	8579(1)	2778(1)	36(1)
O1	356(1)	7111(1)	1172(1)	40(1)
C1	2054(2)	8021(1)	2341(1)	30(1)
C2	3193(2)	9189(1)	2675(1)	48(1)
C3	1784(2)	8614(1)	3422(1)	49(1)
C4	2383(2)	8696(1)	1296(1)	30(1)
C5	1390(2)	9216(1)	1220(1)	32(1)
C6	1566(2)	9880(1)	862(1)	39(1)
C7	2668(2)	10021(1)	584(1)	43(1)

Fortsetzung von Tabelle A29:

C8	3608(2)	9489(1)	641(1)	40(1)
C9	3492(2)	8814(1)	995(1)	35(1)
C10	137(2)	9069(1)	1483(1)	38(1)
C11	-186(2)	9668(1)	1994(1)	54(1)
C12	-882(2)	9038(1)	913(1)	53(1)
C13	4529(2)	8226(1)	1047(1)	44(1)
C14	5680(3)	8510(2)	1444(2)	101(1)
C15	4805(3)	7933(2)	382(1)	96(1)
C16	1386(2)	6970(1)	3058(1)	33(1)
C17	2424(2)	6666(1)	3431(1)	41(1)
C18	2243(2)	6394(1)	4062(1)	49(1)
C19	1093(2)	6414(1)	4307(1)	48(1)
C20	74(2)	6673(1)	3916(1)	44(1)
C21	191(2)	6947(1)	3278(1)	36(1)
C22	3697(2)	6624(2)	3171(1)	57(1)
C23	4553(2)	7265(2)	3441(2)	80(1)
C24	4315(3)	5857(2)	3317(2)	88(1)
C25	-952(2)	7212(1)	2848(1)	47(1)
C26	-1609(3)	7883(2)	3138(2)	102(1)
C27	-1862(3)	6570(2)	2710(2)	77(1)
C28	-2021(2)	6979(2)	492(1)	67(1)
C29	264(3)	6453(2)	-124(1)	69(1)
C30	-625(3)	5589(2)	1043(1)	75(1)
C32	5223(2)	5936(2)	1459(1)	66(1)
C31	3688(12)	5948(10)	175(5)	96(3)
C33	3233(12)	4815(7)	1251(8)	99(4)
C31B	3423(7)	5498(6)	312(4)	90(2)
C33B	3213(6)	4745(3)	1633(5)	77(2)

Tabelle A30: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **30**.

Si1-N4	1.5807(17)	N1-C4	1.436(2)	C13-C15	1.500(3)
Si1-O1	1.6251(13)	N2-C1	1.353(2)	C13-C14	1.511(3)
Si1-N1	1.8165(15)	N2-C16	1.442(2)	C16-C21	1.405(3)
Si1-N2	1.8288(14)	N3-C1	1.334(2)	C16-C17	1.407(3)
Si1-C1	2.3022(17)	N3-C3	1.467(2)	C17-C18	1.398(3)
Si3-O1	1.6537(13)	N3-C2	1.469(2)	C17-C22	1.520(3)

Fortsetzung von Tabelle A30:

Si3–C29	1.845(2)	C4–C5	1.408(2)	C18–C19	1.379(3)
Si3–C28	1.852(2)	C4–C9	1.408(2)	C19–C20	1.382(3)
Si3–C30	1.853(3)	C5–C6	1.393(2)	C20–C21	1.400(3)
Si2–N4	1.6443(17)	C5–C10	1.522(2)	C21–C25	1.527(3)
Si2–C33	1.660(13)	C6–C7	1.384(3)	C22–C24	1.520(4)
Si2–C31B	1.801(6)	C7–C8	1.379(3)	C22–C23	1.528(4)
Si2–C32	1.870(3)	C8–C9	1.394(3)	C25–C27	1.506(3)
Si2–C33B	2.017(6)	C9–C13	1.521(3)	C25–C26	1.518(4)
Si2–C31	2.087(11)	C10–C12	1.533(3)		
N1–C1	1.364(2)	C10–C11	1.537(3)		
N4–Si1–O1	119.60(9)	Si1–N4–Si2	171.69(13)	C8–C9–C13	120.78(16)
N4–Si1–N1	120.69(9)	C1–N1–C4	124.99(13)	C4–C9–C13	121.48(16)
O1–Si1–N1	107.68(7)	C1–N1–Si1	91.63(10)	C5–C10–C12	110.27(15)
N4–Si1–N2	119.23(8)	C4–N1–Si1	136.81(11)	C5–C10–C11	112.48(17)
O1–Si1–N2	107.84(7)	C1–N2–C16	126.21(14)	C12–C10–C11	110.18(17)
N1–Si1–N2	72.28(6)	C1–N2–Si1	91.44(10)	C15–C13–C14	112.1(2)
N4–Si1–C1	127.58(9)	C16–N2–Si1	138.98(12)	C15–C13–C9	111.76(18)
O1–Si1–C1	112.81(6)	C1–N3–C3	123.83(15)	C14–C13–C9	112.7(2)
N1–Si1–C1	36.30(6)	C1–N3–C2	122.27(15)	C21–C16–C17	122.20(15)
N2–Si1–C1	35.98(6)	C3–N3–C2	113.74(14)	C21–C16–N2	117.95(15)
O1–Si3–C29	110.12(11)	Si1–O1–Si3	134.76(9)	C17–C16–N2	119.84(15)
O1–Si3–C28	107.42(10)	N3–C1–N2	128.71(15)	C18–C17–C16	117.21(18)
C29–Si3–C28	109.02(13)	N3–C1–N1	126.66(15)	C18–C17–C22	120.28(18)
O1–Si3–C30	109.93(10)	N2–C1–N1	104.62(13)	C16–C17–C22	122.51(16)
C29–Si3–C30	110.51(14)	N3–C1–Si1	177.75(13)	C19–C18–C17	121.50(19)
C28–Si3–C30	109.78(14)	N2–C1–Si1	52.57(8)	C18–C19–C20	120.20(17)
N4–Si2–C33	119.4(5)	N1–C1–Si1	52.07(8)	C19–C20–C21	121.02(18)
N4–Si2–C31B	117.4(2)	C5–C4–C9	121.91(16)	C20–C21–C16	117.57(17)
N4–Si2–C32	112.70(12)	C5–C4–N1	120.54(14)	C20–C21–C25	120.19(17)
C33–Si2–C32	111.5(5)	C9–C4–N1	117.55(15)	C16–C21–C25	122.24(15)
C31B–Si2–C32	110.2(3)	C6–C5–C4	117.46(16)	C17–C22–C24	111.8(2)
N4–Si2–C33B	107.3(2)	C6–C5–C10	119.32(16)	C17–C22–C23	112.4(2)
C31B–Si2–C33B	104.3(3)	C4–C5–C10	123.17(15)	C24–C22–C23	109.6(2)
C32–Si2–C33B	103.6(2)	C7–C6–C5	121.46(17)	C27–C25–C26	109.2(2)
N4–Si2–C31	106.1(4)	C8–C7–C6	120.05(17)	C27–C25–C21	111.53(19)
C33–Si2–C31	107.1(5)	C7–C8–C9	121.26(17)	C26–C25–C21	113.39(19)
C32–Si2–C31	97.4(4)	C8–C9–C4	117.73(16)		

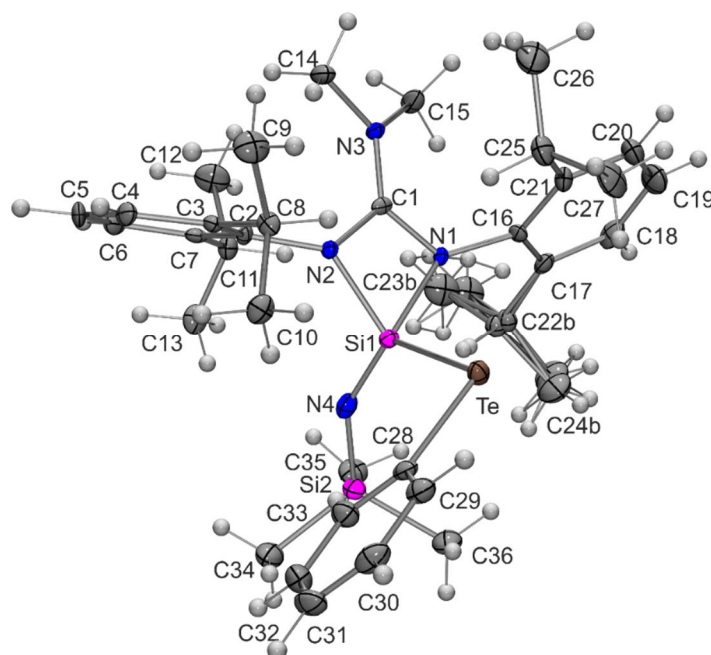
Verbindung **33**

Abb. A12: Struktur von **33** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A31: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **33**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te	1934(1)	1314(1)	6706(1)	16(1)
Si1	4044(1)	1258(1)	5909(1)	13(1)
Si2	6815(1)	1246(1)	8333(1)	19(1)
N1	3723(3)	1609(1)	4650(3)	10(1)
N2	3557(3)	1035(1)	4310(3)	10(1)
N3	3243(3)	1410(1)	2405(3)	13(1)
N4	5551(3)	1160(1)	6907(3)	18(1)
C1	3479(3)	1354(1)	3684(3)	11(1)
C2	3889(4)	690(1)	3872(3)	10(1)
C3	2884(4)	415(1)	3699(3)	12(1)
C4	3230(4)	74(1)	3350(3)	16(1)
C5	4510(4)	9(1)	3156(4)	18(1)
C6	5467(4)	283(1)	3298(3)	17(1)
C7	5200(4)	628(1)	3684(3)	13(1)
C8	1478(4)	483(1)	3913(3)	14(1)

Fortsetzung von Tabelle A31:

C9	232(4)	337(1)	2784(4)	27(1)
C10	1473(4)	323(1)	5228(4)	20(1)
C11	6320(4)	919(1)	3880(4)	16(1)
C12	6655(4)	994(1)	2588(4)	29(1)
C13	7662(4)	818(1)	4994(4)	22(1)
C14	2567(4)	1133(1)	1418(3)	21(1)
C15	3727(4)	1733(1)	1892(4)	21(1)
C16	3298(4)	1981(1)	4445(3)	12(1)
C17	4332(4)	2242(1)	4975(3)	16(1)
C18	3963(4)	2603(1)	4633(4)	24(1)
C19	2643(5)	2696(1)	3839(4)	31(1)
C20	1622(4)	2438(1)	3406(4)	26(1)
C21	1912(4)	2075(1)	3714(4)	17(1)
C22	5700(30)	2166(8)	5840(40)	16(3)
C23	6912(16)	2196(5)	5199(15)	34(3)
C24	6390(30)	2422(8)	6950(30)	38(4)
C22B	5870(40)	2123(10)	5910(40)	16(3)
C23B	6770(20)	2042(6)	5094(19)	34(3)
C24B	6160(40)	2375(10)	7150(30)	38(4)
C25	706(4)	1804(1)	3295(4)	22(1)
C26	-7(4)	1790(1)	1803(4)	37(1)
C27	-395(4)	1899(1)	3987(4)	32(1)
C28	2283(4)	869(1)	8035(3)	16(1)
C29	1126(4)	738(1)	8343(4)	20(1)
C30	1285(4)	449(1)	9205(4)	24(1)
C31	2581(4)	291(1)	9760(4)	25(1)
C32	3726(4)	422(1)	9450(4)	25(1)
C33	3588(4)	711(1)	8593(4)	22(1)
C34	7536(4)	815(1)	9214(4)	26(1)
C35	8372(4)	1488(1)	8085(4)	26(1)
C36	6128(4)	1531(1)	9454(4)	26(1)

Tabelle A32: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **33**.

Te-C28	2.132(3)	C2-C3	1.401(5)	C18-C19	1.371(5)
Te-Si1	2.5196(11)	C2-C7	1.406(5)	C19-C20	1.372(6)
Si1-N4	1.591(3)	C3-C4	1.393(5)	C20-C21	1.394(5)

Fortsetzung von Tabelle A32:

Si1–N2	1.820(3)	C3–C8	1.515(5)	C21–C25	1.525(5)
Si1–N1	1.825(3)	C4–C5	1.381(5)	C22–C24	1.50(4)
Si1–C1	2.289(3)	C5–C6	1.371(5)	C22–C23	1.57(4)
Si2–N4	1.675(3)	C6–C7	1.395(5)	C22B–C23B	1.46(5)
Si2–C34	1.878(4)	C7–C11	1.522(5)	C22B–C24B	1.57(6)
Si2–C36	1.881(4)	C8–C10	1.523(5)	C25–C26	1.528(5)
Si2–C35	1.887(4)	C8–C9	1.535(5)	C25–C27	1.546(5)
N1–C1	1.362(4)	C11–C13	1.534(5)	C28–C33	1.384(5)
N1–C16	1.439(4)	C11–C12	1.542(5)	C28–C29	1.387(5)
N2–C1	1.350(4)	C16–C17	1.400(5)	C29–C30	1.387(5)
N2–C2	1.437(4)	C16–C21	1.405(5)	C30–C31	1.376(5)
N3–C1	1.325(4)	C17–C18	1.407(5)	C31–C32	1.376(5)
N3–C15	1.462(4)	C17–C22	1.42(3)	C32–C33	1.387(5)
N3–C14	1.474(4)	C17–C22B	1.61(4)		
C28–Te–Si1	100.33(10)	N3–C1–N1	127.0(3)	C18–C17–C22	118.7(12)
N4–Si1–N2	116.25(14)	N2–C1–N1	105.4(3)	C16–C17–C22B	120.1(13)
N4–Si1–N1	124.48(15)	N3–C1–Si1	176.2(3)	C18–C17–C22B	122.9(13)
N2–Si1–N1	72.59(12)	N2–C1–Si1	52.63(16)	C19–C18–C17	121.6(4)
N4–Si1–C1	127.11(14)	N1–C1–Si1	52.88(16)	C18–C19–C20	120.2(4)
N2–Si1–C1	36.13(11)	C3–C2–C7	121.7(3)	C19–C20–C21	121.2(4)
N1–Si1–C1	36.52(11)	C3–C2–N2	117.4(3)	C20–C21–C16	117.8(3)
N4–Si1–Te	120.82(12)	C7–C2–N2	120.8(3)	C20–C21–C25	118.6(3)
N2–Si1–Te	110.33(10)	C4–C3–C2	117.8(3)	C16–C21–C25	123.5(3)
N1–Si1–Te	102.46(10)	C4–C3–C8	120.7(3)	C17–C22–C24	119(2)
C1–Si1–Te	112.06(9)	C2–C3–C8	121.5(3)	C17–C22–C23	115(2)
N4–Si2–C34	110.81(17)	C5–C4–C3	121.2(3)	C24–C22–C23	94(2)
N4–Si2–C36	111.21(17)	C6–C5–C4	120.2(3)	C23B–C22B–C24B	130(3)
C34–Si2–C36	108.69(18)	C5–C6–C7	121.3(3)	C23B–C22B–C17	110(3)
N4–Si2–C35	112.59(17)	C6–C7–C2	117.7(3)	C24B–C22B–C17	104(3)
C34–Si2–C35	105.68(18)	C6–C7–C11	119.3(3)	C21–C25–C26	113.4(3)
C36–Si2–C35	107.63(18)	C2–C7–C11	123.0(3)	C21–C25–C27	109.1(3)
C1–N1–C16	125.1(3)	C3–C8–C10	110.2(3)	C26–C25–C27	109.6(3)
C1–N1–Si1	90.6(2)	C3–C8–C9	112.8(3)	C33–C28–C29	119.6(3)
C16–N1–Si1	140.4(2)	C10–C8–C9	110.4(3)	C33–C28–Te	123.4(3)
C1–N2–C2	127.2(3)	C7–C11–C13	111.2(3)	C29–C28–Te	117.0(3)
C1–N2–Si1	91.2(2)	C7–C11–C12	111.2(3)	C28–C29–C30	119.8(4)
C2–N2–Si1	133.5(2)	C13–C11–C12	110.7(3)	C31–C30–C29	120.7(4)

Fortsetzung von Tabelle A32:

C1–N3–C15	122.7(3)	C17–C16–C21	121.8(3)	C30–C31–C32	119.3(4)
C1–N3–C14	121.4(3)	C17–C16–N1	117.1(3)	C31–C32–C33	120.7(4)
C15–N3–C14	115.8(3)	C21–C16–N1	121.0(3)	C28–C33–C32	119.8(4)
Si1–N4–Si2	148.3(2)	C16–C17–C18	117.0(3)		
N3–C1–N2	127.5(3)	C16–C17–C22	124.4(12)		

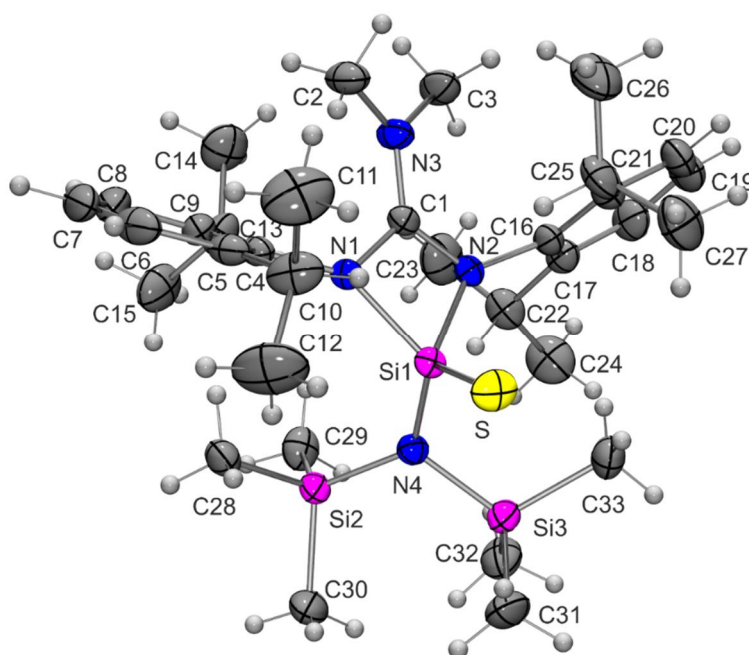
Verbindung **34**

Abb. A13: Struktur von **34** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **34**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S	703(1)	1796(1)	5764(1)	39(1)
Si1	1605(1)	1368(1)	6913(1)	24(1)
Si2	1371(1)	114(1)	7329(1)	29(1)
Si3	−402(1)	938(1)	7588(1)	33(1)
N1	3108(1)	1338(1)	6855(1)	24(1)
N2	2350(1)	1759(1)	8038(1)	25(1)

Fortsetzung von Tabelle A33:

N3	4250(1)	1986(1)	7953(1)	33(1)
N4	963(1)	804(1)	7358(1)	26(1)
C1	3306(1)	1710(1)	7658(2)	25(1)
C2	5005(2)	2114(1)	7212(2)	42(1)
C3	4547(2)	2242(1)	9000(2)	43(1)
C4	3944(1)	1087(1)	6339(2)	27(1)
C5	3943(2)	1184(1)	5257(2)	35(1)
C6	4763(2)	934(1)	4776(2)	46(1)
C7	5570(2)	617(1)	5337(2)	49(1)
C8	5573(2)	529(1)	6400(2)	43(1)
C9	4758(2)	751(1)	6929(2)	33(1)
C10	3091(2)	1544(1)	4602(2)	45(1)
C11	3613(3)	1989(1)	3993(3)	75(1)
C12	2292(3)	1195(2)	3852(2)	78(1)
C13	4793(2)	601(1)	8084(2)	40(1)
C14	5775(2)	863(1)	8799(2)	56(1)
C15	4837(2)	-25(1)	8251(2)	57(1)
C16	2114(1)	2179(1)	8765(2)	29(1)
C17	1978(2)	2011(1)	9781(2)	33(1)
C18	1872(2)	2416(1)	10532(2)	43(1)
C19	1861(2)	2967(1)	10259(2)	49(1)
C20	1930(2)	3122(1)	9244(2)	45(1)
C21	2052(2)	2735(1)	8459(2)	35(1)
C22	1969(2)	1406(1)	10084(2)	39(1)
C23	3110(2)	1200(1)	10571(2)	64(1)
C24	1134(2)	1282(1)	10825(2)	59(1)
C25	2083(2)	2930(1)	7338(2)	43(1)
C26	3035(2)	3328(1)	7273(3)	63(1)
C27	982(2)	3200(1)	6879(2)	59(1)
C28	2258(2)	4(1)	6293(2)	39(1)
C29	2072(2)	-93(1)	8671(2)	43(1)
C30	189(2)	-364(1)	6903(2)	50(1)
C31	-1430(2)	802(1)	6388(2)	52(1)
C32	-720(2)	499(1)	8714(2)	51(1)
C33	-608(2)	1658(1)	8027(2)	45(1)

Tabelle A34: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **34**.

S–Si1	1.9976(7)	N2–C1	1.344(2)	C13–C14	1.540(3)
Si1–N4	1.7235(15)	N2–C16	1.443(2)	C13–C15	1.541(3)
Si1–N2	1.8492(16)	N3–C1	1.345(2)	C16–C17	1.397(3)
Si1–N1	1.8627(15)	N3–C2	1.459(3)	C16–C21	1.410(3)
Si1–C1	2.3181(18)	N3–C3	1.474(3)	C17–C18	1.398(3)
Si2–N4	1.7573(15)	C4–C5	1.406(3)	C17–C22	1.524(3)
Si2–C28	1.860(2)	C4–C9	1.419(3)	C18–C19	1.387(3)
Si2–C29	1.872(2)	C5–C6	1.398(3)	C19–C20	1.369(4)
Si2–C30	1.877(2)	C5–C10	1.518(3)	C20–C21	1.403(3)
Si3–N4	1.7783(16)	C6–C7	1.372(4)	C21–C25	1.518(3)
Si3–C31	1.866(2)	C7–C8	1.378(4)	C22–C24	1.530(3)
Si3–C33	1.870(2)	C8–C9	1.401(3)	C22–C23	1.532(3)
Si3–C32	1.882(3)	C9–C13	1.518(3)	C25–C26	1.532(3)
N1–C1	1.364(2)	C10–C12	1.525(4)	C25–C27	1.541(3)
N1–C4	1.440(2)	C10–C11	1.533(3)		
N4–Si1–N2	110.54(8)	C1–N2–Si1	91.70(12)	C5–C10–C12	110.5(2)
N4–Si1–N1	119.28(7)	C16–N2–Si1	138.05(12)	C5–C10–C11	112.51(19)
N2–Si1–N1	70.96(7)	C1–N3–C2	122.11(17)	C12–C10–C11	110.7(2)
N4–Si1–S	115.31(6)	C1–N3–C3	123.54(17)	C9–C13–C14	112.53(19)
N2–Si1–S	117.39(5)	C2–N3–C3	113.94(16)	C9–C13–C15	111.7(2)
N1–Si1–S	115.80(6)	Si1–N4–Si2	127.54(9)	C14–C13–C15	108.65(19)
N4–Si1–C1	125.49(7)	Si1–N4–Si3	113.61(8)	C17–C16–C21	122.11(18)
N2–Si1–C1	35.42(7)	Si2–N4–Si3	117.27(8)	C17–C16–N2	117.25(16)
N1–Si1–C1	36.04(6)	N2–C1–N3	128.22(17)	C21–C16–N2	120.63(18)
S–Si1–C1	118.82(5)	N2–C1–N1	105.42(14)	C16–C17–C18	118.11(19)
N4–Si2–C28	110.68(9)	N3–C1–N1	126.28(17)	C16–C17–C22	121.81(18)
N4–Si2–C29	109.36(9)	N2–C1–Si1	52.88(9)	C18–C17–C22	120.1(2)
C28–Si2–C29	112.18(10)	N3–C1–Si1	169.02(14)	C19–C18–C17	120.5(2)
N4–Si2–C30	112.87(9)	N1–C1–Si1	53.47(8)	C20–C19–C18	120.5(2)
C28–Si2–C30	102.44(11)	C5–C4–C9	121.12(18)	C19–C20–C21	121.6(2)
C29–Si2–C30	109.20(12)	C5–C4–N1	119.18(17)	C20–C21–C16	117.0(2)
N4–Si3–C31	111.71(10)	C9–C4–N1	119.69(18)	C20–C21–C25	119.25(19)
N4–Si3–C33	113.30(9)	C6–C5–C4	117.9(2)	C16–C21–C25	123.76(18)
C31–Si3–C33	107.98(11)	C6–C5–C10	119.5(2)	C17–C22–C24	112.38(19)
N4–Si3–C32	109.51(9)	C4–C5–C10	122.61(19)	C17–C22–C23	112.22(19)
C31–Si3–C32	109.66(12)	C7–C6–C5	121.8(2)	C24–C22–C23	110.0(2)

Fortsetzung von Tabelle A34:

C33–Si3–C32	104.39(12)	C6–C7–C8	119.9(2)	C21–C25–C26	112.2(2)
C1–N1–C4	124.74(14)	C7–C8–C9	121.5(2)	C21–C25–C27	110.3(2)
C1–N1–Si1	90.49(11)	C8–C9–C4	117.7(2)	C26–C25–C27	110.1(2)
C4–N1–Si1	144.76(12)	C8–C9–C13	117.47(19)		
C1–N2–C16	124.71(14)	C4–C9–C13	124.82(17)		

Verbindung **35**

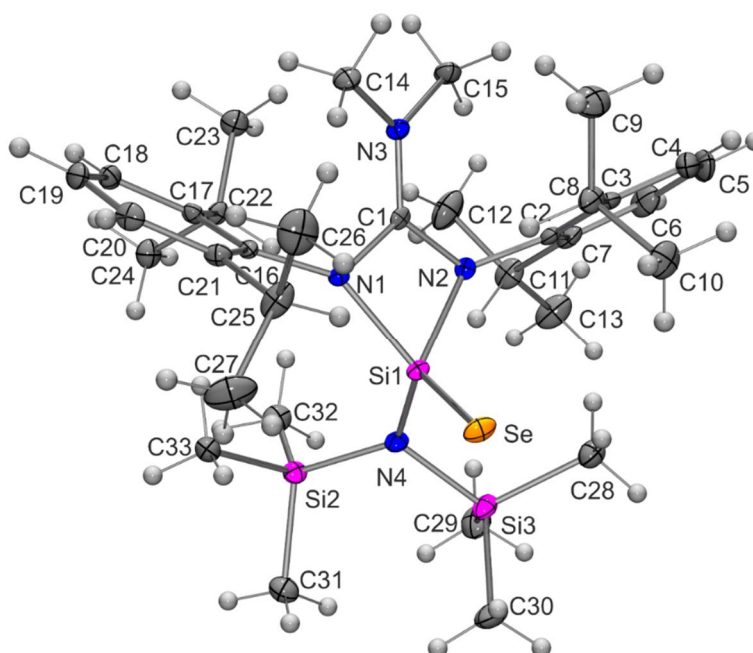


Abb. A14: Struktur von **35** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **35**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Se	-568(1)	3508(1)	5955(1)	17(1)
Si1	1455(1)	3561(1)	6481(1)	10(1)
Si2	3135(1)	4709(1)	6259(1)	14(1)
Si3	2222(1)	3813(1)	4898(1)	17(1)
N1	1839(2)	3565(1)	7614(1)	10(1)
N2	2328(2)	2838(1)	6844(1)	10(1)

Fortsetzung von Tabelle A35:

N3	2530(2)	2590(1)	8264(1)	12(1)
N4	2388(2)	3999(1)	5947(1)	13(1)
C1	2275(2)	2971(1)	7624(1)	10(1)
C2	2430(2)	2219(1)	6547(1)	12(1)
C3	1449(3)	1784(1)	6569(2)	14(1)
C4	1663(3)	1181(1)	6318(2)	20(1)
C5	2792(3)	1022(1)	6061(2)	26(1)
C6	3738(3)	1463(1)	6032(2)	24(1)
C7	3581(3)	2071(1)	6263(2)	15(1)
C8	179(2)	1932(1)	6845(2)	17(1)
C9	-40(3)	1541(1)	7568(2)	27(1)
C10	-985(3)	1851(1)	6144(2)	24(1)
C11	4632(3)	2554(1)	6236(2)	20(1)
C12	5629(3)	2590(2)	7033(2)	32(1)
C13	5356(3)	2452(2)	5532(2)	28(1)
C14	1909(3)	2662(1)	8979(2)	16(1)
C15	3362(3)	2040(1)	8305(2)	16(1)
C16	1878(2)	3922(1)	8348(1)	10(1)
C17	3092(2)	4063(1)	8840(2)	12(1)
C18	3102(2)	4340(1)	9593(2)	14(1)
C19	1954(3)	4486(1)	9851(2)	17(1)
C20	783(3)	4377(1)	9341(2)	16(1)
C21	714(2)	4096(1)	8583(2)	13(1)
C22	4396(2)	3932(1)	8594(2)	12(1)
C23	5153(3)	3420(1)	9116(2)	18(1)
C24	5242(3)	4516(1)	8658(2)	19(1)
C25	-608(3)	3983(1)	8054(2)	21(1)
C26	-1510(3)	3602(2)	8484(2)	31(1)
C27	-1245(3)	4594(2)	7746(2)	34(1)
C28	1828(3)	2981(1)	4683(2)	20(1)
C29	3818(3)	3938(1)	4569(2)	27(1)
C30	933(3)	4270(1)	4239(2)	26(1)
C31	2885(3)	5317(1)	5455(2)	21(1)
C32	4925(3)	4585(1)	6572(2)	20(1)
C33	2375(3)	5051(1)	7075(2)	18(1)

Tabelle A36: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**.

Se–Si1	2.1464(8)	N2–C1	1.354(3)	C11–C13	1.537(4)
Si1–N4	1.729(2)	N2–C2	1.440(3)	C11–C12	1.542(4)
Si1–N2	1.859(2)	N3–C1	1.344(3)	C16–C21	1.404(3)
Si1–N1	1.873(2)	N3–C15	1.469(3)	C16–C17	1.418(3)
Si1–C1	2.335(3)	N3–C14	1.478(3)	C17–C18	1.400(3)
Si2–N4	1.759(2)	C2–C3	1.401(4)	C17–C22	1.528(3)
Si2–C33	1.864(3)	C2–C7	1.415(4)	C18–C19	1.391(4)
Si2–C31	1.871(3)	C3–C4	1.404(4)	C19–C20	1.381(4)
Si2–C32	1.874(3)	C3–C8	1.525(4)	C20–C21	1.402(4)
Si3–N4	1.787(2)	C4–C5	1.379(4)	C21–C25	1.523(4)
Si3–C30	1.866(3)	C5–C6	1.385(4)	C22–C24	1.536(3)
Si3–C28	1.867(3)	C6–C7	1.392(4)	C22–C23	1.540(3)
Si3–C29	1.879(3)	C7–C11	1.527(4)	C25–C27	1.530(4)
N1–C1	1.364(3)	C8–C9	1.532(4)	C25–C26	1.533(4)
N1–C16	1.452(3)	C8–C10	1.543(4)		
N4–Si1–N2	109.91(10)	C1–N2–Si1	91.87(15)	C3–C8–C9	113.2(2)
N4–Si1–N1	119.30(10)	C2–N2–Si1	137.16(17)	C3–C8–C10	110.9(2)
N2–Si1–N1	70.72(9)	C1–N3–C15	124.2(2)	C9–C8–C10	109.2(2)
N4–Si1–Se	115.36(8)	C1–N3–C14	122.3(2)	C7–C11–C13	112.8(2)
N2–Si1–Se	118.66(7)	C15–N3–C14	113.3(2)	C7–C11–C12	112.8(2)
N1–Si1–Se	115.39(7)	Si1–N4–Si2	126.08(12)	C13–C11–C12	108.9(2)
N4–Si1–C1	124.70(10)	Si1–N4–Si3	115.29(12)	C21–C16–C17	120.9(2)
N2–Si1–C1	35.41(8)	Si2–N4–Si3	116.59(11)	C21–C16–N1	119.6(2)
N1–Si1–C1	35.74(8)	N3–C1–N2	127.4(2)	C17–C16–N1	119.4(2)
Se–Si1–C1	119.66(7)	N3–C1–N1	127.2(2)	C18–C17–C16	118.3(2)
N4–Si2–C33	109.73(11)	N2–C1–N1	105.2(2)	C18–C17–C22	117.9(2)
N4–Si2–C31	113.87(12)	N3–C1–Si1	169.64(18)	C16–C17–C22	123.8(2)
C33–Si2–C31	103.30(12)	N2–C1–Si1	52.72(12)	C19–C18–C17	121.2(2)
N4–Si2–C32	109.14(12)	N1–C1–Si1	53.33(12)	C20–C19–C18	119.4(2)
C33–Si2–C32	113.15(13)	C3–C2–C7	122.3(2)	C19–C20–C21	121.8(2)
C31–Si2–C32	107.62(13)	C3–C2–N2	120.9(2)	C20–C21–C16	118.1(2)
N4–Si3–C30	113.20(12)	C7–C2–N2	116.8(2)	C20–C21–C25	119.3(2)
N4–Si3–C28	112.73(11)	C2–C3–C4	117.3(2)	C16–C21–C25	122.6(2)
C30–Si3–C28	106.64(13)	C2–C3–C8	123.8(2)	C17–C22–C24	111.3(2)
N4–Si3–C29	109.21(12)	C4–C3–C8	118.9(2)	C17–C22–C23	111.9(2)
C30–Si3–C29	109.71(14)	C5–C4–C3	121.4(3)	C24–C22–C23	108.7(2)

Fortsetzung von Tabelle A36:

C28–Si3–C29	105.01(13)	C4–C5–C6	120.2(3)	C21–C25–C27	110.6(2)
C1–N1–C16	122.42(19)	C5–C6–C7	121.3(3)	C21–C25–C26	112.8(2)
C1–N1–Si1	90.93(14)	C6–C7–C2	117.5(2)	C27–C25–C26	110.8(2)
C16–N1–Si1	146.59(16)	C6–C7–C11	121.1(2)		
C1–N2–C2	123.6(2)	C2–C7–C11	121.4(2)		

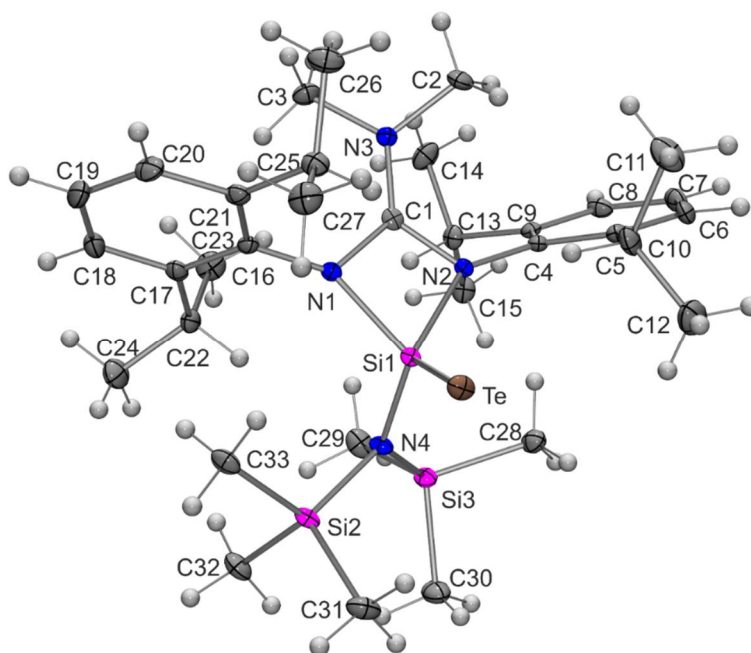
Verbindung **36**

Abb. A15: Struktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **36**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(eq)$
Te	7595(1)	9215(1)	7546(1)	14(1)
Si1	6865(1)	9835(1)	6586(1)	10(1)
Si3	8182(1)	9718(1)	5242(1)	13(1)
Si2	6895(1)	8321(1)	5870(1)	13(1)
N2	6824(2)	10936(1)	6600(1)	9(1)
N1	5190(2)	10163(1)	6548(1)	10(1)
N3	4776(2)	11538(1)	6775(1)	12(1)

Fortsetzung von Tabelle A37:

N4	7263(2)	9350(1)	5882(1)	11(1)
C1	5527(3)	10925(2)	6642(1)	10(1)
C2	5233(3)	12208(2)	7158(2)	18(1)
C3	3402(3)	11564(2)	6619(2)	16(1)
C4	7593(3)	11643(2)	6546(1)	11(1)
C5	8459(3)	11831(2)	7042(1)	13(1)
C6	9211(3)	12504(2)	6974(2)	16(1)
C7	9098(3)	12993(2)	6450(2)	18(1)
C8	8222(3)	12815(2)	5973(1)	15(1)
C9	7463(3)	12136(2)	6004(1)	12(1)
C10	8568(3)	11361(2)	7658(1)	18(1)
C11	8281(4)	11869(2)	8253(2)	26(1)
C12	9894(3)	10990(2)	7722(2)	29(1)
C13	6537(3)	11991(2)	5452(1)	14(1)
C14	5461(3)	12604(2)	5452(2)	21(1)
C15	7190(3)	12023(2)	4790(1)	17(1)
C16	3951(3)	9839(2)	6668(1)	11(1)
C17	3259(3)	9565(2)	6124(1)	14(1)
C18	2053(3)	9255(2)	6228(1)	18(1)
C19	1533(3)	9210(2)	6841(2)	21(1)
C20	2228(3)	9471(2)	7361(2)	19(1)
C21	3458(3)	9784(2)	7297(1)	14(1)
C22	3816(3)	9626(2)	5446(1)	15(1)
C23	3579(3)	10437(2)	5144(2)	22(1)
C24	3302(3)	8993(2)	4990(2)	22(1)
C25	4159(3)	10053(2)	7896(1)	16(1)
C26	3480(3)	10743(2)	8236(1)	22(1)
C27	4328(3)	9374(2)	8373(2)	22(1)
C28	9288(3)	10500(2)	5535(2)	17(1)
C29	7103(3)	10042(2)	4582(1)	20(1)
C30	9293(3)	8962(2)	4896(2)	22(1)
C31	8244(3)	7710(2)	6172(2)	21(1)
C32	6475(3)	7985(2)	5038(1)	19(1)
C33	5422(3)	8082(2)	6337(1)	17(1)

Tabelle A38: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36**.

