

**BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HÖHERKOORDINIERTEN
SILICIUMS UND GERMANIUMS:
SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN NEUER
PENTA- UND HEXAKOORDINierter SILICIUM(IV)-KOMPLEXE
SOWIE PENTAKOORDINierter GERMANIUM(IV)-KOMPLEXE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Bastian Markus Theis
aus Dachau

Würzburg 2009

Eingereicht am: 19. Oktober 2009
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke
2. Gutachter: Prof. Dr. D. G. Kurth
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke
2. Prüfer: Prof. Dr. D. G. Kurth
3. Prüfer: Prof. Dr. W. A. Schenk
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 30. November 2009

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

DMSO	<u>D</u> imethylsul <u>f</u> ox <u>i</u> d
Me	<u>M</u> ethyl, $-\text{CH}_3$
TMS	<u>T</u> etra <u>m</u> ethylsilan
Ph	<u>P</u> henyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
Ber.	<u>b</u> erechnet
Gef.	<u>g</u> efunden
Sdp.	<u>S</u> iede <u>p</u> unkt
Smp.	<u>S</u> chmelz <u>p</u> unkt
Zers.	<u>Z</u> er <u>s</u> etzung
d	Tag(e)
h	Stunde(n)
min	Minute(n)
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarisation <u>T</u> ransfer
HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> oherence
HMQC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
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
br.	breit(es)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
d	Dublett
m	Multipllett
q	Quartett
s	Singulett
t	Tripllett
HR	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution
ESI	<u>E</u> lektrospray <u>I</u> onisation
MS	<u>M</u> assenspektrometrie

Literaturangaben und Bemerkungen sind durch arabische Ziffern in eckigen Klammern gekennzeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
2.1	Zwitterionische spirocyclische $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$-Disilicate	3
2.2	Zwitterionische spirocyclische Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen	5
2.2.1	Silicium(IV)-Komplexe mit $SiSe_2X_2C$ -Gerüst (X = O, S, Se).....	5
2.2.2	Zweizählige selenhaltige Liganden.....	7
2.3	Neutrale penta- und hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe	7
2.3.1	Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen <i>O,N,O</i> -Liganden	7
2.3.2	Neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen <i>O,N,O</i> -Liganden.....	8
2.3.3	Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen <i>S,N,O</i> -Liganden	9
2.3.4	Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen <i>O,N,N</i> -Liganden.....	10
2.4	Neutrale pentakoordinierte Germanium(IV)-Komplexe	11
3	Synthesen	12
3.1	Synthese von zwitterionischen $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$-Disilicaten mit (<i>R,R</i>)-Tartrato(4–)-Liganden	12
3.1.1	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 1	12
3.1.2	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 3	13
3.1.3	Synthese der $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate 5–7	13
3.1.4	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 11 ·CH ₃ OH.....	15
3.1.5	Synthese der $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate 13 und 14 ·CH ₃ OH	16
3.1.6	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 17 ·CH ₃ OH·CH ₃ CN	17
3.1.7	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 19	17
3.1.8	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 22 und des $\lambda^5 Si$ -Silicates 24	18
3.1.9	Versuche zur Darstellung von $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicaten des Formeltyps G und Synthese des $\lambda^5 Si$ -Silicates 27	20
3.1.10	Synthese des $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicates 28	22
3.2	Synthese von zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexen mit Silicium–Selen-Bindungen	23
3.2.1	Synthese von potentiellen zweizähligen selenhaltigen Liganden	23
3.2.1.1	Synthese von 2-Selenylphenol (29).....	23
3.2.1.2	Synthese von 2-Selenylbenzothiol (30) und Benzol-1,2-diselenol (31).....	24
3.2.1.3	Synthese von 4-Methylbenzol-1,2-diselenol (32)	25

3.2.2	Synthese zwitterionischer Silicium(IV)-Komplexe mit $SiSe_2X_2C$ -Gerüst (X = O, S, Se).....	25
3.2.2.1	Synthese von 35 ($SiSe_2O_2C$ -Gerüst).....	25
3.2.2.2	Synthese von 36 ($SiSe_2S_2C$ -Gerüst).....	26
3.2.2.3	Synthese von 37 ($SiSe_4C$ -Gerüst).....	27
3.2.2.4	Synthese von 38 ($SiSe_2O_2C$ -Gerüst) und 39 ($SiSe_4C$ -Gerüst).....	27
3.2.2.5	Synthese von 41 ($SiSe_4C$ -Gerüst).....	28
3.2.2.6	Synthese von 43 ($SiSe_2S_2C$ -Gerüst) und 44 ($SiSe_4C$ -Gerüst).....	28
3.2.2.7	Synthese von 46 ($SiSe_4C$ -Gerüst).....	29
3.3	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen O,N,O-Liganden	30
3.3.1	Vergleich dreizähliger dianionischer O,N,O -, S,N,O - und O,N,N -Liganden.....	30
3.3.2	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit $SiXO_2NC$ -Gerüst (X = F, Cl, Br, I).....	32
3.3.2.1	Synthese von 52 ($SiClO_2NC$ -Gerüst).....	32
3.3.2.2	Synthese von 53 ($SiFO_2NC$ -Gerüst).....	33
3.3.2.3	Synthese von 54 ($SiBrO_2NC$ -Gerüst).....	33
3.3.2.4	Versuche zur Darstellung des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes des Formeltyps O mit $SiIO_2NC$ -Gerüst.....	34
3.3.3	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit $SiXO_2NC$ -Gerüst (X = O, C).....	35
3.3.3.1	Synthese von 57 (SiO_3NC -Gerüst).....	35
3.3.3.2	Synthese von 58 (SiO_2NC_2 -Gerüst).....	36
3.3.4	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_2N_2C -Gerüst.....	36
3.3.5	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit $SiXO_2NC$ -Gerüst (X = S, Se).....	37
3.3.5.1	Synthese von 61 ·CH ₃ CN ($SiSO_2NC$ -Gerüst).....	37
3.3.5.2	Synthese von 62 ·CH ₃ CN ($SiSeO_2NC$ -Gerüst).....	38
3.3.6	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit Alkyl-Substituenten ($SiClO_2NC$ -Gerüst).....	39
3.3.6.1	Synthese von 63	39
3.3.6.2	Synthese von 65	39
3.4	Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_4NC-Gerüst	41
3.5	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen S,N,O-Liganden	42
3.5.1	Synthese von 71 ($SiSONC_2$ -Gerüst).....	42
3.5.2	Synthese von 73 ($SiSFONC$ -Gerüst).....	42
3.5.3	Synthese von 75 und 76 ($SiClISONC$ -Gerüst).....	43
3.6	Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen O,N,N-Liganden	44
3.6.1	Synthese von 79 ($SiClON_2C$ -Gerüst) und 80 ($SiON_3C$ -Gerüst).....	44
3.6.2	Synthese von 81 ·1/2CH ₃ CN ($SiClON_2C$ -Gerüst).....	45

3.7	Synthese neutraler pentakoordinierter Germanium(IV)-Komplexe mit <i>O,N,O</i>-, <i>S,N,O</i>- und <i>O,N,N</i>-Liganden	46
3.7.1	Synthese des neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexes 82 mit <i>GeClO₂NC</i> -Gerüst	46
3.7.2	Synthese neutraler pentakoordinierter Germanium(IV)-Komplexe mit <i>GeXSONC</i> -Gerüst (<i>X = Cl, I</i>)	46
3.7.3	Synthese des neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexes 86 mit <i>GeClON₂C</i> -Gerüst	47
4	NMR-Untersuchungen	49
4.1	Untersuchungen der $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$-Disilicate	49
4.1.1	Untersuchungen der $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate im Festkörper und in Lösung	49
4.1.2	Untersuchungen zur Stabilität der $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate in wässriger Lösung	50
4.1.3	Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse der $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate	54
4.1.4	ESI-MS-Untersuchungen der $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate in wässriger Lösung	57
4.1.5	Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse von 28	59
4.2	Untersuchungen der pentakoordinierten zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen	61
4.2.1	Untersuchungen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe im Festkörper	61
4.2.2	Untersuchungen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe in Lösung	64
4.3	Untersuchungen der neutralen höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe	68
4.3.1	Untersuchungen der pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe im Festkörper	68
4.3.2	Untersuchungen der höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe in Lösung	72
4.3.2.1	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen in Lösung und im Festkörper	72
4.3.2.2	Vergleich der isotropen ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen analoger Verbindungen mit einem <i>O,N,O</i> - und <i>S,N,O</i> -Liganden	74
4.3.2.3	Untersuchungen zur Dynamik der Silicium(IV)-Komplexe mit <i>S,N,O</i> -Liganden	75
5	Kristallstrukturanalysen	81
5.1	Allgemeine Bemerkungen	81
5.2	Kristallstrukturen von zwitterionischen $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$-Disilicaten mit (<i>R,R</i>)-Tartrato(4–)-Liganden	82
5.2.1	Kristallstruktur von 3 ·6H ₂ O	82
5.2.2	Kristallstruktur von 5 ·2CH ₃ CN	84
5.2.3	Kristallstruktur von 6 ·5/2CH ₃ CN	86
5.2.4	Kristallstruktur von 11 ·CH ₃ OH	88
5.2.5	Kristallstruktur von 13	90
5.2.6	Kristallstruktur von 14 ·CH ₃ OH	91
5.2.7	Kristallstruktur von 17 ·CH ₃ CN·CH ₃ OH	93

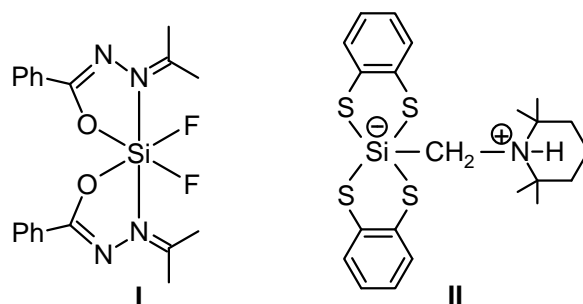
5.2.8	Kristallstruktur von 19	94
5.2.9	Kristallstruktur von 20	96
5.2.10	Kristallstruktur von 22	97
5.2.11	Kristallstruktur von 24	98
5.2.12	Kristallstruktur von 26	100
5.2.13	Kristallstruktur von 27	101
5.2.14	Kristallstruktur von 28 ·3DMSO	103
5.3	Kristallstrukturen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen	105
5.3.1	Kristallstruktur von 35	105
5.3.2	Kristallstruktur von 36	106
5.3.3	Kristallstruktur von 37	108
5.3.4	Kristallstruktur von 38	109
5.3.5	Kristallstruktur von 39	111
5.3.6	Vergleich der Kristallstrukturen von 35 und 37–39	112
5.3.7	Kristallstruktur von 41	114
5.3.8	Kristallstruktur von 44	115
5.3.9	Vergleich der Kristallstrukturen von 37, 39, 41 und 44	117
5.4	Kristallstrukturen der neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen <i>O,N,O</i>-Liganden	118
5.4.1	Kristallstruktur von 52	118
5.4.2	Kristallstruktur von 54	119
5.4.3	Kristallstruktur von 55 ·CH ₃ CN	120
5.4.4	Kristallstruktur von 56	122
5.4.5	Kristallstruktur von 57	123
5.4.6	Kristallstruktur von 58	124
5.4.7	Kristallstruktur von 59	125
5.4.8	Kristallstruktur von 60	126
5.4.9	Vergleich der Kristallstrukturen von 55, 59 und 60	128
5.4.10	Kristallstruktur von 61 ·CH ₃ CN	129
5.4.11	Kristallstruktur von 62 ·CH ₃ CN	131
5.4.12	Kristallstruktur von 63	132
5.4.13	Kristallstruktur von 65	133
5.5	Kristallstrukturen von neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen <i>O,N,O</i>-Liganden	135
5.5.1	Kristallstruktur von 67 ·CH ₃ CN	135
5.5.2	Kristallstruktur von 68 ·CH ₃ CN	136

5.6 Vergleich der Geometrie des dreizähligen <i>O,N,O</i>-Liganden in den pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen	138
5.7 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen <i>S,N,O</i>-Liganden	139
5.7.1 Kristallstruktur von 71	139
5.7.2 Kristallstruktur von 73	141
5.7.3 Kristallstruktur von 75	142
5.7.4 Kristallstruktur von 76	143
5.7.5 Vergleich der Kristallstrukturen mit <i>SiClSONC</i> -Gerüst.....	144
5.8 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen <i>O,N,N</i>-Liganden	145
5.8.1 Kristallstruktur von 79	145
5.8.2 Vergleich der Kristallstrukturen 52 , 72 und 79	146
5.8.3 Kristallstruktur von 81 ·1/2CH ₃ CN.....	146
5.9 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexen mit dreizähligen <i>O,N,O</i>-, <i>S,N,O</i>- und <i>O,N,N</i>-Liganden	148
5.9.1 Kristallstruktur von 83	148
5.9.2 Kristallstruktur von 84	149
5.9.3 Kristallstruktur von 85	151
5.9.4 Kristallstruktur von 86	152
6 Zusammenfassung	154
7 Summary	164
8 Experimenteller Teil	173
8.1 Arbeits- und Messtechniken	173
8.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	173
8.1.2 Messtechniken.....	174
8.2 Synthesen	177
9 Literaturverzeichnis und Anmerkungen	222
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	227
Anhang B: Formelregister	320

1 Einleitung

Silicium realisiert als Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie auch sein Homologes Kohlenstoff, hauptsächlich die Koordinationszahl Vier. Jedoch besitzt Silicium als Element der dritten Periode die Fähigkeit, seine Koordinationszahl auch über Vier hinaus zu erhöhen. Die Chemie des höherkoordinierten Siliciums ist seit etwa 25 Jahren eines der Hauptforschungsgebiete der Silicium-Chemie (Übersichtsartikel zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums: Lit. [1]).

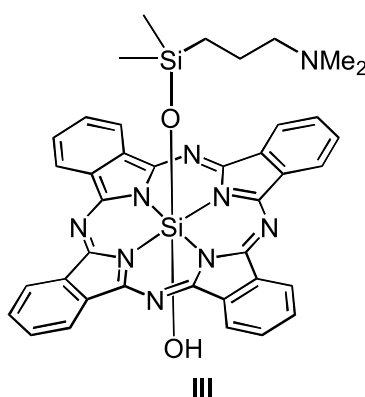
Im Allgemeinen wird die Höherkoordination am harten Silicium-Koordinationszentrum durch kleine (harte) elektronegative Ligandatome wie Fluor, Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff begünstigt (z. B. **I**).^[2] Es sind aber auch höherkoordinierte Silicium-Verbindungen bekannt, bei denen sich weiche Ligandatome wie Schwefel in der Koordinationssphäre finden (z. B. **II**).^[3a] Artikel zur Chemie höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Si-S-Bindungen: Lit. [3]).



Die Einteilung höherkoordinierter Silicium-Verbindungen erfolgt in der Regel anhand der Ladungsverhältnisse. Sie lassen sich in anionische, kationische und neutrale Silicium-Komplexe einteilen. Zur letzteren Gruppe gehören auch die in unserem Arbeitskreis systematisch untersuchten zwitterionischen (molekularen) $\lambda^5 Si$ -Silicate, in denen das penta-koordinierte Silicium-Atom formal negativ und das tetrakoordinierte Stickstoff-Atom formal positiv geladen ist (Übersichtsartikel zur Chemie zwitterionischer $\lambda^5 Si$ -Silicate: Lit. [1e]).

Höherkoordinierte Silicium-Verbindungen sind als Modellsysteme für Intermediate in Substitutionsreaktionen am Silicium-Zentrum von Bedeutung, da diese Zwischenstufen häufig lokale Minima und nicht Übergangszustände wie bei der Substitution am Kohlenstoff-Zentrum darstellen.^[4]

Aufgrund der Erhöhung der Koordinationszahl von Vier auf Fünf oder Sechs durch Donorliganden wird eine Aktivierung aller Bindungen des Silicium-Atoms induziert. Diese resultiert in einer veränderten Reaktivität und findet vielfache Anwendung in Synthesen, z. B. in Form von Katalysatoren in Michael-Reaktionen^[5] oder in Übergangsmetallkatalysierten C–C-Kupplungsreaktionen auf Silicium-Basis.^[6] Außerdem werden höherkoordinierte Silicium-Verbindungen für kosmetische Anwendungen^[7] und medizinisch-therapeutische Zwecke diskutiert. Hierbei ist vor allem der hexakoordinierte Silicium(IV)-Phthalocyanin-Komplex Pc4 (**III**)^[8] zu nennen, der in ersten klinischen Studien ein hohes Potential für die photodynamische Tumorthherapie gezeigt hat.



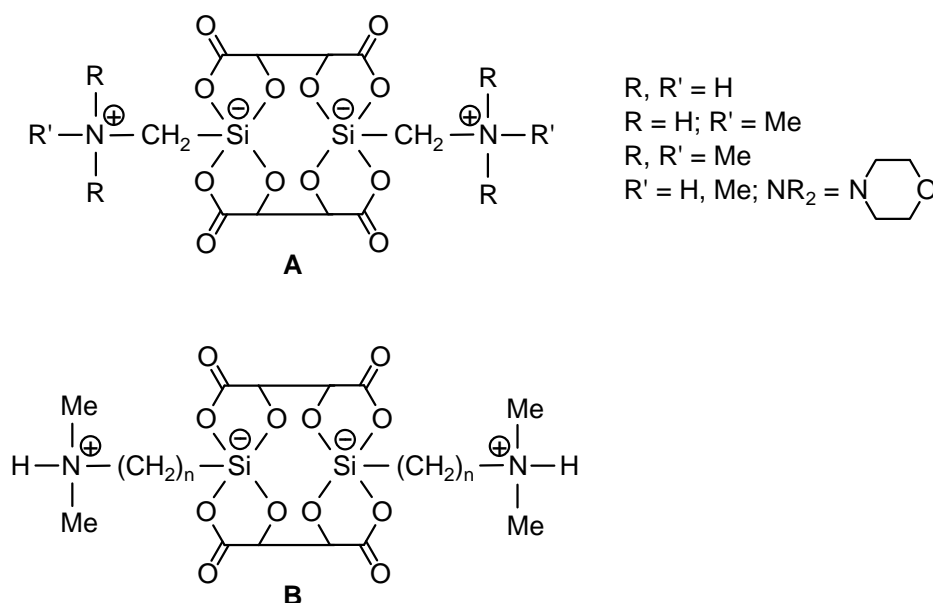
Die Anreicherung von SiO₂ in Pflanzen wie Schachtelhalmen ist seit langem bekannt, aber vor allem in marinen Organismen wie Schwämmen, Diatomeen und Radiolarien finden sich beträchtliche Mengen amorpher Polykieselsäure-Formen. Jedoch gibt es kaum Erkenntnisse über die Einzelschritte (Aufnahme, Transport, Speicherung) der SiO₂-Biominalisation. In diesem Zusammenhang werden höherkoordinierte Silicium-Verbindungen als Schlüsselintermediate in der SiO₂-Biominalisation diskutiert.^[9]

2 Zielsetzung

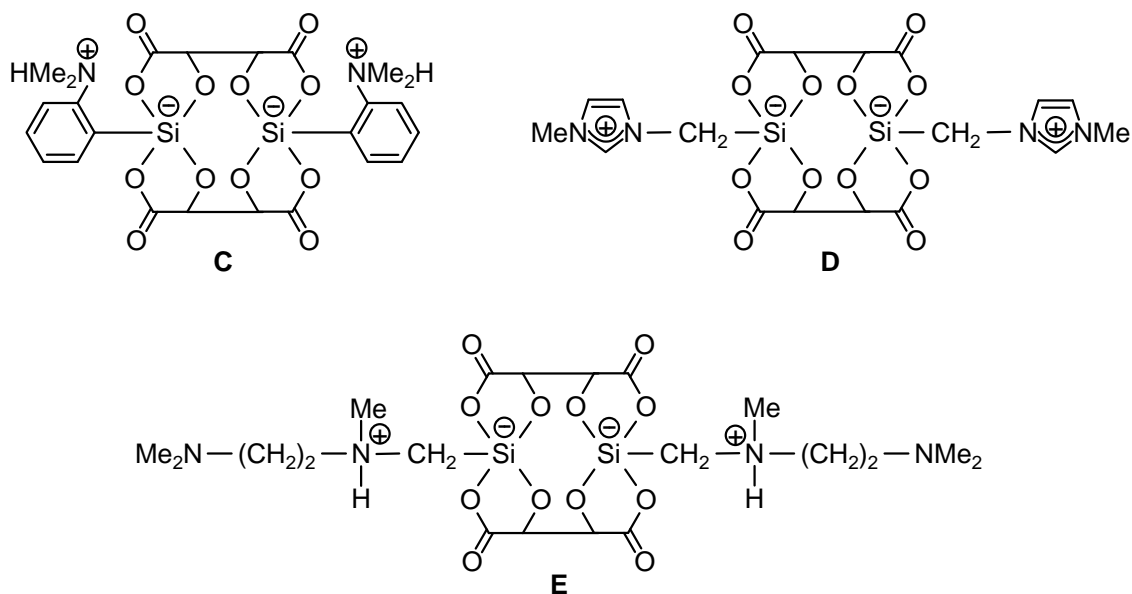
2.1 Zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate

Im Zusammenhang mit älteren Arbeiten unseres Arbeitskreises sollten neue zwitterionische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit zwei pentakoordinierten, formal negativ geladenen Silicium-Atomen (*at*-Zentren) und zwei tetrakoordinierten, formal positiv geladenen Stickstoff-Atomen (*onium*-Zentren) synthetisiert und hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften untersucht werden.

