

**Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums:  
Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer Silicate  
mit  $SiO_3C_2^-$ ,  $SiO_4C^-$ ,  $SiO_5^-$  und  $SiO_6^-$ -Gerüst**

**Beiträge zur Chemie des tetrakoordinierten Siliciums:  
Synthese, Struktur und Eigenschaften von Silanen, Silanolen  
und Siloxanen**

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Rolf Ingo Richter  
aus Berlin-Lichterfelde

Würzburg 2002

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke

2. Gutachter:  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke

2. Prüfer:  
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

---

## VERZEICHNIS DER WICHTIGSTEN ABKÜRZUNGEN

Bu	Butyl
d	Tag(e)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
h	Stunde(n)
Me	Methyl
min	Minute(n)
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
Ph	Phenyl
QP	quadratische Pyramide
RT	Raumtemperatur
TBP	trigonale Bipyramide
THF	Tetrahydrofuran

### NMR-Spektroskopie:

br	breit(es)
d	Dublett
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarisation <u>T</u> ransfer
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
s	Singulett
VACP/MAS	<u>V</u> ariable <u>A</u> mplitude <u>C</u> ross <u>P</u> olarisation/ <u>M</u> agic <u>A</u> ngle <u>S</u> pinning
VT	<u>V</u> ariable <u>T</u> emperature

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Zielsetzung</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Zwitterionische <math>\lambda^5 Si</math>-Silicate</b> .....	<b>3</b>
3.1	Zielsetzung .....	3
3.1.1	Synthese, strukturelle Untersuchung und Hydrolyse zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate mit zwei Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden.....	3
3.1.2	Synthese und strukturelle Untersuchung zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate mit einem (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl-Fragment .....	4
3.2	Synthesen .....	5
3.2.1	Synthese von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>1</b> ) unter Si-C-Bindungsspaltung sowie Hydrolyse von <b>1</b> zu Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]-octasilsesquioxan ( <b>2</b> ) ...	5
3.2.2	Synthese zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate mit Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden ausgehend von Trialkoxy[(amino)alkyl]silanen .....	6
3.2.3	Synthese von Bis[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>6</b> ) und Bis[ <i>cis</i> -1,2-diphenylethen-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Sesqui-1,4-dioxan ( $7 \cdot \frac{3}{2} C_4H_8O_2$ ) .....	7
3.2.4	Synthese von [Benzol-1,2-diolato(2-)] [benzol-1,2-diolato(1-)]methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>8</b> ) und dessen thermisch induzierte Reaktion zu Bis[benzol-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>9</b> ) unter Methan-Eliminierung .....	8
3.3	NMR-Untersuchungen .....	10
3.3.1	$^{29}Si$ -NMR-Untersuchungen an Lösungen und an kristallinen Phasen zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Silicate .....	10
3.3.2	Moleküldynamik und Stereochemie von $\lambda^5 Si$ -Silicaten .....	10
3.3.3	VT- $^1H$ -NMR-Untersuchungen an Lösungen von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)] [(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>1</b> ) .....	12
3.3.4	VT-NMR-Untersuchungen an Lösungen von [Benzol-1,2-diolato(2-)] [benzol-1,2-diolato(1-)]methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat ( <b>8</b> ) .....	14
3.4	Kristallstrukturanalysen .....	15

3.4.1	Allgemeine Bemerkungen zu den Kristallstrukturanalysen.....	15
3.4.2	Kristallstruktur von Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]- octasilsesquioxan ( <b>2</b> ).....	16
3.4.3	Kristallstruktur von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)][(dimethylammonio)- methyl]silicat—Hemi-ethan-1,2-diol [ <b>3</b> ·½HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH].....	17
3.4.4	Kristallstruktur von [3-(Ammonio)propyl]bis[ethan-1,2-diolato(2-)]- silicat—Ethan-1,2-diol [ <b>4</b> ·HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH].....	19
3.4.5	Kristallstruktur von Bis[glycolato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ][(2,2,6,6-tetramethyl- piperidinio)methyl]silicat ( <b>6</b> ).....	22
3.4.6	Kristallstruktur von Bis[ <i>cis</i> -1,2-diphenylethen-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6- tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Sesqui-1,4-dioxan ( <b>7</b> ·¾C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ).....	24
3.4.7	Kristallstruktur von [Benzol-1,2-diolato(2-)][benzol-1,2-diolato(1-)]- methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Didichlormethan ( <b>8</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	25
<b>4</b>	<b>Anionische λ<sup>5</sup>Si-Silicate und dianionische λ<sup>5</sup>Si,λ<sup>5</sup>Si'-Disilicate mit SiO<sub>5</sub>- Gerüst.....</b>	<b>27</b>
4.1	Zielsetzung.....	27
4.2	Synthesen.....	28
4.2.1	Synthese von Anilinium-( <i>A,A/A,A</i> )-tetrakis[benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]-μ-oxo- disilicat—Diacetonitril [( <i>A,A/A,A</i> )- <b>10</b> ·2CH <sub>3</sub> CN] und Anilinium-bis- [benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]hydroxosilicat—Tetrahydrofuran ( <b>11</b> ·THF).....	28
4.2.2	Synthese von Triethylammonium- <i>meso</i> -tetrakis[benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]-μ-oxo- disilicat—Ditrichlormethan ( <i>meso</i> - <b>12</b> ·2CHCl <sub>3</sub> ).....	29
4.2.3	Synthese von Triethylammonium-bis[benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]hydroxo-silicat ( <b>13</b> ) und dessen Umsetzung zu Triethylammonium- bis[benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]- [trimethylsilanolato(1-)]silicat ( <b>14</b> ).....	30
4.2.4	Synthese von Lithium-bis[benzilato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ][methanolato(1-)]silicat— Ditetrahydrofuran ( <b>15</b> ·2THF).....	31
4.2.5	Synthese von Triethylammonium- <i>meso</i> -tetrakis[2-methylactato-(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]-μ- oxo-disilicat ( <i>meso</i> - <b>16</b> ) und Versuche zur Synthese von Triethylammonium- hydroxobis[2-methylactato(2-)-O <sup>1</sup> ,O <sup>2</sup> ]silicat ( <b>17</b> ).....	32
4.3	NMR-Untersuchungen.....	33
4.3.1	<sup>29</sup> Si-NMR-Untersuchungen an Lösungen und an kristallinen Phasen anionischer λ <sup>5</sup> Si-Silicate und dianionischer λ <sup>5</sup> Si,λ <sup>5</sup> Si'-Disilicate mit SiO <sub>5</sub> -Gerüst.....	34

4.3.2	Epimerisierung dianionischer $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicate in Lösung .....	34
4.4	Kristallstrukturanalysen .....	37
4.4.1	Kristallstruktur von Anilinium-( <i>A,A/A,A</i> )-tetrakis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat—Diacetonitril [( <i>A,A/A,A</i> )- <b>10</b> ·2CH <sub>3</sub> CN) .....	37
4.4.2	Kristallstruktur von Anilinium-bis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]hydroxo-silicat—Tetrahydrofuran [( <i>A</i> )- <b>11</b> ·THF] .....	39
4.4.3	Kristallstruktur von Triethylammonium- <i>meso</i> -tetrakis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat—Ditrichlormethan ( <i>meso</i> - <b>12</b> ·2CHCl <sub>3</sub> ) .....	41
4.4.4	Kristallstruktur von Triethylammonium-bis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]-hydroxosilicat ( <b>13</b> ) .....	42
4.4.5	Kristallstruktur von Triethylammonium-bis[benzilato (2-)- $O^1, O^2$ ]-[trimethylsilanolato(1-)]silicat ( <b>14</b> ) .....	44
4.4.6	Kristallstruktur von Lithium-bis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ][methanolato(1-)]silicat—Ditetrahydrofuran ( <b>15</b> ·2THF) .....	45
4.4.7	Kristallstruktur von Triethylammonium- <i>meso</i> -tetrakis[2-methylactato-(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat ( <i>meso</i> - <b>16</b> ) .....	47
4.4.8	Vergleich der Strukturen anionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionischer $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit $\text{SiO}_5$ -Gerüst .....	49
<b>5</b>	<b>Dianionische <math>\lambda^6\text{Si}</math>-Silicate mit <math>\text{SiO}_6</math>-Gerüst .....</b>	<b>51</b>
5.1	Zielsetzung .....	51
5.2	Synthesen .....	52
5.2.1	Synthese von Ammonium-tris[1,2-benzoldiolato(2-)]silicat—Hydrat ( <b>18</b> ·H <sub>2</sub> O) .....	52
5.2.2	Synthese von Morpholinium- <i>mer</i> -tris[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat ( <b>19</b> ) .....	53
5.2.3	Synthese von Triethylammonium- <i>fac</i> -tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat—Hemi-1,4-dioxan ( <i>fac</i> - <b>20</b> ·½C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) .....	54
5.2.4	Synthese von Tri( <i>n</i> -butyl)ammonium-( <i>R,R/S,S</i> )-bis[citrato(3-)- $O^1, O^3, O^6$ ]silicat [( <i>R,R/S,S</i> )-( <b>21</b> )] .....	54
5.3	NMR-Untersuchungen .....	56
5.4	Kristallstrukturanalysen .....	57
5.4.1	Kristallstruktur von Ammonium-tris[benzol-1,2-diolato(2-)]silicat—Dihydrat—Diammoniak ( <b>18</b> ·2H <sub>2</sub> O·2NH <sub>3</sub> ) .....	58
5.4.2	Kristallstruktur von Morpholinium- <i>mer</i> -tris[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat ( <i>mer</i> - <b>19</b> ) .....	59

5.4.3	Kristallstruktur von Triethylammonium- <i>fac</i> -tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat— Hemi-1,4-dioxan ( <i>fac</i> - <b>20</b> · $\frac{1}{2}C_4H_8O_2$ ).....	62
5.4.4	Kristallstruktur von Tri( <i>n</i> -butyl)ammonium-( <i>R,R/S,S</i> )-Bis[citrato(3-)- $O^1, O^3, O^6$ ]silicat [( <i>R,R/S,S</i> )- <b>21</b> ] .....	64
5.4.5	Vergleich der Kristallstrukturen dianionischer $\lambda^6Si$ -Silicate mit $SiO_6$ -Gerüst .....	66
<b>6</b>	<b>Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums .....</b>	<b>68</b>
6.1	Zielsetzung .....	68
6.1.1	Verbesserung der Synthese von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-diol ( <b>22</b> ) und Verbesserung der strukturellen Charakterisierung von <i>trans</i> -1,6-Bis(2-hydroxy- 1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9- octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9-hexasilacyclodecan—Ethylacetat ( <b>23</b> ·EtOAc).....	68
6.1.2	Synthese von Dichlor-bis(chlormethyl)silan ( <b>24</b> ) unter Verwendung des Reagenzsystems $BrCH_2Cl/n-BuLi$ .....	68
6.1.3	Synthese und Charakterisierung von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)- methyl]silan ( <b>25</b> ) .....	69
6.2	Synthesen .....	69
6.2.1	Synthese von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-diol ( <b>22</b> ) .....	69
6.2.2	Synthese von <i>trans</i> -1,6-Bis(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6- bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9- hexasilacyclodecan—Ethylacetat ( <b>23</b> ·EtOAc).....	70
6.2.3	Synthese von Dichlor-bis(chlormethyl)silan ( <b>24</b> ) und Tetrakis(chlormethyl)silan ( <b>27</b> ) .....	71
6.2.4	Synthese von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan ( <b>25</b> ) .....	73
6.3	Kristallstrukturanalysen .....	73
6.3.1	Kristallstruktur von <i>trans</i> -1,6-Bis(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)- 1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa- 1,3,4,6,8,9-hexasilacyclodecan—Ethylacetat ( <b>23</b> ·EtOAc) .....	74
6.3.2	Kristallstruktur von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan ( <b>25</b> )... ..	75
6.3.3	Kristallstruktur von 1,5-Dihydroxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octaphenyl-3-oxa-1,2,4,5- tetrasilapentan—Hemibenzol ( <b>26</b> · $\frac{1}{2}C_6H_6$ ).....	76
6.3.4	Kristallstruktur von Tetrakis(chlormethyl)silan ( <b>27</b> ).....	78
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>80</b>
7.1	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5Si$ -Silicate.....	80

---

7.2	Synthese und Charakterisierung anionischer $\lambda^5 Si$ -Silicate und dianionischer $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate mit $SiO_5$ -Gerüst.....	82
7.3	Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6 Si$ -Silicate mit $SiO_6$ -Gerüst .....	83
7.4	Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums.....	84
<b>8</b>	<b>Summary .....</b>	<b>86</b>
8.1	Synthesis and characterization of zwitterionic $\lambda^5 Si$ -silicates.....	86
8.2	Synthesis and characterization of anionic $\lambda^5 Si$ -silicates and dianionic $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicates with $SiO_5$ skeletons .....	88
8.3	Synthesis and characterization of dianionic $\lambda^6 Si$ -silicates with $SiO_6$ skeletons .....	89
8.4	Synthesis and characterization of tetracoordinate silicon compounds.....	90
<b>9</b>	<b>Experimentalteil .....</b>	<b>92</b>
9.1	Arbeits- und Meßtechnik .....	92
9.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik .....	92
9.1.2	Meßtechnik.....	92
9.2	Synthesen .....	94
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>112</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>118</b>



## 1 EINLEITUNG

Silicium als Element der vierten Hauptgruppe ist in den meisten seiner Verbindungen vierfach koordiniert. Es ist jedoch als Element der dritten Periode in der Lage, seine Koordinationszahl zu erhöhen. Bindungen zu stark elektronegativen Elementen wie Fluor oder Sauerstoff begünstigen die Bildung höherkoordinierter Silicium-Verbindungen, aber auch weniger stark elektronegative Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor sind unter Anwendung geeigneter Synthesestrategien und/oder des Chelat-Effektes dazu befähigt. Molekulare Verbindungen, in denen Silicium fünf, sechs, oder sieben Bindungen ausbildet, haben in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden (Übersichtsartikel zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums: Lit.<sup>[1-13]</sup>).

Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen können anhand ihrer Ladungsverhältnisse klassifiziert werden in anionische, kationische und neutrale (zwitterionische) Silicium-Komplexe. Der Schwerpunkt diesbezüglicher systematischer Untersuchungen in unserem Arbeitskreis betrifft Studien zur Chemie penta- und hexakoordinierter zwitterionischer Silicate.<sup>[14-43]</sup>

Schwerpunkte des Interesses an höherkoordinierten Silicium-Verbindungen lagen auf Untersuchungen der Struktur dieser Verbindungen im Festkörper und in Lösung, dem Verständnis dynamischer Prozesse der Silicium-Koordinationspolyeder in Lösung, der hohen Reaktivität pentakoordinierter Silicium-Spezies gegenüber Nucleophilen sowie der Natur und anschaulichen Beschreibung der Bindungsverhältnisse am Silicium-Atom.

Aktuelle Fragestellungen betreffen die Anwendung höherkoordinierter Silicium-Verbindungen in der Festphasensynthese organischer Verbindungen,<sup>[44]</sup> in der organischen Synthese in Lösung<sup>[45]</sup> und in der Synthese oligomerer und polymerer Werkstoffe<sup>[46]</sup> sowie die Beteiligung von Verbindungen des höherkoordinierten Siliciums bei der Siliciumdioxid-Biomineralisation (Akkumulation und Speicherung des Siliciums sowie kontrollierte Abscheidung von SiO<sub>2</sub> in marinen Organismen sowie in Silicium-akkumulierenden Pflanzen).<sup>[47-55]</sup> Als Modellsysteme für biologische Prozesse wurden Verbindungen herangezogen, die keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen, da solche in der Natur bisher nicht nachgewiesen werden konnten.

## 2 ALLGEMEINE ZIELSETZUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums zu leisten. Vier Themenkomplexe sollten Schwerpunkte dieser Untersuchungen bilden. Zum einen waren dies die Bearbeitung zwitterionischer (molekularer)  $\lambda^5\text{Si}$ -(Ammonioalkyl)silicate (Kapitel 3), zum anderen Studien über anionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionische  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit  $\text{SiO}_5$ -Gerüst (Kapitel 4) sowie dianionische  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit  $\text{SiO}_6$ -Gerüst (Kapitel 5). Außerdem sollte die Bearbeitung einiger Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums [Silanole und (Chlormethyl)silane] Gegenstand dieser Arbeit sein (Kapitel 6). Die Zielsetzungen, die innerhalb dieser vier Themenkomplexe bearbeitet werden sollten, werden in den entsprechenden Kapiteln einleitend behandelt.

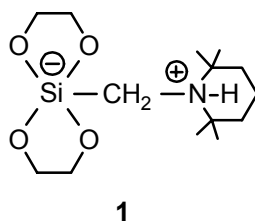
Neben der Ausarbeitung der jeweiligen Synthesen sollte die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen im Festkörper (Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung,  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie) und in Lösung ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie) im Mittelpunkt der Studien stehen. Aspekte der Struktur im Festkörper und des dynamischen Verhaltens in Lösung waren hierbei von besonderem Interesse.

### 3 ZWITTERIONISCHE $\lambda^5\text{Si}$ -SILICATE

#### 3.1 Zielsetzung

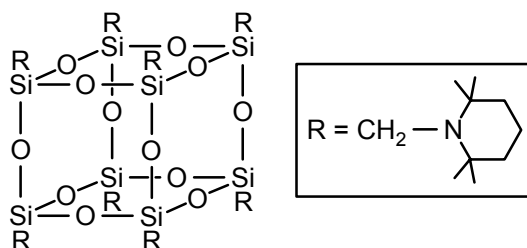
##### 3.1.1 Synthese, strukturelle Untersuchung und Hydrolyse zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate mit zwei Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden

I. In Fortführung systematischer Untersuchungen zwitterionischer  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate<sup>[14,56]</sup> sollte gezeigt werden, daß zwei Moläquivalente Ethan-1,2-diol mit Silanen des Typs  $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NR}_2$  unter selektiver Si-C-Bindungsspaltung zu zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicaten reagieren können. Hierzu sollte das bekannte  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat **1** auf einem neuen Reaktionsweg unter Methyl-Abspaltung aus Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan dargestellt werden.

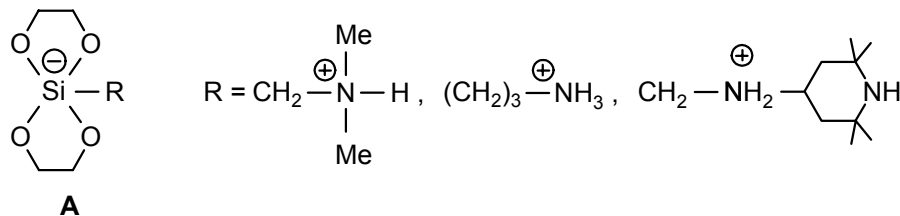


II. Zusätzlich sollte für das  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat **1** mittels temperaturabhängiger NMR-Studien die freie Aktivierungsenthalpie der intramolekularen Enantiomerisierung in Lösung bestimmt werden.

III. In Anlehnung an Lit.<sup>[20,23]</sup> sollten auch Versuche zur selektiven Hydrolyse des  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicates **1** zur Darstellung des neuen (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl-substituierten Octasilsesquioxans **2** durchgeführt werden.

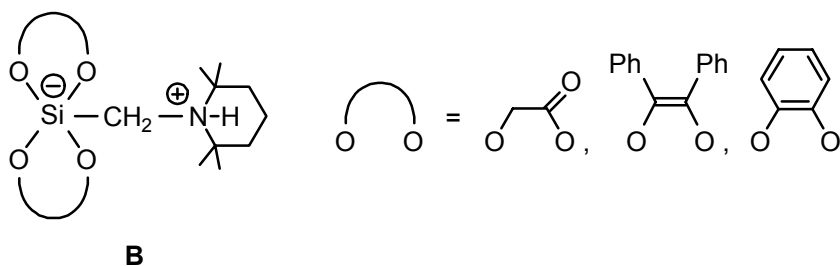


IV. Ausgehend von Trialkoxy[(amino)alkyl]silanen und zwei Moläquivalenten Ethan-1,2-diol sollten neue  $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate des Formeltyps **A** mit zwei Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden dargestellt werden.



### 3.1.2 Synthese und strukturelle Untersuchung zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate mit einem (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl-Fragment

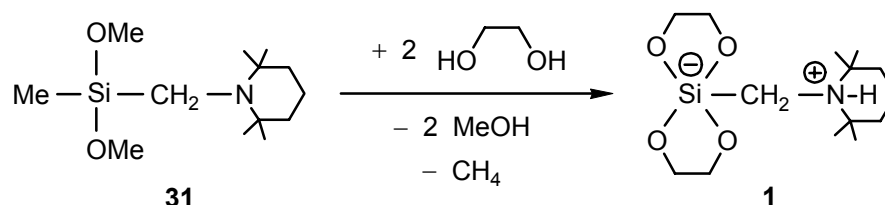
Unter Verwendung von Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan und zwei Moläquivalenten Glykolsäure (diese Synthese wurde bereits in Lit.<sup>[56]</sup> beschrieben und sollte zur Darstellung geeigneter Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wiederholt werden) oder Benzoin sollten entsprechende zwitterionische  $\lambda^5 Si$ -Spirosilicate des Formeltyps **B** mit guter Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln dargestellt werden. Ausgehend von Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan und zwei Moläquivalenten Brenzkatechin sollte das entsprechende, bereits bekannte  $\lambda^5 Si$ -Spirosilicat<sup>[56,57]</sup> des Formeltyps **B** auf einem neuen Reaktionsweg unter Si-C-Bindungsspaltung dargestellt werden.



## 3.2 Synthesen

### 3.2.1 Synthese von Bis[ethan-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silicat (**1**) unter Si–C-Bindungsspaltung sowie Hydrolyse von **1** zu Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]-octasilsesquioxan (**2**)

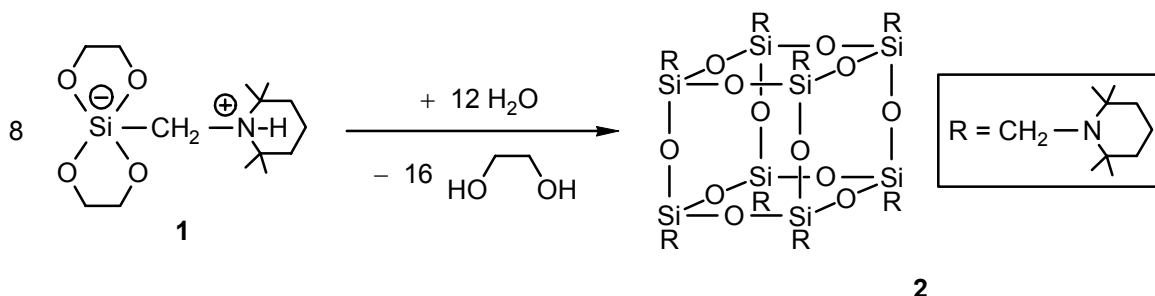
Das zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat **1**<sup>[56,57]</sup> wurde durch die Reaktion von zwei Moläquivalenten Ethan-1,2-diol mit Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**31**) in Substanz bei 100 °C unter Abdestillieren des entstehenden Methanols und Methan-Eliminierung dargestellt (Schema 1).



Schema 1: Synthese des Silicates **1**.

Das Produkt konnte als kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 86% isoliert werden. Die Identität von **1** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) sichergestellt.

Die Hydrolyse von **1** bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führte zur Bildung von **2** in einer Ausbeute von 43% (in einzelnen Experimenten mit bis zu 62%) (Schema 2).<sup>[58]</sup>



Schema 2: Synthese des Octasilsesquioxans **2**.

Ein Teil des eingesetzten Silicates **1** konnte aus den Filtraten der Hydrolysereaktion durch Abdestillieren der Lösungsmittel und des Wassers zurückgewonnen werden (vgl. hierzu Kap. 9.2, Synthese von **1**).<sup>[59–62]</sup> Dies ist das zweite Beispiel für die Bildung eines Aminoorganyl-

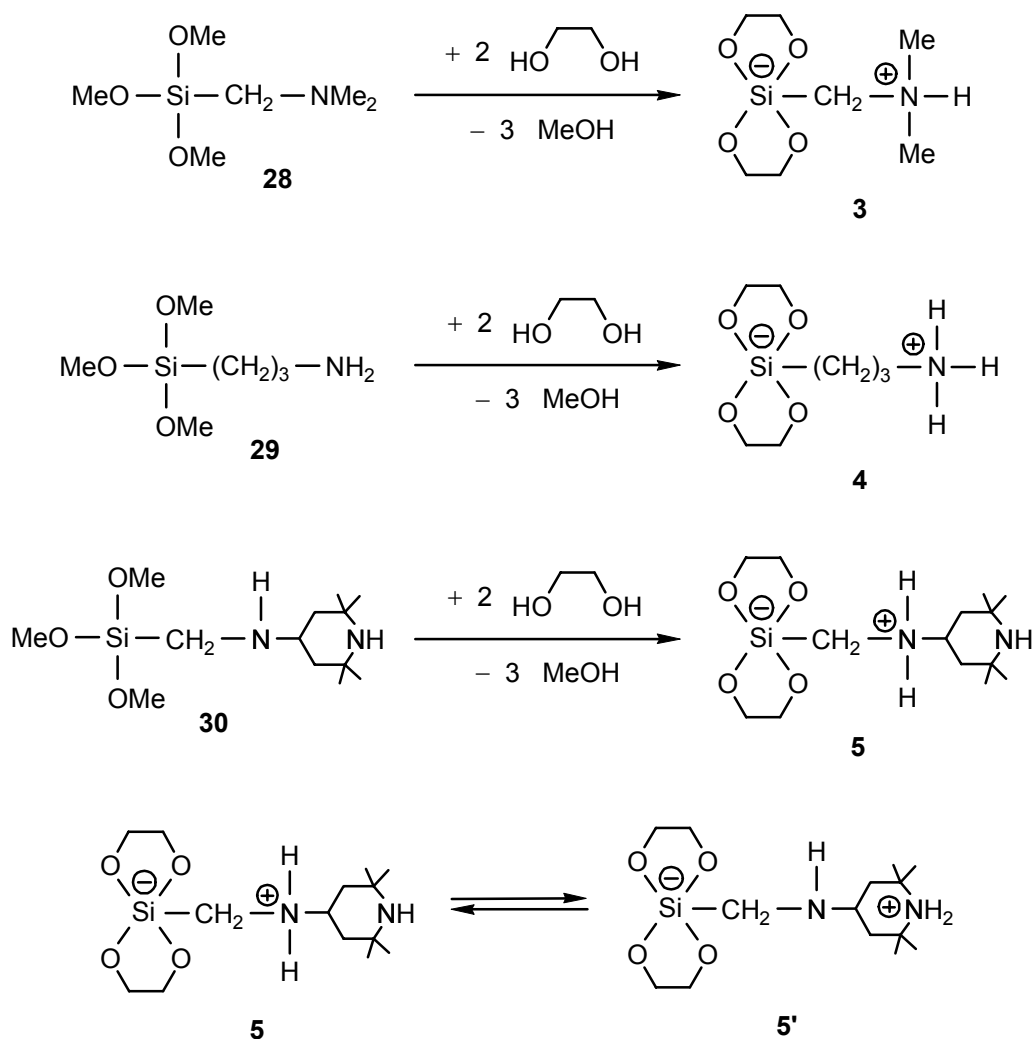
substituierten Octasilsesquioxans aus einem zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat.<sup>[20,23]</sup> Die Bildung von **2** erfolgt im Vergleich zu bekannten Synthesen von Octasilsesquioxanen<sup>[63–70]</sup> recht schnell, selektiv und unter bemerkenswert milden Bedingungen.

### 3.2.2 Synthese zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate mit Ethan-1,2-diolato(2–)-Liganden ausgehend von Trialkoxy[(amino)alkyl]silanen

Die zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate Bis[ethan-1,2-diolato(2–)][(dimethylammonio)methyl]silicat [**3**; isoliert als  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ], [3-(Ammonio)propyl]bis[ethan-1,2-diolato(2–)]silicat [**4**; isoliert als  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ] und Bis[ethan-1,2-diolato(2–)]{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ammonio]methyl}silicat (**5**) wurden ausgehend von den entsprechenden Trialkoxy[(amino)alkyl]silanen **28**, **29** und **30** durch Reaktion mit Ethan-1,2-diol in Substanz [ $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ] oder in Acetonitril [ $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **5**] dargestellt (Schema 3).

Auch bei dem Einsatz von nur zwei Moläquivalenten Ethan-1,2-diol wurden die Solvate  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  und  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (natürlich in verminderter Ausbeute) isoliert. Die Produkte kristallisierten bei Raumtemperatur aus den Reaktionsgemischen und konnten in Ausbeuten von 80% [ $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ], 68% [ $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ] und 71% (**5**) isoliert werden.

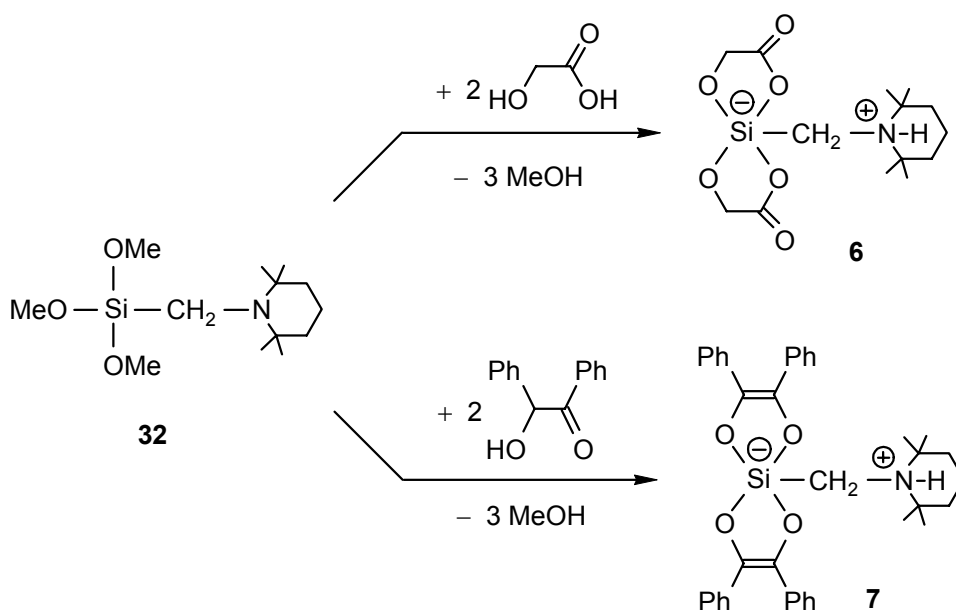
Die Identität von  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  und **5** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie [ $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR (nicht für Verbindung  $2 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ );  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR (nur für Verbindung  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ );  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR] und für  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  und  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  zusätzlich durch Kristallstrukturanalysen sichergestellt. Verbindung  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  ist in aprotischen Lösungsmitteln unlöslich. Die NMR-Daten von **5** deuten nicht auf ein Vorliegen des Tautomers **5'** hin (Schema 3), wie dies in analoger Weise und für verwandte zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate bereits diskutiert wurde (vgl. hierzu: Lit.<sup>[71]</sup>, S. 100–102; Lit.<sup>[72]</sup>, S. 37–41; Lit.<sup>[73]</sup>, S. 37–39). In Anwesenheit von Ethanol, das bei der Bildung von Verbindung **5** frei wird, zersetzt sich das gebildete Silicat unter Si–C-Bindungsbruch. Daher ist es bei der Synthese von **5** wichtig, das kristalline Produkt möglichst rasch zu isolieren.



Schema 3: Synthese der Silicate **3–5**. Für **5** ist das denkbare Tautomeren-Gleichgewicht zwischen **5** und **5'** gezeigt.

### 3.2.3 Synthese von Bis[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-methyl]silicat (**6**) und Bis[*cis*-1,2-diphenylethen-1,2-diolato(2-)]-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Sesqui-1,4-dioxan ( $7 \cdot \frac{3}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )

Die zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate **6** und **7** wurden durch Reaktion von Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**32**) mit zwei Moläquivalenten Glycolsäure (**6**) bzw. Benzoin (**7**) dargestellt (Schema 4).

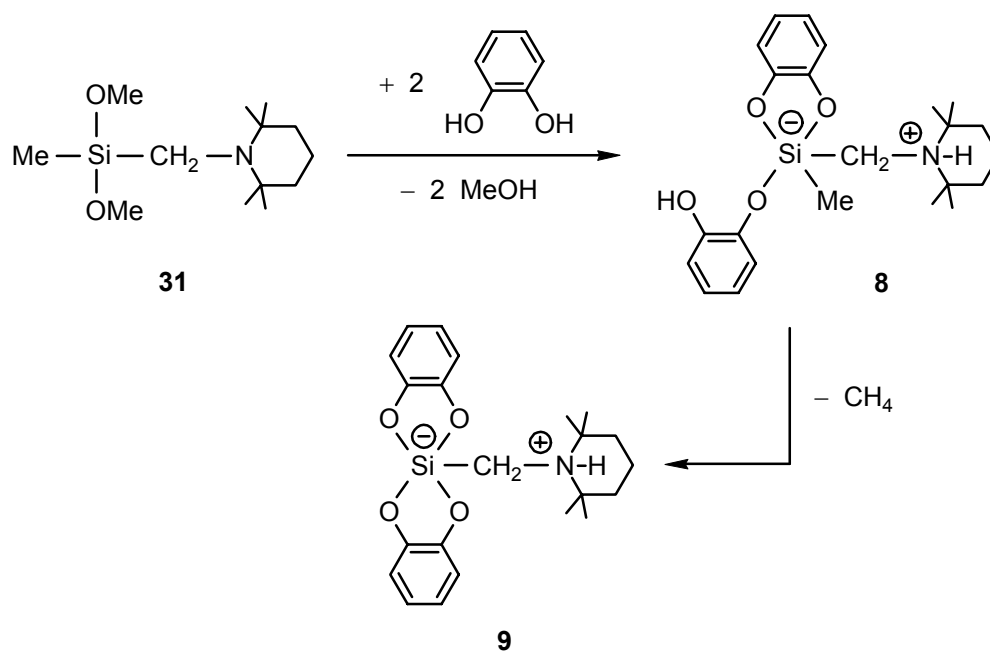
Schema 4: Synthese der Silicate **6** und **7**.

Kristalle der Verbindung **6** wurden nach Umkristallisation aus siedendem Methanol erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Verbindung **7** wurde in 1,4-Dioxan dargestellt und kristallisierte nach Zugabe von *n*-Pentan in einer Ausbeute von 97% als Sesqui-1,4-dioxan-Solvat. Die Identität von  $7 \cdot \frac{3}{2}\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$  wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) sichergestellt. Außerdem wurde die Verbindung mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

### 3.2.4 Synthese von [Benzol-1,2-diolato(2-)][benzol-1,2-diolato(1-)]-methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**8**) und dessen thermisch induzierte Reaktion zu Bis[benzol-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**9**) unter Methan-Eliminierung

Das zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **8** wurde durch Reaktion von Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**31**) mit zwei Moläquivalenten Brenzkatechin in Acetonitril bei  $0^\circ\text{C}$  dargestellt (Schema 5).





Schema 5: Synthese des Silicates **8** und dessen thermische Zersetzung zu dem Silicat **9**.

Das Produkt kristallisierte innerhalb von 10 min aus dem Reaktionsgemisch und konnte nach Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan in einer Ausbeute von 88% isoliert werden. Die Identität von **8** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) sichergestellt. Außerdem wurde das Solvat **8**·2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

In siedendem Acetonitril reagierte **8** innerhalb von 12 h quantitativ unter Methan-Eliminierung gemäß Schema 5 zum bereits bekannten<sup>[56,57]</sup> Bis[benzol-1,2-diolato-(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**9**).

Mit Verbindung **8** wurde erstmals ein zwitterionisches monocyclisches  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat mit  $\text{SiO}_3\text{C}_2$ -Gerüst dargestellt. Diese Verbindung weist eine bemerkenswerte Temperaturstabilität auf. Bei Reaktionen von Dialkoxy[(amino)methyl]organylsilanen mit geeigneten Dihydroxy-Verbindungen wurden zuvor immer  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit  $\text{SiO}_4\text{C}$ -Gerüst isoliert, da hier die Methan-Eliminierung schon bei Raumtemperatur ablief.<sup>[16,18,20,21,29,44,74–78]</sup> Bei diesen Reaktionen sind weniger temperaturstabile, analog zu Verbindung **8** aufgebaute  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit einem  $\text{SiO}_3\text{C}_2$ -Gerüst als Intermediate denkbar. Die beobachtete Koordination eines zweizähligen Benzol-1,2-diolato(2-)- und eines einzähligen Benzol-1,2-diolato(1-)-Liganden an *ein* Koordinationszentrum ist in der Silicium-Chemie neu und in der Koordinationschemie anderer Elemente selten.<sup>[79]</sup>

### 3.3 NMR-Untersuchungen

#### 3.3.1 $^{29}Si$ -NMR-Untersuchungen an Lösungen und an kristallinen Phasen zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Silicate

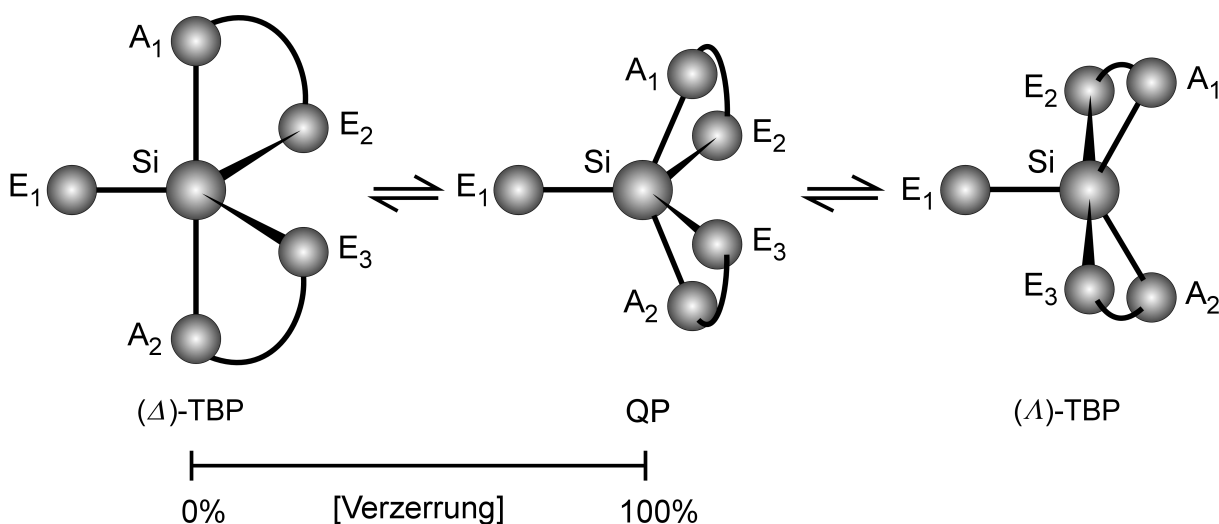
Die zwitterionischen  $\lambda^5 Si$ -Silicate **3**· $\frac{1}{2}$ HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, **4**·HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, **5**, **7**· $\frac{2}{3}$ C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> und **8**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für pentakoordiniertes Silicium und spiegeln auch den Unterschied zwischen SiO<sub>4</sub>C- und SiO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Gerüsten wieder (Tabelle 1). Die Unterschiede der Verschiebungen in Lösung und im Festkörper sind klein und lassen den Schluß zu, daß die durch Kristallstrukturanalysen abgesicherten Konstitutionen in Lösung erhalten bleiben.

Tabelle 1: Isotrope  $^{29}Si$ -chemische Verschiebungen der untersuchten zwitterionischen  $\lambda^5 Si$ -Silicate.

Verbindung	$^{29}Si$ (Festkörper)	$^{29}Si$ (Lösung)	Lösungsmittel
<b>3</b> · $\frac{1}{2}$ HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-91.3	-91.8	[D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>4</b> ·HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	-84.6	—	—
<b>5</b>	-90.3	-91.4	CDCl <sub>3</sub>
<b>7</b> · $\frac{2}{3}$ C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-90.0	-91.0	CDCl <sub>3</sub>
<b>8</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-75.4	-75.7	CDCl <sub>3</sub>

#### 3.3.2 Moleküldynamik und Stereochemie von $\lambda^5 Si$ -Silicaten

Für Koordinationspolyeder der Koordinationszahl fünf gibt es zwei energetisch günstige Geometrien, die trigonale Bipyramide (TBP) und die quadratische Pyramide (QP). Für viele Koordinationsverbindungen mit Atomen der Koordinationszahl fünf beobachtet man in Lösung dynamische Prozesse, die durch den intermediären Wechsel der Geometrie zur Isomerisierung führen. Als Mechanismus wird oft ein Verlauf gemäß der Berry-Pseudorotation (Abb. 1) diskutiert.<sup>[80–82]</sup>

Abb. 1: Berry-Pseudorotation an  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicaten.

Startpunkt ist die TBP, deren äquatoriales Ligand-Atom  $E_1$ , das sogenannte Pivot-Atom, während der Pseudorotation seine Position beibehält. Die zwei axialen Ligand-Atome  $A_1$  und  $A_2$  vergrößern ihre Winkel zu  $E_1$  um gleiche Beträge, während die äquatorialen Ligand-Atome  $E_2$  und  $E_3$  ihre Winkel zu  $E_1$  um gleiche Beträge verringern. Dabei werden zwei Winkelkriterien eingehalten:  $A_1\text{-Si-A}_2 \leq 180^\circ$  und  $E_2\text{-Si-E}_3 \geq 120^\circ$ . Als Übergangszustand wird eine achirale QP-Anordnung durchlaufen, bevor sich dann eine isomere TBP-Anordnung ausbildet.

Die in diesem Kapitel behandelten zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate **1** und **3–6** weisen symmetrische zweizählige Diolato(2–)-Liganden und einen (Ammonio)methyl-Liganden auf. Da die gegenüber Kohlenstoff elektronegativeren Sauerstoff-Atome axiale Positionen besetzen und die zweizähligen Liganden aus geometrischen Gründen nicht beide axialen Positionen verbrücken können, gibt es nur zwei begünstigte Stereoisomere (Enantiomere). Diese werden mit der  $(\Delta)/(\Lambda)$ -Nomenklatur<sup>[83,84]</sup> bezeichnet (siehe Abb. 1). Die Berry-Pseudorotation überführt diese beiden Enantiomere ineinander.

Im Fall des chiralen monocyclischen zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **7** wird die  $(A)/(C)$ -Nomenklatur<sup>[85]</sup> verwendet, und auch hier kann ein Mechanismus gemäß der Berry-Pseudorotation die Enantiomere ineinander überführen. Beide Kohlenstoff-Atome könnten dabei prinzipiell als Pivot-Atome fungieren.

In NMR-Experimenten weisen diastereotop Kerne unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Dies kann man bei der Untersuchung dynamischer Prozesse an stereogenen Zentren nutzen. Verläuft die Isomerisierung mit höherer Frequenz als die jeweilige NMR-Zeitskala,<sup>[86]</sup> so wird für die diastereotopen Kerne nur ein gemittelt

Resonanzsignal detektiert. Gelingt es jedoch, den Isomerisierungsprozeß genügend stark zu verlangsamen, das heißt, seine Rate auf oder unter die der jeweiligen NMR-Zeitskala abzusenken, werden Koaleszenzphänomene und bei weiterer Verlangsamung die unterschiedlichen Resonanzsignale für die diastereotopen Kerne beobachtet. Die Rate der Berry-Pseudorotation ist temperaturabhängig. Durch VT-NMR-Experimente unter Anwendung der Koaleszenztemperaturmethode<sup>[87]</sup> und der Linienformanalyse<sup>[88,89]</sup> wird es möglich, die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  des jeweiligen Prozesses abzuschätzen. Als Bedingungen für solche Untersuchungen muß das Molekül geeignete diastereotope Kerne und eine gute Löslichkeit in einem weiten Temperaturbereich aufweisen. Der Isomerisierungsprozeß muß eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  im Bereich von 20–100 kJ mol<sup>-1</sup> und eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 10^{-1}$ – $10^{-3}$  s<sup>-1</sup> haben, um durch NMR-Methoden beobachtet werden zu können.

### 3.3.3 VT-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an Lösungen von Bis[ethan-1,2-diolato-(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**1**)

An Lösungen des  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicates **1** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden in einem Temperaturbereich von 152–296 K <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Das bei 152 K beobachtete ABX-System (SiCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>NH<sub>X</sub>) zeigte bei 179 K Koaleszenz, und beim weiteren Aufwärmen wurde ein A<sub>2</sub>X-System [SiC(H<sub>A</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>X</sub>] ausgebildet (Abb. 2).

Bei erneutem Abkühlen wurde die reproduzierbare Temperaturabhängigkeit der Spektren bestätigt. Durch Linienformanalyse<sup>[88,89]</sup> konnte die Geschwindigkeitskonstante ( $k_C$ ) des zugrundeliegenden dynamischen Prozesses am Koaleszenzpunkt ( $T_C$ ) bestimmt und mit Hilfe der Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie abgeschätzt werden.<sup>[87]</sup>

$$\Delta G^\ddagger = 19.14 T_C [10.32 + \log(T_C/k_C)] = 35.3(5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Obwohl die Kopplung der Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> mit H<sub>X</sub> unterhalb von 233 K nicht aufgelöst wurde, ist sie im Rahmen der Linienformanalyse berücksichtigt worden. Die bei unter 179 K beobachtete Diastereotopie der SiCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>N-Protonen läßt den Schluß zu, daß die Enantiomere (*Δ*)-**1** und (*Λ*)-**1** auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil sind, d.h. der Isomerisierungsprozeß des chiralen trigonal-bipyramidalen Si-Koordinationspolyeders (Abb. 3) entsprechend verlangsamt ist.