Te–Si1	2.3819(9)	N1–C1	1.353(4)	C13–C14	1.535(4)
Si1–N4	1.730(2)	N1–C16	1.435(4)	C13–C15	1.539(4)
Si1–N1	1.846(3)	N3–C1	1.335(4)	C16–C21	1.408(4)
Si1–N2	1.867(2)	N3–C2	1.467(4)	C16–C17	1.420(4)
Si1–C1	2.323(3)	N3–C3	1.479(4)	C17–C18	1.388(4)
Si3–N4	1.756(2)	C4–C9	1.408(4)	C17–C22	1.529(4)
Si3–C29	1.862(3)	C4–C5	1.412(4)	C18–C19	1.388(4)
Si3–C28	1.864(3)	C5–C6	1.395(4)	C19–C20	1.375(4)
Si3–C30	1.877(3)	C5–C10	1.512(4)	C20–C21	1.403(4)
Si2–N4	1.786(2)	C6–C7	1.374(4)	C21–C25	1.515(4)
Si2–C31	1.863(3)	C7–C8	1.384(4)	C22–C24	1.530(4)
Si2–C33	1.870(3)	C8–C9	1.402(4)	C22–C23	1.531(4)
Si2–C32	1.873(3)	C9–C13	1.523(4)	C25–C27	1.531(4)
N2–C1	1.364(4)	C10–C12	1.533(4)	C25–C26	1.542(4)
N2–C4	1.450(3)	C10–C11	1.537(4)		
N4–Si1–N1	109.69(12)	C1–N1–Si1	91.84(18)	C5–C10–C12	111.1(3)
N4–Si1–N2	119.67(11)	C16–N1–Si1	137.79(19)	C5–C10–C11	111.7(2)
N1–Si1–N2	71.19(11)	C1–N3–C2	121.4(3)	C12–C10–C11	109.8(3)
N4–Si1–C1	124.56(11)	C1–N3–C3	123.7(3)	C9–C13–C14	111.2(2)
N1–Si1–C1	35.59(10)	C2–N3–C3	114.5(2)	C9–C13–C15	112.5(2)
N2–Si1–C1	35.96(10)	Si1–N4–Si3	127.05(13)	C14–C13–C15	107.7(2)
N4–Si1–Te	114.85(9)	Si1–N4–Si2	115.12(12)	C21–C16–C17	121.8(3)
N1–Si1–Te	118.42(8)	Si3–N4–Si2	117.10(13)	C21–C16–N1	121.3(3)
N2–Si1–Te	115.81(8)	N3–C1–N1	128.2(3)	C17–C16–N1	116.8(3)
C1–Si1–Te	120.21(7)	N3–C1–N2	126.3(3)	C18–C17–C16	117.9(3)
N4–Si3–C29	109.12(14)	N1–C1–N2	105.4(2)	C18–C17–C22	121.2(3)
N4–Si3–C28	110.45(13)	N3–C1–Si1	171.0(2)	C16–C17–C22	120.9(3)
C29–Si3–C28	114.15(14)	N1–C1–Si1	52.58(15)	C17–C18–C19	121.4(3)
N4–Si3–C30	112.90(14)	N2–C1–Si1	53.47(14)	C20–C19–C18	119.6(3)
C29–Si3–C30	107.26(15)	C9–C4–C5	120.8(3)	C19–C20–C21	122.4(3)
C28–Si3–C30	102.89(15)	C9–C4–N2	120.0(3)	C20–C21–C16	116.8(3)
N4–Si2–C31	112.00(14)	C5–C4–N2	119.3(2)	C20–C21–C25	118.9(3)
N4–Si2–C33	112.52(12)	C6–C5–C4	118.4(3)	C16–C21–C25	124.3(3)
C31–Si2–C33	109.47(15)	C6–C5–C10	118.3(3)	C17–C22–C24	112.8(3)
N4–Si2–C32	111.17(12)	C4–C5–C10	123.2(3)	C17–C22–C23	112.2(2)
C31–Si2–C32	108.68(15)	C7–C6–C5	121.6(3)	C24–C22–C23	108.5(2)

Fortsetzung von Tabelle A38:

C33–Si2–C32	102.54(15)	C6–C7–C8	119.6(3)	C21–C25–C27	111.2(3)
C1–N2–C4	124.9(2)	C7–C8–C9	121.6(3)	C21–C25–C26	112.4(3)
C1–N2–Si1	90.57(17)	C8–C9–C4	118.0(3)	C27–C25–C26	109.1(2)
C4–N2–Si1	144.3(2)	C8–C9–C13	117.5(2)		
C1–N1–C16	125.3(2)	C4–C9–C13	124.6(3)		

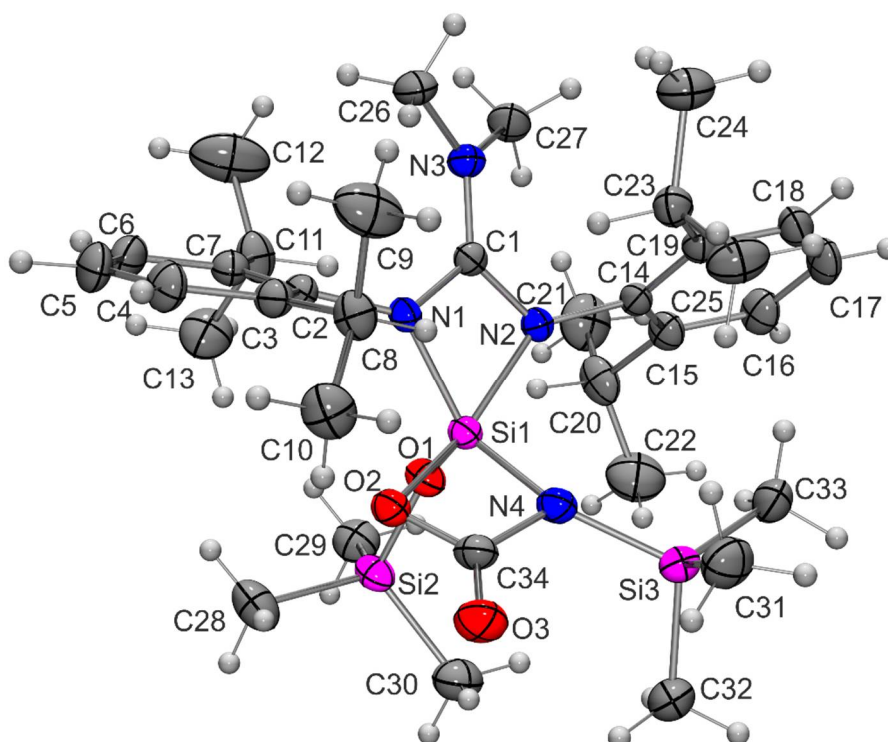
Verbindung **37**

Abb. A16: Struktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **37**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	6207(1)	6972(1)	2629(1)	23(1)
Si2	3633(1)	9624(1)	3002(1)	30(1)
Si3	5452(1)	6374(1)	1087(1)	31(1)
O1	5282(1)	8543(1)	2797(1)	31(1)
O3	4041(2)	5262(2)	2377(1)	43(1)

Fortsetzung von Tabelle A39:

O2	4982(1)	6188(1)	3058(1)	29(1)
N1	7594(2)	6024(2)	3200(1)	24(1)
N2	7975(2)	7187(2)	2258(1)	23(1)
N3	9933(2)	6235(2)	2969(1)	27(1)
N4	5695(2)	6363(2)	1959(1)	29(1)
C1	8608(2)	6462(2)	2816(1)	22(1)
C2	7499(2)	5551(2)	3924(1)	24(1)
C3	7360(2)	4271(2)	4099(1)	28(1)
C4	7097(2)	3871(2)	4799(1)	36(1)
C5	6987(2)	4679(2)	5302(1)	40(1)
C6	7191(2)	5903(2)	5118(1)	35(1)
C7	7447(2)	6368(2)	4427(1)	28(1)
C8	7538(2)	3310(2)	3571(1)	34(1)
C9	8953(3)	2066(3)	3628(2)	58(1)
C34	4809(2)	5863(2)	2461(1)	30(1)
C10	6278(3)	2822(2)	3630(1)	44(1)
C11	7630(2)	7744(2)	4272(1)	38(1)
C12	8895(3)	7773(3)	4592(2)	73(1)
C13	6264(3)	8890(2)	4516(1)	51(1)
C14	8749(2)	7377(2)	1600(1)	24(1)
C15	8400(2)	8717(2)	1276(1)	29(1)
C16	9096(2)	8903(2)	619(1)	36(1)
C17	10120(2)	7815(2)	304(1)	37(1)
C18	10475(2)	6508(2)	637(1)	32(1)
C19	9798(2)	6253(2)	1284(1)	27(1)
C20	7323(2)	9944(2)	1625(1)	40(1)
C21	8063(3)	10891(3)	1756(2)	58(1)
C22	6044(3)	10741(3)	1210(2)	60(1)
C23	10211(2)	4766(2)	1598(1)	30(1)
C24	11826(2)	4089(2)	1674(1)	46(1)
C25	9782(3)	3923(2)	1175(1)	48(1)
C26	10706(2)	5048(2)	3428(1)	37(1)
C27	10662(2)	7184(2)	2694(1)	35(1)
C28	2763(3)	8968(2)	3800(1)	47(1)
C29	3786(2)	11246(2)	3139(1)	42(1)
C30	2518(2)	9907(3)	2282(1)	45(1)
C31	5844(3)	4590(2)	906(1)	46(1)
C32	3548(2)	7440(3)	935(1)	43(1)

Fortsetzung von Tabelle A39:

C33	6613(2)	7125(2)	477(1)	40(1)
-----	---------	---------	--------	-------

Tabelle A40: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **37**.

Si1–O1	1.6293(15)	N1–C1	1.362(2)	C8–C9	1.535(3)
Si1–N4	1.7775(19)	N1–C2	1.443(2)	C11–C13	1.514(3)
Si1–O2	1.7877(14)	N2–C1	1.342(2)	C11–C12	1.522(4)
Si1–N1	1.8200(16)	N2–C14	1.434(2)	C14–C19	1.408(3)
Si1–N2	1.9042(16)	N3–C1	1.340(2)	C14–C15	1.409(3)
Si1–C34	2.248(2)	N3–C27	1.464(3)	C15–C16	1.396(3)
Si1–C1	2.3477(19)	N3–C26	1.466(2)	C15–C20	1.518(3)
Si2–O1	1.6459(15)	N4–C34	1.411(3)	C16–C17	1.375(3)
Si2–C28	1.855(2)	C2–C7	1.397(3)	C17–C18	1.385(3)
Si2–C29	1.857(2)	C2–C3	1.412(3)	C18–C19	1.390(3)
Si2–C30	1.866(2)	C3–C4	1.395(3)	C19–C23	1.532(3)
Si3–N4	1.7720(18)	C3–C8	1.512(3)	C20–C22	1.528(3)
Si3–C33	1.857(2)	C4–C5	1.374(3)	C20–C21	1.538(4)
Si3–C32	1.863(2)	C5–C6	1.386(3)	C23–C25	1.526(3)
Si3–C31	1.866(3)	C6–C7	1.397(3)	C23–C24	1.529(3)
O3–C34	1.222(3)	C7–C11	1.529(3)		
O2–C34	1.330(3)	C8–C10	1.532(3)		
O1–Si1–N4	117.58(8)	C32–Si3–C31	108.77(12)	C6–C7–C11	117.9(2)
O1–Si1–O2	99.55(7)	Si1–O1–Si2	142.99(10)	C3–C8–C10	113.59(18)
N4–Si1–O2	75.16(7)	C34–O2–Si1	91.04(11)	C3–C8–C9	110.16(19)
O1–Si1–N1	114.28(8)	C1–N1–C2	128.78(15)	C10–C8–C9	109.30(19)
N4–Si1–N1	128.03(8)	C1–N1–Si1	93.97(10)	O3–C34–O2	126.56(19)
O2–Si1–N1	93.63(7)	C2–N1–Si1	131.64(12)	O3–C34–N4	128.5(2)
O1–Si1–N2	97.84(7)	C1–N2–C14	124.06(15)	O2–C34–N4	104.93(16)
N4–Si1–N2	105.21(8)	C1–N2–Si1	90.96(11)	O3–C34–Si1	179.22(18)
O2–Si1–N2	160.00(6)	C14–N2–Si1	139.42(13)	O2–C34–Si1	52.68(9)
N1–Si1–N2	70.12(7)	C1–N3–C27	121.15(15)	N4–C34–Si1	52.25(10)
O1–Si1–C34	112.97(8)	C1–N3–C26	121.83(16)	C13–C11–C12	109.2(2)
N4–Si1–C34	38.88(7)	C27–N3–C26	117.01(16)	C13–C11–C7	111.02(19)
O2–Si1–C34	36.28(7)	C34–N4–Si3	116.01(13)	C12–C11–C7	112.95(19)
N1–Si1–C34	114.77(7)	C34–N4–Si1	88.87(12)	C19–C14–C15	121.42(17)
N2–Si1–C34	140.46(8)	Si3–N4–Si1	152.78(10)	C19–C14–N2	120.76(16)
O1–Si1–C1	107.51(7)	N3–C1–N2	127.84(16)	C15–C14–N2	117.81(17)

Fortsetzung von Tabelle A40:

N4–Si1–C1	124.24(8)	N3–C1–N1	127.50(16)	C16–C15–C14	118.19(19)
O2–Si1–C1	128.54(6)	N2–C1–N1	104.66(15)	C16–C15–C20	119.85(17)
N1–Si1–C1	35.37(6)	N3–C1–Si1	175.10(15)	C14–C15–C20	121.95(17)
N2–Si1–C1	34.85(6)	N2–C1–Si1	54.19(9)	C17–C16–C15	121.01(19)
C34–Si1–C1	138.56(7)	N1–C1–Si1	50.66(8)	C16–C17–C18	120.07(19)
O1–Si2–C28	111.25(9)	C7–C2–C3	121.93(17)	C17–C18–C19	121.6(2)
O1–Si2–C29	107.00(9)	C7–C2–N1	121.13(16)	C18–C19–C14	117.67(17)
C28–Si2–C29	109.89(12)	C3–C2–N1	116.80(18)	C18–C19–C23	117.95(18)
O1–Si2–C30	109.59(10)	C4–C3–C2	117.5(2)	C14–C19–C23	124.36(17)
C28–Si2–C30	108.76(12)	C4–C3–C8	119.26(18)	C15–C20–C22	112.2(2)
C29–Si2–C30	110.34(11)	C2–C3–C8	123.21(17)	C15–C20–C21	110.90(19)
N4–Si3–C33	112.10(9)	C5–C4–C3	121.7(2)	C22–C20–C21	110.27(19)
N4–Si3–C32	109.90(10)	C4–C5–C6	119.66(19)	C25–C23–C24	109.52(18)
C33–Si3–C32	106.69(10)	C5–C6–C7	121.5(2)	C25–C23–C19	111.81(17)
N4–Si3–C31	108.84(10)	C2–C7–C6	117.62(19)	C24–C23–C19	111.84(17)
C33–Si3–C31	110.48(12)	C2–C7–C11	124.47(17)		

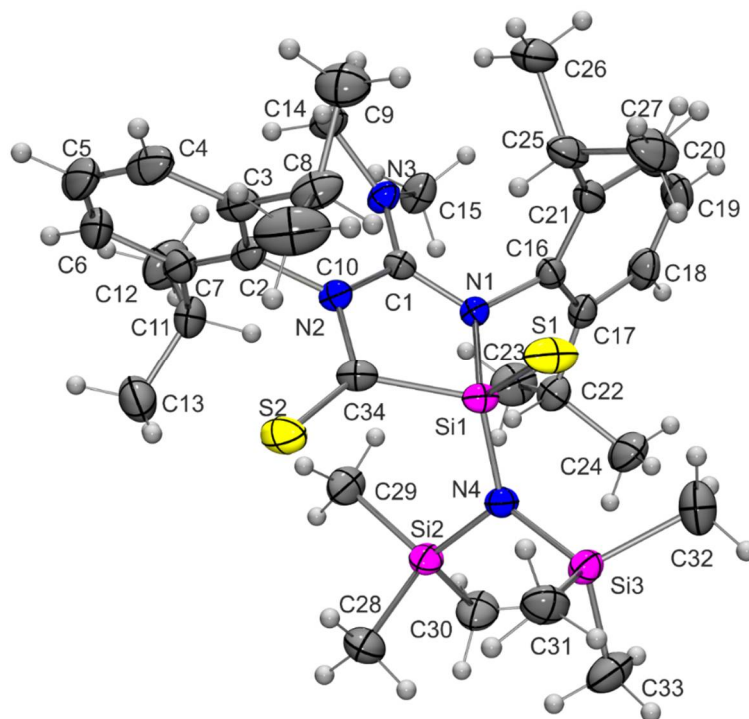
Verbindung **38**

Abb. A17: Struktur von **38** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **38**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S1	3580(1)	1865(1)	2943(1)	44(1)
C1	1531(2)	3753(1)	3396(1)	23(1)
S2	4815(1)	3333(1)	4291(1)	41(1)
C2	3336(2)	4796(1)	3720(1)	30(1)
Si1	2671(1)	2239(1)	3603(1)	25(1)
Si2	2173(1)	1791(1)	4820(1)	30(1)
Si3	2999(1)	465(1)	3999(1)	31(1)
C3	4268(2)	4983(1)	3352(1)	35(1)
N2	2750(1)	3949(1)	3660(1)	25(1)
N1	1235(1)	2916(1)	3369(1)	23(1)
N3	711(2)	4378(1)	3211(1)	27(1)
N4	2404(2)	1509(1)	4119(1)	26(1)
C4	4883(2)	5778(1)	3422(1)	44(1)
C34	3456(2)	3247(1)	3889(1)	28(1)
C14	1077(2)	5207(1)	2988(1)	34(1)
C5	4590(2)	6332(1)	3839(1)	49(1)
C6	3684(2)	6127(1)	4195(1)	44(1)
C7	3021(2)	5347(1)	4145(1)	34(1)
C8	4625(2)	4387(1)	2898(1)	41(1)
C9	4322(2)	4766(2)	2304(1)	50(1)
C10	6057(3)	4150(2)	2988(1)	65(1)
C11	2054(2)	5142(1)	4558(1)	37(1)
C12	992(3)	5827(2)	4555(1)	58(1)
C13	2720(3)	5021(2)	5156(1)	56(1)
C16	148(2)	2626(1)	2972(1)	26(1)
C15	-681(2)	4293(1)	3224(1)	36(1)
C17	-916(2)	2233(1)	3186(1)	29(1)
C18	-2004(2)	2064(1)	2809(1)	39(1)
C19	-2032(2)	2245(1)	2241(1)	44(1)
C20	-945(2)	2566(1)	2034(1)	41(1)
C21	174(2)	2754(1)	2384(1)	31(1)
C22	-949(2)	1972(1)	3798(1)	32(1)
C23	-1980(3)	2448(2)	4090(1)	52(1)
C24	-1196(3)	1014(1)	3830(1)	49(1)

Fortsetzung von Tabelle A41:

C25	1333(2)	3061(1)	2102(1)	36(1)
C26	1044(3)	3888(1)	1766(1)	46(1)
C27	1759(3)	2369(2)	1704(1)	54(1)
C28	3699(3)	1666(1)	5295(1)	44(1)
C29	1638(2)	2917(1)	4877(1)	40(1)
C30	876(3)	1159(1)	5118(1)	46(1)
C31	4797(2)	474(1)	4062(1)	42(1)
C32	2265(2)	-3(1)	3319(1)	48(1)
C33	2537(3)	-306(1)	4549(1)	50(1)

Tabelle A42: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **38**.

Si1-Si1	2.0072(8)	Si3-N4	1.7885(15)	C8-C9	1.538(3)
C1-N3	1.348(2)	Si3-C32	1.869(2)	C11-C13	1.529(3)
C1-N1	1.353(2)	Si3-C31	1.870(2)	C11-C12	1.546(3)
C1-N2	1.394(2)	Si3-C33	1.884(2)	C16-C17	1.413(3)
S2-C34	1.6327(19)	C3-C4	1.408(3)	C16-C21	1.418(3)
C2-C7	1.398(3)	C3-C8	1.507(3)	C17-C18	1.397(3)
C2-C3	1.409(3)	N2-C34	1.405(2)	C17-C22	1.519(3)
C2-N2	1.467(2)	N1-C16	1.472(2)	C18-C19	1.380(3)
Si1-N4	1.7263(15)	N3-C15	1.465(2)	C19-C20	1.382(4)
Si1-N1	1.8765(15)	N3-C14	1.474(2)	C20-C21	1.395(3)
Si1-C34	1.8799(19)	C4-C5	1.381(4)	C21-C25	1.524(3)
Si2-N4	1.7700(16)	C5-C6	1.375(4)	C22-C24	1.533(3)
Si2-C28	1.866(2)	C6-C7	1.407(3)	C22-C23	1.538(3)
Si2-C29	1.866(2)	C7-C11	1.518(3)	C25-C27	1.541(3)
Si2-C30	1.880(2)	C8-C10	1.536(3)	C25-C26	1.541(3)
N3-C1-N1	124.06(16)	C4-C3-C2	116.7(2)	C3-C8-C10	111.3(2)
N3-C1-N2	120.39(14)	C4-C3-C8	119.5(2)	C3-C8-C9	112.12(18)
N1-C1-N2	115.47(14)	C2-C3-C8	123.79(17)	C10-C8-C9	108.9(2)
C7-C2-C3	123.49(17)	C1-N2-C34	114.76(14)	C7-C11-C13	111.18(19)
C7-C2-N2	120.36(17)	C1-N2-C2	126.59(14)	C7-C11-C12	112.11(18)
C3-C2-N2	116.03(17)	C34-N2-C2	118.65(15)	C13-C11-C12	110.3(2)
N4-Si1-N1	113.81(7)	C1-N1-C16	119.31(14)	C17-C16-C21	121.10(17)
N4-Si1-C34	113.59(8)	C1-N1-Si1	111.50(11)	C17-C16-N1	119.18(16)
N1-Si1-C34	86.18(7)	C16-N1-Si1	123.63(10)	C21-C16-N1	119.71(17)

Fortsetzung von Tabelle A42:

N4–Si1–S1	119.21(6)	C1–N3–C15	121.74(15)	C18–C17–C16	118.06(19)
N1–Si1–S1	111.37(5)	C1–N3–C14	125.63(16)	C18–C17–C22	117.70(18)
C34–Si1–S1	107.83(7)	C15–N3–C14	112.62(14)	C16–C17–C22	124.24(17)
N4–Si2–C28	110.62(10)	Si1–N4–Si2	123.63(8)	C19–C18–C17	121.4(2)
N4–Si2–C29	112.22(8)	Si1–N4–Si3	114.31(9)	C18–C19–C20	119.5(2)
C28–Si2–C29	107.47(10)	Si2–N4–Si3	117.71(8)	C19–C20–C21	122.2(2)
N4–Si2–C30	113.53(9)	C5–C4–C3	120.8(2)	C20–C21–C16	117.2(2)
C28–Si2–C30	108.68(11)	N2–C34–S2	123.40(14)	C20–C21–C25	117.33(19)
C29–Si2–C30	103.95(11)	N2–C34–Si1	109.34(13)	C16–C21–C25	125.42(18)
N4–Si3–C32	112.42(9)	S2–C34–Si1	127.02(10)	C17–C22–C24	109.59(17)
N4–Si3–C31	110.12(9)	C6–C5–C4	121.03(19)	C17–C22–C23	113.06(17)
C32–Si3–C31	112.94(11)	C5–C6–C7	121.2(2)	C24–C22–C23	109.03(18)
N4–Si3–C33	111.17(9)	C2–C7–C6	116.8(2)	C21–C25–C27	110.09(18)
C32–Si3–C33	103.66(12)	C2–C7–C11	124.16(16)	C21–C25–C26	112.02(18)
C31–Si3–C33	106.19(11)	C6–C7–C11	119.06(19)	C27–C25–C26	109.21(18)

Verbindung **39**·0.5C₆H₅CH₃

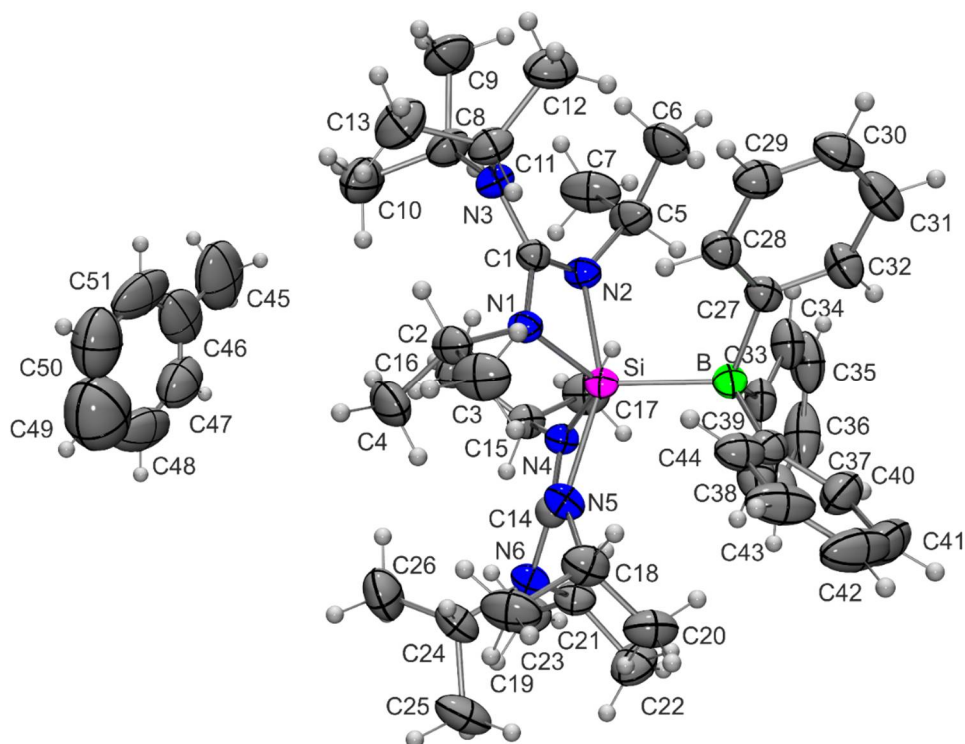


Abb. A18: Struktur von **39**·0.5C₆H₅CH₃ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A43: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **39**·0.5C₆H₅CH₃. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	2316(1)	8139(1)	1531(1)	30(1)
B	2440(2)	7819(1)	2447(1)	35(1)
N1	2622(1)	7610(1)	898(1)	32(1)
N2	756(1)	7666(1)	1142(1)	34(1)
N3	1067(1)	6839(1)	371(1)	36(1)
N4	1824(1)	8989(1)	1326(1)	32(1)
N5	3819(1)	8798(1)	1522(1)	38(1)
N6	3170(1)	9969(1)	1394(1)	38(1)
C1	1442(1)	7344(1)	784(1)	31(1)
C2	3538(1)	7577(1)	463(1)	43(1)
C3	4806(2)	7330(1)	782(1)	62(1)
C4	3634(2)	8232(1)	122(1)	62(1)
C5	-426(1)	7443(1)	1354(1)	48(1)
C6	-540(2)	6695(1)	1478(1)	61(1)
C7	-1648(2)	7685(1)	962(1)	70(1)
C8	-43(2)	6991(1)	-89(1)	48(1)
C9	-900(2)	6391(1)	-275(1)	67(1)
C10	309(2)	7352(1)	-644(1)	69(1)
C11	1889(2)	6244(1)	338(1)	45(1)
C12	1356(2)	5616(1)	605(1)	61(1)
C13	2230(2)	6093(1)	-295(1)	66(1)
C14	2982(1)	9283(1)	1417(1)	32(1)
C15	716(1)	9325(1)	985(1)	39(1)
C16	363(2)	9041(1)	343(1)	53(1)
C17	-376(2)	9332(1)	1352(1)	55(1)
C18	5133(1)	8837(1)	1821(1)	49(1)
C19	6122(2)	8991(1)	1413(1)	64(1)
C20	5349(2)	9258(1)	2400(1)	59(1)
C21	2422(2)	10413(1)	1743(1)	44(1)
C22	3187(2)	10667(1)	2336(1)	64(1)
C23	1771(2)	11005(1)	1384(1)	58(1)
C24	3999(2)	10210(1)	962(1)	49(1)
C25	4903(2)	10771(1)	1206(1)	70(1)
C26	3282(2)	10385(1)	334(1)	71(1)

Fortsetzung von Tabelle A43:

C27	2149(1)	7017(1)	2507(1)	37(1)
C28	2578(1)	6531(1)	2129(1)	41(1)
C29	2517(2)	5846(1)	2246(1)	49(1)
C30	2012(2)	5619(1)	2741(1)	55(1)
C31	1594(2)	6078(1)	3128(1)	59(1)
C32	1670(2)	6763(1)	3015(1)	49(1)
C33	1440(2)	8330(1)	2705(1)	42(1)
C34	210(2)	8164(1)	2787(1)	51(1)
C35	-622(2)	8626(1)	2982(1)	69(1)
C36	-239(3)	9273(1)	3113(1)	78(1)
C37	957(3)	9460(1)	3041(1)	74(1)
C38	1778(2)	9000(1)	2840(1)	56(1)
C39	3846(2)	7846(1)	2853(1)	42(1)
C40	4040(2)	8076(1)	3456(1)	61(1)
C41	5189(3)	8004(1)	3832(1)	86(1)
C42	6195(2)	7713(1)	3618(1)	89(1)
C43	6046(2)	7476(1)	3029(1)	73(1)
C44	4890(2)	7531(1)	2661(1)	49(1)

Tabelle A44: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $39 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$.

Si-N4	1.8188(13)	N6-C24	1.4803(19)	C30-C31	1.377(3)
Si-N1	1.8243(13)	N6-C21	1.4882(19)	C31-C32	1.398(2)
Si-N2	2.0077(14)	C2-C3	1.523(2)	C33-C34	1.402(2)
Si-N5	2.0887(14)	C2-C4	1.524(2)	C33-C38	1.409(2)
Si-B	2.1128(18)	C5-C6	1.530(3)	C34-C35	1.399(2)
Si-C1	2.3872(15)	C5-C7	1.545(3)	C35-C36	1.378(3)
Si-C14	2.4229(16)	C8-C10	1.522(3)	C36-C37	1.372(4)
B-C27	1.644(2)	C8-C9	1.532(2)	C37-C38	1.394(3)
B-C39	1.644(2)	C11-C13	1.528(2)	C39-C40	1.401(2)
B-C33	1.647(2)	C11-C12	1.536(2)	C39-C44	1.406(2)
N1-C1	1.3668(18)	C15-C17	1.523(2)	C40-C41	1.393(3)
N1-C2	1.4767(18)	C15-C16	1.528(2)	C41-C42	1.372(4)
N2-C1	1.3266(17)	C18-C20	1.524(3)	C42-C43	1.375(4)
N2-C5	1.4892(19)	C18-C19	1.525(2)	C43-C44	1.389(3)
N3-C1	1.3813(18)	C21-C22	1.532(2)	C45-C46	1.430(2)
N3-C8	1.484(2)	C21-C23	1.537(2)	C46-C47	1.3657(19)

Fortsetzung von Tabelle A44:

N3–C11	1.4921(19)	C24–C26	1.530(3)	C46–C51	1.3657(19)
N4–C14	1.3666(18)	C24–C25	1.531(3)	C47–C48	1.3657(19)
N4–C15	1.4765(18)	C27–C32	1.400(2)	C48–C49	1.3657(19)
N5–C14	1.3222(18)	C27–C28	1.404(2)	C49–C50	1.3656(19)
N5–C18	1.473(2)	C28–C29	1.397(2)	C50–C51	1.3657(19)
N6–C14	1.3896(18)	C29–C30	1.3693(19)		
N4–Si–N1	115.45(6)	C15–N4–Si	137.50(9)	N6–C21–C23	115.50(14)
N4–Si–N2	97.95(6)	C14–N5–C18	128.64(13)	C22–C21–C23	109.65(14)
N1–Si–N2	68.32(5)	C14–N5–Si	87.51(9)	N6–C24–C26	113.00(14)
N4–Si–N5	66.77(6)	C18–N5–Si	136.30(10)	N6–C24–C25	114.98(15)
N1–Si–N5	97.57(5)	C14–N6–C24	116.66(12)	C26–C24–C25	111.23(15)
N2–Si–N5	153.25(5)	C14–N6–C21	118.55(11)	C32–C27–C28	114.80(14)
N4–Si–B	119.89(6)	C24–N6–C21	124.37(12)	C32–C27–B	121.05(13)
N1–Si–B	124.63(6)	N2–C1–N1	106.43(11)	C28–C27–B	123.02(13)
N2–Si–B	101.58(6)	N2–C1–N3	128.10(12)	C29–C28–C27	122.68(14)
N5–Si–B	105.08(6)	N1–C1–N3	125.47(12)	C30–C29–C28	120.59(15)
N4–Si–C1	112.29(6)	N2–C1–Si	57.24(7)	C29–C30–C31	118.75(15)
N1–Si–C1	34.73(5)	N1–C1–Si	49.49(6)	C30–C31–C32	120.63(16)
N2–Si–C1	33.75(5)	N3–C1–Si	173.07(10)	C31–C32–C27	122.52(16)
N5–Si–C1	129.89(5)	N1–C2–C3	110.52(14)	C34–C33–C38	114.69(15)
B–Si–C1	115.24(6)	N1–C2–C4	112.64(13)	C34–C33–B	125.08(14)
N4–Si–C14	33.95(5)	C3–C2–C4	112.76(14)	C38–C33–B	120.19(15)
N1–Si–C14	112.27(5)	N2–C5–C6	116.40(13)	C35–C34–C33	122.82(19)
N2–Si–C14	129.91(5)	N2–C5–C7	115.09(15)	C36–C35–C34	120.1(2)
N5–Si–C14	33.04(5)	C6–C5–C7	108.91(14)	C37–C36–C35	119.31(17)
B–Si–C14	114.10(6)	N3–C8–C10	112.38(14)	C36–C37–C38	120.4(2)
C1–Si–C14	130.56(5)	N3–C8–C9	114.72(14)	C37–C38–C33	122.7(2)
C27–B–C39	99.13(11)	C10–C8–C9	111.46(15)	C40–C39–C44	114.92(16)
C27–B–C33	115.87(12)	N3–C11–C13	115.26(14)	C40–C39–B	121.98(15)
C39–B–C33	112.68(12)	N3–C11–C12	112.11(14)	C44–C39–B	122.13(14)
C27–B–Si	112.80(10)	C13–C11–C12	110.21(14)	C41–C40–C39	122.1(2)
C39–B–Si	116.04(10)	N5–C14–N4	107.02(12)	C42–C41–C40	120.9(2)
C33–B–Si	101.10(9)	N5–C14–N6	129.29(13)	C41–C42–C43	119.0(2)
C1–N1–C2	123.56(11)	N4–C14–N6	123.69(12)	C42–C43–C44	119.9(2)
C1–N1–Si	95.78(8)	N5–C14–Si	59.46(8)	C43–C44–C39	123.05(19)
C2–N1–Si	137.71(9)	N4–C14–Si	48.01(6)	C47–C46–C51	120.0
C1–N2–C5	128.20(12)	N6–C14–Si	169.73(10)	C47–C46–C45	114.9.0

Fortsetzung von Tabelle A44:

C1–N2–Si	89.01(9)	N4–C15–C17	111.09(13)	C51–C46–C45	125.1.0
C5–N2–Si	134.85(10)	N4–C15–C16	112.22(12)	C48–C47–C46	120.0
C1–N3–C8	115.68(12)	C17–C15–C16	113.23(14)	C49–C48–C47	120.0
C1–N3–C11	119.89(12)	N5–C18–C20	115.21(14)	C50–C49–C48	120.0
C8–N3–C11	123.52(12)	N5–C18–C19	116.83(15)	C49–C50–C51	120.0
C14–N4–C15	122.02(11)	C20–C18–C19	110.68(15)	C50–C51–C46	120.0
C14–N4–Si	98.04(9)	N6–C21–C22	112.28(14)		

Verbindung **40**

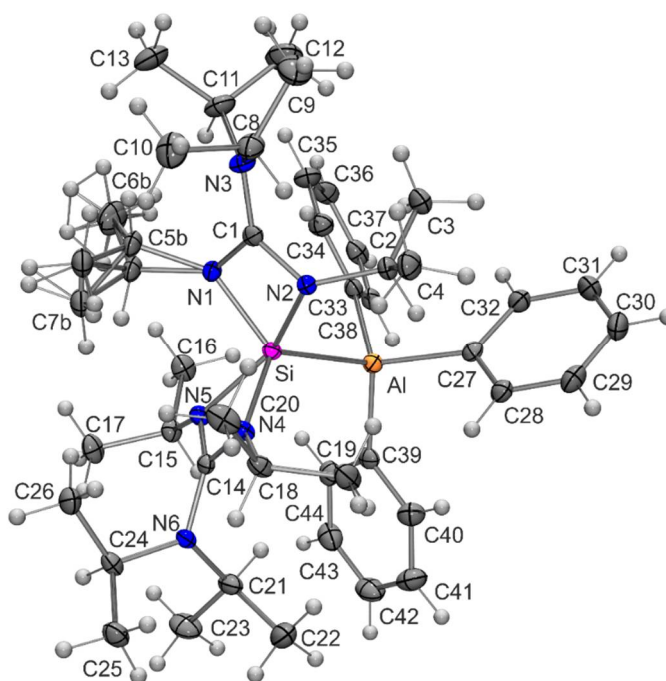


Abb. A19: Struktur von **40** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A45: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **40**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	5992(1)	2186(1)	7406(1)	13(1)
Al	8033(1)	1781(1)	7398(1)	15(1)
N2	5016(1)	1674(1)	6767(1)	14(1)

Fortsetzung von Tabelle A45:

N1	4834(1)	1906(1)	8034(1)	16(1)
N3	3555(1)	1157(1)	7525(1)	20(1)
N5	6343(1)	2889(1)	8106(1)	15(1)
N4	5678(1)	2855(1)	6882(1)	14(1)
N6	6423(1)	3782(1)	7306(1)	16(1)
C1	4408(1)	1556(1)	7439(1)	15(1)
C2	5383(1)	1269(1)	6118(1)	18(1)
C3	5649(1)	665(1)	6422(1)	24(1)
C4	4640(1)	1253(1)	5342(1)	24(1)
C5	4251(2)	2209(1)	8713(1)	20(1)
C6	4269(9)	1896(4)	9532(4)	30(1)
C7	3060(2)	2417(1)	8476(1)	26(1)
C5B	3901(10)	2054(4)	8645(7)	20(1)
C6B	4330(40)	1921(17)	9508(16)	30(1)
C7B	3527(9)	2667(4)	8538(6)	26(1)
C8	2695(1)	1113(1)	6848(1)	23(1)
C9	2347(2)	504(1)	6617(1)	38(1)
C10	1637(1)	1483(1)	6991(1)	32(1)
C11	3503(1)	822(1)	8296(1)	27(1)
C12	3964(2)	211(1)	8206(1)	41(1)
C13	2332(2)	817(1)	8709(1)	34(1)
C14	6140(1)	3207(1)	7455(1)	14(1)
C15	6961(1)	3084(1)	8842(1)	17(1)
C16	7167(1)	2572(1)	9399(1)	23(1)
C17	6309(1)	3545(1)	9314(1)	23(1)
C18	5261(1)	3047(1)	6085(1)	18(1)
C19	5956(2)	2781(1)	5394(1)	26(1)
C20	3984(1)	2924(1)	5986(1)	26(1)
C21	7672(1)	3897(1)	7225(1)	22(1)
C22	7997(2)	4021(1)	6340(1)	32(1)
C23	8112(1)	4368(1)	7791(1)	31(1)
C24	5602(1)	4248(1)	7482(1)	18(1)
C25	5519(1)	4682(1)	6789(1)	24(1)

Tabelle A46: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **40**.