Zunächst sollte aufbauend auf der bereits bekannten Verbindung des Typs **A** ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) eine Serie von zweikernigen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten synthetisiert werden. Die Verbindungen des Typs **A** und **B** unterscheiden sich hierbei sowohl in der Art der quartären Ammonio-Gruppe als auch durch die Länge des CH_2 -Spacers (**B**).

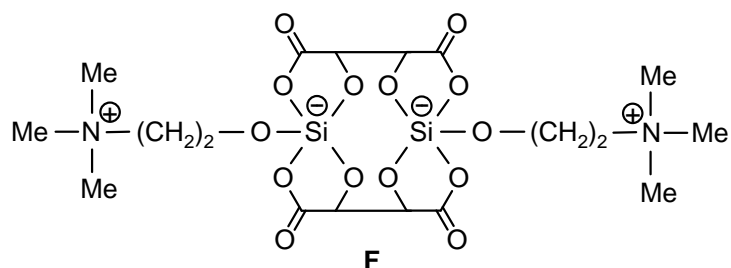


Die pentakoordinierten zwitterionischen Verbindungen des Typs **A** und **B** sowie deren Derivate **C–E** besitzen zwei SiO_4C -Gerüste, wobei eine (Ammonio)alkyl-Gruppe an jedes der beiden Silicium-Zentren gebunden ist und diese zusätzlich durch zwei vierzählige (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden verbrückt sind. Aufgrund der bekannten Labilität der $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung in Wasser (Hydrolyse) war es überraschend, dass Verbindung **A** ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) in Wasser synthetisiert werden konnte. Da dieses Phänomen bisher nicht vollständig verstanden ist, sollte eine systematische Reihe von Verbindungen der Formeltypen **A–E** dargestellt werden und vor allem deren Verhalten in wässriger Lösung (Hydrolysestabilität) bei verschiedenen pH-Werten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden.



Um Informationen über den Einfluss von N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen auf das Hydrolyseverhalten zu gewinnen, war es von großem Interesse, Verbindungen mit Ammonium-Zentren ohne N–H-Funktion als möglichen Donor darzustellen (z. B. **A** mit R, R' = Me oder **D**). Im Zusammenhang mit Verbindung **E** ist hervorzuheben, dass durch den verlängerten (Ammonio)alkyl-Rest zum einen eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erzielt werden sollte, zum anderen überprüft werden sollte, ob das Vorhandensein eines weiteren potentiellen Donors (NMe₂) zur Erweiterung der Koordinationssphäre am Silicium-Zentrum führt (Hexakoordination).

Verbindung **F** (SiO₅-Gerüst) ist, wie die Verbindungen der Formeltypen **A–E** (SiO₄C-Gerüst), ein zwitterionisches λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicat, jedoch mit variiertem Seitenkette. Es sollte ein formaler Austausch eines (Ammonio)alkyl-Rests gegen den 2-(Trimethylammonio)-ethanolato-Liganden (deprotoniertes Cholin) vorgenommen werden.

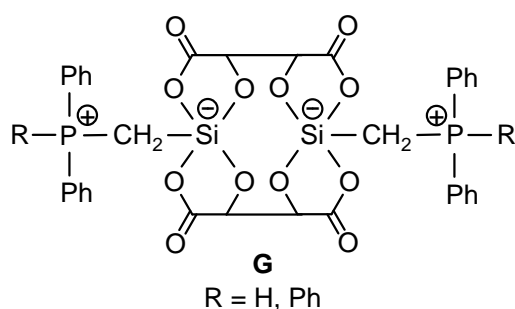


Dieser Ligand ist deshalb von großem Interesse, da Cholin vielfältigen Einsatz als Nahrungsergänzungsmittel und Futterzusatzstoff findet.^[10] Es wird zwar nicht als essentiell angesehen, jedoch dient es innerhalb des Metabolismus als eine wichtige Methylquelle und Vorstufe für Derivatisierungen (z. B. Veresterung, Phosphorylierung). Durch Übertragung

eines Acetyl-Rests auf das Cholin in der Biosynthese entsteht der wichtige Neurotransmitter Acetylcholin. Daher kommt Cholin auch als Pharmakon zur Anwendung; es wird eine vorteilhafte Wirkung auf das zentrale Nervensystem vermutet.^[10] Cholin wird normalerweise in ausreichender Menge über die Nahrung aufgenommen.^[10] Eine Ausnahme bilden Wiederkäuer, da Cholin nahezu vollständig im Pansen abgebaut wird.

Die denkbaren Hydrolyseprodukte von Verbindung **F** sollten Naturstoffe sein (Weinsäure, Cholin, Kieselsäure), was **F** als mögliches Nahrungsergänzungsmittel interessant macht. Vorrangig sollte daher das Hydrolyseverhalten von **F** in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Mit der Synthese von Verbindungen des Typs **G** sollte versucht werden, die formal positiv geladenen Ammonium-Zentren durch Phosphonium-Zentren zu ersetzen. Die Synthese sollte in analoger Weise zu denen von **A** (R, R' = Me) und **D** erfolgen.

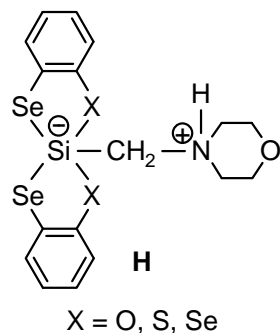


Mit dieser Substitution der Ammonium- durch Phosphonium-Gruppen sollten Informationen über die Bedeutung des *onium*-Zentrums für die Eigenschaften der $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate gewonnen werden.

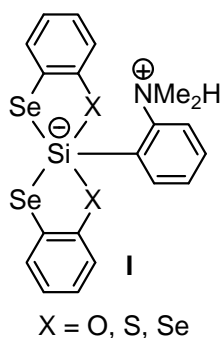
2.2 Zwitterionische spirocyclische Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen

2.2.1 Silicium(IV)-Komplexe mit $\text{SiSe}_2\text{X}_2\text{C}$ -Gerüst (X = O, S, Se)

Im Allgemeinen begünstigen kleine (harte) Ligandatome die Höherkoordination am harten Silicium-Koordinationszentrum. Da es aber vor kurzem gelang, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit weichen Schwefel-Ligandaten^[3] zu synthetisieren, sollte in Fortführung unserer systematischen Untersuchungen über pentakoordinierte zwitterionische Silicium(IV)-Verbindungen versucht werden, analoge Systeme mit Selen aufzubauen.



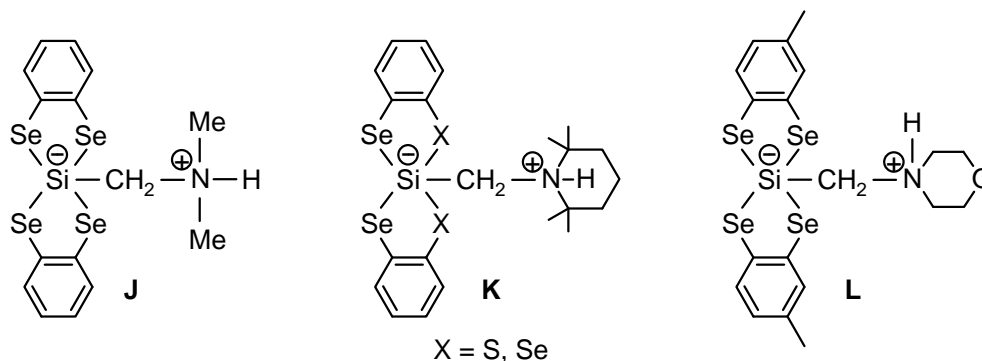
Um die Kenntnisse über Silicium(IV)-Komplexe mit weichen Ligandatomen zu erweitern, sollten Verbindungen des Formeltyps **H** mit $\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -, $\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ - und SiSe_4C -Gerüst dargestellt und charakterisiert werden. Dabei sollte die bewährte Synthesestrategie zur Darstellung zwitterionischer Silicium(IV)-Verbindungen mit Silicium–Schwefel-Bindungen, ausgehend von den entsprechenden Trihydridosilanen, zur Anwendung kommen.



In analoger Weise sollte auch die homologe Reihe Verbindungen des Typs **I** mit der 2-(Dimethylammonio)phenyl-Gruppe synthetisiert werden. Von besonderem Interesse war hierbei die Struktur des Silicium-Koordinationspolyeders (trigonale Bipyramide versus quadratische Pyramide).

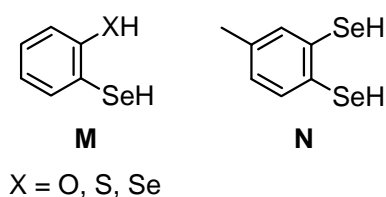
Da Verbindungen des Typs **H** und **I** aufgrund ihrer zwitterionischen Natur und der damit verbundenen sehr geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur schlecht für NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung zur Verfügung stehen dürften, sollte mit den Verbindungen **J** und **K** versucht werden, durch Variation des (Ammonio)alkyl-Rests die Löslichkeit zu steigern. Neben der Charakterisierung im Festkörper (VACP/MAS-NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) sollten die Silicium(IV)-Verbindungen **H–K** vor allem in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht werden. Besonders vielversprechend erscheint hierbei die direkt an das Si-Koordinationszentrum gebundene ^{77}Se -NMR-Sonde.

Ferner sollte Verbindung **L** synthetisiert werden, die mit ihren beiden unsymmetrischen zweizähligen Liganden wichtige Strukturinformationen in Lösung, vor allem hinsichtlich der Moleküldynamik in Lösung, liefern sollte.



2.2.2 Zweizählige selenhaltige Liganden

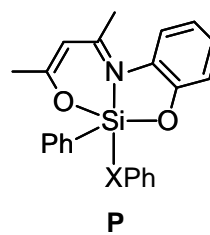
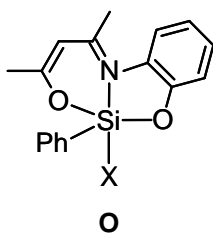
Die für die Synthese der Silicium(IV)-Komplexe **H–L** mit $SiSe_2X_2C$ -Gerüst ($X = O, S, Se$) benötigten Liganden des Typs **M** und **N** sind in der Literatur nur unvollständig oder gar nicht beschrieben. Im Fall von **M** mit $X = S, Se$ sind erste Vorarbeiten geleistet worden.^[11]



2.3 Neutrale penta- und hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe

2.3.1 Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden

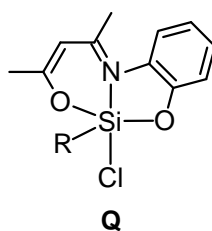
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit sollte es sein, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe der Formeltypen **O** und **P** mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Zunächst sollte hierzu die Verbindung des Typs **O** mit $X = Cl$ in ausreichender Menge dargestellt werden, um dann anschließend die reaktive Si–Cl-Funktion in verschiedenen Substitutionsreaktionen zu derivatisieren. Hierfür waren vor allem die homologe Reihe der Halogene und ausgewählte Pseudohalogene vorgesehen. Die entsprechenden Synthesen sollten durch Umsilylierungen mit Hilfe von Reagenzien des Typs Me_3SiX (außer $X = F$) erfolgen (Eliminierung von Me_3SiCl).



Außerdem sollten Verbindungen des Typs **P** mit den weichen Ligandatomen Schwefel und Selen synthetisiert werden. Hierzu sollte die Verbindung des Typs **O** mit X = Cl mit Benzolthiol bzw. Benzolselenol umgesetzt und der dabei freiwerdende Chlorwasserstoff mit einer Base abgefangen werden.

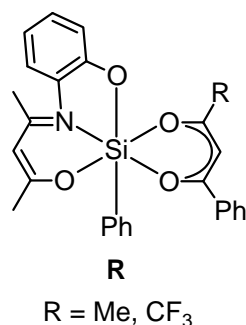
Nach erfolgreicher Synthese sollte die Charakterisierung der Komplexe der Formeltypen **O** und **P** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung im Vordergrund stehen. Dadurch sollte der Einfluss der monodentaten Liganden auf die Struktur dieser Komplexe untersucht werden.

Um Aussagen über den Einfluss des Phenyl-Rests in Komplexen des Formeltyps **O** machen zu können, insbesondere hinsichtlich sterischer und elektronischer Aspekte, sollten Verbindungen des Typs **Q** mit unterschiedlichen Alkyl- bzw. Aryl-Resten synthetisiert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung charakterisiert werden.



2.3.2 Neutrale hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden

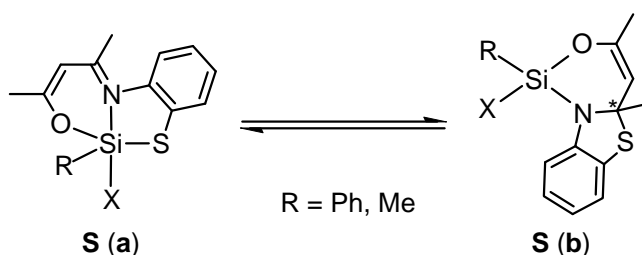
Neben der Substitution des Chloro-Liganden der Verbindungen des Typs **O** mit X = Cl durch andere einzählige Liganden (Synthese von Verbindungen des Typs **O** und **P**) sollte auch eine Reaktion mit monoanionischen zweizähligen Liganden möglich sein. Derartige Reaktionen mit deprotoniertem Acetylaceton als Ligand wurden in unserem Arbeitskreis bereits erfolgreich durchgeführt,^[12] weshalb die Synthese von Verbindungen des Typs **R** möglich erschien.



Die Einführung unsymmetrischer zweizähliger *O,O*-Liganden (Synthese von Verbindungen des Typs **R**) kann prinzipiell zur Bildung von Diastereomeren führen. Durch NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung sollten Aussagen über die Stereochemie dieser Verbindungen getroffen werden.

2.3.3 Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *S,N,O*-Liganden

Durch jüngste Studien unseres Arbeitskreises konnte gezeigt werden, dass pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit *S,N,O*-Liganden eine Isomerisierung unter Einbeziehung des dreizähligen *S,N,O*-Liganden in Lösung zeigen.^[13] Durch Si–S-Bindungsspaltung und anschließende S–C-Bindungsknüpfung treten in Lösung neben der pentakoordinierten Spezies **S (a)** auch zwei diastereomere tetrakoordinierte Spezies **S (b)** auf.

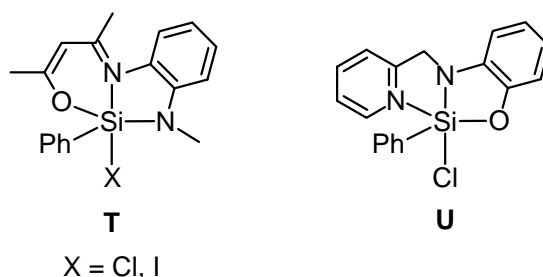


Das Gleichgewicht in Lösung hängt von mehreren Faktoren ab. Zum einen nimmt das Lösungsmittel Einfluss auf die Gleichgewichtslage, zum anderen hängt es auch stark von den Substituenten X und R ab. So liegt das Gleichgewicht bei einem gegebenen Lösungsmittel für R = Ph weiter links als für R = Me. Im Falle der Halogeno-Liganden X = F, Cl, Br und I hat sich gezeigt, dass der Anteil an **S (a)** in der Reihe F < Cl < Br < I zunimmt. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Elektronegativität des Liganden X das Gleichgewicht zunehmend auf der rechten Seite liegt.

Aufgabe sollte es nun sein, diesen Sachverhalt durch die Synthese und Untersuchung weiterer Komplexe des Formeltyps **S** näher zu analysieren. So sollte nach bisherigem Kenntnisstand für $R = \text{Me}$ und $X = \text{F}$ die tetrakoordinierte Spezies **S (b)** präferiert werden. Ein weiterer Aspekt, der untersucht werden sollte, ist der Einfluss des Substituenten R auf Komplexe des Formeltyps **S**. Falls der beobachtete Einfluss nicht sterischer sondern elektronischer Natur ist, sollte mit elektronenreichen Arylresten, wie z. B. Pentafluorphenyl, das Gleichgewicht weiter in Richtung **S (a)** verschoben werden als für $R = \text{Ph}$.

2.3.4 Neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,N*-Liganden

Obwohl auf dem Gebiet des höherkoordinierten Siliciums in den letzten Jahren viel Arbeit geleistet wurde, fanden erst vor einigen Jahren die ersten Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,N*-Liganden Einzug in diese Chemie.^[14] Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sollten Komplexe des Formeltyps **T** aufgebaut werden und der hierfür benötigte dreizählige Ligand synthetisiert werden.

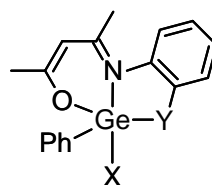


Da es sich bei den Komplexen des Typs **T** um Analoga von Verbindungen des Typs **O** handelt (formaler O/NMe-Austausch), waren insbesondere mögliche Unterschiede in den Eigenschaften (Struktur und Reaktivität) von Analoga des Typs **O** und **T** von Interesse, vor allem vor dem Hintergrund, dass Si–N-Bindungen im Allgemeinen deutlich schwächer sind als Si–O-Bindungen.

Ziel war es außerdem, Verbindung **U** zu synthetisieren, deren dreizähliger *O,N,N*-Ligand mit dem Silicium-Koordinationszentrum zwei fünfgliedrige Ringe aufbaut. Von besonderem Interesse war die Moleküldynamik von **U** in Lösung, da aus der Literatur bekannt ist, dass es sich bei der Pyridin–N–Si-Bindung um eine vergleichsweise schwache (oft als eine dativ diskutierte) Wechselwirkung handelt.^[15]

2.4 Neutrale pentakoordinierte Germanium(IV)-Komplexe

In Ergänzung zu den Untersuchungen an den Silicium(IV)-Komplexen des Typs **O**, **S** und **T** sollten analoge Germanium(IV)-Komplexe des Typs **V** mit den zuvor verwendeten dreizähligen *O,N,O*-, *S,N,O*- und *O,N,N*-Liganden synthetisiert und charakterisiert werden.



V

X = Cl, I

Y = O, S, NMe

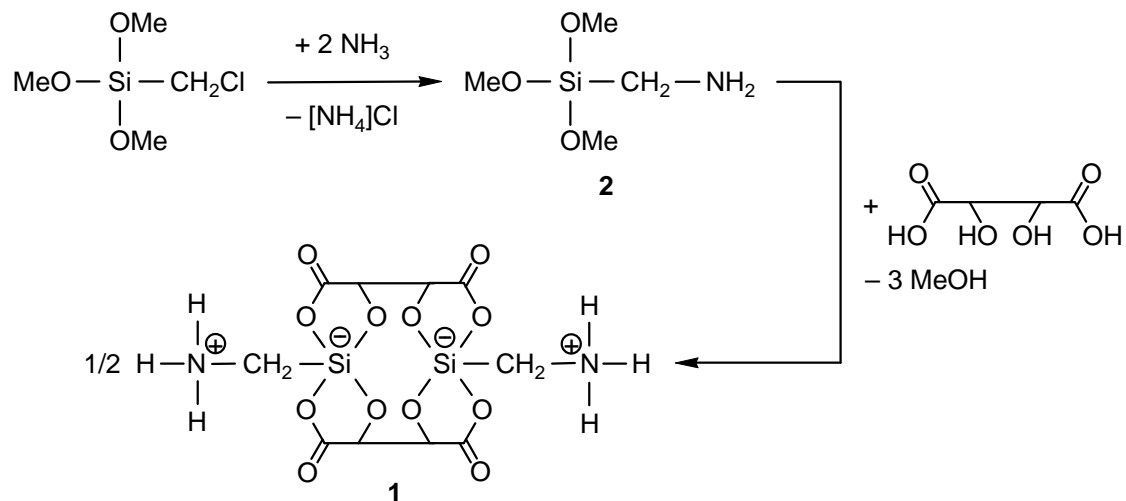
Mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung sollte der Einfluss des veränderten Zentralatoms auf das Koordinationspolyeder untersucht werden.

3 Synthesen

3.1 Synthese von zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten mit (R,R) -Tartrato(4-)-Liganden

3.1.1 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates 1

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (Δ,Δ)-Bis[(ammonio)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]-disilicat (**1**) wurde ausgehend von (Aminomethyl)trimethoxysilan (**2**) gemäß Schema 1 dargestellt. Hierzu wurde **2** mit einem Moläquivalent (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Acetonitril/Wasser im Verhältnis 1:1:2 (v/v/v) bei 20 °C umgesetzt.



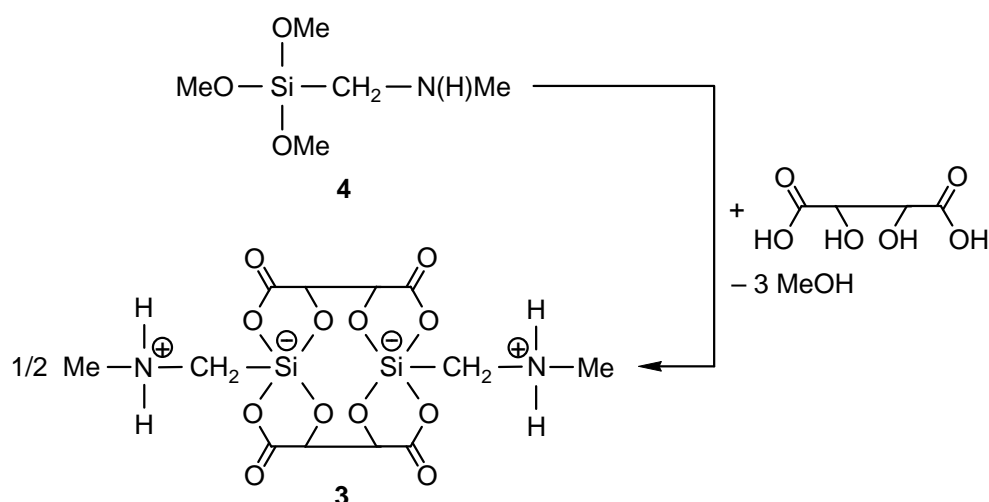
Schema 1

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **1** wurde bereits früher in unserem Arbeitskreis synthetisiert.^[16] Da die Verbindung nach der bisherigen Synthesemethode als ein Gemisch aus **1** und $\mathbf{1}\cdot\mathbf{3H}_2\mathbf{O}$ im Verhältnis von ca. 2:1 anfiel, sollte die Synthese in einem anderen Lösungsmittel optimiert werden, um so ein einheitliches, gut charakterisierbares, kristallines Produkt zu erhalten. Verbindung **1** konnte nach einer Standzeit des Reaktionsansatzes von zehn Tagen als farbloser Feststoff direkt aus der Reaktionslösung in einer Ausbeute von 83% isoliert werden. Die Identität von **1** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) sowie NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten zwar erhalten werden, jedoch scheiterte das Lösen des Datensatzes daran, dass im Kristall mehrere nicht eindeutig lokalisierbare Methanol-Solvatmoleküle vorhanden waren. Ergänzend wurden, wie auch bei allen folgenden $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten, NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse in wässriger Lösung durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1.2).