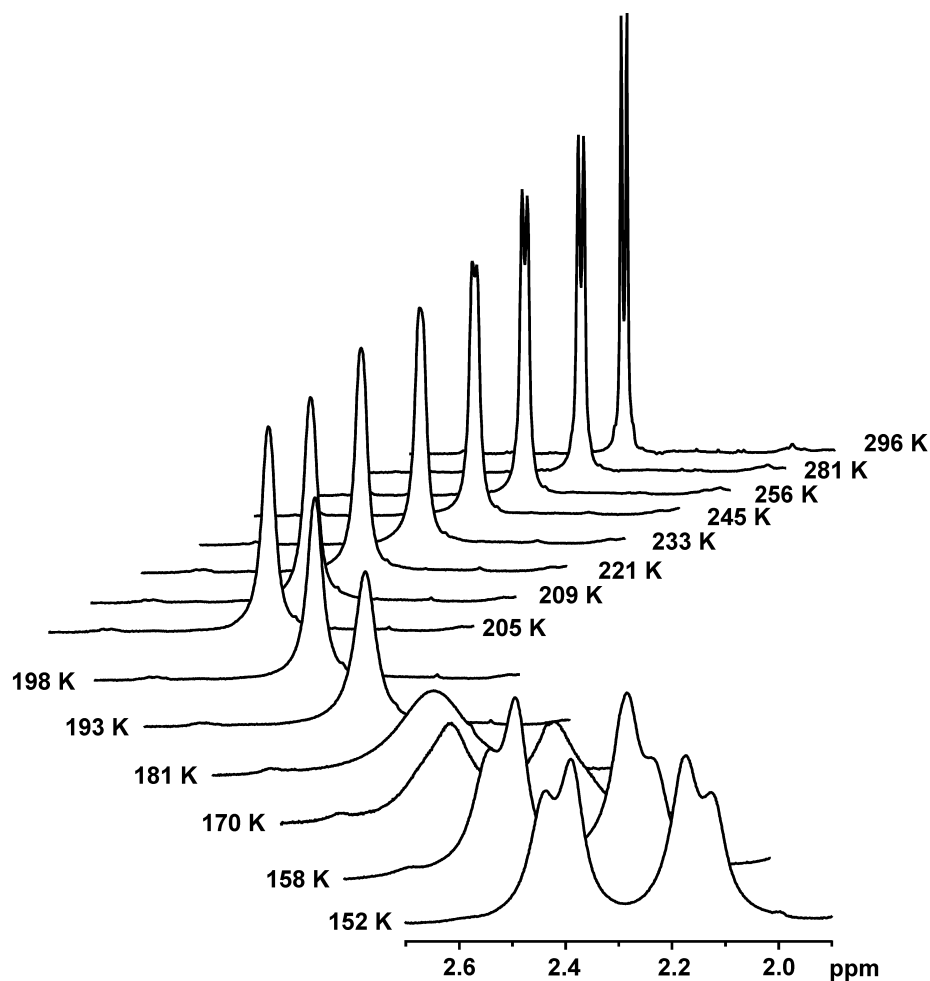


Abb. 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Teilspektren von **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ -Protonen-Resonanz) als Funktion der Temperatur im Bereich 152–296 K.

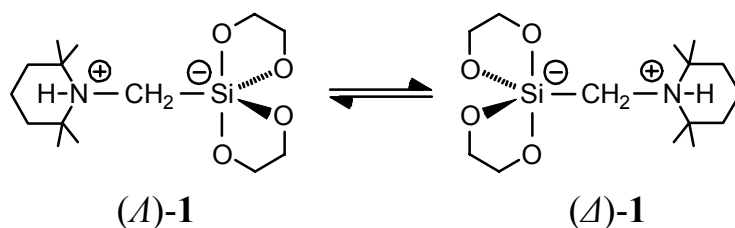


Abb. 3: Enantiomerisierung des zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicates **1**.

Man kann einen Mechanismus entsprechend der Berry-Pseudorotation annehmen (*ab initio*-Studien<sup>[57,90]</sup> unterstützen diese Interpretation), bei dem ein quadratisch-pyramidaler Übergangszustand mit den Sauerstoff-Atomen in basaler und dem (Ammonio)methyl-Fragment in apikaler Position (Kohlenstoff als Pivot-Atom) durchlaufen wird (vgl. hierzu Kap. 3.3.2).

### 3.3.4 VT-NMR-Untersuchungen an Lösungen von [Benzol-1,2-diolato(2-)]-[benzol-1,2-diolato(1-)]methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]-silicat (**8**)

An Lösungen des  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **8** in  $\text{CDCl}_3$  wurden in einem Temperaturbereich von 296–333 K  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Das bei 296 K beobachtete ABX-System ( $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{NH}_X$ ) zeigte bei 328 K Koaleszenz, und beim weiteren Aufwärmen wurde ein  $\text{A}_2\text{X}$ -System [ $\text{SiC}(\text{H}_A)_2\text{NH}_X$ ] ausgebildet. Beim anschließenden erneuten Abkühlen wurde die reproduzierbare Temperaturabhängigkeit der Spektren bestätigt. Durch Linienformanalyse<sup>[88,89]</sup> konnte die Geschwindigkeitskonstante ( $k_C$ ) des zugrundeliegenden dynamischen Prozesses am Koaleszenzpunkt ( $T_C$ ) bestimmt und mit Hilfe der Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie abgeschätzt werden.<sup>[87]</sup>

$$\Delta G^\ddagger = 19.14 T_C [10.32 + \log(T_C/k_C)] = 68.0(5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Obwohl die Kopplung der Protonen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  mit  $\text{H}_X$  oberhalb von 313 K nicht aufgelöst wurde, ist sie im Rahmen der Linienformanalyse berücksichtigt worden. Die bei unter 328 K beobachtete Diastereotopie der  $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{N}$ -Protonen läßt den Schluß zu, daß die Enantiomere (**A**)-**8** und (**C**)-**8** auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil sind, d.h. der Isomerisierungsprozeß des chiralen trigonal-bipyramidalen Si-Koordinationspolyeders (Abb. 4) entsprechend verlangsamt ist.

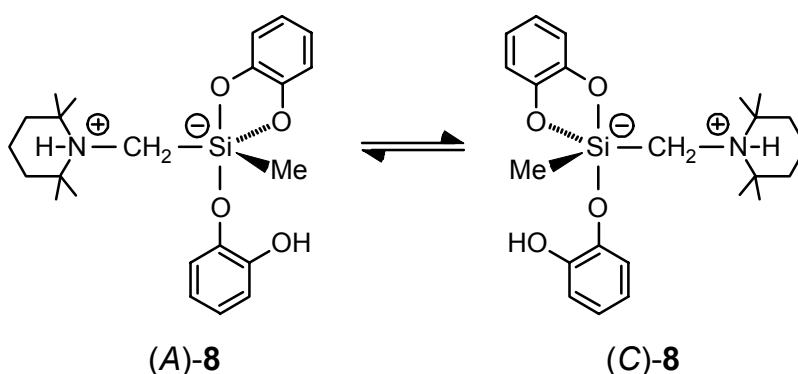


Abb. 4: Enantiomerisierung des zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **8**.

Die Chiralität von Verbindung **8** konnte ebenfalls aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $-16^\circ\text{C}$ , 75.5 MHz) abgeleitet werden, das separate Signale für alle diastereotopen  $^{13}\text{C}$ -Atomkerne zeigt. Für die 23 verschiedenen  $^{13}\text{C}$ -Atomkerne der Verbindung **8** konnten 22 Resonanzsignale beobachtet werden (zwei sind zufällig isochron).

### 3.4 Kristallstrukturanalysen

#### 3.4.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Kristallstrukturanalysen

Von den Verbindungen **2**,  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **4**·HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, **6**,  $7 \cdot \frac{3}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und **8**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Neben der analytischen Aussage solcher Untersuchungen über das Vorliegen der Verbindungen in fester Phase lassen sich auch Fragestellungen bezüglich der Struktur des Si-Koordinationspolyeders und der Bindungsverhältnisse am Silicium klären.

Folgende Faktoren können die Geometrie des Koordinationspolyeders um das zentrale Silicium-Atom mitbestimmen:<sup>[31,90]</sup>

- Für alle genannten Gerüsttypen sind leicht verzerrte TBP die energetischen Minima; der Grad der Destabilisierung der QP gegenüber der TBP ist u.a. von der Elektronegativität der Ligand-Atome abhängig.
- Die elektronegativeren Ligand-Atome besetzen zumeist bevorzugt die axialen, die weniger elektronegativen die äquatorialen Positionen.
- Zweizählige Liganden, die mit dem Zentralatom fünfgliedrige Ringe bilden, können aus geometrischen Gründen nicht beide axialen Positionen verbrücken.
- Packungseffekte — einschließlich der Ausbildung von inter- und intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen — können entscheidende Beiträge zur Gesamtenergie der kristallinen Phase beitragen.

In kristallinen Phasen von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums wurden meist Geometrien gefunden, die auch bei der Berry-Pseudorotation durchlaufen werden (siehe Abb. 1). Zur anschaulichen Beschreibung des Koordinationspolyeders wird der Verzerrungsgrad<sup>[91,92]</sup> auf dieser Reaktionskoordinate herangezogen. Die TBP mit einem Verzerrungsgrad von 0% und die QP mit einem Verzerrungsgrad von 100% markieren die Extreme. Damit die Beschreibung durch den Verzerrungsgrad angewendet werden kann, müssen bestimmte Winkelkriterien erfüllt sein, und das Pivot-Atom darf nicht Teil eines Chelatliganden sein.

In allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit penta- und hexakoordinierten Silicium-Atomen sind diese, bis auf jenes in Verbindung (*R,R/S,S*)-**20**, stereogene Zentren. Es wurden jeweils Racemate synthetisiert und kristallisiert. Nur das kristalline Konglomerat der

Verbindung **10**·THF enthält enantiomorphe Kristalle, die entweder ausschließlich das (*A*)- oder das (*A*)-Enantiomer des Anions enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Berechnung von Verzerrungsgraden der  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und die Analyse von Wasserstoff-Brückenbindungssystemen mit Hilfe des Programms PLATON<sup>[93]</sup> nach Lit.<sup>[94]</sup> aus Kristallstrukturdaten. Dabei werden alle von PLATON ausgewiesenen und sinnvoll erscheinenden N–H···O- und O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen diskutiert.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind jeweils in den Legenden zu den entsprechenden Molekülabbildungen enthalten. Die vollständigen Informationen zu den Strukturbestimmungen sind in den Dissertationen der jeweiligen in den Fußnoten genannten Kristallographen,<sup>[90,95,96]</sup> in den entsprechenden zitierten Veröffentlichungen oder für die Strukturen der Verbindungen **4**·HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, **6**·<sup>3</sup>/<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> und **27** im Anhang zu finden.

### 3.4.2 Kristallstruktur von Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]-octasilsesquioxan (**2**)<sup>a)</sup>

Das achtfach Aminoorganyl-substituierte Octasilsesquioxan **2** kristallisierte bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsansatz in Form von länglichen Quadern. Die Molekülstruktur von **2** im Kristall ist in Abb. 5 gezeigt.

Das Octasilsesquioxan-Gerüst kann als würfelförmig, mit Silicium-Atomen an den Ecken und Sauerstoff-Atomen auf den Kanten, verstanden werden. Bedingt durch das Inversionszentrum in der Würfel-Mitte befindet sich nur eine Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie um die vier kristallographisch unabhängigen Silicium-Atome ist verzerrt tetraedrisch [O–Si–O-Winkel: 108.22(6)–109.73(6)°; O–Si–C-Winkel: 105.75(6)–112.97(6)°]. Die Si–O-Abstände liegen im Bereich von 1.6044(11)–1.6197(10) Å, und die Si–C-Abstände im Bereich von 1.8608(15)–1.8655(13) Å. Die Sechsringe in den (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl-Substituenten weisen Sessel-Konformationen auf.

---

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 71.073 pm;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 12.7998(11) Å;  $b$ , 18.1310(13) Å;  $c$ , 21.434(2) Å;  $\beta$ , 103.002(12)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0361.



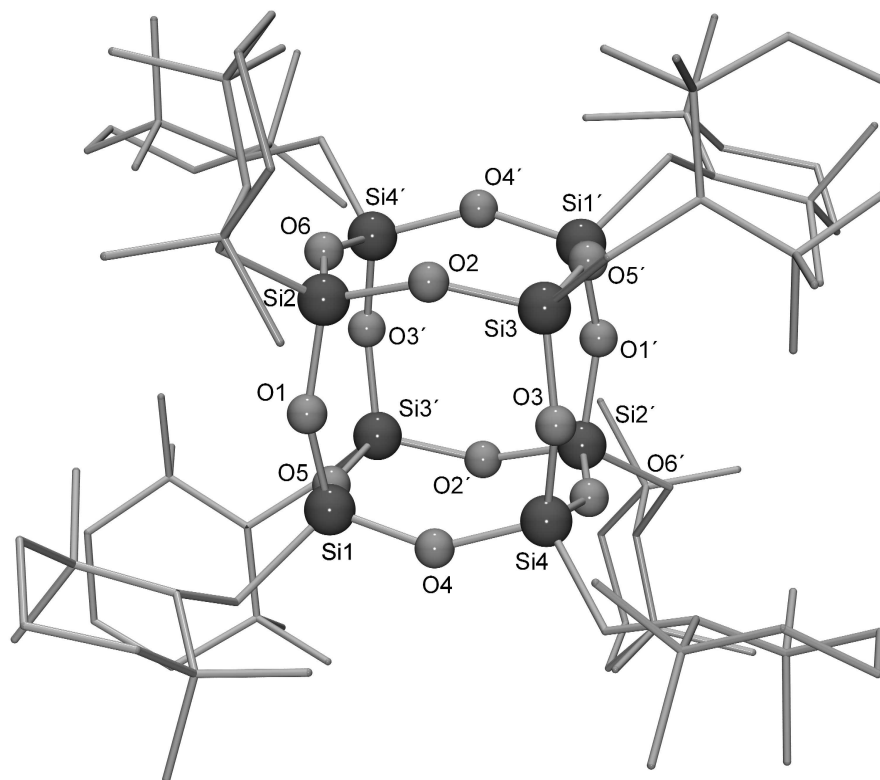


Abb. 5: Molekülstruktur von **2** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome (Kugel-Stab-Darstellung). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome nicht und die Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6044(11), Si1–O4 1.6197(10), Si1–O5 1.6130(10), Si1–C1 1.8608(15), Si2–O1 1.6146(12), Si2–O2 1.6116(10), Si2–O6 1.6167(11), Si2–C21 1.8616(14), Si3–O2 1.6162(10), Si3–O3 1.6177(11), Si3–O5 1.6071(11), Si3–C31 1.8655(13), Si4–O3 1.6131(11), Si4–O4 1.6177(10), Si4–O6 1.6135(11), Si4–C41 1.8638(15); O1–Si1–O4 108.73(6), O1–Si1–O5 108.98(6), O4–Si1–O5 108.73(6), O1–Si1–C1 111.56(6), O4–Si1–C1 111.57(6), O5–Si1–C1 107.47(6), O1–Si2–O2 108.84(6), O1–Si2–O6 108.50(6), O2–Si2–O6 109.34(6), O1–Si2–C21 108.20(6), O2–Si2–C21 112.02(6), O6–Si2–C21 109.86(6), O2–Si3–O3 108.38(6), O2–Si3–O5 108.85(6), O3–Si3–O5 109.40(6), O2–Si3–C31 108.01(6), O3–Si3–C31 110.93(6), O5–Si3–C31 111.19(6), O3–Si4–O4 109.73(6), O3–Si4–O6 108.81(6), O4–Si4–O6 108.22(6), O3–Si4–C41 112.97(6), O4–Si4–C41 105.75(6), O6–Si4–C41 111.22(6).

### 3.4.3 Kristallstruktur von Bis[ethan-1,2-diolato(2–)][(dimethylammonio)-methyl]silicat—Hemi-ethan-1,2-diol [ $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ]<sup>a)</sup>

Das zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  kristallisierte aus einem Reaktionsansatz, der zwei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, ohne das

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Frau Dr. Melanie Pülm, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 71.073 pm;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ;  $a$ , 8.325(2) Å;  $b$ , 8.657(2) Å;  $c$ , 8.875(2) Å;  $\alpha$ , 109.44(3)°;  $\beta$ , 92.99(3)°;  $\gamma$ , 98.65(3)°;  $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0413.

entstehende Methanol abzudestillieren. Die Molekülstruktur von **3** [Darstellung des ( $\Delta$ )-Enantiomers] im Kristall von  $\mathbf{3} \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  ist in Abb. 6 gezeigt.

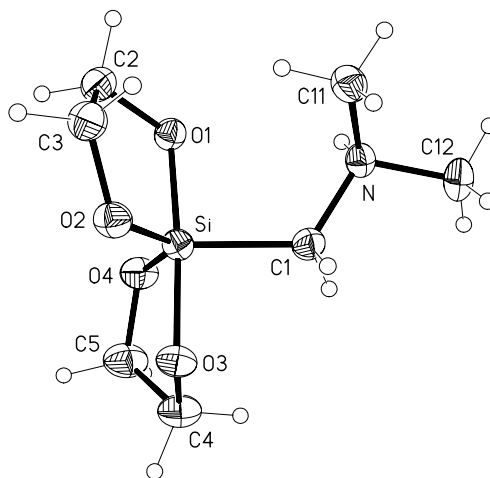


Abb. 6: Molekülstruktur von **3** im Kristall von  $\mathbf{3} \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7585(14), Si–O2 1.6782(13), Si–O3 1.7697(14), Si–O4 1.6939(13), Si–C1 1.920(2); O1–Si–O2 90.34(7), O1–Si–O3 175.36(6), O1–Si–O4 88.22(6), O1–Si–C1 95.26(7), O2–Si–O3 88.36(7), O2–Si–O4 126.70(7), O2–Si–C1 116.62(7), O3–Si–O4 88.99(6), O3–Si–C1 89.31(8), O4–Si–C1 116.57(8).

Das Koordinationspolyeder um das zentrale Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die Verzerrung auf der Berry-Pseudorotationskoordinate TBP→QP beträgt 17.2% (C1 als Pivot-Atom). Die Ethan-1,2-diolato(2–)-Liganden überbrücken je eine axiale und eine äquatoriale Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.76 Å (Si–O1) bzw. 1.77 Å (Si–O3) um etwa 0.08 Å länger als die äquatorialen mit 1.68 Å (Si–O2) bzw. 1.69 Å (Si–O4). Für die fünfgliedrigen SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ringe beobachtet man eine Briefumschlags-Konformation mit Diederwinkeln von 32.7° (O1–C2–C3–O2) bzw. 35.5° (O3–C4–C5–O4). Eine intermolekulare gegabelte N–H⋯O1/O4-Wasserstoff-Brückenbindung führt zur Bildung von zentrosymmetrischen Dimeren, die durch eine weitere intermolekulare O5–H5⋯O3-Wechselwirkung mit kokristallisiertem Ethan-1,2-diol zu Ketten entlang [1 1 –1] verknüpft werden (Abb. 7; Tabelle 2).

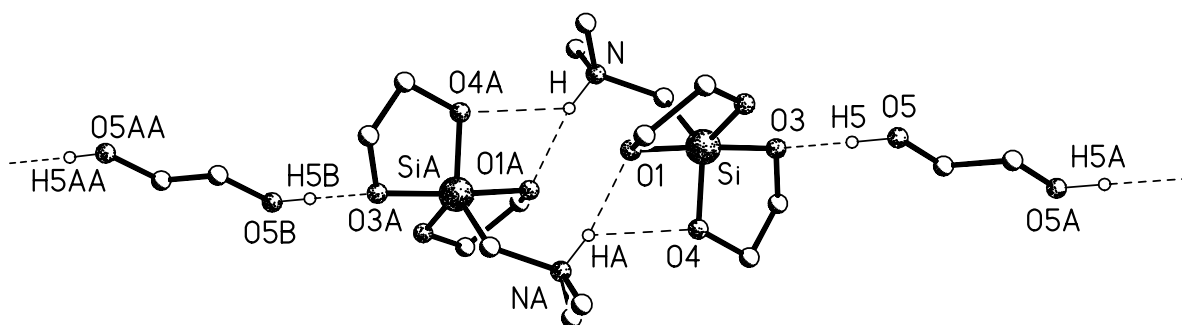


Abb. 7: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (Kugel-Stab-Darstellung). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten Wasserstoff-Atome (NH- und OH-Protonen) gezeigt.

Tabelle 2: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .<sup>a</sup>

D–H···A (intermolekular)	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N–H···O1	0.92(3)	1.95(3)	2.820(2)	156(2)
N–H···O4	0.92(3)	2.34(3)	3.025(2)	131(2)
O5–H5···O3	1.03(4)	1.74(4)	2.766(3)	178(4)

<sup>a</sup> O1···H···O4, 67.4(8)°.

### 3.4.4 Kristallstruktur von [3-(Ammonio)propyl]bis[ethan-1,2-diolato(2–)]-silicat—Ethan-1,2-diol [ $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ]<sup>a)</sup>

Das zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  kristallisierte bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsansatz. Die Molekülstruktur von **4** im Kristall von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  ist in Abb. 8 gezeigt.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten quadratischen Pyramide. Der Verzerrungsgrad TBP→QP beträgt 78.4% (C1 als Pivot-Atom). Die Si–O-Abstände liegen in einem Bereich von 1.7158(16)–1.7452(16) Å. Im Vergleich mit verwandten zwitterionischen Bis[ethan-1,2-diolato(2–)]silicaten, die besser mit einer trigonal-bipyramidalen Geometrie zu beschreiben sind,<sup>[56,57]</sup> variieren die Si–O-Abstände in einem recht schmalen Bereich von nur 3 pm. Die literaturbekannten anionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 11.613(10) Å;  $b$ , 9.497(10) Å;  $c$ , 11.958(10) Å;  $\beta$ , 93.530(10)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0361.

mit Liganden des Ethan-1,2-diolato(2-)-Typs und einem Methyl-<sup>[97]</sup> bzw. Phenyl-Substituenten<sup>[98]</sup> weisen ebenfalls starke Verzerrungen von 52% bzw. 72% auf.

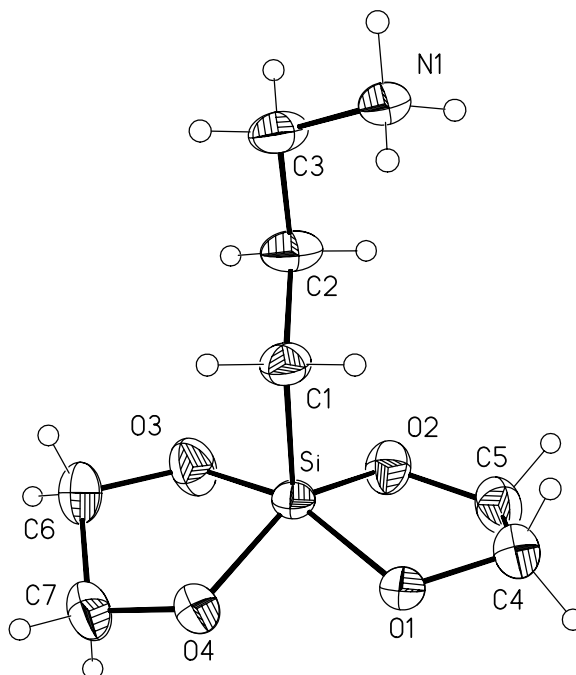
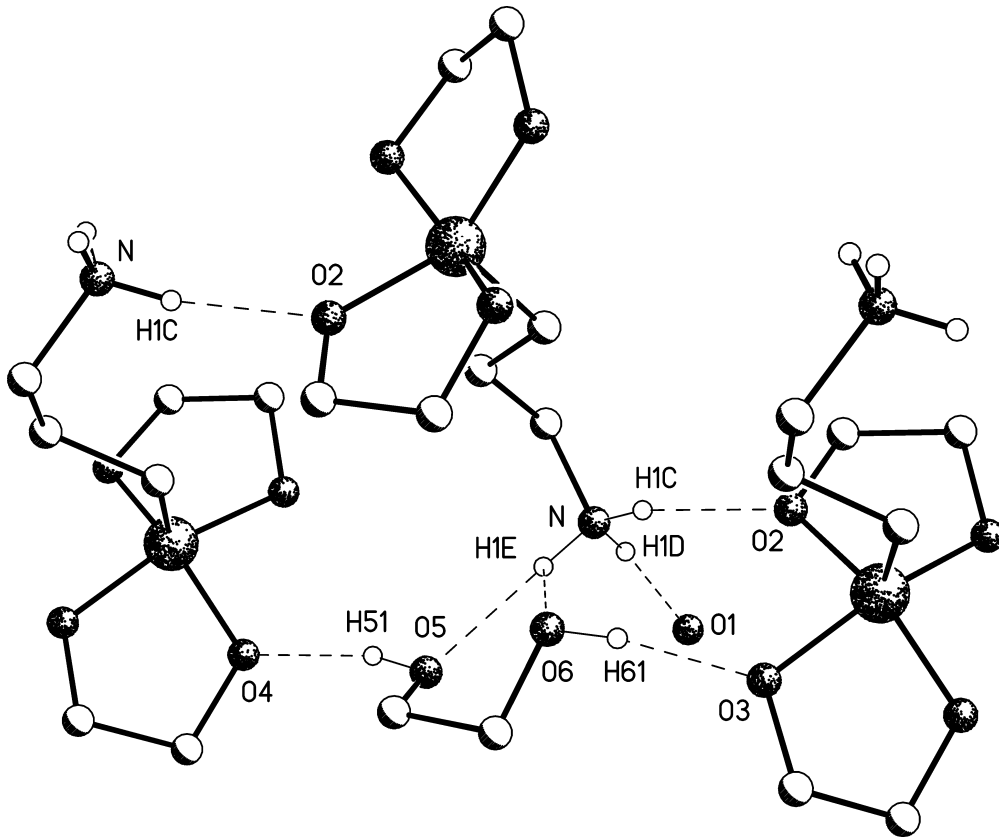


Abb. 8: Molekülstruktur von **4** im Kristall von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7452(16), Si–O2 1.7158(16), Si–O3 1.7403(16), Si–O4 1.7361(16), Si–C1 1.8876(17); O1–Si–O2 88.47(9), O1–Si–O3 155.61(6), O1–Si–O4 83.67(7), O1–Si–C1 102.59(8), O2–Si–O3 86.01(9), O2–Si–O4 143.98(6), O2–Si–C1 106.60(8), O3–Si–O4 86.93(8), O3–Si–C1 101.75(9), O4–Si–C1 109.42(8).

Es werden sechs Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet (siehe Tabelle 3), die zu einem zweidimensionalen Netzwerk führen (Abb. 9). An diesem Wasserstoff-Brückenbindungssystem sind alle Sauerstoff-Atome und alle fünf Donor-Wasserstoff-Atome (drei N–H- und zwei O–H-Protonen) beteiligt.

Abb. 9: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .Tabelle 3: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .<sup>a</sup>

D–H···A (intermolekular)	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N–H1C···O2	0.9100	1.9956	2.852(3)	156.22
N–H1D···O1	0.9099	1.8512	2.750(3)	169.03
N–H1E···O5	0.9103	2.0002	2.886(4)	163.96
N–H1E···O6	0.9103	2.5303	3.072(4)	118.59
O5–H51···O4	0.8401	1.8779	2.695(3)	163.93
O6–H61···O3	0.8397	1.8223	2.652(3)	169.33

<sup>a</sup> O5···H1E···O6, 76.75°.

Drei der vier Kohlenstoff-Atome in den fünfgliedrigen  $\text{SiO}_2\text{C}_2$ -Ringen sind fehlgeordnet (siehe Abb. 10). C5 ist zu 73% besetzt (C5A 27%) und C6/C7 zu 72% (C6A/C7A 28%). Die O–C–C–O-Diederwinkel (O1–C4–C5–O2 25.6°, O1–C4–C5A–O2 –10.7°, O3–C6–C7–O4 38.3°, O3–C6A–C7A–O4 –37.6°) unterscheiden sich deutlich. Es wird jeweils eine gauche-Anordnung realisiert.

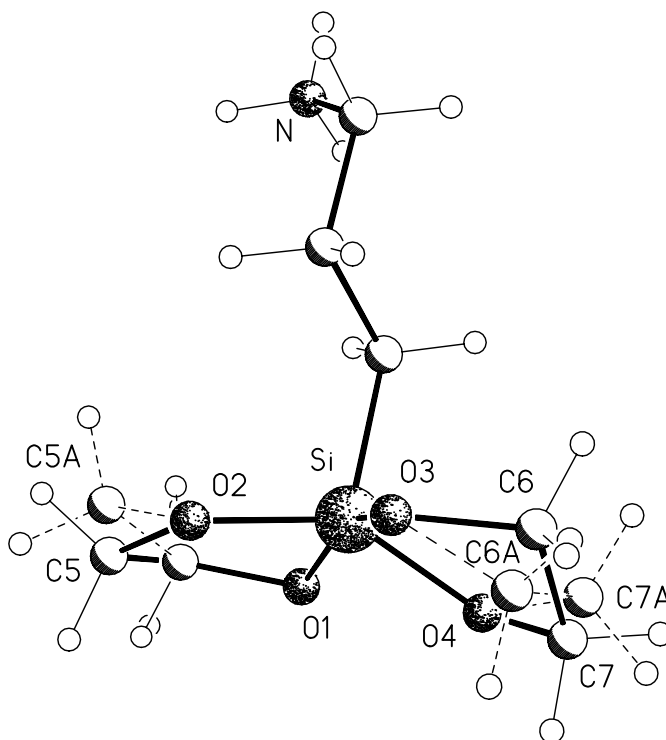


Abb. 10: Molekülstruktur von **4** im Kristall von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (Kugel-Stab-Darstellung) mit Abbildung der fehlgeordneten Atome der Ethan-1,2-diolato(2-)-Liganden.

### 3.4.5 Kristallstruktur von Bis[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**6**)<sup>a)</sup>

Das zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat **6**<sup>[56]</sup> kristallisierte aus dem Reaktionsansatz bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur von **6** im Kristall ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Das Koordinationspolyeder um das zentrale Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die axialen Positionen von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 der beiden zweizähligen Glycolato(2-)-Liganden eingenommen werden. Die äquatorialen Positionen werden von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 dieser Liganden und dem Kohlenstoff-Atom C1 des (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl-Fragmentes besetzt. Der Verzerrungsgrad (TBP→QP) beträgt 10.8% (C1 als Pivot-Atom). Die äquatorialen Si–O-Bindungen sind mit 1.6633(13) Å (Si–O2) und 1.6664(13) Å (Si–O4) deutlich kürzer als die axialen mit 1.8127(12) Å (Si–O1) und 1.7901(13) Å (Si–O3).

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Reiner Willeke, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 71.073 pm;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 7.7647(16) Å;  $b$ , 16.084(3) Å;  $c$ , 13.204(3) Å;  $\beta$ , 103.32(3)°;  $R1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0336.

Im Kristall von **6** liegt eine intramolekulare N–H $\cdots$ O-Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem NH-Proton und dem O1-Atom vor [N–H 0.88(2) Å, H $\cdots$ O1 2.13(2) Å, N $\cdots$ O1 2.776(2) Å; 129.9(18)°]. Die Aufweitung des Si–O1-Abstands im Vergleich zum Si–O3-Abstand kann als Auswirkung dieser intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung verstanden werden.

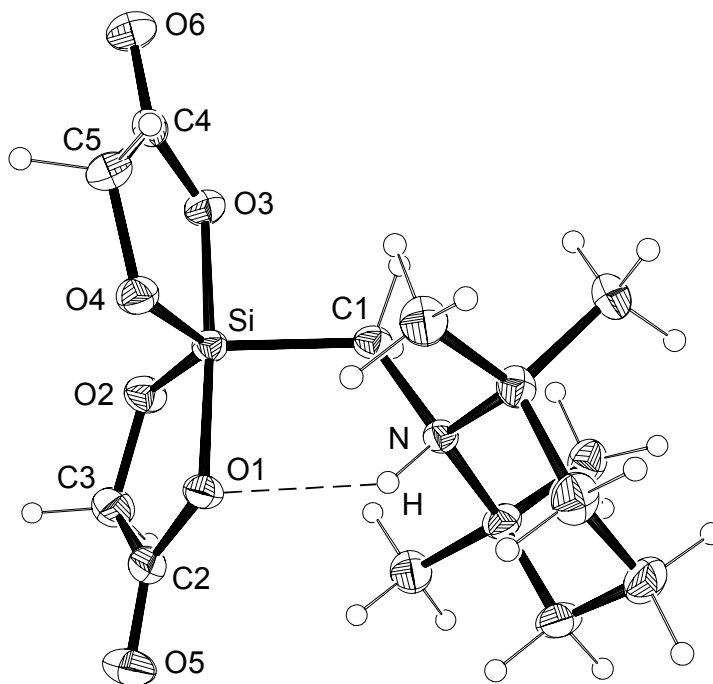


Abb. 11: Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.8127(12), Si–O2 1.6633(13), Si–O3 1.7901(13), Si–O4 1.6664(13), Si–C1 1.9006(19); O1–Si–O2 89.11(6), O1–Si–O3 175.74(6), O1–Si–O4 87.74(6), O1–Si–C1 93.72(7), O2–Si–O3 89.19(6), O2–Si–O4 123.29(7), O2–Si–C1 118.16(7), O3–Si–O4 89.94(6), O3–Si–C1 90.52(7), O4–Si–C1 118.55(7).

### 3.4.6 Kristallstruktur von Bis[*cis*-1,2-diphenylethen-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Sesqui-1,4-dioxan ( $7 \cdot 3/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )<sup>a)</sup>

Kristalle des zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicates  $7 \cdot 3/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  wurden aus dem Reaktionsansatz bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von **7** im Kristall von  $7 \cdot 3/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ist in Abb. 12 gezeigt.

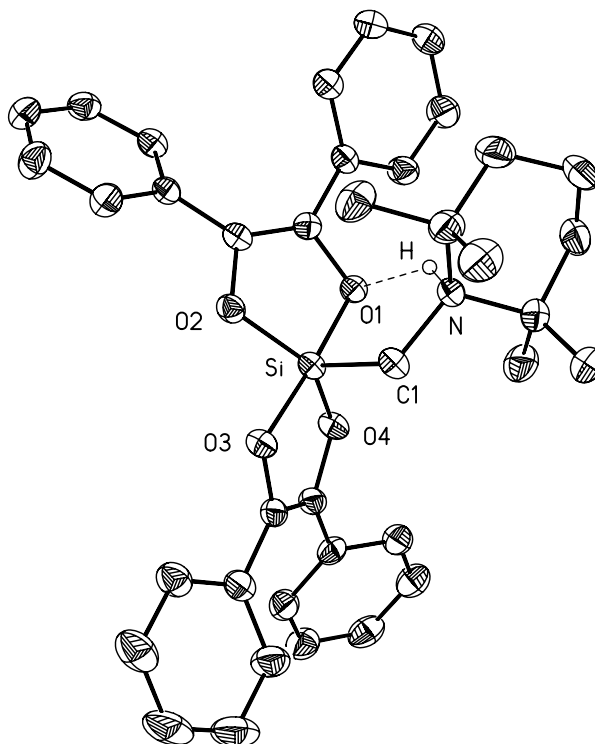


Abb. 12: Molekülstruktur von **7** im Kristall von  $7 \cdot 3/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7805(13), Si–O2 1.6949(13), Si–O3 1.7485(13), Si–O4 1.6934(13), Si–C1 1.910(2); O1–Si–O2 87.38(6), O1–Si–O3 174.94(7), O1–Si–O4 89.41(6), O1–Si–C1 93.04(7), O2–Si–O3 89.59(6), O2–Si–O4 127.73(7), O2–Si–C1 120.22(8), O3–Si–O4 89.24(6), O3–Si–C1 91.99(7), O4–Si–C1 112.05(8).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die Sauerstoff-Atome der beiden zweizähligen *cis*-1,2-Diphenylethen-1,2-

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/c$ ;  $a$ , 14.8466(12) Å;  $b$ , 14.5051(11) Å;  $c$ , 18.2460(15) Å;  $\beta$ , 91.310(10)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0457.



diolato(2-)-Liganden jeweils eine der beiden axialen (O1, O3) und eine der beiden äquatorialen Positionen (O2, O4) besetzen. Der Verzerrungsgrad (TBP→QP) beträgt 19.5% (C1 als Pivot-Atom).

Das NH-Proton bildet eine intramolekulare N–H⋯O-Wasserstoff-Brückenbindung zu O1 aus [N–H 0.93(2) Å, H⋯O1 1.92(2) Å, N⋯O1 2.675(2) Å; N–H⋯O1 138(2)°]. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7485(13) Å und 1.7805(13) Å deutlich länger als die äquatorialen mit 1.6934(13) Å und 1.6949(13) Å. Die Aufweitung des Si–O1-Abstands im Vergleich zum Si–O3-Abstand kann als Auswirkung der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung verstanden werden.

### 3.4.7 Kristallstruktur von [Benzol-1,2-diolato(2-)][benzol-1,2-diolato(1-)]-methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Didichlormethan ( $8 \cdot 2CH_2Cl_2$ )<sup>a)</sup>

Kristalle des zwitterionischen  $\lambda^5 Si$ -Silicates  $8 \cdot 2CH_2Cl_2$  wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhalten. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall von  $8 \cdot 2CH_2Cl_2$  ist in Abb. 13 gezeigt.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, bei der ein zweizähniger Benzol-1,2-diolato(2-)-Ligand eine axiale und eine äquatoriale Position verbrückt. Der einzähnige Benzol-1,2-diolato(1-)-Ligand besetzt die zweite axiale Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7549(10) Å und 1.8771(11) Å deutlich länger als die äquatoriale mit 1.7095(10) Å. Die Aufweitung des Si–O1-Abstands im Vergleich zum Si–O3-Abstand kann als Auswirkung der intramolekularen N–H⋯O3-Wasserstoff-Brückenbindung verstanden werden (Tabelle 4). Die Methyl- und die (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl-Gruppe besetzen äquatoriale Positionen mit Si–C-Abständen von 1.8720(17) Å bzw. 1.9114(16) Å. Diese sind vergleichbar mit den Si–C-Abständen, die in zwitterionischen monocyclischen  $\lambda^5 Si$ -Silicaten mit  $SiO_2FC_2$ -Gerüst beobachtet wurden.<sup>[14,99]</sup>

---

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/c$ ;  $a$ , 11.440(2) Å;  $b$ , 15.188(3) Å;  $c$ , 17.037(3) Å;  $\beta$ , 100.20(3)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0342.

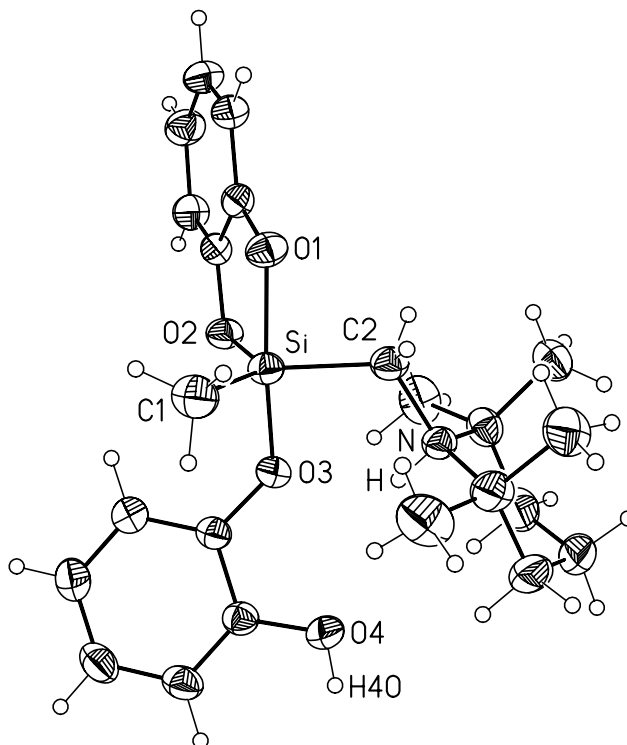


Abb. 13: Molekülstruktur von **8** im Kristall von  $\mathbf{8} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.8771(11), Si–O2 1.7095(10), Si–O3 1.7549(10), Si–C1 1.8720(17), Si–C2 1.9114(16); O1–Si–O2 86.52(5), O1–Si–O3 173.44(5), O1–Si–C1 89.12(6), O1–Si–C2 86.01(5), O2–Si–O3 90.40(5), O2–Si–C1 122.62(7), O2–Si–C2 116.92(6), O3–Si–C1 97.41(6), O3–Si–C2 90.24(5), C1–Si–C2 119.78(8).

Die intermolekulare O4–H $\cdots$ O1-Wasserstoff-Brückenbindung (Tabelle 4) führt zur Ausbildung von Ketten entlang des Basisvektors [0 1 0]. Ein Verzerrungsgrad für das Si-Koordinationspolyeder kann nicht angegeben werden, da die Winkelkriterien für eine Geometrie auf der Reaktionskoordinate einer Berry-Pseudorotation nicht erfüllt sind.

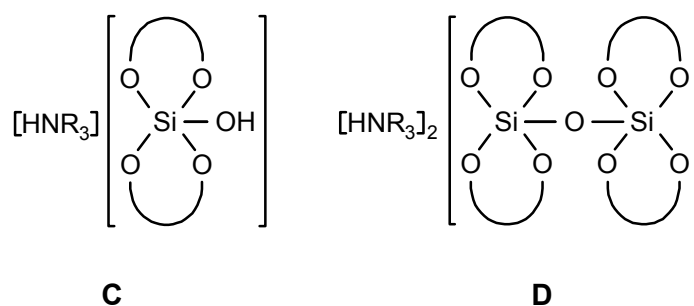
Tabelle 4: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $\mathbf{8} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

D–H $\cdots$ A	D–H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D–H $\cdots$ A [°]
N–H $\cdots$ O3 (intramolekular)	0.884(18)	1.974(18)	2.6619(17)	133.6(15)
O4–H4O $\cdots$ O1 (intermolekular)	0.83(2)	1.83(2)	2.6607(15)	172(2)

## 4 ANIONISCHE $\lambda^5\text{Si}$ -SILICATE UND DIANIONISCHE $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -DISILICATE MIT $\text{SiO}_5$ -GERÜST

### 4.1 Zielsetzung

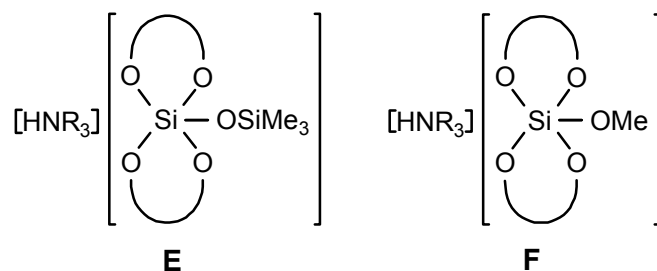
I. Trotz einiger Studien über ionische<sup>[100]</sup> und zwitterionische Verbindungen<sup>[30,101,102]</sup> des pentakoordinierten Siliciums mit  $\text{SiO}_5$ -Gerüst waren zu Beginn dieser Untersuchungen keine Verbindungen dieses Typs mit SiOH-Funktion literaturbekannt. Berichte über sauerstoffverbrückte  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate waren in Bezug auf analytische und strukturelle Aussagen lückenhaft.<sup>[103,104]</sup> Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war die Synthese derartiger anionischer  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate des Formeltyps **C** und **D**. Diese Verbindungen sollten ausgehend von Tetramethoxysilan, einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, einem Amin und Wasser [Molverhältnis 1:2:1:1 (Formeltyp **C**) bzw. 2:4:2:1 (Formeltyp **D**)] synthetisiert werden.



Die Verbindungen des Formeltyps **D** ließen zwei in Lösung konfigurationslabile stereogene Silicium-Zentren erwarten. Die möglichen Diastereoisomere (*A,A,A,A*)-**D** und *meso*-**D** und ihr dynamisches Verhalten sollten mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

II. Die Reaktivität von Verbindungen des Formeltyps **C** und **D** gegenüber Wasser sollte untersucht werden. Ferner sollten durch Umsetzung von Verbindungen des Formeltyps **C** mit jeweils einem Moläquivalent Chlortrimethylsilan und Amin Verbindungen des Formeltyps **E** synthetisiert werden.

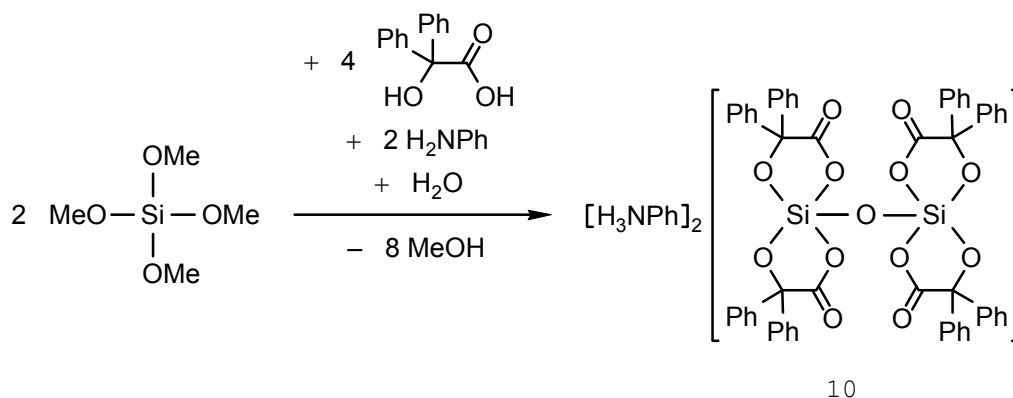
Ausgehend von Tetramethoxysilan, Benzilsäure und Lithiummethanolat im Molverhältnis 1:2:1 sollten außerdem  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate des Typs **F** synthetisiert werden, die als Zwischenstufen bei der Bildung von Verbindungen des Formeltyps **C** auftreten könnten.