Si–N4	1.8109(15)	N4–C18	1.4583(19)	C24–C26	1.521(2)
Si–N1	1.8194(15)	N6–C14	1.3969(19)	C27–C32	1.400(2)
Si–N2	1.9457(14)	N6–C24	1.4731(19)	C27–C28	1.403(2)
Si–N5	2.0335(15)	N6–C21	1.485(2)	C28–C29	1.386(2)
Si–C1	2.3550(19)	C2–C3	1.520(2)	C29–C30	1.381(2)
Si–C14	2.381(2)	C2–C4	1.531(2)	C30–C31	1.380(3)
Si–Al	2.5544(17)	C5–C7	1.515(3)	C31–C32	1.389(2)
Al–C33	2.0081(18)	C5–C6	1.525(5)	C33–C34	1.403(2)
Al–C27	2.0100(18)	C5B–C7B	1.500(12)	C33–C38	1.406(2)
Al–C39	2.0143(18)	C5B–C6B	1.527(16)	C34–C35	1.389(2)
N2–C1	1.3385(19)	C8–C9	1.519(2)	C35–C37	1.383(2)
N2–C2	1.4831(18)	C8–C10	1.521(2)	C36–C37	1.379(2)
N1–C1	1.3600(19)	C11–C13	1.524(2)	C36–C38	1.387(2)
N1–C5	1.484(2)	C11–C12	1.527(3)	C39–C40	1.400(2)
N1–C5B	1.520(12)	C15–C16	1.516(2)	C39–C44	1.401(2)
N3–C1	1.3667(19)	C15–C17	1.526(2)	C40–C41	1.392(2)
N3–C11	1.483(2)	C18–C20	1.521(2)	C41–C42	1.378(3)
N3–C8	1.489(2)	C18–C19	1.525(2)	C42–C43	1.379(3)
N5–C14	1.3159(19)	C21–C23	1.519(2)	C43–C44	1.388(2)
N5–C15	1.4697(19)	C21–C22	1.526(2)		
N4–C14	1.3535(18)	C24–C25	1.520(2)		
N4–Si–N1	115.17(6)	C11–N3–C8	124.39(12)	N5–C15–C16	108.88(12)
N4–Si–N2	98.94(7)	C14–N5–C15	124.89(12)	N5–C15–C17	112.87(12)
N1–Si–N2	69.65(7)	C14–N5–Si	87.86(10)	C16–C15–C17	108.93(13)
N4–Si–N5	67.44(7)	C15–N5–Si	143.52(9)	N4–C18–C20	110.85(12)
N1–Si–N5	96.66(6)	C14–N4–C18	124.19(12)	N4–C18–C19	111.30(12)
N2–Si–N5	155.20(5)	C14–N4–Si	96.51(10)	C20–C18–C19	111.53(13)
N4–Si–C1	112.87(6)	C18–N4–Si	138.69(9)	N6–C21–C23	113.66(13)
N1–Si–C1	35.15(5)	C14–N6–C24	121.01(12)	N6–C21–C22	111.61(13)
N2–Si–C1	34.63(5)	C14–N6–C21	114.86(11)	C23–C21–C22	110.93(14)
N5–Si–C1	129.84(6)	C24–N6–C21	121.37(12)	N6–C24–C25	112.43(12)
N4–Si–C14	34.40(5)	N2–C1–N1	105.83(12)	N6–C24–C26	111.18(12)
N1–Si–C14	112.99(5)	N2–C1–N3	127.69(13)	C25–C24–C26	109.73(13)
N2–Si–C14	132.06(5)	N1–C1–N3	126.47(13)	C32–C27–C28	115.12(13)
N5–Si–C14	33.53(5)	N2–C1–Si	55.71(7)	C32–C27–Al	120.72(11)
C1–Si–C14	132.49(5)	N1–C1–Si	50.37(7)	C28–C27–Al	124.15(11)

Fortsetzung von Tabelle A46:

N4-Si-Al	119.92(4)	N3-C1-Si	173.53(10)	C29-C28-C27	122.88(15)
N1-Si-Al	124.29(5)	N2-C2-C3	114.24(12)	C30-C29-C28	119.94(15)
N2-Si-Al	108.12(6)	N2-C2-C4	116.39(12)	C31-C30-C29	119.25(15)
N5-Si-Al	96.68(5)	C3-C2-C4	111.19(12)	C30-C31-C32	120.12(15)
C1-Si-Al	119.89(6)	N1-C5-C7	112.42(17)	C31-C32-C27	122.66(15)
C14-Si-Al	107.51(4)	N1-C5-C6	115.2(4)	C34-C33-C38	114.98(14)
C33-Al-C27	110.23(8)	C7-C5-C6	112.6(4)	C34-C33-Al	123.89(11)
C33-Al-C39	110.81(7)	C7B-C5B-N1	110.2(8)	C38-C33-Al	121.11(11)
C27-Al-C39	107.69(7)	C7B-C5B-C6B	113.2(17)	C35-C34-C33	122.67(15)
C33-Al-Si	105.50(5)	N1-C5B-C6B	109(2)	C37-C35-C34	120.18(15)
C27-Al-Si	111.92(5)	N3-C8-C9	115.20(14)	C37-C36-C38	120.10(15)
C39-Al-Si	110.73(6)	N3-C8-C10	112.82(13)	C36-C37-C35	119.16(15)
C1-N2-C2	127.86(12)	C9-C8-C10	110.48(14)	C36-C38-C33	122.90(14)
C1-N2-Si	89.66(10)	N3-C11-C13	114.97(14)	C40-C39-C44	114.79(14)
C2-N2-Si	127.04(10)	N3-C11-C12	112.90(14)	C40-C39-Al	119.56(11)
C2-N2-Si	127.04(10)	N3-C11-C12	112.90(14)	C40-C39-Al	119.56(11)
C1-N1-C5	130.82(15)	C13-C11-C12	110.56(14)	C44-C39-Al	125.61(11)
C1-N1-C5B	110.3(4)	N5-C14-N4	106.72(12)	C41-C40-C39	123.06(15)
C1-N1-Si	94.48(10)	N5-C14-N6	129.60(13)	C42-C41-C40	119.93(16)
C5-N1-Si	126.67(13)	N4-C14-N6	123.41(12)	C41-C42-C43	119.10(16)
C5B-N1-Si	145.6(4)	N5-C14-Si	58.61(7)	C42-C43-C44	120.28(15)
C1-N3-C11	118.46(12)	N4-C14-Si	49.10(7)	C43-C44-C39	122.82(15)
C1-N3-C8	117.06(12)	N6-C14-Si	164.58(10)		

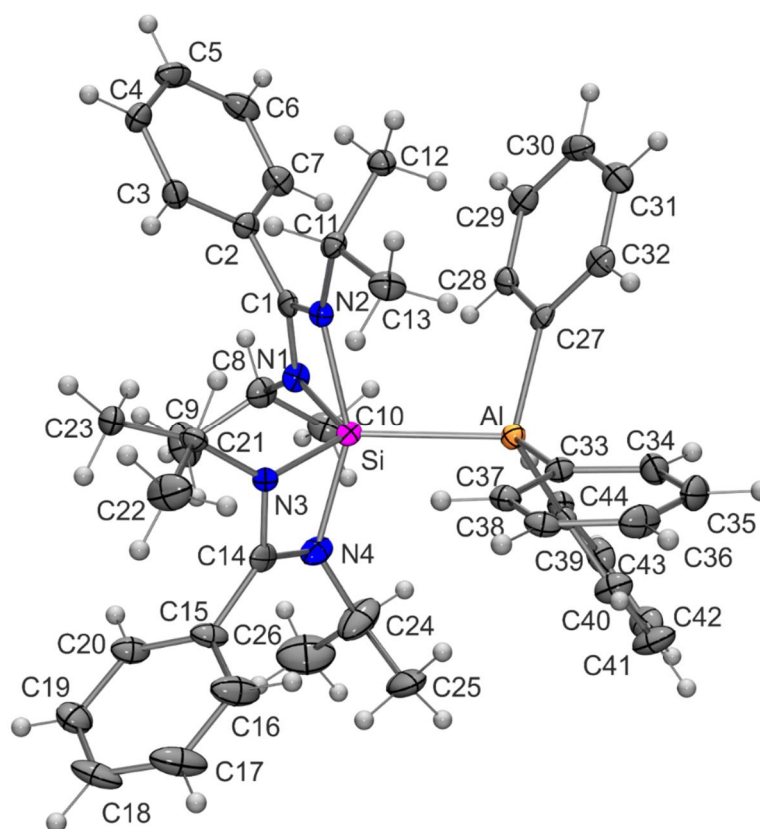
Verbindung **41**

Abb. A20: Struktur von **41** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A47: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **41**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	5536(1)	6737(1)	4909(1)	15(1)
Al	4444(1)	7881(1)	4481(1)	16(1)
N1	6388(2)	7361(3)	5291(2)	18(1)
N2	6294(2)	6971(2)	4126(2)	15(1)
N3	5670(2)	5294(2)	4886(2)	16(1)
N4	5176(2)	6063(3)	5843(2)	24(1)
C1	6745(2)	7384(3)	4624(2)	17(1)
C2	7525(2)	7763(3)	4481(2)	18(1)
C3	8032(2)	7030(3)	4186(2)	20(1)
C4	8745(2)	7356(3)	3977(2)	24(1)
C5	8955(2)	8408(4)	4063(2)	28(1)
C6	8456(2)	9137(3)	4358(2)	27(1)

Fortsetzung von Tabelle A47:

C7	7739(2)	8827(3)	4573(2)	23(1)
C8	6730(2)	7665(3)	6007(2)	24(1)
C9	6940(3)	6699(4)	6463(3)	38(1)
C10	6214(3)	8420(3)	6425(2)	29(1)
C11	6419(2)	6907(3)	3311(2)	18(1)
C12	6630(2)	7980(3)	2957(2)	19(1)
C13	5708(2)	6477(3)	2959(2)	23(1)
C14	5348(2)	5118(3)	5558(2)	20(1)
C15	5213(2)	4048(3)	5886(2)	24(1)
C16	4620(3)	3418(4)	5633(2)	35(1)
C17	4542(3)	2388(4)	5896(2)	40(1)
C18	5052(3)	1978(4)	6406(2)	36(1)
C19	5638(3)	2615(4)	6669(2)	30(1)
C20	5715(2)	3648(3)	6412(2)	24(1)
C21	6207(2)	4595(3)	4491(2)	18(1)
C22	5888(3)	3518(3)	4269(3)	35(1)
C23	6948(2)	4481(3)	4911(2)	26(1)
C24	4602(3)	6323(5)	6415(3)	45(1)
C25	3834(3)	5831(4)	6227(3)	40(1)
C26	4874(3)	6181(5)	7179(3)	60(2)
C27	4973(2)	9086(3)	3967(2)	17(1)
C28	5554(2)	9660(3)	4317(2)	20(1)
C29	5947(2)	10487(3)	3973(2)	24(1)
C30	5764(2)	10771(3)	3244(2)	25(1)
C31	5193(2)	10236(3)	2881(2)	24(1)
C32	4806(2)	9422(3)	3235(2)	20(1)
C33	3770(2)	7053(3)	3795(2)	17(1)
C34	3154(2)	7555(3)	3437(2)	23(1)
C35	2671(2)	7020(4)	2957(2)	29(1)
C36	2773(2)	5949(4)	2818(2)	28(1)
C37	3361(2)	5419(3)	3160(2)	21(1)
C38	3848(2)	5963(3)	3638(2)	20(1)
C39	3795(2)	8455(3)	5314(2)	18(1)
C40	3038(2)	8151(3)	5372(2)	28(1)
C41	2547(3)	8580(4)	5902(2)	37(1)
C42	2803(3)	9346(4)	6395(2)	31(1)
C43	3546(2)	9679(3)	6351(2)	26(1)
C44	4029(2)	9233(3)	5824(2)	22(1)

Tabelle A48: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **41**.

Si-N3	1.829(3)	C10-H10B	0.9800	C25-H25C	0.9800
Si-N1	1.832(3)	C10-H10C	0.9800	C26-H26A	0.9800
Si-N2	1.963(3)	C11-C13	1.508(5)	C26-H26B	0.9800
Si-N4	1.979(3)	C11-C12	1.535(5)	C26-H26C	0.9800
Si-C1	2.346(4)	C11-H11	1.0000	C27-C28	1.404(5)
Si-C14	2.365(4)	C12-H12A	0.9800	C27-C32	1.409(5)
Si-Al	2.5293(14)	C12-H12B	0.9800	C28-C29	1.394(5)
Al-C33	2.004(4)	C12-H12C	0.9800	C28-H28	0.9500
Al-C27	2.004(4)	C13-H13A	0.9800	C29-C30	1.391(6)
Al-C39	2.016(4)	C13-H13B	0.9800	C29-H29	0.9500
N1-C1	1.352(5)	C13-H13C	0.9800	C30-C31	1.377(6)
N1-C8	1.468(5)	C14-C15	1.486(6)	C30-H30	0.9500
N2-C1	1.305(5)	C15-C20	1.390(6)	C31-C32	1.384(5)
N2-C11	1.478(5)	C15-C16	1.391(6)	C31-H31	0.9500
N3-C14	1.351(5)	C16-C17	1.383(6)	C32-H32	0.9500
N3-C21	1.474(5)	C16-H16	0.9500	C33-C38	1.404(5)
N4-C14	1.327(5)	C17-C18	1.385(7)	C33-C34	1.413(5)
N4-C24	1.480(5)	C17-H17	0.9500	C34-C35	1.387(6)
C1-C2	1.482(5)	C18-C19	1.391(7)	C34-H34	0.9500
C2-C3	1.390(5)	C18-H18	0.9500	C35-C36	1.380(6)
C2-C7	1.399(5)	C19-C20	1.383(6)	C35-H35	0.9500
C3-C4	1.379(5)	C19-H19	0.9500	C36-C37	1.379(6)
C3-H3	0.9500	C20-H20	0.9500	C36-H36	0.9500
C4-C5	1.382(6)	C21-C22	1.519(6)	C37-C38	1.393(5)
C4-H4	0.9500	C21-C23	1.520(5)	C37-H37	0.9500
C5-C6	1.378(6)	C21-H21	1.0000	C38-H38	0.9500
C5-H5	0.9500	C22-H22A	0.9800	C39-C40	1.398(6)
C6-C7	1.383(6)	C22-H22B	0.9800	C39-C44	1.399(5)
C6-H6	0.9500	C22-H22C	0.9800	C40-C41	1.395(6)
C7-H7	0.9500	C23-H23A	0.9800	C40-H40	0.9500
C8-C9	1.510(6)	C23-H23B	0.9800	C41-C42	1.382(6)
C8-C10	1.513(6)	C23-H23C	0.9800	C41-H41	0.9500
C8-H8	1.0000	C24-C26	1.461(7)	C42-C43	1.383(6)
C9-H9A	0.9800	C24-C25	1.530(7)	C42-H42	0.9500
C9-H9B	0.9800	C24-H24	1.0000	C43-C44	1.391(5)
C9-H9C	0.9800	C25-H25A	0.9800	C43-H43	0.9500
C10-H10A	0.9800	C25-H25B	0.9800	C44-H44	0.9500

Fortsetzung von Tabelle A48:

N3-Si-N1	109.04(15)	H9A-C9-H9B	109.5	C26-C24-C25	116.7(5)
N3-Si-N2	92.46(14)	C8-C9-H9C	109.5	N4-C24-C25	111.6(4)
N1-Si-N2	68.90(14)	H9A-C9-H9C	109.5	C26-C24-H24	104.6
N3-Si-N4	68.76(14)	H9B-C9-H9C	109.5	N4-C24-H24	104.6
N1-Si-N4	97.68(15)	C8-C10-H10A	109.5	C25-C24-H24	104.6
N2-Si-N4	152.61(15)	C8-C10-H10B	109.5	C24-C25-H25A	109.5
N3-Si-C1	102.73(13)	H10A-C10-H10B	109.5	C24-C25-H25B	109.5
N1-Si-C1	35.10(13)	C8-C10-H10C	109.5	H25A-C25-H25B	109.5
N2-Si-C1	33.80(12)	H10A-C10-H10C	109.5	C24-C25-H25C	109.5
N4-Si-C1	128.80(14)	H10B-C10-H10C	109.5	H25A-C25-H25C	109.5
N3-Si-C14	34.70(13)	N2-C11-C13	107.9(3)	H25B-C25-H25C	109.5
N1-Si-C14	107.49(14)	N2-C11-C12	113.3(3)	C24-C26-H26A	109.5
N2-Si-C14	125.17(14)	C13-C11-C12	110.3(3)	C24-C26-H26B	109.5
N4-Si-C14	34.11(14)	N2-C11-H11	108.4	H26A-C26-H26B	109.5
C1-Si-C14	122.25(13)	C13-C11-H11	108.4	C24-C26-H26C	109.5
N3-Si-Al	130.93(11)	C12-C11-H11	108.4	H26A-C26-H26C	109.5
N1-Si-Al	120.00(11)	C11-C12-H12A	109.5	H26B-C26-H26C	109.5
N2-Si-Al	102.82(10)	C11-C12-H12B	109.5	C28-C27-C32	114.5(4)
N4-Si-Al	104.56(11)	H12A-C12-H12B	109.5	C28-C27-Al	121.7(3)
C1-Si-Al	115.82(10)	C11-C12-H12C	109.5	C32-C27-Al	123.8(3)
C14-Si-Al	121.93(10)	H12A-C12-H12C	109.5	C29-C28-C27	123.5(4)
C33-Al-C27	112.87(16)	H12B-C12-H12C	109.5	C29-C28-H28	118.3
C33-Al-C39	107.45(16)	C11-C13-H13A	109.5	C27-C28-H28	118.3
C27-Al-C39	109.61(16)	C11-C13-H13B	109.5	C30-C29-C28	119.3(4)
C33-Al-Si	110.31(12)	H13A-C13-H13B	109.5	C30-C29-H29	120.4
C27-Al-Si	102.14(12)	C11-C13-H13C	109.5	C28-C29-H29	120.4
C39-Al-Si	114.54(12)	H13A-C13-H13C	109.5	C31-C30-C29	119.3(4)
C1-N1-C8	124.9(3)	H13B-C13-H13C	109.5	C31-C30-H30	120.4
C1-N1-Si	93.7(2)	N4-C14-N3	107.1(3)	C29-C30-H30	120.4
C8-N1-Si	141.0(3)	N4-C14-C15	128.3(3)	C30-C31-C32	120.5(4)
C1-N2-C11	127.2(3)	N3-C14-C15	124.6(4)	C30-C31-H31	119.8
C1-N2-Si	89.4(2)	N4-C14-Si	56.8(2)	C32-C31-H31	119.8
C11-N2-Si	143.1(3)	N3-C14-Si	50.38(18)	C31-C32-C27	123.0(4)
C14-N3-C21	127.1(3)	C15-C14-Si	173.8(3)	C31-C32-H32	118.5
C14-N3-Si	94.9(2)	C20-C15-C16	119.9(4)	C27-C32-H32	118.5
C21-N3-Si	133.2(2)	C20-C15-C14	119.4(4)	C38-C33-C34	114.8(4)
C14-N4-C24	128.4(4)	C16-C15-C14	120.5(4)	C38-C33-Al	124.7(3)
C14-N4-Si	89.1(2)	C17-C16-C15	119.8(4)	C34-C33-Al	120.4(3)

Fortsetzung von Tabelle A48:

C24–N4–Si	135.4(3)	C17–C16–H16	120.1	C35–C34–C33	122.8(4)
N2–C1–N1	108.0(3)	C15–C16–H16	120.1	C35–C34–H34	118.6
N2–C1–C2	125.4(3)	C16–C17–C18	120.5(4)	C33–C34–H34	118.6
N1–C1–C2	126.5(3)	C16–C17–H17	119.8	C36–C35–C34	120.2(4)
N2–C1–Si	56.80(19)	C18–C17–H17	119.8	C36–C35–H35	119.9
N1–C1–Si	51.20(18)	C17–C18–C19	119.7(4)	C34–C35–H35	119.9
C2–C1–Si	176.8(3)	C17–C18–H18	120.1	C37–C36–C35	119.3(4)
C3–C2–C7	120.1(3)	C19–C18–H18	120.1	C37–C36–H36	120.4
C3–C2–C1	117.1(3)	C20–C19–C18	120.1(4)	C35–C36–H36	120.4
C7–C2–C1	122.6(3)	C20–C19–H19	120.0	C36–C37–C38	120.2(4)
C4–C3–C2	119.9(4)	C18–C19–H19	120.0	C36–C37–H37	119.9
C4–C3–H3	120.1	C19–C20–C15	120.1(4)	C38–C37–H37	119.9
C2–C3–H3	120.1	C19–C20–H20	120.0	C37–C38–C33	122.7(4)
C3–C4–C5	120.1(4)	C15–C20–H20	120.0	C37–C38–H38	118.6
C3–C4–H4	120.0	N3–C21–C22	114.5(3)	C33–C38–H38	118.6
C5–C4–H4	120.0	N3–C21–C23	112.1(3)	C40–C39–C44	115.3(4)
C6–C5–C4	120.3(4)	C22–C21–C23	111.5(3)	C40–C39–A1	120.2(3)
C6–C5–H5	119.9	N3–C21–H21	106.0	C44–C39–A1	124.2(3)
C4–C5–H5	119.9	C22–C21–H21	106.0	C41–C40–C39	122.8(4)
C5–C6–C7	120.6(4)	C23–C21–H21	106.0	C41–C40–H40	118.6
C5–C6–H6	119.7	C21–C22–H22A	109.5	C39–C40–H40	118.6
C7–C6–H6	119.7	C21–C22–H22B	109.5	C42–C41–C40	119.9(4)
C6–C7–C2	119.0(4)	H22A–C22–H22B	109.5	C42–C41–H41	120.0
C6–C7–H7	120.5	C21–C22–H22C	109.5	C40–C41–H41	120.0
C2–C7–H7	120.5	H22A–C22–H22C	109.5	C41–C42–C43	119.1(4)
N1–C8–C9	111.4(4)	H22B–C22–H22C	109.5	C41–C42–H42	120.5
N1–C8–C10	110.2(3)	C21–C23–H23A	109.5	C43–C42–H42	120.5
C9–C8–C10	112.7(4)	C21–C23–H23B	109.5	C42–C43–C44	120.2(4)
N1–C8–H8	107.4	H23A–C23–H23B	109.5	C42–C43–H43	119.9
C9–C8–H8	107.4	C21–C23–H23C	109.5	C44–C43–H43	119.9
C10–C8–H8	107.4	H23A–C23–H23C	109.5	C43–C44–C39	122.7(4)
C8–C9–H9A	109.5	H23B–C23–H23C	109.5	C43–C44–H44	118.6
C8–C9–H9B	109.5	C26–C24–N4	113.2(4)	C39–C44–H44	118.6

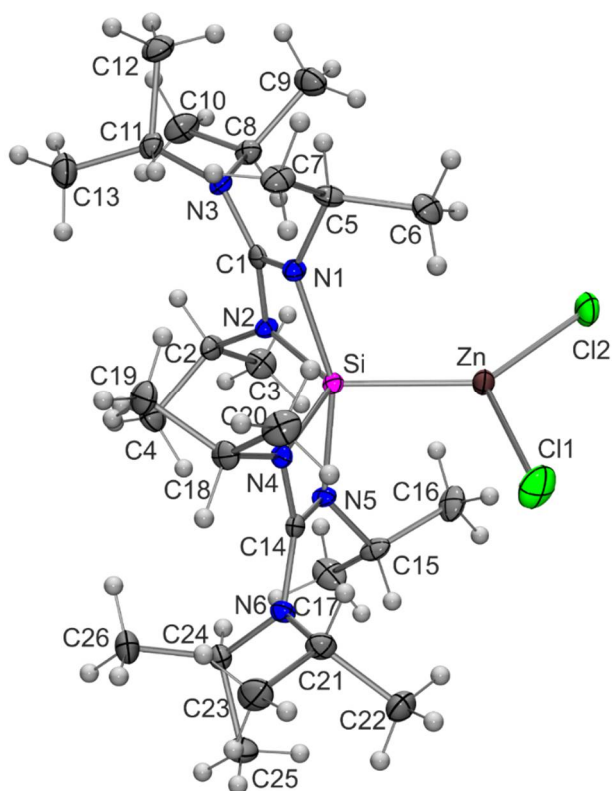
Verbindung **42**

Abb. A21: Struktur von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A49: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **42**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	6095(1)	5348(1)	6549(1)	12(1)
Zn	7266(1)	4675(1)	7423(1)	16(1)
Cl1	9194(1)	5237(1)	7747(1)	39(1)
Cl2	6898(1)	3639(1)	8041(1)	32(1)
N1	6116(2)	4647(1)	5718(1)	14(1)
N2	4416(2)	5221(1)	6199(1)	13(1)
N3	3892(2)	4298(1)	5300(1)	14(1)
N4	7088(3)	6116(1)	6205(1)	14(1)
N5	5790(3)	6292(1)	7097(1)	14(1)
N6	7394(3)	7302(1)	6839(1)	15(1)
C1	4779(3)	4703(2)	5708(1)	14(1)
C2	3128(3)	5642(2)	6173(2)	17(1)

Fortsetzung von Tabelle A49:

C3	2362(3)	5561(2)	6858(2)	24(1)
C4	3337(3)	6474(2)	5966(2)	24(1)
C5	6801(3)	3947(2)	5482(2)	18(1)
C6	7697(3)	3631(2)	6059(2)	23(1)
C7	7628(3)	4061(2)	4815(2)	22(1)
C8	2761(3)	3901(2)	5643(2)	18(1)
C9	3078(4)	3056(2)	5742(2)	28(1)
C10	1382(3)	4001(2)	5306(2)	28(1)
C11	4132(3)	4318(2)	4529(2)	17(1)
C12	4067(4)	3548(2)	4170(2)	25(1)
C13	3220(4)	4896(2)	4166(2)	28(1)
C14	6775(3)	6611(2)	6720(1)	14(1)
C15	5561(3)	6502(2)	7842(1)	18(1)
C16	5506(4)	5793(2)	8290(2)	26(1)
C17	4270(4)	6959(2)	7959(2)	29(1)
C18	7835(3)	6315(2)	5567(1)	19(1)
C19	6955(4)	6239(2)	4918(2)	26(1)
C20	9143(3)	5853(2)	5520(2)	27(1)
C21	8890(3)	7331(2)	6857(2)	20(1)
C22	9411(3)	7448(2)	7606(2)	26(1)
C23	9565(4)	7905(2)	6366(2)	29(1)
C24	6483(3)	7970(2)	6808(2)	19(1)
C25	6849(4)	8603(2)	7317(2)	29(1)
C26	6327(4)	8271(2)	6060(2)	28(1)

Tabelle A50: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **42**.

Si–N4	1.795(2)	N3–C1	1.373(4)	C5–C7	1.527(4)
Si–N2	1.804(2)	N3–C8	1.474(4)	C8–C10	1.518(4)
Si–N5	1.986(2)	N3–C11	1.492(4)	C8–C9	1.531(4)
Si–N1	2.012(2)	N4–C14	1.351(4)	C11–C12	1.520(4)
Si–C14	2.344(3)	N4–C18	1.467(4)	C11–C13	1.526(4)
Si–Zn	2.3531(9)	N5–C14	1.335(4)	C15–C16	1.515(4)
Si–C1	2.360(3)	N5–C15	1.488(3)	C15–C17	1.525(5)
Zn–C12	2.2022(9)	N6–C14	1.380(4)	C18–C19	1.521(4)
Zn–C11	2.2352(10)	N6–C21	1.480(4)	C18–C20	1.530(4)
N1–C1	1.326(4)	N6–C24	1.481(4)	C21–C23	1.532(4)

Fortsetzung von Tabelle A50:

N1–C5	1.477(4)	C2–C3	1.519(4)	C21–C22	1.534(4)
N2–C1	1.357(4)	C2–C4	1.529(4)	C24–C25	1.522(4)
N2–C2	1.475(4)	C5–C6	1.520(4)	C24–C26	1.533(4)
N4–Si–N2	117.43(12)	C5–N1–Si	139.25(18)	N1–C5–C7	113.0(2)
N4–Si–N5	69.32(10)	C1–N2–C2	122.9(2)	C6–C5–C7	110.0(3)
N2–Si–N5	99.18(11)	C1–N2–Si	95.54(18)	N3–C8–C10	115.9(2)
N4–Si–N1	99.59(10)	C2–N2–Si	138.2(2)	N3–C8–C9	111.1(3)
N2–Si–N1	68.94(10)	C1–N3–C8	118.5(2)	C10–C8–C9	110.5(3)
N5–Si–N1	158.55(10)	C1–N3–C11	116.6(2)	N3–C11–C12	114.7(2)
N4–Si–C14	35.00(10)	C8–N3–C11	124.9(2)	N3–C11–C13	111.8(3)
N2–Si–C14	115.68(11)	C14–N4–C18	124.6(2)	C12–C11–C13	111.3(3)
N5–Si–C14	34.67(10)	C14–N4–Si	95.33(18)	N5–C14–N4	106.8(2)
N1–Si–C14	133.51(10)	C18–N4–Si	139.35(19)	N5–C14–N6	127.2(3)
N4–Si–Zn	111.72(9)	C14–N5–C15	121.5(3)	N4–C14–N6	125.9(3)
N2–Si–Zn	130.84(9)	C14–N5–Si	87.50(17)	N5–C14–Si	57.82(15)
N5–Si–Zn	96.98(8)	C15–N5–Si	137.34(19)	N4–C14–Si	49.67(13)
N1–Si–Zn	104.28(8)	C14–N6–C21	118.5(2)	N6–C14–Si	170.2(2)
C14–Si–Zn	103.71(7)	C14–N6–C24	115.0(2)	N5–C15–C16	110.0(2)
N4–Si–C1	114.48(11)	C21–N6–C24	125.5(2)	N5–C15–C17	113.5(3)
N2–Si–C1	34.93(10)	N1–C1–N2	107.6(2)	C16–C15–C17	108.7(3)
N5–Si–C1	132.70(11)	N1–C1–N3	127.4(3)	N4–C18–C19	111.6(3)
N1–Si–C1	34.14(10)	N2–C1–N3	124.9(3)	N4–C18–C20	110.4(2)
C14–Si–C1	135.21(10)	N1–C1–Si	58.39(15)	C19–C18–C20	112.9(3)
Zn–Si–C1	120.83(8)	N2–C1–Si	49.53(14)	N6–C21–C23	116.3(3)
Cl2–Zn–Cl1	111.05(4)	N3–C1–Si	171.5(2)	N6–C21–C22	111.2(3)
Cl2–Zn–Si	135.73(3)	N2–C2–C3	110.8(2)	C23–C21–C22	109.7(3)
Cl1–Zn–Si	113.16(4)	N2–C2–C4	111.9(3)	N6–C24–C25	114.2(3)
C1–N1–C5	120.9(3)	C3–C2–C4	112.4(3)	N6–C24–C26	111.9(3)
C1–N1–Si	87.46(17)	N1–C5–C6	110.5(2)	C25–C24–C26	111.5(3)

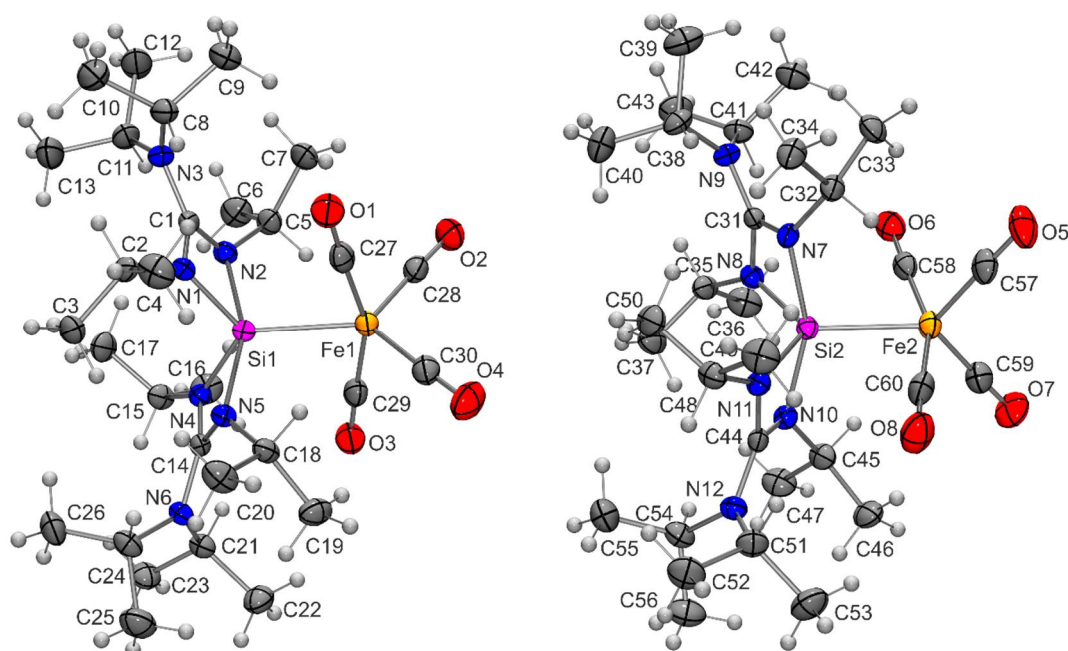
Verbindung **46**

Abb. A22: Struktur von **46** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **46**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe1	1451(1)	413(1)	6854(1)	25(1)
Si1	264(1)	895(1)	6367(1)	21(1)
O1	2764(1)	1016(1)	7673(1)	44(1)
O2	3165(1)	141(1)	5920(1)	44(1)
O3	-454(1)	21(1)	5939(1)	41(1)
O4	1565(2)	-26(1)	8422(1)	50(1)
N1	657(1)	1367(1)	6560(1)	23(1)
N2	959(1)	1088(1)	5419(1)	24(1)
N3	1787(1)	1686(1)	5674(1)	27(1)
N4	-1118(1)	840(1)	5772(1)	21(1)
N5	-818(1)	854(1)	7163(1)	22(1)
N6	-2667(1)	685(1)	6484(1)	24(1)
C1	1173(2)	1395(1)	5861(2)	22(1)
C2	318(2)	1678(1)	7048(2)	28(1)

Fortsetzung von Tabelle A51:

C3	-921(2)	1734(1)	6885(2)	33(1)
C4	758(2)	1640(1)	8002(2)	40(1)
C5	1637(2)	901(1)	4848(2)	29(1)
C6	1307(2)	974(1)	3878(2)	41(1)
C7	2876(2)	956(1)	5112(2)	36(1)
C8	2530(2)	1864(1)	6393(2)	32(1)
C9	3730(2)	1743(1)	6426(2)	39(1)
C10	2440(2)	2276(1)	6424(2)	49(1)
C11	1592(2)	1816(1)	4770(2)	34(1)
C12	2608(2)	1936(1)	4397(2)	47(1)
C13	709(2)	2108(1)	4637(2)	47(1)
C14	-1592(2)	789(1)	6479(2)	21(1)
C15	-1712(2)	914(1)	4896(2)	28(1)
C16	-1397(2)	637(1)	4263(2)	38(1)
C17	-1560(2)	1300(1)	4604(2)	35(1)
C18	-708(2)	685(1)	8026(2)	25(1)
C19	-1127(2)	297(1)	8040(2)	35(1)
C20	-1175(2)	912(1)	8702(2)	37(1)
C21	-3164(2)	406(1)	5858(2)	27(1)
C22	-3311(2)	43(1)	6299(2)	38(1)
C23	-4237(2)	514(1)	5286(2)	35(1)
C24	-3300(2)	914(1)	7004(2)	29(1)
C25	-4117(2)	710(1)	7461(2)	45(1)
C26	-3846(2)	1235(1)	6488(2)	40(1)
C27	2221(2)	781(1)	7344(2)	30(1)
C28	2470(2)	254(1)	6275(2)	32(1)
C29	305(2)	182(1)	6286(2)	31(1)
C30	1503(2)	151(1)	7803(2)	33(1)
Fe2	5362(1)	1836(1)	2768(1)	27(1)
Si2	5541(1)	1566(1)	1448(1)	21(1)
O5	5116(2)	2617(1)	2984(1)	51(1)
O6	7748(1)	1852(1)	2838(1)	38(1)
O7	5369(2)	1462(1)	4417(1)	50(1)
O8	3034(2)	1715(1)	2102(1)	53(1)
N7	5971(1)	1983(1)	811(1)	22(1)
N8	6858(1)	1485(1)	1092(1)	23(1)
N9	7811(1)	1960(1)	433(1)	25(1)
N10	5183(1)	1061(1)	1640(1)	23(1)

Fortsetzung von Tabelle A51:

N11	4359(1)	1423(1)	672(1)	23(1)
N12	3489(1)	837(1)	794(1)	26(1)
C31	6929(2)	1821(1)	760(2)	21(1)
C32	5752(2)	2374(1)	894(2)	26(1)
C33	6681(2)	2590(1)	1417(2)	33(1)
C34	5359(2)	2570(1)	42(2)	32(1)
C35	7558(2)	1175(1)	934(2)	28(1)
C36	8136(2)	1023(1)	1789(2)	39(1)
C37	6916(2)	887(1)	365(2)	35(1)
C38	7555(2)	2112(1)	-449(2)	30(1)
C39	8192(2)	2452(1)	-601(2)	46(1)
C40	7629(2)	1832(1)	-1151(2)	41(1)
C41	8937(2)	1897(1)	917(2)	30(1)
C42	9401(2)	2235(1)	1411(2)	40(1)
C43	9761(2)	1743(1)	379(2)	42(1)
C44	4303(2)	1090(1)	1026(2)	22(1)
C45	5313(2)	843(1)	2442(2)	29(1)
C46	4276(2)	814(1)	2859(2)	37(1)
C47	5816(2)	467(1)	2378(2)	39(1)
C48	3787(2)	1534(1)	-182(2)	28(1)
C49	3133(2)	1878(1)	-96(2)	38(1)
C50	4564(2)	1571(1)	-842(2)	36(1)
C51	2324(2)	964(1)	635(2)	32(1)
C52	1677(2)	859(1)	-242(2)	41(1)
C53	1704(2)	848(1)	1366(2)	45(1)
C54	3860(2)	476(1)	541(2)	31(1)
C55	3950(2)	452(1)	-415(2)	40(1)
C56	3202(2)	162(1)	833(2)	45(1)
C57	5216(2)	2308(1)	2889(2)	35(1)
C58	6794(2)	1839(1)	2806(2)	30(1)
C59	5369(2)	1604(1)	3759(2)	35(1)
C60	3967(2)	1761(1)	2355(2)	36(1)

Tabelle A52: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **46**.