Das für die Synthese von **1** benötigte Silan **2** konnte durch Umsetzung von (Chlormethyl)-trimethoxysilan mit Ammoniak in einem Autoklaven in einer Ausbeute von 32% dargestellt werden. Die Identität von **2** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) sowie NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

3.1.2 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **3**

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (Δ,Δ)-Bis[(methylammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]disilicat (**3**) wurde ausgehend von Trimethoxy[(methylamino)methyl]silan (**4**) gemäß Schema 2 dargestellt. Hierzu wurde **4** mit einem Moläquivalent (*R,R*)-(+)-Weinsäure in Wasser bei 20 °C umgesetzt.



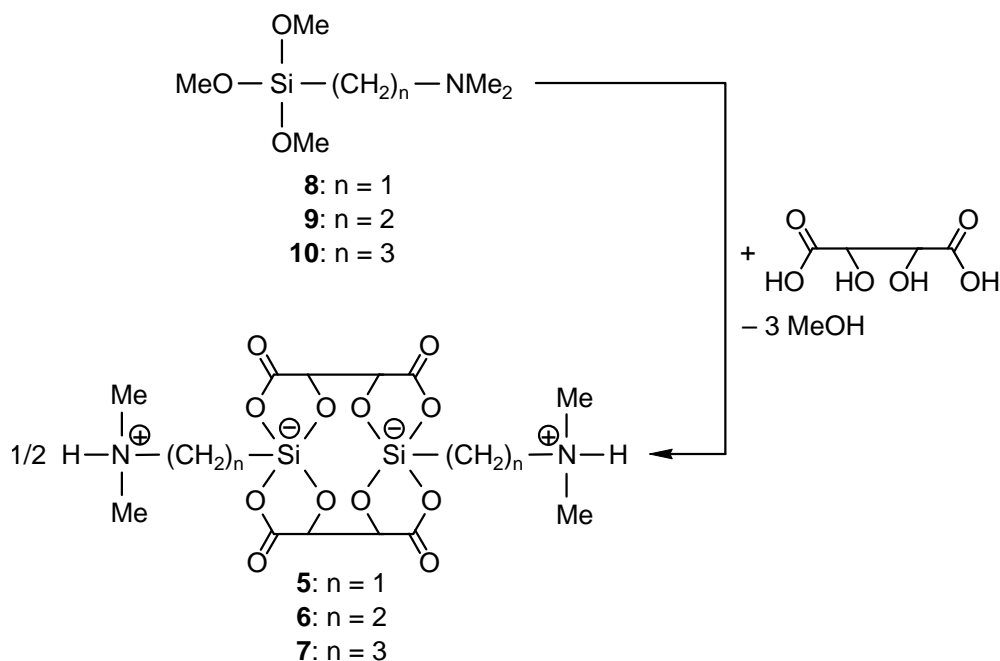
Schema 2

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **3** konnte nach einer Standzeit des Reaktionsansatzes von acht Tagen bei 20 °C als farbloser kristalliner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung in einer Ausbeute von 72% erhalten werden. Die Identität von **3** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (als Solvat $\mathbf{3}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sichergestellt. Ergänzend wurden, wie auch bei allen folgenden $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten, NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse in wässriger Lösung durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1.2).

3.1.3 Synthese der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **5–7**

Die $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate (Δ,Δ)-Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]disilicat (**5**), (Δ,Δ)-Bis[(dimethylammonio)ethyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)-

$O^1, O^2: O^3, O^4$]disilicat (**6**) und (Δ, Δ) -Bis[(dimethylammonio)propyl]bis[μ -(R, R)-tartrato(4-)- $O^1, O^2: O^3, O^4$]disilicat (**7**) wurden ausgehend von den jeweiligen Trimethoxy[(methylamino)-alkyl]silanen (**8–10**) gemäß Schema 3 dargestellt. Hierzu wurden **8–10** jeweils mit einem Moläquivalent (R, R)-(+)-Weinsäure in Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Acetonitril bei 20 °C umgesetzt.

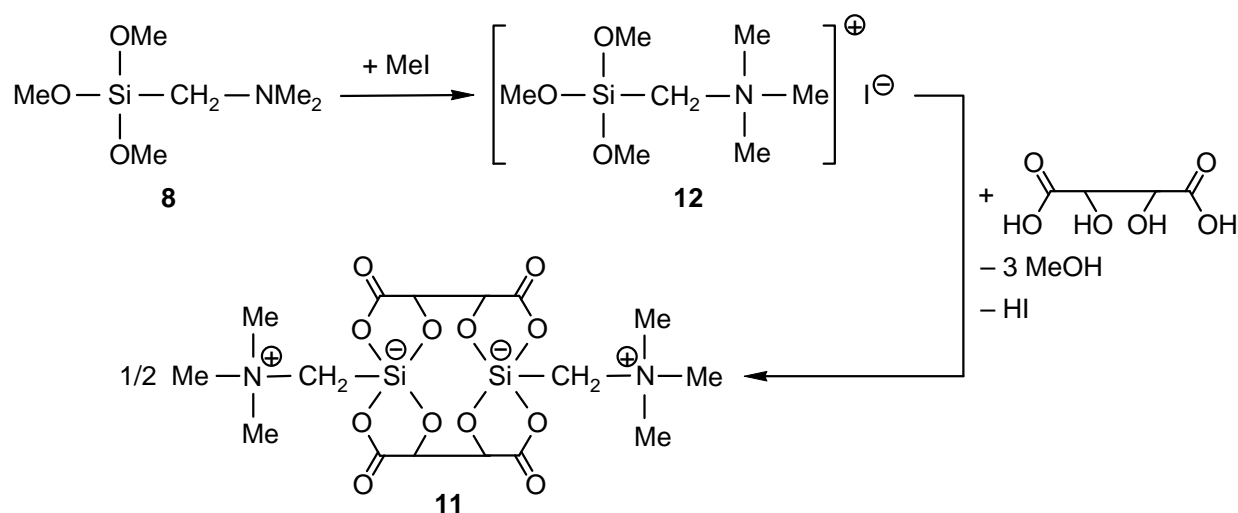


Schema 3

Die $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **5** und **6** konnten nach einer Standzeit von mehreren Tagen als farblose kristalline Feststoffe direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Ausbeute: **5**, 90%; **6**, 79%). Die Identitäten von **5** und **6** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Verbindung **7** fiel bei der Synthese als amorpher Feststoff an, und eine Umkristallisation war aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln nicht möglich. Die Identität von **7** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) sowie NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt. Mit der Synthese von **5–7** konnte eine Serie analoger $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate erhalten werden, die sich nur in der Länge der Alkyl-Kette ($\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{N}$; $n = 1–3$) zwischen dem Silicium-Atom (*at*-Zentrum) und dem Stickstoff-Atom (*onium*-Zentrum) unterscheiden. Ergänzend wurden NMR- und ESI-MS-Experimente durchgeführt, die Informationen über den Einfluss des Spacers auf das Verhalten in wässriger Lösung (Hydrolysestabilität?) geben sollen (vgl. Kapitel 4.1.2).

3.1.4 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

(Δ,Δ)-Bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]bis[(trimethylammonio)methyl]disilicat-Methanol ($\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$) wurde ausgehend von Trimethyl[(trimethoxysilyl)methyl]ammoniumiodid ($\mathbf{12}$) gemäß Schema 4 dargestellt. Hierzu wurde $\mathbf{12}$ mit einem Moläquivalent (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Acetonitril im Verhältnis 3:5 (v/v) bei 20 °C unter Lichtausschluss umgesetzt. Der dabei freiwerdende Iodwasserstoff wurde nicht abgefangen.



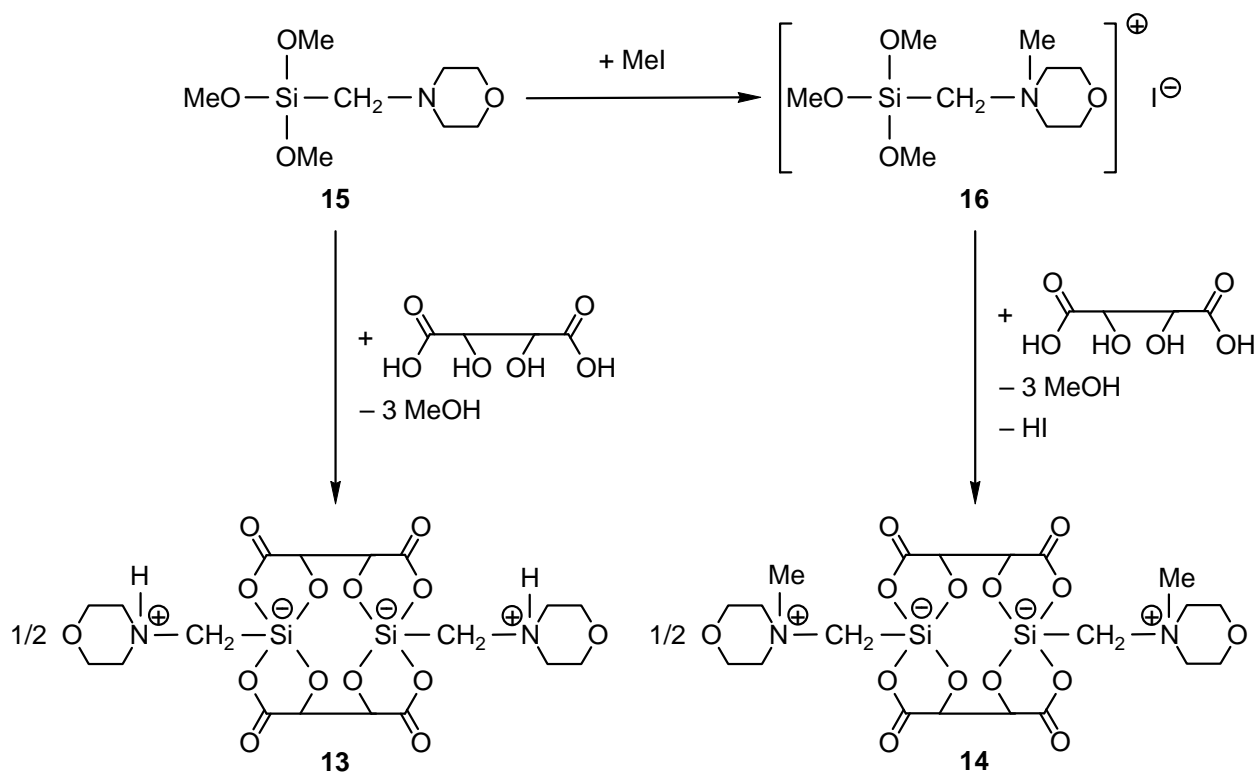
Schema 4

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ konnte nach einer Standzeit von zehn Tagen unter Lichtausschluss als farbloser kristalliner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Ausbeute: 24%). Die Identität von $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Auch nach längerem Trocknen im Vakuum konnte Verbindung $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ nicht solvensfrei erhalten werden. Ähnliche Ausbeuten ergaben sich bei der Synthese von $\mathbf{11}$ aus Methanol, wobei die Qualität der auf diesem Weg erhaltenen Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse jedoch nicht ausreichend war. Ergänzend wurden NMR- und ESI-MS-Experimente in wässriger Lösung durchgeführt, um Informationen über den Einfluss des Ammonium-Zentrums auf das Hydrolyseverhalten zu erlangen. Die $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate $\mathbf{1}$, $\mathbf{3}$, $\mathbf{5}$ und $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ stellen eine systematische Reihe von Verbindungen dar, die alle ein (Δ,Δ,R,R,R,R)-konfiguriertes Grundgerüst besitzen und sich ausschließlich in der Anzahl der an die Ammonio-Zentren gebundenen Methylgruppen unterscheiden. Verbindung $\mathbf{11}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ nimmt in dieser Reihe eine Sonderstellung ein, da sie nicht über eine NH-Funktion verfügt und somit auch kein Donoratom zur Ausbildung von möglichen Wasserstoff-Brückenbindungen besitzt.

Das für die Synthese von **11**·CH₃OH benötigte Edukt **12** konnte erstmals analysenrein dargestellt werden (Schema 4). Durch Quarternierung von **8** mit einem Überschuss an Iodmethan in Acetonitril unter Lichtausschluss konnte Verbindung **12** als leicht gelblich gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Die Identität von **12** wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sichergestellt.

3.1.5 Synthese der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate **13** und **14**·CH₃OH

Die λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate (Δ,Δ)-Bis[(morpholinio)methyl]bis[μ-(*R,R*)-tartrato(4-)*O*¹,*O*²:*O*³,*O*⁴]-disilicat (**13**) und (Δ,Δ)-Bis[(4-methylmorpholinio)methyl]bis[μ-(*R,R*)-tartrato(4-)*O*¹,*O*²:*O*³,*O*⁴]-disilicat-Methanol (**14**·CH₃OH) wurden ausgehend von Trimethoxy-[(morpholino)methyl]silan (**15**) gemäß Schema 5 dargestellt.



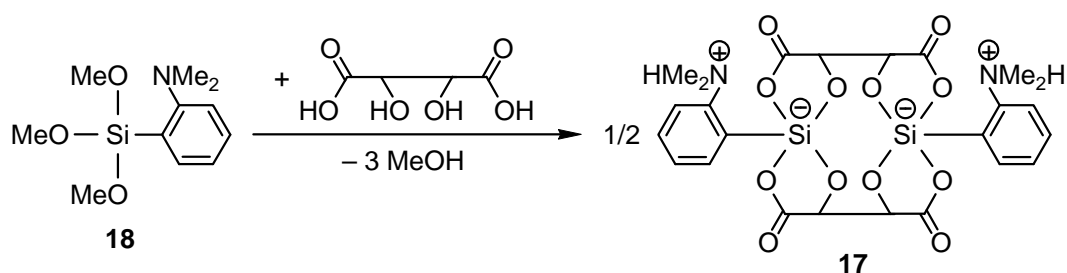
Schema 5

Hierzu wurden **15** bzw. 4-Methyl-4-[(trimethoxysilyl)methyl]morpholiniumiodid (**16**) jeweils mit einem Moläquivalent (*R,R*)-(+)-Weinsäure in Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Acetonitril bei 20 °C umgesetzt. Die λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate **13** und **14**·CH₃OH konnten nach einer Standzeit von drei (**13**) bzw. sieben (**14**·CH₃OH, Lichtausschluss) Tagen als farblose kristalline Feststoffe direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Ausbeute: **13**, 83%; **14**·CH₃OH, 25%). Die Identitäten von **13** und **14**·CH₃OH wurden durch Elementaranalyse

(C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Das für die Synthese von $\mathbf{14}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ benötigte Edukt $\mathbf{16}$ konnte erstmals analysenrein dargestellt werden (Schema 5). Durch Reaktion von $\mathbf{15}$ mit einem Überschuss an Iodmethan in Acetonitril unter Lichtausschluss wurde Verbindung $\mathbf{16}$ als leicht gelblich gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 91% erhalten. Die Identität von $\mathbf{16}$ wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

3.1.6 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates $\mathbf{17}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

(Δ,Δ)-Bis[2-(dimethylammonio)phenyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]disilicat–Acetonitril–Methanol ($\mathbf{17}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$) wurde ausgehend von [2-(Dimethylamino)phenyl]-trimethoxysilan ($\mathbf{18}$) gemäß Schema 6 dargestellt. Hierzu wurde $\mathbf{18}$ mit einem Moläquivalent (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Acetonitril im Verhältnis 3:1 (v/v) bei 20 °C umgesetzt.

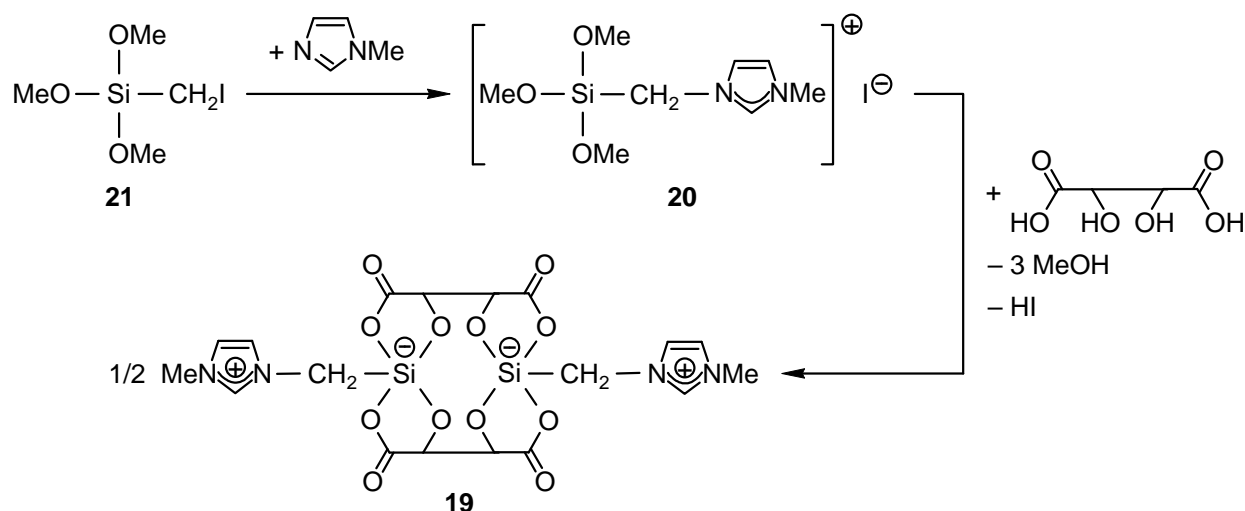


Schema 6

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat $\mathbf{17}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ konnte nach einer Standzeit von acht Tagen unter Lichtausschluss als farbloser kristalliner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Ausbeute: 88%). Die Identität von $\mathbf{17}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.7 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates $\mathbf{19}$

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (Δ,Δ)-Bis[3-(1-methylimidazolium)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]disilicat ($\mathbf{19}$) wurde ausgehend von 1-Methyl-3-[(trimethoxysilyl)methyl]imidazoliumiodid ($\mathbf{20}$) gemäß Schema 7 dargestellt. Hierzu wurde $\mathbf{20}$ mit einem Moläquivalent (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Acetonitril im Verhältnis 1:2 (v/v) bei 20 °C umgesetzt.