## 4.2 Synthesen

### 4.2.1 Synthese von Anilinium- $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ -tetrakis[benzilato(2-)- $O^1,O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat—Diacetonitril [ $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ -**10**·2CH<sub>3</sub>CN] und Anilinium-bis[benzilato(2-)- $O^1,O^2$ ]hydroxosilicat—Tetrahydrofuran (**11**·THF)

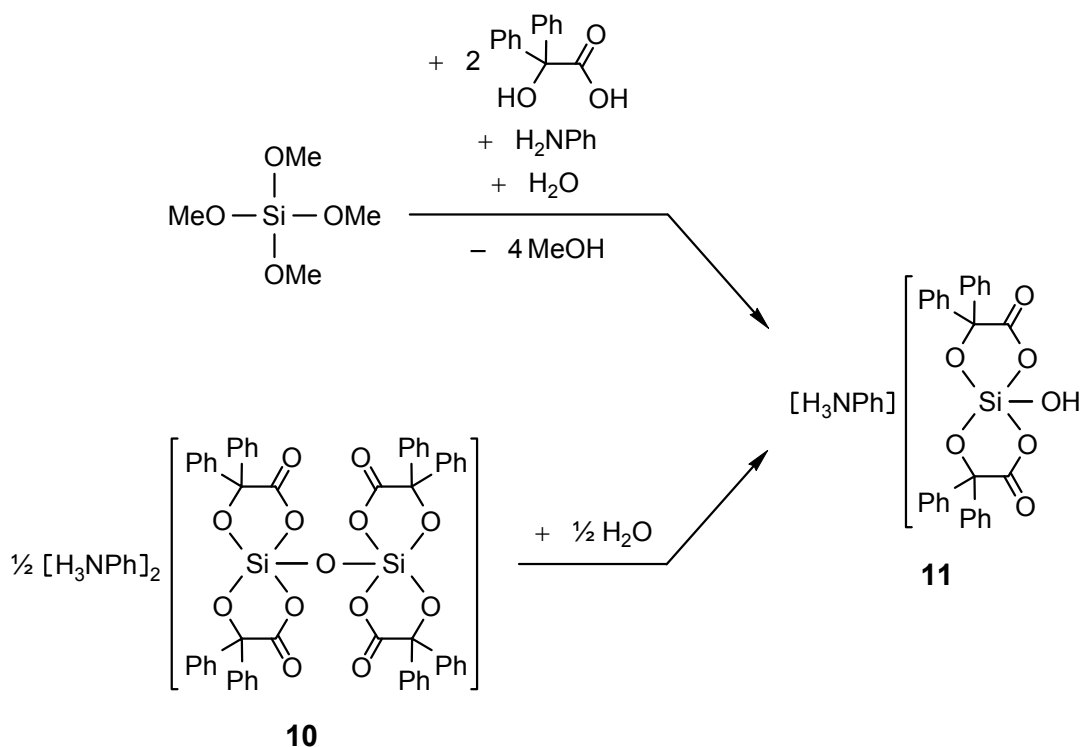
Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicat **10** wurde gemäß Schema 6 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure, Anilin und Wasser (Molverhältnis 2:4:2:1) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt.



Schema 6: Synthese des Disilicates **10**.

Das kristalline Diacetonitril-Solvat  $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ -**10**·2CH<sub>3</sub>CN wurde nach einer Standzeit des Reaktionsansatzes von sieben Tagen mit einer Ausbeute von 85% isoliert.

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat **11** wurde gemäß Schema 7 auf zwei Wegen dargestellt: zum einen (a) durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure, Anilin und Wasser (Molverhältnis 1:2:1:1) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, zum anderen (b) durch Umsetzung von **10** mit einem Moläquivalent Wasser in siedendem Tetrahydrofuran.

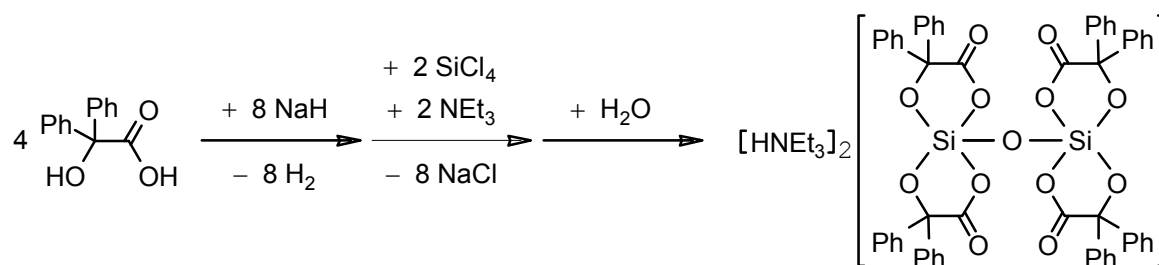
Schema 7: Synthese des Silicates **11**.

Das kristalline Tetrahydrofuran-Solvat **11**·THF wurde mit einer Ausbeute von 68% (Methode a) bzw. 57% (Methode b) isoliert. Es handelte sich um das racemische Gemisch enantiomorpher (*A*)-**11**·THF- und (*Δ*)-**11**·THF-Kristalle. Besonders bemerkenswert ist die hydrolytische Spaltung des  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **10** und damit die Steuerung der Produktselektivität (**10** versus **11**) durch die Menge des eingesetzten Wassers.

Die Identität von **10**·2CH<sub>3</sub>CN und **11**·THF wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR; <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalysen von (*Δ,Δ,Δ,Δ*)-**10**·2CH<sub>3</sub>CN und (*A*)-**11**·THF sichergestellt.

#### 4.2.2 Synthese von Triethylammonium-*meso*-tetrakis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>]- $\mu$ -oxo-disilicat—Ditrichlormethan (*meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>)

Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicat **12** wurde gemäß Schema 8 durch Umsetzung von Benzilsäure mit Natriumhydrid — gefolgt von der Umsetzung mit Tetrachlorsilan, Triethylamin und Wasser — (Molverhältnis 4:8:2:2:1) in Tetrahydrofuran dargestellt.



12

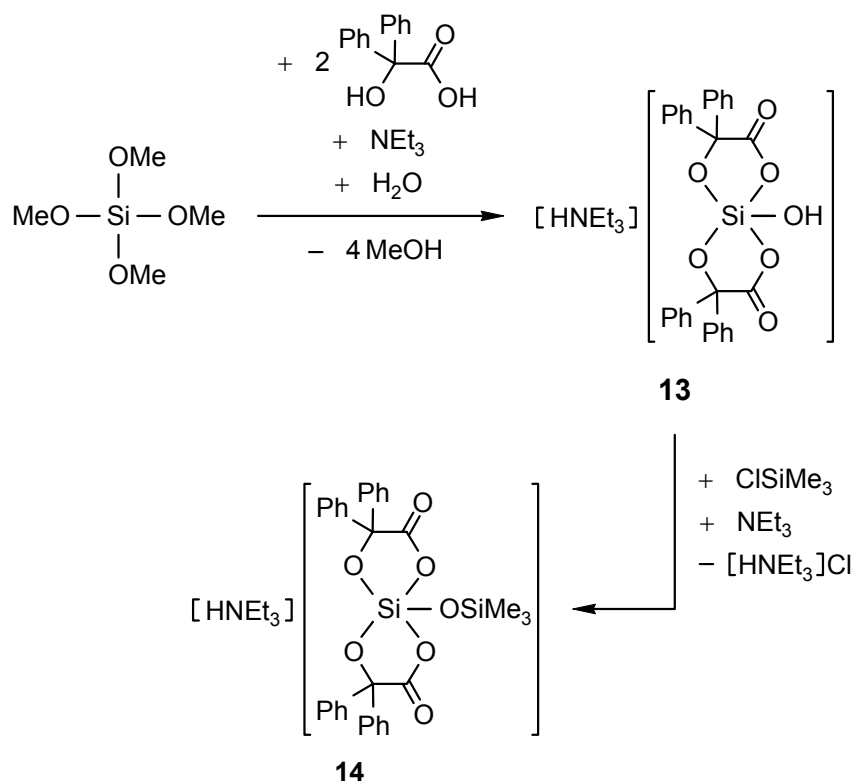
Schema 8: Synthese des Disilicates **12**.

Das kristalline Ditrichlormethan-Solvat des *meso*-Diastereomers wurde nach Umkristallisation aus Trichlormethan/*n*-Pentan und einer Standzeit des Ansatzes von zwei Tagen mit einer Ausbeute von 54% isoliert. Die Identität von *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub> wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR; <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **12** ist auch ausgehend von Tetramethoxysilan analog der Synthese von **10** (Schema 6) zugänglich, jedoch verläuft die optimierte Synthese gemäß Schema 8 schneller und mit besserer Ausbeute. Die mäßige Ausbeute kann mit der langsamen Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren *meso*-**12** und (*Δ,Δ/Δ,Δ*)-**12** in Zusammenhang gebracht werden (vgl. hierzu Kap. 4.3), da nur kristallines *meso*-**12** isoliert wurde.

#### 4.2.3 Synthese von Triethylammonium-bis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>]hydroxosilicat (**13**) und dessen Umsetzung zu Triethylammonium-bis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>][trimethylsilanolato(1-)]silicat (**14**)

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat **13** wurde gemäß Schema 9 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure, Triethylamin und Wasser (Molverhältnis 1:2:1:1) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. 24 h nach Zugabe von Diethylether und *n*-Pentan zu dem Reaktionsgemisch wurde **13** als kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 76% isoliert.

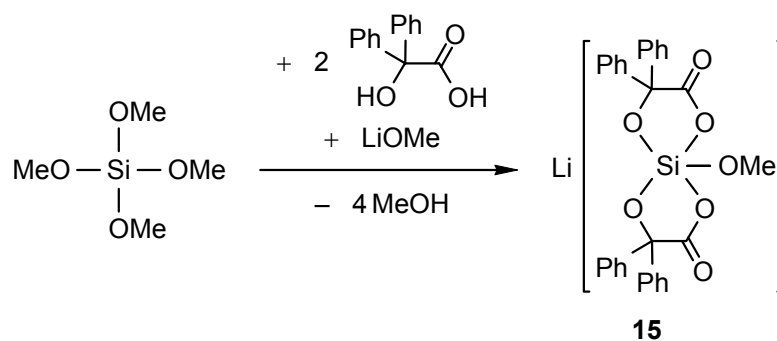
Das  $\lambda^5\text{Si}$ -silicat **14** wurde gemäß Schema 9 durch Umsetzung von **13** mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin (Molverhältnis 1:1:1) in siedendem Acetonitril dargestellt. Verbindung **14** wurde nach Kristallisation aus Tetrahydrofuran/*n*-Pentan mit einer Ausbeute von 89% als kristalliner Feststoff isoliert.

Schema 9: Synthese der Silicate **13** und **14**.

Die Identität von **13** und **14** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalysen sichergestellt.

#### 4.2.4 Synthese von Lithium-bis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ][methanolato(1-)]-silicat—Ditetrahydrofuran (**15**·2THF)

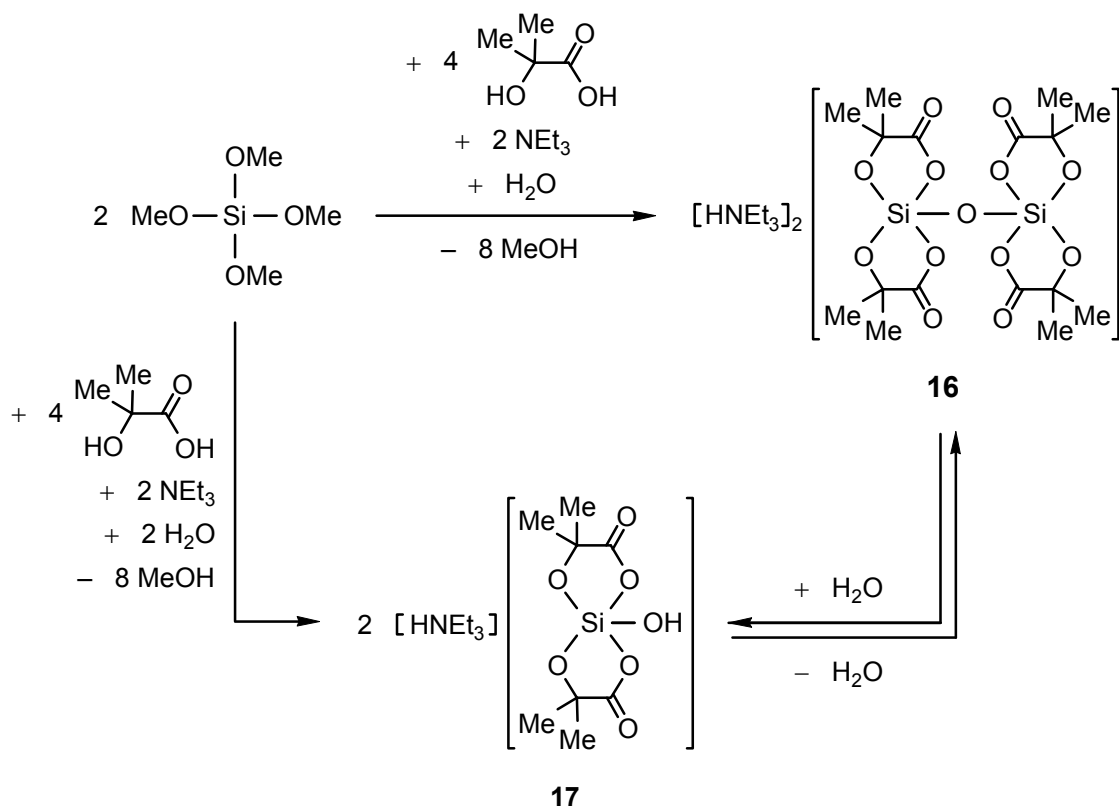
Das  $\lambda^5\text{Si}$ -[Methanolato(1-)]silicat **15** wurde gemäß Schema 10 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure und Lithiummethanolat (Molverhältnis 1:2:1) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur dargestellt.

Schema 10: Synthese des Silicates **15**.

Das kristalline Ditetrahydrofuran-Solvat  $\mathbf{15}\cdot 2\text{THF}$  wurde nach Kristallisation aus Tetrahydrofuran/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan mit einer Ausbeute von 54% isoliert. Die Identität von  $\mathbf{15}\cdot 2\text{THF}$  wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

#### 4.2.5 Synthese von Triethylammonium-*meso*-tetrakis[2-methylactato-(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat (*meso*-**16**) und Versuche zur Synthese von Triethylammonium-hydroxobis[2-methylactato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat (**17**)

Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicat **16** wurde gemäß Schema 11 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan, Methylmilchsäure, Triethylamin und Wasser (Molverhältnis 2:4:2:1) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur dargestellt.



Schema 11: Synthese des Disilicates **16** und des Silicates **17**.

Das kristalline *meso*-Diastereomer wurde nach Zugabe von *n*-Pentan mit einer Ausbeute von 64% isoliert. Die Identität von *meso*-**16** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Analoge Umsetzungen von Tetramethoxysilan mit 2-Methylmilchsäure, Triethylamin und Wasser im Molverhältnis 1:2:1:1 in Acetonitril bei Raumtemperatur führten zur Bildung des  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicates **17**, das in frisch präparierten Rohprodukt-Ölen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte [ $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -112.4$ ]. Aus Lösungen oder auch Ölen von **17** kristallisierte jedoch stets das Kondensationsprodukt **16**. In NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich Verbindung **16** ebenso wie Verbindung **10** in Anwesenheit eines Überschusses an Wasser hydrolytisch spalten läßt (vgl. hierzu Kap. 4.3). Es ist somit denkbar, mit einem anderen Kation doch noch das  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat-Anion von **17** kristallin zu isolieren.

### 4.3 NMR-Untersuchungen

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat-Anion von **11** zeigte in NMR-Untersuchungen eine bemerkenswerte Stabilität in trockenem und Wasser-enthaltendem  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (**11**, 20 mg;  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 750  $\mu\text{l}$ ; Wasser, 10  $\mu\text{l}$ ); auch nach einer Standzeit der Lösung von vier Wochen bei 23 °C wurden keine Kondensationsprodukte beobachtet. Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat-Dianion von **10** wird jedoch unter den gleichen Bedingungen hydrolytisch gespalten und reagiert zu zwei entsprechenden  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat-Anionen ( $[\text{R}_4\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{R}_4\text{SiOH}]^-$ ; Schema 7).

Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat-Dianion von **16** kann in Wasser-enthaltendem  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**16**, 20 mg;  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 750  $\mu\text{l}$ ; Wasser, 10  $\mu\text{l}$ ) hydrolytisch innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur zu dem  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat-Anion von **17** gespalten werden. Bei einem geringeren Überschuß an Wasser verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat-Dianions von *meso*-**16**, das sich bei höherer Konzentration durch Kristallisation dem Gleichgewicht entzieht. Dies hat bislang die Isolierung des  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicates **17** verhindert (Schema 11). Bei Silanol/Disiloxan-Systemen des tetrakoordinierten Siliciums wird generell die Kondensation gegenüber der hydrolytischen Spaltung bevorzugt ( $2\text{R}_3\text{SiOH} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), während bei den untersuchten  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat/ $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -oxo-Disilicat-Systemen die hydrolytische Spaltung (**10**  $\rightarrow$  **11**) bzw. eine Gleichgewichtssituation (**16**  $\rightleftharpoons$  **17**) beobachtet wurde.

#### 4.3.1 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen an Lösungen und an kristallinen Phasen anionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionischer $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit $\text{SiO}_5$ -Gerüst

Die Verbindungen (*A,A,A,A*)-**10**·2CH<sub>3</sub>CN, **11**·THF, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, **13**, **14**, **15**·2THF und *meso*-**16** wurden  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch in Lösung und im Festkörper untersucht. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums mit  $\text{SiO}_5$ -Gerüst (Tabelle 5). Die Unterschiede der Verschiebungen in Lösung und im Festkörper sind klein und lassen den Schluß zu, daß die durch Kristallstrukturanalysen abgesicherten Konstitutionen in Lösung erhalten bleiben.

Tabelle 5: Isotrope  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen der untersuchten anionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionischen  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate bei 23 °C.

Verbindung	$^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$^{29}\text{Si}$ (Lösung)	Lösungsmittel
( <i>A,A,A,A</i> )- <b>10</b> ·2CH <sub>3</sub> CN	-118.2, -117.8	-119.6 <sup>b</sup>	[D <sub>8</sub> ]THF
<b>11</b> ·THF	-111.2	-110.7	[D <sub>6</sub> ]Aceton
<i>meso</i> - <b>12</b> ·2CHCl <sub>3</sub>	-120.1, -122.1	-120.1	CDCl <sub>3</sub>
<b>13</b>	-109.5, -108.9	-110.8	CD <sub>3</sub> CN
	-108.4 <sup>a</sup>		
<b>14</b>	-117.5, 4.2	-117.8, 6.9	CDCl <sub>3</sub>
<b>15</b> ·2THF	-111.5	-111.8	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>meso</i> - <b>16</b>	-123.9, -123.1	-121.0	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a</sup>Das Spektrum wurde bei -75 °C aufgenommen. <sup>b</sup>Das Spektrum wurde bei -50 °C aufgenommen.

#### 4.3.2 Epimerisierung dianionischer $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicate in Lösung

Die dianionischen  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate (*A,A,A,A*)-**10**·2CH<sub>3</sub>CN, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub> und *meso*-**16** weisen zwei chirale trigonal-bipyramidale Si-Koordinationspolyeder auf. Es kann somit in Lösung zur Bildung von drei Isomeren kommen: dem achiralen *meso*-Diastereomer und den chiralen (*A,A*)- und (*A,A*)-Enantiomeren (Abb. 14). Die Unterscheidbarkeit der Diastereomere in <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Experimenten erlaubte es, die jeweiligen Epimerisierungs-Prozesse bei geeigneten Temperaturen mit NMR-Methoden zu verfolgen (siehe auch Abschnitt 3.3.2). Zur

Ermittlung der molaren Verhältnisse wurden die Integrale der Signalflächen äquivalenter Kerne herangezogen.

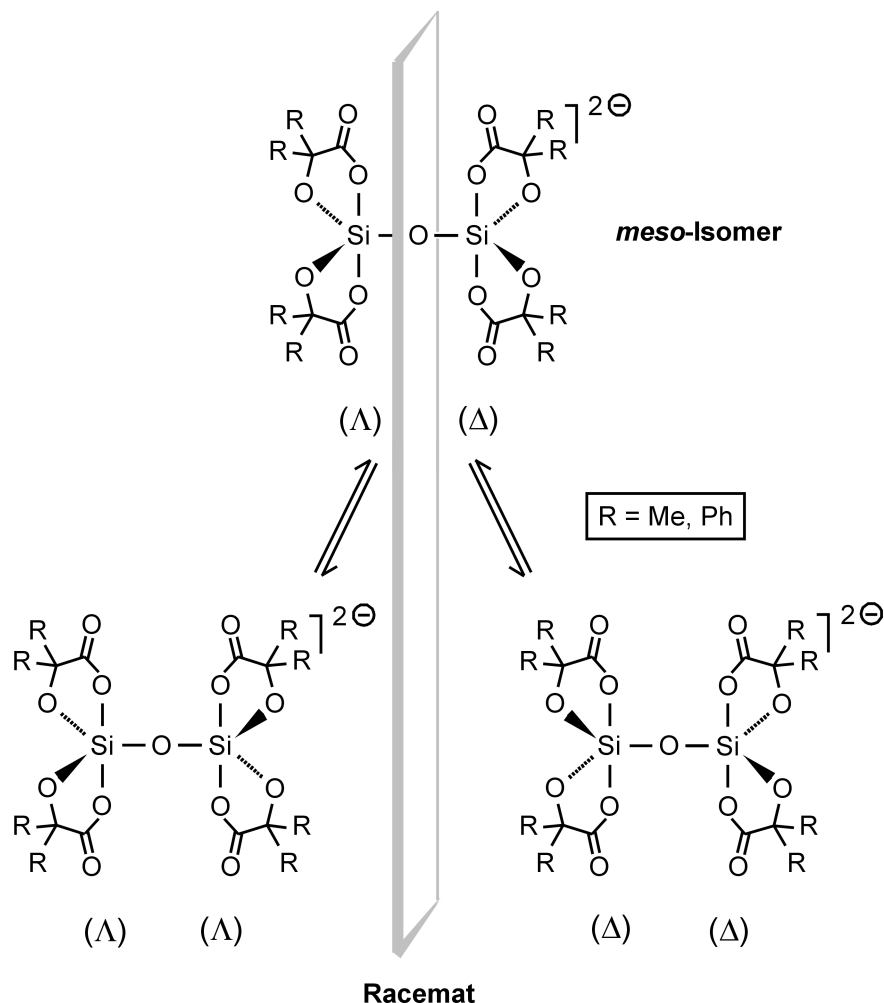


Abb. 14. Epimerisierung dianionischer  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicate.

Nach dem Auflösen der oben genannten kristallinen diastereomerenreinen  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate in gekühlten Lösungsmitteln (**10**,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ; **12**,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; **16**,  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) konnten diese NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Bei höheren Temperaturen epimerisierten die gelösten Verbindungen (Inversion der absoluten Konfiguration der chiralen trigonal-bipyramidalen Si-Koordinationspolyeder) und es stellten sich dynamische Gleichgewichte der entsprechenden Isomere ein (Tabelle 6).

Tabelle 6: Gleichgewichtslage der diastereomeren  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate bei 23 °C in Lösung.

Isoliertes Diastereomer	Lösungsmittel	Molverhältnis [ <i>meso</i> /( $\Delta,\Delta/\Delta,\Delta$ )]
( $\Delta,\Delta/\Delta,\Delta$ )- <b>10</b> ·2CH <sub>3</sub> CN	[D <sub>8</sub> ]THF	30:70
<i>meso</i> - <b>12</b> ·2CHCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	50:50
<i>meso</i> - <b>16</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40:60

Im Fall von Verbindung **10** in [D<sub>8</sub>]THF war eine geeignete Beobachtungstemperatur von –10 °C gut erreichbar. Innerhalb von 25 h (1500 min) konnten 53 <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen werden; das Molverhältnis *meso*/( $\Delta,\Delta/\Delta,\Delta$ ) wurde durch Integration der C=O Resonanzsignale bestimmt (siehe Abb. 15).

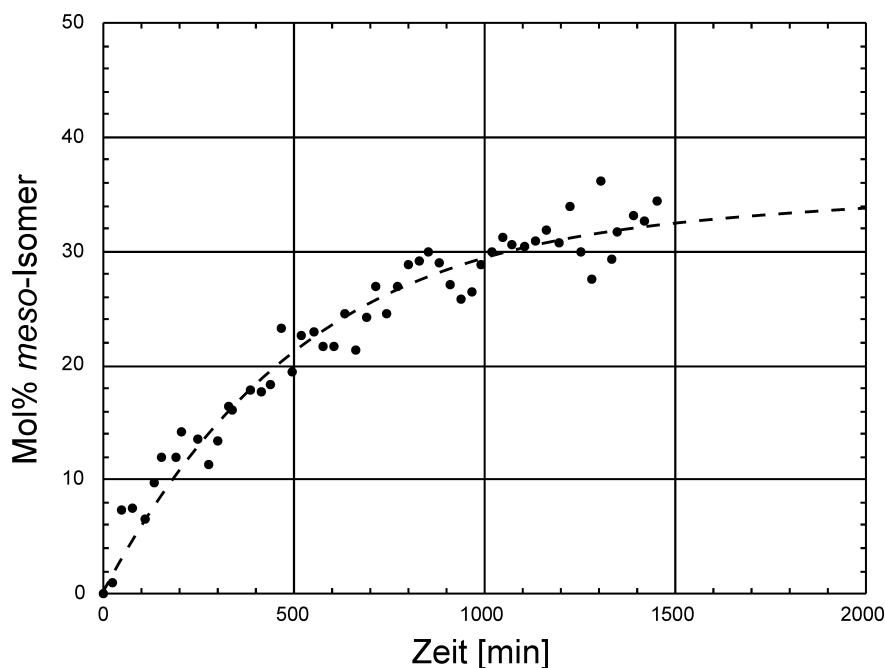


Abb. 15: Verlauf der Epimerisierung von **10** in [D<sub>8</sub>]THF bei –10°C.

Die Epimerisierung von Verbindung **12** in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur nahm bis zur Gleichgewichtseinstellung ca. 3 Tage in Anspruch, während im Fall von Verbindung **16** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –40 °C bereits nach 15 Minuten die Gleichgewichtseinstellung erreichte.

Obwohl die Verbindungen **10** und **12** das identische Dianion beinhalten, zeigten sich sowohl in der Geschwindigkeit der Epimerisierung als auch in der Gleichgewichtslage deutliche Unterschiede. In welchem Maße diese Unterschiede auf den Einfluß des unterschiedlichen Lösungsmittels oder des unterschiedlichen Kations zurückzuführen sind bleibt offen. Der

Wechsel von Benzilato(2-)- (**10**, **12**) zu 2-Methylactato(2-)-Liganden (**16**) führte zu einer deutlichen Beschleunigung der Epimerisierung.

#### 4.4 Kristallstrukturanalysen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen der Verbindungen ( $\Delta, \Delta/\Delta, \Delta$ )-**10**·2CH<sub>3</sub>CN, ( $\Delta$ )-**11**·THF, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, **13**, **14**, **15**·2THF und *meso*-**16** diskutiert. Neben der Beschreibung der Si-Koordinationspolyeder der Anionen bzw. Dianionen wird besonderer Wert auf die im Kristall gefundenen Konfigurationen und den Einfluß vorhandener Wasserstoff-Brückenbindungen auf die Strukturen gelegt. Es handelt sich bis auf ( $\Delta$ )-**11**·THF (racemisches Konglomerat enantiomorpher Kristalle) um racemische Gemische, bei denen die entgegengesetzt konfigurierten Enantiomere jeweils kristallographisch voneinander abhängig sind. Im übrigen wird auf die in Abschnitt 3.4.1 gemachten Ausführungen verwiesen.

##### 4.4.1 Kristallstruktur von Anilinium-( $\Delta, \Delta/\Delta, \Delta$ )-tetrakis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat—Diacetonitril [( $\Delta, \Delta/\Delta, \Delta$ )-**10**·2CH<sub>3</sub>CN]<sup>a)</sup>

Das racemische  $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ - $\mu$ -Oxo-disilicat **10** kristallisierte bei Raumtemperatur als Diacetonitril-Solvat aus dem Reaktionsansatz. Die Molekülstruktur des Dianions im Kristall von ( $\Delta, \Delta/\Delta, \Delta$ )-**10**·2CH<sub>3</sub>CN ist in Abb. 16 gezeigt.

Die Koordinationspolyeder um die zentralen Silicium-Atome entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden. Der Verzerrungsgrad (Übergang TBP→QP) beträgt 14.7% für Si1 und 13.8% für Si2; O9 ist jeweils das Pivot-Atom. Die axialen Positionen werden von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1, O3, O5 und O7 eingenommen, die äquatorialen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2, O4, O6 und O8 sowie dem die Silicium-Atome verbrückenden Atom O9. Die axialen Si–O-Abstände liegen im Bereich von 1.8363(18)–1.8049(16) Å und sind damit deutlich größer als die äquatorialen Si–O-Abstände mit 1.6509(12)–1.6586(13) Å. Die Si–O-Abstände des verbrückenden Sauerstoff-Atoms O9 sind mit 1.6148(14) Å (Si1–O9) und 1.6163(14) Å (Si2–O9) noch kürzer. Diese Si–O9-Abstände

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Reiner Willeke, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ;  $a$ , 15.639(3) Å;  $b$ , 15.996(3) Å;  $c$ , 16.538(3) Å;  $\alpha$ , 82.77(3)°;  $\beta$ , 61.95(3)°;  $\gamma$ , 60.97(3)°;  $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0346.

sind denen für tetrakoordinierte Silicium-Verbindungen mit Si–O–Si-Einheiten sehr ähnlich.<sup>[105]</sup>

Im Kristall von  $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ - $\mathbf{10}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  liegt ein Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus sechs N–H $\cdots$ O-Brücken vor, von denen fünf linear sind und eine gegabelt ist (Tabelle 7). Dieses System führt zur Ausbildung von Ketten entlang dem Basis-Vektor  $[1\ -1\ -1]$ .

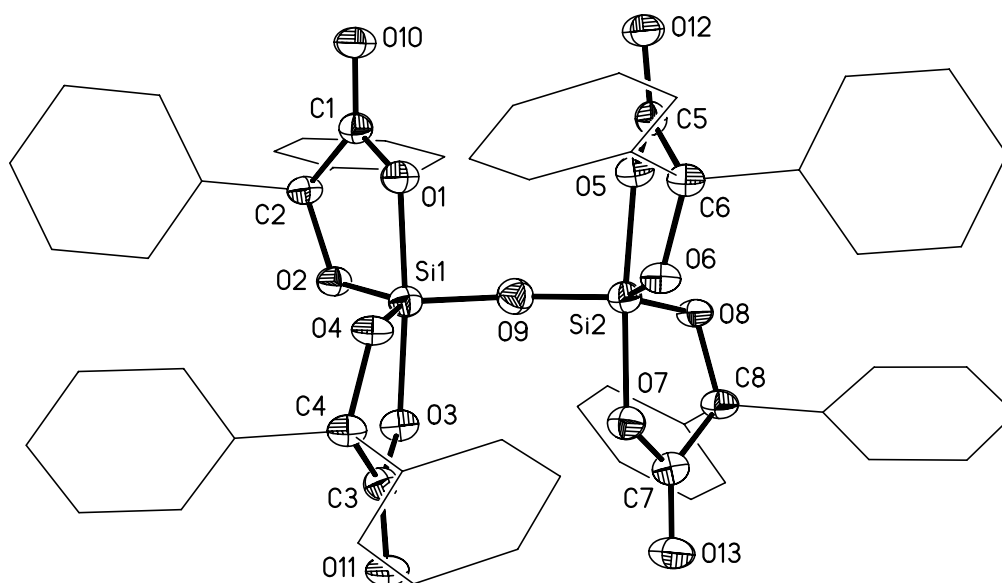


Abb. 16: Struktur des Dianions im Kristall von  $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ - $\mathbf{10}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [dargestellt wird das  $(\Delta,\Delta)$ -Enantiomer] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8086(18), Si1–O2 1.6543(13), Si1–O3 1.8363(18), Si1–O4 1.6509(12), Si1–O9 1.6148(14), Si2–O5 1.8330(16), Si2–O6 1.6586(13), Si2–O7 1.8049(16), Si2–O8 1.6510(13), Si2–O9 1.6163(14); O1–Si1–O2 88.93(7), O1–Si1–O3 174.81(6), O1–Si1–O4 89.74(7), O1–Si1–O9 92.80(7), O2–Si1–O3 88.20(7), O2–Si1–O4 124.89(6), O2–Si1–O9 116.76(7), O3–Si1–O4 88.36(6), O3–Si1–O9 92.35(7), O4–Si1–O9 118.33(7), O5–Si2–O6 87.80(7), O5–Si2–O7 174.57(6), O5–Si2–O8 88.62(7), O5–Si2–O9 92.11(7), O6–Si2–O7 89.43(7), O6–Si2–O8 124.17(7), O6–Si2–O9 119.70(7), O7–Si2–O8 89.07(7), O7–Si2–O9 93.31(7), O8–Si2–O9 116.09(7), Si1–O9–Si2 150.48(9).

Tabelle 7: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $(A,A/A,A)-\mathbf{10}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>a</sup>

D–H $\cdots$ A (intermolekular)	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]
N1–H11 $\cdots$ O11	0.93(2)	1.85(2)	2.766(2)	167(2)
N1–H21 $\cdots$ O13	0.93(2)	1.83(2)	2.756(2)	175(3)
N1–H31 $\cdots$ O3	0.96(3)	2.07(3)	3.020(3)	169.9(19)
N1–H31 $\cdots$ O11	0.96(3)	2.51(3)	3.178(3)	126.1(18)
N2–H12 $\cdots$ O12	0.92(2)	1.84(2)	2.761(2)	174(2)
N2–H22 $\cdots$ O5	0.90(3)	2.01(3)	2.901(3)	172(2)
N2–H32 $\cdots$ O10	0.98(2)	1.78(2)	2.750(2)	173(3)

<sup>a</sup> O3 $\cdots$ H31 $\cdots$ O11, 57.1(8) $^\circ$ .

#### 4.4.2 Kristallstruktur von Anilinium-bis[benzilato(2–)- $O^1,O^2$ ]hydroxosilicat—Tetrahydrofuran [ $(A)-\mathbf{11}\cdot\text{THF}$ ]<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat **11** kristallisierte bei Raumtemperatur als Tetrahydrofuran-Solvat aus dem Reaktionsansatz. Die Struktur des Anions im Kristall von  $(A)-\mathbf{11}\cdot\text{THF}$  ist in Abb. 17 gezeigt.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, mit einem Verzerrungsgrad von 10.8% (Übergang TBP $\rightarrow$ QP) und O5 als Pivot-Atom. Die untersuchte kristalline Phase ist enantiomorph, d.h. jeder Kristallit enthält nur Anionen identischer Konfiguration. Es wurde das racemische Produkt bestehend aus  $(A)-\mathbf{11}\cdot\text{THF}$ - und  $(A)-\mathbf{11}\cdot\text{THF}$ -Kristallen isoliert. Der Flack-Parameter<sup>[106]</sup> von  $x = 0.05(18)$  bestätigt die  $(A)$ -Konfiguration des untersuchten  $(A)-\mathbf{11}\cdot\text{THF}$ -Kristalls.

Die Benzilato(2–)-Liganden überbrücken je eine axiale (Carboxylatsauerstoff-Atom) und eine äquatoriale (Alkoholatsauerstoff-Atom) Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit jeweils 1.798(3)  $\text{\AA}$  deutlich länger als die beiden äquatorialen mit 1.650(3)  $\text{\AA}$  und 1.660(2)  $\text{\AA}$ . Der Hydroxo(1–)-Ligand besetzt eine äquatoriale Position; die entsprechende Si–O-Bindung weist mit 1.650(3)  $\text{\AA}$  den kürzesten Si–O-Abstand auf. Dieser ist vergleichbar mit denen in Silanolen<sup>[105]</sup> mit tetrakoordiniertem Silicium. Eine intermolekulare O5–H1 $\cdots$ O6-Wasserstoff-Brückenbindung führt zur Bildung von Ketten entlang dem Basis-Vektor [0 1 0].

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1$ ;  $a$ , 11.3633(14)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 12.5129(13)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 11.8372(14)  $\text{\AA}$ ;  $\beta$ , 91.155(15) $^\circ$ ;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0413.

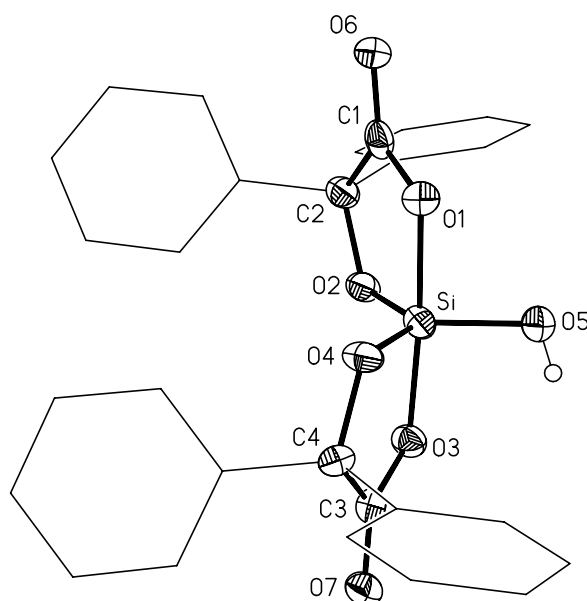


Abb. 17: Struktur des Anions im Kristall von  $(1)\text{-11}\cdot\text{THF}$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Numerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si–O1 1.798(3), Si–O2 1.658(2), Si–O3 1.798(3), Si–O4 1.660(2), Si–O5 1.650(3); O1–Si–O2 88.94(14), O1–Si–O3 175.83(14), O1–Si–O4 89.34(13), O1–Si–O5 90.51(15), O2–Si–O3 89.19(14), O2–Si–O4 123.32(13), O2–Si–O5 119.05(14), O3–Si–O4 88.58(13), O3–Si–O5 93.66(15), O4–Si–O5 117.61(14).

Des weiteren werden zwei gegabelte und eine lineare N–H $\cdots$ O-Wechselwirkung mit dem Anilinium-Kation gefunden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $(1)\text{-11}\cdot\text{THF}$ .<sup>a</sup>

D–H $\cdots$ A (intermolekular)	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]
O5–H1 $\cdots$ O6	0.78(5)	2.14(5)	2.851(4)	153(5)
N–H42 $\cdots$ O3	0.910	2.006	2.900(4)	167.3
N–H42 $\cdots$ O7	0.910	2.517	3.154(4)	127.4
N–H43 $\cdots$ O8 <sup>b</sup>	0.910	1.861	2.768(7)	173.6
N–H44 $\cdots$ O1	0.910	2.538	2.957(4)	108.6
N–H44 $\cdots$ O5	0.910	1.903	2.809(4)	173.5

<sup>a</sup> O3 $\cdots$ H42 $\cdots$ O7, 57.54(9) $^\circ$ ; O1 $\cdots$ H44 $\cdots$ O5, 65.19(9) $^\circ$ . <sup>b</sup> Das O8-Atom befindet sich in dem Tetrahydrofuran-Molekül.



#### 4.4.3 Kristallstruktur von Triethylammonium-*meso*-tetrakis[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat—Ditrichlormethan (*meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicat *meso*-**12** kristallisierte bei Raumtemperatur als Ditrichlormethan-Solvat aus dem Reaktionsansatz. Die Struktur des Dianions im Kristall von *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub> ist in Abb. 18 gezeigt.

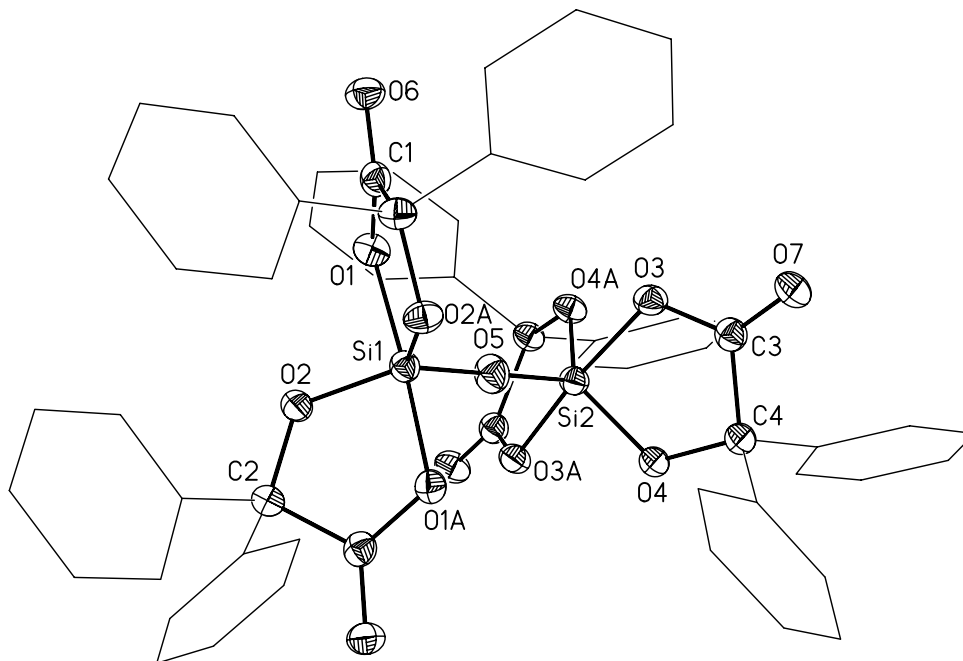


Abb. 18: Struktur des Dianions im Kristall von *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub> mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome (durch Symmetrieoperationen erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8083(15), Si1–O2 1.6646(13), Si1–O5 1.6165(17), Si2–O3 1.8008(13), Si2–O4 1.6705(14), Si2–O5 1.6146(17); O1–Si1–O1A 175.42(8), O1–Si1–O2 88.69(6), O1–Si1–O2A 89.05(6), O1–Si1–O5 92.29(4), O2–Si1–O2A 120.80(9), O2–Si1–O5 119.60(5), O3–Si2–O3A 171.11(8), O3–Si2–O4 88.23(6), O3–Si2–O4A 87.73(6), O3–Si2–O5 94.44(4), O4–Si2–O4A 125.98(9), O4–Si2–O5 117.01(4), Si1–O5–Si2 180.0.

Die Koordinationspolyeder um die Silicium-Atome entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden. Der Verzerrungsgrad (Übergang TBP→QP) beträgt 6.9% für Si1 und 21.5% für

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $C2/c$ ;  $a$ , 24.712(5) Å;  $b$ , 17.665(4) Å;  $c$ , 19.976(4) Å;  $\beta$ , 127.09(3)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0377.

Si2; O5 ist jeweils das Pivot-Atom. Die axialen Positionen werden von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 eingenommen, die äquatorialen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem die Silicium-Atome verbrückenden Atom O5. Die axialen Si–O-Abstände liegen bei 1.8008(13) Å (Si2–O3) und 1.8083(15) Å (Si1–O1) und sind damit deutlich größer als die äquatorialen Si–O-Abstände mit 1.6646(13) Å (Si1–O2) und 1.6705(14) Å (Si2–O4). Die Si–O-Abstände des verbrückenden Sauerstoff-Atoms O5 sind mit 1.6146(17) Å (Si2–O5) und 1.6165(17) Å (Si1–O5) die kürzesten dieser Verbindung. Diese Si–O5-Abstände sind denen für tetrakoordinierte Silicium-Verbindungen mit Si–O–Si-Einheiten sehr ähnlich.<sup>[105]</sup> In der asymmetrischen Einheit ist nur die Hälfte des Dianions, ein Triethylammonium-Kation und ein  $CHCl_3$ -Molekül enthalten. Im Kristall von *meso*-**12**·2 $CHCl_3$  liegt eine intermolekulare N–H···O6-Wasserstoff-Brückenbindung vor [N–H 0.92(2) Å, H···O6 1.83(2) Å, N···O6 2.729 Å, N–H···O6 167(3)°].

#### 4.4.4 Kristallstruktur von Triethylammonium-bis[benzilato(2–)- $O^1, O^2$ ]-hydroxosilicat (**13**)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5Si$ -Hydroxosilicat **13** kristallisierte aus dem Reaktionsansatz bei Raumtemperatur. Es wurden Kristallstrukturanalysen bei 173(2) K und 293(2) K durchgeführt, bei denen unterschiedliche kristalline Phasen beobachtet wurden. Durch drei aufeinanderfolgende Zellbestimmungen an dem selben Einkristall bei 293(2) K, 173(2) K und 293(2) K konnte gezeigt werden, daß es sich um einen reversiblen Phasenübergang handelt, der ohne die Zerstörung des Einkristalls abläuft. Die Molekülstruktur des Anions von **11** [in der kristallinen Phase bei 173(2) K] ist in Abb. 19 gezeigt.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Der Verzerrungsgrad (Übergang TBP→QP) beträgt 9.3%, mit O5 als Pivot-Atom. Die Benzilato(2–)-Liganden überbrücken je eine axiale (Carboxylatsauerstoff-Atom) und eine äquatoriale (Alkoholatsauerstoff-Atom) Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.8066(14) Å und 1.8067(14) Å deutlich länger als die beiden äquatorialen mit 1.6244(15) Å und 1.6653(15) Å. Der Hydroxo(1–)-Ligand besetzt eine äquatoriale Position, mit dem

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalysen wurden von Frau Dr. Brigitte Wagner [*T*, 173(2) K] und Herrn Dr. Reiner Willeke [*T*, 293(2) K], Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt: (a)  $\lambda$ , 0.71073 Å; *T*, 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ; *a*, 10.863(2) Å; *b*, 11.120(2) Å; *c*, 14.495(3) Å;  $\alpha$ , 82.02(3)°;  $\beta$ , 86.46(3)°;  $\gamma$ , 64.36(3)°;  $R_1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0479. — (b)  $\lambda$ , 0.71073 Å; *T*, 293(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ; *a*, 11.317(2) Å; *b*, 14.179(3) Å; *c*, 20.600(4) Å;  $\alpha$ , 88.77(3)°;  $\beta$ , 81.42(3)°;  $\gamma$ , 78.35(3)°;  $R_1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0796.

kürzesten Si–O-Abstand von 1.6244(15) Å. Dieser Abstand ist vergleichbar mit denen in Silanolen<sup>[107]</sup> mit tetrakoordiniertem Silicium.

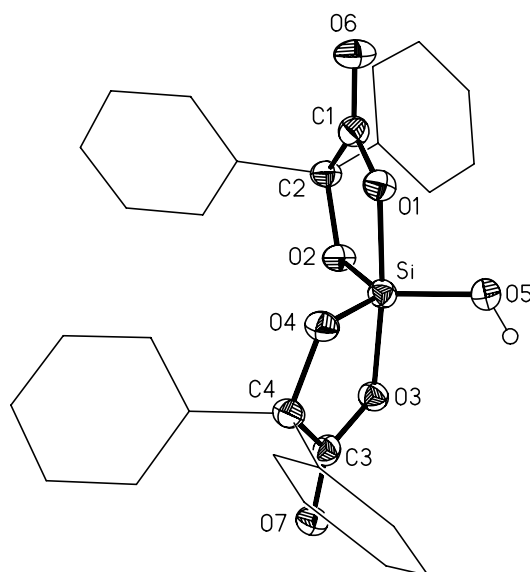


Abb. 19: Struktur des Anions [( $\Lambda$ )-Enantiomer] von **13** [in der kristallinen Phase bei 173(2) K] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Numerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.8067(14), Si–O2 1.6653(15), Si–O3 1.8066(14), Si–O4 1.6597(14), Si–O5 1.6244(15); O1–Si–O2 88.22(7), O1–Si–O3 173.87(6), O1–Si–O4 88.62(7), O1–Si–O5 90.52(7), O2–Si–O3 88.26(7), O2–Si–O4 121.07(7), O2–Si–O5 118.58(8), O3–Si–O4 88.90(7), O3–Si–O5 95.57(7), O4–Si–O5 120.28(8).