Fe1–C28	1.765(3)	C2–C3	1.526(3)	N7–C31	1.342(3)
Fe1–C27	1.767(3)	C5–C6	1.534(4)	N7–C32	1.487(3)

Fortsetzung von Tabelle A52:

Fe1–C29	1.769(3)	C5–C7	1.534(3)	N8–C31	1.361(3)
Fe1–C30	1.770(3)	C8–C10	1.536(4)	N8–C35	1.484(3)
Fe1–Si1	2.3630(8)	C8–C9	1.542(3)	N9–C31	1.376(3)
Si1–N4	1.8224(18)	C11–C13	1.528(3)	N9–C38	1.479(3)
Si1–N1	1.8288(19)	C11–C12	1.533(3)	N9–C41	1.493(3)
Si1–N2	1.966(2)	C15–C16	1.521(4)	N10–C44	1.336(3)
Si1–N5	1.9730(19)	C15–C17	1.526(3)	N10–C45	1.482(3)
Si1–C14	2.361(2)	C18–C19	1.532(3)	N11–C44	1.362(3)
Si1–C1	2.370(2)	C18–C20	1.535(4)	N11–C48	1.469(3)
O1–C27	1.170(3)	C21–C23	1.531(3)	N12–C44	1.381(3)
O2–C28	1.173(3)	C21–C22	1.536(3)	N12–C54	1.491(3)
O3–C29	1.171(3)	C24–C25	1.529(3)	N12–C51	1.496(3)
O4–C30	1.163(3)	C24–C26	1.535(4)	C32–C33	1.528(3)
N1–C1	1.355(3)	Fe2–C58	1.761(3)	C32–C34	1.529(3)
N1–C2	1.481(3)	Fe2–C60	1.764(3)	C35–C36	1.523(4)
N2–C1	1.338(3)	Fe2–C59	1.775(3)	C35–C37	1.529(3)
N2–C5	1.490(3)	Fe2–C57	1.775(3)	C38–C39	1.525(4)
N3–C1	1.379(3)	Fe2–Si2	2.3390(8)	C38–C40	1.527(4)
N3–C11	1.478(3)	Si2–N11	1.8238(19)	C41–C43	1.531(4)
N3–C8	1.489(3)	Si2–N8	1.8274(19)	C41–C42	1.536(4)
N4–C14	1.346(3)	Si2–N10	1.960(2)	C45–C46	1.532(3)
N4–C15	1.475(3)	Si2–N7	1.962(2)	C45–C47	1.537(3)
N5–C14	1.339(3)	Si2–C44	2.361(2)	C48–C50	1.525(4)
N5–C18	1.477(3)	Si2–C31	2.365(2)	C48–C49	1.528(3)
N6–C14	1.384(3)	O5–C57	1.168(3)	C51–C52	1.525(4)
N6–C24	1.484(3)	O6–C58	1.172(3)	C51–C53	1.537(4)
N6–C21	1.491(3)	O7–C59	1.157(3)	C54–C55	1.522(4)
C2–C4	1.514(4)	O8–C60	1.170(3)	C54–C56	1.534(3)
C28–Fe1–C27	95.93(11)	C6–C5–C7	109.9(2)	C31–N7–C32	128.14(18)
C28–Fe1–C29	99.13(12)	N3–C8–C10	115.2(2)	C31–N7–Si2	89.40(13)
C27–Fe1–C29	157.64(11)	N3–C8–C9	111.7(2)	C32–N7–Si2	131.22(15)
C28–Fe1–C30	108.27(12)	C10–C8–C9	111.2(2)	C31–N8–C35	124.99(18)
C27–Fe1–C30	96.60(12)	N3–C11–C13	111.5(2)	C31–N8–Si2	94.64(13)
C29–Fe1–C30	94.26(12)	N3–C11–C12	116.2(2)	C35–N8–Si2	138.52(15)
C28–Fe1–Si1	123.00(9)	C13–C11–C12	110.6(2)	C31–N9–C38	115.24(18)
C27–Fe1–Si1	79.52(8)	N5–C14–N4	106.49(17)	C31–N9–C41	118.7(2)
C29–Fe1–Si1	78.43(8)	N5–C14–N6	127.6(2)	C38–N9–C41	125.32(18)

Fortsetzung von Tabelle A52:

C30-Fe1-Si1	128.72(8)	N4-C14-N6	125.9(2)	C44-N10-C45	128.37(19)
N4-Si1-N1	113.20(8)	N5-C14-Si1	56.68(11)	C44-N10-Si2	89.46(14)
N4-Si1-N2	98.10(9)	N4-C14-Si1	50.26(10)	C45-N10-Si2	130.99(16)
N1-Si1-N2	68.87(8)	N6-C14-Si1	172.46(17)	C44-N11-C48	125.22(19)
N4-Si1-N5	68.91(8)	N4-C15-C16	109.9(2)	C44-N11-Si2	94.55(14)
N1-Si1-N5	99.20(8)	N4-C15-C17	112.7(2)	C48-N11-Si2	138.07(15)
N2-Si1-N5	158.02(8)	C16-C15-C17	112.6(2)	C44-N12-C54	116.01(17)
N4-Si1-C14	34.60(8)	N5-C18-C19	115.5(2)	C44-N12-C51	118.16(19)
N1-Si1-C14	112.54(8)	N5-C18-C20	114.2(2)	C54-N12-C51	124.47(18)
N2-Si1-C14	131.58(8)	C19-C18-C20	109.9(2)	N7-C31-N8	106.08(18)
N5-Si1-C14	34.54(8)	N6-C21-C23	115.4(2)	N7-C31-N9	127.8(2)
N4-Si1-Fe1	124.27(7)	N6-C21-C22	112.3(2)	N8-C31-N9	126.15(19)
N1-Si1-Fe1	122.53(6)	C23-C21-C22	109.85(19)	N7-C31-Si2	56.04(11)
N2-Si1-Fe1	101.32(6)	N6-C24-C25	114.7(2)	N8-C31-Si2	50.37(10)
N5-Si1-Fe1	100.65(6)	N6-C24-C26	112.4(2)	N9-C31-Si2	174.16(17)
C14-Si1-Fe1	114.17(6)	C25-C24-C26	111.4(2)	N7-C32-C33	115.33(18)
N4-Si1-C1	111.84(8)	O1-C27-Fe1	177.4(2)	N7-C32-C34	115.1(2)
N1-Si1-C1	34.73(8)	O2-C28-Fe1	177.3(2)	C33-C32-C34	109.0(2)
N2-Si1-C1	34.38(8)	O3-C29-Fe1	177.4(2)	N8-C35-C36	110.2(2)
N5-Si1-C1	132.65(8)	O4-C30-Fe1	178.1(2)	N8-C35-C37	112.16(18)
C14-Si1-C1	132.34(8)	C58-Fe2-C60	158.68(12)	C36-C35-C37	112.4(2)
Fe1-Si1-C1	113.49(6)	C58-Fe2-C59	96.23(11)	N9-C38-C39	115.0(2)
C1-N1-C2	124.35(19)	C60-Fe2-C59	96.44(12)	N9-C38-C40	112.6(2)
C1-N1-Si1	95.03(14)	C58-Fe2-C57	96.25(12)	C39-C38-C40	111.1(2)
C2-N1-Si1	137.87(15)	C60-Fe2-C57	94.84(12)	N9-C41-C43	115.2(2)
C1-N2-C5	128.67(18)	C59-Fe2-C57	111.89(12)	N9-C41-C42	111.7(2)
C1-N2-Si1	89.57(14)	C58-Fe2-Si2	78.29(9)	C43-C41-C42	110.7(2)
C5-N2-Si1	129.64(15)	C60-Fe2-Si2	80.40(9)	N10-C44-N11	106.14(18)
C1-N3-C11	116.6(2)	C59-Fe2-Si2	125.18(9)	N10-C44-N12	127.6(2)
C1-N3-C8	118.7(2)	C57-Fe2-Si2	122.93(9)	N11-C44-N12	126.3(2)
C11-N3-C8	124.56(19)	N11-Si2-N8	113.98(9)	N10-C44-Si2	56.09(11)
C14-N4-C15	125.13(17)	N11-Si2-N10	69.40(8)	N11-C44-Si2	50.34(11)
C14-N4-Si1	95.14(14)	N8-Si2-N10	97.11(8)	N12-C44-Si2	173.73(16)
C15-N4-Si1	137.88(15)	N11-Si2-N7	98.20(9)	N10-C45-C46	114.43(19)
C14-N5-C18	127.27(18)	N8-Si2-N7	69.38(8)	N10-C45-C47	115.6(2)
C14-N5-Si1	88.78(14)	N10-Si2-N7	156.83(9)	C46-C45-C47	109.8(2)
C18-N5-Si1	129.74(14)	N11-Si2-Fe2	122.33(7)	N11-C48-C50	112.29(19)
C14-N6-C24	115.72(18)	N8-Si2-Fe2	123.69(7)	N11-C48-C49	109.7(2)

Fortsetzung von Tabelle A52:

C14–N6–C21	119.00(18)	N10–Si2–Fe2	102.68(7)	C50–C48–C49	112.6(2)
C24–N6–C21	124.22(17)	N7–Si2–Fe2	100.50(6)	N12–C51–C52	115.0(2)
N2–C1–N1	105.84(18)	N11–Si2–C44	35.10(8)	N12–C51–C53	111.6(2)
N2–C1–N3	128.8(2)	N8–Si2–C44	111.10(8)	C52–C51–C53	110.3(2)
N1–C1–N3	125.3(2)	N10–Si2–C44	34.45(8)	N12–C54–C55	112.9(2)
N2–C1–Si1	56.05(11)	N7–Si2–C44	131.60(9)	N12–C54–C56	113.9(2)
N1–C1–Si1	50.24(11)	Fe2–Si2–C44	114.86(6)	C55–C54–C56	111.9(2)
N3–C1–Si1	172.36(18)	N11–Si2–C31	111.98(9)	O5–C57–Fe2	178.8(3)
N1–C2–C4	110.6(2)	N8–Si2–C31	34.99(8)	O6–C58–Fe2	177.9(2)
N1–C2–C3	112.34(19)	N10–Si2–C31	130.64(8)	O7–C59–Fe2	177.9(2)
C4–C2–C3	111.8(2)	N7–Si2–C31	34.56(7)	O8–C60–Fe2	178.2(3)
N2–C5–C6	115.2(2)	Fe2–Si2–C31	114.10(6)		
N2–C5–C7	114.1(2)	C44–Si2–C31	131.04(8)		

Verbindung 47

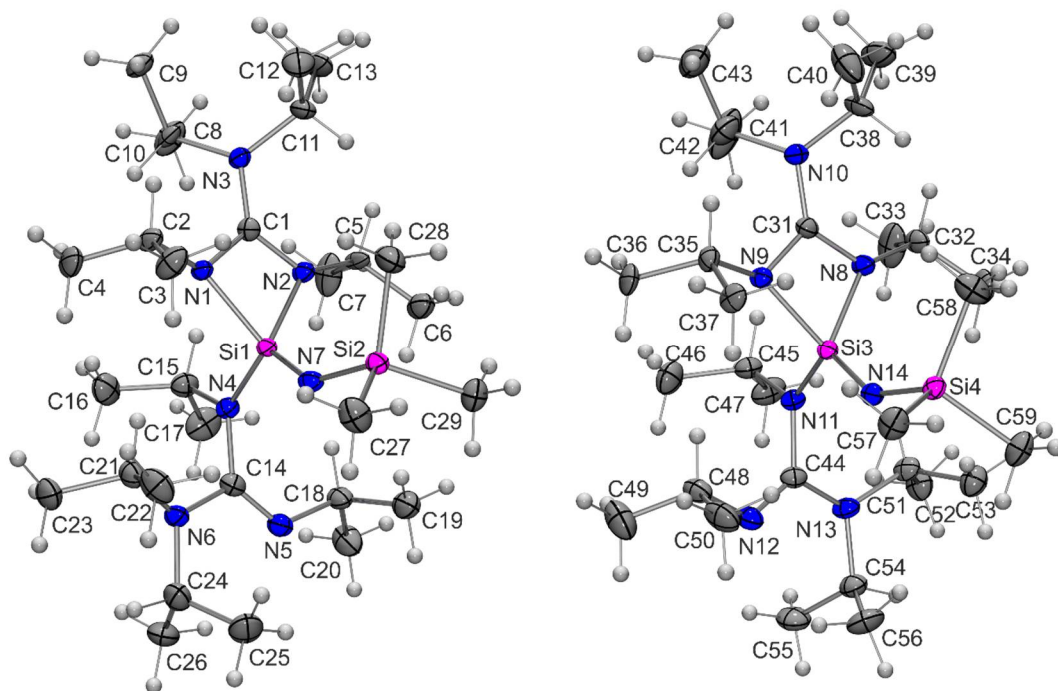


Abb. A23: Struktur von **47** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A53: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **47**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	5704(1)	7500(1)	2852(1)	16(1)
Si2	3069(1)	7717(1)	2599(1)	19(1)
N1	6115(3)	7378(2)	3842(2)	18(1)
N2	5836(3)	6467(2)	3041(2)	19(1)
N3	6194(3)	6079(2)	4322(2)	19(1)
N4	6896(3)	7855(2)	2404(2)	19(1)
N5	6675(4)	8331(2)	1150(2)	25(1)
N6	6848(4)	9210(2)	2092(2)	23(1)
N7	4494(4)	7858(2)	2592(2)	20(1)
C1	6056(4)	6605(3)	3761(2)	19(1)
C2	5854(5)	7778(3)	4545(2)	23(1)
C3	4729(5)	8227(3)	4491(3)	33(1)
C4	6834(5)	8306(3)	4786(3)	30(1)
C5	5948(5)	5740(2)	2617(2)	21(1)
C6	5170(5)	5791(3)	1944(3)	30(1)
C7	7184(5)	5572(3)	2405(3)	43(1)
C8	7196(4)	6181(3)	4827(2)	22(1)
C9	6948(5)	6049(3)	5642(2)	29(1)
C10	8236(5)	5714(3)	4571(3)	38(1)
C11	5336(4)	5439(3)	4363(2)	26(1)
C12	4439(5)	5585(3)	4961(3)	40(1)
C13	5884(5)	4637(3)	4433(3)	40(1)
C14	6768(4)	8452(2)	1842(2)	22(1)
C15	8098(5)	7612(3)	2612(3)	26(1)
C16	8733(4)	8189(3)	3099(3)	35(1)
C17	8836(5)	7428(3)	1938(3)	39(1)
C18	6527(4)	7567(3)	836(3)	26(1)
C19	5285(5)	7475(3)	591(3)	34(1)
C20	7343(5)	7481(3)	173(3)	40(1)
C21	6550(4)	9434(3)	2858(3)	27(1)
C22	5324(5)	9750(3)	2917(3)	37(1)
C23	7419(5)	10027(3)	3173(3)	35(1)
C24	6765(5)	9841(3)	1536(3)	32(1)
C25	5652(5)	9851(3)	1073(3)	40(1)

Fortsetzung von Tabelle A53:

C26	7844(5)	9868(3)	1052(3)	40(1)
C27	2298(5)	8667(3)	2690(3)	34(1)
C28	2504(6)	7094(3)	3374(3)	38(1)
C29	2497(5)	7248(3)	1730(3)	28(1)
Si3	1926(1)	2513(1)	2859(1)	16(1)
Si4	4532(1)	2648(1)	2476(1)	18(1)
N8	1931(3)	2289(2)	3852(2)	20(1)
N9	1445(3)	1506(2)	2978(2)	17(1)
N10	1534(3)	958(2)	4208(2)	21(1)
N11	744(3)	3057(2)	2618(2)	19(1)
N12	710(4)	3442(2)	1322(2)	26(1)
N13	914(4)	4374(2)	2214(2)	23(1)
N14	3094(4)	2750(2)	2462(2)	19(1)
C30	1627(4)	1552(3)	3716(2)	19(1)
C31	1968(5)	2699(2)	4567(3)	25(1)
C32	815(5)	2994(4)	4804(3)	48(2)
C33	2833(5)	3357(3)	4503(3)	34(1)
C34	1614(4)	773(2)	2566(3)	20(1)
C35	550(4)	555(3)	2104(2)	26(1)
C36	2673(4)	830(3)	2077(3)	24(1)
C37	2469(5)	869(3)	4769(2)	27(1)
C38	2058(6)	878(3)	5564(3)	44(2)
C39	3195(5)	144(3)	4621(3)	45(2)
C40	446(5)	499(3)	4167(3)	34(1)
C41	-521(6)	905(4)	4555(4)	59(2)
C42	547(6)	-340(3)	4348(3)	45(1)
C43	792(4)	3605(2)	2009(2)	22(1)
C44	-440(4)	2871(2)	2901(3)	24(1)
C45	-1195(5)	2412(3)	2355(3)	36(1)
C46	-1104(5)	3580(3)	3166(3)	36(1)
C47	783(5)	2650(3)	1048(2)	27(1)
C48	-203(5)	2492(3)	493(3)	45(2)
C49	1935(5)	2551(3)	665(3)	36(1)
C50	1288(4)	4613(3)	2962(3)	25(1)
C51	550(5)	5277(3)	3265(3)	34(1)
C52	2576(4)	4816(3)	2998(3)	32(1)
C53	1039(4)	4971(3)	1628(3)	28(1)
C54	-101(5)	5102(3)	1219(3)	37(1)

Fortsetzung von Tabelle A53:

C55	2044(5)	4832(3)	1099(3)	38(1)
C56	5088(5)	2165(3)	1619(3)	30(1)
C57	5121(5)	2077(3)	3288(3)	32(1)
C58	5278(5)	3611(3)	2506(3)	32(1)

Tabelle A54: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **47**.

Si1–N7	1.598(4)	C18–H18	1.0000	C35–H35B	0.9800
Si1–N4	1.715(4)	C19–H19A	0.9800	C35–H35C	0.9800
Si1–N2	1.825(4)	C19–H19B	0.9800	C36–H36A	0.9800
Si1–N1	1.858(4)	C19–H19C	0.9800	C36–H36B	0.9800
Si1–C1	2.290(4)	C20–H20A	0.9800	C36–H36C	0.9800
Si2–N7	1.667(4)	C20–H20B	0.9800	C37–C38	1.513(6)
Si2–C27	1.877(5)	C20–H20C	0.9800	C37–C39	1.534(7)
Si2–C29	1.882(5)	C21–C22	1.524(7)	C37–H37	1.0000
Si2–C28	1.884(5)	C21–C23	1.543(7)	C38–H38A	0.9800
N1–C1	1.347(5)	C21–H21	1.0000	C38–H38B	0.9800
N1–C2	1.476(5)	C22–H22A	0.9800	C38–H38C	0.9800
N2–C1	1.343(5)	C22–H22B	0.9800	C39–H39A	0.9800
N2–C5	1.478(5)	C22–H22C	0.9800	C39–H39B	0.9800
N3–C1	1.369(6)	C23–H23A	0.9800	C39–H39C	0.9800
N3–C8	1.481(5)	C23–H23B	0.9800	C40–C42	1.493(7)
N3–C11	1.490(6)	C23–H23C	0.9800	C40–C41	1.497(8)
N4–C14	1.454(5)	C24–C26	1.527(8)	C40–H40	1.0000
N4–C15	1.499(6)	C24–C25	1.532(8)	C41–H41A	0.9800
N5–C14	1.270(6)	C24–H24	1.0000	C41–H41B	0.9800
N5–C18	1.448(6)	C25–H25A	0.9800	C41–H41C	0.9800
N6–C14	1.388(5)	C25–H25B	0.9800	C42–H42A	0.9800
N6–C21	1.477(6)	C25–H25C	0.9800	C42–H42B	0.9800
N6–C24	1.485(6)	C26–H26A	0.9800	C42–H42C	0.9800
C2–C4	1.518(7)	C26–H26B	0.9800	C44–C46	1.525(6)
C2–C3	1.519(7)	C26–H26C	0.9800	C44–C45	1.536(7)
C2–H2	1.0000	C27–H27A	0.9800	C44–H44	1.0000
C3–H3A	0.9800	C27–H27B	0.9800	C45–H45A	0.9800
C3–H3B	0.9800	C27–H27C	0.9800	C45–H45B	0.9800
C3–H3C	0.9800	C28–H28A	0.9800	C45–H45C	0.9800
C4–H4A	0.9800	C28–H28B	0.9800	C46–H46A	0.9800

Fortsetzung von Tabelle A54:

C4–H4B	0.9800	C28–H28C	0.9800	C46–H46B	0.9800
C4–H4C	0.9800	C29–H29A	0.9800	C46–H46C	0.9800
C5–C6	1.510(6)	C29–H29B	0.9800	C47–C49	1.514(8)
C5–C7	1.511(7)	C29–H29C	0.9800	C47–C48	1.538(7)
C5–H5	1.0000	Si3–N14	1.586(4)	C47–H47	1.0000
C6–H6A	0.9800	Si3–N11	1.714(4)	C48–H48A	0.9800
C6–H6B	0.9800	Si3–N8	1.833(4)	C48–H48B	0.9800
C6–H6C	0.9800	Si3–N9	1.842(3)	C48–H48C	0.9800
C7–H7A	0.9800	Si3–C30	2.298(4)	C49–H49A	0.9800
C7–H7B	0.9800	Si4–N14	1.672(4)	C49–H49B	0.9800
C7–H7C	0.9800	Si4–C56	1.876(5)	C49–H49C	0.9800
C8–C9	1.517(6)	Si4–C58	1.876(5)	C50–C52	1.532(7)
C8–C10	1.522(7)	Si4–C57	1.891(5)	C50–C51	1.533(6)
C8–H8	1.0000	N8–C30	1.345(5)	C50–H50	1.0000
C9–H9A	0.9800	N8–C31	1.471(6)	C51–H51A	0.9800
C9–H9B	0.9800	N9–C30	1.349(5)	C51–H51B	0.9800
C9–H9C	0.9800	N9–C34	1.484(5)	C51–H51C	0.9800
C10–H10A	0.9800	N10–C30	1.363(5)	C52–H52A	0.9800
C10–H10B	0.9800	N10–C37	1.486(6)	C52–H52B	0.9800
C10–H10C	0.9800	N10–C40	1.489(6)	C52–H52C	0.9800
C11–C12	1.522(7)	N11–C43	1.452(5)	C53–C54	1.524(7)
C11–C13	1.531(6)	N11–C44	1.499(6)	C53–C55	1.527(7)
C11–H11	1.0000	N12–C43	1.275(5)	C53–H53	1.0000
C12–H12A	0.9800	N12–C47	1.460(6)	C54–H54A	0.9800
C12–H12B	0.9800	N13–C43	1.388(5)	C54–H54B	0.9800
C12–H12C	0.9800	N13–C50	1.473(6)	C54–H54C	0.9800
C13–H13A	0.9800	N13–C53	1.484(6)	C55–H55A	0.9800
C13–H13B	0.9800	C31–C32	1.493(8)	C55–H55B	0.9800
C13–H13C	0.9800	C31–C33	1.521(7)	C55–H55C	0.9800
C15–C16	1.517(7)	C31–H31	1.0000	C56–H56A	0.9800
C15–C17	1.523(7)	C32–H32A	0.9800	C56–H56B	0.9800
C15–H15	1.0000	C32–H32B	0.9800	C56–H56C	0.9800
C16–H16A	0.9800	C32–H32C	0.9800	C57–H57A	0.9800
C16–H16B	0.9800	C33–H33A	0.9800	C57–H57B	0.9800
C16–H16C	0.9800	C33–H33B	0.9800	C57–H57C	0.9800
C17–H17A	0.9800	C33–H33C	0.9800	C58–H58A	0.9800
C17–H17B	0.9800	C34–C36	1.517(7)	C58–H58B	0.9800
C17–H17C	0.9800	C34–C35	1.529(6)	C58–H58C	0.9800

Fortsetzung von Tabelle A54:

C18–C19	1.510(7)	C34–H34	1.0000		
C18–C20	1.534(7)	C35–H35A	0.9800		
N7–Si1–N4	115.38(18)	C19–C18–H18	109.6	H35B–C35–H35C	109.5
N7–Si1–N2	120.4(2)	C20–C18–H18	109.6	C34–C36–H36A	109.5
N4–Si1–N2	111.80(18)	C18–C19–H19A	109.5	C34–C36–H36B	109.5
N7–Si1–N1	123.01(18)	C18–C19–H19B	109.5	H36A–C36–H36B	109.5
N4–Si1–N1	106.90(18)	H19A–C19–H19B	109.5	C34–C36–H36C	109.5
N2–Si1–N1	71.84(15)	C18–C19–H19C	109.5	H36A–C36–H36C	109.5
N7–Si1–C1	128.59(19)	H19A–C19–H19C	109.5	H36B–C36–H36C	109.5
N4–Si1–C1	116.01(18)	H19B–C19–H19C	109.5	N10–C37–C38	114.5(4)
N2–Si1–C1	35.90(15)	C18–C20–H20A	109.5	N10–C37–C39	111.3(4)
N1–Si1–C1	36.02(15)	C18–C20–H20B	109.5	C38–C37–C39	110.3(4)
N7–Si2–C27	110.1(2)	H20A–C20–H20B	109.5	N10–C37–H37	106.8
N7–Si2–C29	113.6(2)	C18–C20–H20C	109.5	C38–C37–H37	106.8
C27–Si2–C29	106.5(2)	H20A–C20–H20C	109.5	C39–C37–H37	106.8
N7–Si2–C28	115.8(2)	H20B–C20–H20C	109.5	C37–C38–H38A	109.5
C27–Si2–C28	105.6(3)	N6–C21–C22	112.4(4)	C37–C38–H38B	109.5
C29–Si2–C28	104.4(2)	N6–C21–C23	111.4(4)	H38A–C38–H38B	109.5
C1–N1–C2	123.2(4)	C22–C21–C23	109.9(4)	C37–C38–H38C	109.5
C1–N1–Si1	89.8(3)	N6–C21–H21	107.7	H38A–C38–H38C	109.5
C2–N1–Si1	136.0(3)	C22–C21–H21	107.7	H38B–C38–H38C	109.5
C1–N2–C5	129.3(4)	C23–C21–H21	107.7	C37–C39–H39A	109.5
C1–N2–Si1	91.3(3)	C21–C22–H22A	109.5	C37–C39–H39B	109.5
C5–N2–Si1	138.1(3)	C21–C22–H22B	109.5	H39A–C39–H39B	109.5
C1–N3–C8	117.6(4)	H22A–C22–H22B	109.5	C37–C39–H39C	109.5
C1–N3–C11	117.1(4)	C21–C22–H22C	109.5	H39A–C39–H39C	109.5
C8–N3–C11	125.3(3)	H22A–C22–H22C	109.5	H39B–C39–H39C	109.5
C14–N4–C15	117.7(4)	H22B–C22–H22C	109.5	N10–C40–C42	116.2(5)
C14–N4–Si1	120.2(3)	C21–C23–H23A	109.5	N10–C40–C41	111.2(4)
C15–N4–Si1	121.9(3)	C21–C23–H23B	109.5	C42–C40–C41	114.3(5)
C14–N5–C18	123.0(4)	H23A–C23–H23B	109.5	N10–C40–H40	104.6
C14–N6–C21	122.4(4)	C21–C23–H23C	109.5	C42–C40–H40	104.6
C14–N6–C24	118.1(4)	H23A–C23–H23C	109.5	C41–C40–H40	104.6
C21–N6–C24	115.1(4)	H23B–C23–H23C	109.5	C40–C41–H41A	109.5
Si1–N7–Si2	143.7(2)	N6–C24–C26	111.0(4)	C40–C41–H41B	109.5
N2–C1–N1	106.9(4)	N6–C24–C25	115.3(4)	H41A–C41–H41B	109.5
N2–C1–N3	128.1(4)	C26–C24–C25	112.0(4)	C40–C41–H41C	109.5

Fortsetzung von Tabelle A54:

N1–C1–N3	125.0(4)	N6–C24–H24	105.9	H41A–C41–H41C	109.5
N2–C1–Si1	52.8(2)	C26–C24–H24	105.9	H41B–C41–H41C	109.5
N1–C1–Si1	54.2(2)	C25–C24–H24	105.9	C40–C42–H42A	109.5
N3–C1–Si1	176.2(3)	C24–C25–H25A	109.5	C40–C42–H42B	109.5
N1–C2–C4	111.9(4)	C24–C25–H25B	109.5	H42A–C42–H42B	109.5
N1–C2–C3	111.3(4)	H25A–C25–H25B	109.5	C40–C42–H42C	109.5
C4–C2–C3	110.3(4)	C24–C25–H25C	109.5	H42A–C42–H42C	109.5
N1–C2–H2	107.7	H25A–C25–H25C	109.5	H42B–C42–H42C	109.5
C4–C2–H2	107.7	H25B–C25–H25C	109.5	N12–C43–N13	118.6(4)
C3–C2–H2	107.7	C24–C26–H26A	109.5	N12–C43–N11	126.1(4)
C2–C3–H3A	109.5	C24–C26–H26B	109.5	N13–C43–N11	115.4(4)
C2–C3–H3B	109.5	H26A–C26–H26B	109.5	N11–C44–C46	113.3(4)
H3A–C3–H3B	109.5	C24–C26–H26C	109.5	N11–C44–C45	114.2(4)
C2–C3–H3C	109.5	H26A–C26–H26C	109.5	C46–C44–C45	109.3(4)
H3A–C3–H3C	109.5	H26B–C26–H26C	109.5	N11–C44–H44	106.5
H3B–C3–H3C	109.5	Si2–C27–H27A	109.5	C46–C44–H44	106.5
C2–C4–H4A	109.5	Si2–C27–H27B	109.5	C45–C44–H44	106.5
C2–C4–H4B	109.5	H27A–C27–H27B	109.5	C44–C45–H45A	109.5
H4A–C4–H4B	109.5	Si2–C27–H27C	109.5	C44–C45–H45B	109.5
C2–C4–H4C	109.5	H27A–C27–H27C	109.5	H45A–C45–H45B	109.5
H4A–C4–H4C	109.5	H27B–C27–H27C	109.5	C44–C45–H45C	109.5
H4B–C4–H4C	109.5	Si2–C28–H28A	109.5	H45A–C45–H45C	109.5
N2–C5–C6	108.2(4)	Si2–C28–H28B	109.5	H45B–C45–H45C	109.5
N2–C5–C7	112.3(4)	H28A–C28–H28B	109.5	C44–C46–H46A	109.5
C6–C5–C7	111.6(4)	Si2–C28–H28C	109.5	C44–C46–H46B	109.5
N2–C5–H5	108.2	H28A–C28–H28C	109.5	H46A–C46–H46B	109.5
C6–C5–H5	108.2	H28B–C28–H28C	109.5	C44–C46–H46C	109.5
C7–C5–H5	108.2	Si2–C29–H29A	109.5	H46A–C46–H46C	109.5
C5–C6–H6A	109.5	Si2–C29–H29B	109.5	H46B–C46–H46C	109.5
C5–C6–H6B	109.5	H29A–C29–H29B	109.5	N12–C47–C49	108.2(4)
H6A–C6–H6B	109.5	Si2–C29–H29C	109.5	N12–C47–C48	110.1(4)
C5–C6–H6C	109.5	H29A–C29–H29C	109.5	C49–C47–C48	109.6(4)
H6A–C6–H6C	109.5	H29B–C29–H29C	109.5	N12–C47–H47	109.6
H6B–C6–H6C	109.5	N14–Si3–N11	115.12(19)	C49–C47–H47	109.6
C5–C7–H7A	109.5	N14–Si3–N8	119.8(2)	C48–C47–H47	109.6
C5–C7–H7B	109.5	N11–Si3–N8	111.23(18)	C47–C48–H48A	109.5
H7A–C7–H7B	109.5	N14–Si3–N9	123.73(18)	C47–C48–H48B	109.5
C5–C7–H7C	109.5	N11–Si3–N9	107.93(17)	H48A–C48–H48B	109.5

Fortsetzung von Tabelle A54:

H7A–C7–H7C	109.5	N8–Si3–N9	71.67(16)	C47–C48–H48C	109.5
H7B–C7–H7C	109.5	N14–Si3–C30	128.46(19)	H48A–C48–H48C	109.5
N3–C8–C9	115.2(4)	N11–Si3–C30	116.42(18)	H48B–C48–H48C	109.5
N3–C8–C10	111.6(4)	N8–Si3–C30	35.83(15)	C47–C49–H49A	109.5
C9–C8–C10	111.6(4)	N9–Si3–C30	35.94(15)	C47–C49–H49B	109.5
N3–C8–H8	105.9	N14–Si4–C56	112.3(2)	H49A–C49–H49B	109.5
C9–C8–H8	105.9	N14–Si4–C58	111.4(2)	C47–C49–H49C	109.5
C10–C8–H8	105.9	C56–Si4–C58	105.0(2)	H49A–C49–H49C	109.5
C8–C9–H9A	109.5	N14–Si4–C57	114.9(2)	H49B–C49–H49C	109.5
C8–C9–H9B	109.5	C56–Si4–C57	106.4(2)	N13–C50–C52	112.6(4)
H9A–C9–H9B	109.5	C58–Si4–C57	106.2(2)	N13–C50–C51	112.0(4)
C8–C9–H9C	109.5	C30–N8–C31	128.5(4)	C52–C50–C51	110.9(4)
H9A–C9–H9C	109.5	C30–N8–Si3	91.3(3)	N13–C50–H50	107.0
H9B–C9–H9C	109.5	C31–N8–Si3	139.0(3)	C52–C50–H50	107.0
C8–C10–H10A	109.5	C30–N9–C34	121.6(4)	C51–C50–H50	107.0
C8–C10–H10B	109.5	C30–N9–Si3	90.8(3)	C50–C51–H51A	109.5
H10A–C10–H10B	109.5	C34–N9–Si3	135.2(3)	C50–C51–H51B	109.5
C8–C10–H10C	109.5	C30–N10–C37	117.5(4)	H51A–C51–H51B	109.5
H10A–C10–H10C	109.5	C30–N10–C40	116.1(4)	C50–C51–H51C	109.5
H10B–C10–H10C	109.5	C37–N10–C40	126.2(4)	H51A–C51–H51C	109.5
N3–C11–C12	111.6(4)	C43–N11–C44	115.9(3)	H51B–C51–H51C	109.5
N3–C11–C13	113.8(4)	C43–N11–Si3	121.1(3)	C50–C52–H52A	109.5
C12–C11–C13	112.1(4)	C44–N11–Si3	121.6(3)	C50–C52–H52B	109.5
N3–C11–H11	106.3	C43–N12–C47	122.2(4)	H52A–C52–H52B	109.5
C12–C11–H11	106.3	C43–N13–C50	122.8(4)	C50–C52–H52C	109.5
C13–C11–H11	106.3	C43–N13–C53	119.1(4)	H52A–C52–H52C	109.5
C11–C12–H12A	109.5	C50–N13–C53	115.3(4)	H52B–C52–H52C	109.5
C11–C12–H12B	109.5	Si3–N14–Si4	144.6(2)	N13–C53–C54	111.2(4)
H12A–C12–H12B	109.5	N8–C30–N9	106.0(4)	N13–C53–C55	114.4(4)
C11–C12–H12C	109.5	N8–C30–N10	128.2(4)	C54–C53–C55	112.3(4)
H12A–C12–H12C	109.5	N9–C30–N10	125.8(4)	N13–C53–H53	106.1
H12B–C12–H12C	109.5	N8–C30–Si3	52.9(2)	C54–C53–H53	106.1
C11–C13–H13A	109.5	N9–C30–Si3	53.3(2)	C55–C53–H53	106.1
C11–C13–H13B	109.5	N10–C30–Si3	175.3(3)	C53–C54–H54A	109.5
H13A–C13–H13B	109.5	N8–C31–C32	113.2(4)	C53–C54–H54B	109.5
C11–C13–H13C	109.5	N8–C31–C33	108.1(4)	H54A–C54–H54B	109.5
H13A–C13–H13C	109.5	C32–C31–C33	110.8(4)	C53–C54–H54C	109.5
H13B–C13–H13C	109.5	N8–C31–H31	108.2	H54A–C54–H54C	109.5