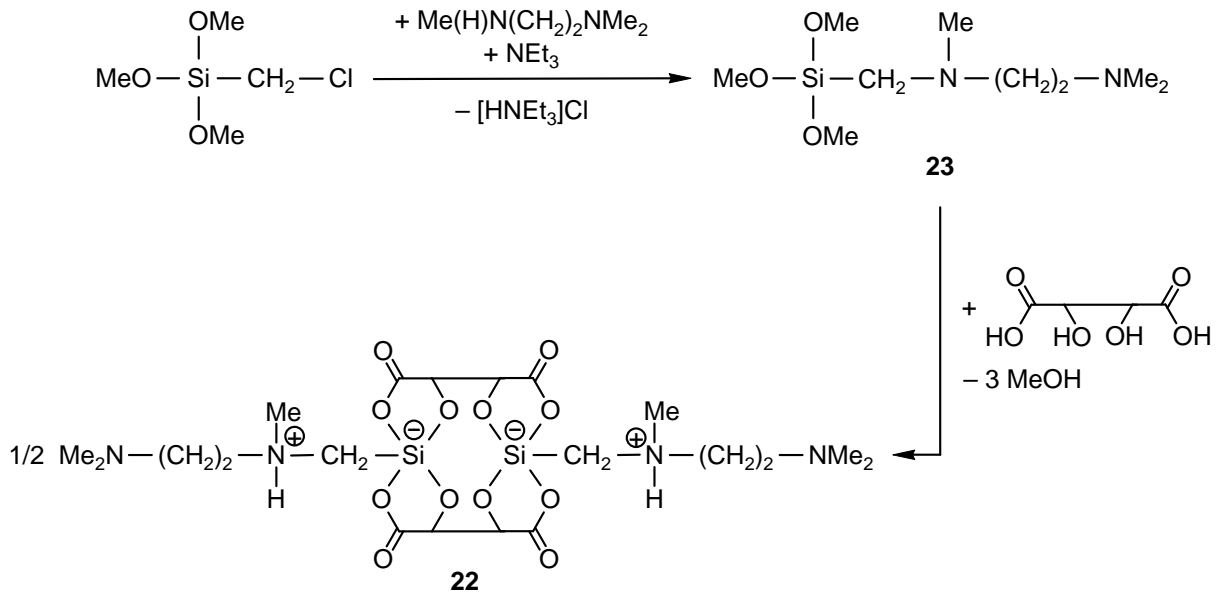


Schema 7

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **19** konnte nach einer Standzeit von vier Tagen direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden und wurde durch Umkristallisation aus heißem Wasser gereinigt (Ausbeute: 95%). Die Identität von **19** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Verbindung **20** konnte durch Reaktion von (Iodmethyl)trimethoxysilan (**21**) mit 1-Methylimidazol in siedendem Cyclohexan unter Lichtausschluss in einer Ausbeute von 70% als leicht gelblich gefärbter Feststoff erhalten werden. Die Identität von **20** wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

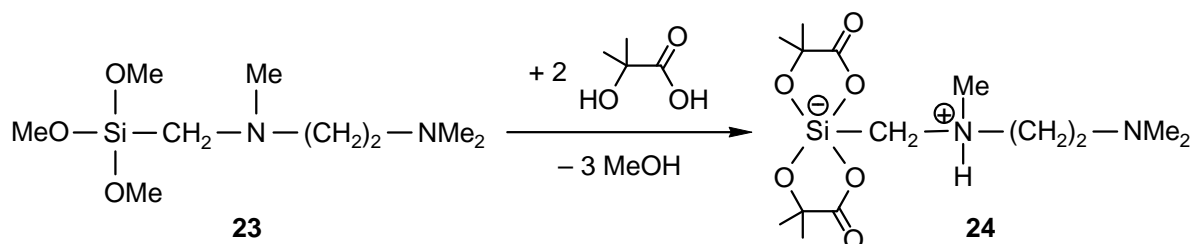
3.1.8 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **22** und des $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **24**

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (Δ,Δ)-Bis-[[((2-(Dimethylamino)ethyl)methylammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4 $-$)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]disilicat (**22**) wurde ausgehend von [[(2-(dimethylamino)ethyl)methylamino)methyl]trimethoxysilan (**23**) gemäß Schema 8 dargestellt. Hierzu wurde **23** mit einem Moläquivalent (*R,R*)-(+)-Weinsäure in Methanol bei 20 °C umgesetzt. Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **22** konnte nach einer Standzeit von sechs Tagen als farbloser kristalliner Feststoff direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Ausbeute: 82%). Die Identität von **22** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Das Trimethoxysilan **23** wurde durch Reaktion von (Chlormethyl)trimethoxysilan mit *N,N,N'*-Trimethylethan-1,2-diamin und Triethylamin als Hilfsbase in siedendem Toluol in einer Ausbeute von 68% erhalten. Die Identität von **23** wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.



Schema 8

Durch formale Substitution des Ammonioalkyl-Rests der zuvor beschriebenen $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate durch einen größeren organischen Rest wurde für **22** eine wesentlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht. Die Synthese von Verbindung **22** war von besonderem Interesse, da es durchaus vorstellbar war, dass nicht nur das $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **22** gebildet wird, sondern auch ein $\lambda^6\text{Si}, \lambda^6\text{Si}'$ -Disilicat. Die Dimethylamino-Funktionen von Verbindung **22** könnten über den Stickstoff an die Silicium-Atome koordinieren (Ausbildung von Sechsringen) und somit die Koordinationszahl auf sechs erhöhen. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper wurden allerdings keine Anhaltspunkte für dieses Verhalten gefunden. Um ausschließen zu können, dass es durch das starre Grundgerüst, bedingt durch die überbrückenden Tartrato(4-)-Liganden, aus sterischen Gründen nicht zur Ausbildung eines der oben beschriebenen $\lambda^6\text{Si}, \lambda^6\text{Si}'$ -Disilicate kommt, wurde ergänzend dazu das einkernige $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat $[\text{((2-(Dimethylamino)ethyl)methylammonio)methyl}]_{\text{bis}}[\text{2-methylactato(2-)-}O^1, O^2]$ -silicat (**24**) ausgehend von **23** gemäß Schema 9 in einer Ausbeute von 57% synthetisiert.

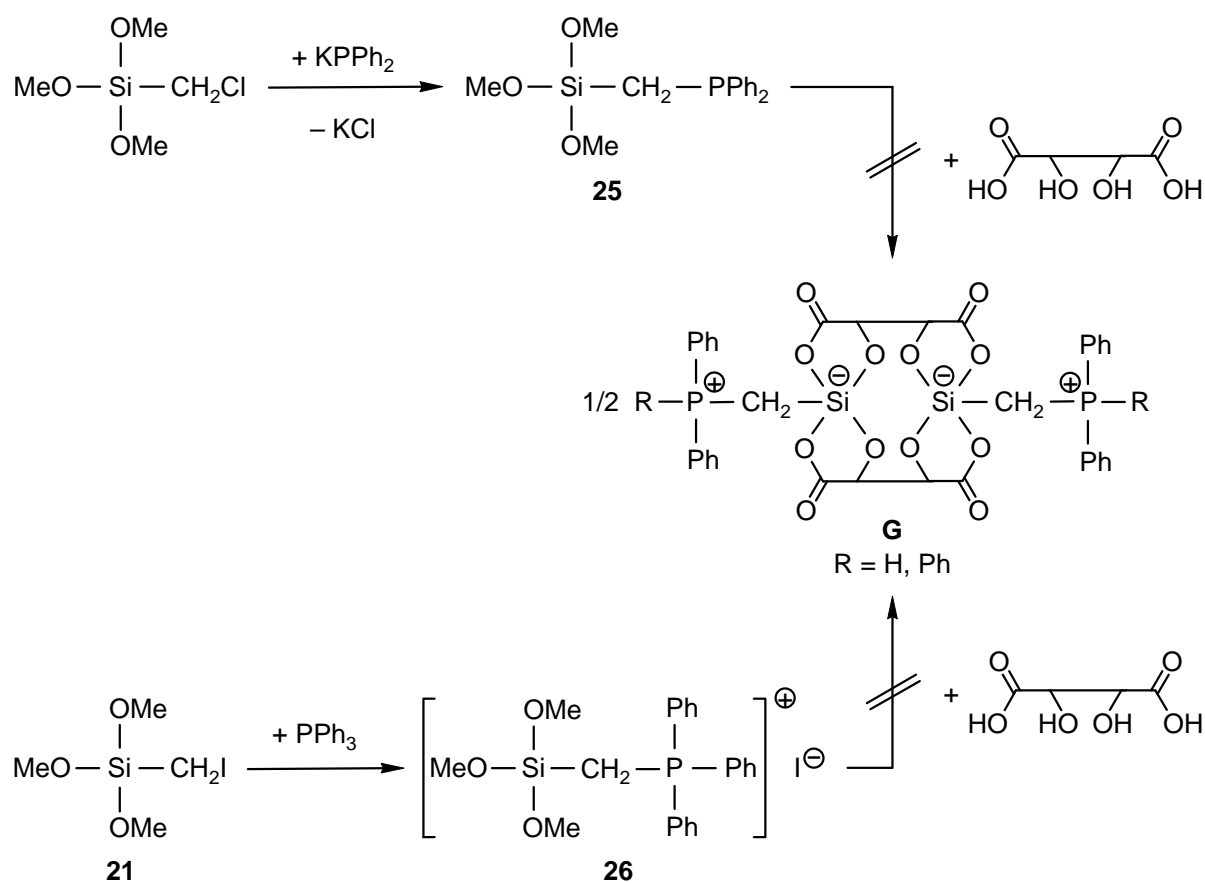


Schema 9

Hierzu wurde **23** mit zwei Moläquivalenten 2-Methylmilchsäure in Acetonitril bei 20 °C umgesetzt. Die Identität von **24** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Auch im Fall des $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **24** wurde sowohl in Lösung als auch im Festkörper kein Hinweis auf das Vorliegen des entsprechenden $\lambda^6\text{Si}$ -Silicates beobachtet. Da dieses System jedoch viel flexibler ist als **22** und auch aus sterischen Hinderungsgründen nichts gegen die Erhöhung der Koordinationszahl spricht, ist die Penta-koordination im Fall von **22** und **24** offenbar bevorzugt.

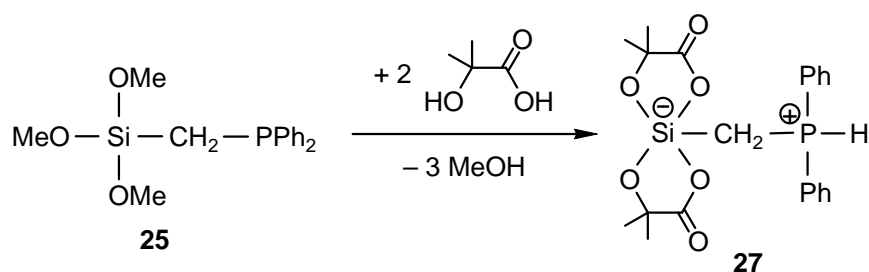
3.1.9 Versuche zur Darstellung von $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten des Formeltyps **G** und Synthese des $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates **27**

Ausgehend von den Vorstufen Diphenyl[(trimethoxysilyl)methyl]phosphan (**25**) und Triphenyl[(trimethoxysilyl)methyl]phosphoniumiodid (**26**), die gemäß Schema 10 dargestellt wurden, sollte durch Umsetzungen mit einem Moläquivalent (*R,R*)-(+)-Weinsäure versucht werden, $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate des Formeltyps **G** darzustellen (Schema 10).



Schema 10

Das Trimethoxysilan **25** konnte durch Reaktion von (Chlormethyl)trimethoxysilan mit Kaliumdiphenylphosphid in Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 82% als farblose ölige Flüssigkeit erhalten werden. Verbindung **26** wurde durch Reaktion von **21** mit Triphenylphosphan in siedendem Cyclohexan unter Lichtausschluss in einer Ausbeute von 95% als leicht gelblich gefärbter Feststoff erhalten. Die Identitäten von **25** und **26** wurden durch Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR) sichergestellt. Verbindung **26** konnte ergänzend durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Umsetzungen der phosphorhaltigen Silane **25** und **26** mit einem Moläquivalent (*R,R*)-(+)-Weinsäure in Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Acetonitril führten nicht zu den gewünschten Produkten des Formeltyps **G**. Im Falle von **G** mit $\text{R} = \text{H}$ wurde teilweise eine Deprotonierung der SiCH_2P -Gruppe beobachtet. Zu einem kleinen Anteil entstand auch eine höherkoordinierte Silicium-Spezies (^{29}Si -NMR), jedoch fehlte eine zu erwartende ^{31}P , ^{29}Si -Kopplung, was dafür spricht, dass die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung gespalten wurde. Bei dem Versuch der Synthese von **G** mit $\text{R} = \text{Ph}$ wurde bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ keine Umsetzung beobachtet, und die Edukte lagen unverändert vor. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur bzw. bei Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase zum Abfangen des entstehenden Iodwasserstoffes wurde eine $\text{Si}-\text{C}$ -Bindungsspaltung beobachtet. Das dabei gebildete Methyltriphenylphosphoniumiodid konnte eindeutig durch NMR-spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Um zu überprüfen, ob die Tartrato(4-)-Liganden ungeeignet sind, $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate des Formeltyps **G** aufzubauen oder die (*R,R*)-(+)-Weinsäure die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindungsspaltung begünstigt, wurde **25** auch mit 2-Methylmilchsäure umgesetzt. Das resultierende $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat [(Diphenylphosphonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)- O^1, O^2]silicat (**27**) konnte gemäß Schema 11 in einer Ausbeute von 52% dargestellt werden. Hierzu wurde **25** mit zwei Moläquivalenten 2-Methylmilchsäure in Acetonitril bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt.



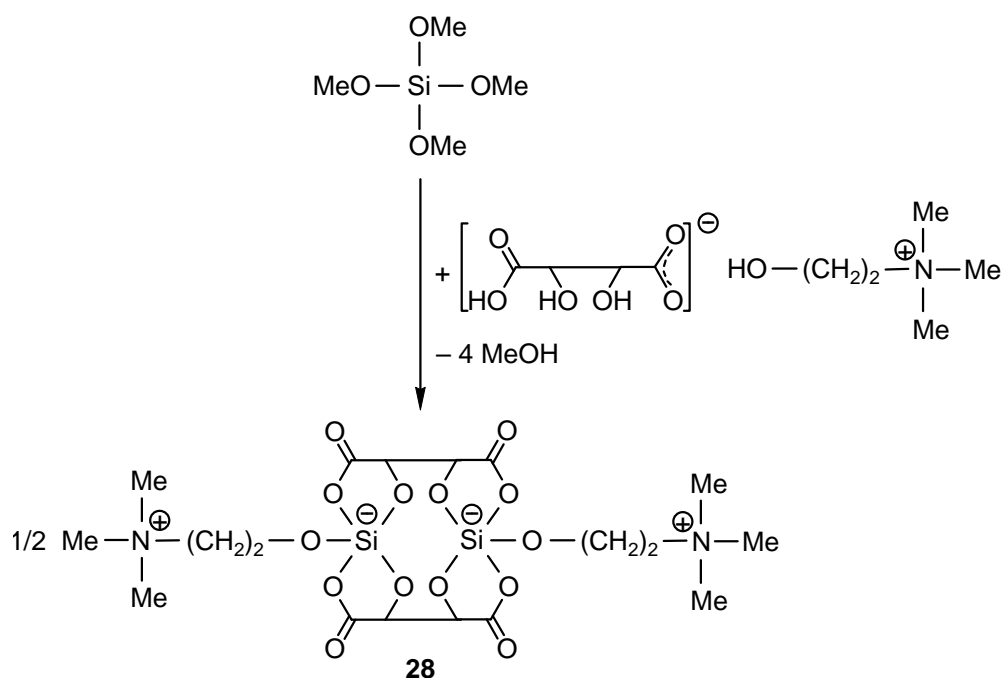
Schema 11

Die Identität von **27** wurde durch Elementaranalyse (C, H), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Mit der Synthese von **27** gelang es

erstmal, ein zwitterionisches spirocyclisches $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat mit SiO_4C -Gerüst darzustellen, das über ein Phosphonium-Zentrum verfügt. Bemerkenswert ist vor allem das Vorhandensein einer PH-Funktion am quartären Phosphor-Zentrum. Ähnliche Verbindungen sind in der Literatur bislang nicht beschrieben.

3.1.10 Synthese des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **28**

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat (Δ,Δ)-Bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)- $O^1,O^2:O^3,O^4$]bis[2-(trimethylammonio)ethoxy]disilicat (**28**) wurde gemäß Schema 12 dargestellt. Hierzu wurde Tetramethoxysilan mit einem Moläquivalent Cholin-(*R,R*)-hydrogentartrat in siedendem *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt.



Schema 12

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **28** besitzt zwei SiO_5 -Gerüste und konnte in einer Ausbeute von 83% isoliert werden. Die Identität von **28** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle (**28**·3DMSO) konnten durch Kristallisation aus heißem Dimethylsulfoxid (langsam Abkühlen auf 20 °C) erhalten werden.

In Anbetracht der Verwendung von Cholin und amorphem Siliciumdioxid (Polykieselsäure) in Nahrungsergänzungs- und Futtermitteln war es interessant zu untersuchen, wie sich der Komplex **28** in wässriger Lösung verhält. Hierzu sollten NMR-Experimente bei verschiedenen Konzentrationen und pH-Werten durchgeführt werden, um Informationen über

die Kinetik der Hydrolyse und die Art Hydrolyseprodukte zu erlangen (vgl. Kapitel 4.1.5). Formal betrachtet sollten bei einer vollständigen Hydrolyse von **28** lediglich die Naturstoffe (*R,R*)-(+)-Weinsäure, Cholin (und deprotonierte Spezies davon) sowie im ersten Schritt Orthokieselsäure und nach Kondensationsreaktionen Polykieselsäuren entstehen. In diesem Fall würden bei der Hydrolyse des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **28** lediglich natürliche Spaltprodukte entstehen, was **28** selbst ebenfalls zu einem möglichen Kandidaten als Nahrungsergänzungsmittel machen würde.

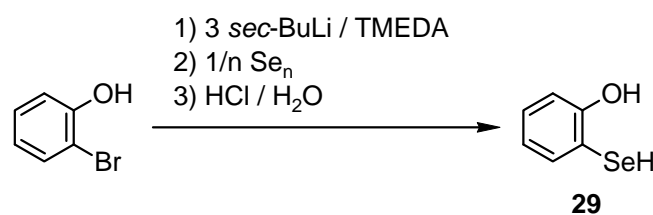
3.2 Synthese von zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexen mit Silicium–Selen-Bindungen

Nach allgemeinem Kenntnisstand begünstigen kleine (harte) Ligandatome die Höherkoordination am harten Silicium-Koordinationszentrum. Erst vor kurzem gelang es unserem Arbeitskreis, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit weichen Schwefel-Ligandatomen^[3] zu synthetisieren. Im Zuge dieser systematischen Untersuchungen über pentakoordinierte zwitterionische Silicium(IV)-Verbindungen sollten analoge Systeme mit Selen-Ligandatomen aufgebaut und charakterisiert werden ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}^-$, $\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}^-$ und SiSe_4C^- Gerüste). Hierzu sollte die bewährte Synthesestrategie zur Darstellung zwitterionischer Silicium(IV)-Verbindungen mit Silicium–Schwefel-Bindungen, ausgehend von den entsprechenden Trihydridosilanen, zur Anwendung kommen.^[3a,c] Dafür mussten im ersten Schritt geeignete neue selenhaltige Liganden synthetisiert werden. Von besonderem Interesse waren zweizählige Liganden mit XH-Funktionen ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), die durch Reaktion mit einem Trihydridosilan elementaren Wasserstoff freisetzen und so an das Silicium-Atom gebunden werden.

3.2.1 Synthese von potentiellen zweizähligen selenhaltigen Liganden

3.2.1.1 Synthese von 2-Selenylphenol (**29**)

Die Darstellung von 2-Selenylphenol (**29**) erfolgte in einer dreistufigen Synthese ohne Aufarbeitung der einzelnen Zwischenstufen ausgehend von 2-Bromphenol gemäß Schema 13.

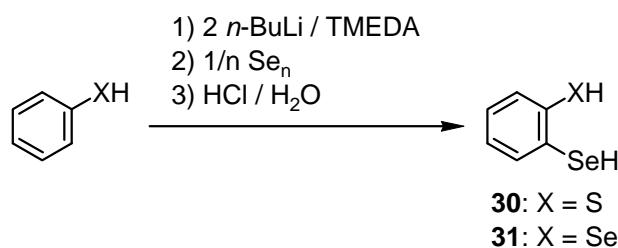


Schema 13

Zunächst wurde 2-Bromphenol mit drei Moläquivalenten *sec*-Butyllithium und TMEDA bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Neben der Deprotonierung der OH-Funktion und dem Metall-Halogen-Austausch war das dritte Moläquivalent *sec*-Butyllithium nötig, um das bei dem Metall-Halogen-Austausch gebildete 2-Brombutan, welches im nächsten Reaktionsschritt stören würde, ebenfalls abreagieren zu lassen. Die Zugabe von elementarem Selen (Pulver) führt dann zur Insertion des Selen in die Lithium–Kohlenstoff-Bindung. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Wäre das 2-Brombutan nicht aus der Reaktionslösung entfernt worden, so würde an dieser Stelle das insertierte Selen unter Bildung von Lithiumbromid alkyliert werden. Nach salzsaurer Aufarbeitung konnte **29** durch Destillation in einer Ausbeute von 49% als unangenehm riechende, farblose, ölige Flüssigkeit isoliert werden. Versuche, **29** ausgehend von Phenol darzustellen, scheiterten aufgrund der schlechten Lithiierbarkeit von Phenol in *ortho*-Position. Die Identität von **29** wurde durch Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR) sichergestellt.

3.2.1.2 Synthese von 2-Selenylbenzothiol (**30**) und Benzol-1,2-diselenol (**31**)

2-Selenylbenzothiol (**30**) und Benzol-1,2-diselenol (**31**) wurden in dreistufigen Synthesen ohne Aufarbeitung der einzelnen Zwischenstufen ausgehend von Benzolthiol bzw. Benzolselenol gemäß Schema 14 dargestellt. Zunächst wurde Benzolthiol bzw. Benzolselenol mit zwei Moläquivalenten *n*-Butyllithium und TMEDA bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach erfolgter Deprotonierung der SH/SeH-Funktion und Lithiierung in *ortho*-Position wurde durch Zugabe von elementarem Selen (Pulver) nach zwei (**30**) bzw. vier (**31**) Tagen eine vollständige Insertion des Selen in die Lithium–Kohlenstoff-Bindung erreicht. Nach salzsaurer Aufarbeitung konnten **30** und **31** durch Destillation als unangenehm riechende, farblose, ölige Flüssigkeiten isoliert werden (Ausbeute: **30**, 65%; **31**, 54%).

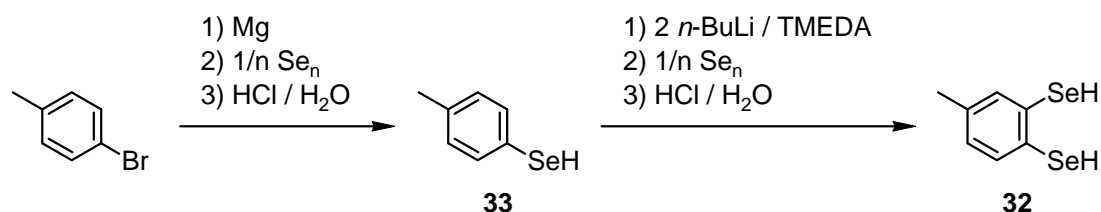


Schema 14

Die Verbindungen **30** und **31** wurden schon in der Literatur beschrieben,^[11] jedoch fehlte sowohl eine vollständige Charakterisierung als auch eine verlässliche experimentelle Vorschrift. Die Identitäten von **30** und **31** wurden durch Elementaranalyse (C, H, S (nur **30**)) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR) sichergestellt.