Eine O5–H1 $\cdots$ O7-Wasserstoff-Brückenbindung führt zur Bildung von zentrosymmetrischen Dimeren. Des weiteren wird eine gegabelte N–H2 $\cdots$ O1/O6-Wechselwirkung mit dem Triethylammonium-Kation gefunden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **13** bei 173(2) K.<sup>a</sup>

D–H $\cdots$ A (intermolekular)	D–H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D–H $\cdots$ A [°]
O5–H1 $\cdots$ O7	0.82(3)	1.94(3)	2.760(2)	170(3)
N–H2 $\cdots$ O1	1.00(3)	2.59(4)	3.246(3)	123(2)
N–H2 $\cdots$ O6	1.00(3)	1.88(3)	2.877(3)	176(3)

<sup>a</sup> O1 $\cdots$ H2 $\cdots$ O6, 57.0(9)°.

## 4.4.5 Kristallstruktur von Triethylammonium-bis[benzilato

 $(2-)-\text{O}^1,\text{O}^2$ ][trimethylsilanolato(1-)]silicat (**14**)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **14** kristallisierte bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsansatz. Exemplarisch für die drei sehr ähnlichen Anionen in der asymmetrischen Einheit (*Anion I, II* und *III*) ist die Struktur des *Anions I* im Kristall von **14** in Abb. 20 gezeigt.

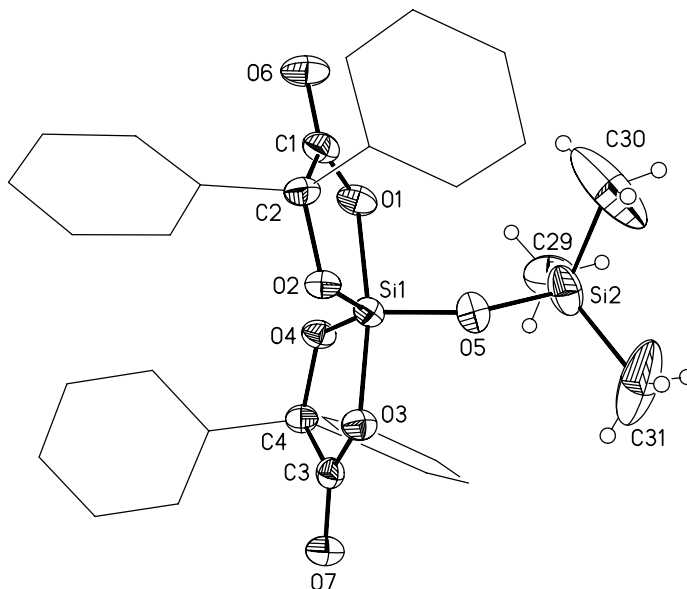


Abb. 20: Struktur des *Anions I* [( $\Delta$ )-Enantiomer] im Kristall von **14** [die asymmetrische Einheit enthält noch zwei weitere sehr ähnliche Anionen (*Anion II* und *III*) und drei Triethylammonium-Kationen] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für *Anion I*: Si1–O1 1.8246(19), Si1–O2 1.6638(18), Si1–O3 1.7879(18), Si1–O4 1.6640(19), Si1–O5 1.610(2), Si2–O5 1.615(2), Si2–C29 1.854(3), Si2–C30 1.855(5), Si2–C31 1.848(5); O1–Si1–O2 87.68(9), O1–Si1–O3 169.50(10), O1–Si1–O4 85.94(9), O1–Si1–O5 95.66(10), O2–Si1–O3 89.07(9), O2–Si1–O4 127.09(10), O2–Si1–O5 115.50(10), O3–Si1–O4 89.07(9), O3–Si1–O5 94.84(10), O4–Si1–O5 117.39(10), O5–Si2–C29 109.59(16), O5–Si2–C30 108.51(19), O5–Si2–C31 107.79(17), C29–Si2–C30 109.4(2), C29–Si2–C31 109.9(2), C30–Si2–C31 111.6(3), Si1–O5–Si2 156.70(14).

Die Koordinationspolyeder um die pentakoordinierten Silicium-Atome (Si1, Si3, Si5) der drei kristallographisch unabhängigen Anionen entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden, mit

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 18.069(4)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 18.844(4)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 32.762(7)  $\text{\AA}$ ;  $\beta$ , 103.18(3) $^\circ$ ;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0588.

Verzerrungsgraden von 25.6% (*Anion I*), 24.3% (*Anion II*) und 30.4% (*Anion III*) (Übergang TBP→QP) und den äquatorialen Sauerstoff-Atomen O5, O12 und O19 als Pivot-Atomen.

Die Benzilato(2-)-Liganden überbrücken je eine axiale (Carboxylatsauerstoff-Atom) und eine äquatoriale (Alkoholatsauerstoff-Atom) Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7875(19)–1.8246(19) Å deutlich länger als die äquatorialen mit 1.6676(18)–1.608(2) Å (diese Angaben beziehen sich auf *Anion I, II* und *III*). Die Trimethylsilanolato(1-)-Liganden besetzen äquatoriale Positionen und weisen die kürzesten Si–O-Abstände zum pentakoordinierten Silicium auf [1.610(2) Å (*Anion I*), 1.612(2) Å (*Anion II*), 1.608(2) Å (*Anion III*)]. Dieser Abstand ist vergleichbar mit denen in Siloxanen mit tetrakoordiniertem Silicium.<sup>[105]</sup>

Die Koordinationspolyeder um die tetrakoordinierten Silicium-Atome (Si2, Si4, Si6) sind wegen der großen thermischen Auslenkungselipsoide der CH<sub>3</sub>-Gruppen und der allgemein mäßigen Qualität der Strukturbestimmung nicht sehr gut bestimmt. Es handelt sich um verzerrte Tetraeder mit Si–O Abständen von 1.611(2)–1.615(2) Å. Die  $\lambda^5\text{Si}-\text{O}-\lambda^4\text{Si}$  Winkel liegen im Bereich von 154.83(15)–156.70(14)°.

Die drei NH-Protonen der Triethylammonium-Kationen bilden Wasserstoff-Brückenbindungen zu Carbonylsauerstoff-Atomen der Anionen aus (Tabelle 10).

Tabelle 10: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **14**.

D–H⋯A (intermolekular)	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
N1–H1N⋯O21	0.93(4)	1.87(4)	2.776(3)	168(4)
N2–H2N⋯O14	0.93(4)	1.84(4)	2.770(3)	171(4)
N3–H3N⋯O6	0.96(4)	1.79(4)	2.752(3)	171(3)

#### 4.4.6 Kristallstruktur von Lithium-bis[benzilato(2-)- $\text{O}^1,\text{O}^2$ ][methanolato(1-)]-silicat—Ditetrahydrofuran (**15**·2THF)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **15** kristallisierte in Form eines Ditetrahydrofuran-Solvates bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsansatz. Die beiden kristallographisch unabhängigen Anionen (*Anion I* und *II*) im Kristall von **15**·2THF sind in Abb. 21 und Abb. 22 gezeigt.

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 253(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 20.255(4) Å;  $b$ , 18.570(4) Å;  $c$ , 20.423(4) Å;  $\beta$ , 115.92(3)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0578.

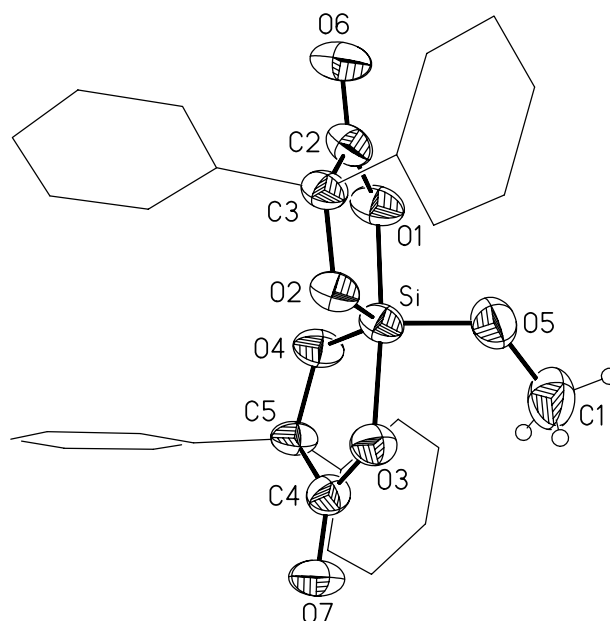


Abb. 21: Struktur von *Anion I* im Kristall von  $15 \cdot 2\text{THF}$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.797(3), Si–O2 1.658(3), Si–O3 1.811(3), Si–O4 1.664(3), Si–O5 1.633(3); O1–Si–O2 88.72(14), O1–Si–O3 174.32(15), O1–Si–O4 88.84(14), O1–Si–O5 90.42(16), O2–Si–O3 88.60(13), O2–Si–O4 122.22(15), O2–Si–O5 118.23(16), O3–Si–O4 88.35(13), O3–Si–O5 95.26(15), O4–Si–O5 119.50(17).

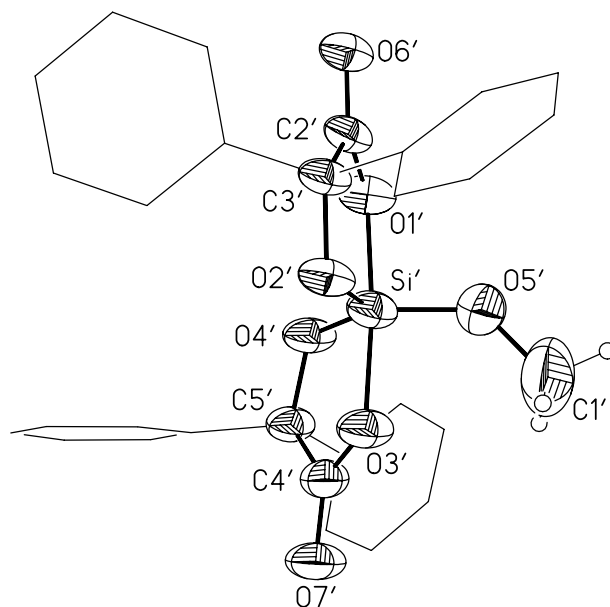


Abb. 22: Struktur von *Anion II* im Kristall von  $15 \cdot 2\text{THF}$  mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si'–O1' 1.795(3), Si'–O2' 1.658(3), Si'–O3' 1.810(3), Si'–O4' 1.660(3), Si'–O5' 1.629(4); O1'–Si'–O2' 89.03(15), O1'–Si'–O3' 174.42(16), O1'–Si'–O4' 88.33(15), O1'–Si'–O5' 90.40(17), O2'–Si'–O3' 88.85(15), O2'–Si'–O4' 121.91(17), O2'–Si'–O5' 119.15(17), O3'–Si'–O4' 88.41(14), O3'–Si'–O5' 95.14(17), O4'–Si'–O5' 118.89(18).

Die Koordinationspolyeder um die Silicium-Atome entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden, mit einem Verzerrungsgrad von 10.7% (*Anion I*) und 10.0% (*Anion II*) (Übergang TBP→QP) und O5 bzw. O5' als Pivot-Atomen.

Die Benzilato(2-)-Liganden überbrücken je eine axiale (Carboxylatsauerstoff-Atom) und eine äquatoriale (Alkoholatsauerstoff-Atom) Position. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.795(3)–1.811(3) Å deutlich länger als die äquatorialen mit 1.629(4)–1.664(3) Å. Die Methanolato(1-)-Liganden besetzen jeweils äquatoriale Positionen und weisen mit 1.633(3) Å (*Anion I*) und 1.629(4) Å (*Anion II*) die kürzesten Si–O-Abstände auf. Diese Abstände sind vergleichbar mit denen in Alkoxysilanen mit tetrakoordiniertem Silicium.<sup>[105]</sup>

Die Lithium-Kationen sind verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen koordiniert. Je zwei Tetrahydrofuran-Moleküle und zwei Carbonylsauerstoff-Atome (O7–Li–O7' bzw. O6–Li'–O6') sind an dieser Anordnung beteiligt und bilden ein lineares Aggregat entlang dem Basis-Vektor [1 0 0] (Abb. 23). Die Strukturbestimmung ist von mäßiger Qualität.

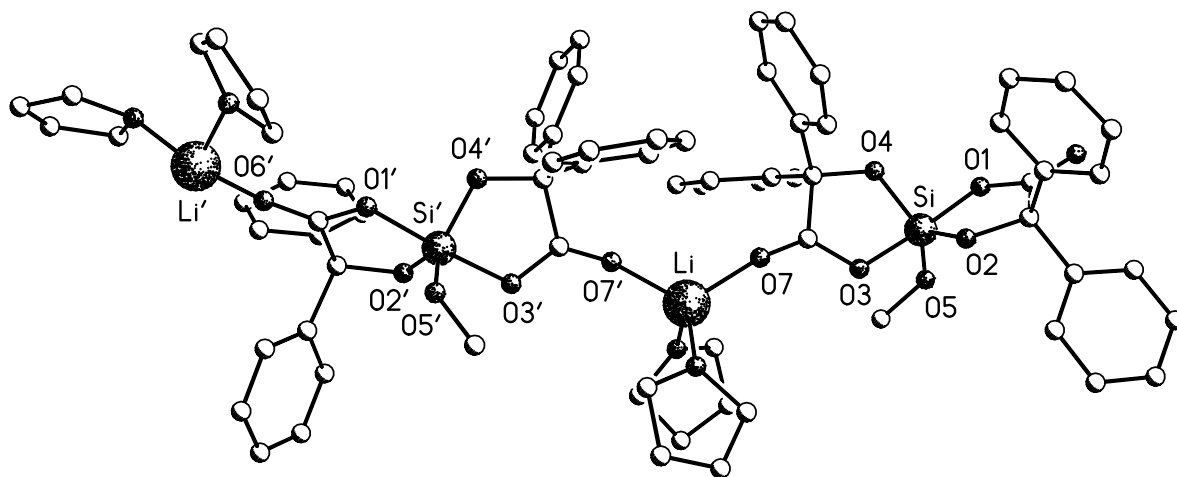


Abb. 23: Koordinationsaggregat im Kristall von **15**·2THF (Kugel-Stab-Darstellung).

#### 4.4.7 Kristallstruktur von Triethylammonium-*meso*-tetrakis[2-methylactato-(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>]- $\mu$ -oxo-disilicat (*meso*-**16**)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat *meso*-**16** kristallisierte bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsansatz. Die Struktur des Dianions im Kristall von *meso*-**16** ist in Abb. 24 gezeigt.

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $C2/c$ ;  $a$ , 16.332(3) Å;  $b$ , 12.164(2) Å;  $c$ , 20.504(4) Å;  $\beta$ , 112.08(3)°;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0375.

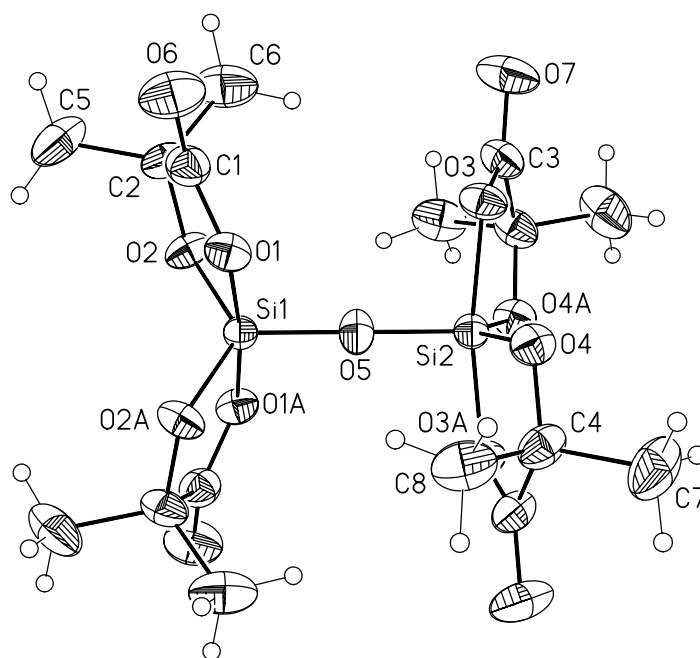


Abb. 24: Struktur des Dianions im Kristall von *meso*-**16** mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Numerierungsschemas ausgewählter Atome (die symmetrieäquivalenten Atome des Koordinationspolyeders sind mit „A“ gekennzeichnet). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8032(13), Si1–O2 1.6662(13), Si1–O5 1.614(2), Si2–O3 1.8141(14), Si2–O4 1.6633(14), Si2–O5 1.599(2); O1–Si1–O1A 173.06(9), O1–Si1–O2 88.81(7), O1–Si1–O2A 87.95(7), O1–Si1–O5 93.47(5), O2–Si1–O2A 124.33(10), O2–Si1–O5 117.84(5), O3–Si2–O3A 169.81(10), O3–Si2–O4 87.33(6), O3–Si2–O4A 88.23(6), O3–Si2–O5 95.10(5), O4–Si2–O4A 128.33(11), O4–Si2–O5 115.83(5), Si1–O5–Si2 180.0.

Die Koordinationspolyeder um die beiden Silicium-Atome entsprechen verzerrten trigonalen Bipyramiden. Der Verzerrungsgrad (Übergang TBP→QP) beträgt 16.0% für Si1 und 27.5% für Si2, O5 ist jeweils das Pivot-Atom. Die axialen Positionen werden von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 eingenommen, die äquatorialen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem die Silicium-Atome verbrückenden Atom O5. Die axialen Si–O-Abstände liegen bei 1.8032(13) Å (Si1–O1) und 1.8141(14) Å (Si2–O3) und sind damit deutlich größer als die äquatorialen mit 1.599(2) Å und 1.6662(13) Å. Die Si–O-Abstände des verbrückenden Sauerstoff-Atoms O5 sind mit 1.599(2) Å (Si2–O5) und 1.614(2) Å (Si1–O5) die kürzesten Si–O-Abstände. Diese sind vergleichbar mit Si–O-Abständen in Siloxanen mit tetrakoordiniertem Silicium.<sup>[105]</sup>

In der asymmetrischen Einheit ist nur eine Hälfte des Dianions und ein Triethylammoniumkation enthalten. Im Kristall von *meso*-**16** liegt eine lineare intermolekulare N–H⋯O3-Wasserstoff-Brückenbindung vor [N–H 0.90(3) Å, H⋯O3 1.94(3) Å, N⋯O3 2.819(2) Å, N–H⋯O3 165(2)°].



#### 4.4.8 Vergleich der Strukturen anionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionischer $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit $\text{SiO}_5$ -Gerüst

Die strukturell untersuchten Verbindungen  $(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ -**10**·2CH<sub>3</sub>CN,  $(\Delta)$ -**11**·THF, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, **13**, **14**, **15**·2THF und *meso*-**16** weisen neben dem gemeinsamen  $\text{SiO}_5$ -Gerüst mindestens eines Silicium-Atoms auch je zwei zweizählige Benzilato(2-)-Liganden [außer *meso*-**16** mit zwei 2-Methylactato(2-)-Liganden] auf. Somit läßt sich der Einfluß des fünften einzähligen Olato(1-)-Liganden (Pivot-Atom) auf die Geometrie der Koordinationspolyeder und die zwischen den  $\lambda^5\text{Si}$ -Zentren und den Olato(1-)-Liganden gebildeten Bindungen diskutieren (Tabelle 11).

Tabelle 11: Vergleich der  $\lambda^5\text{Si}$ -O(Pivot-Atom)-Abstände und der Berry-Verzerrung.

Verbindung	Si-O-Abstand [Å]	Berry-Verzerrung [%]
$(\Delta,\Delta/\Delta,\Delta)$ - <b>10</b> ·2CH <sub>3</sub> CN	Si1-O9	1.6148(14)
	Si2-O9	1.6163(14)
$(\Delta)$ - <b>11</b> ·THF	Si-O5	1.650(3)
<i>meso</i> - <b>12</b> ·2CHCl <sub>3</sub>	Si1-O5	1.6146(17)
	Si2-O5	1.6146(17)
<b>13</b>	Si-O5	1.6244(15)
<b>14</b>	Si1-O5	1.610(2)
	Si3-O12	1.612(2)
	Si5-O19	1.608(2)
<b>15</b> ·2THF	Si-O5	1.664(3)
	Si'-O5'	1.660(3)
<i>meso</i> - <b>16</b>	Si1-O5	1.614(2)
	Si2-O5	1.599(2)

Die Berry-Verzerrungen liegen in einem Bereich von 6.9% bis 30.4%. An der Kristallstruktur von *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, in der die beiden  $\lambda^5\text{Si}$ -Zentren mit identischer Konnektivität deutlich unterschiedliche Berry-Verzerrungen von 6.9% und 21.5% aufweisen, wird deutlich, daß Packungseffekte einen erheblichen Einfluß auf die Verzerrung des Koordinationspolyeders haben. Im Fall der  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicate  $(\Delta)$ -**11**·THF und **13**, bei denen der sterische

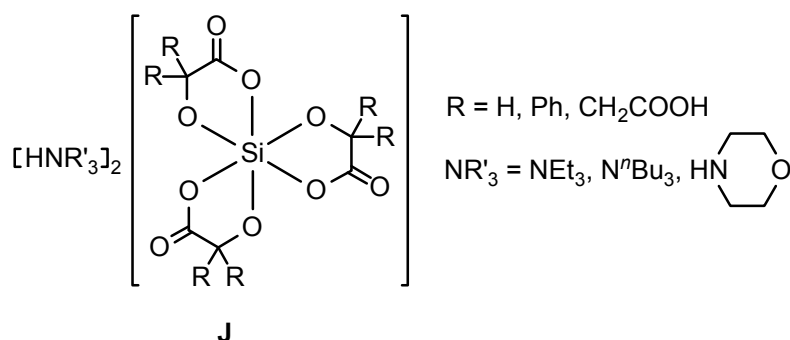
Anspruch des Olato(1-)-Liganden am kleinsten ist, werden Berry-Verzerrungen von 9.3% und 10.8% gefunden.

Die  $\lambda^5\text{Si}-\text{O}(\text{Pivot-Atom})$ -Abstände liegen für Verbindungen mit Si-O-Si-Einheit im Bereich von 1.599(2)–1.6163(14) Å; dabei macht es keinen Unterschied, ob das zweite Silicium-Atom tetra- oder pentakoordiniert ist. Eine Abweichung von diesem Bereich beobachtet man bei den  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicaten (*1*)-**11**·THF und **13** mit 1.650(3) Å und 1.6244(15) Å. Da es sich in beiden Fällen um das identische Anion handelt, scheinen auch in Bezug auf die Bindungsabstände Effekte der Kristallpackung (einschließlich Wasserstoff-Brückenbindungen) einen deutlichen Einfluß (von fast 3 pm) zu haben. Die  $\lambda^5\text{Si}-\text{O}(\text{Pivot-Atom})$ -Abstände von 1.664(3) Å und 1.660(3) Å des  $\lambda^5\text{Si}$ -[Methanolato(1-)]silicates **15**·2THF sollten aufgrund der mäßigen Qualität der Strukturbestimmung nicht allein diskutiert werden, deuten jedoch auf einen aufgeweiteten  $\lambda^5\text{Si}-\text{O}$ -Abstand des Methanolato(1-)-Liganden.

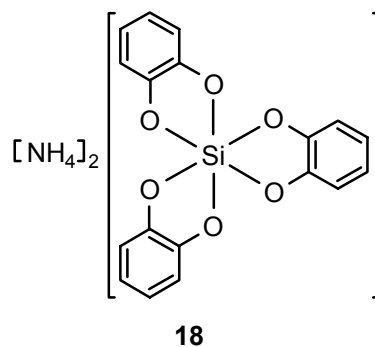
## 5 DIANIONISCHE $\lambda^6\text{Si}$ -SILICATE MIT $\text{SiO}_6$ -GERÜST

### 5.1 Zielsetzung

I. In jüngerer Zeit sind eine Reihe dianionischer  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit drei zweizähligen Diolato(2-)-Liganden erstmals oder nach verbesserten Methoden dargestellt und strukturell charakterisiert worden. Dazu zählen Verbindungen mit drei Ethan-1,2-diolato(2-)-,<sup>[108]</sup> Hydroximato(2-)-,<sup>[109,110]</sup> Oxalato(2-)-<sup>[111-117]</sup> oder Salicylato(2-)-Liganden.<sup>[115,116]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun auch  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren in der Synthese von  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten eingesetzt werden. Durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure und zwei Moläquivalenten eines Amins sollten Verbindungen des Formeltyps **J** dargestellt werden.



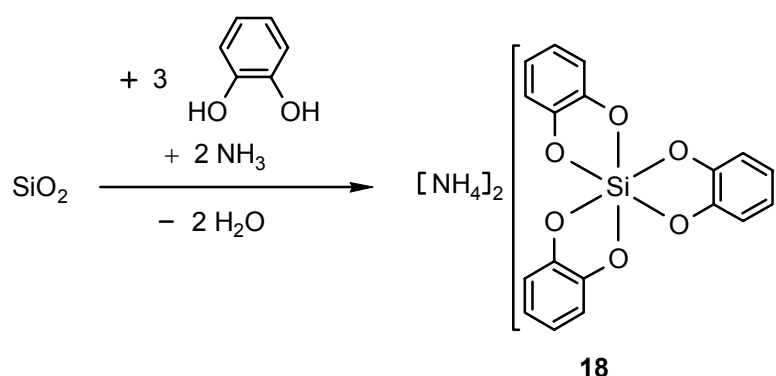
In der Chemie des hexakoordinierten Siliciums spielt das Dianion Tris[benzol-1,2-diolato(2-)]silicat eine herausragende Rolle.<sup>[5,118]</sup> Es ist in stark basischen wäßrigen Lösungen ausgehend von  $\text{SiO}_2$  zugänglich, und es existieren eine Vielzahl von strukturell charakterisierten Verbindungen, die dieses Dianion enthalten. Barnum beschrieb 1970 die Synthese des entsprechenden Ammonium-Salzes **18** ausgehend von Kieselgel in konzentrierter ammoniakalischer Lösung,<sup>[119,120]</sup> konnte das zuerst gebildete kristalline Produkt jedoch nicht vollständig charakterisieren. Diese Synthese sollte im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von pyrogener Kieselsäure nachvollzogen werden und das Produkt durch Röntgenbeugung an einem Einkristall untersucht werden. Da Ammonium-Ionen in biologischen Systemen toleriert werden, sollte diese Verbindung als Silicium-Quelle für Untersuchungen zur  $\text{SiO}_2$ -Biomineralisation bereitgestellt werden.



## 5.2 Synthesen

### 5.2.1 Synthese von Ammonium-tris[1,2-benzoldiolato(2-)]silicat—Hydrat ( $\mathbf{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **18** wurde durch Umsetzung von pyrogener Kieselsäure (Wacker HDK N20) mit drei Moläquivalenten Brenzkatechin in konzentrierter ammoniakalischer Lösung in Anlehnung an eine Vorschrift von Barnum<sup>[120]</sup> bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 12).



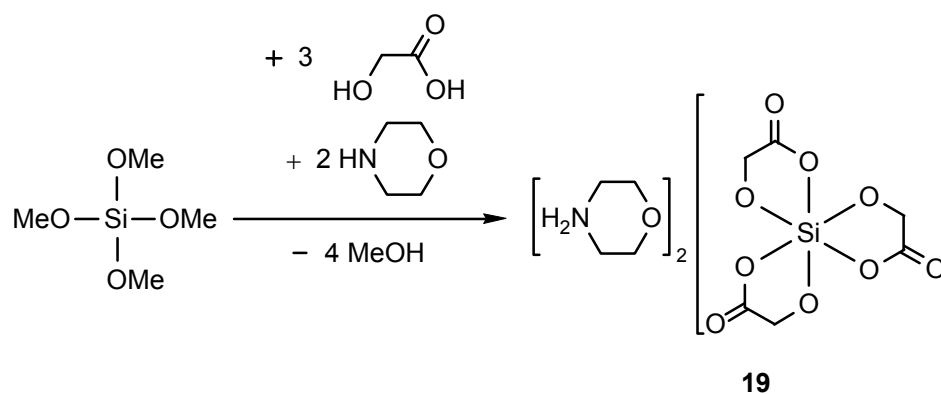
Schema 12: Synthese des Silicates **18**.

Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte das Kokristallisat  $\mathbf{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$  in Form farbloser Würfel, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wie von Barnum et al. beschrieben, entweicht der Ammoniak aus den Kristallen, sobald diese der Reaktionslösung entnommen werden. Trocknet man die Kristalle im Vakuum, so kommt man zu einem farblosen Pulver, dessen Analyse dem Hydrat  $\mathbf{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Dieses Pulver ist lagerfähig und besser zu handhaben als das Solvat  $\mathbf{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ . Die Identität von  $\mathbf{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR;  $^{13}\text{C}$ - und

$^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) sichergestellt. Außerdem wurde das Solvat  $\mathbf{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{NH}_3$  mittels Einkristall-Röntgenbeugung strukturell charakterisiert.

### 5.2.2 Synthese von Morpholinium-*mer*-tris[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat (**19**)

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **19** wurde durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten Glycolsäure und zwei Moläquivalenten Morpholin in Methanol/Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 13).

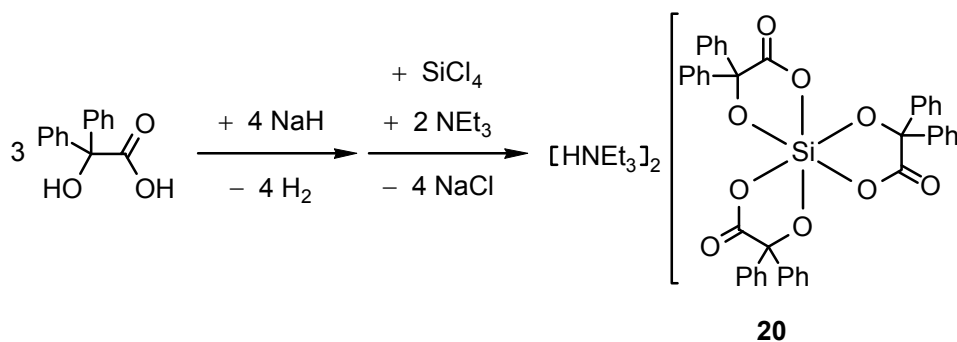


Schema 13: Synthese des Silicates **19**.

Die Edukte wurden in Methanol gelöst, und die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe des dreifachen Volumens Tetrahydrofuran kristallisierte **19** bei Raumtemperatur innerhalb einer Standzeit des Ansatzes von 2 Tagen in Form kleiner farbloser Prismen (Ausbeute 91%). Ohne die Zugabe von Tetrahydrofuran bildeten sich innerhalb einer Standzeit von 6 Wochen große prismatische Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Identität von **19** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen waren nur erfolgreich, wenn die Reaktionsmischung vor der Kristallisation von **19** untersucht wurde, da sich kristallines **19** als unlöslich in Aceton,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF, DMSO, EtOAc, MeOH,  $\text{MeNO}_2$ , Tetrahydrofuran und Toluol erwies. In Wasser löst sich **19** unter Zersetzung und es wird die Bildung eines Gels beobachtet.

### 5.2.3 Synthese von Triethylammonium-*fac*-tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat— Hemi-1,4-dioxan (*fac*-**20**· $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **20** wurde durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit drei Moläquivalenten Benzilsäure, vier Moläquivalenten Natriumhydrid und zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 0 °C dargestellt (Schema 14).



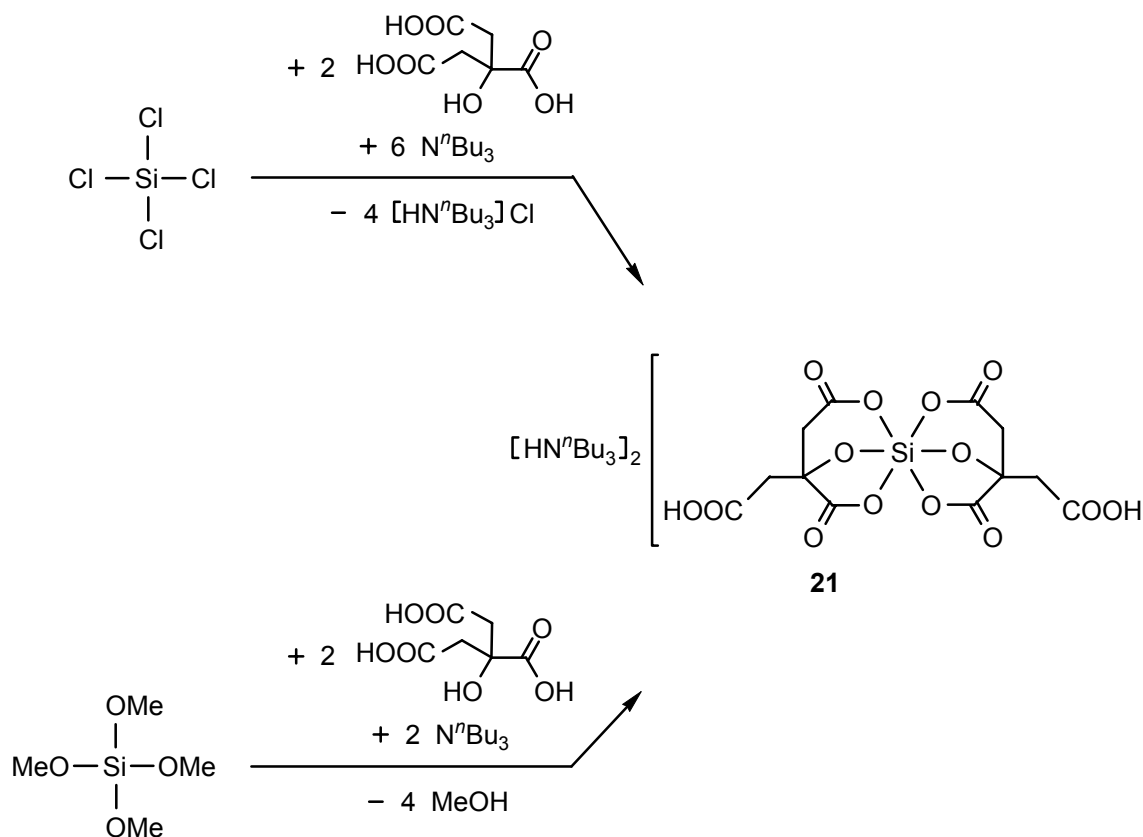
Schema 14: Synthese des Silicates **20**.

Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das gebildete Natriumchlorid abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde dann unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus 1,4-Dioxan/Acetonitril/Diethylether/*n*-Pentan [1:2:2:4 (v/v/v/v)] umkristallisiert (Ausbeute 56%). Die Identität des isolierten Produktes *fac*-**20**· $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Mit Methanol reagiert **20** spontan, vermutlich unter Bildung eines  $\lambda^5\text{Si}$ -[Methanolato(1-)]silicates [ $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -112.8$ ], und mit geringen Mengen Wasser erfolgt die Bildung des  $\mu$ -Oxo-disilicates **12**. Somit ist plausibel, daß **20** nicht ausgehend von Tetramethoxysilan (analog zur Synthese von **19**) dargestellt werden konnte.

### 5.2.4 Synthese von Tri(*n*-butyl)ammonium-(*R,R/S,S*)-bis[citrato(3-)- $O^1, O^3, O^6$ ]silicat [(*R,R/S,S*)-(**21**)]

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **21** wurde zum einen (a) durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit zwei Moläquivalenten Zitronensäure und sechs Moläquivalenten Tri(*n*-butyl)amin in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt, zum anderen (b) durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit zwei Moläquivalenten Zitronensäure und zwei Moläquivalenten Tri(*n*-butyl)amin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhalten (Schema 15).

Schema 15: Synthese des Silicates **21**.

Ausgehend von Tetrachlorsilan (a) konnte **21** nach Entfernen des Acetonitrils unter vermindertem Druck durch Zugabe von Aceton ausgefällt und durch Filtration isoliert werden. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierende Kristallisation aus Acetonitril/Diethylether. Hierbei wurde (*R,R/S,S*)-**21** in Form farbloser prismatischer Kristalle erhalten (Ausbeute 40%), die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausgehend von Tetramethoxysilan (b) kristallisierte (*R,R/S,S*)-**21** direkt aus dem Reaktionsgemisch. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 1 Tag bei Raumtemperatur wurde **21** in einer Ausbeute von 93% isoliert. Die Identität von (*R,R/S,S*)-**21** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR;  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Auch bei Umsetzungen von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten Zitronensäure und zwei Moläquivalenten Tri(*n*-butyl)amin wurde ausschließlich die Bildung des  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicates **21** beobachtet. Die zwei nicht koordinierten Säurefunktionen von **21** sind prinzipiell für weitere Reaktionen zugänglich. Die Produkte solcher Folgereaktionen könnten mit Wasser unter Freisetzung neuer chiraler Zitronensäurederivate zersetzt werden. Durch Kationentausch der Tri(*n*-butyl)ammonium-Kationen von (*R,R/S,S*)-**21** gegen ein enantiomerenreines Kation

und anschließende Kristallisation könnte die Racematspaltung in (*R,R*)-**21** und (*S,S*)-**21** gelingen.

### 5.3 NMR-Untersuchungen

Die  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **18**·H<sub>2</sub>O, *mer*-**19**, *fac*-**20**·½C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> und (*R,R/S,S*)-**21** wurden <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für Verbindungen des hexakoordinierten Siliciums mit  $\text{SiO}_6$ -Gerüst (Tabelle 12). Die im Festkörper beobachteten isotropen <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen für **18**·H<sub>2</sub>O sind vergleichbar mit den für andere Salze dieses Dianions beobachteten<sup>[118]</sup> und lassen keine koordinative Beteiligung des Kristallwassers, wie sie von Barnum postuliert wurde,<sup>[120]</sup> vermuten. Die Unterschiede der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen in Lösung und im Festkörper sind für die Verbindungen *mer*-**19** und *fac*-**20**·½C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> klein und lassen den Schluß zu, daß die durch Kristallstrukturanalysen abgesicherten Konstitutionen in Lösung erhalten bleiben.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von kristallinem *mer*-**19** scheiterten NMR-Untersuchungen an Lösungen. Bei frisch präparierten Reaktionsgemischen in CD<sub>3</sub>OD (ohne Zugabe von Tetrahydrofuran) gelang es, ein intensives Resonanzsignal bei –142.8 ppm nachzuweisen. Um welches Isomer (oder Isomerengemisch) des  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicates **19** es sich dabei handelte, konnte jedoch nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden.

Tabelle 12: Isotrope <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebungen der untersuchten dianionischen  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate bei 23 °C.

Verbindung	<sup>29</sup> Si (Festkörper)	<sup>29</sup> Si (Lösung)	Lösungsmittel
<b>18</b> ·H <sub>2</sub> O	–144.5	—	—
<i>mer</i> - <b>19</b>	–142.0	–142.8 <sup>a</sup>	CD <sub>3</sub> OD
<i>fac</i> - <b>20</b> ·½C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	–150.4	–150.4	CD <sub>3</sub> CN
( <i>R,R/S,S</i> )- <b>21</b>	–167.4	—	—

<sup>a</sup> NMR-Untersuchungen an Reaktionsgemischen vor der Kristallisation.



Kristallines  $\text{fac-20} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  weist eine recht gute Löslichkeit in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auf. In Lösung wurde in  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten jeweils nur ein Signalsatz beobachtet. Dieser Befund spricht für das Vorliegen des  $\text{C}_3$ -symmetrischen  $\text{fac}$ -Isomers auch in Lösung. Es wäre allerdings ebenso denkbar, daß das Dianion in Lösung schnell isomerisiert und daher gemittelte Signale der  $\text{fac/mer}$ -Diastereomere beobachtet werden. In Experimenten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde jedoch keine Signal-Verbreiterung beobachtet. In NMR-Experimenten in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde Zersetzung beobachtet. Die hohe Konfigurationsstabilität des Tris[4-isopropyltropolonato(1-)]silicium(IV) Kations<sup>[121]</sup> und des Tris[salicylato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat Dianions<sup>[116]</sup> legen es jedoch nahe, von einer hohen Konfigurationsstabilität auch des Dianions von  $\text{fac-20}$  auszugehen.

Kristallines  $(R,R/S,S)\text{-21}$  weist zwar eine recht gute Löslichkeit in  $\text{CD}_3\text{CN}$  auf,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimente scheiterten jedoch. In  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten wurden neben einem gut aufgelösten Signalsatz auch weitere schwächere Resonanzen beobachtet, die auf das Vorliegen einer weiteren Silicat-Species in Lösung hindeuten.

## 5.4 Kristallstrukturanalysen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen der Verbindungen  $\mathbf{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{mer-19}$ ,  $\text{fac-20} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und  $(R,R/S,S)\text{-21}$  diskutiert. Neben der Beschreibung der Si-Koordinationspolyeder der Dianionen wird besonderer Wert auf die im Kristall gefundenen Konfigurationen und den Einfluß vorhandener Wasserstoff-Brückenbindungen auf die Struktur gelegt. Es handelt sich in allen vier Fällen um racemische Gemische, bei denen die entgegengesetzt konfigurierten Enantiomere jeweils kristallographisch voneinander abhängig sind.

### 5.4.1 Kristallstruktur von Ammonium-tris[benzol-1,2-diolato(2-)]silicat— Dihydrat—Diammoniak ( $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ )<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat **18** kristallisierte bei Raumtemperatur aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung als ein Wasser und Ammoniak enthaltene Solvat. Die Struktur des Dianions im Kristall von  $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$  ist in Abb. 25 gezeigt.

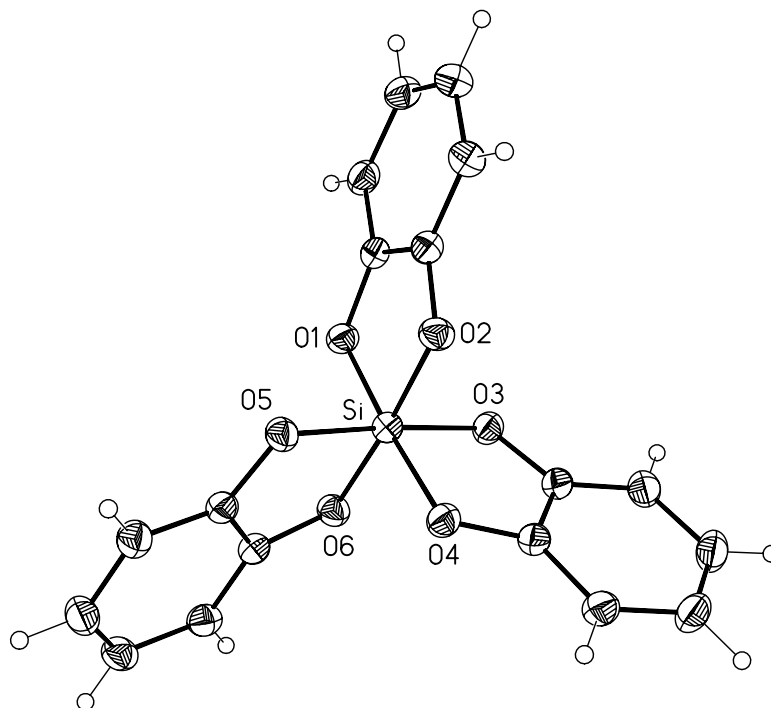


Abb. 25: Struktur des Dianions im Kristall von  $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$  [(*A*)-Enantiomer] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si–O1 1.7808(12), Si–O2 1.7924(14), Si–O3 1.8075(11), Si–O4 1.7822(11), Si–O5 1.7866(11), Si–O6 1.8009(14); O1–Si–O2 88.44(5), O1–Si–O3 88.07(5), O1–Si–O4 175.87(5), O1–Si–O5 95.11(5), O1–Si–O6 88.72(6), O2–Si–O3 92.54(5), O2–Si–O4 90.34(6), O2–Si–O5 89.14(5), O2–Si–O6 175.93(5), O3–Si–O4 88.04(5), O3–Si–O5 176.44(5), O3–Si–O6 90.28(5), O4–Si–O5 88.81(5), O4–Si–O6 92.69(6), O5–Si–O6 88.21(5), Si–O1–C1 111.73(9), Si–O2–C2 111.43(9), Si–O3–C7 111.73(9), Si–O4–C8 112.56(9), Si–O5–C13 112.10(9), Si–O6–C14 111.30(9).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem verzerrten Oktaeder. Die maximalen Abweichungen von den idealen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Winkeln betragen  $5.11(5)^\circ$  beziehungsweise  $4.13(5)^\circ$ . Die Si–O-Abstände liegen in einem Bereich von 1.7808(12)–1.8075(11)  $\text{\AA}$ . Es wird die Ausbildung eines komplizierten dreidimensionalen Netzwerkes

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ;  $a$ , 9.6014(19)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 10.701(2)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 10.663(2)  $\text{\AA}$ ;  $\alpha$ , 109.25(3) $^\circ$ ;  $\beta$ , 99.54(3) $^\circ$ ;  $\gamma$ , 97.23(3) $^\circ$ ;  $R1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0400.

von Wasserstoff-Brückenbindungen (Tabelle 13) zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{NH}_3$ -Molekülen, den  $\text{NH}_4$ -Kationen sowie dem  $\lambda^6\text{Si}$ -Dianion beobachtet.