Fortsetzung von Tabelle A54:

N5-C14-N6	118.7(4)	C32-C31-H31	108.2	H54B-C54-H54C	109.5
N5-C14-N4	125.1(4)	C33-C31-H31	108.2	C53-C55-H55A	109.5
N6-C14-N4	116.0(4)	C31-C32-H32A	109.5	C53-C55-H55B	109.5
N4-C15-C16	114.0(4)	C31-C32-H32B	109.5	H55A-C55-H55B	109.5
N4-C15-C17	112.4(4)	H32A-C32-H32B	109.5	C53-C55-H55C	109.5
C16-C15-C17	109.1(5)	C31-C32-H32C	109.5	H55A-C55-H55C	109.5
N4-C15-H15	107.0	H32A-C32-H32C	109.5	H55B-C55-H55C	109.5
C16-C15-H15	107.0	H32B-C32-H32C	109.5	Si4-C56-H56A	109.5
C17-C15-H15	107.0	C31-C33-H33A	109.5	Si4-C56-H56B	109.5
C15-C16-H16A	109.5	C31-C33-H33B	109.5	H56A-C56-H56B	109.5
C15-C16-H16B	109.5	H33A-C33-H33B	109.5	Si4-C56-H56C	109.5
H16A-C16-H16B	109.5	C31-C33-H33C	109.5	H56A-C56-H56C	109.5
C15-C16-H16C	109.5	H33A-C33-H33C	109.5	H56B-C56-H56C	109.5
H16A-C16-H16C	109.5	H33B-C33-H33C	109.5	Si4-C57-H57A	109.5
H16B-C16-H16C	109.5	N9-C34-C36	110.1(4)	Si4-C57-H57B	109.5
C15-C17-H17A	109.5	N9-C34-C35	112.1(4)	H57A-C57-H57B	109.5
C15-C17-H17B	109.5	C36-C34-C35	110.5(4)	Si4-C57-H57C	109.5
H17A-C17-H17B	109.5	N9-C34-H34	108.0	H57A-C57-H57C	109.5
C15-C17-H17C	109.5	C36-C34-H34	108.0	H57B-C57-H57C	109.5
H17A-C17-H17C	109.5	C35-C34-H34	108.0	Si4-C58-H58A	109.5
H17B-C17-H17C	109.5	C34-C35-H35A	109.5	Si4-C58-H58B	109.5
N5-C18-C19	108.7(4)	C34-C35-H35B	109.5	H58A-C58-H58B	109.5
N5-C18-C20	108.8(4)	H35A-C35-H35B	109.5	Si4-C58-H58C	109.5
C19-C18-C20	110.4(4)	C34-C35-H35C	109.5	H58A-C58-H58C	109.5
N5-C18-H18	109.6	H35A-C35-H35C	109.5	H58B-C58-H58C	109.5

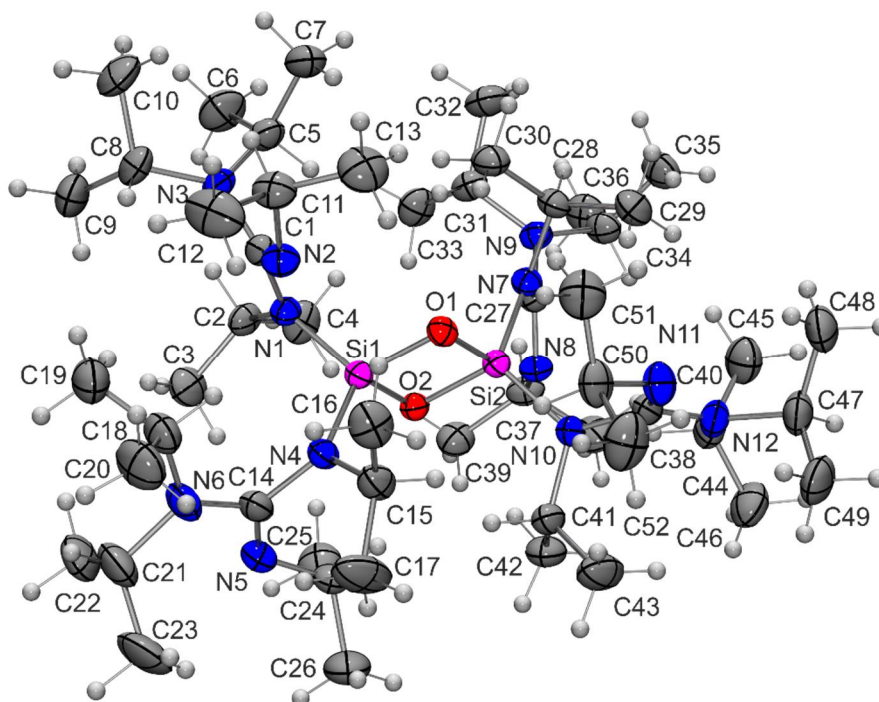
Verbindung **48**

Abb. A24: Struktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A55: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **48**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	6185(1)	4598(1)	1336(1)	25(1)
Si(2)	5187(1)	3769(1)	1232(1)	25(1)
O(1)	6282(1)	3929(1)	1439(1)	27(1)
O(2)	5083(1)	4438(1)	1131(1)	27(1)
N(1)	7059(1)	4842(1)	1033(1)	28(1)
N(2)	8235(1)	4588(1)	1433(1)	35(1)
N(3)	8823(1)	4776(1)	858(1)	33(1)
N(4)	5992(1)	5026(1)	1684(1)	30(1)
N(5)	4974(1)	5838(1)	1540(1)	41(1)
N(6)	6538(1)	5970(1)	1783(1)	45(1)
N(7)	5487(1)	3323(1)	891(1)	28(1)
N(8)	3977(1)	3629(1)	672(1)	31(1)
N(9)	5136(1)	3154(1)	291(1)	32(1)
N(10)	4237(1)	3547(1)	1505(1)	30(1)

Fortsetzung von Tabelle A55:

N(11)	4818(1)	2817(1)	1893(1)	41(1)
N(12)	3430(1)	2647(1)	1554(1)	38(1)
C(1)	8087(1)	4734(1)	1122(1)	30(1)
C(2)	6831(1)	5189(1)	726(1)	33(1)
C(3)	6522(2)	5781(1)	816(1)	48(1)
C(4)	6060(2)	4916(1)	490(1)	45(1)
C(5)	8736(2)	4367(1)	578(1)	39(1)
C(6)	8908(2)	4602(1)	220(1)	60(1)
C(7)	9391(2)	3846(1)	634(1)	50(1)
C(8)	9664(2)	5177(1)	905(1)	46(1)
C(9)	9516(2)	5715(1)	701(1)	60(1)
C(10)	10735(2)	4942(1)	835(1)	64(1)
C(11)	9215(2)	4343(1)	1539(1)	41(1)
C(12)	9699(2)	4695(1)	1819(1)	68(1)
C(13)	9030(2)	3753(1)	1671(1)	56(1)
C(14)	5794(2)	5617(1)	1659(1)	36(1)
C(15)	5811(2)	4751(1)	2026(1)	39(1)
C(16)	6780(2)	4531(1)	2192(1)	48(1)
C(17)	5210(2)	5117(1)	2271(1)	72(1)
C(18)	7593(2)	5798(1)	1855(1)	44(1)
C(19)	8352(2)	6069(1)	1611(1)	56(1)
C(20)	7906(2)	5916(1)	2226(1)	62(1)
C(21)	6304(2)	6576(1)	1824(1)	65(1)
C(22)	6147(2)	6888(1)	1484(1)	75(1)
C(23)	5441(2)	6689(1)	2074(1)	86(1)
C(24)	4046(2)	5531(1)	1461(1)	43(1)
C(25)	3731(2)	5643(1)	1094(1)	58(1)
C(26)	3196(2)	5728(1)	1700(1)	66(1)
C(27)	4816(1)	3372(1)	610(1)	28(1)
C(28)	6263(1)	2867(1)	891(1)	32(1)
C(29)	5986(2)	2394(1)	1131(1)	45(1)
C(30)	7332(1)	3082(1)	961(1)	41(1)
C(31)	6060(1)	3395(1)	135(1)	37(1)
C(32)	6806(2)	2971(1)	-15(1)	53(1)
C(33)	5824(2)	3846(1)	-132(1)	47(1)
C(34)	4499(2)	2715(1)	133(1)	38(1)
C(35)	4910(2)	2126(1)	198(1)	48(1)
C(36)	4276(2)	2799(1)	-247(1)	51(1)

Fortsetzung von Tabelle A55:

C(37)	3324(1)	3825(1)	392(1)	37(1)
C(38)	2262(2)	3565(1)	424(1)	52(1)
C(39)	3244(2)	4457(1)	409(1)	43(1)
C(40)	4211(1)	2997(1)	1661(1)	34(1)
C(41)	3534(1)	3984(1)	1652(1)	36(1)
C(42)	2709(2)	4165(1)	1401(1)	46(1)
C(43)	3084(2)	3824(1)	1996(1)	59(1)
C(44)	2811(2)	2738(1)	1245(1)	43(1)
C(45)	3001(2)	2291(1)	973(1)	57(1)
C(46)	1664(2)	2769(1)	1327(1)	60(1)
C(47)	3228(2)	2124(1)	1747(1)	48(1)
C(48)	4087(2)	1693(1)	1727(1)	59(1)
C(49)	2895(2)	2228(1)	2115(1)	60(1)
C(50)	5556(2)	3156(1)	2077(1)	43(1)
C(51)	6630(2)	2926(1)	2029(1)	56(1)
C(52)	5291(2)	3146(1)	2459(1)	62(1)

Tabelle A56: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **48**.

Si(1)–O(1)	1.6599(11)	N(7)–C(27)	1.408(2)	C(15)–C(16)	1.521(3)
Si(1)–O(2)	1.6947(12)	N(7)–C(28)	1.493(2)	C(18)–C(19)	1.524(3)
Si(1)–N(4)	1.7186(14)	N(8)–C(27)	1.284(2)	C(18)–C(20)	1.529(3)
Si(1)–N(1)	1.7450(15)	N(8)–C(37)	1.464(2)	C(21)–C(23)	1.516(4)
Si(1)–Si(2)	2.4166(7)	N(9)–C(27)	1.413(2)	C(21)–C(22)	1.534(4)
Si(2)–O(2)	1.6590(12)	N(9)–C(31)	1.472(2)	C(24)–C(25)	1.509(3)
Si(2)–O(1)	1.6908(13)	N(9)–C(34)	1.478(2)	C(24)–C(26)	1.527(3)
Si(2)–N(10)	1.7220(15)	N(10)–C(40)	1.453(2)	C(28)–C(29)	1.513(3)
Si(2)–N(7)	1.7493(14)	N(10)–C(41)	1.510(2)	C(28)–C(30)	1.515(3)
N(1)–C(1)	1.414(2)	N(11)–C(40)	1.278(2)	C(31)–C(32)	1.526(3)
N(1)–C(2)	1.486(2)	N(11)–C(50)	1.454(3)	C(31)–C(33)	1.533(3)
N(2)–C(1)	1.276(2)	N(12)–C(40)	1.388(2)	C(34)–C(36)	1.523(3)
N(2)–C(11)	1.471(2)	N(12)–C(44)	1.467(3)	C(34)–C(35)	1.534(3)
N(3)–C(1)	1.413(2)	N(12)–C(47)	1.487(2)	C(37)–C(39)	1.522(3)
N(3)–C(5)	1.472(2)	C(2)–C(4)	1.514(3)	C(37)–C(38)	1.528(3)
N(3)–C(8)	1.474(2)	C(2)–C(3)	1.519(3)	C(41)–C(43)	1.513(3)
N(4)–C(14)	1.445(2)	C(5)–C(6)	1.524(3)	C(41)–C(42)	1.520(3)
N(4)–C(15)	1.504(2)	C(5)–C(7)	1.532(3)	C(44)–C(45)	1.530(3)

Fortsetzung von Tabelle A56:

N(5)–C(14)	1.285(2)	C(8)–C(9)	1.530(3)	C(44)–C(46)	1.537(3)
N(5)–C(24)	1.454(3)	C(8)–C(10)	1.536(3)	C(47)–C(49)	1.520(3)
N(6)–C(14)	1.378(3)	C(11)–C(12)	1.518(3)	C(47)–C(48)	1.531(3)
N(6)–C(18)	1.469(3)	C(11)–C(13)	1.525(3)	C(50)–C(51)	1.523(3)
N(6)–C(21)	1.494(2)	C(15)–C(17)	1.517(3)	C(50)–C(52)	1.532(3)
O(1)–Si(1)–O(2)	87.67(6)	C(27)–N(7)–Si(2)	113.45(11)	N(6)–C(21)–C(23)	113.3(2)
O(1)–Si(1)–N(4)	113.48(6)	C(28)–N(7)–Si(2)	126.91(11)	N(6)–C(21)–C(22)	114.2(2)
O(2)–Si(1)–N(4)	112.49(7)	C(27)–N(8)–C(37)	120.98(15)	C(23)–C(21)–C(22)	111.4(2)
O(1)–Si(1)–N(1)	115.99(6)	C(27)–N(9)–C(31)	117.49(14)	N(5)–C(24)–C(25)	109.82(17)
O(2)–Si(1)–N(1)	108.37(6)	C(27)–N(9)–C(34)	117.56(14)	N(5)–C(24)–C(26)	108.84(18)
N(4)–Si(1)–N(1)	115.43(7)	C(31)–N(9)–C(34)	124.92(14)	C(25)–C(24)–C(26)	108.75(19)
O(1)–Si(1)–Si(2)	44.35(4)	C(40)–N(10)–C(41)	117.31(14)	N(8)–C(27)–N(7)	115.38(15)
O(2)–Si(1)–Si(2)	43.31(4)	C(40)–N(10)–Si(2)	123.82(11)	N(8)–C(27)–N(9)	126.69(16)
N(4)–Si(1)–Si(2)	123.03(5)	C(41)–N(10)–Si(2)	117.39(11)	N(7)–C(27)–N(9)	117.90(14)
N(1)–Si(1)–Si(2)	121.17(5)	C(40)–N(11)–C(50)	124.83(16)	N(7)–C(28)–C(29)	112.79(15)
O(2)–Si(2)–O(1)	87.82(6)	C(40)–N(12)–C(44)	124.39(15)	N(7)–C(28)–C(30)	112.35(14)
O(2)–Si(2)–N(10)	112.78(6)	C(40)–N(12)–C(47)	119.29(16)	C(29)–C(28)–C(30)	111.50(16)
O(1)–Si(2)–N(10)	112.83(7)	C(44)–N(12)–C(47)	116.21(15)	N(9)–C(31)–C(32)	114.98(16)
O(2)–Si(2)–N(7)	115.48(6)	N(2)–C(1)–N(3)	127.31(16)	N(9)–C(31)–C(33)	113.08(16)
O(1)–Si(2)–N(7)	108.11(6)	N(2)–C(1)–N(1)	115.34(15)	C(32)–C(31)–C(33)	109.93(17)
N(10)–Si(2)–N(7)	116.27(7)	N(3)–C(1)–N(1)	117.30(15)	N(9)–C(34)–C(36)	114.78(16)
O(2)–Si(2)–Si(1)	44.49(4)	N(1)–C(2)–C(4)	112.32(14)	N(9)–C(34)–C(35)	112.92(16)
O(1)–Si(2)–Si(1)	43.34(4)	N(1)–C(2)–C(3)	113.07(15)	C(36)–C(34)–C(35)	110.46(16)
N(10)–Si(2)–Si(1)	122.81(5)	C(4)–C(2)–C(3)	111.48(16)	N(8)–C(37)–C(39)	109.16(15)
N(7)–Si(2)–Si(1)	120.63(5)	N(3)–C(5)–C(6)	114.87(17)	N(8)–C(37)–C(38)	109.88(16)
Si(1)–O(1)–Si(2)	92.31(6)	N(3)–C(5)–C(7)	113.35(17)	C(39)–C(37)–C(38)	109.89(16)
Si(2)–O(2)–Si(1)	92.20(6)	C(6)–C(5)–C(7)	110.41(17)	N(11)–C(40)–N(12)	117.77(16)
C(1)–N(1)–C(2)	119.36(14)	N(3)–C(8)–C(9)	113.02(18)	N(11)–C(40)–N(10)	126.03(17)
C(1)–N(1)–Si(1)	113.39(11)	N(3)–C(8)–C(10)	114.93(17)	N(12)–C(40)–N(10)	116.16(16)
C(2)–N(1)–Si(1)	126.91(11)	C(9)–C(8)–C(10)	109.35(18)	N(10)–C(41)–C(43)	113.35(15)
C(1)–N(2)–C(11)	120.65(16)	N(2)–C(11)–C(12)	110.09(17)	N(10)–C(41)–C(42)	112.83(16)
C(1)–N(3)–C(5)	115.99(14)	N(2)–C(11)–C(13)	109.10(16)	C(43)–C(41)–C(42)	111.41(18)
C(1)–N(3)–C(8)	117.77(15)	C(12)–C(11)–C(13)	110.0(2)	N(12)–C(44)–C(45)	112.04(17)
C(5)–N(3)–C(8)	125.86(15)	N(5)–C(14)–N(6)	117.60(16)	N(12)–C(44)–C(46)	112.19(19)
C(14)–N(4)–C(15)	117.43(14)	N(5)–C(14)–N(4)	125.40(17)	C(45)–C(44)–C(46)	109.72(18)
C(14)–N(4)–Si(1)	124.09(12)	N(6)–C(14)–N(4)	116.97(16)	N(12)–C(47)–C(49)	112.95(17)
C(15)–N(4)–Si(1)	117.32(11)	N(4)–C(15)–C(17)	112.73(16)	N(12)–C(47)–C(48)	114.54(17)

Fortsetzung von Tabelle A56:

C(14)–N(5)–C(24)	124.47(15)	N(4)–C(15)–C(16)	113.44(16)	C(49)–C(47)–C(48)	111.7(2)
C(14)–N(6)–C(18)	124.03(15)	C(17)–C(15)–C(16)	111.42(19)	N(11)–C(50)–C(51)	110.53(18)
C(14)–N(6)–C(21)	119.41(18)	N(6)–C(18)–C(19)	111.93(18)	N(11)–C(50)–C(52)	108.62(17)
C(18)–N(6)–C(21)	116.42(17)	N(6)–C(18)–C(20)	112.50(18)	C(51)–C(50)–C(52)	108.73(19)
C(27)–N(7)–C(28)	119.10(13)	C(19)–C(18)–C(20)	109.72(19)		

Verbindung 49

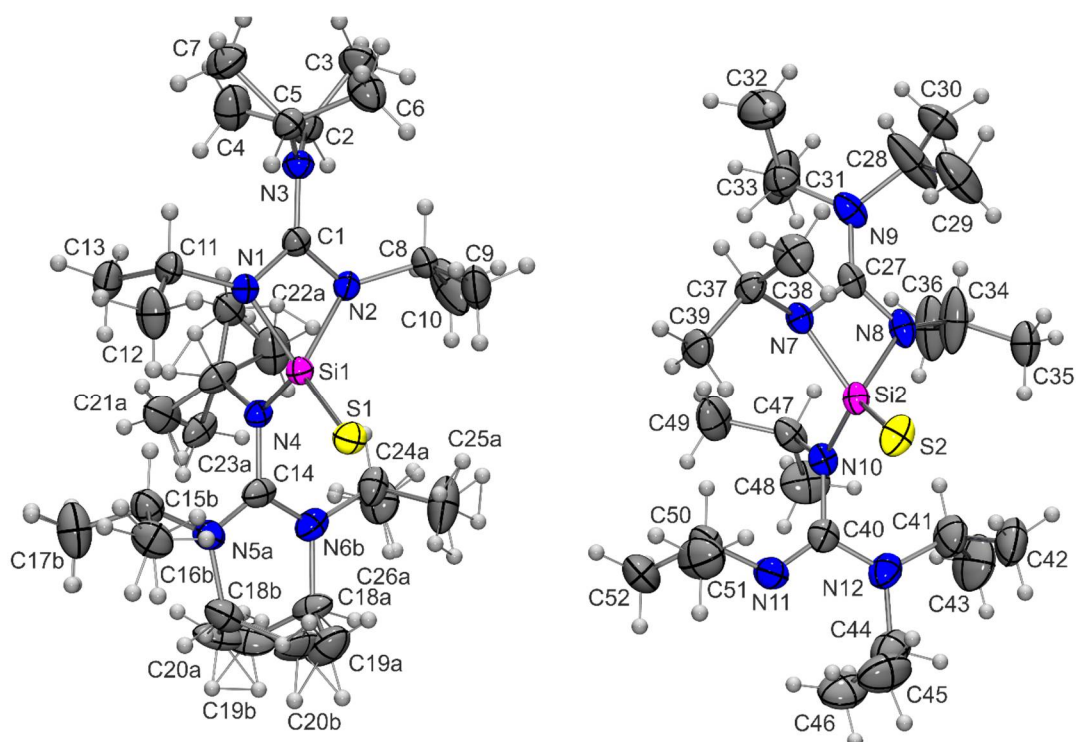


Abb. A25: Struktur von **49** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A57: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **49**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
S1	7296(1)	7724(1)	6610(1)	35(1)
Si1	5920(1)	7866(1)	7312(1)	27(1)
N2	6190(2)	7706(1)	8266(1)	29(1)
N1	4353(2)	7578(1)	7426(1)	30(1)
N3	4449(2)	7274(1)	8594(1)	32(1)

Fortsetzung von Tabelle A57:

N4	5439(2)	8300(1)	7293(1)	28(1)
C1	4951(2)	7504(1)	8121(1)	28(1)
C2	4284(3)	7409(1)	9342(1)	38(1)
C3	4795(3)	7161(1)	9970(1)	48(1)
C4	2710(3)	7536(1)	9382(2)	58(1)
C5	4055(3)	6916(1)	8325(1)	35(1)
C6	5237(3)	6650(1)	8622(2)	49(1)
C7	2516(3)	6792(1)	8446(2)	50(1)
C8	7484(3)	7594(1)	8795(1)	33(1)
C9	8579(3)	7388(1)	8422(1)	58(1)
C10	8183(4)	7900(1)	9221(2)	81(1)
C11	2857(3)	7482(1)	7061(1)	35(1)
C12	2965(3)	7359(1)	6283(1)	50(1)
C13	1744(3)	7774(1)	7073(1)	44(1)
C14	6021(3)	8525(1)	6770(1)	37(1)
N5A	5378(2)	8569(1)	6098(1)	39(1)
N6A	7265(2)	8712(1)	7002(1)	41(1)
C15A	8188(3)	8662(1)	7712(2)	46(1)
C16A	9645(4)	8481(1)	7626(2)	72(1)
C17A	8491(4)	9008(1)	8116(2)	60(1)
C18A	7885(4)	8928(1)	6412(2)	43(1)
C19A	8401(11)	8712(3)	5780(6)	62(2)
C20A	6905(11)	9233(2)	6139(5)	62(2)
C24A	4060(3)	8380(1)	5782(1)	41(1)
C25A	4433(3)	8156(1)	5150(1)	48(1)
C26A	2834(4)	8638(1)	5505(2)	65(1)
N5B	7265(2)	8712(1)	7002(1)	41(1)
N6B	5378(2)	8569(1)	6098(1)	39(1)
C15B	4060(3)	8380(1)	5782(1)	41(1)
C16B	4433(3)	8156(1)	5150(1)	48(1)
C17B	2834(4)	8638(1)	5505(2)	65(1)
C18B	6248(9)	8837(2)	5707(4)	48(2)
C19B	7850(20)	8716(7)	5622(13)	59(5)
C20B	6280(20)	9213(5)	5970(10)	57(4)
C24B	8188(3)	8662(1)	7712(2)	46(1)
C24A	4060(3)	8380(1)	5782(1)	41(1)
C25A	4433(3)	8156(1)	5150(1)	48(1)
C26A	2834(4)	8638(1)	5505(2)	65(1)

Fortsetzung von Tabelle A57:

N5B	7265(2)	8712(1)	7002(1)	41(1)
N6B	5378(2)	8569(1)	6098(1)	39(1)
C15B	4060(3)	8380(1)	5782(1)	41(1)
C16B	4433(3)	8156(1)	5150(1)	48(1)
C17B	2834(4)	8638(1)	5505(2)	65(1)
C18B	6248(9)	8837(2)	5707(4)	48(2)
C19B	7850(20)	8716(7)	5622(13)	59(5)
C20B	6280(20)	9213(5)	5970(10)	57(4)
C24B	8188(3)	8662(1)	7712(2)	46(1)
C25B	9645(4)	8481(1)	7626(2)	72(1)
C26B	8491(4)	9008(1)	8116(2)	60(1)
C21A	4353(3)	8457(1)	7735(1)	42(1)
C22A	5184(6)	8556(1)	8533(2)	64(1)
C23A	3525(6)	8750(1)	7432(2)	56(1)
C21B	4353(3)	8457(1)	7735(1)	42(1)
C22B	4055(10)	8338(2)	8399(4)	43(2)
C23B	4359(12)	8870(2)	7670(6)	42(2)
S2	8254(1)	9042(1)	2245(1)	44(1)
Si2	6225(1)	9238(1)	1974(1)	31(1)
N8	4581(2)	8996(1)	2177(1)	37(1)
N7	5177(2)	9102(1)	1100(1)	31(1)
N9	3085(2)	8713(1)	1145(1)	43(1)
N10	5988(2)	9674(1)	2128(1)	34(1)
N11	7990(3)	10090(1)	2101(1)	46(1)
N12	7470(3)	9902(1)	3214(1)	47(1)
C27	4197(3)	8921(1)	1461(1)	33(1)
C28	2853(4)	8355(1)	1424(3)	91(1)
C29	4112(4)	8177(1)	1764(2)	78(1)
C30	1339(3)	8274(1)	1606(2)	56(1)
C31	2205(3)	8835(1)	452(1)	43(1)
C32	1964(6)	8561(1)	-145(2)	94(1)
C33	768(4)	9000(1)	592(2)	74(1)
C34	3590(4)	8965(1)	2750(2)	79(1)
C35	4368(4)	8812(1)	3446(1)	53(1)
C36	2475(4)	9208(1)	2780(2)	82(1)
C37	5712(3)	8986(1)	411(1)	36(1)
C38	6458(3)	8632(1)	489(2)	51(1)
C39	6758(3)	9261(1)	190(1)	44(1)

Fortsetzung von Tabelle A57:

C40	7202(3)	9895(1)	2452(1)	39(1)
C41	6742(4)	9676(1)	3702(1)	60(1)
C42	7795(5)	9402(1)	4086(2)	74(1)
C43	6004(5)	9882(1)	4269(2)	92(1)
C44	8734(4)	10109(1)	3579(2)	59(1)
C45	10245(4)	9994(1)	3384(2)	76(1)
C46	8489(5)	10500(1)	3491(2)	74(1)
C47	4508(3)	9843(1)	1893(1)	42(1)
C48	4165(4)	10124(1)	2414(2)	71(1)
C49	4264(4)	9971(1)	1103(2)	62(1)
C50	7966(3)	10071(1)	1309(1)	48(1)
C51	9434(4)	9920(1)	1157(2)	69(1)
C52	7726(5)	10434(1)	979(2)	70(1)

Tabelle A58: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **49**.

Si1–Si1	1.9886(9)	N5A–C24A	1.451(3)	N9–C28	1.491(4)
Si1–N4	1.7226(18)	N6A–C15A	1.460(3)	N10–C40	1.452(3)
Si1–N1	1.8363(19)	N6A–C18A	1.532(4)	N10–C47	1.500(3)
Si1–N2	1.8397(18)	C15A–C16A	1.523(4)	N11–C40	1.271(3)
Si1–C1	2.296(2)	C15A–C17A	1.526(4)	N11–C50	1.451(3)
N2–C1	1.361(3)	C18A–C20A	1.515(11)	N12–C40	1.386(3)
N2–C8	1.480(3)	C18A–C19A	1.550(13)	N12–C41	1.469(4)
N1–C1	1.345(3)	C24A–C25A	1.520(3)	N12–C44	1.478(4)
N1–C11	1.476(3)	C24A–C26A	1.524(4)	C28–C29	1.402(5)
N3–C1	1.362(3)	C18B–C20B	1.53(2)	C28–C30	1.491(5)
N3–C5	1.488(3)	C18B–C19B	1.55(2)	C31–C33	1.503(4)
N3–C2	1.492(3)	C21A–C23A	1.424(5)	C31–C32	1.514(4)
N4–C14	1.446(3)	C21A–C22A	1.597(5)	C34–C36	1.385(4)
N4–C21A	1.488(3)	S2–Si2	1.9886(10)	C34–C35	1.491(4)
C2–C3	1.518(3)	Si2–N10	1.719(2)	C37–C39	1.513(4)
C2–C4	1.520(4)	Si2–N7	1.8237(19)	C37–C38	1.520(4)
C5–C7	1.520(4)	Si2–N8	1.839(2)	C41–C42	1.527(5)
C5–C6	1.528(3)	Si2–C27	2.298(3)	C41–C43	1.532(5)
C8–C10	1.503(4)	N8–C27	1.343(3)	C44–C46	1.526(5)
C8–C9	1.507(4)	N8–C34	1.479(3)	C44–C45	1.529(5)
C11–C13	1.512(4)	N7–C27	1.369(3)	C47–C48	1.505(4)

Fortsetzung von Tabelle A58:

C11–C12	1.519(3)	N7–C37	1.483(3)	C47–C49	1.518(4)
C14–N5A	1.299(3)	N9–C27	1.355(3)	C50–C51	1.514(5)
C14–N6A	1.356(3)	N9–C31	1.482(3)	C50–C52	1.527(4)
Si1–Si1	1.9886(9)	N5A–C24A	1.451(3)	N9–C28	1.491(4)
Si1–N4	1.7226(18)	N6A–C15A	1.460(3)	N10–C40	1.452(3)
N4–Si1–N1	112.77(9)	N5A–C14–N6A	118.3(2)	C40–N10–Si2	122.20(16)
N4–Si1–N2	110.05(8)	N5A–C14–N4	123.4(2)	C47–N10–Si2	120.09(16)
N1–Si1–N2	72.13(8)	N6A–C14–N4	118.2(2)	C40–N11–C50	123.0(2)
N4–Si1–S1	115.73(7)	C14–N5A–C24A	123.5(2)	C40–N12–C41	124.9(2)
N1–Si1–S1	118.20(7)	C14–N6A–C15A	124.2(2)	C40–N12–C44	119.1(2)
N2–Si1–S1	120.66(7)	C14–N6A–C18A	115.8(2)	C41–N12–C44	115.3(2)
N4–Si1–C1	118.74(8)	C15A–N6A–C18A	118.6(2)	N8–C27–N9	128.6(2)
N1–Si1–C1	35.86(7)	N6A–C15A–C16A	111.5(2)	N8–C27–N7	105.4(2)
N2–Si1–C1	36.36(8)	N6A–C15A–C17A	111.3(2)	N9–C27–N7	126.0(2)
S1–Si1–C1	125.53(6)	C16A–C15A–C17A	110.4(2)	N8–C27–Si2	53.15(12)
C1–N2–C8	121.49(18)	C20A–C18A–N6A	113.5(5)	N9–C27–Si2	175.04(18)
C1–N2–Si1	90.40(12)	C20A–C18A–C19A	113.0(6)	N7–C27–Si2	52.50(11)
C8–N2–Si1	135.24(15)	N6A–C18A–C19A	114.6(5)	C29–C28–C30	121.1(3)
C1–N1–C11	126.97(18)	N5A–C24A–C25A	109.4(2)	C29–C28–N9	117.2(3)
C1–N1–Si1	91.05(13)	N5A–C24A–C26A	109.3(2)	C30–C28–N9	116.7(3)
C11–N1–Si1	141.15(14)	C25A–C24A–C26A	110.1(2)	N9–C31–C33	111.4(2)
C1–N3–C5	118.40(17)	C20B–C18B–C19B	109.9(14)	N9–C31–C32	113.9(3)
C1–N3–C2	116.39(18)	C23A–C21A–N4	117.7(3)	C33–C31–C32	112.0(3)
C5–N3–C2	125.16(18)	C23A–C21A–C22A	109.1(3)	C36–C34–N8	119.5(3)
C14–N4–C21A	116.57(18)	N4–C21A–C22A	109.3(2)	C36–C34–C35	119.7(3)
C14–N4–Si1	118.53(14)	N10–Si2–N7	111.26(9)	N8–C34–C35	112.2(3)
C21A–N4–Si1	124.67(15)	N10–Si2–N8	109.68(10)	N7–C37–C39	108.08(19)
N1–C1–N2	106.18(17)	N7–Si2–N8	72.13(9)	N7–C37–C38	112.46(19)
N1–C1–N3	128.0(2)	N10–Si2–S2	117.51(8)	C39–C37–C38	111.3(2)
N2–C1–N3	125.82(18)	N7–Si2–S2	117.63(7)	N11–C40–N12	117.8(2)
N1–C1–Si1	53.09(10)	N8–Si2–S2	120.38(7)	N11–C40–N10	125.9(2)
N2–C1–Si1	53.25(10)	N10–Si2–C27	118.26(9)	N12–C40–N10	116.3(2)
N3–C1–Si1	176.16(17)	N7–Si2–C27	36.54(8)	N12–C41–C42	112.6(3)
N3–C2–C3	114.8(2)	N8–Si2–C27	35.75(8)	N12–C41–C43	112.5(3)
N3–C2–C4	111.7(2)	S2–Si2–C27	124.22(6)	C42–C41–C43	110.3(3)
C3–C2–C4	110.9(2)	C27–N8–C34	125.2(3)	N12–C44–C46	112.9(3)
N3–C5–C7	115.2(2)	C27–N8–Si2	91.10(14)	N12–C44–C45	113.8(2)

Fortsetzung von Tabelle A58:

N3–C5–C6	112.12(19)	C34–N8–Si2	140.8(2)	C46–C44–C45	112.4(3)
C7–C5–C6	110.6(2)	C27–N7–C37	124.78(19)	N10–C47–C48	112.5(2)
N2–C8–C10	110.7(2)	C27–N7–Si2	90.95(13)	N10–C47–C49	115.0(2)
N2–C8–C9	111.60(18)	C37–N7–Si2	129.97(16)	C48–C47–C49	110.8(2)
C10–C8–C9	113.0(3)	C27–N9–C31	117.43(19)	N11–C50–C51	108.1(2)
N1–C11–C13	112.42(19)	C27–N9–C28	122.0(2)	N11–C50–C52	109.3(2)
N1–C11–C12	109.2(2)	C31–N9–C28	120.2(3)	C51–C50–C52	111.0(3)
C13–C11–C12	111.88(19)	C40–N10–C47	117.64(19)		

Verbindung **51**

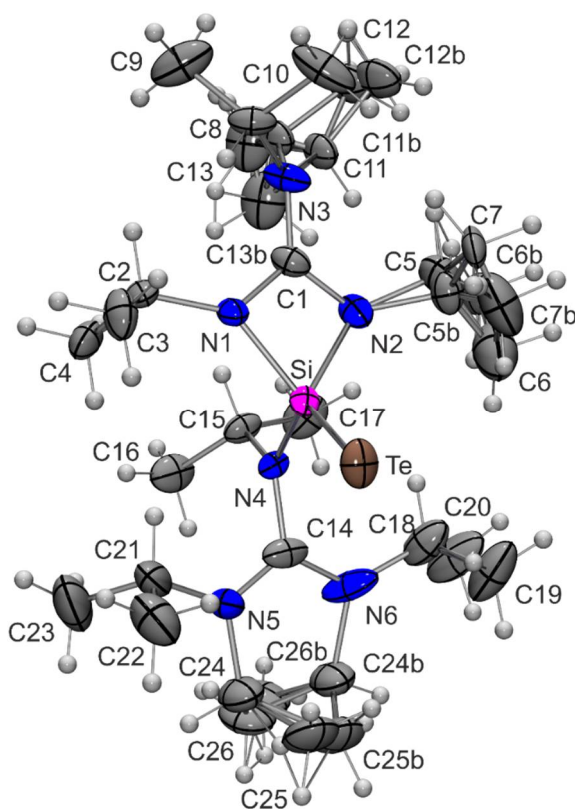


Abb. A26: Struktur von **51** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A59: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **51**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te	7733(1)	1314(1)	5570(1)	40(1)
Si	5470(1)	1636(1)	6074(1)	25(1)
N1	3796(3)	1148(1)	5824(1)	28(1)
N2	4840(3)	1215(1)	6882(1)	33(1)
N3	2798(3)	414(1)	6736(1)	39(1)
N4	5075(2)	2483(1)	6122(1)	24(1)
N5	7005(3)	3294(2)	6435(2)	56(1)
N6	6116(3)	3268(2)	5286(2)	50(1)
C1	3738(4)	894(2)	6489(2)	32(1)
C2	2692(3)	1077(2)	5216(2)	32(1)
C3	3462(4)	797(2)	4574(2)	46(1)
C4	1912(3)	1738(2)	5044(2)	39(1)
C5B	5894(14)	906(6)	7436(7)	37(3)
C6B	6398(10)	219(4)	7278(5)	44(3)
C7B	6772(14)	1377(6)	7793(7)	80(4)
C5	5443(10)	900(5)	7561(5)	47(2)
C6	7058(9)	656(5)	7441(4)	81(3)
C7	5487(7)	1334(3)	8213(3)	51(2)
C8	2455(4)	-194(2)	6295(2)	36(1)
C9	3245(5)	-816(2)	6607(2)	65(1)
C10	795(4)	-325(2)	6159(2)	64(1)
C11	2228(6)	562(3)	7468(3)	37(1)
C12	2278(9)	-20(5)	8006(5)	55(2)
C13	692(7)	884(4)	7355(3)	65(2)
C11B	1499(18)	565(6)	7252(7)	37(1)
C12B	1760(30)	156(12)	7943(12)	55(2)
C13B	1323(18)	1315(7)	7381(8)	65(2)
C14	6116(3)	3012(2)	5942(2)	38(1)
C15	3644(3)	2700(2)	6444(2)	32(1)
C16	2897(4)	3290(2)	6042(2)	48(1)
C17	3775(4)	2857(2)	7242(2)	50(1)
C18	7435(4)	2971(2)	7114(2)	55(1)
C19	9043(4)	2703(3)	7089(2)	78(1)

Fortsetzung von Tabelle A59:

C20	7330(5)	3466(3)	7740(2)	79(2)
C21	5380(4)	2954(2)	4648(2)	61(1)
C22	6528(5)	2714(2)	4117(2)	70(1)
C23	4292(5)	3441(3)	4275(2)	82(2)
C24B	7615(10)	4002(4)	6140(5)	55(1)
C25B	8826(15)	3899(10)	5597(7)	74(3)
C26B	6490(30)	4554(10)	5914(10)	67(3)
C24	7063(7)	3911(3)	5216(4)	55(1)
C25	8733(10)	3751(7)	5261(5)	74(3)
C26	6668(18)	4545(7)	5648(6)	67(3)

Tabelle A60: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **51**.