3.2.1.3 Synthese von 4-Methylbenzol-1,2-diselenol (**32**)

Die Darstellung von 4-Methylbenzol-1,2-diselenol (**32**) erfolgte in einer mehrstufigen Synthese ohne Aufarbeitung aller Zwischenstufen ausgehend von 1-Brom-4-methylbenzol gemäß Schema 15.



Schema 15

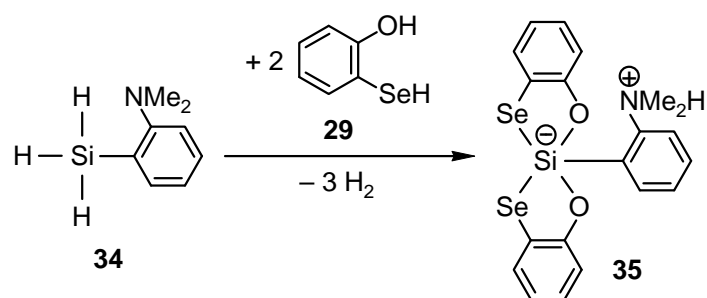
Zunächst wurde 4-Methylbenzolselenol (**33**) ausgehend von 1-Brom-4-methylbenzol dargestellt. Dazu wurde 1-Brom-4-methylbenzol mit Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht. Das resultierende Grignard-Reagenz wurde dann mit Selen (Pulver) bei 0 °C umgesetzt, was eine Insertion des Selens in die Magnesium–Kohlenstoff-Bindung zur Folge hat, welche wesentlich schneller als die entsprechende Insertion in die Lithium–Kohlenstoff-Bindung verläuft. Nach salzsaurer Aufarbeitung konnte **33** durch eine Kugelrohrdestillation als unangenehm riechender, leicht gelblich gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 40% isoliert werden. Die weitere Umsetzung von **33** zu **32** verläuft analog zu den Synthesen von **30** bzw. **31**. Verbindung **32** konnte durch Kugelrohrdestillation als unangenehm riechender, leicht gelblich gefärbter Feststoff in einer Ausbeute von 42% isoliert werden. Die Identitäten von **32** und **33** wurden durch Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR) sichergestellt.

3.2.2 Synthese zwitterionischer Silicium(IV)-Komplexe mit $\text{SiSe}_2\text{X}_2\text{C}$ -Gerüst

(X = O, S, Se)

3.2.2.1 Synthese von **35** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst)

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-selenylphenolato(2-)-O,Se]silicium(IV) (**35**) wurde ausgehend von [2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**34**) gemäß Schema 16 dargestellt. Hierzu wurde **34** mit zwei Moläquivalenten **29** in Acetonitril bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt.

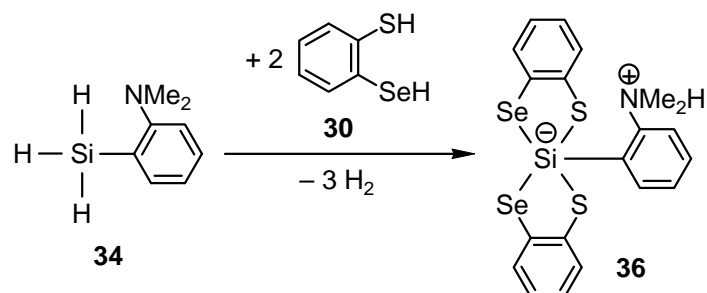


Schema 16

Verbindung **35** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) konnte nach einer Standzeit des Reaktionsansatzes von zwei Tagen bei 20°C unter Lichtausschluss direkt aus der Reaktionslösung als farbloser kristalliner Feststoff in 68%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **35** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. NMR-Untersuchungen in Lösung scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit oder der Zersetzung in den handelsüblichen Lösungsmitteln.

3.2.2.2 Synthese von **36** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst)

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-selenylbenzothiolato(2-)-S,Se]silicium(IV) (**36**) wurde ausgehend von [2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**34**) gemäß Schema 17 dargestellt. Hierzu wurde **34** mit zwei Moläquivalenten **30** in Acetonitril bei 20°C unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt.

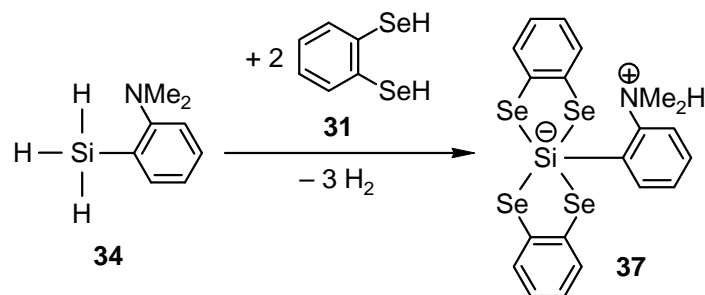


Schema 17

Verbindung **36** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst) konnte nach einer Standzeit von einem Tag unter Lichtausschluss als farbloser kristalliner Feststoff in 65%iger Ausbeute direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die Identität von **36** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. NMR-Untersuchungen in Lösung scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit oder der Zersetzung in den handelsüblichen Lösungsmitteln.

3.2.2.3 Synthese von **37** (SiSe_4C -Gerüst)

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)- Se^1, Se^2][2-(dimethylammonio)phenyl]silicium(IV) (**37**) wurde ausgehend von [2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**34**) gemäß Schema 18 dargestellt. Hierzu wurde **34** mit zwei Moläquivalenten **31** in Acetonitril bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt.

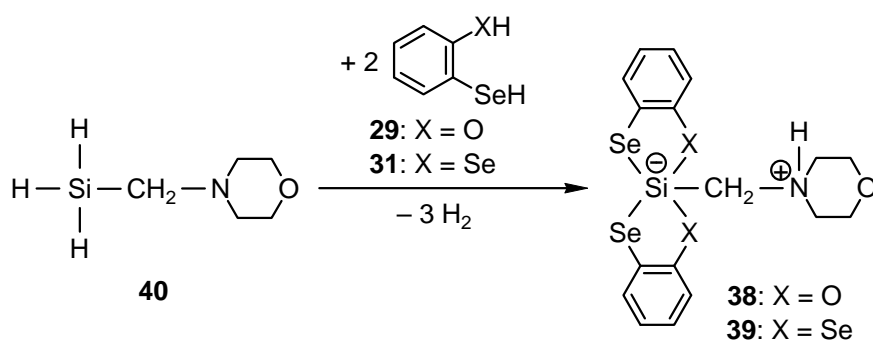


Schema 18

Verbindung **37** (SiSe_4C -Gerüst) konnte nach einer Standzeit von drei Tagen unter Lichtausschluss als farbloser kristalliner Feststoff in 79%iger Ausbeute direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die Identität von **37** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. NMR-Untersuchungen in Lösung scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeit oder der Zersetzung in den handelsüblichen Lösungsmitteln.

3.2.2.4 Synthese von **38** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) und **39** (SiSe_4C -Gerüst)

Die zwitterionischen Verbindungen (Morpholinomethyl)bis[2-selenylphenolato(2-)- O, Se]-silicium(IV) (**38**) und Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)- Se^1, Se^2](morpholinomethyl)silicium(IV) (**39**) wurden ausgehend von [(Morpholino)methyl]silan (**40**) unter Wasserstoffentwicklung gemäß Schema 19 dargestellt. Hierzu wurde **40** mit zwei Moläquivalenten **29** in Dichlormethan oder mit zwei Moläquivalenten **31** in Acetonitril bei 20 °C umgesetzt.

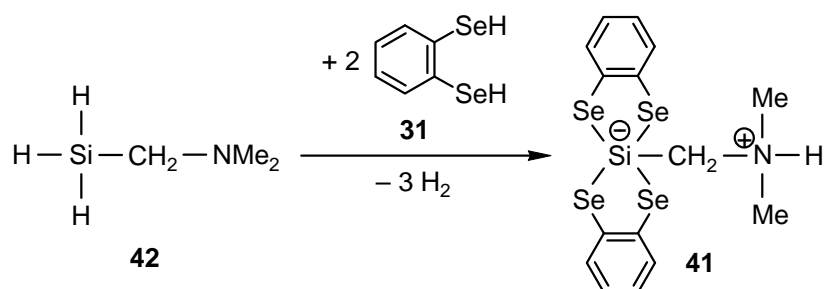


Schema 19

Die Verbindungen **38** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) und **39** (SiSe_4C -Gerüst) konnten nach einer Standzeit von einigen Tagen unter Lichtausschluss als farblose kristalline Feststoffe direkt aus den Reaktionslösungen isoliert werden (Ausbeute: **38**, 65%; **39**, 80%). Die Identitäten von **38** und **39** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Ergänzend dazu war es möglich, NMR-Daten in Lösung (CD_2Cl_2 ; ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) von Verbindung **39** (SiSe_4C -Gerüst) zu erhalten, was bei **38** aufgrund der schlechten Löslichkeit in den handelsüblichen Lösungsmitteln nicht gelang.

3.2.2.5 Synthese von **41** (SiSe_4C -Gerüst)

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)- Se^1, Se^2][(dimethylammonio)methyl]silicium(IV) (**41**) wurde ausgehend von [(Dimethylamino)methyl]silan (**42**) gemäß Schema 20 dargestellt. Hierzu wurde **42** mit zwei Moläquivalenten **31** in Acetonitril bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt. Verbindung **41** (SiSe_4C -Gerüst) konnte nach einer Standzeit von vier Tagen bei -20 °C unter Lichtausschluss als farbloser kristalliner Feststoff in 71%iger Ausbeute direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden.

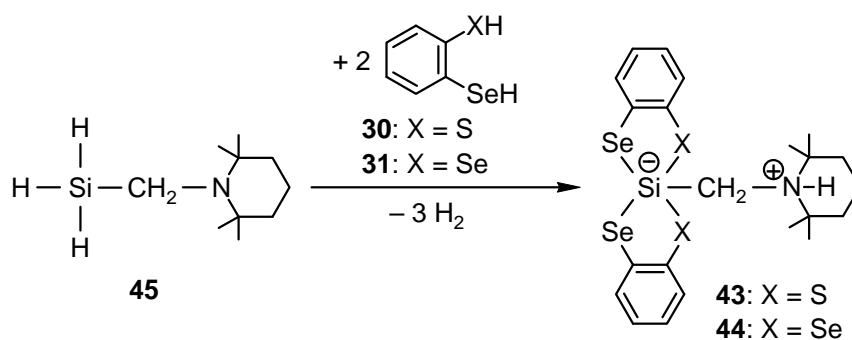


Schema 20

Die Identität von **41** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.2.2.6 Synthese von **43** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst) und **44** (SiSe_4C -Gerüst)

Die Verbindungen Bis[2-selenylbenzothiolato(2-)- S, Se][(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl]silicium(IV) (**43**) und Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)- Se^1, Se^2][(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl]silicium(IV) (**44**) wurden ausgehend von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl]silan (**45**) unter Wasserstoffentwicklung gemäß Schema 21 dargestellt. Hierzu wurde **45** mit zwei Moläquivalenten **30** bzw. **31** in Acetonitril bei 20 °C umgesetzt.

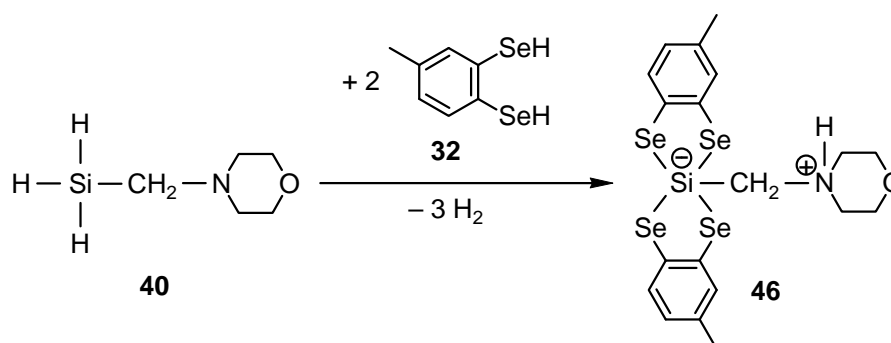


Schema 21

Die Verbindungen **43** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst) und **44** (SiSe_4C -Gerüst) konnten nach einer Standzeit von einigen Tagen unter Lichtausschluss als farblose Feststoffe direkt aus den Reaktionslösungen isoliert werden (Ausbeute: **43**, 70%; **44**, 80%). Die Identitäten von **43** und **44** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N, S (nur **43**)) und NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) sichergestellt. Außerdem war es möglich, von Verbindung **43** eine Kristallstrukturanalyse anzufertigen.

3.2.2.7 Synthese von **46** (SiSe_4C -Gerüst)

Bis[4-methylbenzol-1,2-diselenolato(2-)- Se^1, Se^2](morpholinomethyl)silicium(IV) (**46**) wurde ausgehend von [(Morpholino)methyl]silan (**40**) gemäß Schema 22 dargestellt. Hierzu wurde **40** mit zwei Moläquivalenten **32** in Dichlormethan bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt.



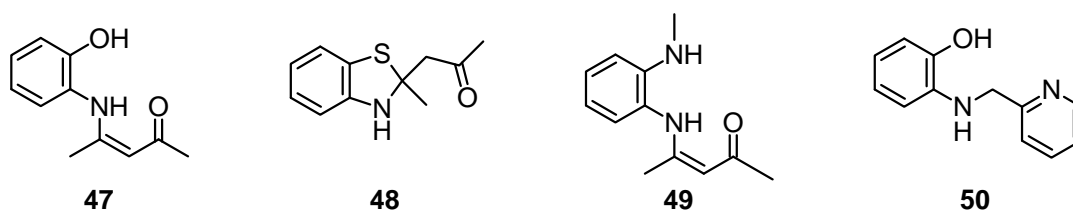
Schema 22

Verbindung **46** (SiSe_4C -Gerüst) konnte als farbloser Feststoff in 82%iger Ausbeute direkt aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die Identität von **46** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) sowie NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) sichergestellt.

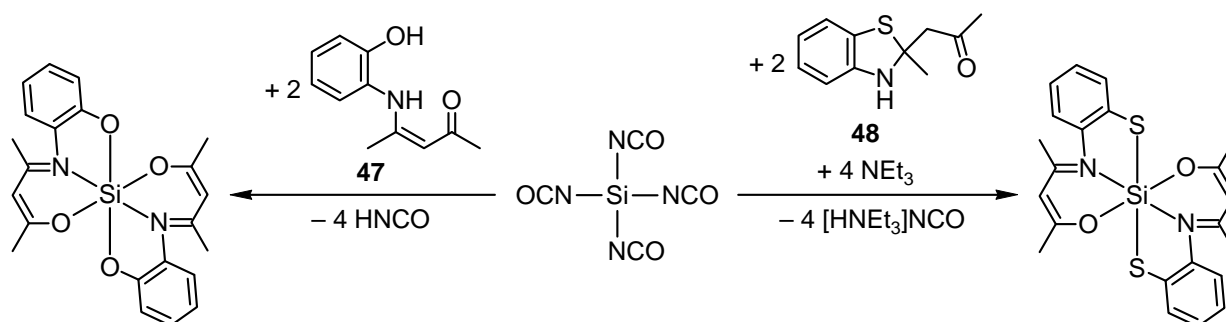
3.3 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden

3.3.1 Vergleich dreizähliger dianionischer *O,N,O*-, *S,N,O*- und *O,N,N*-Liganden

Bei den Verbindungen 4-[(2-Hydroxyphenyl)amino]pent-3-en-2-on (**47**), 1-(2-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yl)propan-2-on (**48**), 4-[(2-(Methylamino)phenyl)amino]pent-3-en-2-on (**49**) und 2-[(Pyridin-2-ylmethyl)amino]phenol (**50**) handelt es sich um potentielle dreizählige dianionische Liganden.



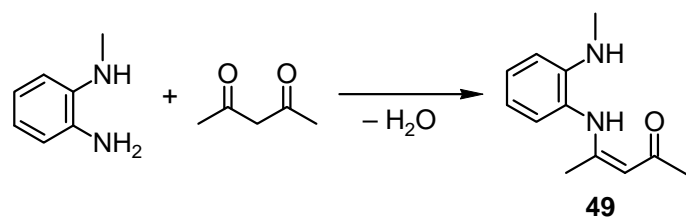
Untersuchungen in unserem Arbeitskreis haben bereits ergeben, dass **47** und **48** in der Tat geeignete Liganden sind, um höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von **47** (*O,N,O*-Ligand) mit Tetra(cyanato-*N*)silan entsteht z. B. ein hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplex mit SiO_4N_2 -Gerüst (Schema 23).^[18]



Schema 23

Durch Umsetzung von **48** (*S,N,O*-Ligand) mit Tetra(cyanato-*N*)silan erhält man den analogen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex mit einem $\text{SiS}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -Gerüst (Schema 23).^[19] Umfangreiche Studien haben ergeben, dass **48** im Festkörper und auch vorwiegend in Lösung in der gezeigten benzthiazolartigen Struktur vorliegt.^[19,20] Im Gegensatz dazu liegt der analoge *O,N,O*-Ligand **47** sowohl im Festkörper als auch in Lösung in der gezeigten Keto-Enamin-Form vor. Dies wurde auch durch eine Kristallstrukturanalyse von **47** bestätigt.^[21] Trotz dieser unterschiedlichen Konstitution von **47** und **48** können beide Liganden in analoger Weise reagieren (vgl. Schema 23).

Da höherkoordinierte Silicium-Komplexe mit dreizähligen *O,N,N*-Liganden bislang nur recht spärlich in der Literatur beschrieben worden sind,^[14] wurde der zu **47** analoge potentielle dreizählige *O,N,N*-Ligand **49** synthetisiert. Hierzu wurde *N*-Methylbenzol-1,2-diamin mit einem Moläquivalent Pentan-2,4-dion in einer Kondensationsreaktion bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Ethanol umgesetzt (Schema 24). Verbindung **49** konnte nach Umkristallisation aus heißem Ethanol in 61%iger Ausbeute als schwach braungelblich gefärbter Feststoff isoliert werden.



Schema 24

Die Identität von **49** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{15}N -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt (Abb. 3-1).

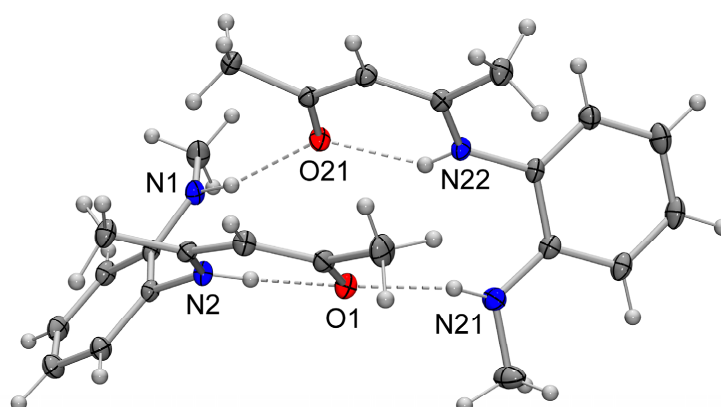


Abb. 3-1: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **49** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien zeigen inter- bzw. intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an (die dazugehörigen Daten sind in Tabelle A74 wiedergegeben). Diese Wasserstoff-Brückenbindungen führen zur Ausbildung von Dimeren im Kristall.

Verbindung **49** liegt, wie auch **47**, sowohl im Festkörper als auch in Lösung in der Keto-Enamin-Form vor. Somit ist der *O,N,N*-Ligand **49** analog zu **47** aufgebaut und unterscheidet sich formal nur durch den O/NMe-Austausch. Interessant war es daher zu untersuchen, ob der *O,N,N*-Ligand **49** in gleicher Weise reagiert wie die *O,N,O*- (**47**) und *S,N,O*-Liganden (**48**).

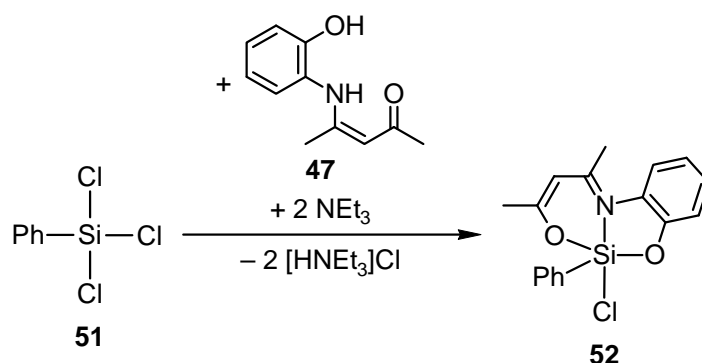
Verbindung **50** wurde bereits als dreizähliger dianionischer *O,N,N*-Ligand eines Vanadium(II)-Komplexes beschrieben.^[22] So sollte es prinzipiell auch möglich sein, diesen

Liganden an Silicium zu koordinieren. Jedoch ist es auch denkbar, dass **50** lediglich als zweizähliger dianionischer *O,N*-Ligand fungiert und das Pyridinstickstoff-Atom nicht koordiniert oder aber dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Tetra- und Pentakoordination vorliegt.

3.3.2 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit $SiXO_2NC$ -Gerüst (X = F, Cl, Br, I)

3.3.2.1 Synthese von **52** ($SiClO_2NC$ -Gerüst)

Der neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**52**) wurde ausgehend von Trichlor(phenyl)silan (**51**) gemäß Schema 25 dargestellt. Hierzu wurde **51** mit einem Moläquivalent **47** in Anwesenheit von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.