Tabelle 13: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ .<sup>a,b</sup>

D–H $\cdots$ A (intermolekular)	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]
N1–H1A $\cdots$ N3	0.96(3)	1.93(3)	2.859(3)	164(3)
N1–H1B $\cdots$ O8	0.79(3)	2.19(3)	2.931(3)	156(3)
N1–H1C $\cdots$ N4	0.92(3)	1.94(3)	2.848(3)	167(3)
N1–H1D $\cdots$ O7	0.80(3)	2.24(3)	2.889(3)	138(3)
N2–H2A $\cdots$ O8	0.93(2)	1.86(2)	2.767(2)	166.5(19)
N2–H2B $\cdots$ O1	0.89(2)	1.93(2)	2.7981(19)	164(2)
N2–H2D $\cdots$ O7	0.78(2)	2.19(2)	2.855(2)	143(2)
N3–H3B $\cdots$ O2	0.64(4)	2.30(4)	2.942(3)	173(4)
N4–H4C $\cdots$ O3	0.91(3)	2.46(3)	3.312(2)	156(3)
O7–H7A $\cdots$ O3	0.93(3)	1.88(3)	2.8108(17)	173(3)
O7–H7B $\cdots$ O6	0.93(3)	1.83(3)	2.7547(19)	173(2)
O8–H8A $\cdots$ O4	0.94(3)	1.94(3)	2.8595(19)	164(2)
O8–H8A $\cdots$ O5	0.94(3)	2.48(3)	3.1529(18)	128(2)
O8–H8B $\cdots$ O5	0.95(3)	1.83(3)	2.770(2)	170(2)

a  $\text{O4}\cdots\text{H8A}\cdots\text{O5}$ ,  $67.5(9)^\circ$ . b Nummerierung der Kationen und Solvat-Moleküle: N1(H1)<sub>4</sub>, N2(H2)<sub>4</sub>, N3(H3)<sub>3</sub>, N4(H4)<sub>3</sub>, O7(H7)<sub>2</sub>, O8(H8)<sub>2</sub>.

#### 5.4.2 Kristallstruktur von Morpholinium-*mer*-tris[glycolato(2-)- $\text{O}^1, \text{O}^2$ ]silicat (*mer-19*)<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *mer-19* kristallisierte bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Tagen aus dem Reaktionsansatz. Die Struktur des Dianions im Kristall von *mer-19* ist in Abb. 26 gezeigt.

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ;  $a$ , 9.3934(19)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 10.313(2)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 10.955(2)  $\text{\AA}$ ;  $\alpha$ , 106.08(3) $^\circ$ ;  $\beta$ , 106.35(3) $^\circ$ ;  $\gamma$ , 98.01(3) $^\circ$ ;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0430.

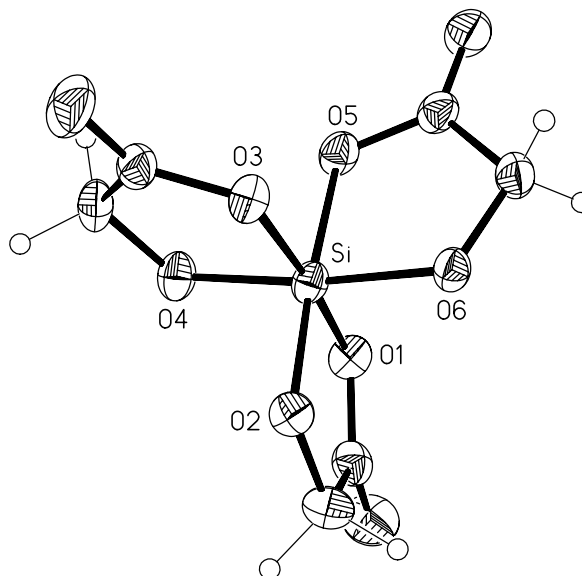
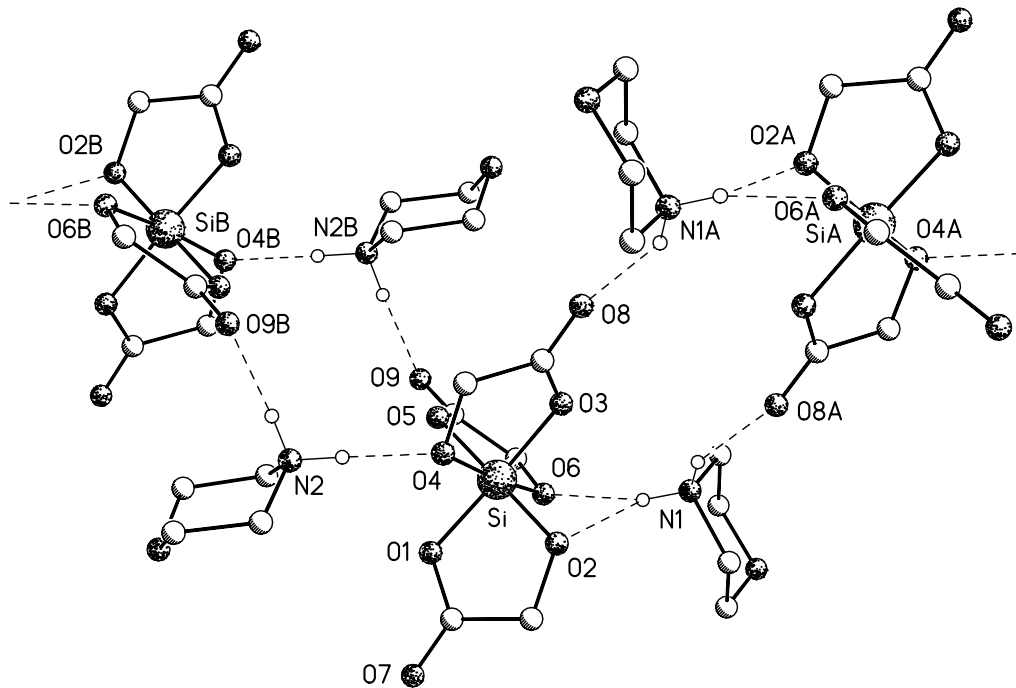


Abb. 26: Struktur des Dianions im Kristall von *mer-19* [( $\Lambda$ )-Enantiomer] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si–O1 1.7950(14), Si–O2 1.7266(13), Si–O3 1.8188(14), Si–O4 1.7552(13), Si–O5 1.8406(13), Si–O6 1.7474(12); O1–Si–O2 90.00(6), O1–Si–O3 174.43(6), O1–Si–O4 87.34(6), O1–Si–O5 88.95(7), O1–Si–O6 95.09(7), O2–Si–O3 89.52(6), O2–Si–O4 97.26(7), O2–Si–O5 175.90(6), O2–Si–O6 89.68(6), O3–Si–O4 87.22(6), O3–Si–O5 91.91(6), O3–Si–O6 90.46(6), O4–Si–O5 86.65(6), O4–Si–O6 172.66(6), O5–Si–O6 86.47(6).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem verzerrten Oktaeder, in dem eine meridionale Anordnung der Glycolato(2–)-Liganden realisiert wird. Die Carboxylatsauerstoff-Atome O1, O3 und O5 beziehungsweise die Alkoholatsauerstoff-Atome O2, O4 und O6 spannen jeweils eine Ebene auf, auf welcher auch das Silicium-Atom liegt. Die maximalen Abweichungen von den idealen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Winkeln betragen  $7.27(7)^\circ$  beziehungsweise  $7.34(6)^\circ$ . Die Si–O-Abstände der Carboxylatsauerstoff-Atome sind mit  $1.7952(14)$ – $1.8407(14)$   $\text{\AA}$  deutlich gegenüber denen der Alkoholatsauerstoff-Atome mit  $1.7264(13)$ – $1.7552(13)$   $\text{\AA}$  aufgeweitet. Die Ausbildung von fünf N–H $\cdots$ O-Wasserstoff-Brückenbindungen (Tabelle 14) führt zur Bildung von Aggregat-Ketten entlang des Basis-Vektors  $[1\ 1\ 0]$  (Abb. 27).

Abb. 27: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-19*.Tabelle 14: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-19*.<sup>a</sup>

D–H···A (intermolekular)	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N1–H1N···O2	0.89(2)	2.45(2)	3.006(2)	121(2)
N1–H1N···O6	0.89(2)	1.90(3)	2.778(2)	166(2)
N1–H2N···O8	0.89(2)	1.97(2)	2.735(2)	143.2(19)
N2–H3N···O4	0.91(2)	1.79(2)	2.695(2)	173(2)
N2–H4N···O9	0.89(2)	1.90(2)	2.777(2)	171(3)

<sup>a</sup> O2···H1N···O6, 67.2(6)°.

### 5.4.3 Kristallstruktur von Triethylammonium-*fac*-tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat—Hemi-1,4-dioxan (*fac*- $20 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )<sup>a)</sup>

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *fac*- $20 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  kristallisierte bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Tag aus einem Lösungsmittelgemisch aus 1,4-Dioxan/Acetonitril/Diethylether/*n*-Pentan [1:2:2:4 (v/v/v/v)]. Die Struktur des Dianions im Kristall von *fac*- $20 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ist in Abb. 28 gezeigt.

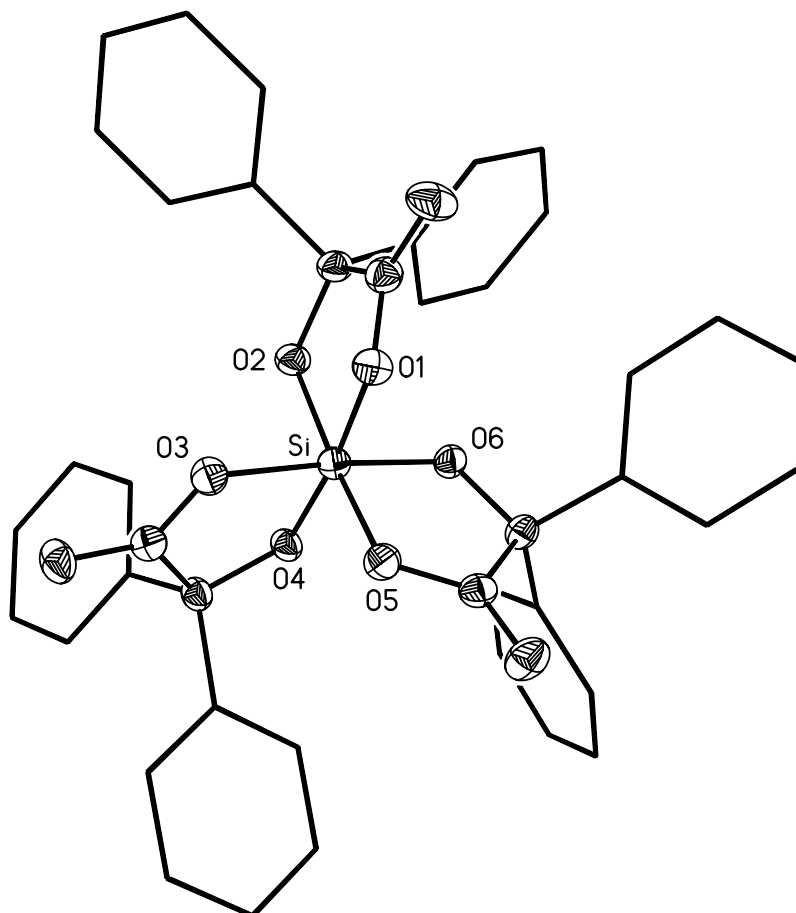


Abb. 28: Struktur des Dianions im Kristall von *fac*- $20 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [( $\Lambda$ )-Enantiomer] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Phenyl-Gruppen nur als Stab-Darstellung gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si–O1 1.8588(11), Si–O2 1.7374(11), Si–O3 1.8502(11), Si–O4 1.7188(10), Si–O5 1.8073(11), Si–O6 1.7187(11); O1–Si–O2 84.99(5), O1–Si–O3 86.33(5), O1–Si–O4 172.87(5), O1–Si–O5 85.27(5), O1–Si–O6 92.86(5), O2–Si–O3 92.33(6), O2–Si–O4 93.71(5), O2–Si–O5 170.12(5), O2–Si–O6 94.04(6), O3–Si–O4 86.72(5), O3–Si–O5 85.42(5), O3–Si–O6 173.48(5), O4–Si–O5 95.77(5), O4–Si–O6 94.23(5), O5–Si–O6 88.06(5).

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $C2/c$ ;  $a$ , 40.633(8)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 13.055(3)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 19.257(4)  $\text{\AA}$ ;  $\beta$ , 97.99(3) $^\circ$ ;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0337.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem verzerrten Oktaeder, in dem eine faciale Anordnung der Benzilato(2-)-Liganden realisiert wird. Die Carboxylatsauerstoff-Atome O1, O3 und O5 beziehungsweise die Alkoholatsauerstoff-Atome O2, O4 und O6 spannen jeweils eine Dreiecksfläche auf, welche das Silicium-Atom nicht schneidet. Die maximalen Abweichungen von den idealen  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Winkeln betragen  $5.77(5)^\circ$  beziehungsweise  $9.88(5)^\circ$ . Die Si–O-Abstände der Carboxylatsauerstoff-Atome sind mit  $1.8073(11)$ – $1.8588(11)$  Å deutlich gegenüber denen der Alkoholatsauerstoff-Atome mit  $1.7187(11)$ – $1.7374(11)$  Å aufgeweitet. Die Ausbildung von zwei gegabelten N–H $\cdots$ O-Wasserstoff-Brückenbindungen (Tabelle 15, Abb. 29) führt zur Bildung ladungsneutraler Aggregate, die aus zwei Tri(*n*-butyl)ammonium-Kationen und dem Dianion bestehen.

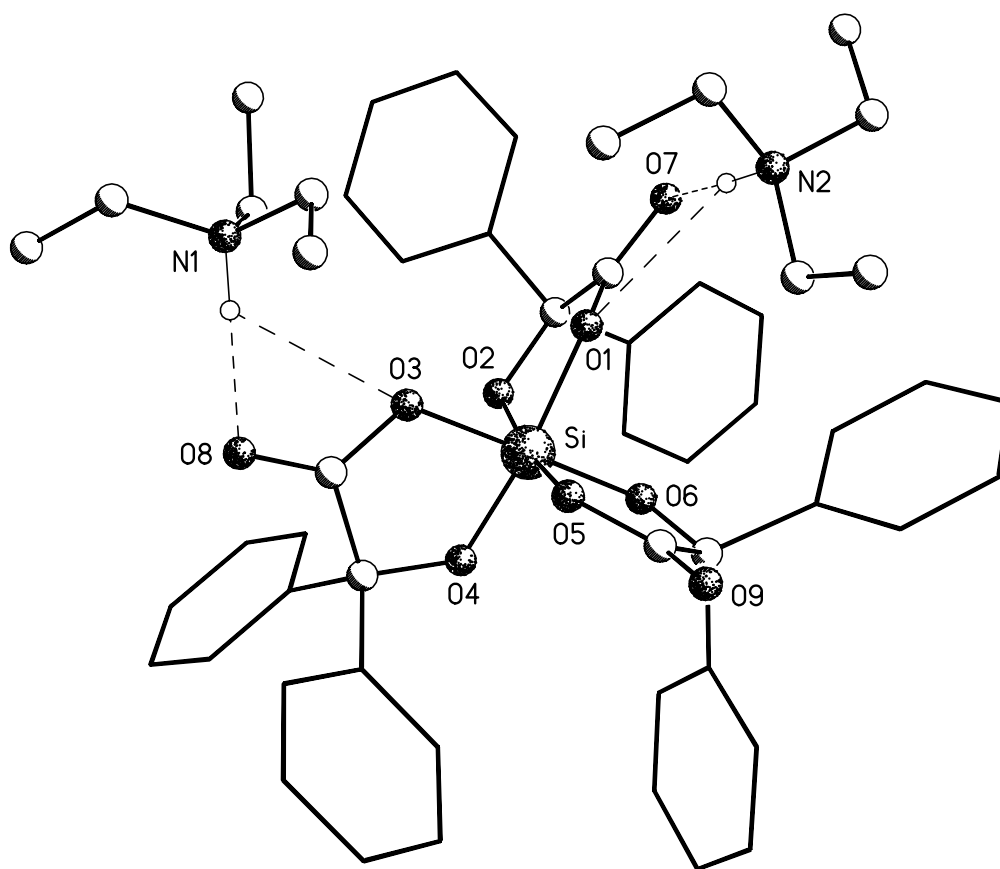


Abb. 29: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *fac*-**20**· $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Tabelle 15: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $\text{fac-20}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .<sup>a</sup>

D–H $\cdots$ A (intermolekular)	D–H [ $\text{\AA}$ ]	H $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D $\cdots$ A [ $\text{\AA}$ ]	D–H $\cdots$ A [ $^\circ$ ]
N1–H1N $\cdots$ O3	0.92(2)	2.59(2)	3.1677(18)	121.6(15)
N1–H1N $\cdots$ O8	0.92(2)	1.81(2)	2.7260(18)	175(2)
N2–H2N $\cdots$ O1	0.96(2)	2.592(19)	3.3274(18)	133.2(15)
N2–H2N $\cdots$ O7	0.96(2)	1.83(2)	2.7777(18)	168.4(17)

<sup>a</sup> O3 $\cdots$ H1N $\cdots$ O8, 57.8(6) $^\circ$ ; O1 $\cdots$ H2N $\cdots$ O7, 57.1(5) $^\circ$ .

#### 5.4.4 Kristallstruktur von Tri(*n*-butyl)ammonium-(*R,R/S,S*)-Bis[citrato(3–)- $O^1, O^3, O^6$ ]silicat [(*R,R/S,S*)-**21**]<sup>a</sup>

Das  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat (*R,R/S,S*)-**21** kristallisierte bei Raumtemperatur aus Acetonitril/Diethylether. Die Struktur des Dianions im Kristall von (*R,R/S,S*)-**21** ist in Abb. 30 gezeigt.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem leicht verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90°- und 180°-Winkeln von 3.41(5)° beziehungsweise 5.59(5)°. Zwei dreizählige Zittrato(3–)-Liganden koordinieren jeweils mit zwei Carboxylatsauerstoff-Atomen (O2/O3, O5/O6) und einem Alkoholatsauerstoff-Atom (O1,O4) an das Silicium-Atom. Hierbei werden jeweils ein fünf-, sechs- und siebengliedriger Ring ausgebildet. Die koordinierenden Sauerstoff-Atome der beiden Zittrato(3–)-Liganden spannen hierbei jeweils eine Dreiecksfläche des Oktaeders auf. *Trans*-ständig sind somit immer zwei Sauerstoff-Atome, die nicht Teil desselben Zittrato(3–)-Liganden sind (O1–Si–O4; O2–Si–O5; O3–Si–O6). Die Kohlenstoff-Atome C1 und C7 sind stereogene Zentren und haben (*S*)-Konfiguration (Abb. 30), aber auch das (*R,R*)-konfigurierte Enantiomer liegt symmetrieverknüpft in der Elementarzelle vor. Es handelt sich somit um eine kristalline Phase des racemischen Gemisches. Auch eine achirale *meso*-Anordnung mit einer (*R,S*)-Konfiguration der stereogenen Zentren wäre prinzipiell möglich und ist auch in vergleichbaren Koordinationsverbindungen von Aluminium(III)<sup>[122,123]</sup> und Gallium(III)<sup>[123]</sup> strukturell belegt.

<sup>a</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073  $\text{\AA}$ ;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P2_1/n$ ;  $a$ , 10.647(2)  $\text{\AA}$ ;  $b$ , 15.612(3)  $\text{\AA}$ ;  $c$ , 24.923(5)  $\text{\AA}$ ;  $\beta$ , 96.11(3) $^\circ$ ;  $R1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0305.



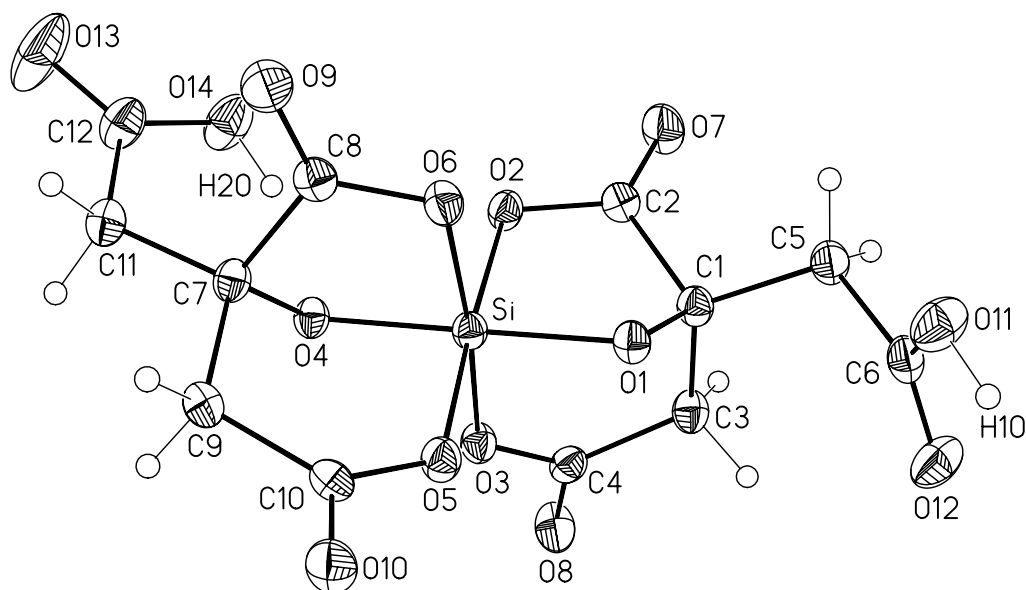


Abb. 30: Struktur des Dianions im Kristall von  $(R,R/S,S)$ -**21** [( $S,S$ )-Enantiomer] mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7163(10), Si–O2 1.8151(10), Si–O3 1.8001(10), Si–O4 1.7330(10), Si–O5 1.7952(10), Si–O6 1.8116(10); O1–Si–O2 88.49(5), O1–Si–O3 92.78(5), O1–Si–O4 178.56(5), O1–Si–O5 88.25(5), O1–Si–O6 92.76(5), O2–Si–O3 90.62(5), O2–Si–O4 90.22(5), O2–Si–O5 176.62(5), O2–Si–O6 88.74(5), O3–Si–O4 86.59(5), O3–Si–O5 90.41(5), O3–Si–O6 174.41(5), O4–Si–O5 93.05(5), O4–Si–O6 87.85(5), O5–Si–O6 90.54(5), Si–O1–C1 109.95(8), Si–O2–C2 112.92(8), Si–O3–C4 127.73(9), Si–O4–C7 109.80(8), Si–O5–C10 127.71(9), Si–O6–C8 113.37(9).

Die Si–O-Abstände der Alkoholatsauerstoff-Atome O1 und O4 sind mit 1.7163(10) Å (Si–O1) und 1.7330(10) Å (Si–O4) deutlich kürzer als die Si–O-Abstände der Carboxylatsauerstoff-Atome O2, O3, O5 und O6, die in einem Bereich von 1.7952(10)–1.8151(10) Å liegen.

Die N–H- und O–H-Protonen bilden sieben Wasserstoff-Brückenbindungen zu Sauerstoff-Akzeptor-Atomen aus (Tabelle 16). Dabei handelt es sich um drei gegabelte und eine nichtgegabelte Wechselwirkung. Die O11–H10 $\cdots$ O12A-Brückenbindung verknüpft je zwei enantiomere Dianionen zu einer dimeren Einheit.

Tabelle 16: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von  $(R,R/S,S)$ -**21**.<sup>a</sup>

D–H···A (intermolekular)	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N1–H1N···O3	0.880(18)	2.582(18)	3.2781(17)	136.7(14)
N1–H1N···O8	0.880(18)	1.959(18)	2.8214(17)	166.1(15)
O11–H1O···O12	0.91(2)	1.71(2)	2.6256(15)	174.6(18)
N2–H2N···O5	0.875(17)	2.568(17)	3.1634(17)	126.1(13)
N2–H2N···O10	0.875(17)	1.940(17)	2.8073(17)	171.3(16)
O14–H2O···O2	0.88(2)	2.58(2)	3.2212(15)	130.3(16)
O14–H2O···O4	0.88(2)	1.78(2)	2.5989(14)	155(2)

<sup>a</sup> O3···H1N···O8, 55.8(5); O5···H2N···O10, 56.4(4); O2···H2O···O4, 67.6(7)°.

#### 5.4.5 Vergleich der Kristallstrukturen dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_6$ -Gerüst

Die untersuchten kristallinen Phasen  $\mathbf{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{NH}_3$ , *mer*-**19**, *fac*- $\mathbf{20}\cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und  $(R,R/S,S)$ -**21** enthalten verzerrt-oktaedrisch koordinierte Silicium-Atome.

Alle Verbindungen sind chiral, und es kristallisierte jeweils das racemische Gemisch. Im Fall von  $(R,R/S,S)$ -**21** ist die Chiralität nicht an das Silicium-Zentrum, sondern an jeweils ein Kohlenstoff-Zentrum der beiden Zitrato(3–)-Liganden geknüpft. Das Dianion von  $\mathbf{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{NH}_3$  enthält drei symmetrische Benzol-1,2-diolato(2–)-Liganden, und somit wird ein (*Δ*)/(*Λ*)-Enantiomerenpaar gefunden.

Die unsymmetrischen Liganden in *mer*-**19** und *fac*- $\mathbf{20}\cdot \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  führen zur Bildung von *mer*- bzw. *fac*-Diastereomeren. Die *fac/mer*-Isomerie ist am Beispiel des Dianions von **19** in Abb. 31 erläutert.

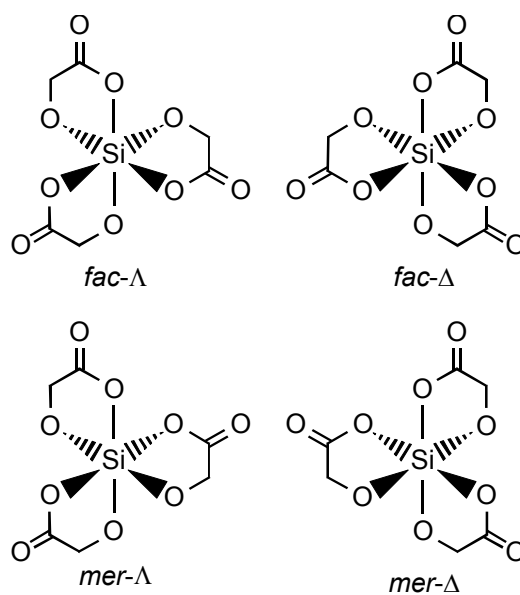


Abb. 31: Die vier möglichen Isomere des Dianions von Verbindung **19**  
(*fac/mer*-Diastereomere und  $\Delta/\Delta$ -Enantiomere)

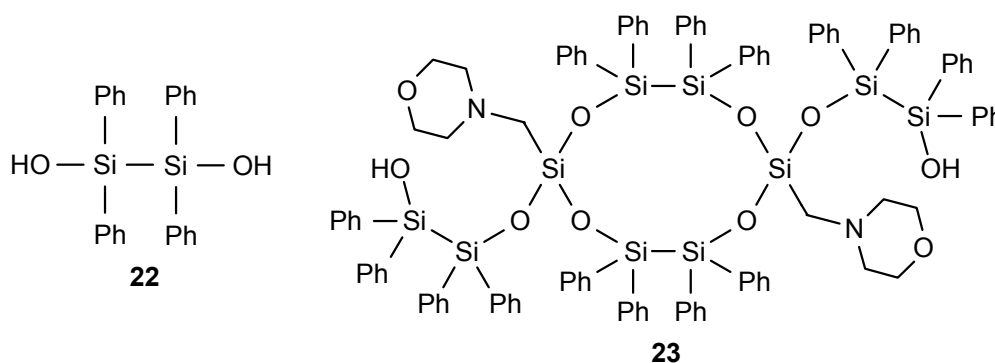
Die beobachteten Si–O-Bindungslängen und die Bindungswinkel liegen im Bereich bereits strukturell beschriebener  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate. In allen beschriebenen Phasen spielen Wasserstoff-Brückenbindungen eine wichtige Rolle.

## 6 VERBINDUNGEN DES TETRAKOORDINIERTEN SILICIUMS

### 6.1 Zielsetzung

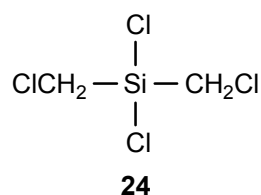
6.1.1 Verbesserung der Synthese von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-diol (**22**) und Verbesserung der strukturellen Charakterisierung von *trans*-1,6-Bis-(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9-hexasilacyclodecan—Ethylacetat (**23**·EtOAc)

Die literaturbekannte Synthesestrategie zur Darstellung von **22**<sup>[124]</sup> hatte sich in vorausgehenden Studien<sup>[71]</sup> als wenig verlässlich erwiesen und sollte deshalb verbessert werden. Auch sollte die Qualität der Kristallstrukturanalyse der bekannten, aus **22** darstellbaren Verbindung **23**·EtOAc<sup>[71]</sup> verbessert werden.



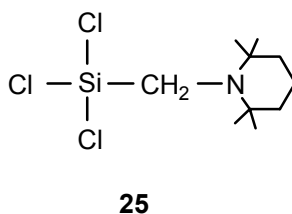
6.1.2 Synthese von Dichlor-bis(chlormethyl)silan (**24**) unter Verwendung des Reagenzsystems BrCH<sub>2</sub>Cl/*n*-BuLi

Das Silan **24** stellt einen interessanten tetrafunktionellen Baustein für die Synthese neuer siliciumorganischer Verbindungen dar. Es sollte eine Synthesestrategie für **24** unter Verwendung des Reagenzsystems BrCH<sub>2</sub>Cl/*n*-BuLi<sup>[125,126]</sup> ausgearbeitet werden.



### 6.1.3 Synthese und Charakterisierung von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**25**)

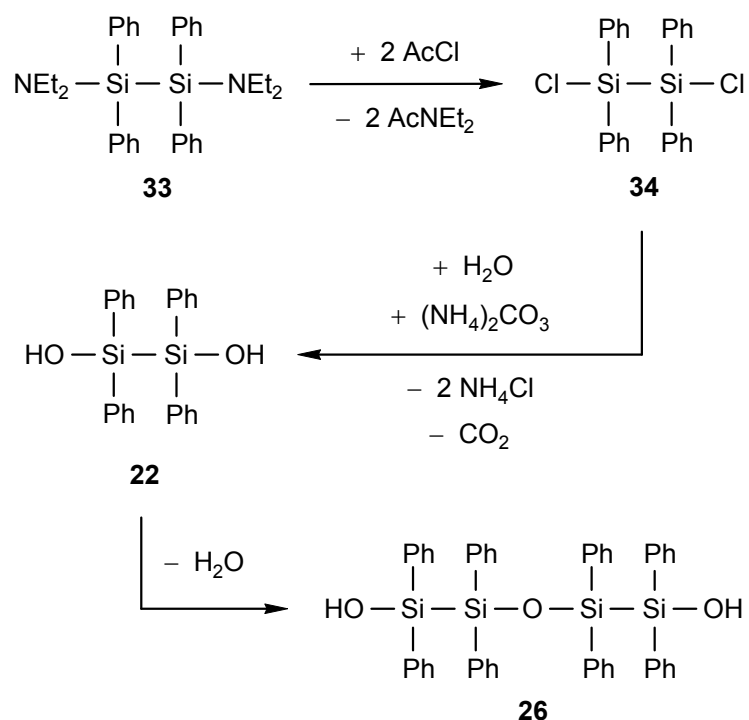
[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl]silane haben sich in der Synthese von zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl]silicaten bewährt.<sup>[56]</sup> Bisher sind Trialkoxy- und Trihydridosilane dieses Typs in solchen Synthesen verwendet worden. Das Silan **25** sollte dargestellt werden, um einen alternativen Zugang zu zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten des genannten Typs zu ermöglichen.



## 6.2 Synthesen

### 6.2.1 Synthese von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-diol (**22**)

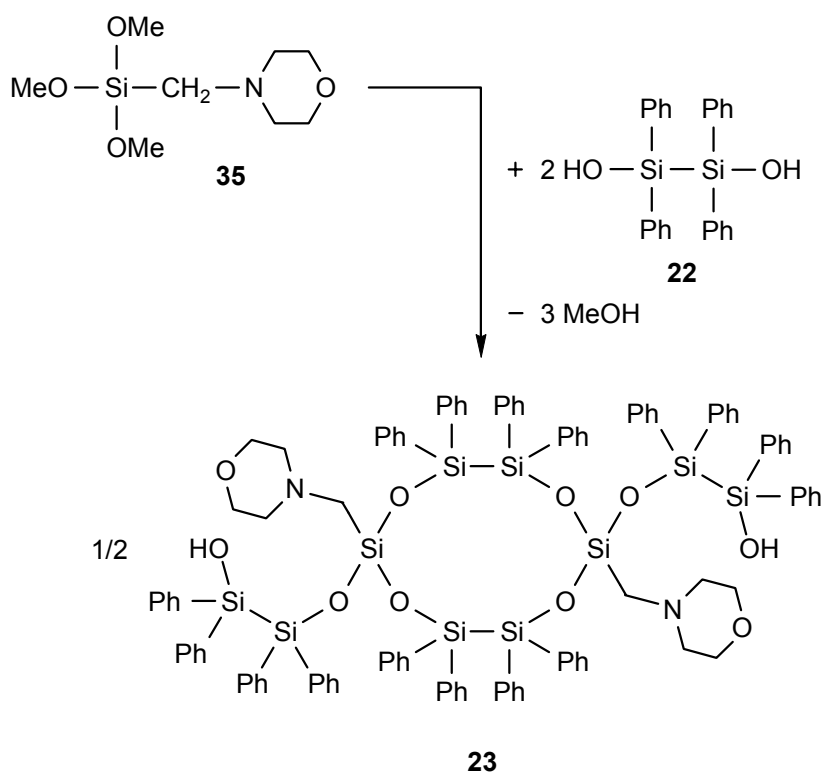
Das Disilandiol **22** wurde ausgehend von 1,2-Bis(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**33**)<sup>[127,128]</sup> in einer zweistufigen Synthese dargestellt (Schema 16). Zunächst wurde **33** in Dichlormethan bei 0 °C mit Acetylchlorid zu 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**34**) umgesetzt und in einer Ausbeute von 89% isoliert. Die Hydrolyse von **34** in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in Diethylether bei 0 °C lieferte dann das Disilan **22**.

Schema 16: Synthese des Disilandiols **22**.

Die als kristalliner Feststoff anfallende Verbindung **22** wurde nach Umkristallisation aus Benzol/Petrolether (60–70 °C) in einer Ausbeute von 93% isoliert. Die Identität von **22** und **34** wurde mittels Elementaranalysen (C, H) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR) sichergestellt. Nach mehrfacher Umkristallisation von **22** wurden auch einzelne Kristalle des bereits in der Literatur diskutierten 1,5-Dihydroxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octaphenyl-3-oxa-1,2,4,5-tetrasilapentan—Hemibenzols<sup>[124]</sup> ( $26 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ ) als Nebenprodukt erhalten und erstmals durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

### 6.2.2 Synthese von *trans*-1,6-Bis(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9-hexasilacyclodecan—Ethylacetat (**23**·EtOAc)

Das Tetraoxahexasilacyclodecan **23** wurde gemäß Lit.<sup>[71]</sup> durch Umsetzung von **35** mit **22** in Ethylacetat bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 17).



Schema 17: Synthese des Tetraoxahexasilacyclodecans **23**.

Das nach Umkristallisation aus Ethylacetat als kristalliner Feststoff anfallende Solvat **23**·EtOAc wurde in einer Ausbeute von 70% isoliert. Die Identität von **23**·EtOAc wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR;  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

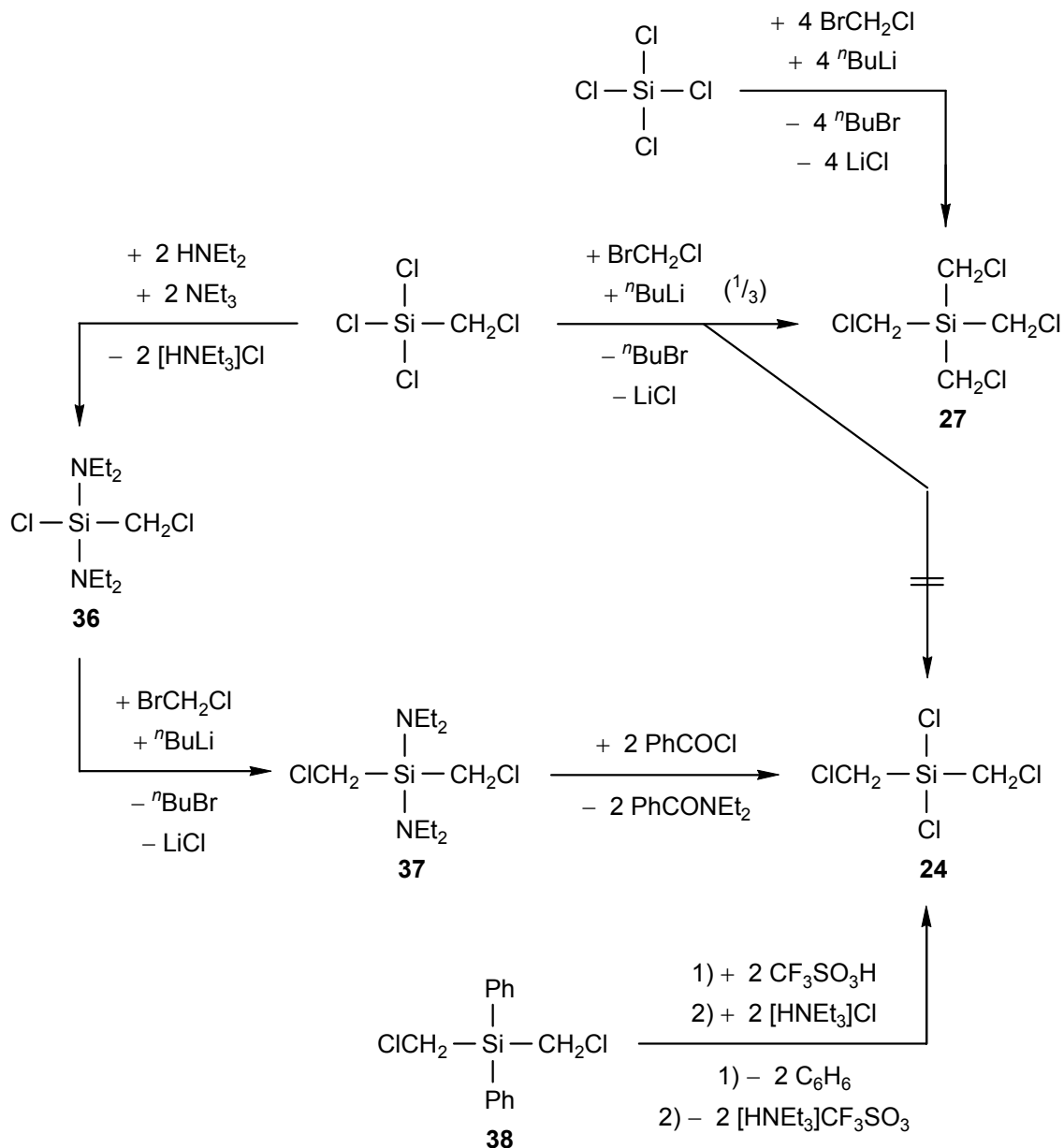
### 6.2.3 Synthese von Dichlor-bis(chlormethyl)silan (**24**) und Tetrakis(chlormethyl)silan (**27**)

Das bereits bekannte Silan **24** wurde auf zwei neuen Synthesewegen dargestellt: zum einen durch Reaktion von Bis(chlormethyl)diphenylsilan (**38**) mit Trifluormethansulfonsäure und anschließende Aufarbeitung mit Triethylammoniumchlorid in Anlehnung an Lit.<sup>[129–134]</sup> (Ausbeute 57%), zum anderen durch eine dreistufige Synthese ausgehend von Trichlor(chlormethyl)silan (Schema 18).

Bei der letztgenannten Synthese wurde zunächst durch Umsetzung von Trichlor(chlormethyl)silan mit je zwei Moläquivalenten Diethylamin und Triethylamin das literaturbekannte<sup>[135]</sup> Chlor(chlormethyl)bis(diethylamino)silan (**36**) dargestellt, das dann durch Umsetzung mit Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Bis(chlormethyl)-bis(diethylamino)silan (**37**) überführt wurde. Die Reaktion des Silans **37** mit Benzoylchlorid

lieferte dann die Zielverbindung **24**. Dessen Ausbeute über alle drei Stufen belief sich auf 9% (nicht optimiert). Ein Teil des eingesetzten Silans **36** wird nach der Chlormethylierung (**36** → **37**) zurückerhalten.

Wiederholte Versuche, das Silan **24** durch direkte Chlormethylierung des Trichlor(chlormethyl)silans darzustellen, scheiterten und lieferten fast ausschließlich das zuvor unbekannte Tetrakis(chlormethyl)silan (**27**). Die Synthese von **27** gelang auch direkt, ausgehend von dem kostengünstigeren Tetrachlorsilan (Schema 18).



Schema 18: Synthese der Silane **24** und **27**.

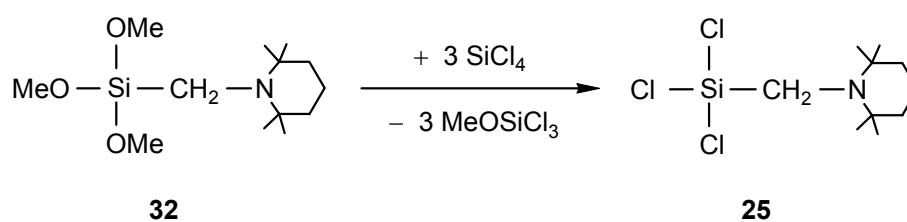
Ausgehend von Tetrachlorsilan wurde der kristalline Feststoff **27** nach Kugelrohrdestillation und Umkristallisation aus Heptan in einer Ausbeute von 31% isoliert. Die Identität von **24**



und **27** wurde mittels Elementaranalysen (C, H) und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR) und für **27** zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

#### 6.2.4 Synthese von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**25**)

Das Silan **25** wurde gemäß Schema 19 durch wiederholte Umsetzung von **32** mit Tetrachlorsilan bei Raumtemperatur in Substanz und wiederholtes Abdestillieren des gebildeten Trichlor(methoxy)silans dargestellt.



Schema 19: Synthese des Silans **25**.

Verbindung **25** wurde nach Feststoffdestillation in einer Ausbeute von 83% als kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **25** wurde mittels Elementaranalysen (C, H, N), NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

### 6.3 Kristallstrukturanalysen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **23**·EtOAc, **25**, **26**· $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$  und **27** beschrieben.

### 6.3.1 Kristallstruktur von *trans*-1,6-Bis(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9-hexasilacyclododecan—Ethylacetat (**23**·EtOAc)<sup>a)</sup>

Verbindung **23**·EtOAc kristallisierte aus einer in der Siedehitze gesättigten Ethylacetat-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Tagen (erste Kristalle nach 3 Tagen) in Form kleiner farbloser Prismen. Die Molekülstruktur von **23** im Kristall von **23**·EtOAc ist in Abb. 32 wiedergegeben. Da **23**·EtOAc ein Inversionszentrum enthält, wird zur übersichtlicheren Darstellung nur die Hälfte der Gerüstatome benannt.

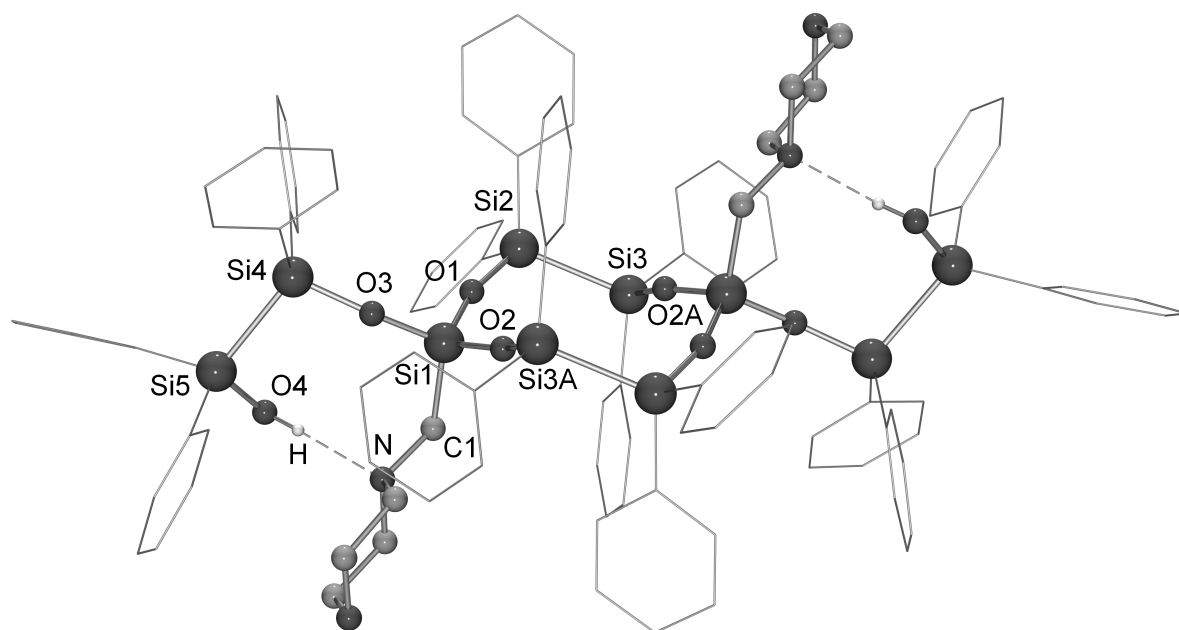


Abb. 32: Struktur von **23** im Kristall von **23**·EtOAc (Kugel-Stab-Darstellung) mit Angabe des Nummerierungsschemas für die Gerüstatome (äquivalente Atome sind — bis auf Si3A und O2A — nicht beschriftet). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome — außer OH — nicht und die Phenyl-Gruppen als Stab-Darstellung wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.6073(16), Si1–O2 1.6092(16), Si1–O3 1.6034(17), Si1–C1 1.875(2), Si2–Si3 2.3610(11), Si2–O1 1.6448(15), Si3–O2A 1.6369(16), Si4–Si5 2.3907(11), Si4–O3 1.6482(18), Si5–O4 1.6378(17), Si–C(Ph) 1.866(2)–1.882(2); Si1–O1–Si2 157.13(11), Si1–O2–Si3A 164.18(12), Si1–O3–Si4 157.64(11), Si1–C1–N 119.27(15), Si2–Si3–O2A 108.51(7), Si3–Si2–O1 109.68(7), Si4–Si5–O4 101.71(8), Si5–Si4–O3 104.16(7), O1–Si1–O2 108.99(9), O1–Si1–O3 109.37(9), O1–Si1–C1 109.90(10), O2–Si1–O3 110.29(9), O2–Si1–C1 105.79(9), O3–Si1–C1 112.40(10), Si–Si–C(Ph) 107.44(9)–119.51(9), O–Si–C(Ph) 105.05(10)–109.57(10), C(Ph)–Si–C(Ph) 107.81(12)–109.34(10).