Te–Si	2.3486(10)	N4–C15	1.496(3)	C11–C13	1.520(7)
Si–N4	1.709(2)	N5–C14	1.313(4)	C11–C12	1.521(8)
Si–N1	1.823(2)	N5–C18	1.453(5)	C11B–C13B	1.505(14)
Si–N2	1.825(3)	N5–C24B	1.601(9)	C11B–C12B	1.527(15)
Si–C1	2.283(3)	N6–C14	1.322(4)	C15–C17	1.516(4)
N1–C1	1.337(4)	N6–C21	1.471(5)	C15–C16	1.523(4)
N1–C2	1.479(4)	N6–C24	1.531(6)	C18–C20	1.525(5)
N2–C1	1.361(4)	C2–C4	1.505(4)	C18–C19	1.533(5)
N2–C5	1.489(9)	C2–C3	1.507(4)	C21–C23	1.516(5)
N2–C5B	1.498(12)	C5B–C7B	1.371(12)	C21–C22	1.526(6)
N3–C1	1.356(4)	C5B–C6B	1.459(12)	C24B–C25B	1.522(12)
N3–C8	1.478(4)	C5–C7	1.483(9)	C24B–C26B	1.529(14)
N3–C11	1.501(6)	C5–C6	1.546(10)	C24–C25	1.525(10)
N3–C11B	1.564(15)	C8–C10	1.517(5)	C24–C26	1.532(11)
N4–C14	1.444(4)	C8–C9	1.518(5)		
N4–Si–N1	111.03(11)	C15–N4–Si	118.74(18)	N3–C11–C13	107.0(4)
N4–Si–N2	109.27(12)	C14–N5–C18	123.7(3)	N3–C11–C12	116.6(5)
N1–Si–N2	72.29(11)	C14–N5–C24B	109.4(4)	C13–C11–C12	114.1(5)
N4–Si–C1	117.57(11)	C18–N5–C24B	126.7(4)	C13B–C11B–C12B	113.4(14)
N1–Si–C1	35.84(11)	C14–N6–C21	124.7(3)	C13B–C11B–N3	111.6(10)
N2–Si–C1	36.58(11)	C14–N6–C24	114.4(4)	C12B–C11B–N3	109.0(13)
N4–Si–Te	117.80(8)	C21–N6–C24	120.7(4)	N5–C14–N6	117.6(3)
N1–Si–Te	117.81(9)	N1–C1–N3	128.4(3)	N5–C14–N4	121.4(3)

Fortsetzung von Tabelle A60:

N2-Si-Te	120.28(9)	N1-C1-N2	105.8(3)	N6-C14-N4	120.7(3)
C1-Si-Te	124.62(8)	N3-C1-N2	125.8(3)	N4-C15-C17	114.6(2)
C1-N1-C2	128.6(2)	N1-C1-Si	52.98(14)	N4-C15-C16	112.7(3)
C1-N1-Si	91.18(19)	N3-C1-Si	175.3(2)	C17-C15-C16	110.0(3)
C2-N1-Si	139.67(19)	N2-C1-Si	53.06(15)	N5-C18-C20	111.2(4)
C1-N2-C5	119.7(4)	N1-C2-C4	111.8(2)	N5-C18-C19	110.0(3)
C1-N2-C5B	127.2(5)	N1-C2-C3	109.2(2)	C20-C18-C19	109.2(3)
C1-N2-Si	90.36(18)	C4-C2-C3	111.7(3)	N6-C21-C23	111.2(4)
C5-N2-Si	140.8(4)	C7B-C5B-C6B	123.3(11)	N6-C21-C22	111.2(3)
C5B-N2-Si	123.1(6)	C7B-C5B-N2	113.0(9)	C23-C21-C22	109.6(3)
C1-N3-C8	119.6(3)	C6B-C5B-N2	115.4(8)	C25B-C24B-C26B	112.9(11)
C1-N3-C11	114.1(3)	C7-C5-N2	116.9(6)	C25B-C24B-N5	111.8(9)
C8-N3-C11	126.2(3)	C7-C5-C6	107.6(7)	C26B-C24B-N5	119.0(11)
C1-N3-C11B	124.1(5)	N2-C5-C6	108.4(6)	C25-C24-N6	111.6(7)
C8-N3-C11B	110.6(5)	N3-C8-C10	114.3(3)	C25-C24-C26	112.6(8)
C14-N4-C15	117.1(2)	N3-C8-C9	111.0(3)	N6-C24-C26	119.3(8)
C14-N4-Si	123.83(19)	C10-C8-C9	111.3(3)		

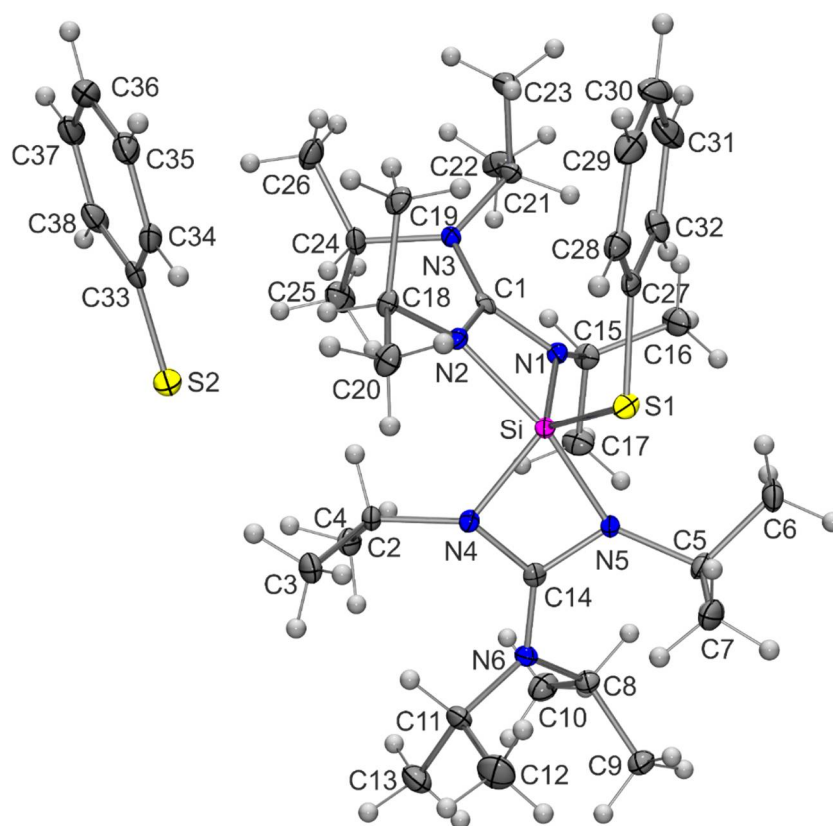
Verbindung **52**

Abb. A27: Struktur von **52** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A61: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **52**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S1	7142(1)	3748(1)	4275(1)	15(1)
S2	13314(1)	2331(1)	1668(1)	23(1)
Si	7948(1)	4261(1)	3039(1)	11(1)
N4	9328(2)	4897(1)	2946(1)	12(1)
N5	7161(1)	5722(1)	3061(1)	12(1)
N6	8704(2)	6850(1)	2772(1)	13(1)
N1	7213(2)	4052(1)	2097(1)	12(1)
N2	8995(2)	2946(1)	2753(1)	11(1)
N3	8397(1)	2484(1)	1438(1)	12(1)
C14	8421(2)	5898(1)	2921(1)	12(1)
C2	10722(2)	4534(1)	2544(1)	14(1)

Fortsetzung von Tabelle A61:

C3	11945(2)	4362(2)	3144(1)	20(1)
C4	10895(2)	5180(2)	1678(1)	19(1)
C5	6013(2)	6396(1)	3529(1)	16(1)
C6	4674(2)	6100(2)	3455(1)	21(1)
C7	6375(2)	6358(2)	4460(1)	23(1)
C8	7627(2)	7813(1)	2355(1)	16(1)
C9	7158(2)	8701(1)	2895(1)	20(1)
C10	8038(2)	8220(2)	1448(1)	22(1)
C11	10029(2)	6909(2)	3107(1)	19(1)
C12	9880(2)	7084(2)	4035(1)	32(1)
C13	10695(2)	7704(2)	2572(2)	28(1)
C1	8225(2)	3098(1)	2061(1)	12(1)
C15	6438(2)	4705(1)	1329(1)	16(1)
C16	4892(2)	4802(2)	1421(1)	23(1)
C17	6699(2)	5799(1)	1088(1)	21(1)
C18	10096(2)	1986(1)	3108(1)	14(1)
C19	9698(2)	946(1)	3156(1)	17(1)
C20	10500(2)	2113(2)	3986(1)	18(1)
C21	7153(2)	2288(1)	1097(1)	16(1)
C22	6959(2)	2595(2)	132(1)	24(1)
C23	7109(2)	1141(2)	1391(1)	23(1)
C24	9817(2)	2165(2)	1065(1)	16(1)
C25	10025(2)	3053(2)	370(1)	24(1)
C26	10214(2)	1090(2)	752(1)	23(1)
C27	6773(2)	2518(1)	4229(1)	15(1)
C28	7187(2)	1685(1)	4906(1)	17(1)
C29	6798(2)	754(2)	4930(1)	24(1)
C30	6020(2)	645(2)	4275(1)	27(1)
C31	5606(2)	1477(2)	3604(1)	26(1)
C32	5963(2)	2419(2)	3586(1)	19(1)
C33	13518(2)	964(2)	1730(1)	17(1)
C34	13342(2)	307(2)	2499(1)	18(1)
C35	13470(2)	-768(2)	2535(1)	22(1)
C36	13789(2)	-1251(2)	1812(1)	27(1)
C37	13984(2)	-629(2)	1048(1)	26(1)
C38	13857(2)	450(2)	1008(1)	22(1)
C28	7187(2)	1685(1)	4906(1)	17(1)
C29	6798(2)	754(2)	4930(1)	24(1)

Fortsetzung von Tabelle A61:

C30	6020(2)	645(2)	4275(1)	27(1)
C31	5606(2)	1477(2)	3604(1)	26(1)
C32	5963(2)	2419(2)	3586(1)	19(1)

Tabelle A62: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **52**.

S1–C27	1.7795(18)	N1–C15	1.484(2)	C18–C19	1.526(2)
S1–Si	2.1606(7)	N2–C1	1.333(2)	C21–C23	1.521(2)
S2–C33	1.7436(19)	N2–C18	1.477(2)	C21–C22	1.524(3)
Si–N1	1.7978(15)	N3–C1	1.354(2)	C24–C26	1.521(2)
Si–N4	1.8078(15)	N3–C24	1.493(2)	C24–C25	1.523(3)
Si–N5	1.8688(15)	N3–C21	1.496(2)	C27–C32	1.386(3)
Si–N2	1.8726(15)	C2–C4	1.522(2)	C27–C28	1.388(2)
Si–C1	2.3152(18)	C2–C3	1.538(3)	C28–C29	1.386(3)
Si–C14	2.3189(18)	C5–C6	1.524(3)	C29–C30	1.384(3)
N4–C14	1.372(2)	C5–C7	1.530(3)	C30–C31	1.381(3)
N4–C2	1.496(2)	C8–C9	1.522(2)	C31–C32	1.385(3)
N5–C14	1.356(2)	C8–C10	1.528(2)	C33–C38	1.406(3)
N5–C5	1.493(2)	C11–C12	1.522(3)	C33–C34	1.409(3)
N6–C14	1.347(2)	C11–C13	1.523(3)	C34–C35	1.380(3)
N6–C11	1.490(2)	C15–C17	1.523(2)	C35–C36	1.385(3)
N6–C8	1.496(2)	C15–C16	1.529(3)	C36–C37	1.385(3)
N1–C1	1.384(2)	C18–C20	1.520(2)	C37–C38	1.384(3)
C27–S1–Si	107.39(6)	C1–N1–C15	122.18(14)	N3–C1–Si	175.34(13)
N1–Si–N4	120.21(7)	C1–N1–Si	92.46(11)	N1–C1–Si	50.88(8)
N1–Si–N5	103.19(7)	C15–N1–Si	138.24(12)	N1–C15–C17	113.40(14)
N4–Si–N5	71.88(7)	C1–N2–C18	128.53(14)	N1–C15–C16	111.41(15)
N1–Si–N2	71.75(6)	C1–N2–Si	90.88(10)	C17–C15–C16	111.51(15)
N4–Si–N2	97.09(7)	C18–N2–Si	140.15(11)	N2–C18–C20	109.30(14)
N5–Si–N2	163.93(7)	C1–N3–C24	116.24(14)	N2–C18–C19	113.36(14)
N1–Si–S1	118.75(5)	C1–N3–C21	118.97(14)	C20–C18–C19	110.54(15)
N4–Si–S1	121.05(5)	C24–N3–C21	124.33(14)	N3–C21–C23	111.38(14)
N5–Si–S1	94.86(5)	N6–C14–N5	127.35(16)	N3–C21–C22	115.33(15)
N2–Si–S1	100.94(5)	N6–C14–N4	128.03(16)	C23–C21–C22	110.73(15)
N1–Si–C1	36.66(6)	N5–C14–N4	104.60(14)	N3–C24–C26	115.08(15)
N4–Si–C1	111.10(6)	N6–C14–Si	174.61(13)	N3–C24–C25	110.25(15)

Fortsetzung von Tabelle A62:

N5-Si-C1	137.30(6)	N5-C14-Si	53.69(8)	C26-C24-C25	111.42(15)
N2-Si-C1	35.14(6)	N4-C14-Si	51.15(8)	C32-C27-C28	119.81(17)
S1-Si-C1	115.65(5)	N4-C2-C4	114.54(14)	C32-C27-S1	121.43(14)
N1-Si-C14	114.50(6)	N4-C2-C3	114.51(15)	C28-C27-S1	118.38(14)
N4-Si-C14	36.22(6)	C4-C2-C3	112.32(15)	C29-C28-C27	119.77(18)
N5-Si-C14	35.80(6)	N5-C5-C6	110.69(14)	C30-C29-C28	120.36(18)
N2-Si-C14	131.54(7)	N5-C5-C7	112.70(15)	C31-C30-C29	119.72(18)
S1-Si-C14	113.86(5)	C6-C5-C7	111.92(15)	C30-C31-C32	120.25(19)
C1-Si-C14	130.49(6)	N6-C8-C9	113.86(15)	C31-C32-C27	120.05(18)
C14-N4-C2	131.12(15)	N6-C8-C10	112.40(15)	C38-C33-C34	115.75(17)
C14-N4-Si	92.63(11)	C9-C8-C10	112.37(15)	C38-C33-S2	121.84(15)
C2-N4-Si	127.92(11)	N6-C11-C12	111.25(16)	C34-C33-S2	122.41(14)
C14-N5-C5	123.71(14)	N6-C11-C13	115.70(16)	C35-C34-C33	121.91(18)
C14-N5-Si	90.51(11)	C12-C11-C13	110.90(17)	C34-C35-C36	121.07(19)
C5-N5-Si	136.75(11)	N2-C1-N3	128.50(16)	C35-C36-C37	118.40(19)
C14-N6-C11	117.92(14)	N2-C1-N1	104.76(14)	C38-C37-C36	120.71(19)
C14-N6-C8	118.76(14)	N3-C1-N1	126.72(15)	C37-C38-C33	122.14(19)
C11-N6-C8	123.06(14)	N2-C1-Si	53.97(9)		

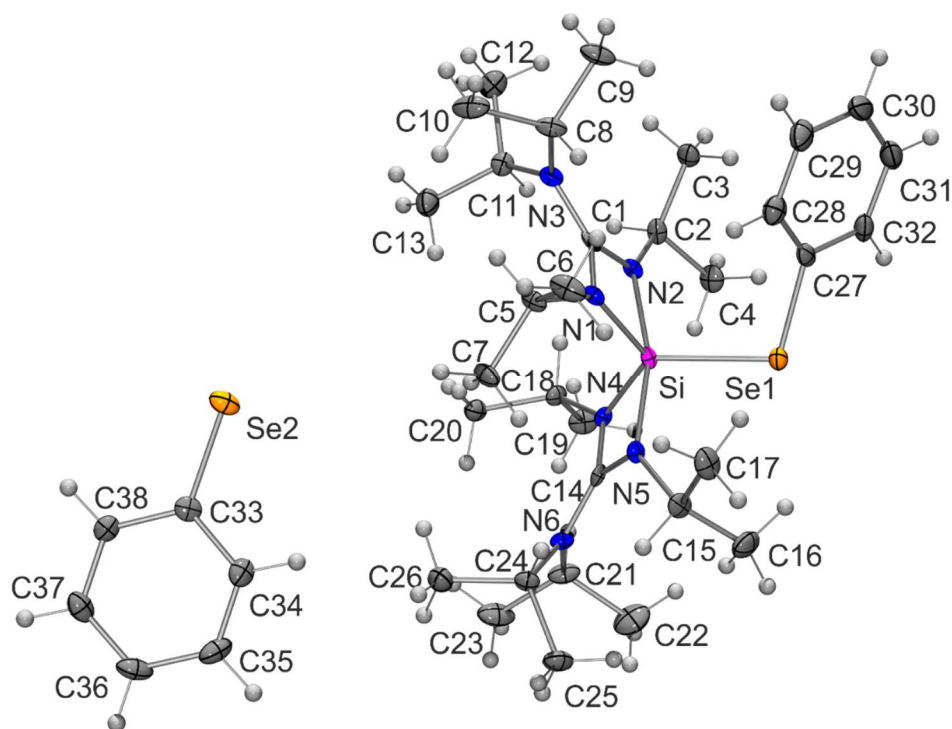
Verbindung **53**

Abb. A28: Struktur von **53** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A63: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **53**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(eq)$
Se1	2893(1)	6198(1)	656(1)	18(1)
Si	2064(1)	5685(1)	1971(1)	11(1)
N2	1014(2)	6996(2)	2254(1)	12(1)
N1	2797(2)	5915(2)	2901(1)	12(1)
N3	1601(2)	7471(2)	3556(1)	13(1)
N5	2868(2)	4226(2)	1963(1)	12(1)
N4	711(2)	5041(2)	2066(1)	11(1)
N6	1351(2)	3092(2)	2256(1)	14(1)
C1	1781(2)	6855(2)	2941(2)	12(1)
C2	-95(2)	7949(2)	1906(2)	15(1)
C3	301(3)	8985(2)	1855(2)	19(1)
C4	-511(3)	7814(2)	1038(2)	21(1)
C5	3574(2)	5280(2)	3663(2)	16(1)

Fortsetzung von Tabelle A63:

C6	5104(3)	5186(2)	3573(2)	24(1)
C7	3320(3)	4189(2)	3910(2)	21(1)
C8	2821(2)	7688(2)	3893(2)	18(1)
C9	2826(3)	8843(2)	3602(2)	24(1)
C10	3028(3)	7392(2)	4850(2)	26(1)
C11	198(2)	7757(2)	3941(2)	17(1)
C12	-248(3)	8835(2)	4237(2)	23(1)
C13	47(3)	6867(2)	4643(2)	26(1)
C14	1621(2)	4042(2)	2098(1)	12(1)
C15	4013(2)	3532(2)	1521(2)	19(1)
C16	3680(3)	3520(2)	602(2)	28(1)
C17	5340(3)	3838(2)	1596(2)	23(1)
C18	-683(2)	5398(2)	2450(2)	14(1)
C19	-1882(3)	5543(2)	1850(2)	21(1)
C20	-854(3)	4768(2)	3311(2)	18(1)
C21	60(3)	2999(2)	1911(2)	22(1)
C22	252(3)	2768(3)	1009(2)	36(1)
C23	-619(3)	2234(2)	2452(2)	30(1)
C24	2410(2)	2153(2)	2702(2)	16(1)
C25	2908(3)	1240(2)	2192(2)	23(1)
C26	1973(3)	1783(2)	3594(2)	23(1)
C27	3216(3)	7538(2)	732(2)	17(1)
C28	4013(3)	7638(2)	1375(2)	22(1)
C29	4345(3)	8589(3)	1368(2)	30(1)
C30	3901(3)	9424(2)	708(2)	34(1)
C31	3129(3)	9308(2)	60(2)	30(1)
C32	2771(3)	8366(2)	70(2)	21(1)
Se2	3361(1)	2390(1)	6625(1)	21(1)
C33	3556(2)	909(2)	6716(2)	16(1)
C34	3920(3)	370(2)	6014(2)	20(1)
C35	4014(3)	-700(2)	6068(2)	24(1)
C36	3752(3)	-1280(2)	6827(2)	25(1)
C37	3413(3)	-772(2)	7531(2)	22(1)
C38	3324(2)	296(2)	7481(2)	17(1)

Tabelle A64: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **53**.

Se1–C27	1.924(3)	N4–C14	1.381(3)	C21–C22	1.520(4)
Se1–Si	2.3082(9)	N4–C18	1.499(3)	C21–C23	1.525(4)
Si–N1	1.805(2)	N6–C14	1.352(3)	C24–C26	1.526(4)
Si–N4	1.807(2)	N6–C21	1.494(3)	C24–C25	1.527(3)
Si–N5	1.880(2)	N6–C24	1.501(3)	C27–C28	1.389(4)
Si–N2	1.880(2)	C2–C4	1.526(4)	C27–C32	1.389(4)
Si–C1	2.325(3)	C2–C3	1.531(4)	C28–C29	1.396(4)
Si–C14	2.330(3)	C5–C6	1.528(4)	C29–C30	1.393(4)
N2–C1	1.337(3)	C5–C7	1.532(3)	C30–C31	1.386(5)
N2–C2	1.487(3)	C8–C10	1.532(4)	C31–C32	1.398(4)
N1–C1	1.385(3)	C8–C9	1.534(4)	Se2–C33	1.905(3)
N1–C5	1.488(3)	C11–C12	1.521(4)	C33–C34	1.410(4)
N3–C1	1.355(3)	C11–C13	1.534(4)	C33–C38	1.410(4)
N3–C8	1.495(3)	C15–C16	1.532(4)	C34–C35	1.387(4)
N3–C11	1.499(3)	C15–C17	1.533(4)	C35–C36	1.392(4)
N5–C14	1.361(3)	C18–C20	1.525(3)	C36–C37	1.387(4)
N5–C15	1.494(3)	C18–C19	1.540(3)	C37–C38	1.387(4)
C27–Se1–Si	104.51(8)	C14–N5–C15	122.9(2)	N5–C14–Si	53.79(12)
N1–Si–N4	120.45(9)	C14–N5–Si	90.47(15)	N4–C14–Si	50.78(12)
N1–Si–N5	102.77(9)	C15–N5–Si	137.98(16)	N5–C15–C16	113.2(2)
N4–Si–N5	71.91(9)	C14–N4–C18	130.9(2)	N5–C15–C17	110.1(2)
N1–Si–N2	71.58(9)	C14–N4–Si	92.93(15)	C16–C15–C17	112.0(2)
N4–Si–N2	97.27(9)	C18–N4–Si	128.32(16)	N4–C18–C20	114.3(2)
N5–Si–N2	163.59(9)	C14–N6–C21	118.4(2)	N4–C18–C19	114.6(2)
N1–Si–Se1	119.41(7)	C14–N6–C24	118.86(19)	C20–C18–C19	112.5(2)
N4–Si–Se1	120.14(7)	C21–N6–C24	122.5(2)	N6–C21–C22	111.5(2)
N5–Si–Se1	94.55(7)	N2–C1–N3	128.4(2)	N6–C21–C23	115.9(2)
N2–Si–Se1	101.64(7)	N2–C1–N1	104.7(2)	C22–C21–C23	110.9(2)
N1–Si–C1	36.53(8)	N3–C1–N1	126.9(2)	N6–C24–C26	112.6(2)
N4–Si–C1	111.17(9)	N2–C1–Si	53.96(12)	N6–C24–C25	113.8(2)
N5–Si–C1	136.65(9)	N3–C1–Si	175.18(17)	C26–C24–C25	112.2(2)
N2–Si–C1	35.11(8)	N1–C1–Si	50.84(12)	C28–C27–C32	120.6(2)
Se1–Si–C1	116.68(6)	N2–C2–C4	109.3(2)	C28–C27–Se1	120.9(2)
N1–Si–C14	114.46(9)	N2–C2–C3	113.1(2)	C32–C27–Se1	118.0(2)
N4–Si–C14	36.29(8)	C4–C2–C3	110.6(2)	C27–C28–C29	119.7(3)
N5–Si–C14	35.74(8)	N1–C5–C6	111.6(2)	C30–C29–C28	120.0(3)

Fortsetzung von Tabelle A64:

N2–Si–C14	131.68(9)	N1–C5–C7	113.3(2)	C31–C30–C29	119.8(3)
Se1–Si–C14	113.03(6)	C6–C5–C7	111.4(2)	C30–C31–C32	120.5(3)
C1–Si–C14	130.29(8)	N3–C8–C10	115.6(2)	C27–C32–C31	119.3(3)
C1–N2–C2	128.2(2)	N3–C8–C9	111.1(2)	C34–C33–C38	116.4(2)
C1–N2–Si	90.93(15)	C10–C8–C9	110.6(2)	C34–C33–Se2	121.48(19)
C2–N2–Si	140.46(16)	N3–C11–C12	115.4(2)	C38–C33–Se2	122.14(19)
C1–N1–C5	121.7(2)	N3–C11–C13	110.4(2)	C35–C34–C33	121.9(2)
C1–N1–Si	92.63(14)	C12–C11–C13	111.7(2)	C34–C35–C36	120.5(3)
C5–N1–Si	138.24(16)	N6–C14–N5	127.5(2)	C37–C36–C35	118.8(2)
C1–N3–C8	119.2(2)	N6–C14–N4	128.2(2)	C38–C37–C36	120.9(3)
C1–N3–C11	116.29(19)	N5–C14–N4	104.4(2)	C37–C38–C33	121.6(2)
C8–N3–C11	123.9(2)	N6–C14–Si	174.26(17)		

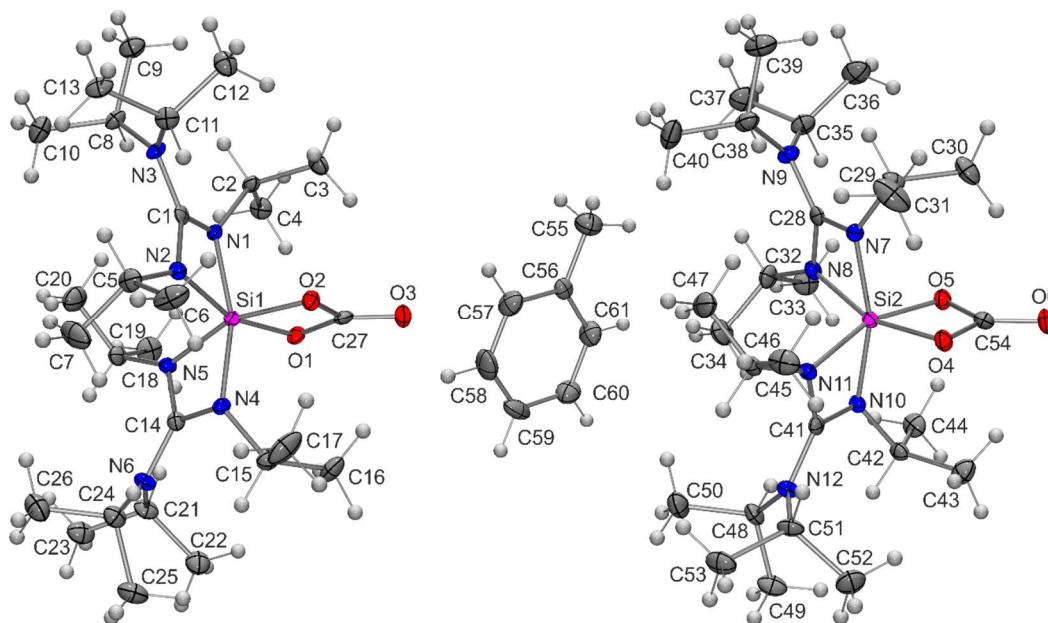
Verbindung $55 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ 

Abb. A29: Struktur von $55 \cdot 0.5C_6H_5CH_3$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A65: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von $55 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si1	1887(1)	4977(1)	4655(1)	12(1)
O1	2292(3)	4921(1)	5637(1)	15(1)
O2	1084(2)	5721(1)	4988(1)	15(1)
O3	1450(3)	5810(2)	6241(1)	24(1)
N1	3552(3)	5436(2)	4577(2)	12(1)
N2	1733(3)	5350(2)	3706(2)	14(1)
N3	3606(3)	6083(2)	3457(2)	13(1)
N4	303(3)	4399(2)	4470(2)	13(1)
N5	2375(3)	4031(2)	4525(2)	13(1)
N6	562(3)	3136(2)	4323(2)	17(1)
C1	2991(4)	5646(2)	3887(2)	13(1)
C2	4621(4)	5860(2)	5073(2)	15(1)
C3	4019(4)	6509(2)	5387(2)	19(1)
C4	5450(4)	5420(2)	5698(2)	21(1)
C5	886(4)	5297(2)	2952(2)	20(1)
C6	-508(4)	5662(3)	2889(2)	31(1)
C7	683(5)	4544(2)	2687(2)	36(1)
C8	5037(4)	5904(2)	3393(2)	16(1)
C9	6027(4)	6527(2)	3478(2)	23(1)
C10	5055(4)	5478(2)	2699(2)	26(1)
C11	2776(4)	6667(2)	3044(2)	19(1)
C12	3127(4)	7380(2)	3411(2)	22(1)
C13	2853(4)	6700(2)	2231(2)	21(1)
C14	1062(4)	3813(2)	4439(2)	15(1)
C15	-1009(4)	4360(2)	4733(2)	17(1)
C16	-821(4)	4436(3)	5561(2)	26(1)
C17	-2046(4)	4895(3)	4332(2)	35(1)
C18	3537(4)	3595(2)	4410(2)	18(1)
C19	4581(4)	3479(2)	5144(2)	27(1)
C20	4254(4)	3902(2)	3841(2)	29(1)
C21	1220(4)	2572(2)	4830(2)	21(1)
C22	382(4)	2385(2)	5412(2)	26(1)
C23	1570(4)	1902(2)	4448(2)	26(1)
C24	-669(4)	3027(2)	3715(2)	19(1)

Fortsetzung von Tabelle A65:

C25	-1844(4)	2595(2)	3914(2)	27(1)
C26	-272(4)	2720(2)	3030(2)	28(1)
C27	1591(4)	5516(2)	5686(2)	16(1)
Si2	6735(1)	6352(1)	9587(1)	13(1)
O5	7161(3)	6477(1)	10564(1)	17(1)
O4	5937(3)	5648(1)	9980(1)	17(1)
O6	6318(3)	5642(2)	11235(1)	26(1)
N7	5157(3)	6944(2)	9379(2)	13(1)
N8	7239(3)	7278(2)	9389(2)	14(1)
N9	5466(3)	8192(2)	9176(2)	17(1)
N10	8388(3)	5879(2)	9533(2)	13(1)
N11	6552(3)	5910(2)	8664(2)	12(1)
N12	8432(3)	5166(2)	8449(2)	14(1)
C28	5936(4)	7510(2)	9311(2)	14(1)
C29	3817(4)	7007(2)	9602(2)	17(1)
C30	3929(4)	6921(3)	10423(2)	26(1)
C31	2757(4)	6500(3)	9176(2)	36(1)
C32	8375(4)	7695(2)	9210(2)	20(1)
C33	9501(4)	7834(2)	9900(2)	27(1)
C34	8994(4)	7346(2)	8621(2)	29(1)
C35	6165(4)	8756(2)	9686(2)	22(1)
C36	5346(4)	8956(2)	10258(2)	29(1)
C37	6550(5)	9413(2)	9301(2)	31(1)
C38	4256(4)	8303(2)	8555(2)	21(1)
C39	3140(4)	8788(2)	8723(2)	30(1)
C40	4717(5)	8550(2)	7865(2)	31(1)
C41	7816(4)	5623(2)	8857(2)	13(1)
C42	9456(4)	5469(2)	10049(2)	16(1)
C43	8872(4)	4877(2)	10439(2)	26(1)
C44	10368(4)	5950(2)	10602(2)	23(1)
C45	5676(4)	5902(2)	7907(2)	18(1)
C46	4367(4)	5476(2)	7875(2)	26(1)
C47	5330(4)	6641(2)	7616(2)	28(1)
C48	9850(4)	5349(2)	8363(2)	18(1)
C49	10892(4)	4742(2)	8498(2)	25(1)
C50	9851(4)	5711(2)	7625(2)	26(1)
C51	7643(4)	4548(2)	8107(2)	18(1)
C52	8049(4)	3874(2)	8568(2)	28(1)

Fortsetzung von Tabelle A65:

C53	7701(4)	4415(2)	7303(2)	26(1)
C54	6459(4)	5894(2)	10656(2)	19(1)
C55	654(4)	2466(2)	7983(2)	32(1)
C56	1798(4)	2851(2)	7739(2)	18(1)
C57	1521(4)	3327(2)	7161(2)	28(1)
C58	2581(5)	3683(2)	6942(2)	35(1)
C59	3939(4)	3574(2)	7298(2)	31(1)
C60	4232(4)	3095(2)	7876(2)	30(1)
C61	3164(4)	2740(2)	8090(2)	28(1)

Tabelle A66: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $55 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Si1–O1	1.785(3)	C8–C10	1.525(5)	N10–C42	1.480(5)
Si1–O2	1.791(3)	C11–C12	1.519(6)	N11–C41	1.335(5)
Si1–N2	1.876(3)	C11–C13	1.529(5)	N11–C45	1.482(4)
Si1–N4	1.877(3)	C15–C17	1.516(6)	N12–C41	1.377(5)
Si1–N5	1.885(3)	C15–C16	1.518(5)	N12–C51	1.471(5)
Si1–N1	1.891(3)	C18–C20	1.511(5)	N12–C48	1.482(5)
Si1–C27	2.247(4)	C18–C19	1.534(5)	C29–C31	1.510(6)
Si1–C1	2.347(4)	C21–C23	1.530(6)	C29–C30	1.515(5)
Si1–C14	2.354(4)	C21–C22	1.540(5)	C32–C34	1.517(5)
O1–C27	1.336(5)	C24–C26	1.525(5)	C32–C33	1.525(5)
O2–C27	1.343(4)	C24–C25	1.529(5)	C35–C36	1.517(6)
O3–C27	1.205(4)	Si2–O4	1.785(3)	C35–C37	1.525(6)
N1–C1	1.341(4)	Si2–O5	1.788(3)	C38–C39	1.518(6)
N1–C2	1.477(4)	Si2–N8	1.881(3)	C38–C40	1.525(6)
N2–C1	1.336(5)	Si2–N11	1.882(3)	C42–C44	1.514(5)
N2–C5	1.471(4)	Si2–N10	1.883(3)	C42–C43	1.517(6)
N3–C1	1.380(5)	Si2–N7	1.887(3)	C45–C46	1.513(5)
N3–C8	1.482(5)	Si2–C54	2.239(4)	C45–C47	1.514(6)
N3–C11	1.487(5)	Si2–C28	2.348(4)	C48–C49	1.526(5)
N4–C14	1.347(5)	Si2–C41	2.349(4)	C48–C50	1.535(5)
N4–C15	1.480(5)	O5–C54	1.333(5)	C51–C53	1.528(5)
N5–C14	1.335(5)	O4–C54	1.334(4)	C51–C52	1.543(6)
N5–C18	1.466(5)	O6–C54	1.212(4)	C55–C56	1.495(5)
N6–C14	1.376(5)	N7–C28	1.340(5)	C56–C61	1.378(5)
N6–C21	1.477(5)	N7–C29	1.473(5)	C56–C57	1.382(5)

Fortsetzung von Tabelle A66:

N6–C24	1.481(4)	N8–C28	1.336(5)	C57–C58	1.377(6)
C2–C4	1.516(5)	N8–C32	1.467(5)	C58–C59	1.373(6)
C2–C3	1.534(5)	N9–C28	1.378(5)	C59–C60	1.387(6)
C5–C7	1.508(6)	N9–C38	1.483(4)	C60–C61	1.379(6)
C5–C6	1.521(6)	N9–C35	1.494(5)		
C8–C9	1.517(5)	N10–C41	1.350(4)		
O1–Si1–O2	73.20(12)	N3–C8–C9	114.5(3)	C28–N7–C29	121.9(3)
O1–Si1–N2	159.83(14)	N3–C8–C10	112.1(3)	C28–N7–Si2	91.8(2)
O2–Si1–N2	94.42(13)	C9–C8–C10	111.9(3)	C29–N7–Si2	137.8(3)
O1–Si1–N4	98.30(13)	N3–C11–C12	112.6(3)	C28–N8–C32	124.2(3)
O2–Si1–N4	96.28(13)	N3–C11–C13	113.6(3)	C28–N8–Si2	92.2(2)
N2–Si1–N4	98.86(13)	C12–C11–C13	110.6(3)	C32–N8–Si2	142.6(3)
O1–Si1–N5	93.94(13)	N5–C14–N4	105.9(3)	C28–N9–C38	117.1(3)
O2–Si1–N5	159.55(14)	N5–C14–N6	127.8(3)	C28–N9–C35	117.8(3)
N2–Si1–N5	101.97(14)	N4–C14–N6	126.3(3)	C38–N9–C35	125.1(3)
N4–Si1–N5	69.37(13)	N5–C14–Si1	53.13(19)	C41–N10–C42	120.6(3)
O1–Si1–N1	95.80(12)	N4–C14–Si1	52.81(19)	C41–N10–Si2	91.7(2)
O2–Si1–N1	96.93(13)	N6–C14–Si1	178.8(3)	C42–N10–Si2	135.8(2)
N2–Si1–N1	69.41(13)	N4–C15–C17	110.4(3)	C41–N11–C45	124.6(3)
N4–Si1–N1	162.95(14)	N4–C15–C16	114.1(3)	C41–N11–Si2	92.2(2)
N5–Si1–N1	100.21(14)	C17–C15–C16	110.8(4)	C45–N11–Si2	142.2(3)
O1–Si1–C27	36.49(13)	N5–C18–C20	112.5(3)	C41–N12–C51	118.9(3)
O2–Si1–C27	36.71(12)	N5–C18–C19	110.2(3)	C41–N12–C48	116.9(3)
N2–Si1–C27	129.23(15)	C20–C18–C19	110.6(3)	C51–N12–C48	124.2(3)
N4–Si1–C27	99.43(14)	N6–C21–C23	114.6(3)	N8–C28–N7	106.5(3)
N5–Si1–C27	128.79(14)	N6–C21–C22	112.7(3)	N8–C28–N9	127.2(4)
N1–Si1–C27	97.61(14)	C23–C21–C22	110.2(3)	N7–C28–N9	126.2(3)
O1–Si1–C1	128.62(13)	N6–C24–C26	111.9(3)	N8–C28–Si2	53.2(2)
O2–Si1–C1	94.78(13)	N6–C24–C25	115.3(3)	N7–C28–Si2	53.46(19)
N2–Si1–C1	34.68(12)	C26–C24–C25	110.1(3)	N9–C28–Si2	177.9(3)
N4–Si1–C1	132.98(13)	O3–C27–O1	127.3(4)	N7–C29–C31	111.2(3)
N5–Si1–C1	105.65(13)	O3–C27–O2	127.3(4)	N7–C29–C30	113.6(3)
N1–Si1–C1	34.85(12)	O1–C27–O2	105.4(3)	C31–C29–C30	110.4(3)
C27–Si1–C1	115.92(14)	O3–C27–Si1	179.1(3)	N8–C32–C34	112.1(3)
O1–Si1–C14	96.35(13)	O1–C27–Si1	52.60(17)	N8–C32–C33	110.8(3)
O2–Si1–C14	129.31(13)	O2–C27–Si1	52.85(17)	C34–C32–C33	110.4(3)
N2–Si1–C14	103.78(13)	O4–Si2–O5	73.13(12)	N9–C35–C36	112.5(3)

Fortsetzung von Tabelle A66:

N4-Si1-C14	34.87(13)	O4-Si2-N8	159.47(14)	N9-C35-C37	114.4(3)
N5-Si1-C14	34.52(13)	O5-Si2-N8	93.57(13)	C36-C35-C37	110.5(4)
N1-Si1-C14	133.74(14)	O4-Si2-N11	94.43(13)	N9-C38-C39	115.0(3)
C27-Si1-C14	117.85(14)	O5-Si2-N11	159.87(14)	N9-C38-C40	111.1(3)
C1-Si1-C14	126.24(13)	N8-Si2-N11	102.32(14)	C39-C38-C40	110.5(3)
C27-O1-Si1	90.9(2)	O4-Si2-N10	97.45(13)	N11-C41-N10	106.3(3)
C27-O2-Si1	90.4(2)	O5-Si2-N10	95.88(12)	N11-C41-N12	127.4(3)
C1-N1-C2	121.6(3)	N8-Si2-N10	99.45(14)	N10-C41-N12	126.4(3)
C1-N1-Si1	91.5(2)	N11-Si2-N10	69.57(13)	N11-C41-Si2	53.20(18)
C2-N1-Si1	135.7(2)	O4-Si2-N7	96.37(14)	N10-C41-Si2	53.23(18)
C1-N2-C5	124.9(3)	O5-Si2-N7	97.50(13)	N12-C41-Si2	177.0(3)
C1-N2-Si1	92.3(2)	N8-Si2-N7	69.38(14)	N10-C42-C44	111.0(3)
C5-N2-Si1	141.6(3)	N11-Si2-N7	99.61(13)	N10-C42-C43	114.1(3)
C1-N3-C8	117.1(3)	N10-Si2-N7	163.04(14)	C44-C42-C43	110.5(3)
C1-N3-C11	119.0(3)	O4-Si2-C54	36.58(13)	N11-C45-C46	111.0(3)
C8-N3-C11	123.8(3)	O5-Si2-C54	36.55(13)	N11-C45-C47	111.6(3)
C14-N4-C15	120.4(3)	N8-Si2-C54	128.58(15)	C46-C45-C47	110.9(3)
C14-N4-Si1	92.3(2)	N11-Si2-C54	129.09(15)	N12-C48-C49	115.0(3)
C15-N4-Si1	136.1(3)	N10-Si2-C54	97.87(14)	N12-C48-C50	112.7(3)
C14-N5-C18	125.2(3)	N7-Si2-C54	99.09(14)	C49-C48-C50	110.7(3)
C14-N5-Si1	92.3(2)	O4-Si2-C28	129.15(14)	N12-C51-C53	115.2(3)
C18-N5-Si1	141.7(2)	O5-Si2-C28	95.32(13)	N12-C51-C52	111.7(3)
C14-N6-C21	118.8(3)	N8-Si2-C28	34.64(13)	C53-C51-C52	110.2(3)
C14-N6-C24	117.1(3)	N11-Si2-C28	104.78(13)	O6-C54-O5	127.1(4)
C21-N6-C24	124.0(3)	N10-Si2-C28	133.31(14)	O6-C54-O4	127.1(4)
N2-C1-N1	106.4(3)	N7-Si2-C28	34.79(13)	O5-C54-O4	105.9(3)
N2-C1-N3	127.3(3)	C54-Si2-C28	117.16(14)	O6-C54-Si2	179.5(3)
N1-C1-N3	126.2(3)	O4-Si2-C41	95.31(13)	O5-C54-Si2	53.00(17)
N2-C1-Si1	53.00(18)	O5-Si2-C41	128.94(13)	O4-C54-Si2	52.87(18)
N1-C1-Si1	53.65(18)	N8-Si2-C41	105.21(14)	C61-C56-C57	118.3(4)
N3-C1-Si1	175.8(3)	N11-Si2-C41	34.59(12)	C61-C56-C55	120.4(4)
N1-C2-C4	111.8(3)	N10-Si2-C41	35.07(12)	C57-C56-C55	121.3(4)
N1-C2-C3	113.0(3)	N7-Si2-C41	133.50(13)	C58-C57-C56	120.9(4)
C4-C2-C3	109.8(3)	C54-Si2-C41	116.30(15)	C59-C58-C57	120.5(4)
N2-C5-C7	112.5(3)	C28-Si2-C41	126.54(13)	C58-C59-C60	119.2(4)
N2-C5-C6	111.0(3)	C54-O5-Si2	90.4(2)	C61-C60-C59	119.9(4)
C7-C5-C6	110.6(4)	C54-O4-Si2	90.6(2)	C56-C61-C60	121.2(4)

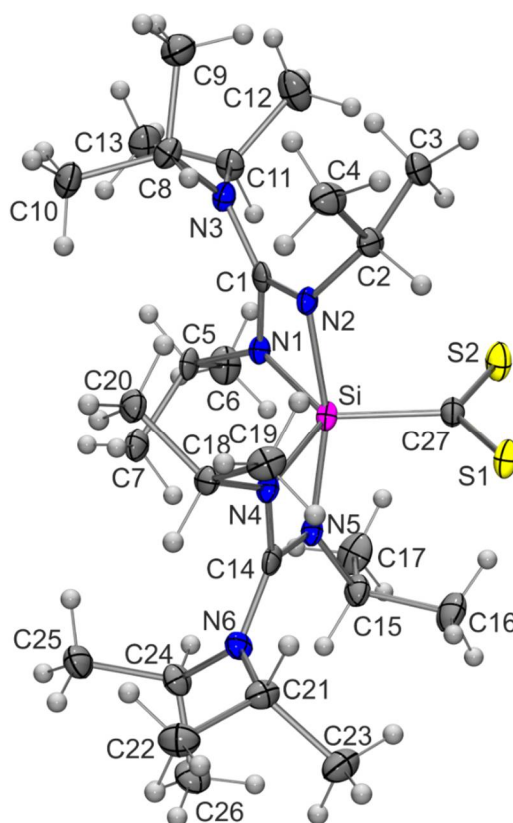
Verbindung **56**

Abb. A30: Struktur von **56** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A67: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **56**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S1	9185(1)	12(1)	2326(1)	23(1)
S2	10857(1)	466(1)	2207(1)	26(1)
Si	9795(1)	3180(1)	2196(1)	15(1)
N2	10100(1)	3570(2)	3082(1)	15(1)
N1	10561(1)	4576(2)	2300(1)	16(1)
N3	11179(1)	5324(2)	3368(1)	17(1)
N5	9406(1)	3354(2)	1288(1)	16(1)
N4	8826(1)	3901(2)	2070(1)	15(1)
N6	8081(1)	4221(2)	1006(1)	18(1)
C1	10648(1)	4526(2)	2949(1)	16(1)
C2	10151(1)	2517(3)	3633(1)	19(1)

Fortsetzung von Tabelle A67:

C3	10962(1)	1918(3)	3877(1)	24(1)
C4	9785(1)	3101(3)	4188(1)	26(1)
C5	10795(1)	5934(2)	1955(1)	18(1)
C6	11432(1)	5540(3)	1576(1)	28(1)
C7	10117(1)	6675(3)	1518(1)	22(1)
C8	10881(1)	6143(3)	3885(1)	19(1)
C9	11412(1)	6085(3)	4530(1)	28(1)
C10	10645(1)	7785(3)	3697(1)	26(1)
C11	11978(1)	5498(3)	3235(1)	21(1)
C12	12554(1)	4498(3)	3677(1)	32(1)
C13	12269(1)	7138(3)	3230(1)	26(1)
C14	8737(1)	3839(2)	1427(1)	18(1)
C15	9460(1)	2589(3)	676(1)	22(1)
C16	9273(2)	887(3)	680(1)	31(1)
C17	10246(1)	2852(3)	501(1)	33(1)
C18	8318(1)	4716(2)	2439(1)	17(1)
C19	7985(1)	3607(3)	2872(1)	23(1)
C20	8728(1)	6046(2)	2814(1)	21(1)
C21	7336(1)	3574(3)	1110(1)	21(1)
C22	6678(1)	4723(3)	1086(1)	28(1)
C23	7082(1)	2220(3)	664(1)	28(1)
C24	8177(1)	5360(3)	509(1)	21(1)
C25	8023(1)	6992(3)	717(1)	26(1)
C26	7723(1)	4993(3)	-150(1)	28(1)
C27	9959(1)	1072(2)	2238(1)	18(1)

Tabelle A68: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **56**.

S1-C27	1.685(2)	N3-C1	1.364(3)	C5-C6	1.531(3)
S2-C27	1.679(2)	N3-C8	1.483(3)	C8-C9	1.518(3)
Si-N4	1.7932(19)	N3-C11	1.489(3)	C8-C10	1.528(3)
Si-N1	1.8029(19)	N5-C14	1.332(3)	C11-C13	1.523(3)
Si-C27	1.865(2)	N5-C15	1.482(3)	C11-C12	1.529(3)
Si-N2	1.898(2)	N4-C14	1.351(3)	C15-C17	1.511(3)
Si-N5	1.936(2)	N4-C18	1.472(3)	C15-C16	1.524(3)
Si-C1	2.315(2)	N6-C14	1.373(3)	C18-C20	1.518(3)
Si-C14	2.323(2)	N6-C21	1.480(3)	C18-C19	1.523(3)

Fortsetzung von Tabelle A68:

N2-C1	1.343(3)	N6-C24	1.482(3)	C21-C22	1.526(3)
N2-C2	1.481(3)	C2-C3	1.521(3)	C21-C23	1.533(3)
N1-C1	1.362(3)	C2-C4	1.528(3)	C24-C26	1.521(3)
N1-C5	1.490(3)	C5-C7	1.521(3)	C24-C25	1.532(3)
N4-Si-N1	116.81(9)	C5-N1-Si	137.97(15)	N3-C8-C10	111.98(18)
N4-Si-C27	119.30(9)	C1-N3-C8	116.08(17)	C9-C8-C10	111.30(19)
N1-Si-C27	123.85(10)	C1-N3-C11	119.31(18)	N3-C11-C13	115.27(18)
N4-Si-N2	100.36(8)	C8-N3-C11	124.07(17)	N3-C11-C12	111.76(18)
N1-Si-N2	71.38(8)	C14-N5-C15	122.24(19)	C13-C11-C12	110.81(19)
C27-Si-N2	96.63(9)	C14-N5-Si	88.58(13)	N5-C14-N4	106.76(19)
N4-Si-N5	70.41(8)	C15-N5-Si	140.76(15)	N5-C14-N6	127.4(2)
N1-Si-N5	101.25(8)	C14-N4-C18	125.92(18)	N4-C14-N6	125.8(2)
C27-Si-N5	98.64(9)	C14-N4-Si	94.20(14)	N5-C14-Si	56.45(12)
N2-Si-N5	164.62(8)	C18-N4-Si	137.84(14)	N4-C14-Si	50.35(11)
N4-Si-C1	114.07(8)	C14-N6-C21	118.37(18)	N6-C14-Si	175.98(17)
N1-Si-C1	35.98(8)	C14-N6-C24	116.13(18)	N5-C15-C17	110.51(19)
C27-Si-C1	113.14(9)	C21-N6-C24	125.32(18)	N5-C15-C16	112.88(19)
N2-Si-C1	35.45(7)	N2-C1-N1	106.07(18)	C17-C15-C16	110.9(2)
N5-Si-C1	136.22(8)	N2-C1-N3	128.0(2)	N4-C18-C20	111.93(17)
N4-Si-C14	35.46(8)	N1-C1-N3	125.95(19)	N4-C18-C19	110.38(17)
N1-Si-C14	114.08(8)	N2-C1-Si	55.09(11)	C20-C18-C19	111.55(18)
C27-Si-C14	112.14(9)	N1-C1-Si	51.06(10)	N6-C21-C22	115.43(19)
N2-Si-C14	134.92(8)	N3-C1-Si	176.66(16)	N6-C21-C23	111.84(19)
N5-Si-C14	34.97(7)	N2-C2-C3	113.95(18)	C22-C21-C23	110.6(2)
C1-Si-C14	134.64(8)	N2-C2-C4	115.38(18)	N6-C24-C26	114.04(19)
C1-N2-C2	127.44(18)	C3-C2-C4	110.45(19)	N6-C24-C25	111.89(18)
C1-N2-Si	89.46(13)	N1-C5-C7	112.71(17)	C26-C24-C25	111.79(19)
C2-N2-Si	129.93(14)	N1-C5-C6	111.80(18)	S2-C27-S1	128.05(14)
C1-N1-C5	122.22(18)	C7-C5-C6	109.95(19)	S2-C27-Si	116.63(13)
C1-N1-Si	92.96(13)	N3-C8-C9	114.35(19)	S1-C27-Si	115.29(12)

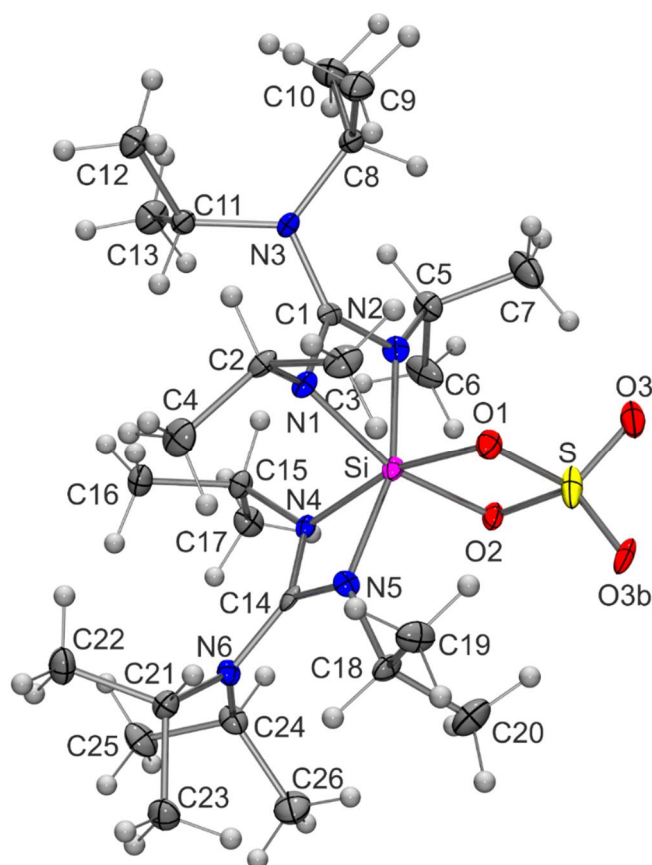
Verbindung **57**

Abb. A31: Struktur von **57** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A69: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **57**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S	6158(1)	4180(1)	2243(1)	24(1)
Si	6382(1)	5433(1)	2929(1)	11(1)
O1	7435(3)	4679(2)	2549(1)	17(1)
O2	5079(3)	4788(2)	2578(1)	15(1)
O3	6064(5)	4195(3)	1513(2)	23(1)
O3B	6265(11)	3422(4)	2481(5)	19(3)
N1	7864(3)	6148(2)	3017(2)	12(1)
N2	6457(3)	6125(2)	2142(2)	14(1)
N3	8289(4)	7125(2)	2129(2)	14(1)
N4	5100(3)	6001(2)	3474(2)	10(1)

Fortsetzung von Tabelle A69:

N5	6384(4)	5062(2)	3855(2)	12(1)
N6	4908(4)	5688(2)	4713(2)	13(1)
C1	7572(4)	6492(2)	2402(2)	12(1)
C2	9290(4)	6151(3)	3313(2)	14(1)
C3	10114(5)	5413(3)	3116(2)	21(1)
C4	9244(5)	6263(3)	4101(2)	22(1)
C5	5606(4)	6399(3)	1544(2)	18(1)
C6	5833(5)	5882(3)	905(2)	28(1)
C7	4043(5)	6418(3)	1711(2)	25(1)
C8	8781(5)	7074(2)	1400(2)	16(1)
C9	10365(5)	6899(3)	1360(2)	23(1)
C10	8413(5)	7775(3)	942(2)	23(1)
C11	8477(4)	7808(2)	2594(2)	14(1)
C12	9933(5)	8183(3)	2557(2)	20(1)
C13	7335(5)	8424(3)	2486(2)	22(1)
C14	5432(4)	5591(2)	4050(2)	11(1)
C15	4678(5)	6833(2)	3426(2)	15(1)
C16	5369(5)	7373(2)	3957(2)	18(1)
C17	3096(5)	6962(3)	3392(2)	20(1)
C18	6489(4)	4291(2)	4213(2)	15(1)
C19	7947(5)	3948(3)	4125(2)	21(1)
C20	5365(5)	3711(3)	3992(3)	27(1)
C21	5909(5)	5666(2)	5309(2)	15(1)
C22	6291(5)	6489(3)	5574(2)	22(1)
C23	5458(5)	5148(3)	5914(2)	20(1)
C24	3361(4)	5752(3)	4790(2)	17(1)
C25	2870(5)	6395(3)	5281(2)	23(1)
C26	2665(6)	4977(3)	4989(2)	28(1)

Tabelle A70: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **57**.

S–O3B	1.379(6)	C4–H4A	0.9800	C16–H16A	0.9800
S–O3	1.404(4)	C4–H4B	0.9800	C16–H16B	0.9800
S–O2	1.597(3)	C4–H4C	0.9800	C16–H16C	0.9800
S–O1	1.597(3)	C5–C7	1.525(6)	C17–H17A	0.9800
S–Si	2.5229(19)	C5–C6	1.527(6)	C17–H17B	0.9800
Si–O1	1.790(3)	C5–H5	1.0000	C17–H17C	0.9800

Fortsetzung von Tabelle A70:

Si-O2	1.793(3)	C6-H6A	0.9800	C18-C19	1.517(6)
Si-N1	1.876(4)	C6-H6B	0.9800	C18-C20	1.520(6)
Si-N4	1.878(3)	C6-H6C	0.9800	C18-H18	1.0000
Si-N5	1.886(3)	C7-H7A	0.9800	C19-H19A	0.9800
Si-N2	1.919(4)	C7-H7B	0.9800	C19-H19B	0.9800
Si-C14	2.348(4)	C7-H7C	0.9800	C19-H19C	0.9800
Si-C1	2.364(4)	C8-C10	1.526(6)	C20-H20A	0.9800
N1-C1	1.348(5)	C8-C9	1.541(6)	C20-H20B	0.9800
N1-C2	1.473(5)	C8-H8	1.0000	C20-H20C	0.9800
N2-C1	1.331(5)	C9-H9A	0.9800	C21-C23	1.522(6)
N2-C5	1.481(5)	C9-H9B	0.9800	C21-C22	1.539(6)
N3-C1	1.382(5)	C9-H9C	0.9800	C21-H21	1.0000
N3-C8	1.479(5)	C10-H10A	0.9800	C22-H22A	0.9800
N3-C11	1.481(5)	C10-H10B	0.9800	C22-H22B	0.9800
N4-C14	1.346(5)	C10-H10C	0.9800	C22-H22C	0.9800
N4-C15	1.482(5)	C11-C13	1.528(6)	C23-H23A	0.9800
N5-C14	1.334(5)	C11-C12	1.530(6)	C23-H23B	0.9800
N5-C18	1.490(5)	C11-H11	1.0000	C23-H23C	0.9800
N6-C14	1.376(5)	C12-H12A	0.9800	C24-C25	1.521(6)
N6-C24	1.486(5)	C12-H12B	0.9800	C24-C26	1.530(7)
N6-C21	1.491(5)	C12-H12C	0.9800	C24-H24	1.0000
C2-C4	1.524(6)	C13-H13A	0.9800	C25-H25A	0.9800
C2-C3	1.533(6)	C13-H13B	0.9800	C25-H25B	0.9800
C2-H2	1.0000	C13-H13C	0.9800	C25-H25C	0.9800
C3-H3A	0.9800	C15-C16	1.524(6)	C26-H26A	0.9800
C3-H3B	0.9800	C15-C17	1.526(6)	C26-H26B	0.9800
C3-H3C	0.9800	C15-H15	1.0000	C26-H26C	0.9800
O3B-S-O2	121.8(4)	N1-C2-H2	107.5	N6-C14-Si	178.6(3)
O3-S-O2	110.4(2)	C4-C2-H2	107.5	N4-C15-C16	115.1(3)
O3B-S-O1	108.9(4)	C3-C2-H2	107.5	N4-C15-C17	114.1(4)
O3-S-O1	113.9(2)	C2-C3-H3A	109.5	C16-C15-C17	111.6(4)
O2-S-O1	89.78(16)	C2-C3-H3B	109.5	N4-C15-H15	104.9
O3B-S-Si	128.3(4)	H3A-C3-H3B	109.5	C16-C15-H15	104.9
O3-S-Si	120.7(2)	C2-C3-H3C	109.5	C17-C15-H15	104.9
O2-S-Si	44.96(11)	H3A-C3-H3C	109.5	C15-C16-H16A	109.5
O1-S-Si	44.86(11)	H3B-C3-H3C	109.5	C15-C16-H16B	109.5
O1-Si-O2	77.98(15)	C2-C4-H4A	109.5	H16A-C16-H16B	109.5

Fortsetzung von Tabelle A70:

O1-Si-N1	94.82(16)	C2-C4-H4B	109.5	C15-C16-H16C	109.5
O2-Si-N1	163.10(14)	H4A-C4-H4B	109.5	H16A-C16-H16C	109.5
O1-Si-N4	164.57(15)	C2-C4-H4C	109.5	H16B-C16-H16C	109.5
O2-Si-N4	94.40(15)	H4A-C4-H4C	109.5	C15-C17-H17A	109.5
N1-Si-N4	95.91(16)	H4B-C4-H4C	109.5	C15-C17-H17B	109.5
O1-Si-N5	98.06(15)	N2-C5-C7	112.2(3)	H17A-C17-H17B	109.5
O2-Si-N5	98.50(15)	N2-C5-C6	111.2(4)	C15-C17-H17C	109.5
N1-Si-N5	97.64(15)	C7-C5-C6	108.7(4)	H17A-C17-H17C	109.5
N4-Si-N5	69.54(15)	N2-C5-H5	108.2	H17B-C17-H17C	109.5
O1-Si-N2	95.89(15)	C7-C5-H5	108.2	N5-C18-C19	110.6(3)
O2-Si-N2	96.29(14)	C6-C5-H5	108.2	N5-C18-C20	113.6(3)
N1-Si-N2	68.99(15)	C5-C6-H6A	109.5	C19-C18-C20	111.3(4)
N4-Si-N2	98.28(15)	C5-C6-H6B	109.5	N5-C18-H18	107.0
N5-Si-N2	161.46(15)	H6A-C6-H6B	109.5	C19-C18-H18	107.0
O1-Si-C14	132.19(14)	C5-C6-H6C	109.5	C20-C18-H18	107.0
O2-Si-C14	98.49(14)	H6A-C6-H6C	109.5	C18-C19-H19A	109.5
N1-Si-C14	97.63(14)	H6B-C6-H6C	109.5	C18-C19-H19B	109.5
N4-Si-C14	34.95(14)	C5-C7-H7A	109.5	H19A-C19-H19B	109.5
N5-Si-C14	34.60(14)	C5-C7-H7B	109.5	C18-C19-H19C	109.5
N2-Si-C14	131.62(15)	H7A-C7-H7B	109.5	H19A-C19-H19C	109.5
O1-Si-C1	96.25(15)	C5-C7-H7C	109.5	H19B-C19-H19C	109.5
O2-Si-C1	130.04(15)	H7A-C7-H7C	109.5	C18-C20-H20A	109.5
N1-Si-C1	34.73(14)	H7B-C7-H7C	109.5	C18-C20-H20B	109.5
N4-Si-C1	98.89(15)	N3-C8-C10	115.2(4)	H20A-C20-H20B	109.5
N5-Si-C1	131.28(15)	N3-C8-C9	111.7(3)	C18-C20-H20C	109.5
N2-Si-C1	34.27(14)	C10-C8-C9	110.4(4)	H20A-C20-H20C	109.5
C14-Si-C1	119.26(14)	N3-C8-H8	106.3	H20B-C20-H20C	109.5
O1-Si-S	39.00(10)	C10-C8-H8	106.3	N6-C21-C23	114.8(4)
O2-Si-S	39.00(10)	C9-C8-H8	106.3	N6-C21-C22	112.5(3)
N1-Si-S	131.60(12)	C8-C9-H9A	109.5	C23-C21-C22	110.3(3)
N4-Si-S	132.39(12)	C8-C9-H9B	109.5	N6-C21-H21	106.2
N5-Si-S	101.86(12)	H9A-C9-H9B	109.5	C23-C21-H21	106.2
N2-Si-S	96.67(12)	C8-C9-H9C	109.5	C22-C21-H21	106.2
C14-Si-S	122.84(11)	H9A-C9-H9C	109.5	C21-C22-H22A	109.5
C1-Si-S	117.90(11)	H9B-C9-H9C	109.5	C21-C22-H22B	109.5
S-O1-Si	96.14(16)	C8-C10-H10A	109.5	H22A-C22-H22B	109.5
S-O2-Si	96.04(17)	C8-C10-H10B	109.5	C21-C22-H22C	109.5
C1-N1-C2	121.8(3)	H10A-C10-H10B	109.5	H22A-C22-H22C	109.5

Fortsetzung von Tabelle A70:

C1–N1–Si	92.9(2)	C8–C10–H10C	109.5	H22B–C22–H22C	109.5
C2–N1–Si	137.1(3)	H10A–C10–H10C	109.5	C21–C23–H23A	109.5
C1–N2–C5	125.3(3)	H10B–C10–H10C	109.5	C21–C23–H23B	109.5
C1–N2–Si	91.5(2)	N3–C11–C13	112.0(3)	H23A–C23–H23B	109.5
C5–N2–Si	141.6(3)	N3–C11–C12	114.3(3)	C21–C23–H23C	109.5
C1–N3–C8	118.0(3)	C13–C11–C12	110.6(4)	H23A–C23–H23C	109.5
C1–N3–C11	116.7(3)	N3–C11–H11	106.5	H23B–C23–H23C	109.5
C8–N3–C11	125.3(3)	C13–C11–H11	106.5	N6–C24–C25	114.9(4)
C14–N4–C15	127.9(3)	C12–C11–H11	106.5	N6–C24–C26	113.0(4)
C14–N4–Si	92.0(2)	C11–C12–H12A	109.5	C25–C24–C26	109.7(4)
C15–N4–Si	129.7(3)	C11–C12–H12B	109.5	N6–C24–H24	106.2
C14–N5–C18	121.0(3)	H12A–C12–H12B	109.5	C25–C24–H24	106.2
C14–N5–Si	92.0(2)	C11–C12–H12C	109.5	C26–C24–H24	106.2
C18–N5–Si	137.1(3)	H12A–C12–H12C	109.5	C24–C25–H25A	109.5
C14–N6–C24	117.5(3)	H12B–C12–H12C	109.5	C24–C25–H25B	109.5
C14–N6–C21	118.3(3)	C11–C13–H13A	109.5	H25A–C25–H25B	109.5
C24–N6–C21	124.1(3)	C11–C13–H13B	109.5	C24–C25–H25C	109.5
N2–C1–N1	106.7(3)	H13A–C13–H13B	109.5	H25A–C25–H25C	109.5
N2–C1–N3	128.4(4)	C11–C13–H13C	109.5	H25B–C25–H25C	109.5
N1–C1–N3	124.8(4)	H13A–C13–H13C	109.5	C24–C26–H26A	109.5
N2–C1–Si	54.3(2)	H13B–C13–H13C	109.5	C24–C26–H26B	109.5
N1–C1–Si	52.4(2)	N5–C14–N4	106.4(3)	H26A–C26–H26B	109.5
N3–C1–Si	176.9(3)	N5–C14–N6	126.0(4)	C24–C26–H26C	109.5
N1–C2–C4	110.8(3)	N4–C14–N6	127.6(4)	H26A–C26–H26C	109.5
N1–C2–C3	112.0(3)	N5–C14–Si	53.39(19)	H26B–C26–H26C	109.5
C4–C2–C3	111.3(4)	N4–C14–Si	53.1(2)		

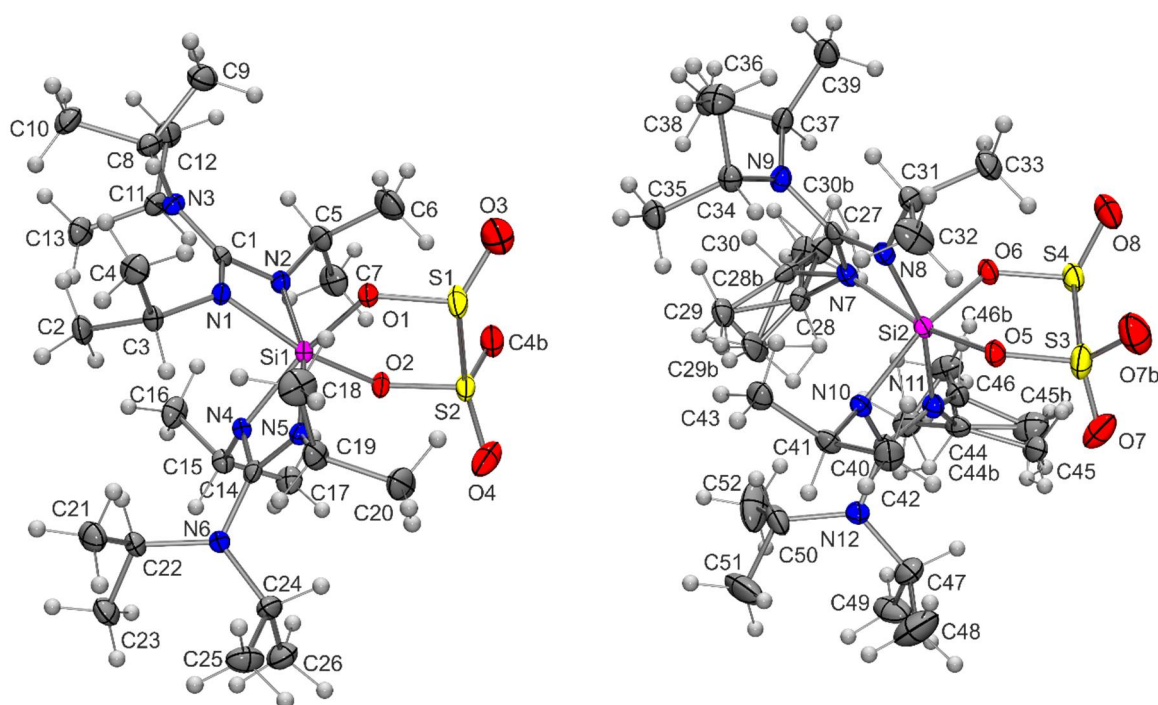
Verbindung **58**

Abb. A32: Struktur von **58** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A71: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **58**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S1	5301(1)	2531(1)	2436(1)	36(1)
S2	4204(1)	2387(1)	2557(1)	28(1)
O1	5489(1)	1743(1)	2529(1)	21(1)
O2	4318(1)	1595(1)	2689(1)	20(1)
O3	5810(1)	2928(1)	3090(2)	55(1)
O4	3582(1)	2539(1)	1743(1)	38(1)
O4B	4448(7)	2615(6)	3392(4)	36(4)
Si1	4912(1)	1022(1)	2507(1)	15(1)
N1	5702(1)	411(1)	2642(1)	16(1)
N2	5474(1)	770(1)	3562(1)	18(1)
N3	6479(1)	-83(1)	3953(1)	18(1)
N4	4171(1)	308(1)	2169(1)	15(1)
N5	4319(1)	1011(1)	1394(1)	16(1)
N6	3340(1)	129(1)	771(1)	18(1)

Fortsetzung von Tabelle A71:

C1	5924(1)	341(1)	3418(1)	16(1)
C2	5594(2)	-858(1)	2301(1)	24(1)
C3	5684(1)	-123(1)	2088(1)	18(1)
C4	6335(1)	-70(1)	1885(2)	27(1)
C5	5721(1)	1101(1)	4338(1)	25(1)
C6	6008(2)	1831(1)	4383(2)	37(1)
C7	5104(2)	1064(1)	4580(2)	32(1)
C8	7210(1)	-113(1)	3931(1)	22(1)
C9	7772(2)	437(1)	4454(2)	31(1)
C10	7586(1)	-823(1)	4102(2)	30(1)
C11	6362(1)	-414(1)	4579(1)	21(1)
C12	6992(2)	-288(1)	5422(1)	28(1)
C13	6193(2)	-1186(1)	4431(2)	26(1)
C14	3909(1)	473(1)	1410(1)	16(1)
C15	3678(1)	-44(1)	2432(1)	19(1)
C16	4139(2)	-533(1)	3115(2)	28(1)
C17	3230(1)	468(1)	2648(2)	25(1)
C18	4321(1)	1257(1)	672(1)	23(1)
C19	5115(2)	1267(2)	753(2)	35(1)
C20	3955(2)	1965(1)	420(2)	33(1)
C21	3442(1)	-628(1)	743(1)	20(1)
C22	3824(2)	-810(1)	243(2)	28(1)
C23	2720(1)	-1051(1)	486(2)	28(1)
C24	2690(1)	534(1)	174(1)	24(1)
C25	2489(2)	400(2)	-682(2)	32(1)
C26	1974(1)	467(2)	269(2)	32(1)
S3	-975(1)	4822(1)	1908(1)	34(1)
S4	171(1)	4942(1)	3097(1)	28(1)
O5	-763(1)	4081(1)	1763(1)	22(1)
O6	414(1)	4175(1)	3087(1)	22(1)
O8	617(1)	5407(1)	2890(1)	40(1)
O7	-1577(1)	4831(1)	2090(2)	42(1)
O7B	-1001(6)	5347(4)	1415(5)	49(3)
Si2	-143(1)	3475(1)	2472(1)	17(1)
N7	694(1)	2874(1)	3053(1)	18(1)
N8	399(1)	3321(1)	1924(1)	18(1)
N9	1479(1)	2539(1)	2466(1)	20(1)
N10	-850(1)	2753(1)	2025(1)	17(1)

Fortsetzung von Tabelle A71:

N11	-706(1)	3353(1)	3023(1)	20(1)
N12	-1641(1)	2422(1)	2597(1)	22(1)
C27	891(1)	2891(1)	2485(1)	17(1)
C28	779(3)	2332(2)	3621(3)	18(1)
C29	726(2)	1603(2)	3317(2)	26(1)
C30	1501(5)	2422(5)	4425(4)	24(2)
C28B	1054(7)	2273(7)	3618(8)	21(3)
C29B	412(6)	1795(5)	3538(6)	33(3)
C30B	1483(15)	2580(12)	4456(12)	27(6)
C31	616(1)	3703(1)	1401(1)	22(1)
C32	-8(2)	3678(2)	545(2)	37(1)
C33	840(2)	4443(1)	1667(2)	31(1)
C34	1312(1)	2155(1)	1735(1)	21(1)
C35	1197(2)	1388(1)	1815(2)	26(1)
C36	1885(2)	2260(1)	1438(2)	31(1)
C37	2255(1)	2642(1)	3144(1)	22(1)
C38	2727(1)	1984(1)	3429(2)	28(1)
C39	2690(1)	3217(1)	2992(2)	30(1)
C40	-1102(1)	2828(1)	2549(1)	18(1)
C41	-1333(1)	2440(1)	1240(1)	20(1)
C42	-1766(1)	2983(1)	607(1)	28(1)
C43	-865(1)	1974(1)	1007(1)	24(1)
C44	-732(3)	3502(2)	3765(3)	22(1)
C45	-1132(4)	4182(3)	3732(5)	30(1)
C46	67(2)	3507(2)	4479(2)	32(1)
C44B	-400(10)	3571(7)	3877(10)	24(4)
C45B	-870(14)	4188(12)	3890(20)	40(7)
C46B	-390(7)	2993(6)	4402(7)	31(4)
C47	-2283(2)	2749(2)	2646(2)	36(1)
C48	-3019(2)	2737(2)	1835(2)	62(1)
C49	-2446(2)	2452(2)	3283(2)	44(1)
C50	-1524(2)	1666(1)	2602(2)	31(1)
C51	-2219(2)	1243(2)	2093(3)	62(1)
C52	-1104(3)	1392(2)	3458(2)	59(1)

Tabelle A72: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **58**.