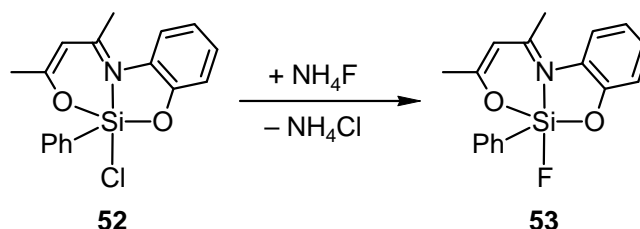


Schema 25

Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids (Filtration) konnte **52** durch Kristallisation aus Acetonitril als gelber kristalliner Feststoff in 63%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **52** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **52** ($SiClO_2NC$ -Gerüst) eignet sich prinzipiell sehr gut als Ausgangsverbindung für Substitutionsreaktionen an der Si-Cl-Bindung. Die Tatsache, dass **52** problemlos im Gramm-Maßstab synthetisiert werden kann und eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, Acetonitril) aufweist, macht diese Verbindung zu einem vielversprechenden Edukt zur Synthese neuartiger höherkoordinierter Silicium(IV)-Komplexe.

3.3.2.2 Synthese von **53** (SiFO₂NC-Gerüst)

Der Silicium(IV)-Komplex Fluoro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**53**) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 26 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit einem Moläquivalent Ammoniumfluorid in Tetrahydrofuran bei 20 °C zur Reaktion gebracht.

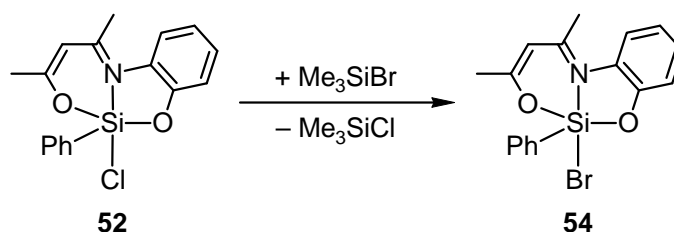


Schema 26

Bei dieser Synthese wurde die schlechte Löslichkeit von Ammoniumfluorid in Tetrahydrofuran ausgenutzt, wodurch eine konstant niedrige Konzentration an Fluorid-Ionen in Lösung erreicht wurde. Durch eine zu hohe Fluorid-Ionen-Konzentration werden zum Teil auch andere Bindungen am Silicium-Koordinationszentrum (mehrfache Fluorierung) gebrochen. So wurde z. B. die Spaltung der Si–C-Bindung unter Abspaltung der Phenyl-Gruppe beobachtet. Die Triebkraft dieser Reaktion ist in der sehr hohen Bindungsenergie der gebildeten Si–F-Bindung begründet. Nach Entfernen des gebildeten Ammoniumchlorids und anschließender Kristallisation aus Toluol bei –20 °C konnte **53** als gelber Feststoff in 57%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **53** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR) sichergestellt.

3.3.2.3 Synthese von **54** (SiBrO₂NC-Gerüst)

Bromo[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**54**) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 27 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit einem kleinen Überschuss an Bromtrimethylsilan in Acetonitril umgesetzt.

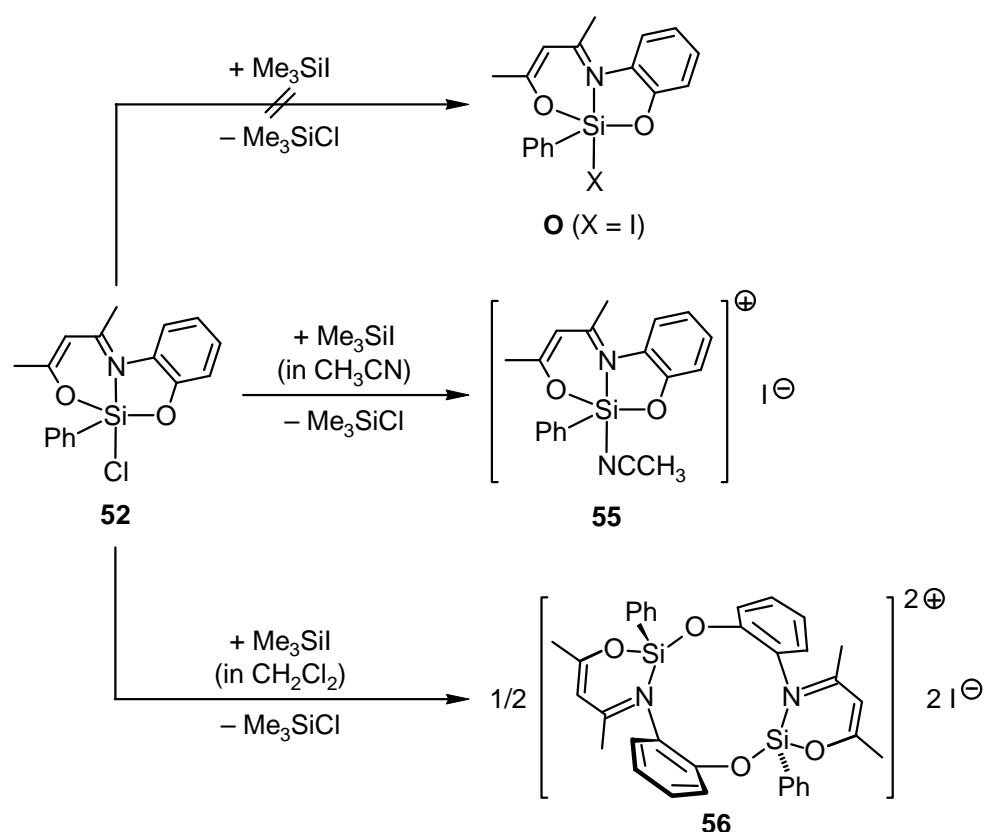


Schema 27

Der Cl/Br-Austausch verläuft nach dem Prinzip einer Umsilylierung ab. Da es sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde der Reaktionsansatz auf 95 °C erhitzt und das dabei entstehende Chlortrimethylsilan durch Destillation aus der Reaktionsmischung entfernt. Durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -20 °C konnte **54** dann als gelber Feststoff direkt aus der Reaktionslösung in 62%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **54** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.2.4 Versuche zur Darstellung des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes des Formeltyps **O** mit SiIO₂NC-Gerüst

Durch Umsetzung von **52** mit Iodtrimethylsilan sollte Iodo[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (**O**, X = I) in einer Umsilylierungsreaktion analog zu **54** in Acetonitril dargestellt werden (Schema 28).



Schema 28

Das Prinzip der Umsilylierung funktioniert, jedoch wird nicht das gewünschte Produkt mit einem SiIO₂NC-Gerüst (Cl/I-Austausch von **52**) gebildet. Stattdessen werden, abhängig vom Lösungsmittel, die ionischen Silicium(IV)-Komplexe Acetonitril-N[4-((2-hydroxyphenyl)-

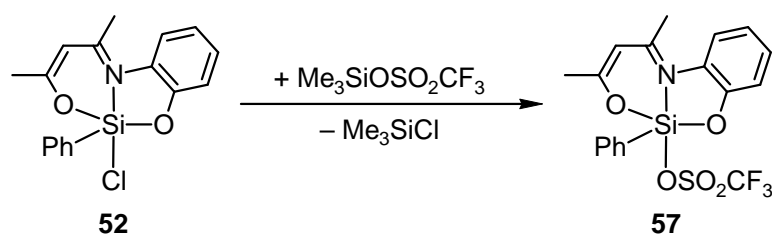
imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV)iodid–Acetonitril (**55**·CH₃CN) bzw. der zweikernige Silicium(IV)-Komplex (**56**) gemäß Schema 28 gebildet. Setzt man **52** mit einem kleinen Überschuss an Iodtrimethylsilan in Acetonitril bei 20 °C um, kondensiert das Lösungsmittel mit dem entstehenden Chlortrimethylsilan ab (Verschiebung des Gleichgewichts) und kristallisiert den festen Rückstand anschließend aus heißem Acetonitril um, erhält man **55**·CH₃CN in 44%iger Ausbeute als gelben kristallinen Feststoff.

Wird **52** jedoch in Dichlormethan bei 20 °C mit einem kleinen Überschuss an Iodtrimethylsilan umgesetzt, kristallisiert **56** bereits nach wenigen Stunden direkt aus der Reaktionslösung aus und kann als gelber kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 59% isoliert werden. Die Identitäten von **55**·CH₃CN und **56** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Zusätzlich dazu konnte **55**·CH₃CN durch NMR-Spektroskopie in Lösung (CD₃CN; ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert werden; in anderen Lösungsmitteln als Acetonitril tritt Zersetzung auf. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **56** in gängigen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden.

3.3.3 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiXO₂NC-Gerüst (X = O, C)

3.3.3.1 Synthese von **57** (SiO₃NC-Gerüst)

[4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]phenyl(trifluormethansulfonato)silicium(IV) (**57**) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 29 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit einem kleinen Überschuss an (Trifluormethansulfonato)trimethylsilan in Acetonitril umgesetzt.



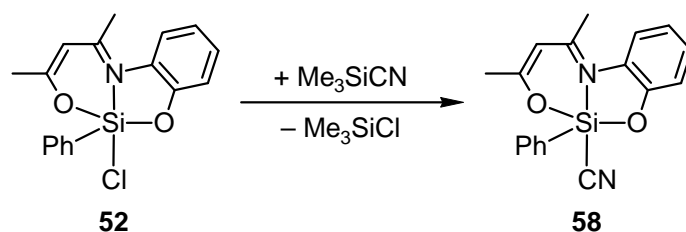
Schema 29

Da es sich auch hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion (Umsilylierung) handelt, wurde durch Abkondensieren des Lösungsmittels und des entstehenden Chlortrimethylsilans das Gleichgewicht zugunsten des Produkts **57** verschoben. Durch Umkristallisation des

resultierenden festen Rückstands aus heißem Acetonitril und anschließendem Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **57** als gelber kristalliner Feststoff in 57%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **57** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Die Synthese von **57** verdeutlicht, dass die gewählte Syntheseroute über eine Umsilylierung keineswegs auf den Halogen/Halogen-Austausch beschränkt ist. Um genügend Triebkraft für diese Gleichgewichtsreaktion zu erzeugen, nutzt man den niedrigen Siedepunkt des entstehenden Chlortrimethylsilans aus, wodurch es sehr leicht aus dem Gleichgewicht zu entfernen ist.

3.3.3.2 Synthese von **58** (SiO_2NC_2 -Gerüst)

Cyano[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**58**) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 30 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit einem kleinen Überschuss an Cyanotrimethylsilan in Acetonitril bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt.

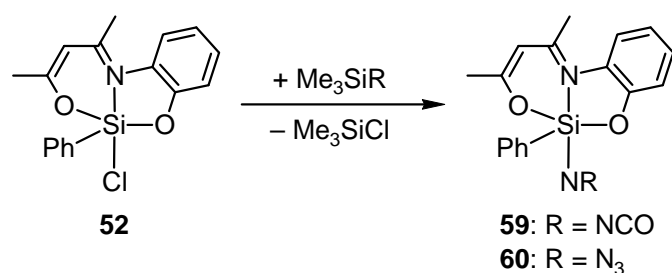


Schema 30

Durch Abkondensieren des Lösungsmittels und des entstehenden Chlortrimethylsilans wurde das Gleichgewicht zugunsten von **58** verschoben. Durch Umkristallisation des resultierenden festen Rückstands aus heißem Acetonitril und anschließendem Abkühlen der Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **58** als rotorangefarbiger kristalliner Feststoff in 64%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **58** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.4 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit $\text{SiO}_2\text{N}_2\text{C}$ -Gerüst

Cyanato-*N*[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**59**) und Azido[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV) (**60**) wurden ausgehend von **52** gemäß Schema 31 dargestellt.



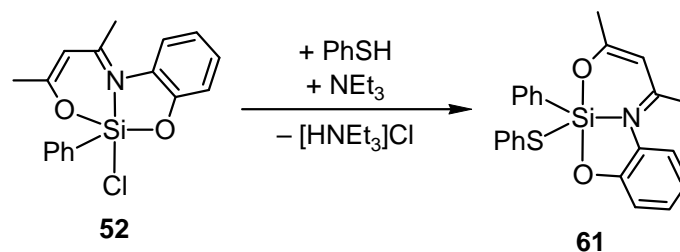
Schema 31

Verbindung **59** wurde durch Reaktion von **52** mit Trimethyl(thiocyanato-*N*)silan in Acetonitril dargestellt; dabei kristallisierte **59** bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung aus und konnte in 67%iger Ausbeute isoliert werden. Verbindung **60** wurde durch Umsetzung mit Azidotrimethylsilan in Acetonitril dargestellt. Wie bei der Synthese von **54** wurde ein vollständiger Umsatz durch langsames Abdestillieren des gebildeten Chlortrimethylsilans erzielt. Durch Kristallisation bei –20 °C konnte **60** in 79%iger Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Identitäten von **59** und **60** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.5 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiXO₂NC-Gerüst (X = S, Se)

3.3.5.1 Synthese von **61**·CH₃CN (SiSO₂NC-Gerüst)

Benzolthiolato[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)silicium(IV)–Acetonitril (**61**·CH₃CN) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 32 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit Benzolthiol in Anwesenheit von Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.



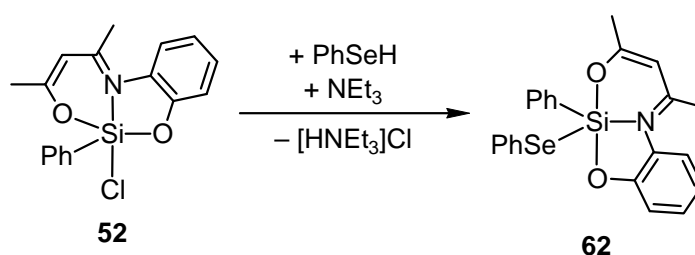
Schema 32

Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte **61**·CH₃CN durch Kristallisation aus Acetonitril als orangefarbener kristalliner Feststoff in 54%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **61**·CH₃CN wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und

in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Eine analoge Umsilylierungsreaktion von **52** mit Trimethyl(phenylthio)silan verlief in wesentlich schlechterer Ausbeute, und der Umsatz war nicht vollständig.

3.3.5.2 Synthese von **62**· CH_3CN (SiSeO_2NC -Gerüst)

Benzolselenolato[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)- N,O,O'](phenyl)silicium(IV)-Acetonitril (**62**· CH_3CN) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 33 dargestellt. Hierzu wurde **52** mit Benzolselenol in Anwesenheit von Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.



Schema 33

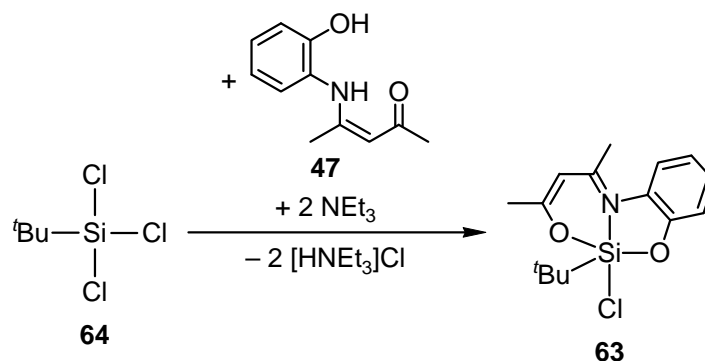
Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte **62**· CH_3CN durch Kristallisation aus Acetonitril als orangefarbener kristalliner Feststoff in 47%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **62**· CH_3CN wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Versuche, eine analoge Verbindung mit einem Phenolato-Liganden auf einem ähnlichen Weg durch Umsetzung von **52** mit Phenol darzustellen, scheiterten. Es wurde mittels NMR-Spektroskopie nur ein sehr kleiner Anteil an gewünschtem Produkt beobachtet; der Großteil des eingesetzten Edukts **52** wurde jedoch zersetzt. Neben der Spaltung der Si–C-Bindung (Abspaltung von Benzol) wird vor allem die Bildung eines hexakoordinierten Komplexes mit zwei O,N,O -Liganden beobachtet. Das ^{29}Si -VACP/MAS-Spektrum des Rohprodukts wies auch einen beträchtlichen Anteil an Q-Gruppen auf. Bei der alternativen Syntheseariate der Umsetzung von **52** mit Trimethyl(phenoxy)silan in Acetonitril wurde keine Reaktion beobachtet; das Edukt lag, auch nach Erhöhung der Reaktionstemperatur, unverändert vor. Als zusätzliche Variante wurde **52** mit Natriumphenolat in Acetonitril umgesetzt um Natriumchlorid in einer Salzeliminierungsreaktion freizusetzen. Jedoch wurde wiederum nicht das Chlor-Atom substituiert, sondern es wurden überwiegend andere Silicium–Element-Bindungen gespalten.

3.3.6 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit Alkyl-Substituenten (SiClO_2NC -Gerüst)

3.3.6.1 Synthese von **63**

Der neutrale pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex *tert*-Butylchloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]silicium(IV) (**63**) wurde ausgehend von *tert*-Butyltrichlorosilan (**64**) gemäß Schema 34 dargestellt.

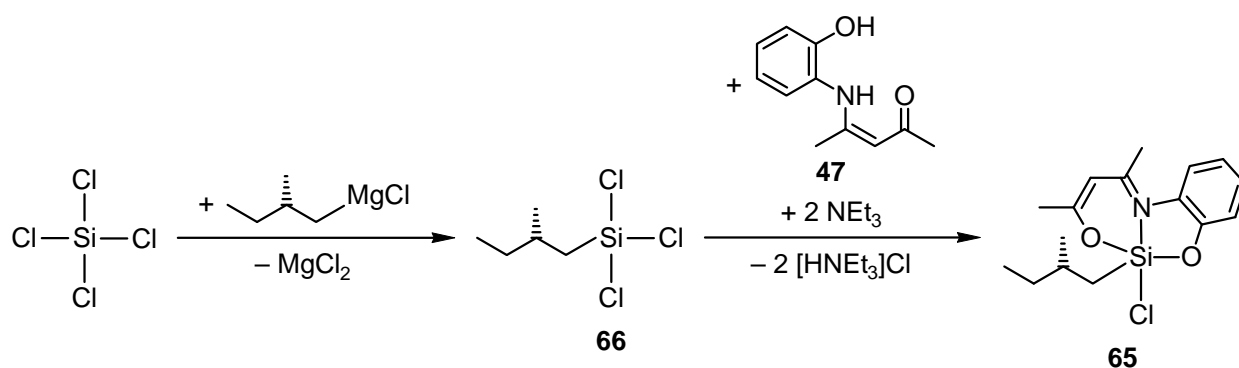


Schema 34

Hierzu wurde **64** mit **47** in Anwesenheit von zwei Moläquivalenten Triethylamin zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt. Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte **63** durch Kristallisation aus Acetonitril als gelber kristalliner Feststoff in 62%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **63** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **63** (SiClO_2NC -Gerüst) besitzt, wie auch **52**, eine reaktive Si-Cl-Funktion und eignet sich somit prinzipiell sehr gut als Ausgangsverbindung für Substitutionsreaktionen an dieser Bindung.

3.3.6.2 Synthese von **65**

Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](*S*)-2-methylbutylsilicium(IV) (**65**) wurde ausgehend von (*S*)-Trichlor(2-methylbutyl)silan (**66**) gemäß Schema 35 dargestellt. Hierzu wurde **66** mit **47** in Anwesenheit von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt. Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels konnte **65** nach Waschen mit *n*-Pentan in 73%iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 35

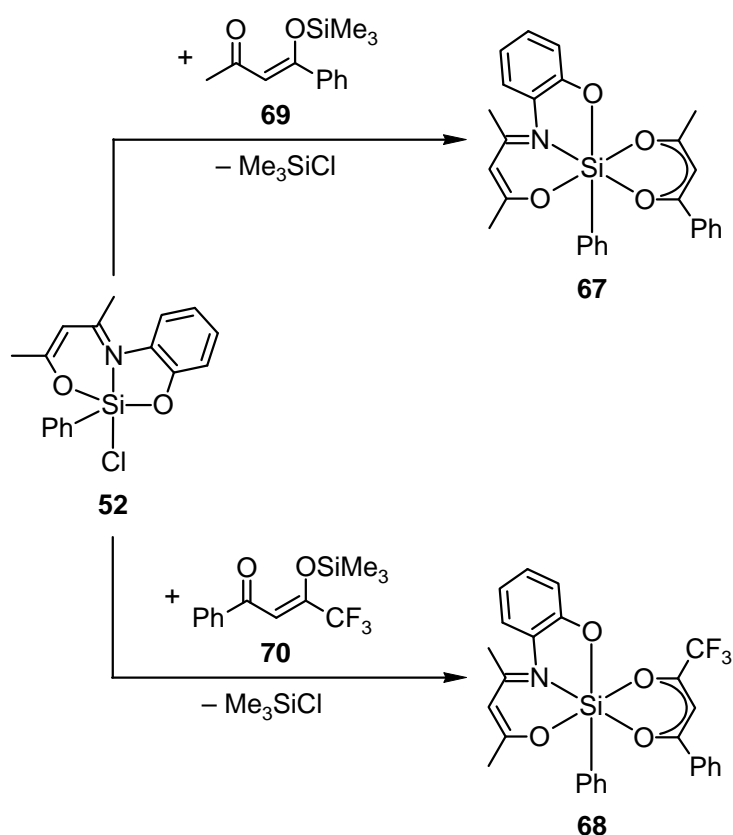
Die Identität von **65** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) sowie NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt. Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation (Acetonitril) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Das Trichlorsilan **66** wurde ausgehend von Tetrachlorsilan gemäß Schema 35 dargestellt. Hierzu wurde zunächst durch Reaktion von (*S*)-(+)-1-Chlor-2-methylbutan mit Magnesiumspänen in Diethylether das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt, und dessen Umsetzung mit Tetrachlorsilan ergab dann **66** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 65%. Die Identität von **66** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt. Eine Elementaranalyse konnte aufgrund des hohen Chlorgehalts nicht durchgeführt werden.