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{1}$ ;  $a$ , 14.274(2) Å;  $b$ , 14.363(3) Å;  $c$ , 14.459(2) Å;  $\alpha$ , 61.057(19)°;  $\beta$ , 87.579(19)°;  $\gamma$ , 82.08(2)°;  $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0457.

Das zehngliedrige Ring-System in Verbindung **23**·EtOAc liegt, bezogen auf die Silicium-Atome, in einer sesselartigen Konformation vor. Die beiden Morpholinomethyl-Substituenten besetzen axiale Positionen, die beiden OPh<sub>2</sub>Si–SiPh<sub>2</sub>OH-Gruppen besetzen äquatoriale Positionen. Die beiden Paare exocyclischer funktioneller Gruppen (zwei Silanol- und zwei Amino-Einheiten) stehen in *trans*-Positionen zueinander. Es wird eine intramolekulare O–H···N Wasserstoff-Brückenbindung ausgebildet [O4–H 0.8198 Å, H···N 1.9325 Å, O4···N 2.737(3) Å, O4–H···N 166.75°].

Die drei Si1–O-Abstände [1.6034(17)–1.6092(16) Å] sind etwas kürzer als die anderen Si–O-Abstände [1.6367(15)–1.6485(17) Å]. Die Si–O–Si-Winkel im Ring-System betragen 157.13(11)° und 164.18(12)°. Die Si–C-Abstände liegen in einem Bereich von 1.866(2)–1.882(2) Å, und die Si–Si-Abstände betragen 2.3610(11) Å (Si2–Si3) bzw. 2.3907(11) Å (Si4–Si5). Das im Kristall vorhandene Ethylacetat liegt auf einem Inversionszentrum.

### 6.3.2 Kristallstruktur von Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**25**)<sup>a)</sup>

Das Silan **25** kristallisierte aus der Gasphase bei 30 °C in Form farbloser Prismen. Die Molekülstruktur von **25** ist in Abb. 33 wiedergegeben.

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom kann als verzerrt-tetraedrisch beschrieben werden. Die Cl–Si–Cl-Winkel sind mit 104.95(6)° und 107.32(4)° kleiner, die Cl–Si–C-Winkel mit 111.41(6)° und 113.92(10)° hingegen deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel. Die Atome Cl2, Si, C1, N und C4 liegen auf einer Spiegelebene. Der Si–C1–N-Winkel ist mit 116.0(2)° auffallend stark aufgeweitet.

---

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe, *Pnma*;  $a$ , 12.131(2) Å;  $b$ , 12.607(3) Å;  $c$ , 9.4467(19) Å;  $\alpha, \beta, \gamma$ , 90°;  $R1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0347.

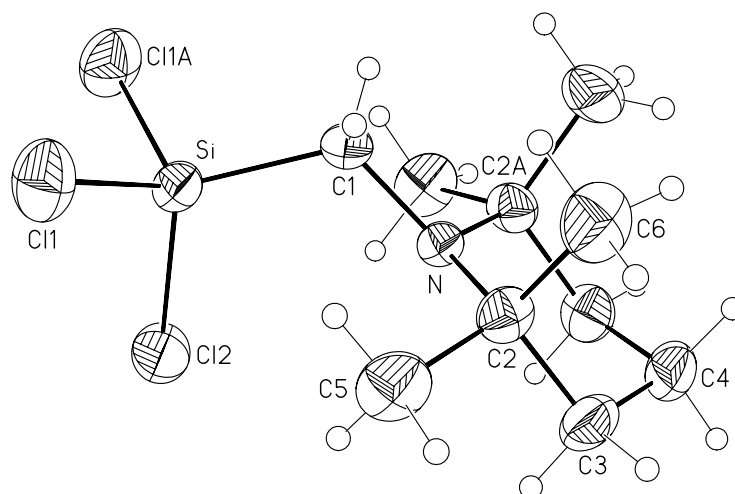


Abb. 33: Molekülstruktur von **25** im Kristall mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–Cl1 2.0508(9), Si–Cl2 2.0241(13), Si–C1 1.873(3); Cl1–Si–Cl1A 104.95(6), Cl1–Si–Cl2 107.32(4), Cl1–Si–C1 111.41(6), Cl2–Si–C1 113.92(10), Si–C1–N 116.0(2).

### 6.3.3 Kristallstruktur von 1,5-Dihydroxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octaphenyl-3-oxa-1,2,4,5-tetrasilapentan—Hemibenzol ( $26 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ )<sup>a)</sup>

Verbindung **26** kristallisierte aus Benzol/Petrolether (60–70 °C) in Form farbloser Quader des Solvates  $26 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ . Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **26A** und **26B** im Kristall von  $26 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$  sind in Abb. 34 wiedergegeben.

Verbindung  $26 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$  enthält zwei unabhängige Molekülhälften ( $\frac{1}{2}26A$  und  $\frac{1}{2}26B$ ) und ein halbes Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit. Die Si–Si (Si–O)-Abstände liegen in einem Bereich von 2.3510(9)–2.3527(9) Å [1.6277(7)–1.6502(15) Å], und die Si–C-Abstände betragen 1.867(2)–1.873(2) Å. Alle Silicium-Atome sind tetraedrisch koordiniert, mit Bindungswinkeln an den Si-Atomen von 103.62(6)–116.31(7)°. Die Konformation der beiden Moleküle kann jeweils als Acht-Ring verstanden werden, der die Silicium- und Sauerstoff-Atome sowie zwei der OH-Protonen enthält.

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dipl.-Chem. Martin Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $C2/c$ ;  $a$ , 23.502(5) Å;  $b$ , 16.755(3) Å;  $c$ , 24.508(5) Å;  $\beta$ , 110.99(3) °;  $R1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], 0.0360.

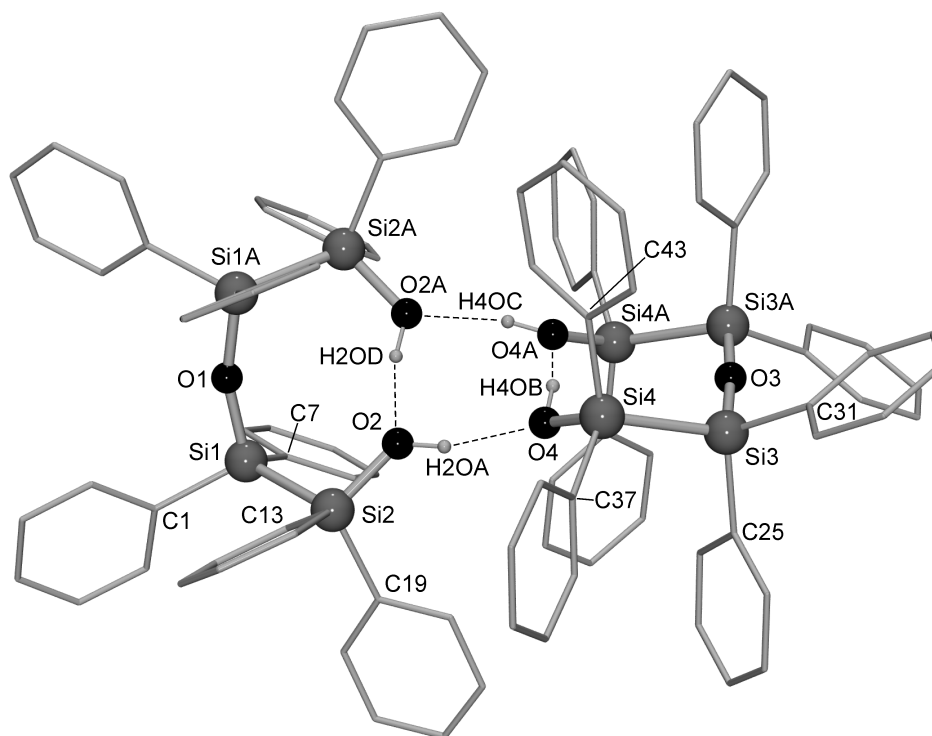


Abb. 34: Struktur der Moleküle **26A** und **26B** im Kristall von  $26 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$  (Kugel-Stab-Darstellung) mit Angabe des Nummerierungsschemas für die Gerüst-atome (äquivalente Kohlenstoff-Atome sind nicht beschriftet). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome — außer OH — nicht und die Phenyl-Gruppen als Stab-Darstellung wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: **26A**: Si1–Si2 2.3510(9), Si1–O1 1.6277(7), Si1–C1 1.867(2), Si1–C7 1.871(2), Si2–O2 1.6492(16), Si2–C13 1.869(2), Si2–C19 1.871(2); Si2–Si1–O1 105.03(6), Si2–Si1–C1 116.31(7), Si2–Si1–C7 111.98(7), O1–Si1–C1 105.17(10), O1–Si1–C7 110.09(8), C1–Si1–C7 107.92(9), Si1–Si2–O2 104.23(6), Si1–Si2–C13 111.37(7), Si1–Si2–C19 115.60(7), O2–Si2–C13 109.43(10), O2–Si2–C19 108.96(9), C13–Si2–C19 107.14(9), Si1–O1–Si1A 161.50(14); **26B**: Si3–Si4 2.3527(9), Si3–O3 1.6307(8), Si3–C25 1.873(2), Si3–C31 1.871(2), Si4–O4 1.6502(15), Si4–C37 1.867(2), Si4–C43 1.871(2); Si4–Si3–O3 108.25(7), Si4–Si3–C31 112.40(7), Si4–Si3–C25 107.87(6), O3–Si3–C25 108.07(7), O3–Si3–C31 108.39(9), C25–Si3–C31 111.71(9), Si3–Si4–O4 103.62(6), Si3–Si4–C37 113.85(7), Si3–Si4–C43 112.79(7), O4–Si4–C37 106.85(9), O4–Si4–C43 109.10(9), C37–Si4–C43 110.17(10), Si3–O3–Si3A 175.70(14).

Versuche, die OH-Protonen in der Differenz-Fourier-Synthese zu lokalisieren scheiterten. Daher wurden die O–H-Abstände bei der Verfeinerung vorgegeben, um zu einer chemisch sinnvollen Wasserstoff-Brückenbindungs-Situation zu gelangen. Aus Gründen der Symmetrie der Elementarzelle wurden die OH-Protonen auf je zwei gleichbesetzten Positionen fehlgeordnet. Eines der zwei möglichen Wasserstoff-Brückenbindungs-Systeme ist in Abb. 34 ersichtlich. Beide Systeme (System 1: intramolekulare O2A–H2OD···O2- und O4–H4OB···O4A- sowie intermolekulare O2–H2OA···O4- und O4A–H4OC···O2A- Wechselwirkungen; System 2: intramolekulare O2–H2OB···O2A- und O4A–H4OD···O4-

sowie intermolekulare O2A–H2OC⋯O4A- und O4–H4OA⋯O2-Wechselwirkungen) führen zur Ausbildung eines Dimers der Moleküle **26A** und **26B** (Abb. 32).

#### 6.3.4 Kristallstruktur von Tetrakis(chlormethyl)silan (**27**)<sup>a)</sup>

Kristalle des Silans **27** wurden nach Umkristallisation aus Heptan erhalten. Die Struktur von **27** im Kristall ist in Abb. 35 gezeigt.

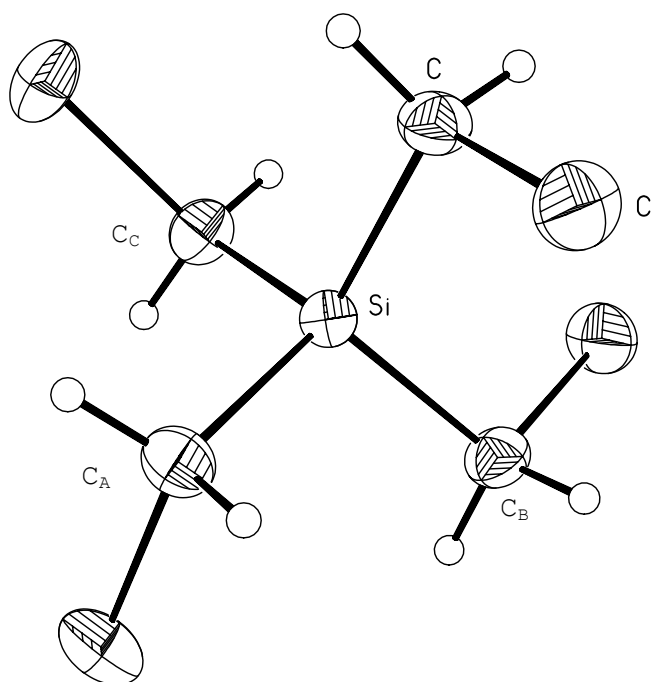


Abb. 35: Struktur des Silans **27** im Kristall mit Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Si–C 1.8758(18), Cl–C 1.8035(19); C–Si–C<sub>A</sub> 109.14(6), C–Si–C<sub>B</sub> 110.14(12), C–Si–C<sub>C</sub> 109.14(6), C<sub>A</sub>–Si–C<sub>B</sub> 109.14(6), C<sub>A</sub>–Si–C<sub>C</sub> 110.14(12), C<sub>B</sub>–Si–C<sub>C</sub> 109.14(6), Si–C–Cl 109.69(9).

Das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom entspricht einem fast idealen Tetraeder. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich die Formeleinheit CH<sub>2</sub>Si<sub>1/4</sub>Cl und somit ein Viertel des Moleküls. Die Struktur ist nicht mit dem Kohlenstoff-Analogon Tetrachlorneopentan isostrukturell, welches in der Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert.<sup>[136]</sup> Theoretische Arbeiten haben sich mit den konformationellen Energien<sup>[137]</sup> und den

<sup>a)</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt:  $\lambda$ , 0.71073 Å;  $T$ , 173(2) K; Raumgruppe,  $P\bar{4}2_1c$ ;  $a$ , 8.4649(12) Å;  $b$ , 8.4649(12) Å;  $c$ , 6.6199(13) Å;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 90°;  $R1 [I > 2\sigma(I)]$ , 0.0223.

---

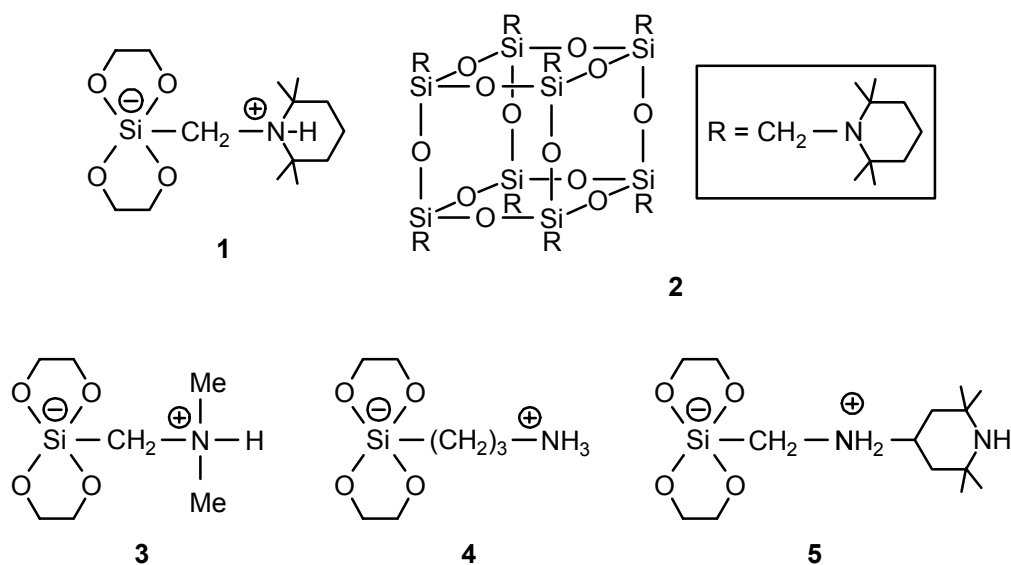
strukturellen Parametern<sup>[138]</sup> von Verbindung **27** beschäftigt, und im Besonderen in Lit.<sup>[138]</sup> wird die experimentell gefundene Geometrie ( $S_4$ -Symmetrie mit vier kleineren und zwei größeren Winkeln) sehr genau vorhergesagt.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

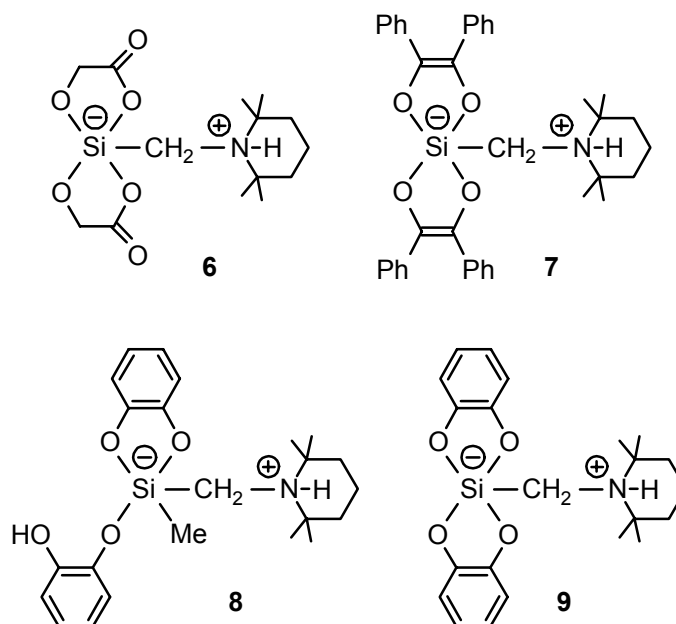
Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Siliciumchemie dar — mit einem Schwerpunkt in der Chemie des penta- und hexakoordinierten Siliciums. Die Ergebnisse werden im Folgenden aufgegliedert in vier Themenkomplexe vorgestellt.

### 7.1 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden die bisher unbekanntenen zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **3–8** — lösungsmittelfrei oder in Form wohldefinierter Solvate — dargestellt. Erstmals konnte für die Substanzklasse der zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate an dem bereits bekannten  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **1** durch  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Experimente die Energiebarriere für die Enantiomerisierung im Sinne einer Berry-Pseudorotation in Lösung bestimmt werden. Durch Hydrolyse von **1** — gefolgt von Kondensationsreaktionen — wurde das neuartige Oktasilicesquioxan **2** dargestellt. Die Charakterisierung aller Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an Lösungen (außer **2**),  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie an Feststoffen und im Fall der Verbindungen **2**, **3**· $\frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **4**· $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **6**, **7**· $\frac{3}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und **8**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.







Anhand der Synthese von **1** durch Umsetzung von Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan mit Ethan-1,2-diol wurde gezeigt, dass Ethan-1,2-diol zu einer selektiven Si–C-Spaltungsreaktion (Abspaltung eines Moläquivalents Methan) in der Synthese zwitterionischer  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicate in der Lage ist.

Durch  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Experimente wurde die Barriere des Enantiomerisierungsprozesses am Silicium-Zentrum von **1** zu  $35.3(5) \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt.

Durch Umsetzung von **1** mit Wasser in Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelang die Synthese des Aminomethylsubstituierten Octasilsesquioxans **2**.

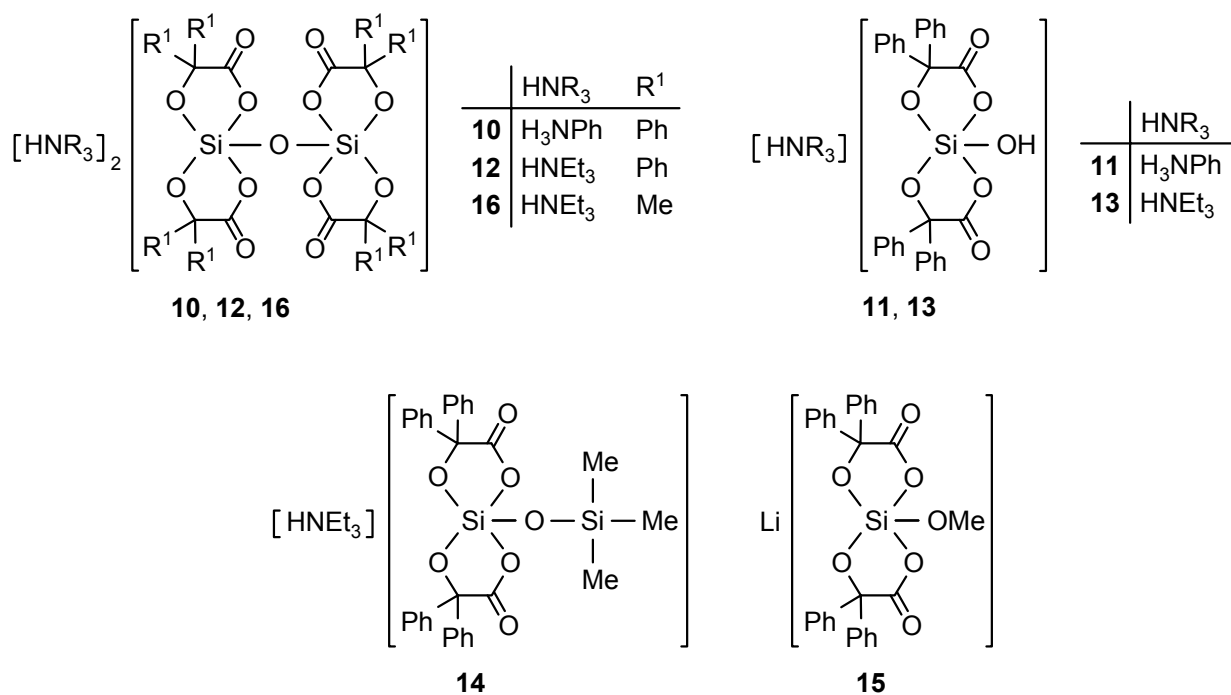
Die Synthese der Verbindungen **3–5** erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Trialkoxy[(amino)alkyl]silane mit Ethan-1,2-diol in Substanz (**3**) oder in Acetonitril (**4** und **5**).

Die bereits bekannte Verbindung **6** wurde zwecks struktureller Charakterisierung resynthetisiert. Durch Umsetzung von Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan mit Benzoin gelang die Synthese von **7**.

Mit Verbindung **8** — dargestellt durch Umsetzung von Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan mit Brenzkatechin — gelang erstmals die Synthese eines zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates mit  $\text{SiO}_3\text{C}_2$ -Gerüst. In siedendem Acetonitril konnte **8** unter Methan-Abspaltung zum bekannten zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Spirosilicat **9** umgesetzt werden.

## 7.2 Synthese und Charakterisierung anionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate und dianionischer $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit $\text{SiO}_5$ -Gerüst

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden erstmals die anionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **11** und **13–15** sowie die dianionischen  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **10**, **12** und **16** mit  $\text{SiO}_5$ -Gerüst — lösungsmittelfrei oder in Form wohldefinierter Solvate — dargestellt. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an Lösungen,  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie am Festkörper sowie durch Kristallstrukturanalysen [( $\Delta,\Delta/\Delta,\Delta$ )-**10**·2CH<sub>3</sub>CN, ( $\Delta$ )-**11**·THF, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, **13**, **14**, **15**·2THF und *meso*-**16**].



Die Synthesen der  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **10–13** und **16** erfolgten in aprotischen organischen Lösungsmitteln durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure, dem entsprechenden Amin und Wasser in dem erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis. Das  $\lambda^5\text{Si}$ -[Trimethylsilanolato(1–)]silicat **14** wurde ausgehend von dem Hydroxosilicat **13**, Chlortrimethylsilan und Triethylamin in Acetonitril erhalten. Das  $\lambda^5\text{Si}$ -[Methanolato(1–)]silicat **15** wurde durch die Umsetzung von Tetramethoxysilan mit Benzilsäure und Lithiummethanolat in Tetrahydrofuran dargestellt.

Die  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ - $\mu$ -Oxo-disilicate **10**, **12** und **16** sind die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen, in denen zwei pentakoordinierte Silicium-Atome mit  $\text{SiO}_5$ -Skelett über ein gemeinsames Sauerstoff-Atom miteinander verbrückt sind. Sowohl ihre Reaktivität gegenüber Wasser, als auch ihr stereodynamisches Verhalten in Lösung, das mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -VT-NMR-Experimenten untersucht werden konnte, machen diese Verbindungen zu sehr lohnenden Studienobjekten für das Verständnis der Chemie des pentakoordinierten Siliciums.

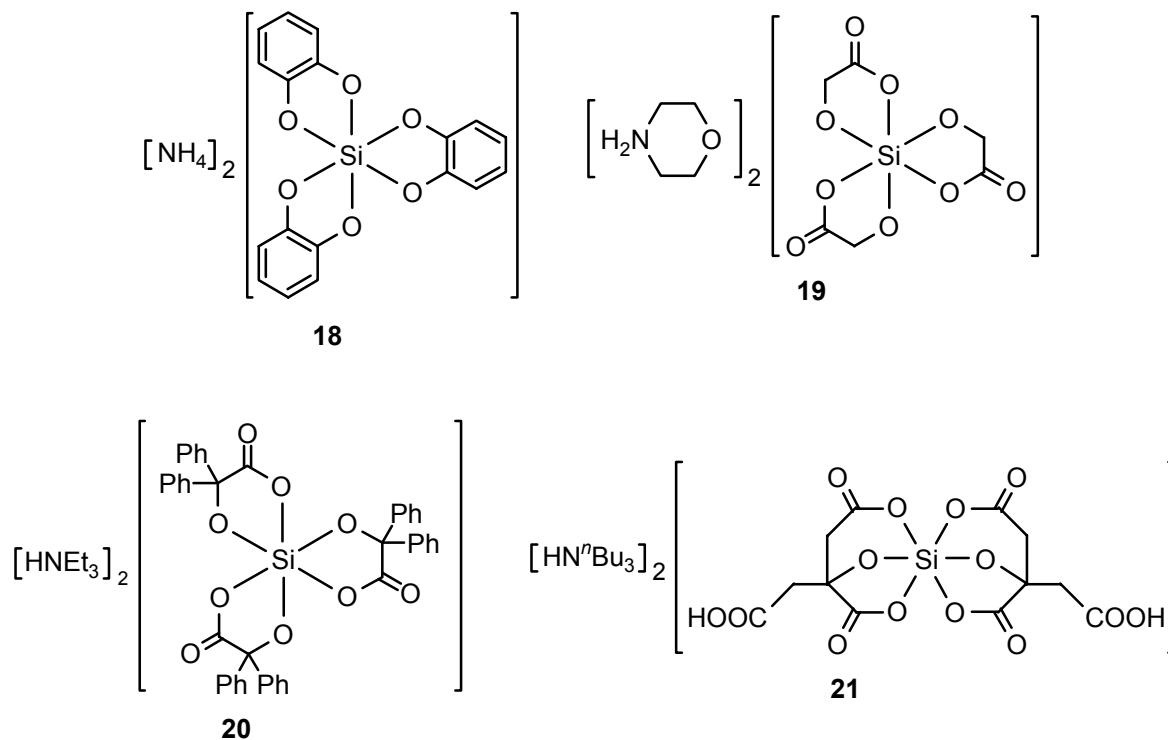
Mit den Verbindungen **11** und **13** wurden erstmals  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicate zugänglich gemacht und strukturell charakterisiert (unabhängig von einem kürzlich von P. Klüfers et al. veröffentlichten  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicat).

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -[Trimethylsilanolato(1-)]silicat **14** ist das erste Beispiel für die Verknüpfung eines pentakoordinierten und tetrakoordinierten Silicium-Atoms durch ein Sauerstoff-Atom und demonstriert die Zugänglichkeit der HO-Funktionalität des  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicates **13** für Derivatisierungen.

Das  $\lambda^5\text{Si}$ -[Methanolato(1-)]silicat **15** ist als Modellverbindung für die Bildung der  $\lambda^5\text{Si}$ -Hydroxosilicate **11** und **13** von mechanistischem und auch präparativem Interesse.

### 7.3 Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_6$ -Gerüst

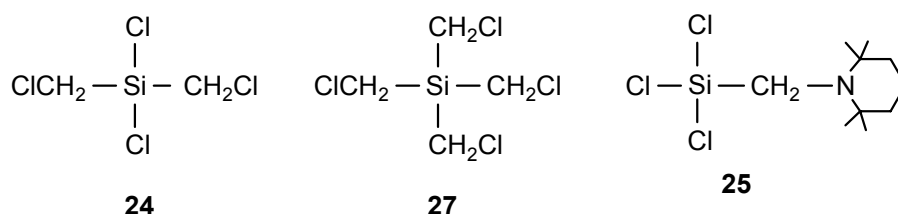
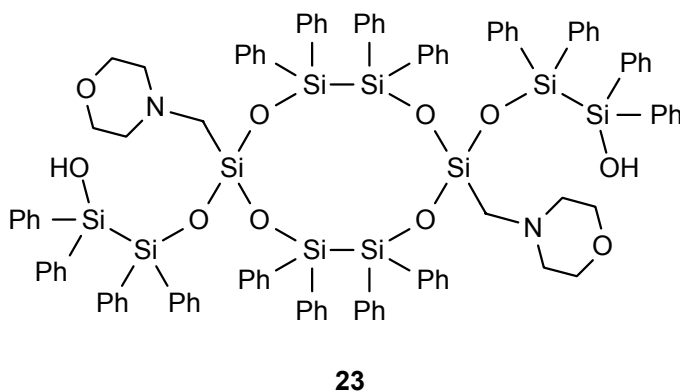
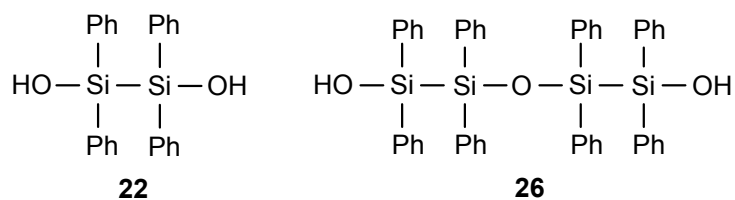
Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden die bisher unbekanntan dianionischen  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **19–21** mit  $\text{SiO}_6$ -Gerüst — lösungsmittelfrei oder in Form wohldefinierter Solvate — dargestellt. Die bereits bekannte Verbindung **18** wurde zwecks Kristallstrukturanalyse resynthetisiert. Die Charakterisierung aller synthetisierten Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an Lösungen (mit Ausnahme von **19** und **21** [nur  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen]),  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie am Festkörper sowie durch Röntgenbeugungs-Experimente an Einkristallen [**18**· $2\text{NH}_3$ · $2\text{H}_2\text{O}$ , *mer*-**19**, *fac*-**20**· $\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , (*R,R/S,S*)-**21**].



Die  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **19–21** wurden durch Umsetzung von Tetramethoxysilan bzw. Tetrachlorsilan mit drei bzw. zwei Moläquivalenten des entsprechenden Amins dargestellt. Diese Verbindungen stellen die ersten  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit deprotonierten  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren als Liganden dar. Verbindung **21** ist darüber hinaus die erste Silicium-Verbindung mit dreizähligen Citrato(3-)-Liganden. Neben einem allgemein erweiterten Verständnis der Chemie von  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten mit  $\text{SiO}_6$ -Gerüst geben die untersuchten Verbindungen insbesondere auch neue stereochemische Einblicke in die Koordinationschemie des Siliciums. In wieweit diese hier genannten  $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate einen Beitrag zum Verständnis der Siliciumdioxid-Biomineralisation leisten können, bleibt abzuwarten.

#### 7.4 Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden erstmals die Silane **25** und **27** dargestellt, und die Synthesen der bereits bekannten Silicium-Verbindungen **22–24** konnten verbessert werden. Die Charakterisierung von **22–27** erfolgte durch Elementaranalysen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an Lösungen,  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie am Festkörper (nur **23**·EtOAc), sowie durch Röntgenbeugung an Einkristallen (**23**·EtOAc, **25–27**).



Eine Verbesserung der Synthese von **22** gelang durch die Umsetzung von 1,2-Bis(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenyldisilan mit Acetylchlorid zum 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenyldisilan und dessen nachfolgende Hydrolyse. Die Kristallisation des macrocyclischen Siloxans **23** konnte verbessert und das Solvat **23**·EtOAc durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert werden. Bei der Umkristallisation von **22** wurden auch einzelne Kristalle des entsprechenden Disiloxans **26** erhalten, welches erstmals durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

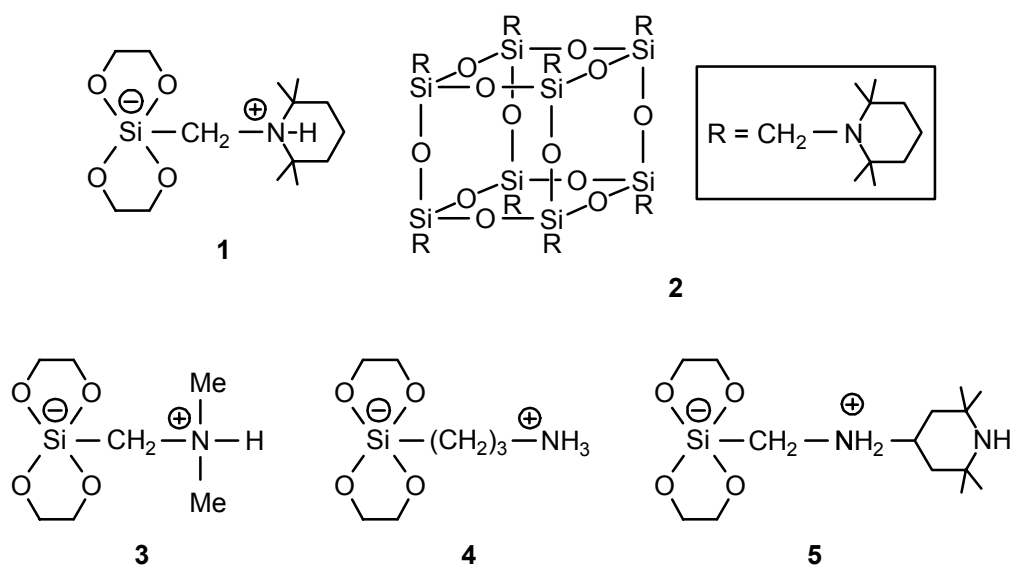
Das Silan **24** wurde auf zwei neuen Synthesewegen dargestellt: zum einen durch Umsetzung von Bis(chlormethyl)diphenylsilan mit Trifluormethansulfonsäure und anschließende Aufarbeitung mit Triethylammoniumchlorid, zum anderen durch Chlormethylierung von Chlor(chlormethyl)bis(diethylamino)silan mittels der Reagenzkombination  $\text{BrCH}_2\text{Cl}/n\text{-BuLi}$  und anschließende Umsetzung mit Benzoylchlorid. Das Silan **25** wurde ausgehend von Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan durch wiederholte Umsetzung mit Tetrachlorsilan erhalten, und das Silan **27** wurde ausgehend von Tetrachlorsilan durch vierfache Chlormethylierung mittels der Reagenzkombination  $\text{BrCH}_2\text{Cl}/n\text{-BuLi}$  erhalten.

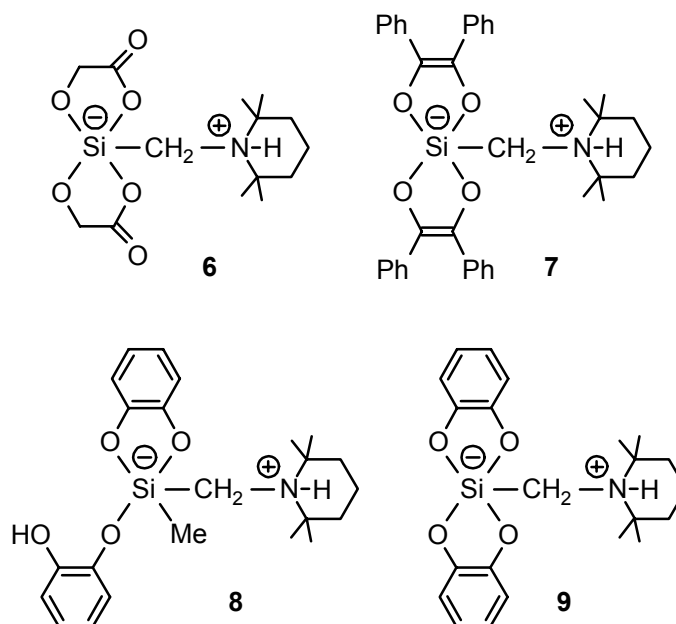
## 8 SUMMARY

This Thesis contributes to the field of silicon chemistry, with a special emphasis on the chemistry of penta- and hexacoordinate silicon. The results are summarized in the following four chapters.

### 8.1 Synthesis and characterization of zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates

In the course of these investigations, the hitherto unknown zwitterionic  $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **3–8** were synthesized — solvent-free or as well-defined solvates. For the first time, the energy barrier for the enantiomerization of zwitterionic  $\lambda^5\text{Si}$ -spirosilicates in terms of a Berry-pseudorotation process could be determined by VT  $^1\text{H}$  NMR experiments using the already known  $\lambda^5\text{Si}$ -silicate **1**. The hydrolysis of **1**, followed by condensation reactions, yielded the novel octasilsesquioxane **2**. The identities of all compounds were established by elemental analyses (C, H, N), solution NMR studies ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$ ; except for **2**), and solid-state  $^{29}\text{Si}$  VACP/MAS NMR experiments. In addition, compounds **2**, **3**· $\frac{1}{2}\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **4**· $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **6**, **7**· $\frac{3}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , and **8**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.





By means of the synthesis of **1** [obtained by treatment of dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silane with ethane-1,2-diol] it was demonstrated that ethane-1,2-diol can be used for the synthesis of zwitterionic  $\lambda^5 Si$ -silicates via selective Si–C cleavage reactions (elimination of one molar equivalent of methane).

For compound **1** the energy barrier for the enantiomerization process at the silicon atom was determined to be 35.3(5) kJ mol<sup>-1</sup> (VT <sup>1</sup>H NMR experiments).

Treatment of **1** with water in dichloromethane at room temperature gave the aminomethyl-substituted octasilsesquioxane **2**.

Compounds **3–5** were synthesized by reaction of the respective trialkoxy[(amino)alkyl]silane with ethane-1,2-diol using no solvent (**3**) or using acetonitrile as solvent (**4** and **5**).

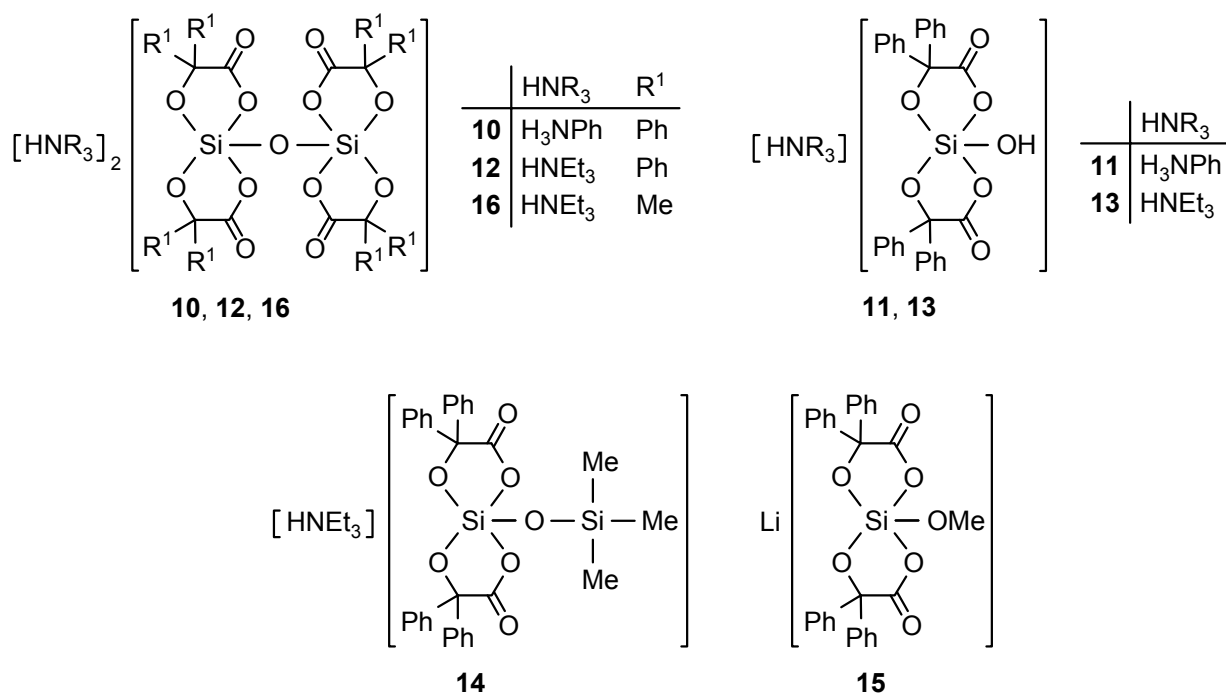
The already known compound **6** was resynthesized to characterize it by single-crystal X-ray diffraction.

Treatment of trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silane with benzoin yielded compound **7**.

Treatment of dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silane with pyrocatechol gave the first zwitterionic  $\lambda^5 Si$ -silicate with an  $SiO_3C_2$  skeleton, compound **8**. In boiling acetonitrile, **8** undergoes an elimination reaction (formation of methane) to yield the known  $\lambda^5 Si$ -spirosilicate **9**.

## 8.2 Synthesis and characterization of anionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates and dianionic $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates with $\text{SiO}_5$ skeletons

In the course of these investigations, the anionic  $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **11** and **13–15** and the dianionic  $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates **10**, **12**, and **16** with  $\text{SiO}_5$  skeletons were synthesized for the first time — solvent-free or as well-defined solvates. The identities of these compounds were established by elemental analyses (C, H, N), solution NMR studies ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$ ), and solid-state  $^{29}\text{Si}$  VACP/MAS NMR experiments. In addition, compounds (*A,A',A',A'*)-**10**·2CH<sub>3</sub>CN, (*A*)-**11**·THF, *meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>, **13**, **14**, **15**·2THF, and *meso*-**16** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



The syntheses of the  $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **10–13** and **16** were performed in aprotic organic solvents by treatment of tetramethoxysilane with, benzilic acid, the respective amine, and water, using the required stoichiometry. The [trimethylsilanolato(1–)]silicate **14** was obtained from the hydroxosilicate **13**, chlorotrimethylsilane, and triethylamine in acetonitrile. The [methanolato(1–)]silicate **15** was synthesized by treatment of tetramethoxysilane with benzilic acid and lithium methanolate in tetrahydrofuran.

The  $\mu$ -oxo-disilicates **10**, **12**, and **16** are the first compounds, with two pentacoordinate oxygen-bridged silicon atoms with  $\text{SiO}_5$  skeletons that could be structurally characterized by



single-crystal X-ray diffraction. Both their reactivity toward water and their stereodynamics in solution (studied by VT  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR experiments) make these compounds unique objects in the study of pentacoordinate silicon compounds.

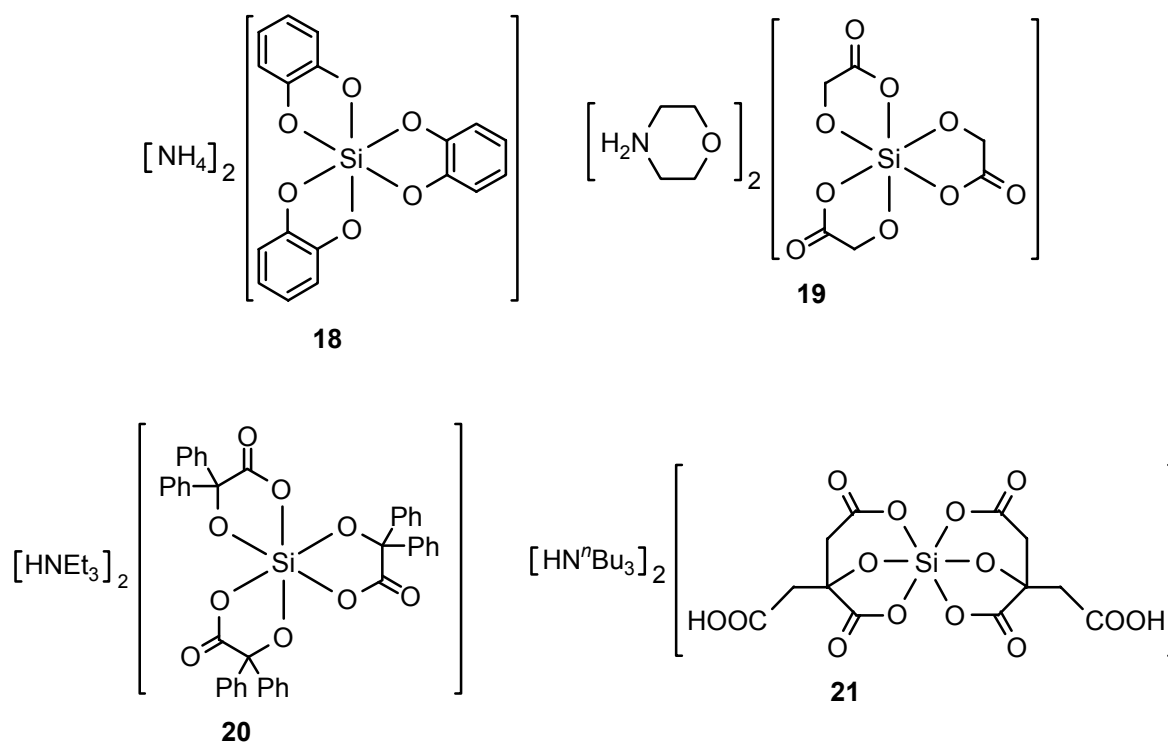
Compounds **11** and **13** are the first pentacoordinate  $\lambda^5\text{Si}$ -hydroxosilicates that have been synthesized and structurally characterized (independently from a  $\lambda^5\text{Si}$ -hydroxosilicate recently published by Klüfers et al.).

The  $\lambda^5\text{Si}$ -[trimethylsilanolato(1-)]silicate **14** represents the first example of a compound containing an oxygen-bridged pentacoordinate and tetracoordinate silicon atom.

With respect to mechanistic and preparative aspects, the  $\lambda^5\text{Si}$ -[methanolato(1-)]silicate **15** is a model system for the formation of the  $\lambda^5\text{Si}$ -hydroxosilicates **11** and **13**.