S1–O3	1.408(2)	C8–C9	1.525(3)	N9–C37	1.482(3)
S1–O1	1.5645(17)	C8–C10	1.528(3)	N9–C34	1.484(3)
S1–S2	2.3296(11)	C11–C12	1.523(3)	N10–C40	1.337(3)
S2–O4	1.490(2)	C11–C13	1.531(3)	N10–C41	1.479(3)
S2–O4B	1.509(5)	C15–C16	1.522(3)	N11–C40	1.342(3)
S2–O2	1.5575(16)	C15–C17	1.524(3)	N11–C44	1.488(5)
O1–Si1	1.7983(17)	C18–C19	1.515(4)	N11–C44B	1.517(17)
O2–Si1	1.7804(16)	C18–C20	1.523(3)	N12–C40	1.373(3)
Si1–N2	1.857(2)	C21–C23	1.519(3)	N12–C47	1.474(3)
Si1–N1	1.8880(19)	C21–C22	1.533(3)	N12–C50	1.486(3)
Si1–N5	1.888(2)	C24–C25	1.525(3)	C28–C29	1.517(5)
Si1–N4	1.8994(19)	C24–C26	1.533(4)	C28–C30	1.535(7)
Si1–C1	2.345(2)	S3–O7B	1.379(5)	C28B–C29B	1.529(13)
Si1–C14	2.355(2)	S3–O7	1.405(3)	C28B–C30B	1.540(15)
N1–C1	1.350(3)	S3–O5	1.5611(17)	C31–C32	1.516(3)
N1–C3	1.478(3)	S3–S4	2.3436(11)	C31–C33	1.519(3)
N2–C1	1.347(3)	S4–O8	1.453(2)	C34–C36	1.520(3)
N2–C5	1.480(3)	S4–O6	1.5684(17)	C34–C35	1.526(3)
N3–C1	1.366(3)	O5–Si2	1.7770(17)	C37–C38	1.524(3)
N3–C8	1.482(3)	O6–Si2	1.7936(17)	C37–C39	1.527(4)
N3–C11	1.487(3)	Si2–N8	1.869(2)	C41–C43	1.518(3)
N4–C14	1.337(3)	Si2–N10	1.8784(19)	C41–C42	1.527(3)
N4–C15	1.477(3)	Si2–N7	1.898(2)	C44–C46	1.525(5)
N5–C14	1.336(3)	Si2–N11	1.899(2)	C44–C45	1.529(6)
N5–C18	1.478(3)	Si2–C27	2.346(2)	C44B–C46B	1.508(14)
N6–C14	1.380(3)	Si2–C40	2.354(2)	C44B–C45B	1.529(16)
N6–C24	1.479(3)	N7–C27	1.332(3)	C47–C49	1.529(4)
N6–C21	1.488(3)	N7–C28	1.471(5)	C47–C48	1.547(5)
C2–C3	1.519(3)	N7–C28B	1.521(14)	C50–C51	1.501(4)
C3–C4	1.533(3)	N8–C27	1.346(3)	C50–C52	1.543(4)
C5–C6	1.515(4)	N8–C31	1.477(3)		
C5–C7	1.516(4)	N9–C27	1.375(3)		
O3–S1–O1	113.76(12)	N2–C5–C6	113.4(2)	C27–N7–C28	131.2(3)
O3–S1–S2	106.42(11)	N2–C5–C7	111.6(2)	C27–N7–C28B	112.6(6)
O1–S1–S2	93.26(7)	C6–C5–C7	111.6(2)	C27–N7–Si2	91.44(14)
O4–S2–O2	110.43(12)	N3–C8–C9	112.0(2)	C28–N7–Si2	129.2(2)

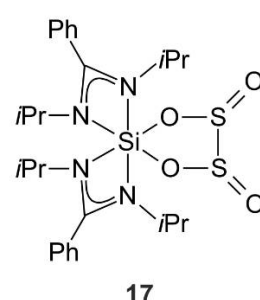
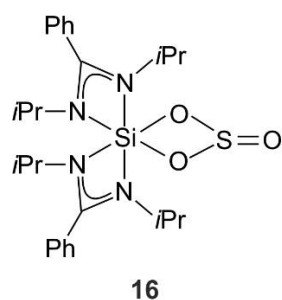
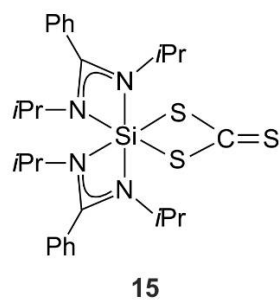
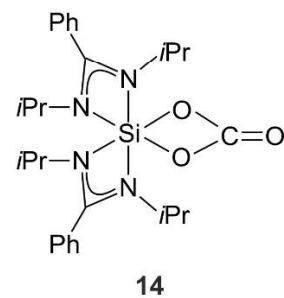
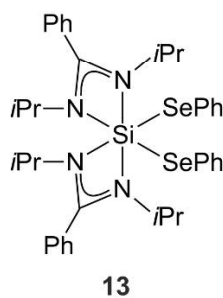
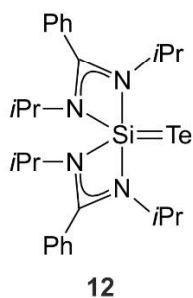
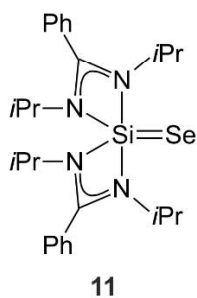
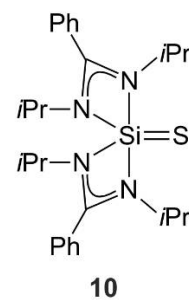
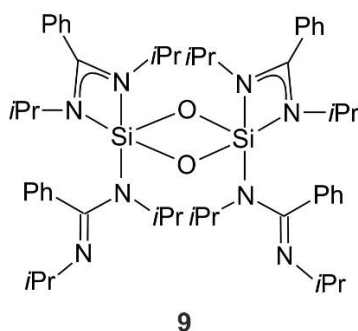
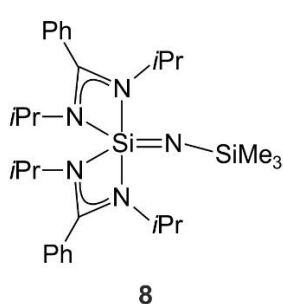
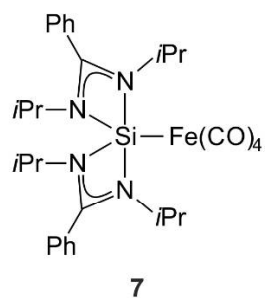
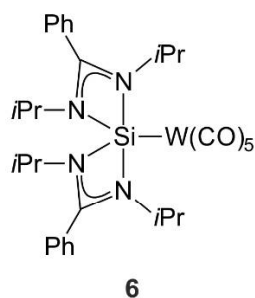
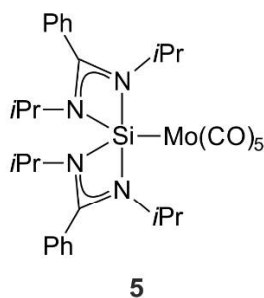
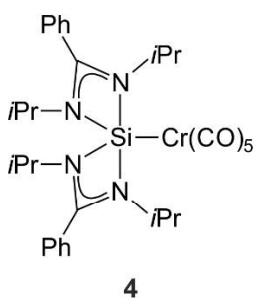
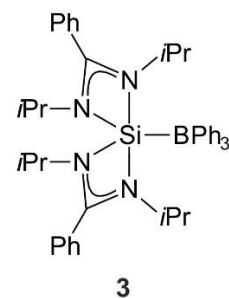
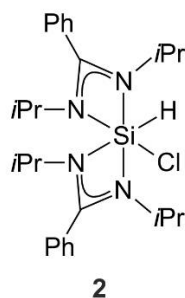
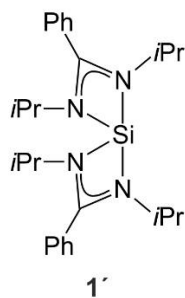
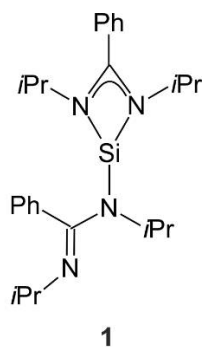
Fortsetzung von Tabelle A72:

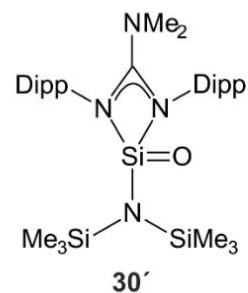
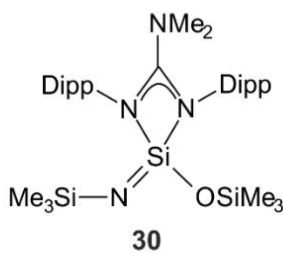
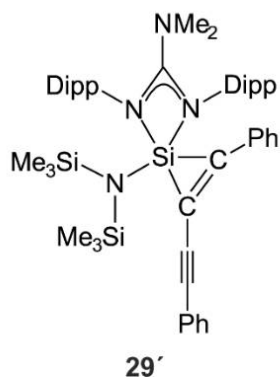
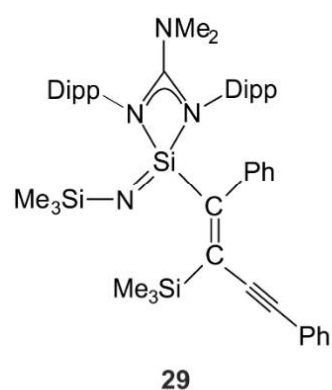
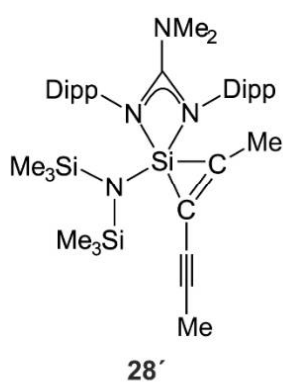
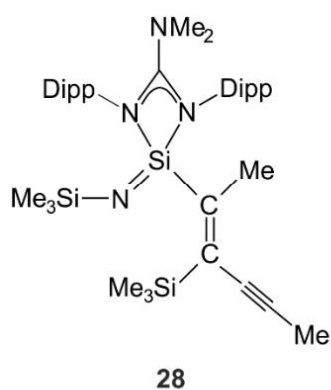
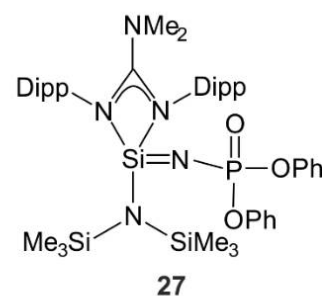
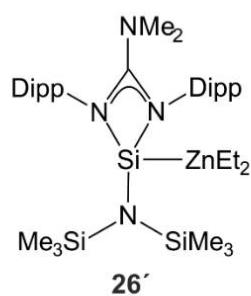
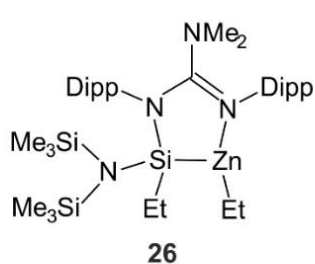
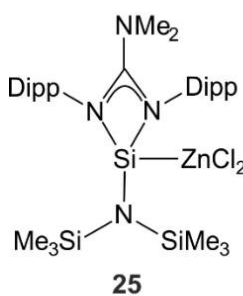
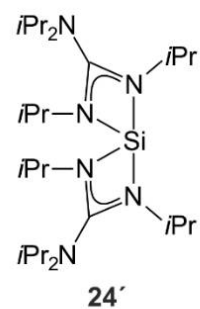
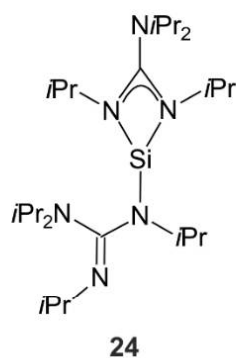
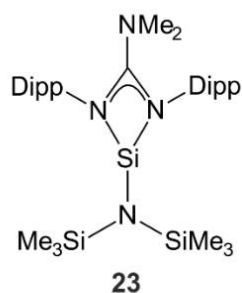
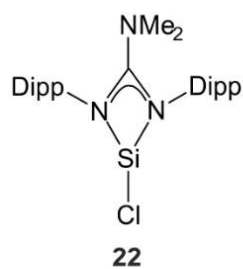
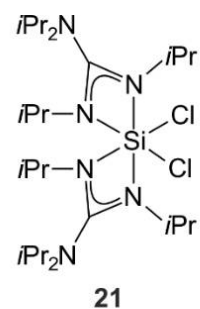
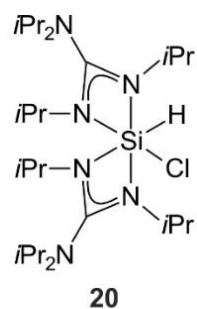
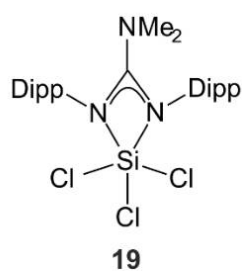
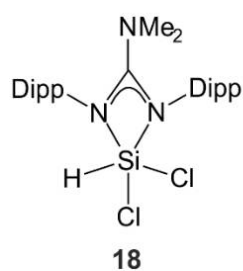
O4B-S2-O2	99.8(5)	N3-C8-C10	114.68(19)	C28B-N7-Si2	150.6(5)
O4-S2-S1	102.45(10)	C9-C8-C10	111.1(2)	C27-N8-C31	121.37(19)
O4B-S2-S1	103.8(5)	N3-C11-C12	115.3(2)	C27-N8-Si2	92.30(14)
O2-S2-S1	93.70(6)	N3-C11-C13	112.17(19)	C31-N8-Si2	138.59(15)
S1-O1-Si1	129.91(10)	C12-C11-C13	110.64(19)	C27-N9-C37	116.77(18)
S2-O2-Si1	129.95(10)	N5-C14-N4	106.95(19)	C27-N9-C34	118.19(18)
O2-Si1-O1	89.50(8)	N5-C14-N6	127.3(2)	C37-N9-C34	124.61(18)
O2-Si1-N2	93.17(8)	N4-C14-N6	125.7(2)	C40-N10-C41	121.58(18)
O1-Si1-N2	97.95(8)	N5-C14-Si1	53.24(11)	C40-N10-Si2	92.55(14)
O2-Si1-N1	163.07(8)	N4-C14-Si1	53.71(11)	C41-N10-Si2	138.66(15)
O1-Si1-N1	90.17(8)	N6-C14-Si1	177.74(16)	C40-N11-C44	121.4(2)
N2-Si1-N1	70.12(8)	N4-C15-C16	111.16(18)	C40-N11-C44B	138.5(6)
O2-Si1-N5	96.89(8)	N4-C15-C17	111.75(18)	C40-N11-Si2	91.49(14)
O1-Si1-N5	94.56(8)	C16-C15-C17	110.98(19)	C44-N11-Si2	145.2(2)
N2-Si1-N5	164.00(9)	N5-C18-C19	112.7(2)	C44B-N11-Si2	122.5(7)
N1-Si1-N5	100.01(8)	N5-C18-C20	111.9(2)	C40-N12-C47	119.5(2)
O2-Si1-N4	92.29(8)	C19-C18-C20	109.8(2)	C40-N12-C50	116.20(19)
O1-Si1-N4	163.65(8)	N6-C21-C23	114.91(19)	C47-N12-C50	124.3(2)
N2-Si1-N4	98.18(8)	N6-C21-C22	111.62(19)	N7-C27-N8	106.68(19)
N1-Si1-N4	92.77(8)	C23-C21-C22	110.59(19)	N7-C27-N9	127.3(2)
N5-Si1-N4	69.08(8)	N6-C24-C25	115.3(2)	N8-C27-N9	126.0(2)
O2-Si1-C1	128.20(8)	N6-C24-C26	112.4(2)	N7-C27-Si2	53.98(11)
O1-Si1-C1	96.38(8)	C25-C24-C26	110.1(2)	N8-C27-Si2	52.74(11)
N2-Si1-C1	35.03(8)	O7B-S3-O5	118.6(5)	N9-C27-Si2	177.93(17)
N1-Si1-C1	35.14(8)	O7-S3-O5	113.32(13)	N7-C28-C29	114.6(3)
N5-Si1-C1	133.49(8)	O7B-S3-S4	107.2(4)	N7-C28-C30	112.8(5)
N4-Si1-C1	95.27(8)	O7-S3-S4	107.64(11)	C29-C28-C30	110.7(5)
O2-Si1-C14	95.82(8)	O5-S3-S4	92.66(7)	N7-C28B-C29B	108.1(9)
O1-Si1-C14	129.09(8)	O8-S4-O6	110.65(11)	N7-C28B-C30B	106.7(13)
N2-Si1-C14	132.02(8)	O8-S4-S3	103.38(9)	C29B-C28B-C30B	110.8(14)
N1-Si1-C14	97.51(8)	O6-S4-S3	93.17(7)	N8-C31-C32	111.8(2)
N5-Si1-C14	34.53(8)	S3-O5-Si2	128.25(10)	N8-C31-C33	112.22(19)
N4-Si1-C14	34.56(8)	S4-O6-Si2	129.05(10)	C32-C31-C33	110.6(2)
C1-Si1-C14	118.07(8)	O5-Si2-O6	89.30(8)	N9-C34-C36	115.3(2)
C1-N1-C3	127.93(18)	O5-Si2-N8	92.69(8)	N9-C34-C35	111.71(19)
C1-N1-Si1	91.25(13)	O6-Si2-N8	98.78(8)	C36-C34-C35	110.3(2)
C3-N1-Si1	127.87(15)	O5-Si2-N10	92.88(8)	N9-C37-C38	114.00(19)
C1-N2-C5	123.23(19)	O6-Si2-N10	163.31(9)	N9-C37-C39	112.19(19)

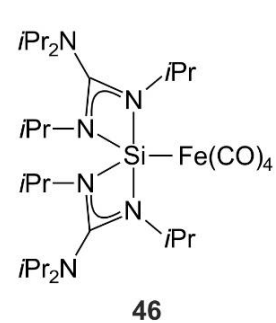
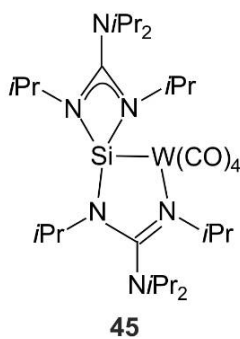
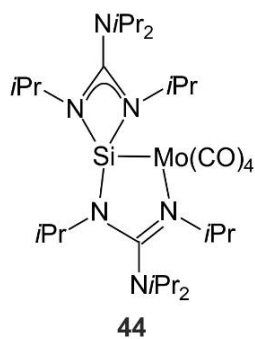
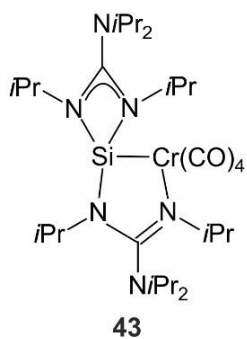
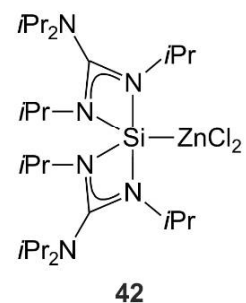
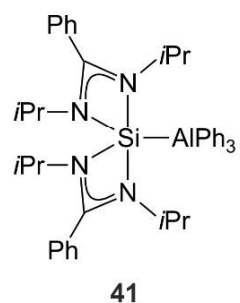
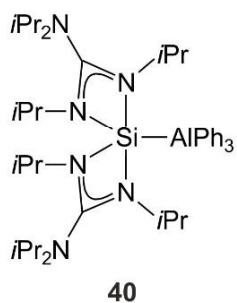
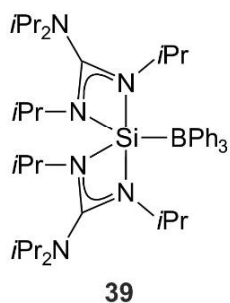
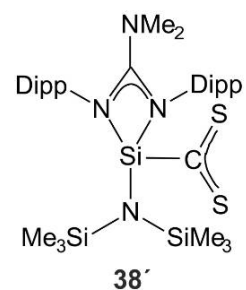
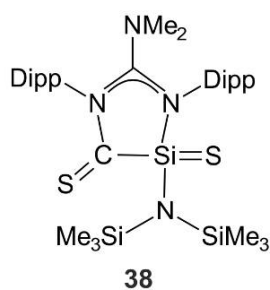
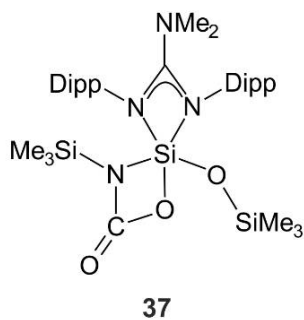
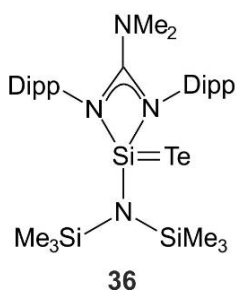
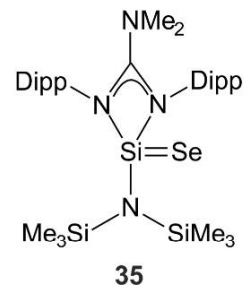
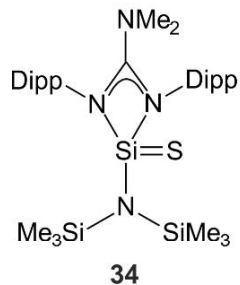
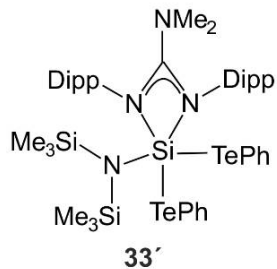
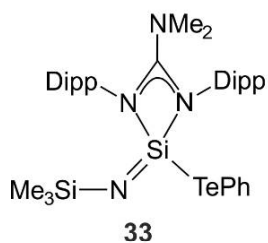
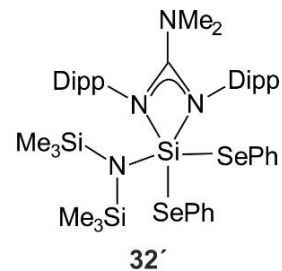
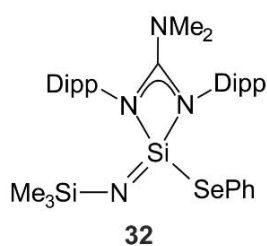
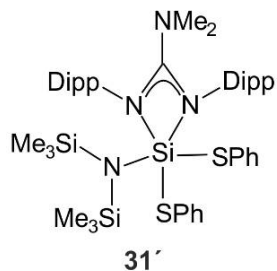
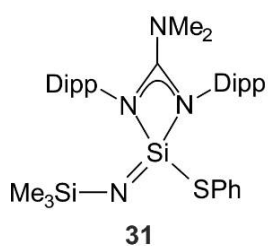
Fortsetzung von Tabelle A72:

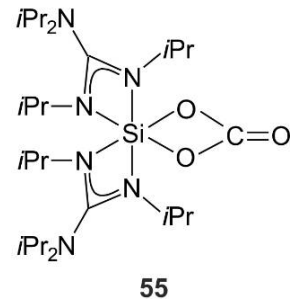
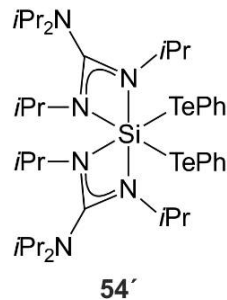
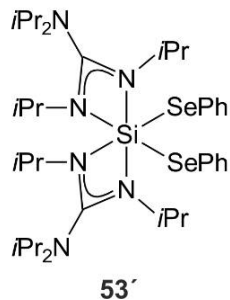
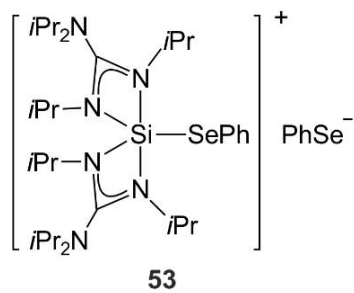
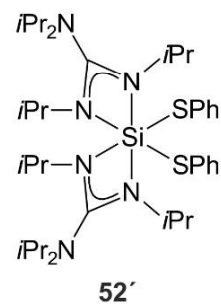
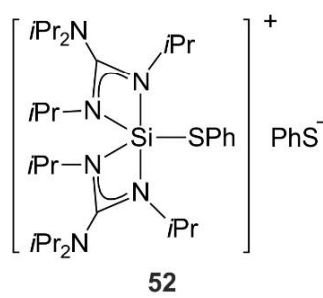
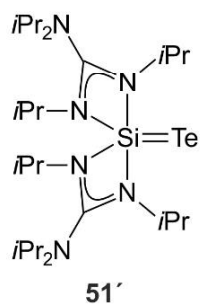
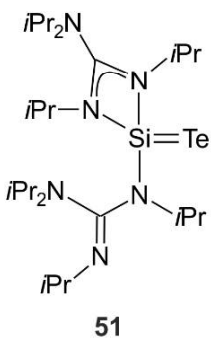
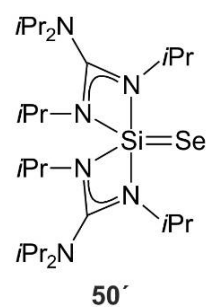
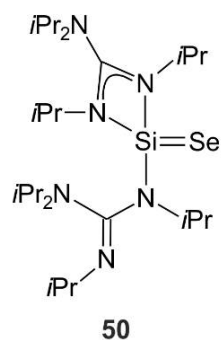
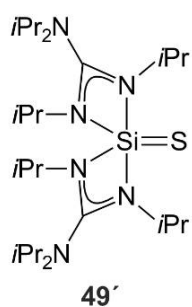
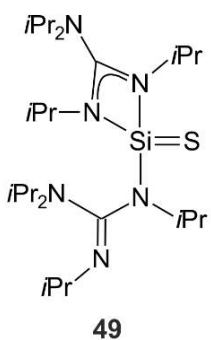
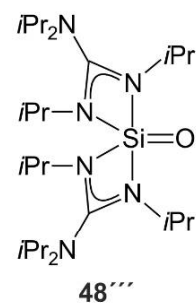
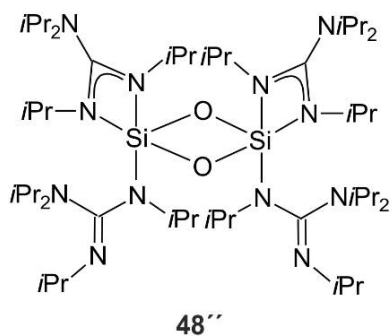
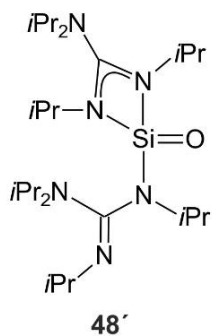
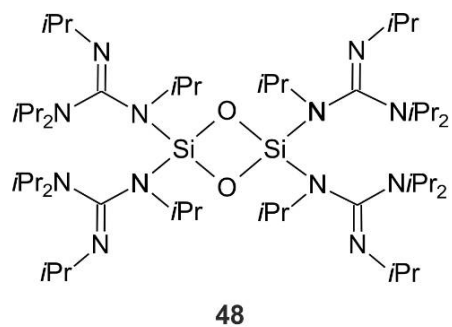
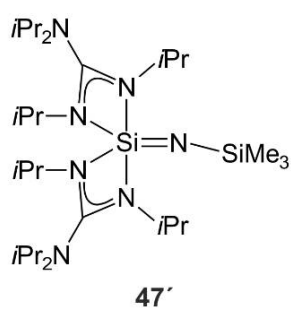
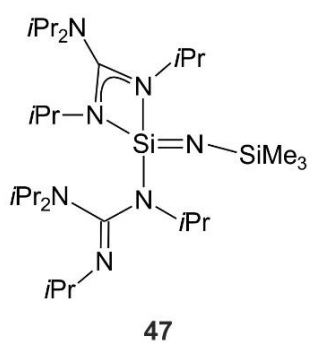
C1–N2–Si1	92.68(14)	N8–Si2–N10	97.64(8)	C38–C37–C39	111.7(2)
C5–N2–Si1	136.61(16)	O5–Si2–N7	161.70(9)	N10–C40–N11	106.63(19)
C1–N3–C8	116.99(18)	O6–Si2–N7	89.18(8)	N10–C40–N12	125.6(2)
C1–N3–C11	119.10(18)	N8–Si2–N7	69.53(9)	N11–C40–N12	127.7(2)
C8–N3–C11	123.43(18)	N10–Si2–N7	93.79(8)	N10–C40–Si2	52.87(11)
C14–N4–C15	121.00(18)	O5–Si2–N11	97.72(9)	N11–C40–Si2	53.77(11)
C14–N4–Si1	91.73(13)	O6–Si2–N11	93.98(9)	N12–C40–Si2	177.19(17)
C15–N4–Si1	139.32(14)	N8–Si2–N11	163.61(9)	N10–C41–C43	111.05(18)
C14–N5–C18	123.69(19)	N10–Si2–N11	69.33(8)	N10–C41–C42	112.08(19)
C14–N5–Si1	92.23(13)	N7–Si2–N11	100.58(9)	C43–C41–C42	111.4(2)
C18–N5–Si1	141.70(15)	O5–Si2–C27	127.60(8)	N11–C44–C46	111.4(3)
C14–N6–C24	118.33(18)	O6–Si2–C27	95.60(8)	N11–C44–C45	112.9(5)
C14–N6–C21	116.22(18)	N8–Si2–C27	34.96(8)	C46–C44–C45	109.3(4)
C24–N6–C21	125.45(18)	N10–Si2–C27	96.14(8)	C46B–C44B–N11	113.0(11)
N2–C1–N1	105.81(18)	N7–Si2–C27	34.59(8)	C46B–C44B–C45B	112.4(17)
N2–C1–N3	126.5(2)	N11–Si2–C27	133.63(8)	N11–C44B–C45B	107.9(16)
N1–C1–N3	127.7(2)	O5–Si2–C40	96.69(8)	N12–C47–C49	114.7(2)
N2–C1–Si1	52.29(11)	O6–Si2–C40	128.72(8)	N12–C47–C48	111.1(2)
N1–C1–Si1	53.61(11)	N8–Si2–C40	131.47(8)	C49–C47–C48	110.0(3)
N3–C1–Si1	176.34(16)	N10–Si2–C40	34.58(8)	N12–C50–C51	116.3(3)
N1–C3–C2	115.22(18)	N7–Si2–C40	98.47(8)	N12–C50–C52	110.5(2)
N1–C3–C4	114.31(19)	N11–Si2–C40	34.74(8)	C51–C50–C52	111.4(3)
C2–C3–C4	110.97(19)	C27–Si2–C40	118.73(8)		

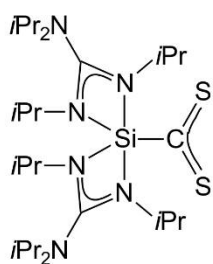
ANHANG B: FORMELREGISTER



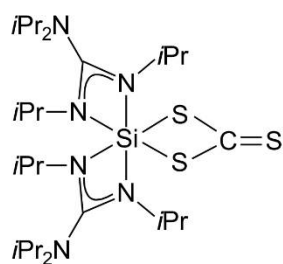




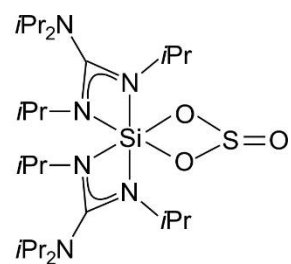




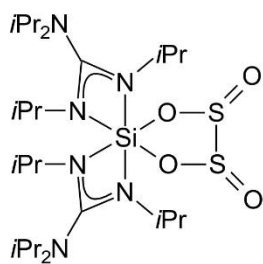
56



56'



57



58

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. Tacke* dafür bedanken, dass er mir die Promotion an der Universität Würzburg ermöglicht und freundlich in seinem Arbeitskreis aufgenommen hat. Des Weiteren bedanke ich mich für die interessante Themenstellung, für das Vertrauen und die Freiheit, mich flexibel in meinem Themengebiet entfalten zu dürfen.

Herrn *Dr. Rüdiger Bertermann* danke ich für die enge und freundschaftliche Zusammenarbeit in der Zeit meiner Promotion. Vielen Dank für das stets offene Ohr bei Fragen und Diskussionen zu NMR-spektroskopischen Problemen und für die interessanten Gespräche abseits der Analytik. *Marie-Luise Schäfer* danke ich ebenso für die zahlreichen kurzweiligen Unterhaltungen und für ihre warmherzige Art. Beiden gilt ein besonderer Dank für die verzögerungsfreie und manchmal auch spontane Messung zahlreicher NMR-Proben.

Meinem langjährigen Labornachbarn *Herrn Dipl.-Chem. Johannes Baus* möchte ich herzlich für die Geduld und Zeit sowie für die Durchführung und Auswertung zahlreicher Kristallstrukturanalysen danken. Des Weiteren gilt ihm mein besonderer Dank für die gründliche Durchsicht zahlreicher Publikationen und vor Allem meiner Dissertation. Danke für die gemeinsame Zeit, die zahlreichen Gespräche und Diskussionen über Chemie, Politik und die Welt. Außerdem hat deine Musikauswahl stets für eine aufhellende Stimmung und zusätzliche Motivation bei der Arbeit gesorgt.

Außerdem gilt mein Dank *Herrn Dr. Christian Burschka* für die Unterstützung und Hilfestellung bei der Lösung verzwickter kristallographischer Probleme.

Frau Sabine Timmroth und *Frau Liselotte Michels* danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Unseren Kooperationspartnern in Amsterdam *Herrn Prof. Dr. F. Matthias Bickelhaupt*, *Frau Dr. Célia Fonseca Guerra* und *Herrn Dr. Jordi Poater* danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen.

Frau Loretta Tietze danke ich für die stets freundliche und engagierte Unterstützung in allen organisatorischen und administrativen Belangen, für die kurzweiligen Gespräche über Reisen und Kultur und für die Hilfestellung beim Einreichen zahlreicher Publikationen.

Für ihre stets freundliche und erfrischende Art, die Versorgung mit Büromaterialien und die Beratung und Unterstützung bei vielen anfallenden administrativen Belangen möchte ich mich bei *Frau Cornelia Walter* bedanken.

Ein großer Dank gilt ebenso der technischen Abteilung des Instituts. Für die stets einwandfreie Anfertigung und Reparatur zahlreicher Glasgeräte sowie für die Hilfestellung und Beratung bei der Planung und der Anfertigung meiner extravaganten Hochvakuumanlage möchte ich mich bei *Herrn Berthold Fertig* bedanken. Ein besonderer Dank gilt *Herrn Manfred Reinhard* für die rasche Wartung und Reparatur meiner Hochvakuum pumpen sowie der Reparatur einiger verschlissener Glovebox-Schleusendeckel. Mein herzlicher Dank gilt ebenso den Herren *Alfred Scherzer, Alois Ruf* und *Wolfgang Obert*.

Am Erfolg dieser Arbeit waren ebenso meine F-Praktikantinnen *Frau M. Sc. Sabine Seuffert* und *Frau M. Sc. Nilab Feizy*, mein F-Praktikant und *Herr M. Sc. Fabian Keppner*, mein Auslandspraktikant aus Afghanistan *Herr Said Younes Qattali* sowie die Diplom-Studentin *Frau Dipl.-Chem. Dorit Kloß* und die Master-Studentin *Frau M. Sc. Anna Ulmer* beteiligt. Vielen Dank für das Engagement und die Unterstützung bei der Weiterentwicklung meines Forschungsgebietes und die Synthesen vieler Verbindungen.

Für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich außerdem bei meinen ehemaligen Kollegen *Dr. Konstantin Junold* und *Dr. Jörg Weiß* herzlichst bedanken.

Bei meinem ehemaligem Arbeitskollegen *Dr. Marcel Geyer* bedanke ich mich für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen im Bereich Chemie und Sport und für die kurzweiligen Autofahrten in unserer temporären Fahrgemeinschaft.

Des Weiteren danke ich allen *ehemaligen Kollegen* des Arbeitskreises, die mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet haben. Vielen Dank für die gute Arbeitsatmosphäre und den fruchtbaren fachlichen Austausch.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben. Danke, dass ihr mich während meines Studiums und meiner Promotion fortwährend unterstützt und motiviert habt und auch in schwersten Zeiten immer für mich da wart.

Meiner Frau Elsa möchte ich herzlich für die bedingungslose Unterstützung in der Zeit meines Studiums und meiner Promotion danken. Du hast mir stets den Rücken frei gehalten und es mir leicht gemacht, über emotionale Tiefpunkte schnell hinweg zu kommen. Danke!