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **65** besitzt wie **52** und **63** ein SiClO_2NC -Gerüst. So kann anhand dieser drei Modellverbindungen der Einfluss des Alkyl- bzw. Aryl-Rests auf die Natur des Si-Koordinationspolyeders im Festkörper und in Lösung untersucht werden. Neben dieser Homologie besitzt Verbindung **65** zudem einen chiralen (*S*)-2-Methylbutyl-Rest mit definiertem Stereozentrum. So sollte sich **65** prinzipiell eignen, ein denkbares dynamisches Verhalten des Si-Koordinationspolyeders (Λ/Δ -Isomerie) in Lösung bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu studieren, da das Si-Koordinationspolyeder selbst chiral ist (\rightarrow Detektion diastereomerer Spezies).

3.4 Synthese neutraler hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit SiO_4NC -Gerüst

Die Verbindungen [4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]phenyl-(1-phenylbutan-1,3-dionato(1-)-*O,O'*)silicium(IV)-Acetonitril (**67**· CH_3CN) und [4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*]phenyl(4,4,4-trifluor-1-phenylbutan-1,3-dionato(1-)-*O,O'*)silicium(IV)-Acetonitril (**68**· CH_3CN) wurden ausgehend von **52** gemäß Schema 36 dargestellt.



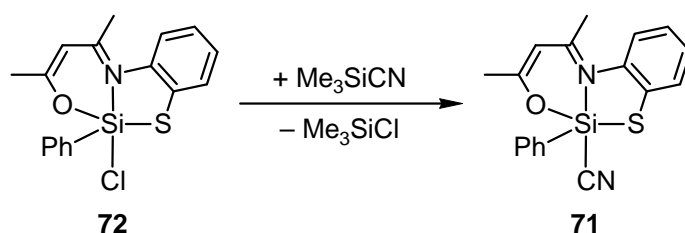
Schema 36

Die Reaktion von **52** mit 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)but-3-en-2-on (**69**) bzw. 4,4,4-Trifluor-1-phenyl-3-(trimethylsilyloxy)but-2-en-1-on (**70**) in Acetonitril bei 20 °C ergab die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **67**· CH_3CN (76% Ausbeute) bzw. **68**· CH_3CN (69% Ausbeute) als kristalline Feststoffe. Die Identitäten von **67**· CH_3CN und **68**· CH_3CN wurden durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - (nur **68**· CH_3CN) und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Die Verbindungen **67**· CH_3CN und **68**· CH_3CN besitzen beide einen asymmetrischen zweizähligen *O,O'*-Liganden und sollten sich daher eignen, eine mögliche Dynamik von **67** und **68** in Lösung NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

3.5 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *S,N,O*-Liganden

3.5.1 Synthese von **71** (*SiSONC*₂-Gerüst)

Die Verbindung Cyano[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,S*](phenyl)silicium(IV) (**71**) wurde ausgehend von dem entsprechenden literaturbekannten Chloro-Komplex **72**^[3e] gemäß Schema 37 dargestellt. Hierzu wurde **72** mit Cyanotrimethylsilan in Acetonitril bei 20 °C umgesetzt.

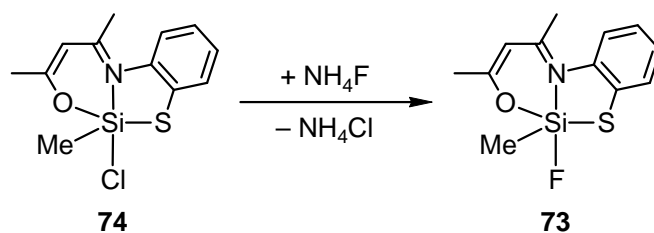


Schema 37

Der Reaktionsansatz wurde auf 95 °C erhitzt und das entstehende Chlortrimethylsilan durch Destillation aus der Reaktionsmischung entfernt. Durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -20 °C konnte **71** als orangefarbener Feststoff in 61%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **71** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Bei Verbindung **71** handelt es sich um einen zu **58** analogen Komplex, bei dem ein formaler Austausch des *O,N,O*- gegen einen *S,N,O*-Liganden stattgefunden hat. Daher eignet sich dieses Paar ideal, um den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Sachverhalt der Dynamik des *S,N,O*-Liganden in Lösung näher zu untersuchen (vgl. Kapitel 4.3.2.3).

3.5.2 Synthese von **73** (*SiSFONC*-Gerüst)

Fluoro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,S*](methyl)silicium(IV) (**73**) wurde ausgehend von dem literaturbekannten Silicium(IV)-Komplex **74**^[13] gemäß Schema 38 dargestellt. Hierzu wurde **74** mit Ammoniumfluorid in Tetrahydrofuran bei 20 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verläuft nach dem gleichen Prinzip wie für die Synthese von **53** beschrieben. Durch Entfernen des gebildeten Ammoniumchlorids und anschließende Kristallisation aus Dichlormethan bei -20 °C konnte **73** nach einer Standzeit von drei Wochen als schwach gelblich gefärbter Feststoff in 13%iger Ausbeute isoliert werden. Die geringe Ausbeute ist auf das dynamische Gleichgewicht in Lösung zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.3.2.3).

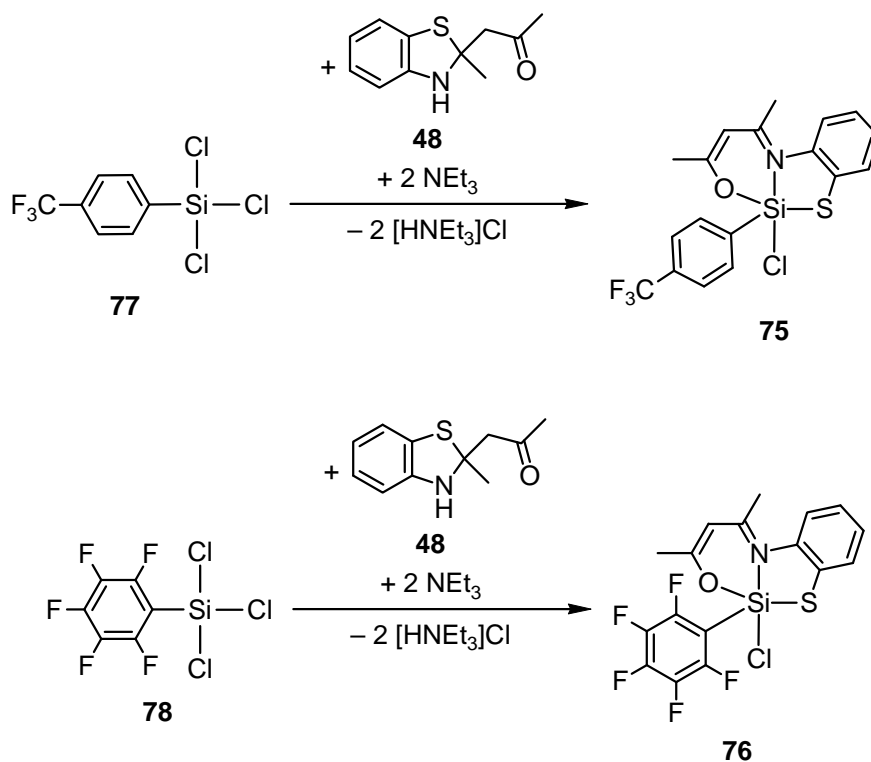


Schema 38

Die Identität von **73** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.5.3 Synthese von **75** und **76** (SiCISONC-Gerüst)

Die Verbindungen Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,S*][4-(trifluoromethyl)phenyl]silicium(IV) (**75**) und Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,S*](pentafluorphenyl)silicium(IV) (**76**) wurden ausgehend von Trichlor[4-(trifluoromethyl)phenyl]silan (**77**) bzw. Trichlor(pentafluorphenyl)silan (**78**) durch Umsetzung mit **48** gemäß Schema 39 in Tetrahydrofuran bei 20 °C dargestellt.



Schema 39

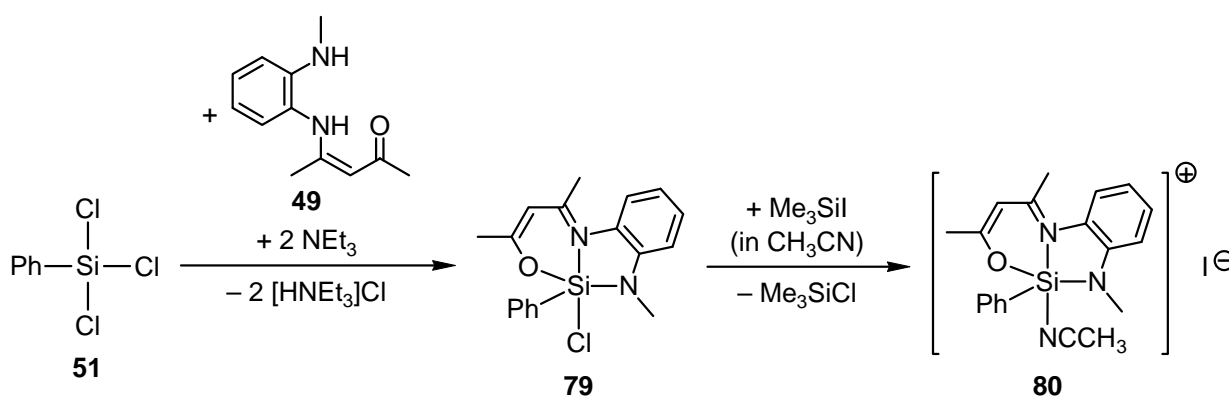
Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnten beide Verbindungen durch Kristallisation aus Acetonitril als kristalline Feststoffe erhalten werden

(Ausbeute: **75**, 65%; **76**, 59%). Die Identitäten von **75** und **76** wurden durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.6 Synthese neutraler pentakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,N*-Liganden

3.6.1 Synthese von **79** (SiClON_2C -Gerüst) und **80** (SiON_3C -Gerüst)

Chloro[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,N',O*](phenyl)silicium(IV) (**79**) wurde ausgehend von **51** gemäß Schema 40 dargestellt. Hierzu wurde **51** mit **49** in Anwesenheit von Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.

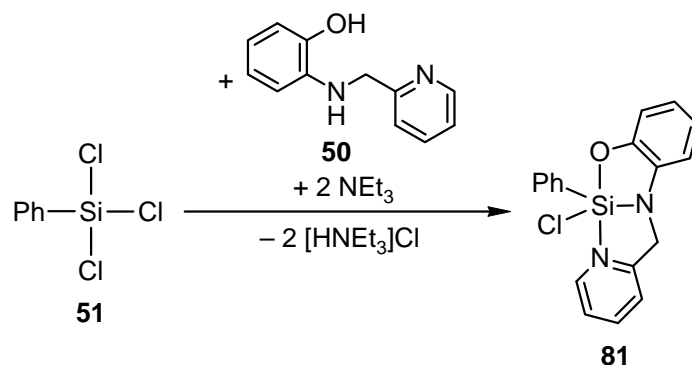


Schema 40

Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte **79** durch Kristallisation aus Acetonitril als orangefarbener kristalliner Feststoff in 59%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **79** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **79** besitzt ein SiClON_2C -Gerüst und verfügt, wie die analoge Verbindung **52** mit *O,N,O*-Ligand, über eine reaktive Si–Cl-Funktion. Durch Umsetzung von **79** mit Iodtrimethylsilan in Acetonitril bei 20 °C wurde der Komplex Acetonitril-*N*[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,N',O*](phenyl)silicium(IV)iodid (**80**) gemäß Schema 40 als roter kristalliner Feststoff in 80%iger Ausbeute erhalten. Die Identität von **80** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) bestätigt. Aufgrund von Zersetzung in Lösung konnten für **80** keine NMR-Daten in Lösung erhalten werden.

3.6.2 Synthese von $\mathbf{81} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ (SiClON_2C -Gerüst)

Chloro(phenyl)[2-((pyridin-2-yl-methyl)amino)phenolato(2-)- N,N',O]silicium(IV)-Hemi-acetonitril ($\mathbf{81} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$) wurde ausgehend von **51** gemäß Schema 40 dargestellt. Hierzu wurde **51** mit **50** in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.

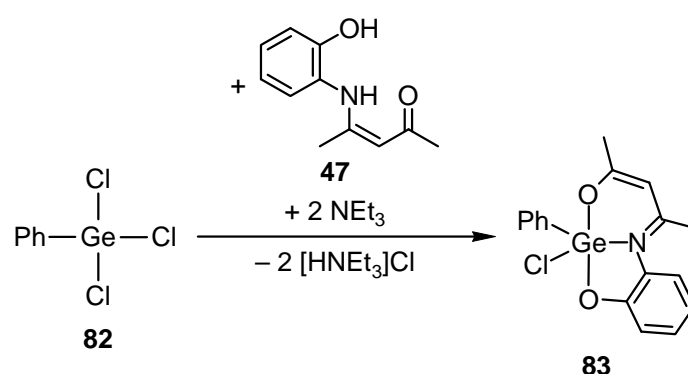


Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte $\mathbf{81} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ durch Kristallisation aus Acetonitril bei -20 °C als gelber kristalliner Feststoff in 59%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von $\mathbf{81} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex $\mathbf{81} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ besitzt wie **79** ein SiClON_2C -Gerüst und verfügt über ein reaktives Zentrum für weitere Substitutionsreaktionen. Diese Verbindung wurde als Modellverbindung synthetisiert. Interessant erschien vor allem die Reaktivität von **81** in Hinblick auf mögliche Substitutionsreaktionen an der Si-Cl-Funktion (die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht untersucht wurden), wie z. B. die Umsetzung mit Iodtrimethylsilan analog zur Synthese von **55** und **80**. Hierbei kann prinzipiell entweder ein ionischer Komplex mit einem Iodid-Anion oder eine Verbindung mit kovalenter Si-I-Bindung gebildet werden. Der dreizählige Chelat-Ligand von **81** unterscheidet sich auch von denen der Verbindungen **55** und **80** dadurch, dass dieser zwei Fünfringe um das Silicium-Koordinationszentrum aufspannt. Die Komplexe **55** und **80** besitzen dagegen einen Fünf- und einen Sechsring. In Hinblick auf weiterführende und ergänzende Untersuchungen ist auch ein formaler Sauerstoff-Schwefel-Austausch von **81** von großem Interesse. So könnte man in weiterführenden Studien untersuchen, ob sich die gewonnenen Erkenntnisse bei dem analogen Austausch von **72** \rightarrow **52** auch im Fall von **81** wiederfinden.

3.7 Synthese neutraler pentakoordinierter Germanium(IV)-Komplexe mit *O,N,O*-, *S,N,O*- und *O,N,N*-Liganden

3.7.1 Synthese des neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexes **83** mit *GeClO₂NC*-Gerüst

Ausgehend von Trichlor(phenyl)german (**82**) wurde der Germanium(IV)-Komplex Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,O'*](phenyl)germanium(IV) (**83**) gemäß Schema 42 dargestellt. Hierzu wurde **82** mit **47** in Anwesenheit von Triethylamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt.

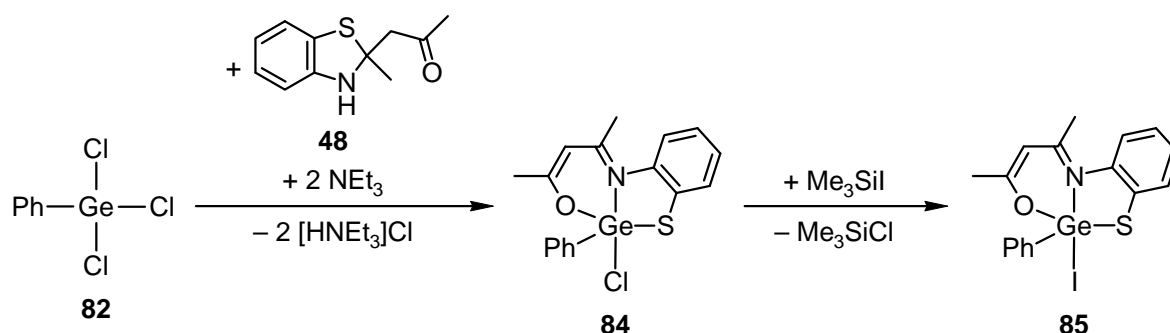


Schema 42

Nach Entfernen des gebildeten Triethylammoniumchlorids durch Filtration konnte **83** durch Kristallisation aus Acetonitril bei -20 °C als gelber kristalliner Feststoff in 77%iger Ausbeute erhalten werden. Die Identität von **83** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C- und ¹⁵N-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (¹H- und ¹³C-NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Germanium(IV)-Komplex **83** unterscheidet sich von dem analogen Silicium(IV)-Komplex **52** formal gesehen nur durch das Zentralatom. Jedoch zeigt sich im Festkörper, dass ein anderes Koordinationspolyeder vorliegt (vgl. Kapitel 5.9.1, Kristallstrukturanalyse).

3.7.2 Synthese neutraler pentakoordinierter Germanium(IV)-Komplexe mit *GeXSONC*-Gerüst (X = Cl, I)

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-*N,O,S*](phenyl)germanium(IV) (**84**) wurde ausgehend von **82** gemäß Schema 43 dargestellt. Hierzu wurde **82** mit **48** in Tetrahydrofuran bei 20 °C umgesetzt. Durch Kristallisation aus Acetonitril bei 20 °C konnte **84** als gelber kristalliner Feststoff in 80%iger Ausbeute erhalten werden.



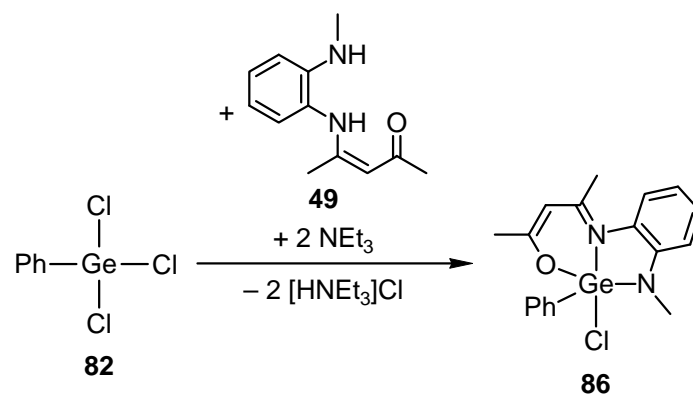
Schema 43

Die Identität von **84** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{15}N -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Germanium(IV)-Komplex **84** besitzt ein GeClSONC -Gerüst und ist somit ein strukturanaloger Komplex zu dem Silicium(IV)-Komplex **72**. Die Komplexe **72** und **84** sind von großem Interesse, da an ihnen untersucht werden kann, welchen Einfluss das Zentralatom auf das in Kapitel 2.3.3 beschriebene dynamische Gleichgewicht des S,N,O -Liganden (Umlagerung) hat (vgl. Kapitel 4.3.2.3).

Um die Reaktivität der $\text{Ge}-\text{Cl}$ -Bindung zu testen, wurde **84** mit Iodtrimethylsilan gemäß Schema 43 in Acetonitril bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Der Germanium(IV)-Komplex Iodo[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)- N,O,S](phenyl)germanium(IV) (**85**) kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung aus und konnte als orangefarbener kristalliner Feststoff in 50%iger Ausbeute isoliert werden. Die Identität von **85** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N, S), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{15}N -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Verbindung **84** zeigt somit die gleiche Reaktivität gegenüber Iodtrimethylsilan wie der analoge Silicium(IV)-Komplex **72**. So wird der Iodo-Ligand kovalent an das Zentralatom gebunden und es bildet sich kein, wie im Fall von **56** oder **80**, ionischer Komplex.

3.7.3 Synthese des neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexes **86** mit GeClON_2C -Gerüst

Chloro[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)- N,N',O](phenyl)germanium(IV) (**86**) wurde ausgehend von **82** gemäß Schema 44 dargestellt. Hierzu wurde **82** mit **49** in Tetrahydrofuran bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Durch Kristallisation aus Acetonitril bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **86** als rotbrauner kristalliner Feststoff in 80%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 44

Die Identität von **86** wurde durch Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{15}N -VACP/MAS-NMR) und in Lösung (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Der pentakoordinierte Germanium(IV)-Komplex **86** besitzt ein GeClON_2C -Gerüst und ist somit ein strukturanaloger Komplex zu dem Silicium(IV)-Komplex **79**.

4 NMR-Untersuchungen

4.1 Untersuchungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate

4.1.1 Untersuchungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate im Festkörper und in Lösung

Die hier beschriebenen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, **19** und **22** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) und in Lösung (in [D₆]DMSO; ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) untersucht. Zusätzlich dazu gelang es, von den Verbindungen **1**, **3**, **5**, **11**·CH₃OH und **19** NMR-Daten in D₂O zu erhalten. Die anderen Verbindungen konnten aufgrund der schnellen Hydrolyse in D₂O nicht hinreichend untersucht werden. Die ermittelten NMR-Daten bestätigen die Identitäten der untersuchten Verbindungen und sind typisch für höherkoordinierte Silicium(IV)-Verbindungen mit SiO₄C-Gerüsten. In Tabelle 4-1 sind die Daten ausgewählter $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate angegeben.

Tabelle 4-1: Vergleich der isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN und **19** im Festkörper und in Lösung [ppm].