### 8.3 Synthesis and characterization of dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates with $\text{SiO}_6$ skeletons

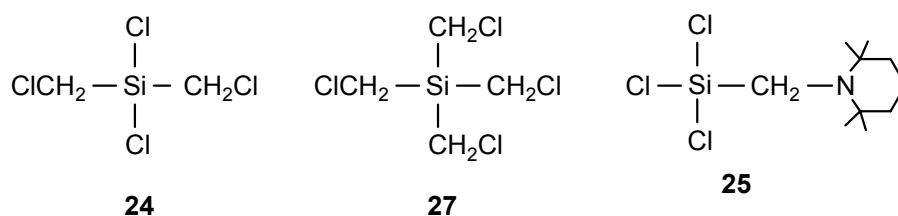
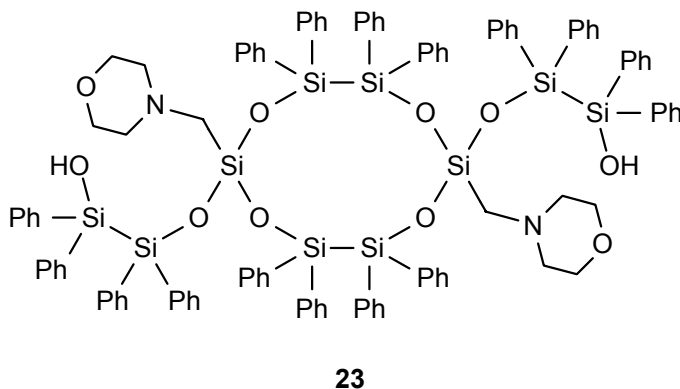
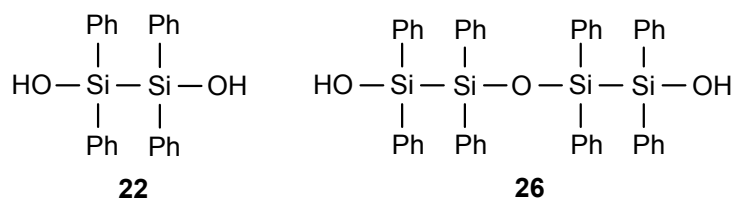
In the course of these investigations, the dianionic  $\lambda^6\text{Si}$ -silicates **19–21** with  $\text{SiO}_6$  skeletons were synthesized for the first time — solvent-free or as well-defined solvates. The already known compound **18** was resynthesized for its characterization by crystal structure analysis. The identities of all compounds were established by elemental analyses (C, H, N), solution NMR studies ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$  except for **18**, only  $^{29}\text{Si}$  NMR for **20**), and solid-state  $^{29}\text{Si}$  VACP/MAS NMR experiments. In addition, compounds **18**·2NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, *mer*-**19**, *fac*-**20**·½C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, and (*R,R/S,S*)-**21** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



The  $\lambda^6\text{Si}$ -silicates **19–21** were synthesized by reaction of tetramethoxysilane or tetrachlorosilane with two or three molar equivalents of the respective  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acid and two molar equivalents of the respective amine. Compounds **19–21** represent the first  $\lambda^6\text{Si}$ -silicates with ligands derived from  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids. In addition, **21** is the first silicon compound containing tridentate citrato(3 $-$ ) ligands. Apart from the expanded knowledge about  $\lambda^6\text{Si}$ -silicates with  $\text{SiO}_6$  skeletons, the compounds studied allow some insight into the stereochemistry of such compounds. It remains an open question as to whether or not  $\lambda^6\text{Si}$ -silicates of this particular formula type have any potential relevance for silicon biochemistry ( $\text{SiO}_2$  biomineralization).

#### 8.4 Synthesis and characterization of tetracoordinate silicon compounds

In the course of these investigations, the silanes **25** and **27** were synthesized for the first time, and the syntheses of the already known compounds **22–24** could be improved. The identities of all compounds were established by elemental analyses (C, H, N), solution NMR studies ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$ ), and solid-state  $^{29}\text{Si}$  VACP/MAS NMR experiments (**23**·EtOAc only). In addition, compounds **23**·EtOAc and **25–27** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



The improved synthesis of **22** was achieved by the reaction of 1,2-bis(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenyldisilane with acetyl chloride to give 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetraphenyldisilane, followed by its hydrolysis. The crystallization of the macrocyclic siloxane **23** could be improved, and the solvate **23**·EtOAc was structurally characterized by X-ray diffraction. In the course of the crystallization of **22**, also crystals of the corresponding disiloxane **26** were obtained that allowed a structural characterization by single-crystal X-ray diffraction.

The silane **24** was synthesized by using two novel strategies, (i) the reaction of bis(chloromethyl)diphenylsilane with trifluoromethanesulfonic acid, followed by triethylammonium chloride, and (ii) the chloromethylation of chloro(chloromethyl)bis(diethylamino)silane with BrCH<sub>2</sub>Cl/*n*-BuLi, followed by reaction with benzoyl chloride. The silane **27** was synthesized from tetrachlorosilane by a four-fold chloromethylation with BrCH<sub>2</sub>Cl/*n*-BuLi.

The silane **25** was synthesized from trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silane by repeated treatment with tetrachlorosilane.

## 9 EXPERIMENTALTEIL

### 9.1 Arbeits- und Meßtechnik

#### 9.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch eine Säule mit beheiztem BTS-Katalysator (BASF AG, Ludwigshafen), eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche sowie durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent (MERCK, Art. 543)/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die Reagenzien besaßen p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt oder wurden nach Standardverfahren getrocknet, ggf. durch Destillation gereinigt und sodann unter Stickstoff aufbewahrt.

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten Lösungsmittel ( $[D_6]$ Aceton,  $CD_3CN$ ,  $C_6D_6$ ,  $CDCl_3$ ,  $CD_2Cl_2$ ,  $[D_6]DMSO$ ,  $CD_3OD$ ,  $[D_8]THF$ ) waren von hoher Rein- und Trockenheit und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Kugelrohrdestillationen wurden mit einem Kugelrohrverdampfer, Typ GKR-50 mit Glasrohröfen, der Firma Büchi durchgeführt (die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens).

#### 9.1.2 Meßtechnik

*$^1H$ -NMR-Spektren:* DRX-300-Gerät (300.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel (Locksubstanzen):  $[D_6]$ Aceton (interner Standard  $[D_5]$ Aceton,  $\delta = 2.05$ ),  $CD_3CN$  (interner Standard  $CD_2HCN$ ,  $\delta = 1.94$ ),  $C_6D_6$  (interner Standard  $C_6D_5H$ ,  $\delta = 7.28$ ),  $CDCl_3$  (interner Standard  $CHCl_3$ ,  $\delta = 7.24$ ),  $CD_2Cl_2$  (interner Standard  $CDHCl_2$ ,  $\delta = 5.32$ ),  $[D_6]DMSO$  (interner Standard  $[D_5]DMSO$ ,  $\delta = 2.49$ ),  $CD_3OD$  (interner Standard  $HCD_2OD$ ,  $\delta = 3.30$ ),  $[D_8]THF$  (interner Standard  $[D_7]THF$ ,  $\delta = 1.73$ ); Meßtemperatur ca. 23 °C. Bei den Werten der angegebenen Kopplungskonstanten handelt es sich um Beträge; die Vorzeichen wurden

nicht experimentell bestimmt. Die Signalzuordnungen wurden teilweise durch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Experimente unterstützt.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: DRX-300-Gerät (75.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel (Locksubstanzen):  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  (interner Standard  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\delta = 29.8$ ),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (interner Standard  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta = 1.27$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (interner Standard  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta = 128.0$ ),  $\text{CDCl}_3$  (interner Standard  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.00$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (interner Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta = 35.5$ ),  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  (interner Standard  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ,  $\delta = 39.50$ ),  $\text{CD}_3\text{OD}$  (interner Standard  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta = 49.05$ ),  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (interner Standard  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\delta = 25.5$ ); Meßtemperatur ca. 23 °C. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135- und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Korrelations-Experimente unterstützt (Die Ergebnisse sind in den Zuordnungen enthalten).

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: DRX-300-Gerät (59.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und Locksubstanzen:  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (externer Standard TMS,  $\delta = 0$ ); Meßtemperatur ca. 23 °C. Alle  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen.

$^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (100.6 MHz) der Firma Bruker; Meßtemperatur ca. 23 °C. Alle NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 1 ms,  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Pulslänge 3.6  $\mu\text{s}$ , Wartezeit 4 s.

$^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren: DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; Meßtemperatur ca. 23 °C. Alle NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 7 mm) mit ca. 300 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms,  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Pulslänge 3.6  $\mu\text{s}$ , Wartezeit 4 s.

Elementaranalysen: C, H, N: Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments.

Schmelzpunkte (unkorrigiert): DSC-Gerät des Typs „Thermal-Analyzer 910“ der Firma DuPont Instruments oder Schmelzpunktbestimmungsgerät des Typs „Melting Point B-540“ der Firma Büchi.

## 9.2 Synthesen

### Bis[ethan-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**1**):

*Methode 1:* Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[56,57]</sup>.

*Methode 2:* Eine Mischung aus 2.00 g (7.71 mmol) **31** und 957 mg (15.4 mmol) Ethan-1,2-diol wurde in einem Kugelrohrverdampfer bei ca. 15 Umdrehungen pro Minute für 2 h bei 100 °C und Normaldruck durchmischt. Gebildetes Methanol wurde in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das Reaktionsprodukt. Die Umkristallisation erfolgte durch Lösen des Kristallisats in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur und anschließende Zugabe von 140 ml Petrolether (40–60°C). Der erhaltene farblose kristalline Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 3 h). Ausbeute 2.02 g (6.66 mmol, 86%); Zers. 151°C. Die spektroskopischen Daten der Substanz stimmten mit den in Lit.<sup>[56,57]</sup> angegebenen Werten überein.

### Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]octasilsesquioxan (**2**):

Zu einer Lösung von 2.00 g (6.59 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur ohne zu rühren 40 mg (2.22 mmol) Wasser gegeben. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 2 h bildeten sich an der Oberfläche des Reaktionsgemisches — und insbesondere an der Dichlormethan/Wasser-Grenzfläche — Kristalle von **2**. Mittels einer Spritze (0.5 mm Kanüleninnendurchmesser) wurde die Reaktionslösung abgesaugt und so der Feststoff isoliert. Zu dieser Reaktionslösung wurden weitere 40 mg (2.22 mmol) Wasser gegeben, und wieder bildeten sich Kristalle an der Oberfläche und an der Dichlormethan/Wasser-Grenzfläche. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt, und die in den fünf Reaktionsläufen erhaltenen Feststoff-Fractionen wurden vereinigt und bei 100 °C im Vakuum (0.01 Torr, 1 h) getrocknet. Die Umkristallisation erfolgte durch die Zugabe von 80 ml Ethanol zu einer Lösung des Feststoffes in 80 ml Toluol bei Raumtemperatur. Ausbeute 580 mg (351 µmol, 43%; in einzelnen Ansätzen betrug die Ausbeute ohne Änderung der Durchführung sogar bis zu 68%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. >350°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.37 (s, 96 H, CCH<sub>3</sub>), 1.64–1.78 (m, 48 H, CCH<sub>2</sub>C), 2.50 (s, 16 H, SiCH<sub>2</sub>N). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 17.0 (NCCCH<sub>2</sub>C), 25.7 (br., CCH<sub>3</sub>), 29.5 (SiCH<sub>2</sub>N), 40.2 (NCCH<sub>2</sub>C), 62.5 (NCC<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -70.8. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ -70.5, -71.3 (2-fache Intensität), -72.4.

C <sub>80</sub> H <sub>160</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>8</sub> (1650.9)	Ber.	C 58.20	H 9.77	N 6.79
	Gef.	C 58.0	H 9.8	N 6.8

*Reisolierung von 1:* Die flüchtigen Komponenten des Dichlormethan/Wasser-Gemisches, das nach der Isolierung von **2** zurückblieb, wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Kugelrohrverdampfer bei 100 °C/0.01 Torr für 1 h durchmischt (ca. 15 Umdrehungen pro Minute), um Dichlormethan, Wasser und Ethan-1,2-diol zu entfernen, und es konnten 550 mg (1.81 mmol) des nahezu analysenreinen Eduktes **1** als farbloser Feststoff zurückgewonnen werden (28% bezogen auf die zur Synthese von **2** eingesetzte Menge).

Bis[ethan-1,2-diolato(2-)][(dimethylammonio)methyl]silicat—Hemiethan-1,2-diol [**3** · ½HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]:

Eine Mischung aus 1.00 g (5.58 mmol) **28** und 865 mg (13.9 mmol) Ethan-1,2-diol wurde für 2 h in einem Kugelrohrverdampfer bei 80 °C und Normaldruck durchmischt und das während der Umsetzung entstehende Methanol in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff mit Diethylether (3 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 5 h). Es wurden 1.06 g (4.45 mmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten; Schmp. 122 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.23 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>N), 2.66 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 2 H, OCH<sub>2</sub>C, Ethan-1,2-diol), 3.42 (s, 8 H, OCH<sub>2</sub>C), 4.4 (br. s, 1 H, OH, Ethan-1,2-diol), 7.8 (br. s, 1 H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 46.2 (NCH<sub>3</sub>), 52.2 (SiCH<sub>2</sub>N), 60.6 (OCH<sub>2</sub>C), 63.0 (OCH<sub>2</sub>C, Ethan-1,2-diol). — <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = -91.8. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = -91.3.

C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> Si (238.34)	Ber.	C 40.32	H 8.46	N 5.88
	Gef.	C 40.0	H 8.1	N 5.5

[3-(Ammonio)propyl]bis[ethan-1,2-diolato(2-)]silicat—Ethan-1,2-diol [**4** · HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]:

Zu einer Lösung von 1.68 g (27.1 mmol) Ethan-1,2-diol in 20 ml Acetonitril wurden bei Raumtemperatur 2.00 g (9.03 mmol) **29** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 min gerührt und sodann 2 d bei Raumtemperatur aufbewahrt. Verbindung **4** kristallisierte in Form farbloser Quader als das Kokristallisat **4** · HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 10 h). Die Kristalle wurden abfiltriert, mit 5 ml Acetonitril gewaschen und dann im Vakuum

getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute 1.66 g (6.17 mmol, 68%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 65 °C. —  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = 9.8, 24.1, 44.2, 56.2, 58.7, 59.5, 60.1, 63.3$ . —  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = -85.3$ .

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{Si}$ (269.37)	Ber.	C 40.13	H 8.61	N 5.20
	Gef.	C 39.9	H 8.1	N 5.3

Bis[ethan-1,2-diolato(2-)]{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ammonio]-methyl}silicat (**5**):

Zu einer Lösung von 373 mg (6.01 mmol) Ethan-1,2-diol in 2 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei 0 °C 1.00 g (3.01 mmol) **30** gegeben. Nach 2 min erfolgte unter Rühren die Zugabe von 10 ml Diethylether und nach weiteren 2 min die Zugabe von 10 ml *n*-Pentan. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 5 min wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute 676 mg (2.12 mmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 110 °C. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  (s, 2 H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 1.14 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.68–1.91 (m, 2 H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 2.28 (s, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.10–3.23 (m, 1 H,  $\text{NCHC}_2$ ), 3.61 (s, 8 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.8 (br. s, 1 H, NH), 2 NH-Resonanzen nicht lokalisiert. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.2$  ( $\text{CCH}_3$ ), 34.3 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 34.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 41.6 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 50.5 ( $\text{NCC}_3$ ), 53.6 ( $\text{NCHC}_2$ ), 60.9 ( $\text{OCH}_2$ ). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -91.4$ . —  $^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = -90.3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (318.49)	Ber.	C 52.80	H 9.49	N 8.80
	Gef.	C 51.5	H 9.0	N 8.4

Bis[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**6**):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[56]</sup>.

Bis[*cis*-1,2-diphenylethen-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-methyl]silicat—Sesqui-1,4-dioxan ( $7 \cdot \frac{3}{2}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ):

Zu einer Lösung von 1.54 g (7.26 mmol) Benzoin in 15 ml 1,4-Dioxan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 1.00 g (3.63 mmol) **32** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min gerührt und anschließend mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 2 d (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 4 h) wurden 2.58 g (3.51 mmol,



97%)  $7 \cdot \frac{3}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  als kristalliner blaß grünlich-gelber Feststoff isoliert [bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (366 nm) wird starke Fluoreszenz beobachtet]; Schmp. 90 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29–1.41 (m, 3 H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 1.48 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60–1.79 (m, 3 H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 2.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.68 (s, 12 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.06–7.23 (m, 12 H, C3/C4/C5-Ph), 7.46–7.54 (m, 8 H, C2/C6-Ph), NH-Resonanz nicht lokalisiert. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.8$  ( $\text{NCCCH}_2\text{C}$ ), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ), 29.9 ( $\text{CH}_3$ ), 35.9 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 39.1 ( $\text{NCCH}_2\text{C}$ ), 63.5 ( $\text{NCC}_3$ ), 67.0 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 126.2 (C4, Ph), 126.9, 127.8 (C2/C3/C5/C6, Ph), 135.1 (C1, Ph), 136.3 ( $\text{OCC}_2$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -91.0$ . —  $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$  ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = -90.0$ .

$\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{NO}_7\text{Si}$ (735.99)	Ber.	C 71.81	H 7.26	N 1.90
	Gef.	C 70.6	H 7.3	N 1.8

[Benzol-1,2-diolato(2–)][benzol-1,2-diolato(1–)]methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**8**):

Zu einer Lösung von 849 mg (7.71 mmol) Brenzkatechin in 1 ml Acetonitril wurde bei 0 °C unter Rühren 1.00 g (3.85 mmol) **31** gegeben. Nach etwa 5 min verfestigte sich das Reaktionsgemisch. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt (0.01 Torr, 20 °C, 1 h), und der Rückstand wurde bei Raumtemperatur aus Dichlormethan/*n*-Pentan [1:2 (v/v)] umkristallisiert (Zugabe von *n*-Pentan zu einer Lösung von **7** in Dichlormethan). Das farblose kristalline Solvat  $\mathbf{8} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (geeignet für eine Kristallstrukturanalyse) wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 3 h; Verlust von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausbeute 1.40 g (3.38 mol, 88%) eines lösungsmittelfreien farblosen Pulvers; Zers. 139 °C (Verlust von  $\text{CH}_4$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.30$  (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.28–1.79 (m, 18 H,  $\text{CCH}_3$ ,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 2.60 ( $\delta_{\text{A}}$ ), 2.73 ( $\delta_{\text{B}}$ ), und 7.9 (br.,  $\delta_{\text{X}}$ ) (ABX-System,  $^2J_{\text{AB}} = 17.0$  Hz,  $^3J_{\text{AX}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{BX}} = 3.1$  Hz, 3 H,  $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{NH}_\text{X}$ ), 6.52–6.93 (m, 8 H, ArH), 8.8 (br. s, 1 H, OH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , –16 °C):  $\delta = 0.9$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 15.7 ( $\text{NCCCH}_2\text{C}$ ), 20.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 30.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 30.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 38.1 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 38.5 ( $\text{NCCH}_2\text{C}$ ), 38.8 ( $\text{NCCH}_2\text{C}$ ), 63.2 ( $\text{NCC}_3$ ), 64.0 ( $\text{NCC}_3$ ), 110.7, 111.6, 116.5 und 117.0 (C-4 und C-5;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ ), 120.0, 120.6 und 121.0 (2 C) (C-3 und C-6;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ ), 145.4, 146.3, 149.0 und 151.1 (C-1 und C-2;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -75.7$ . —  $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$  ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = -75.4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Si}$ (415.6)	Ber.	C 66.47	H 8.00	N 3.37
	Gef.	C 66.4	H 8.1	N 3.4

Bis[benzol-1,2-diolato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**9**):

Eine Lösung von 1.00 g (2.41 mmol) **7** in 10 ml Acetonitril wurde für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute 961 mg (2.41 mmol, 100%) eines farblosen Feststoffes; Zers. ab 280 °C. — Die NMR-spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit denen in Lit.<sup>[56,57]</sup> überein.

C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> Si (399.6)	Ber.	C 66.13	H 7.32	N 3.51
	Gef.	C 65.7	H 7.3	N 3.5

Anilinium-(*A,A',A'',A'''*)-tetrakis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>]- $\mu$ -oxo-disilicat—Diacetonitril (**10**·2CH<sub>3</sub>CN):

1.25 g (8.21 mmol) Tetramethoxysilan, 765 mg (8.21 mmol) Anilin und 74.0 mg (4.11 mmol) Wasser wurden nacheinander bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 3.75 g (16.4 mmol) Benzilsäure in 30 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt, und nach einer Standzeit des Ansatzes von 7 d wurde der Niederschlag abfiltriert und kurz im Stickstoffstrom getrocknet. Ausbeute 4.35 g (3.49 mmol, 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 216 °C (Verlust von CH<sub>3</sub>CN ab ca. 82 °C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, -50 °C):  $\delta$  = 1.93 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>CN), 6.93–7.46 (m, 50 H, Ph), 9.8 (br. s, 6 H, NH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, -50 °C):  $\delta$  = 0.7 (CH<sub>3</sub>CN), 84.1 (OCC<sub>3</sub>), 117.8 (CH<sub>3</sub>CN), 123.2 (C2/C6, NPh), 127.5 (C4, CPh), 127.7 (C4, CPh), 127.9 (C3/C5, CPh), 128.3 (C2/C6, CPh), 128.8 (C3/C5, CPh), 130.5 (C3/C4/C5, NPh), 134.4 (C1, NPh), 142.9 (C1, NPh), 144.7 (C1, CPh), 180.3 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, -50 °C):  $\delta$  = -119.6. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR ( $\nu_{\text{rot}}$  = 5 kHz):  $\delta$  = -118.2, -117.8.

C<sub>68</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>2</sub> (1247.44) Nach Entfernung des CH<sub>3</sub>CN im Vakuum (0.01 Torr, 20 °C, 2 d)

Ber.	C 70.08	H 4.84	N 2.40
Gef.	C 70.1	H 5.0	N 2.5

*meso*-**10** (nicht isoliert): <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 23 °C):  $\delta$  = -119.0.

Anilinium-Bis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>]hydroxosilicat—Tetrahydrofuran (**11**·THF):

*Methode 1 (Darstellung aus Tetramethoxysilan)*: 459 mg (3.02 mmol) Tetramethoxysilane, 281 mg (3.02 mmol) Anilin und 54.3 mg (3.01 mmol) Wasser wurden nacheinander bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 1.38 g (6.05 mmol) Benzilsäure in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 24 h bei Raumtemperatur

wurde der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 3 h). Ausbeute 1.36 g (2.05 mmol, 68%) eines farblosen kristallinen Feststoffes (die Kristalle waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet); Zers. ab 199 °C (Verlust von Tetrahydrofuran ab ca. 95 °C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.76–1.80 (m, 4 H, CCH<sub>2</sub>C), 3.60–3.65 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>C), 6.98–7.67 (m, 25 H, Ph), NH- und OH-Resonanzen nicht detektiert. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 26.0 (CCH<sub>2</sub>C), 67.9 (OCH<sub>2</sub>C), 83.3 (OCC<sub>3</sub>), 125.4 (C2/C6, NPh), 127.5 (C4, CPh), 127.6 (C4, CPh), 127.7 (C2/C6, CPh), 127.8 (C2/C6, CPh), 128.2 (C3/C5, CPh), 128.2 (C3/C5, CPh), 130.6 (C3/C5, NPh), 130.9 (C4, NPh), 136.1 (C1, NPh), 144.8 (C1, CPh), 144.8 (C1, CPh), 176.0 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = –110.7. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = –111.2.

C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub> Si (663.78)	Ber.	C 68.76	H 5.62	N 2.11
	Gef.	C 68.6	H 5.6	N 2.2

*Methode 2 (Darstellung aus 10)*: 14.5 mg (805 μmol) Wasser wurden bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 1.00 g (802 μmol) **10**·2CH<sub>3</sub>CN in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben, und die Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurde dann mit 30 ml *n*-Pentan versetzt und nach einer Standzeit von 24 h der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 2 h). Ausbeute 607 mg (914 μmol, 57%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 199 °C (Verlust von Tetrahydrofuran ab ca. 95 °C). Die spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>29</sup>Si-NMR) stimmten mit denen des nach *Methode 1* dargestellten Produktes überein.

C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub> Si (663.78)	Ber.	C 68.76	H 5.62	N 2.11
	Gef.	C 68.9	H 5.3	N 2.1

Triethylammonium-*meso*-tetrakis[benzilato(2-)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>2</sup>]-μ-oxo-disilicat—

Ditrichlormethan (*meso*-**12**·2CHCl<sub>3</sub>):

Eine Lösung von 3.00 g (13.1 mmol) Benzilsäure in 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zu 630 mg (26.3 mmol) Natriumhydrid getropft. Zu der resultierenden Suspension wurden dann nacheinander bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (6.56 mmol) Tetrachlorsilan in 20 ml Tetrahydrofuran, 664 mg (6.56 mmol) Triethylamin und 59.2 mg (3.28 mmol) Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt, bevor filtriert wurde. Die flüchtigen Komponenten des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand wurde bei Raumtemperatur in 20 ml Trichlormethan gelöst und die resultierende Lösung mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 4 d wurde der

Niederschlag abfiltriert und getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute 2.53 g (1.78 mmol, 54%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. 254 °C (Verlust von CHCl<sub>3</sub> ab ca. 115 °C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 0.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 2.93 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 6.94–7.65 (m, 42 H, Ph und CHCl<sub>3</sub>), 9.0 (br. s, 2 H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 8.3 (CH<sub>3</sub>), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 77.0 (CHCl<sub>3</sub>), 83.2 (OCC<sub>3</sub>), 126.8 (C4, CPh), 126.9 (C4, CPh), 127.0 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 127.5 (2 C, C2/C6 oder C3/C5, Ph), 127.7 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 142.9 (C1, Ph), 143.3 (C1, Ph), 176.8 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = -120.1. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = -122.0, -120.0.

C <sub>70</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> Si <sub>2</sub> (1420.25)	Ber.	C 59.20	H 5.25	N 1.97
	Gef.	C 59.2	H 5.3	N 2.0

(*A,A,A,A*)-**12** (nicht isoliert): <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 23 °C): δ = -120.6.

### Triethylammonium-bis[benzilato(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>]hydroxosilicat (**13**):

1.25 g (8.21 mmol) Tetramethoxysilan, 831 mg (8.21 mmol) Triethylamin und 148 mg (8.22 mmol) Wasser wurden nacheinander bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 3.75 g (16.4 mmol) Benzilsäure in 30 ml Acetonitril gegeben und es wurde dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit 60 ml Diethylether und 30 ml *n*-Hexan und einer Standzeit des Ansatzes von 24 h bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 2 h). Ausbeute 3.74 g (6.24 mmol, 76%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 230 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 7.15–7.59 (m, 20 H, Ph), NH- und OH-Resonanzen nicht lokalisiert. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.0 (CH<sub>3</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>), 83.6 (OCC<sub>3</sub>), 127.7 (C2/C6, Ph), 127.8 (C2/C6, Ph), 128.0 (C4, Ph), 128.2 (C4, Ph), 128.6 (C3/C5, Ph), 128.7 (C3/C5, Ph), 144.6 (C1, Ph), 144.7 (C1, Ph), 176.0 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ -110.8. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ -109.5, -108.9. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (-75 °C, ν<sub>rot</sub> = 4.53 kHz): δ -108.4.

C <sub>34</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>7</sub> Si (599.74)	Ber.	C 68.09	H 6.22	N 2.34
	Gef.	C 67.9	H 6.1	N 2.4

### Triethylammonium-bis[benzilato(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>][trimethylsilanolato(1-)]silicat (**14**):

Zu einer Suspension von 3.75 g (6.26 mmol) **13** in 35 ml Acetonitril wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.90 g (18.8 mmol) Triethylamin und 680 mg (6.26 mmol) Chlortrimethylsilan gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 25 ml Tetrahydrofuran digeriert und der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 12 ml *n*-Pentan versetzt, und nach einer Standzeit des Ansatzes von 3 d bei Raumtemperatur wurden 3.74 g (5.57 mmol, 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffes durch Filtration isoliert; Zers. 196 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.18 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 2.93 (dq, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 7.12–7.60 (m, 20 H, Ph), 8.9 (br. s, 1 H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 (SiCH<sub>3</sub>), 8.3 (CCH<sub>3</sub>), 46.1 (NCH<sub>2</sub>), 82.7 (OCC<sub>3</sub>), 127.0 (C3/C5, Ph), 127.15 (C4, Ph), 127.24 (C3/C5, Ph), 127.3 (C4, Ph), 127.6 (C2/C6, Ph), 127.7 (C2/C6, Ph), 142.8 (C1, Ph), 143.1 (C1, Ph), 176.7 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -117.8, 6.9. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = -117.5, 4.2.

C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> (671.94)	Ber.	C 66.14	H 6.75	N 2.08
	Gef.	C 66.1	H 7.0	N 2.2

### Lithium-bis[benzilato(2-)-O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>][methanolato(1-)]silicat—Ditetrahydrofuran (15·2THF):

Zu einer Lösung von 3.00 g (13.1 mmol) Benzilsäure in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.00 g (6.57 mmol) Tetramethoxysilan und eine Lösung von 250 mg (6.57 mmol) Lithiummethanolat in 10 ml Methanol gegeben. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 1 d wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt, und das feste Rohprodukt wurde bei Raumtemperatur in 20 ml Dichlormethan und 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und sodann mit 40 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 5 d bei Raumtemperatur wurden nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 Torr, 20 °C, 5 h) 2.36 g (3.56 mmol, 54%) eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert; Zers. ab 255 °C (Verlust von Tetrahydrofuran ab ca. 86 °C). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.72 (m, 8 H, OCCH<sub>2</sub>C), 2.98 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.58 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>C), 6.99–7.46 (m, 20 H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 25.8 (OCCH<sub>2</sub>C), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 68.1 (OCH<sub>2</sub>C), 83.8 (OCC<sub>3</sub>), 127.07 (C3/C5, Ph), 127.14 (C3/C5, Ph), 127.8 (C4, Ph), 128.0 (C4, Ph), 128.2 (C2/C6, Ph), 128.3 (C2/C6, Ph), 142.4 (C1, Ph), 142.6 (C1, Ph), 177.4 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -111.8. — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = -110.4, -109.9.

C <sub>37</sub> H <sub>39</sub> LiO <sub>9</sub> Si (662.74)	Ber.	C 67.06	H 5.93
	Gef.	C 67.0	H 5.5

Triethylammonium-*meso*-tetrakis[2-methylactato-(2-)- $O^1, O^2$ ]- $\mu$ -oxo-disilicat (*meso*-**16**):

1.00 g (6.57 mmol) Tetramethoxysilan, 665 mg (6.57 mmol) Triethylamin und 59.2 mg (3.29 mmol) Wasser wurden nacheinander bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 1.37 g (13.1 mmol) Methylmilchsäure in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt und anschließend mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 1 d wurde der Niederschlag abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 5 h). Ausbeute 1.43 g (2.09 mmol, 64%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 235 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80 °C):  $\delta$  = 1.27 (s, 12 H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.28 (s, 12 H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.32 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.32 (qd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 8.8 (br s, 2 H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80 °C):  $\delta$  = 8.8 ( $\text{NCCH}_3$ ), 27.1 ( $\text{OCCH}_3$ ), 27.6 ( $\text{OCCH}_3$ ), 46.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 74.4 ( $\text{OCC}_3$ ), 181.3 (C=O). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80 °C):  $\delta$  = -121.0. —  $^{29}\text{Si-VACP/MAS NMR}$  (23 °C,  $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta$  = -123.9, -123.1.

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Si}_2$ (684.93)	Ber.	C 49.10	H 8.24	N 4.09
	Gef.	C 49.0	H 7.8	N 4.1

(*A,A/A,A*)-**16** (nicht isoliert):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 23 °C):  $\delta$  = 1.25 (s, 12 H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.27 (s, 12 H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.32 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 18 H,  $\text{NCCH}_3$ ), 3.32 (qd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 8.8 (br s, 2 H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 23 °C):  $\delta$  = 8.8 ( $\text{NCCH}_3$ ), 27.2 ( $\text{OCCH}_3$ ), 27.9 ( $\text{OCCH}_3$ ), 46.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 74.5 ( $\text{OCC}_3$ ), 180.2 (C=O). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 23 °C):  $\delta$  = -120.8.

Triethylammonium-bis[2-methylactato-(2-)- $O^1, O^2$ ]hydroxosilicat (**17**):

Zu einer Lösung von 20.0 mg (29.2  $\mu\text{mol}$ ) **16** in 750  $\mu\text{l}$  Acetonitril wurden bei Raumtemperatur 10.0 mg (555  $\mu\text{mol}$ ) Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde durchmischt und nach einer Standzeit des Ansatzes von 20 h bei Raumtemperatur wurde ein  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -111.7. Verbindung **17** konnte nicht isoliert werden.

Ammonium-tris[benzol-1,2-diolato(2-)]silicat—Hydrat (**18**· $\text{H}_2\text{O}$ ):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[120]</sup> unter Verwendung von pyrogener Kieselsäure (Typ: Wacker HDK N 20). 1.00 g (16.6 mmol)  $\text{SiO}_2$  und 5.50 g (49.9 mmol) Brenzkatechin wurden bei Raumtemperatur in 50 ml konzentrierter ammoniakalischer Lösung suspendiert, und nach

einer Standzeit des Ansatzes von 3 d wurden große farblose Kristalle [Entnahme der Kristalle ( $18 \cdot 2H_2O \cdot 2NH_3$ ) für die Strukturanalyse direkt aus der Reaktionslösung] isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 4 h; Verlust des kokristallisierten Ammoniaks und der Hälfte des Wassers). Ausbeute 4.30 g (10.6 mmol, 63%) eines farblosen pulverigen Feststoffes; Zers. 225 °C (Verlust des Kristallwassers bei 200 °C). —  $^{13}C$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{rot} = 5$  kHz):  $\delta = 110.1, 111.0, 111.4, 112.5$  (2 C) und 113.4 (C4/C5,  $C_6H_4O_2$ ), 116.8, 117.8, 118.3, 118.9 und 119.8 (2C) (C3/C6,  $C_6H_4O_2$ ), 148.9 (2 C) und 149.6 (4 C) (C1/C2,  $C_6H_4O_2$ ). —  $^{29}Si$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{rot} = 5$  kHz):  $\delta = -142.0$ .

$C_{18}H_{22}N_2O_7Si$ (406.47)	Ber.	C 53.19	H 5.46	N 6.89
	Gef.	C 52.7	H 5.3	N 6.8

Nach dem Lösen von 40 mg  $18 \cdot H_2O$  in einem Gemisch aus 750  $\mu$ l  $CD_3CN$  und 0.75 ml  $D_2O$  wurde nach 2 h bei 23 °C in  $^1H$ - und  $^{13}C$ - NMR-Experimenten die vollständige Zersetzung des Dianions beobachtet.

**Morpholinium-*mer*-tris[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat (*mer-19*):**

Zu einer Lösung von 1.50 g (19.7 mmol) Glycolsäure in 10 ml Methanol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander 1.00 g (6.57 mmol) Tetramethoxysilan und 1.15 g (13.2 mmol) Morpholin gegeben. Anschließend wurde 10 min gerührt und sodann mit 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach einer Standzeit des Ansatzes von 2 d (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 6 h) wurde der Niederschlag durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 3 h). Ausbeute 2.55 g (5.98 mmol, 91%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. 185°C. —  $^{13}C$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{rot} = 5$  kHz):  $\delta = 43.0-45.9$  (4 C,  $COCH_2C$ ), 62.7 ( $SiOCH_2C$ ), 63.0 ( $SiOCH_2C$ ), 64.3 ( $SiOCH_2C$ ), 65.0 (4 C,  $NCH_2C$ ), 178.0 (C=O), 178.4 (C=O), 183.0 (C=O). —  $^{29}Si$ -VACP/MAS-NMR ( $\nu_{rot} = 5$  kHz):  $\delta = -142.0$ .

$C_{14}H_{26}N_2O_{11}Si$ (426.45)	Ber.	C 39.43	H 6.15	N 6.57
	Gef.	C 38.9	H 6.0	N 6.5

**Triethylammonium-*fac*-tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicat—Hemi-1,4-dioxan (*fac-20*· $\frac{1}{2}C_4H_8O_2$ ):**

Eine Lösung von 8.70 g (38.1 mmol) Benzilsäure in 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zu 1.22 g (50.8 mmol) Natriumhydrid getropft. Zu dieser Suspension wurden nacheinander bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 2.16 g (12.7 mmol)

Tetrachlorsilan in 20 ml Tetrahydrofuran und 2.57 g (25.4 mmol) Triethylamin gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 d gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus 1,4-Dioxan/Acetonitril/Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert [1:2:2:4 (v/v/v/v)] umkristallisiert (Zugabe von Diethylether und *n*-Pentan zu einer Lösung des Rohproduktes in 1,4-Dioxan und Acetonitril bei 20 °C) und das Produkt sodann im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 6.79 g (7.11 mmol, 56%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 163 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 18 H, CCH<sub>3</sub>), 2.79 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>C), 3.62 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>C), 7.05–8.00 (m, 30 H, Ph), 9.4 (br. s, 2 H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.7 (CCH<sub>3</sub>), 46.5 (NCH<sub>2</sub>C), 67.5 (OCH<sub>2</sub>C), 81.4 (OCC<sub>3</sub>), 126.5 (C4, Ph), 126.7 (C4, Ph), 127.8 (12 C, C2/C6 und/oder C3/C5, Ph), 127.9 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 128.4 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 147.8 (C1, Ph), 148.5 (C1, Ph), 180.1 (C=O). — <sup>29</sup>Si-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = –150.4. — <sup>13</sup>C-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 6.5 kHz): δ = 8.4 (CCH<sub>3</sub>), 45.8 (NCH<sub>2</sub>C), 67.7 (OCH<sub>2</sub>C), 79.5 (OCC<sub>3</sub>), 80.3 (OCC<sub>3</sub>), 82.0 (OCC<sub>3</sub>), 124.8–131.5 (30 C, C2 bis C6, Ph), 141.9 (C1, Ph), 148.5–149.3 (4 C, C1, Ph), 152.0 (C1, Ph), 176.0 (C=O), 183.5 (2 C, C=O). — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = –150.4.

C <sub>56</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Si (955.23)	Ber. C 70.41	H 6.96	N 2.93
	Gef. C 70.1	H 7.0	N 3.1

Tri(*n*-butyl)ammonium-(*R,R/S,S*)-bis[citrato(3–)-*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>3</sup>,*O*<sup>6</sup>]silicat [(*R,R/S,S*)-**21**]:

*Methode 1:* Zu einer Lösung von 2.52 g (13.1 mmol) Zitronensäure in 10 ml Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur nacheinander 1.00 g (6.57 mmol) Tetramethoxysilan und 2.44 g (13.1 mmol) Tri(*n*-butyl)amin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 min gerührt, und nach einer Standzeit des Ansatzes von 2 d wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 1 h). Ausbeute 4.73 g (6.07 mmol, 93%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 188°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.89–0.99 (m, 18 H, CH<sub>3</sub>), 1.28–1.43 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 1.55–1.69 (m, 12 H, CH<sub>2</sub>), 2.46–2.81 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.02–3.12 (m, 12 H, NCH<sub>2</sub>), 8.0 (br. s, 2 H, NH), 11.6 (br. s, 2 H, OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.0 (NCCH<sub>2</sub>), 41.2 (CH<sub>2</sub>CO), 44.0 (CH<sub>2</sub>CO), 53.3 (NCH<sub>2</sub>), 74.0 (OCC<sub>3</sub>), 171.3 (C=O), 172.5 (C=O), 178.2 (C=O). — <sup>13</sup>C-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>), 15.4 (CH<sub>3</sub>), 19.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.4 (NCCH<sub>2</sub>), 26.4 (NCCH<sub>2</sub>), 27.8 (NCCH<sub>2</sub>),



27.9 (2 C, NCCH<sub>2</sub>), 29.1 (NCCH<sub>2</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>CO), 41.2 (CH<sub>2</sub>CO), 42.5 (CH<sub>2</sub>CO), 44.2 (CH<sub>2</sub>CO), 45.6 (NCH<sub>2</sub>), 53.8 (NCH<sub>2</sub>), 54.2 (2 C) (NCH<sub>2</sub>), 56.3 (NCH<sub>2</sub>), 57.8 (NCH<sub>2</sub>), 74.1 (2 C, OCC<sub>3</sub>), 171.8 (C=O), 176.4 (2 C) (C=O), 177.0 (C=O), 178.0 (C=O), 181.5 (C=O). — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR ( $\nu_{\text{rot}} = 5$  kHz):  $\delta = -167.4$ .

C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Si (779.01)	Ber.	C 55.51	H 8.54	N 3.60
	Gef.	C 55.4	H 8.1	N 3.6

*Methode 2:* Zu einer Suspension von 1.00 g (5.20 mmol) Zitronensäure in 20 ml Acetonitril wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 2.89 g (15.6 mmol) Tri(*n*-butyl)amin gegeben. Zu der nun klaren Lösung wurden innerhalb von 10 min unter Rühren 442 mg (2.60 mmol) Tetrachlorsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 1 d gerührt, das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand unter Rühren mit 15 ml Aceton versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde nach 30 min durch Filtration isoliert und zweimal aus Acetonitril/Diethylether [1:1 (v:v)] umkristallisiert (Zugabe von Diethylether zu einer Lösung von **21** in Acetonitril bei 20 °C). Ausbeute 807 mg (1.04 mmol, 40%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Zers. ab 188 °C. — Die NMR-spektroskopischen Daten der Substanz stimmten mit den unter *Methode 1* angegebenen Werten überein.

C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Si (779.01)	Ber.	C 55.51	H 8.54	N 3.60
	Gef.	C 55.4	H 8.1	N 3.6

### 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-diol (**22**):

Zu einer Mischung aus 17 ml Wasser, 5 ml Diethylether und 618 mg (6.43 mmol) Ammoniumcarbonat wurde unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von 2.00 g (4.59 mmol) **34** in 7 ml Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, bevor die wäßrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt wurde. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde aus Benzol/Petrolether (60–70 °C) [1:1 (v/v)] umkristallisiert (Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten Lösung auf Raumtemperatur). Ausbeute 1.70 g (4.26 mmol, 93%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 138–140 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.65$  (br. s, 2 H, SiOH), 7.21–7.40 und 7.45–7.54 (m, 20 H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 127.8$  (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 129.7 (C4, Ph), 134.2 (C1, Ph), 136.2 (C2/C6 oder C3/C5, Ph). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -10.4$ .

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (398.61)	Ber.	C 72.32	H 5.56
	Gef.	C 72.2	H 5.6

*trans*-1,6-Bis(2-hydroxy-1,1,2,2-tetraphenyldisilan-1-yloxy)-1,6-bis(morpholinomethyl)-3,3,4,4,8,8,9,9-octaphenyl-2,5,7,10-tetraoxa-1,3,4,6,8,9-hexasilacyclodecan—Essigsäureethylester (**23**·EtOAc):

27.8 mg (126 µmol) **35** wurden bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von 100 mg (251 µmol) **22** in 5 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, und nach einer Standzeit des Ansatzes von 2 d bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit jeweils 1 ml Acetonitril gewaschen, aus Essigsäureethylester umkristallisiert und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20 °C, 30 min). Ausbeute 85.3 mg (44.1 µmol, 70 %) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 212 °C (Verlust des Essigsäureethylesters bei ca. 127 °C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 4 H, SiCH<sub>2</sub>N), 1.83–2.05 (m, 8 H, CCH<sub>2</sub>N), 2.03 (s, 3 H, C(O)CH<sub>3</sub>, Überlagerung durch Multiplett von CCH<sub>2</sub>N), 3.29–3.42 (m, 8 H, CCH<sub>2</sub>O), 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.77–6.86, 6.87–7.01, und 7.06–7.36 (m, 80 H, SiPh), 8.3 (br. s, 2 H, SiOH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.1 (C(O)CH<sub>3</sub>), 48.0 (SiCH<sub>2</sub>N), 56.9 (CCH<sub>2</sub>N), 60.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.6 (CCH<sub>2</sub>O), 127.5, 127.6, 127.7 und 127.9 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 129.1, 129.3, 129.65 und 129.71 (C4, Ph), 134.6 (Überlagerung zweier nicht äquivalenter Phenyl-<sup>13</sup>C-Resonanzen), 135.1 und 135.2 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 135.8, 136.2, 136.6 und 138.0 (C1, Ph), C(O)CH<sub>3</sub> nicht lokalisiert. — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –73.7 (SiO<sub>3</sub>C), –17.1, –16.1, und –15.3 (SiSiOC<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-VACP/MAS-NMR (ν<sub>rot</sub> = 5 kHz): δ = –75.6 (SiO<sub>3</sub>C), –17.4, –15.2, –14.1 und –10.7 (SiSiOC<sub>2</sub>).

C <sub>110</sub> H <sub>110</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>10</sub> (1932.9)	Ber.	C 68.35	H 5.74	N 1.45
	Gef.	C 68.6	H 5.8	N 1.5

Dichlor-bis(chlormethyl)silan (**24**):

*Methode 1:* Zu einer Lösung von 4.30 g (15.3 mmol) **38** in 30 ml *n*-Pentan wurden innerhalb von 10 min bei 0 °C unter Rühren 6.00 ml (10.2 g, 68.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben, und es wurde 1 h bei 0 °C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C mit 10.0 g (72.6 mmol) getrocknetem Triethylammoniumchlorid versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildeten sich zwei Phasen aus; die obere Phase wurde entnommen und die untere zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert. Die beiden *n*-Pentan-

Extrakte und die zuvor isolierte obere Phase wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde dann im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 1.71 g (8.66 mmol, 57%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 63–67 °C (20 Torr). Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen des nach Methode 2 erhaltenen Produktes überein.

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Si (198.0)	Ber.	C 12.14	H 2.04
	Gef.	C 13.2	H 2.1

*Methode 2:* Zu einer Lösung von 2.00 g (7.37 mmol) **37** in 10 ml Diethylether wurden bei 20 °C unter Rühren 2.07 g (14.7 mmol) Benzoylchlorid gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 740 mg (3.76 mmol, 51%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 63–67 °C (20 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.26 (CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.42 (CH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -11.1.

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Si (198.0)	Ber.	C 12.14	H 2.04
	Gef.	C 14.8	H 2.2

Nach keiner der beschriebenen Methoden ist es gelungen das Silan **24** analysenrein darzustellen. Unter Einsatz größerer Mengen an **24** erscheint eine destillative Aufreinigung prinzipiell jedoch möglich.

### Trichlor[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**25**):

Zu 61.7 g (36.3 mmol) Tetrachlorsilan wurden bei Raumtemperatur 20.0 g (72.6 mmol) **32** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 3 h gerührt und das nicht reagierte Tetrachlorsilan und das entstandene Trichlor(methoxy)silan wurden bei Normaldruck abdestilliert, wobei eine Temperatur von 120°C nicht überschritten wurde. Der Rückstand wurde erneut mit 61.7 g (36.3 mmol) Tetrachlorsilan versetzt und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und sodann destilliert. Nach insgesamt 5-maligem Durchlaufen dieser Prozedur wurde der Rückstand in einem Kugelrohrverdampfer bei 0.01 Torr destilliert und das bei Raumtemperatur erstarrte Destillat aus *n*-Pentan umkristallisiert. Es wurden 17.3 g (59.9 mmol, 83%) eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten; Schmp. 48 °C; Sdp. ca. 100 °C (0.01 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29–1.71 (m, 6 H, CCH<sub>2</sub>C), 2.78 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>N). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.3 (CCH<sub>2</sub>C), 26.2 (br., CH<sub>3</sub>), 40.3 (NCCH<sub>2</sub>), 42.4 (SiCH<sub>2</sub>N), 54.6 (NCC<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.4.

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>3</sub> NSi (288.72)	Ber.	C 41.60	H 6.98	N 4.85
	Gef.	C 42.3	H 6.7	N 4.9

1,5-Dihydroxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octaphenyl-3-oxa-1,2,4,5-tetrasilapentan—  
Hemibenzol (**26**·½C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):

Verbindung **26**·½C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wurde als Nebenprodukt bei der Umkristallisation von Verbindung **22** in Benzol/Petrolether (40–60 °C) beobachtet und in Form einzelner Kristalle isoliert. — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ –11.0, –16.1.

Tetrakis(chlormethyl)silan (**27**):

Zu einer Lösung von 5.00 g (29.4 mmol) Tetrachlorsilan und 15.2 g (118 mmol) Bromchlormethan in 100 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78 °C unter Rühren innerhalb von 2 h 73.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Buthyllithium (118 mmol) in Hexan getropft. Die Zugabe erfolgte über einen Zulauf, der sorgfältig auf –78 °C gekühlt wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei nicht über –65 °C. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch für 5 h bei –78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Gebildeter Feststoff (hauptsächlich LiCl) wurde abfiltriert und verworfen sowie das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde im Kugelrohrverdampfer bei 15 Umdrehungen pro min und 5 Torr/150 °C in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert. Ein Teil des erhaltenen farblosen Öls kristallisierte innerhalb von 3 h bei Raumtemperatur. Die Kristalle wurden abfiltriert und aus *n*-Heptan umkristallisiert (Die Kristalle waren für eine Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung geeignet). Ausbeute 2.05 g (9.07 mmol, 31%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 69°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.15 (CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.7 (CH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.7.

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Si (226.00)	Ber.	C 21.26	H 3.57
	Gef.	C 21.3	H 3.5

[(Dimethylamino)methyl]trimethoxysilan (**28**):

Die Darstellung erfolgte nach Lit.<sup>[21]</sup>.

### Trimethoxy[3-(amino)propyl]silan (**29**):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

### Triethoxy{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino]methyl}silan (**30**):

Eine Lösung von 7.00 g (32.9 mmol) (Chlormethyl)triethoxysilan und 15.4 g (98.7 mmol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 30 ml Acetonitril wurde für 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit einer Lösung von 2.24 g (32.9 mmol) Natriummetholat in 10 ml Ethanol versetzt und das Produktgemisch fraktionierend destilliert. Ausbeute 7.46 g (22.4 mmol, 68%) einer farblosen klaren öligen Flüssigkeit; Sdp. 154 °C (4 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.74 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 2 H, CCH<sub>2</sub>C), 1.05 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 6 H, NCCH<sub>3</sub>), 1.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 9 H, OCCH<sub>3</sub>), 1.78 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 2 H, CCH<sub>2</sub>C), 2.13 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>N), 2.63–2.75 (m, 2 H, NCHC<sub>2</sub>), 3.80 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.7 (OCCH<sub>3</sub>), 29.1 (NCCH<sub>3</sub>), 30.8 (CCH<sub>2</sub>C), 35.5 (NCCH<sub>3</sub>), 46.0 (SiCH<sub>2</sub>N), 51.4 (NCC<sub>3</sub>), 53.6 (NCHC<sub>2</sub>), 59.0 (OCH<sub>2</sub>C). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -49.8.

C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si (332.56)	Ber.	C 57.79	H 10.91	N 8.42
	Gef.	C 57.2	H 10.5	N 8.6

### Dimethoxy(methyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**31**):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[139]</sup>.

### Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (**32**):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[140]</sup>.

### 1,2-Bis(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**33**):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.<sup>[141]</sup>.

### 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**34**):

Zu einer Lösung von 5.00 g (9.83 mmol) **33** in 40 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C unter Rühren 1.60 g (20.4 mmol) Acetylchlorid gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden unter vermindertem Druck

entfernt, und der feste Rückstand wurde aus Toluol/Petrolether (40–60 °C) [1:1 (v/v)] umkristallisiert. Ausbeute 3.81 g (8.75 mmol, 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Schmp. 106–109 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.26–7.69 (m, 20 H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.2 (C2/C6 oder C3/C5, Ph), 130.8 (C4, Ph), 132.2 (C1, Ph), 135.0 (C2/C6 oder C3/C5, Ph). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –4.6.

C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (435.50)	Ber.	C 66.19	H 4.63
	Gef.	C 66.2	H 4.7

### Trimethoxy[(morpholino)methyl]silan (**35**):

Die Darstellung erfolgte nach Lit.<sup>[74]</sup>.

### Chlor(chlormethyl)bis(diethylamino)silan (**36**):

Zu einer Lösung von 25.0 g (136 mmol) Trichlor(chlormethyl)silan in 300 ml Petrolether (40–60 °C) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 1 h eine Lösung von 19.9 g (272 mmol) Diethylamin und 27.5 g (272 mmol) Triethylamin in 200 ml Petrolether (40–60 °C) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bei Normaldruck destillativ vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 21.7 g (84.3 mmol, 62%) eines farblosen Öls; Sdp. 104–107 °C (9 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 2.93 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, 8 H, NCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.6 (CH<sub>3</sub>), 28.9 (SiCH<sub>2</sub>), 38.6 (NCH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –20.3.

C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si (257.28)	Ber.	C 42.02	H 8.62	N 10.89
	Gef.	C 41.6	H 8.1	N 10.9

### Bis(chlormethyl)bis(diethylamino)silan (**37**):

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 20.0 g (77.7 mmol) **36** und 21.0 g (162 mmol) Bromchlormethan in 70 ml Tetrahydrofuran wurden innerhalb von 3 h unter Rühren 54 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Buthyllithium (86.4 mmol) in Hexan getropft. Die Temperatur der Reaktionslösung blieb hierbei immer unter –70 °C. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe noch weitere 5 h bei –78 °C gerührt und dann innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat bei Normaldruck destillativ von den Komponenten mit einem Siedepunkt <120 °C befreit. Der Rückstand

wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zweimal fraktionierend destilliert. Ausbeute 6.32 g (23.3 mmol, 30%) eines farblosen Öls [etwa 8.0 g (31.1 mmol, 40%) von eingesetztem **36** wurden zurückgewonnen]; Sdp. 121–123 °C (6 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 4 H, SiCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.1 (CH<sub>3</sub>), 27.1 (SiCH<sub>2</sub>Cl), 39.0 (NCH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.3.

C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si (271.30)	Ber.	C 44.27	H 8.92	N 10.33
	Gef.	C 44.2	H 8.5	N 10.0

### Bis(chlormethyl)diphenylsilan (**38**):

Die Darstellung erfolgte nach Lit.<sup>[142]</sup>.

## 10 ANHANG

Tabelle 17. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $7 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und **27**.

Verbindung	$4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$7 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	<b>27</b>
Empirische Formel	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{Si}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{NO}_7\text{Si}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_4\text{Si}$
Formelmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	269.37	735.96	226.00
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Kristalldimensionen [mm]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.6 x 0.25 x 0.1	0.5 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)	$P2_1/c$ (14)	$P\bar{4}2_1c$ (114)
$a$ [Å]	11.613(10)	14.8466(12)	8.4649(12)
$b$ [Å]	9.497(10)	14.5051(11)	8.4649(12)
$c$ [Å]	11.958(10)	18.2460(15)	6.6199(13)
$\beta$ [°]	93.530(10)	91.310(10)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1316(2)	3928.3(5)	474.35(13)
$Z$	4	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.359	1.244	1.582
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.195	0.112	1.296
$F(000)$	584	1576	228
Meßbereich $2\theta$ [°]	5.04–54.44	4.48–49.48	7.82–55.98
Index-Breite	$-14 \leq h \leq 14,$ $-11 \leq k \leq 12,$ $-15 \leq l \leq 14$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-8 \leq k \leq 11,$ $-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	9514	25741	2734
unabhängige Reflexe	2859	6687	561
$R_{\text{int}}$	0.0286	0.0401	0.0537
zur Verfeinerung benutzt	2859	6687	561
verfeinerte Parameter	193	485	27
Restraints	14	—	—
$S^a$	1.032	1.033	1.073
Gewichtungsschema $a/b^b$	0.0581/0.3231	0.0920/0.2476	0.0246/0.1794
$R1^c$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0361	0.0457	0.0223
$wR2^d$ (alle Daten)	0.0996	0.1372	0.0581
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	+0.271/−0.259	+0.939/−0.504	+0.165/−0.293

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

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

<sup>c)</sup>  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

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



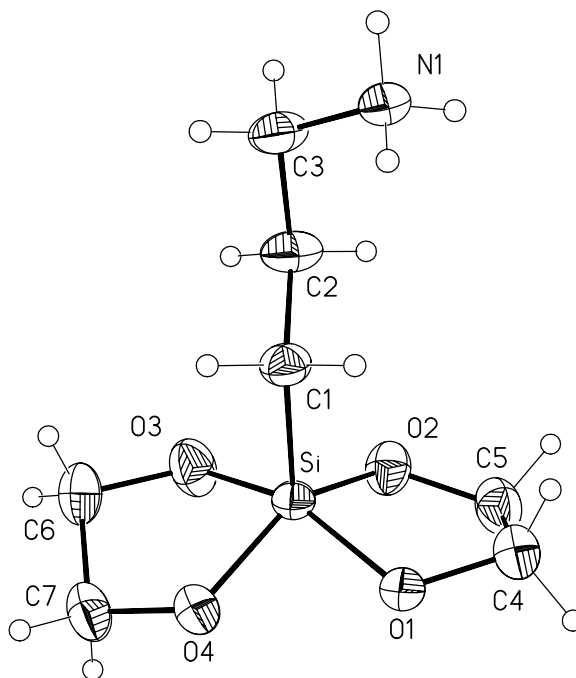


Abb. 34: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) von 4·HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 18. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Nichtwasserstoff-Atome von 4·HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Si	3053(1)	1283(1)	9336(1)	26(1)
O1	4233(1)	2344(1)	9075(1)	35(1)
O2	3756(1)	-104(1)	8760(1)	36(1)
O3	2300(1)	14(1)	10046(1)	43(1)
O4	2993(1)	2321(1)	10526(1)	34(1)
O5	2203(1)	148(1)	4533(1)	45(1)
O6	3394(1)	2458(1)	5582(1)	46(1)
N1	802(1)	1986(1)	5810(1)	31(1)
C1	1923(1)	1895(2)	8240(1)	30(1)
C2	1323(1)	695(2)	7584(1)	37(1)
C3	365(1)	1146(2)	6741(1)	37(1)
C4	4865(2)	1826(2)	8191(2)	48(1)
C5	4771(4)	279(5)	8246(6)	44(1)
C5A	4479(13)	299(11)	7865(12)	36(3)
C6	1588(4)	650(4)	10848(3)	42(1)
C6A	2019(13)	336(11)	11168(9)	52(3)
C7	2364(4)	1757(6)	11406(4)	40(1)
C7A	2045(11)	1918(13)	11193(12)	43(3)
C8	3409(1)	311(2)	4569(2)	45(1)
C9	3692(2)	1843(2)	4569(2)	45(1)

Tabelle 19. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel[ $^\circ$ ] von  $4 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ .

Si–O1	1.7452(16)	O5–C8	1.407(2)
Si–O2	1.7158(16)	O6–C9	1.406(2)
Si–O3	1.7403(16)	N1–C3	1.484(2)
Si–O4	1.7361(16)	C1–C2	1.528(2)
Si–C1	1.8876(17)	C2–C3	1.516(2)
O1–C4	1.412(2)	C4–C5	1.475(5)
O2–C5	1.410(4)	C6–C7	1.513(6)
O3–C6	1.437(3)	C6A–C7A	1.503(13)
O4–C7	1.422(5)	C8–C9	1.492(3)
O1–Si–O2	88.47(9)	Si–O3–C6	111.22(17)
O1–Si–O3	155.61(6)	Si–O4–C7	116.2(2)
O1–Si–O4	83.67(7)	Si–C1–C2	113.71(12)
O1–Si–C1	102.59(8)	C1–C2–C3	115.03(15)
O2–Si–O3	86.01(9)	N1–C3–C2	112.32(14)
O2–Si–O4	143.98(6)	O1–C4–C5	105.7(2)
O2–Si–C1	106.60(8)	O2–C5–C4	110.0(3)
O3–Si–O4	86.93(8)	O3–C6–C7	103.6(3)
O3–Si–C1	101.75(9)	O4–C7–C6	104.7(3)
O4–Si–C1	109.42(8)	O5–C8–C9	108.98(14)
Si–O1–C4	112.49(11)	O6–C9–C8	109.83(15)
Si–O2–C5	114.1(2)		

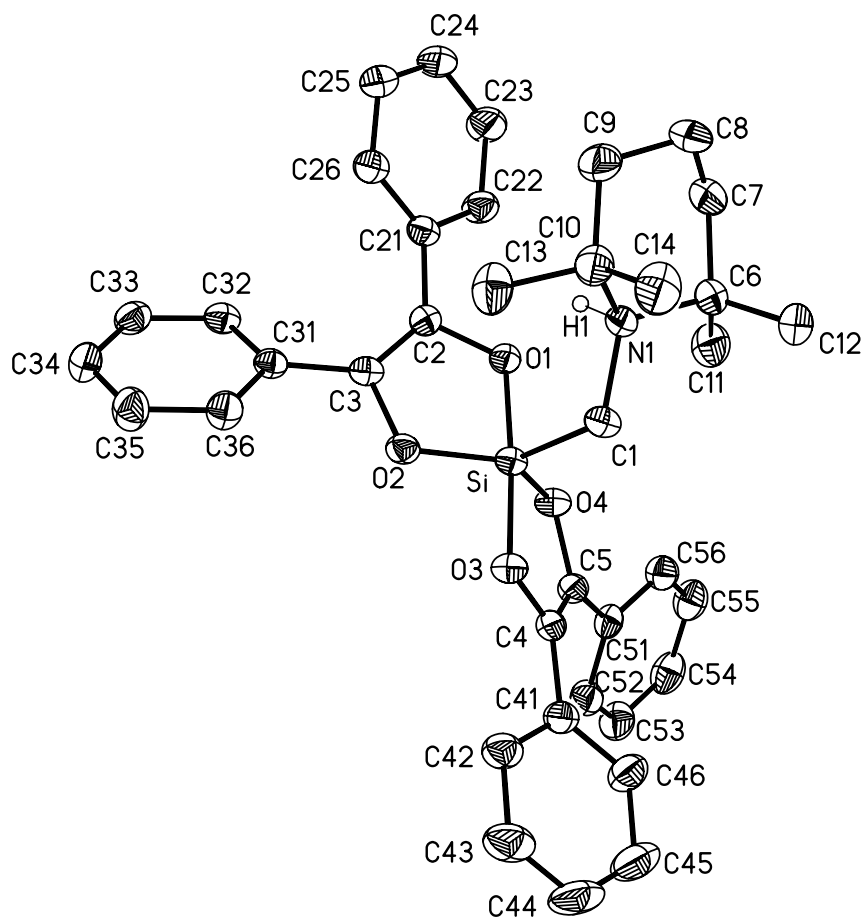
Abb. 35: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) von  $7 \cdot \frac{2}{3} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 20. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Nichtwasserstoff-Atome von  $7 \cdot \frac{1}{3}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Si	2168(1)	2053(1)	1237(1)	23(1)
O1	1034(1)	2059(1)	895(1)	25(1)
O2	1971(1)	3119(1)	1578(1)	25(1)
O3	3243(1)	2070(1)	1648(1)	27(1)
O4	1975(1)	1023(1)	1642(1)	26(1)
O5	6324(1)	753(1)	84(1)	53(1)
O6	4893(1)	1969(1)	-240(1)	59(1)
O7	4236(2)	-51(2)	4558(2)	115(1)
N1	1965(1)	2008(1)	-342(1)	26(1)
C1	2651(1)	1914(1)	282(1)	27(1)
C2	599(1)	2875(1)	1030(1)	24(1)
C3	1110(1)	3459(1)	1436(1)	24(1)
C4	3439(1)	1253(1)	1991(1)	25(1)
C5	2732(1)	670(1)	2005(1)	25(1)
C6	1744(1)	1098(1)	-752(1)	35(1)
C7	920(2)	1302(2)	-1248(1)	46(1)
C8	1041(2)	2117(2)	-1751(1)	54(1)
C9	1259(2)	2974(2)	-1311(1)	49(1)
C10	2098(2)	2883(1)	-813(1)	36(1)
C11	1481(2)	388(2)	-178(1)	43(1)
C12	2539(2)	734(2)	-1181(1)	43(1)
C13	2131(2)	3709(1)	-297(1)	43(1)
C14	2968(2)	2841(2)	-1246(1)	47(1)
C15	6053(2)	1432(2)	596(2)	57(1)
C16	5080(2)	1659(2)	490(2)	65(1)
C17	5155(2)	1280(2)	-742(2)	50(1)
C18	6134(2)	1058(2)	-643(1)	52(1)
C21	-263(1)	2987(1)	627(1)	25(1)
C22	-762(1)	2205(1)	442(1)	33(1)
C23	-1529(2)	2267(2)	-3(1)	43(1)
C24	-1800(2)	3116(2)	-279(1)	43(1)
C25	-1311(2)	3896(2)	-99(1)	40(1)
C26	-552(1)	3836(1)	354(1)	32(1)
C31	905(1)	4340(1)	1789(1)	24(1)
C32	37(1)	4568(1)	2006(1)	28(1)
C33	-123(1)	5369(1)	2390(1)	32(1)
C34	576(1)	5967(1)	2564(1)	36(1)
C35	1435(2)	5750(1)	2353(1)	38(1)
C36	1606(1)	4945(1)	1972(1)	32(1)
C41	4364(1)	1172(1)	2290(1)	29(1)
C42	4845(1)	1973(2)	2451(1)	35(1)
C43	5725(2)	1929(2)	2734(1)	47(1)
C44	6127(2)	1088(2)	2850(2)	54(1)
C45	5674(2)	289(2)	2677(2)	52(1)
C46	4798(2)	324(2)	2391(1)	40(1)
C51	2592(1)	-235(1)	2349(1)	27(1)
C52	2946(1)	-453(1)	3042(1)	34(1)
C53	2760(2)	-1294(2)	3362(1)	41(1)
C54	2230(2)	-1935(2)	3003(1)	41(1)
C55	1876(2)	-1732(2)	2314(1)	39(1)
C56	2051(1)	-889(1)	1991(1)	32(1)
C58	5738(3)	407(4)	4745(2)	125(2)
C59	5161(3)	-735(3)	5449(3)	98(1)

Tabelle 21. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel[ $^\circ$ ] von  $7 \cdot \frac{1}{3}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

Si-O1	1.7805(13)	C10-C13	1.524(3)
Si-O2	1.6949(13)	C10-C14	1.530(3)
Si-O3	1.7485(13)	C15-C16	1.490(4)
Si-O4	1.6934(13)	C17-C18	1.496(3)
Si-C1	1.910(2)	C21-C22	1.393(3)
O1-C2	1.374(2)	C21-C26	1.393(3)
O2-C3	1.389(2)	C22-C23	1.386(3)
O3-C4	1.368(2)	C23-C24	1.386(3)
O4-C5	1.389(2)	C24-C25	1.381(3)
O5-C15	1.421(3)	C25-C26	1.384(3)
O5-C18	1.420(3)	C31-C36	1.395(3)
O6-C16	1.426(3)	C31-C32	1.397(3)
O6-C17	1.416(3)	C32-C33	1.381(3)
O7-C58	1.373(4)	C33-C34	1.384(3)
O7-C59	1.450(5)	C34-C35	1.378(3)
N1-C1	1.516(2)	C35-C36	1.385(3)
N1-C6	1.549(2)	C41-C42	1.392(3)
N1-C10	1.547(3)	C41-C46	1.399(3)
C2-C3	1.347(3)	C42-C43	1.396(3)
C2-C21	1.470(3)	C43-C44	1.372(4)
C3-C31	1.466(3)	C44-C45	1.373(4)
C4-C5	1.349(3)	C45-C46	1.392(3)
C4-C41	1.471(3)	C51-C52	1.395(3)
C5-C51	1.472(3)	C51-C56	1.396(3)
C6-C11	1.526(3)	C52-C53	1.382(3)
C6-C12	1.525(3)	C53-C54	1.376(3)
C6-C7	1.533(3)	C54-C55	1.382(3)
C7-C8	1.510(4)	C55-C56	1.385(3)
C8-C9	1.510(4)	C58-C59	1.454(6)
C9-C10	1.531(3)		
O1-Si-O2	87.38(6)	N1-C10-C9	106.72(18)
O1-Si-O3	174.94(7)	N1-C10-C13	107.72(16)
O1-Si-O4	89.41(6)	N1-C10-C14	111.99(17)
O1-Si-C1	93.04(7)	C9-C10-C13	108.24(19)
O2-Si-O3	89.59(6)	C9-C10-C14	112.4(2)
O2-Si-O4	127.73(7)	O5-C15-C16	110.9(2)
O2-Si-C1	120.22(8)	O6-C16-C15	111.0(2)
O3-Si-O4	89.24(6)	O6-C17-C18	110.8(2)
O3-Si-C1	91.99(7)	O5-C18-C17	110.6(2)
O4-Si-C1	112.05(8)	C2-C21-C22	118.89(17)
Si-O1-C2	112.74(11)	C2-C21-C26	122.35(17)
Si-O2-C3	114.90(11)	C22-C21-C26	118.39(18)
Si-O3-C4	111.53(11)	C21-C22-C23	120.96(19)
Si-O4-C5	112.99(11)	C22-C23-C24	119.9(2)
C15-O5-C18	110.2(2)	C23-C24-C25	119.7(2)
C16-O6-C17	109.4(2)	C24-C25-C26	120.5(2)
C58#1-O7-C59#1	107.4(3)	C21-C26-C25	120.62(19)
C1-N1-C6	114.60(14)	C3-C31-C32	122.17(17)
C1-N1-C10	113.52(15)	C3-C31-C36	119.49(16)
C6-N1-C10	117.37(15)	C32-C31-C36	118.12(18)
N1-C1-Si	114.57(13)	C31-C32-C33	120.90(18)
O1-C2-C3	112.28(16)	C32-C33-C34	120.48(18)
O1-C2-C21	114.42(16)	C33-C34-C35	119.17(19)
C3-C2-C21	132.66(17)	C34-C35-C36	120.88(19)
O2-C3-C2	112.54(16)	C31-C36-C35	120.44(18)
O2-C3-C31	115.25(15)	C4-C41-C42	118.78(18)
C2-C3-C31	132.05(17)	C4-C41-C46	122.83(19)
O3-C4-C5	113.19(16)	C42-C41-C46	118.32(19)
O3-C4-C41	115.27(16)	C41-C42-C43	120.8(2)

C5–C4–C41	131.53(18)	C42–C43–C44	119.8(2)
O4–C5–C4	112.41(16)	C43–C44–C45	120.4(2)
O4–C5–C51	114.33(16)	C44–C45–C46	120.3(2)
C4–C5–C51	133.21(17)	C41–C46–C45	120.3(2)
N1–C6–C7	106.10(16)	C5–C51–C52	122.38(18)
N1–C6–C11	107.37(17)	C5–C51–C56	119.45(18)
N1–C6–C12	112.58(18)	C52–C51–C56	118.10(18)
C7–C6–C11	108.86(19)	C51–C52–C53	120.6(2)
C7–C6–C12	112.36(19)	C52–C53–C54	120.9(2)
C11–C6–C12	109.37(18)	C53–C54–C55	119.3(2)
C6–C7–C8	113.9(2)	C54–C55–C56	120.3(2)
C7–C8–C9	110.4(2)	C51–C56–C55	120.8(2)
C8–C9–C10	113.94(19)	O7#1–C58–C59#1	110.7(4)
C13–C10–C14	109.5(2)	O7#1–C59–C58#1	107.7(3)

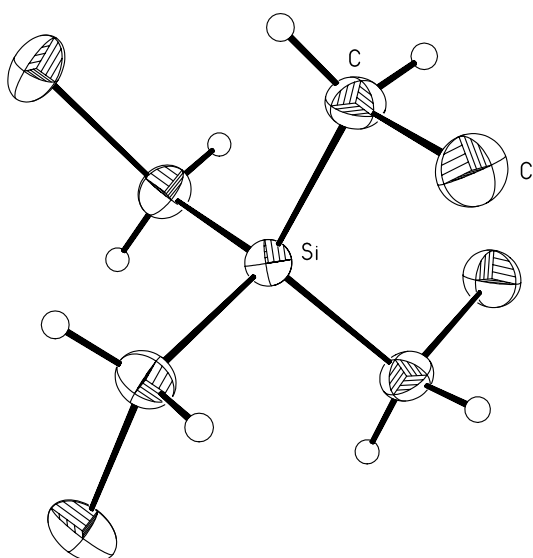


Abb. 36: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) von **27** mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tabelle 22. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Nichtwasserstoff-Atome von **27**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Si	5000	5000	5000	20(1)
Cl	4368(1)	7567(1)	1963(1)	38(1)
C	3472(2)	5982(2)	3378(3)	27(1)

Tabelle 23. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel[ $^\circ$ ] von **27**.

Si–C	1.8758(18)	Cl–C	1.8035(19)
C–Si–C#1	109.14(6)	C#1–Si–C#3	110.14(12)
C–Si–C#2	110.14(12)	C#2–Si–C#3	109.14(6)
C–Si–C#3	109.14(6)	Si–C–Cl	109.69(9)
C#1–Si–C#2	109.14(6)		

#1:  $y, -x+1, -z+1$ ; #2:  $-x+1, -y+1, z$ ; #3:  $-y+1, x, -z+1$ .

## 11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 99–189.
- [2] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 1241–1288.
- [3] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [4] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.
- [5] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey , J. C. Yong, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [6] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 175–241.
- [7] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950.
- [8] E. Lukevics, O. A. Pudova, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)* **1996**, *32*, 1381–1418.
- [9] D. Kost, I. Kalikhman in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, S. 1339–1445.
- [10] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [11] R. J. P. Corriu in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 185–196.
- [12] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1991**, S. 2–66.
- [13] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey  in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-Y. Akiba), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 81–146.
- [14] R. Tacke, M. P lm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273.
- [15] A. Lopez-Mras, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [16] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmam, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- [17] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch. B.* **1992**, *47*, 1370–1376.
- [18] R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2015–2018.
- [19] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8.

- [20] R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 347–358.
- [21] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmam, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861.
- [22] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2761–2766.
- [23] A. Lopez-Mras, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [24] J. Becht, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [25] R. Tacke, M. Mühleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1250–1252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1186–1188.
- [26] M. Mühleisen, R. Tacke, *Organometallics* **1994**, *13*, 3740–3742.
- [27] M. Mühleisen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [28] M. Mühleisen, R. Tacke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1615–1617.
- [29] R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics* **1994**, *13*, 1617–1623.
- [30] R. Tacke, M. Mühleisen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4191–4193.
- [31] O. Dannappel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1995**.
- [32] R. Tacke, O. Dannappel, M. Mühleisen in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag Chemie, Weinheim, **1996**, S. 427–446.
- [33] M. Mühleisen, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag Chemie, Weinheim, **1996**, S. 447–451.
- [34] O. Dannappel, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Verlag Chemie, Weinheim, **1996**, S. 453–458.
- [35] R. Tacke, O. Dannappel in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds — From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**, S. 75–86.
- [36] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, *Organometallics* **1997**, *16*, 5648–5652.
- [37] R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341.
- [38] R. Tacke, M. Willeke, M. Penka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1236–1240.
- [39] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Penka, M. Pülm, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1159–1173.
- [40] R. Tacke, R. Bertermann, O. Dannappel, R. E. Neugebauer, M. Pülm, R. Willeke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2520–2527.

- [41] R. Willeke, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1537–1541.
- [42] R. Tacke, C. Burschka, M. Willeke, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1671–1674.
- [43] M. Willeke, K. Lunkenheimer, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2517–2522.
- [44] R. Tacke, B. Ulmer, B. Wagner, M. Arlt, *Organometallics* **2000**, 19, 5297–5309.
- [45] M. Kira, L. C. Zhang in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-Y. Akiba), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 147–169.
- [46] K. J. Shea, D. A. Loy, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 255–258.
- [47] R. K. Iler in *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York, **1978**, S. 783–784.
- [48] P. B. Kaufman, P. Dayanandan, Y. Takeoka, W. C. Bigelow, J. D. Jones, R. Iler in *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems* (Hrsg.: T. L. Simpson, B. E. Volcani), Springer-Verlag, New York, **1981**, S. 442–446.
- [49] C. W. Sullivan in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Evered, M. O'Connor), Wiley, Chichester, **1986**, S. 70–73.
- [50] R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3197–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3015–3018.
- [51] N. Kröger, M. Sumper in *Biomineralization* (Hrsg.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 151–170.
- [52] M. Hildebrand in *Biomineralization* (Hrsg.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 171–188.
- [53] R. Wetherbee, S. Crawford, P. Mulvaney in *Biomineralization* (Hrsg.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 189–206.
- [54] K. Shimizu, D. E. Morse in *Biomineralization* (Hrsg.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 207–220.
- [55] S. D. Kinrade, A.-M. E. Gillson, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 307–309.
- [56] I. Richter, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [57] R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2169–2177.
- [58] I. Richter, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, im Druck.
- [59] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642–644.
- [60] B. Herreros, S. W. Carr, J. Klinowski, *Science* **1994**, 263, 1585–1587.



- [61] K. Y. Blohowiak, D. R. Treadwell, B. L. Mueller, M. L. Hoppe, S. Jouppi, P. Kansal, K. W. Chew, C. L. S. Scotto, F. Babonneau, J. Kampf, R. M. Laine, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2177–2192.
- [62] W. Donh ar, I. Elhofer, P. Wiede, U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2445–2446.
- [63] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 199–236.
- [64] G. Calzaferri in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds — From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**, S. 149–169.
- [65] P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 141–183.
- [66] F. J. Feher, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.* **1998**, 323–324.
- [67] M. Rattay, D. Fenske, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2930–2932.
- [68] F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 2309–2310.
- [69] S. Lücke, K. Stoppek-Langner, J. Kuchinke, B. Krebs, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 11–15.
- [70] M. Rattay, P. Jutzi, D. Fenske in *Organosilicon Chemistry IV — From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 526–530.
- [71] J. Heermann, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [72] B. Ulmer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2000**.
- [73] M. Willeke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [74] J. Sperlich, J. Becht, M. Mühleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch. B.* **1993**, *48*, 1693–1706.
- [75] R. Tacke, M. Mühleisen, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 779–788.
- [76] R. Tacke, J. Heermann, M. P ulm, E. Gottfried, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 99–107.
- [77] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. P ulm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 795–805.
- [78] M. Arlt, H. Wurziger, R. Tacke, A. Abufarag, B. Ulmer (Merck Patent GmbH), DE 199 39 815 A1, **1999**.
- [79] M. Kurihara, N. Katoh, T. Kojima, Y. Ishii, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4888–4895.

- [80] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 691–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 687–717.
- [81] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 99–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91–119.
- [82] O. Dannappel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), **1995**.
- [83] IUPAC, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1994**, I-10.7.2, S. 224–227.
- [84] M. Brorson, T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1569–1573.
- [85] IUPAC, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1994**, I-10.7.3.2, S. 228.
- [86] H. Günther in *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, S. 303–312.
- [87] U. Weber, H. Thiele in *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 339–361.
- [88] T. Lenzen, G. Hägele, *WIN-DYNA 32 1.01*, Bruker Analytic GmbH, Bremen, **1998**.
- [89] H. Friebolin in *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 289–291.
- [90] M. Pülm, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [91] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.
- [92] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.
- [93] A. L. Spek, *PLATON*, Universität Utrecht, **1998**.
- [94] R. R. Holmes, *Progr. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119–235.
- [95] R. Willeke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [96] M. Penka, *gepl. Dissertation*, Universität Würzburg.
- [97] D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 195–197.
- [98] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* **1984**, *3*, 341–347.
- [99] R. E. Neugebauer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [100] K. C. Kumara Shwamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2341–2348.
- [101] B. Pfrommer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [102] R. Tacke, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Bertermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 807–816.

- [103] O. Schmitz-DuMont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 362–374.
- [104] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205–1210.
- [105] M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 181–265.
- [106] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, 39, 876–881.
- [107] P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Vol. 3, Wiley, Chichester, **2001**, S. 695–744.
- [108] M. L. Hoppe, R. M. Laine, J. Kampf, M. S. Gordon, L. W. Burggraf, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 283–285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 287–289.
- [109] A. Biller, I. Richter, O. Seiler, R. Tacke, Posterbeitrag, *The 9th International Conference on Inorganic Ring Systems*, Saarbrücken, 23.–28. July **2000**, Abstract P-111.
- [110] A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [111] P. A. W. Dean, D. F. Evans, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 363–366.
- [112] P. A. W. Dean, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2569–2574.
- [113] G. Schott, D. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 27–37.
- [114] K. Ueyama, G.-E. Mutsabayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 143–146.
- [115] K. J. Balkus, I. S. Gabrielova, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5776–5780.
- [116] O. Seiler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2000**.
- [117] O. Seiler, I. Richter, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, Posterbeitrag, *34th Organosilicon Symposium*, White Plains, NY/USA, 3.–5. Mai **2001**, Abstract PS1-8.
- [118] R. Tacke, A. Stewart, J. Becht, C. Burschka, I. Richter, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1380–1387.
- [119] D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1942–1943.
- [120] D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1424–1429.
- [121] S. Azuma, M. Kojima, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 24–28.
- [122] M. Matzapetakis, M. Kourginatakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Marvromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1734–1744.
- [123] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 618–619.
- [124] H. J. S. Winkler, H. Gilman, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1265–1271.

- [125] T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1990**, *9*, 2201–2203.
- [126] T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1991**, *10*, 1960–1964.
- [127] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 29–34.
- [128] F. Huppmann, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 217–228.
- [129] D. Habich, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755–756.
- [130] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47–53.
- [131] W. Uhlig, in *Organosilicon Chemistry — From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1993**, S. 21–26.
- [132] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 29–32.
- [133] W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1479–1482.
- [134] W. Uhlig, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 972–980.
- [135] D. Y. Zhinkin, V. B. Losev, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, *38*, 900–902; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1968**, *38*, 864–865.
- [136] P. Klæboe, B. Klewe, K. Martinsen, C. J. Nielsen, D. L. Powell, D. J. Stubbles, *J. Mol. Struct.* **1986**, *140*, 1–18.
- [137] R. Stolevik, P. Bakken, *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 281–286.
- [138] Z. Xu, C. Zhao, Z. Lin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2319–2323.
- [139] D. Kost, I. Kalikhman, S. Krivonos, R. Bertermann, C. Burschka, R. E. Neugebauer, M. Pülm, R. Willeke, R. Tacke, *Organometallics* **2000**, *19*, 1083–1095.
- [140] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, R. Ahlrichs, U. Schneider, W. S. Sheldrick, J. Hahn, F. Kiesgen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2060–2077.
- [141] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 29–34.
- [142] V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 19–25.

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. R. Tacke gilt mein herzlicher Dank für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, seine stete Diskussionsbereitschaft, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die Tagungs-Einladungen.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren, die Einarbeitung in die praktischen Aspekte der Festkörper- und Lösungs-NMR-Spektroskopie, die Hilfe bei Spezialmessungen (VT etc.) und der Spektren-Simulation sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre danke ich dem „kleinen Chef“ Herrn Dr. R. Bertermann. Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Frau M.-L. Schäfer.

Für die Durchführung einer Vielzahl von Kristallstrukturanalysen (auch an hoffnungslosen Kristallen) sowie zahlreiche Diskussionen über die Röntgenbeugung im weitesten Sinne gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. M. Penka, Herrn Dr. C. Burschka, Frau Dr. M. Pülm, Frau Dr. B. Wagner und Herrn Dr. R. Willeke.

Frau S. Scheckenbach und Herrn L. Richter danke ich für die gute Zusammenarbeit. An den experimentellen Arbeiten waren auch die Auszubildenden Frau N. Schobert und Frau M. Schraut sowie die Praktikanten Frau K. Barth, Herr U. Machon und Herr F. Popp beteiligt, denen ich für ihre tatkräftige Unterstützung danke.

Herrn Dr. S. A. Wagner, Herrn Dipl.-Chem. T. Schmid, Frau Dipl.-Chem. V. I. Handmann und Herrn Dr. B. Ulmer danke ich für die Messungen am GC/MS-Gerät, im Besonderen Herrn Dr. S. A. Wagner für Spezialmessungen per Direkteinlaß und APCI- oder CI-Techniken.

Frau R. Schedl und Herrn C.-P. Kneis danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der DSC- und TGA-Messungen. Herrn J. Ryvola und Herrn B. Fertig danke ich für die stets schnelle Reparatur und Anfertigung von Glasgeräten. Den Angestellten aus der Chemikalienausgabe und der Werkstatt danke ich ebenfalls für die erhaltene Unterstützung.

Neben den guten Kolleginnen vom Nachbarlabor und den Tagungsreise-Erlebnissen werden mir unglaubliches fußballerisches Können, gelungene Grillabende, unzählige Kaffeepausen und spannende Diskussionen in Erinnerung bleiben. Vielen Dank an alle im Arbeitskreis für eine wirklich gute Zeit.

## Lebenslauf

Name: Rolf Ingo Richter  
Geburtsdatum: 09.12.1972  
Geburtsort: Berlin-Lichterfelde

## Schulzeit

---

1979–1984	Naharya-Grundschule in Berlin-Lichtenrade/Berlin
1984–1985	Ursulinen-Schule (Gesamtschule) in Fritzlar/Hessen
1985–1989	König-Heinrich-Schule (Gymnasium) in Fritzlar/Hessen
Aug. 1989–Dez. 1989	West Muskingum High School in Zanesville/Ohio/USA
Dez. 1989–Juni 1990	Kettle Moraine High School in Wales/Wisconsin/USA
Juni 1990	High School Diploma
1990–1992	König-Heinrich-Schule (Gymnasium) in Fritzlar/Hessen
Mai 1992	Abitur

## Studienzeit

---

Oktober 1992	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Würzburg
September 1994	Diplom-Vorprüfung
März/April 1995	Fortgeschrittenen-Praktikum am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung unter der Anleitung von Dr. H. Böse und Prof. Dr. G. Müller
März/April 1996	Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Biochemie Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Beier
Mai/Juni 1996	Fortgeschrittenen-Praktikum am Laboratoire de Chimie Moleculaire et Thioorganique CNRS (ISMRA), Caen/Frankreich, unter der Anleitung von Dr. P. Metzner (Directeur de Recherche) (gefördert vom Deutsch-Französischen Jugendwerk)
Mai 1997	Diplom-Hauptprüfung
Juni 1997– März 1998	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg „Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums: Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer zwitterionischer $\lambda^5Si$ -Silicate und $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate“
April 1998	Aufnahme des Promotionsstudiums unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

März 2001                      Diplom-Vorprüfung zu einem wirtschaftswissenschaftlichen Zusatzstudium für Naturwissenschaftler an der FernUniversität Hagen

### **Berufliche Tätigkeiten**

---

Juni 1997–März 1998      Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

April 1998–März 2002    Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

### **Auszeichnungen**

---

Mai 1992                      Buchpreis für hervorragende schulische Leistungen

Mai/Juni 1996                Förderung eines Forschungspraktikums in Caen/Frankreich durch das Deutsch-Französische Jugendwerk

Mai 2001                      Posterpreis (2. Platz) beim 34<sup>th</sup> Organosilicon Symposium in White Plains/NY/USA

November 2001              Procter & Gamble-Förderpreis 2001 der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg

## Zeitschriftenbeiträge

R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, I. Richter

„(Ammoniomethyl)bis[salicylato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicates: Zwitterionic Spirocyclic  $\lambda^5 Si$ -Silicates with Two Six-Membered  $SiO_2C_3$  Ring Systems“

*Organometallics* **1998**, *17*, 1663–1668.

R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke

„New Zwitterionic Spirocyclic  $\lambda^5 Si$ -Silicates with Two Ethane-1,2-diolato(2-), Oxalato(2-), or Benzene-1,2-diolato(2-) Ligands — Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior“

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2169–2177.

R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke

„Pentacoordinate Silicon Compounds with  $SiO_5$  Skeletons Containig SiOH or SiOSi Groups: Derivatives of the Pentahydroxosilicate(1-) Anion  $[Si(OH)_5]^-$  and Its Anhydride  $[(HO)_4Si-O-Si(OH)_4]^{2-}$ “

*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8480–8485.

R. Tacke, A. Stewart, J. Becht, C. Burschka, I. Richter

„Di[(hydroxyalkyl)dimethylammonium] Tris[benzene-1,2-diolato(2-)]silicates and Their Germanium Analogs: Syntheses, Crystal Structure Analyses, and NMR Studies“

*Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1380–1387.

R. Tacke, C. Burschka, J. Heermann, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke

„Macrocyclic Siloxanes with Two Exocyclic *trans*-Silanol and Two Exocyclic *trans*-Amino Functions — Stereoselective Syntheses and Structures“

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2211–2215.

I. Richter, C. Burschka, R. Tacke

„Octakis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]octasilsesquioxane: Synthesis and Crystal Structure Analysis of a New Aminoorganyl-Functionalized Octasilsesquioxane“

*J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 200–203.



R. Tacke, M. Penka, F. Popp, I. Richter

„Bis[citrato(3-)- $O^1, O^3, O^6$ ]silicate: A Dianionic Complex with Hexacoordinate Silicon(IV) and Two Tridentate Dioato(2-)olato(1-) Ligands“

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1025–1028.

I. Richter, M. Penka, R. Tacke

„[Benzene-1,2-diolato(2-)][benzene-1,2-diolato(1-)]methyl[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-methyl]silicate: Isolation, Structural Characterization, and Thermally Induced Methane-Elimination“

*Organometallics* **2002**, *21*, 3050–3053.

I. Richter, M. Penka, R. Tacke

„The Hexacoordinate Silicate Dianions *mer*-Tris[glycolato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicate and *fac*-Tris[benzilato(2-)- $O^1, O^2$ ]silicate: Syntheses and Structural Characterization “

*Inorg. Chem.* **2002**, ASAP, 28.06.02.

R. Tacke, J. Heermann, M. Penka, I. Richter, B. Wagner

„Improved Synthesis of  $\text{HOPh}_2\text{Si-SiPh}_2\text{OH}$  and Crystal Structure Analyses of  $\text{HOPh}_2\text{Si-SiPh}_2\text{OH}$  and  $\text{HOPh}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-O-Ph}_2\text{Si-SiPh}_2\text{OH}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ “

*Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 731–735.

## Posterbeiträge

R. Tacke, I. Richter, M. Pülm

„Zwitterionische Verbindungen mit pentakoordiniertem Silicium“

Symposium im DFG-Schwerpunktprogramm „Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie“, 12./13.06.1998, Werfenweng/Österreich, Poster Nr. 32.

I. Richter, J. Heermann, B. Wagner, R. Willeke, R. Tacke

„New Syntheses of Ten- and Twelve-Membered Cyclosiloxanes“

32nd Organosilicon Symposium, 12./13.03.1999, Milwaukee, USA, Poster Nr. P-33.

M. Penka, I. Richter, R. Tacke

„Zwitterionische Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums“

Symposium im DFG-Schwerpunktprogramm „Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie“, 10./11.05.1999, Bielefeld, Poster Nr. 12.

I. Richter, A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke

„Novel Hexacoordinate Silicates with  $SiO_6$  Skeletons Containing Three Glycolato(2-), Acetohydroximato(2-), or Benzohydroximato(2-) Ligands“

33rd Organosilicon Symposium, 06./08.04.2000, Saginaw, USA, Poster Nr. PB-18.

M. Penka, I. Richter, R. Tacke

„Zwitterionische und ionische Verbindungen des penta- und hexakoordinierten Siliciums“

Symposium im DFG-Schwerpunktprogramm „Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie“, 27./30.09.2000, Werfenweng/Österreich, Poster Nr. 37.

O. Seiler, I. Richter, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke

„Anionic Hexacoordinate Silicates with  $SiO_6$  Skeletons and Three Bidentate Diolato(2-) Ligands Derived from Oxalic Acid, Salicylic Acid, Glycolic Acid, or Benzilic Acid“

34th Organosilicon Symposium, 03./05.05.2001, White Plains, USA, Poster Nr. PS1-8.

I. Richter, C. Burschka, R. Tacke

„Si-C Cleavage in the Synthesis of a Zwitterionic  $\lambda^5 Si$ -Silicate and its Hydrolytic Transformation into an Ocatsilsesquioxane“

34th Organosilicon Symposium, 03./05.05.2001, White Plains, USA, Poster Nr. PS2-3.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation

„Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums: Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer Silicate mit  $SiO_3C_2^-$ ,  $SiO_4C^-$ ,  $SiO_5^-$  und  $SiO_6^-$ -Gerüst — Beiträge zur Chemie des tetrakoordinierten Siliciums: Synthese, Struktur und Eigenschaften von Silanen, Silanolen und Siloxanen“

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(Rolf Ingo Richter)