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung, [D ₆]DMSO)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung, D ₂ O)
1	-91.7, -90.1	-91.8	-89.9
3	-94.8, -91.8	-93.0	-91.4
5	-97.1, -93.7	-94.2	-92.6
6	-85.5 (2 Si)	-87.3	— ^[a]
7	-83.2, -82.4.	-84.0	— ^[a]
11 ·CH ₃ OH	-94.5, -92.3	-95.7	-94.0
17 ·CH ₃ OH·CH ₃ CN	-97.9, -96.2	-97.1, -97.5, -106.0	— ^[a]
19	-91.5 (1 Si), -90.1 (3 Si) ^[b]	-94.0	-91.8

[a] Wegen der schnellen Hydrolyse in D₂O konnten keine ²⁹Si-NMR-Daten ermittelt werden.

[b] Daten für zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle.

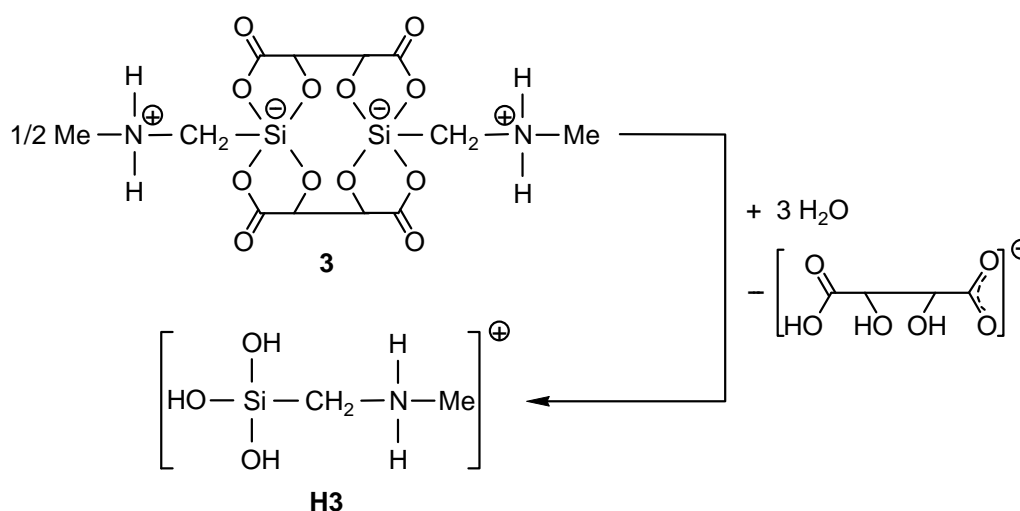
Die ²⁹Si-NMR-Spektren der genannten $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate (Tabelle 4-1) weisen im Festkörper und in Lösung sehr ähnliche isotrope ²⁹Si-chemische Verschiebungen auf, was das Vorhandensein der Pentakoordination der Silicium-Atome sowohl in Lösung als auch im Festkörper eindeutig bestätigt. Nach Lösen von **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **19** und **22** in [D₆]DMSO ($c \approx 5 \text{ mg ml}^{-1}$) wurde lediglich die Existenz einer pentakoordinierten zwitterionischen Spezies beobachtet. Im Fall von **17**·CH₃OH·CH₃CN hingegen beobachtete

man ein Gleichgewicht in Lösung von drei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren penta-koordinierten zwitterionischen Spezies, welche auch bei einer Erhöhung der Messtemperatur auf bis zu 60 °C erhalten blieben. Dieses Phänomen ist bislang nicht verstanden, jedoch könnte es durch starke intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen hervorgerufen werden (vgl. Abb. 5-11). Diese könnten dazu beitragen, dass die unterschiedlichen Konformere in Lösung stabilisiert werden und eine uneingeschränkte Drehung der 2-(Dimethylammonio)phenyl-Liganden um die Si–C-Bindung verhindert wird.

Der Einfluss der Ammonio-Gruppen und des (CH₂)_n-Spacers (n = 1–3) auf die ²⁹Si-chemischen Verschiebungen sind zwar sehr klein, aber dennoch systematisch. Die Verlängerung der Si(CH₂)_nN-Kette (**5** → **6** → **7**) führt zu einer Tieffeldverschiebung (**5**, –94.2 ppm; **6**, –87.4 ppm; **7**, –84.0 ppm), wohingegen die sukzessive Substitution der NH-Funktionen gegen NCH₃-Gruppen (**1** → **3** → **5** → **11**) sich in Form einer Hochfeldverschiebung niederschlägt (**1**, –91.8 ppm; **3**, –93.0 ppm; **5**, –94.2 ppm; **11**, –95.7 ppm). Die gleiche Beobachtung wird auch bei dem analogen Paar **13/14** gemacht; hier kommt es zu einer leichten Hochfeldverschiebung (**13**, –94.2 ppm; **14**, –95.4 ppm). Jedoch korrelieren die beobachteten Tendenzen der ²⁹Si-chemischen Verschiebungen der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate nicht eindeutig mit deren Stabilität in wässriger Lösung.

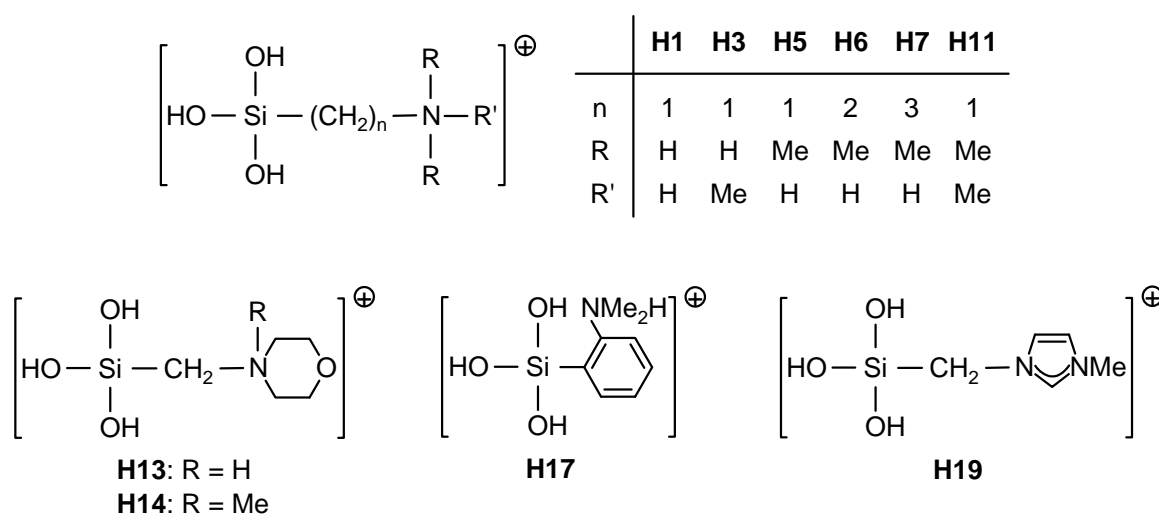
4.1.2 Untersuchungen zur Stabilität der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate in wässriger Lösung

Nach dem Lösen der zwitterionischen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**, **13**, **14**, **17** und **19** in Wasser (c = 10 mM) bei 20 °C wurden pH-Werte im Bereich von 5.5–6.4 gemessen. Bei allen Verbindungen wurde eine Hydrolyse (Spaltung der Si–O-Bindungen) beobachtet, bei der (*R,R*)-Weinsäure und das entsprechende Hydrolyseprodukt (**H**) gebildet werden. Exemplarisch ist dies für Verbindung **3** in Schema 45 gezeigt.



Schema 45

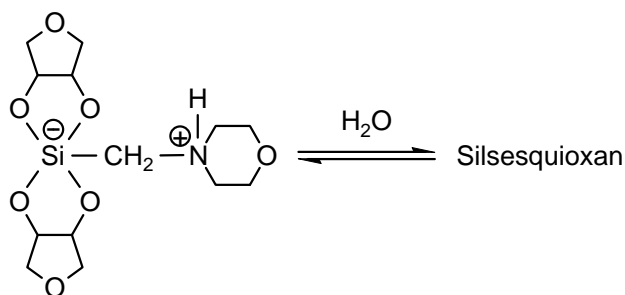
Die Identitäten der entsprechenden Organylsilantriole (Schema 46) wurden durch ESI-MS-Experimente bestätigt (siehe Kap. 4.1.4).



Schema 46

Die wässrigen Lösungen ($c = 10 \text{ mM}$) der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**, **13**, **14**, **17** und **19** unterliegen selbst nach sechs Monaten bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ keiner Gel-Bildung. Die pH-Werte nach dieser Lagerzeit liegen im Bereich von 3.6–3.9.

Im klaren Gegensatz zu der Bildung und der Stabilität der Organylsilantriole des Typs **H** steht das Verhalten des in Schema 47 gezeigten zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates, welches sich in wässriger Lösung mit dem entsprechenden Silsesquioxan im Gleichgewicht befindet.^[23]



Schema 47

Nach dem Lösen des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **3** in Wasser ($c = 10 \text{ mM}$) bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein pH-Wert im Bereich von 5.8 ± 0.2 gemessen. Es wurde eine hydrolytische Spaltung aller Si–O-Bindungen beobachtet, bei der (*R,R*)-Weinsäure und das entsprechende Hydrolyseprodukt [(Methylammonio)methyl]silantriole (**H3**) gebildet wurden. Die Hydrolyse von Verbindung **3** ist in Schema 45 gezeigt.

Die Identität von **H3** wurde durch HR-ESI-Massenspektrometrie (siehe Kap. 4.1.4) sowie durch NMR-Spektroskopie sichergestellt. Wie in Abb. 4-1 gezeigt ist, konnte die Kinetik der Hydrolyse von Verbindung **3** mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Hierzu wurden die Resonanzsignale der CH -Einheiten der gebundenen (R,R)-Tartrato(4-)-Liganden ($\delta = 4.60$ ppm) und der durch hydrolytische Spaltung freigewordenen (R,R)-Weinsäure ($\delta = 4.2\text{--}4.4$ ppm; die chemische Verschiebung ist konzentrations- und/oder pH-abhängig) in Abhängigkeit von der Zeit integriert.

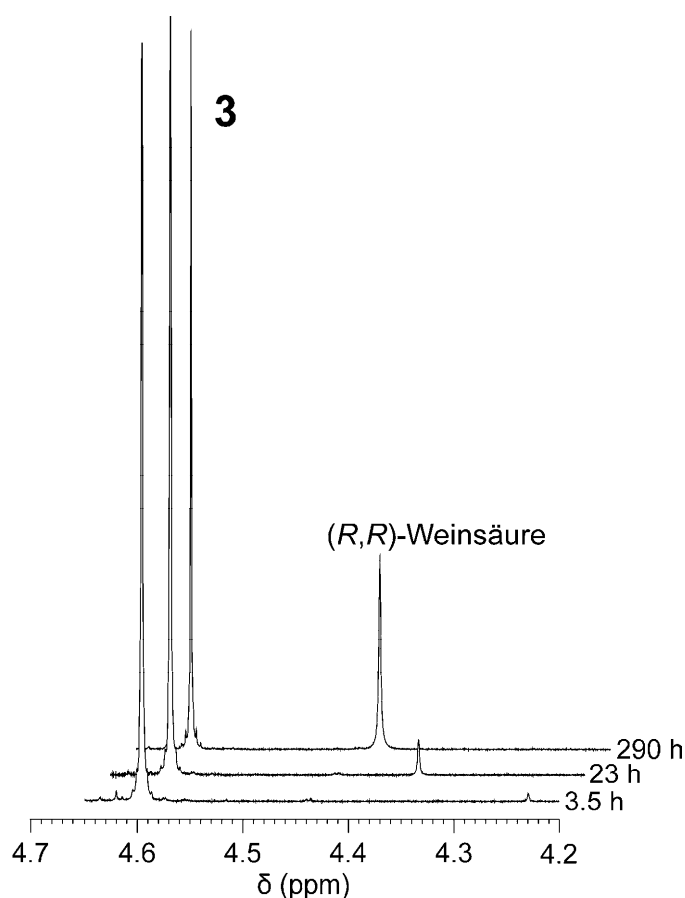


Abb. 4-1: Zeitabhängige ^1H -NMR-Teilspektren (23°C , 500.1 MHz) einer 10 mM Lösung von **3** in D_2O ($\text{pH} = 5.8 \pm 0.2$). Es sind die Resonanzsignale der CH -Gruppen von **3** und (R,R)-Weinsäure (gebildet durch Hydrolyse von **3**) gezeigt. Die chemische Verschiebung der CH -Gruppen der (R,R)-Weinsäure ist konzentrations- und/oder pH-Wert-abhängig. Der angegebene pH-Wert wurde direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren, die 12 Stunden bzw. 31 Tage nach dem Lösen von **3** in Wasser (D_2O , Probe wurde bei 23°C gelagert) gemessen wurden, zeigten, dass lediglich eine tetrakoordinierte Spezies durch die Hydrolyse gebildet wurde (Abb. 4-2). Die Integration der ^{29}Si -Resonanzsignale des Zwitterions **3** ($\delta = -91.4$ ppm) und des Hydrolyseprodukts **H3** ($\delta = -51.3$ ppm) führte nach einer Basislinienkorrektur zu dem selben Intensitätsverhältnis,

welches für die *CH*-Resonanzsignale von **3** und (*R,R*)-Weinsäure im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum ermittelt wurde. Dies ist wichtig, um Hydrolyseprodukte ausschließen zu können, die im „Rauschen“ des ^{29}Si -NMR-Spektrums untergehen.

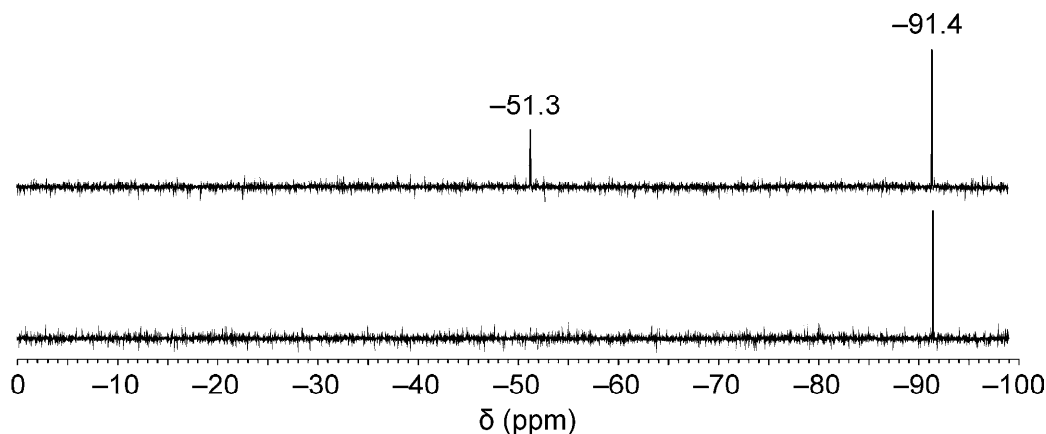


Abb. 4-2: ^{29}Si -NMR-Spektren (23 °C, 99.4 MHz; Scan-Zahl = 2048) einer 10 mM Lösung von **3** in Wasser (D_2O , pH = 5.8 ± 0.2) gemessen 12 h (unten) bzw. 31 Tage (oben) nach der Probenzubereitung. Der angegebene pH-Wert wurde direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Das ^{29}Si -Resonanzsignal bei -51.3 ppm kann dem kationischen [(Methylammonio)methyl]silantriol (**H3**) zugeordnet werden. Selbst nach 31 Tagen im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurden weder T- noch Q-Gruppen gefunden, welche durch die Kondensation von mehreren Molekülen **H3** entstehen könnten.

Ergänzend wurde ein analoges ^1H -NMR-Experiment mit einer wässrigen Lösung von **3** und Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat (als interner Standard) mit einem Mol-Verhältnis von 1:1 (jeweils 10 mM) durchgeführt. Das Mol-Verhältnis wurde fünf Minuten nach dem Lösen von **3** in D_2O (mit dem internen Standard) durch Integration der entsprechenden Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Nach neun Tagen bei 20 °C konnte eine vollständige Hydrolyse im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Mit derselben NMR-Probe wurde ein quantitatives ^{29}Si -NMR-Experiment mit 512 Scans und einer Relaxationszeit von 300 Sekunden durchgeführt. Nach einer Basislinienkorrektur und einer Lorentz-Dekonvolution zeigten die Integrale der ^{29}Si -Resonanzsignale des internen Standards und des Hydrolyseprodukts **H3** ein Mol-Verhältnis von 1:2. Dies ist als zusätzlicher Beweis dafür zu sehen, dass durch die Hydrolyse von **3** ausschließlich das Organysilantriol **H3** gebildet wird und eine nachfolgende Bildung von Kondensationsprodukten (Bildung von Si–O–Si-Einheiten) nicht stattfindet. Diese Beobachtung wird zusätzlich durch ESI-MS-Experimente unterstützt (siehe Kap. 4.1.4).

4.1.3 Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate

Um mehr Informationen über den Einfluss des Ammonium-Zentrums und die Länge des Spacers zwischen dem Silicium- und Stickstoff-Atom auf die Stabilität der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate in Wasser zu erhalten, wurden zeitabhängige ^1H -NMR-Experimente mit Lösungen dieser Verbindungen in D_2O (10 mM) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4-3–4-5 zusammengefasst. Um sicherzustellen, dass die leicht unterschiedlichen AusgangspH-Werte der Proben die Kinetik der Hydrolyse nicht wesentlich beeinflussen, wurde ein zusätzliches NMR-Experiment mit einer Lösung von **5** und **11** (je 5 mM; $\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$) in einem NMR-Probenrohr durchgeführt. Die gefundenen Kinetiken waren nahezu identisch mit denen, die für **5** ($\text{pH} = 6.4 \pm 0.2$) und **11** ($\text{pH} = 5.9 \pm 0.2$) in separaten Messungen ermittelt wurden.

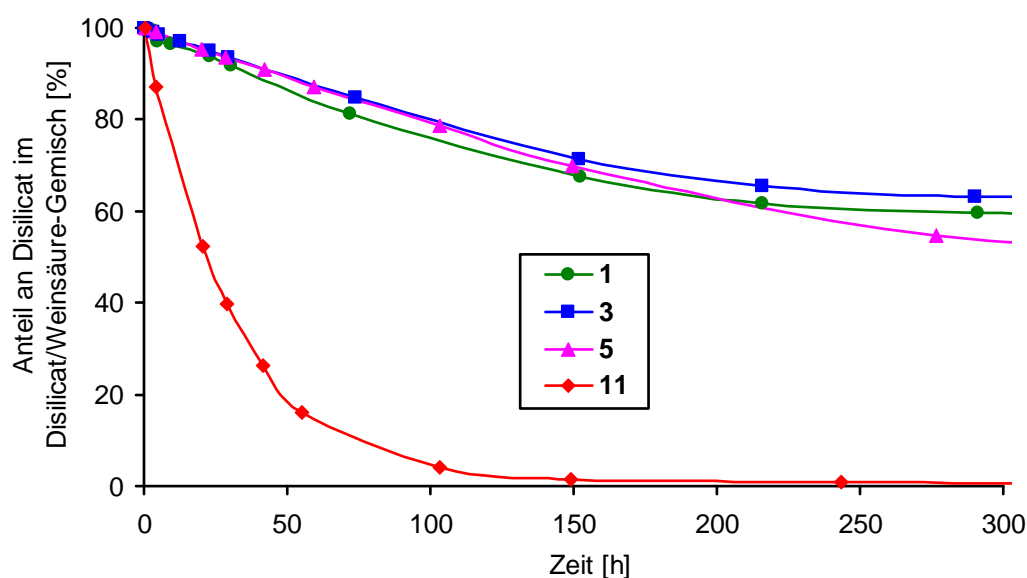


Abb. 4-3: Kinetik der Hydrolyse von **1**, **3**, **5** und **11** nach dem Lösen in D_2O (10 mM, pH-Werte: 6.2 ± 0.2 (**1**), 5.8 ± 0.2 (**3**), 6.4 ± 0.2 (**5**), 5.9 ± 0.2 (**11**)). Die experimentellen Daten wurden durch Integration der ^1H -NMR-Spektren (23 °C, 500.1 MHz) gewonnen. Als Sonde dienen die CH -Resonanzsignale der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate und der freien (*R,R*)-Weinsäure. Die angegebenen pH-Werte wurden direkt nach der Prob Zubereitung gemessen.

Wie in Abb. 4-3 zu sehen ist, unterliegen die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3** und **5** ($\text{N}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}$ -Gruppen, $n = 0-2$), die über eine NH -Funktion verfügen, einer nur sehr langsamen Hydrolyse, denn lediglich 35–45% der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate sind nach einer Dauer von 300 Stunden hydrolysiert. Im klaren Gegensatz dazu steht die Kinetik der Hydrolyse des Derivats **11** ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen). Verbindung **11** hydrolysiert viel schneller als die $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3** und **5**, denn nach einer Dauer von ca. 150 Stunden wird eine fast vollständige Hydrolyse beobachtet.

Die Verbindungen **13** und **14** stellen ebenfalls ein analoges Verbindungspaar dar, bei dem die NH-Funktionen (**13**) durch NCH₃-Gruppen (**14**) substituiert wurden. Wie aus Abb. 4-4 hervorgeht, ist das λ^5Si,λ^5Si' -Disilicat **13** nach einer Zeit von 150 Stunden etwa zu 35% hydrolysiert; das λ^5Si,λ^5Si' -Disilicat **14** (das Analogon ohne NH-Funktionen) ist nach der gleichen Zeit nahezu vollständig hydrolysiert. Diese Beobachtung befindet sich mit dem Verhalten von Verbindung **11** in sehr gutem Einklang. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass das Vorhandensein von NH-Funktionen essentiell für eine Hydrolysestabilität ist.

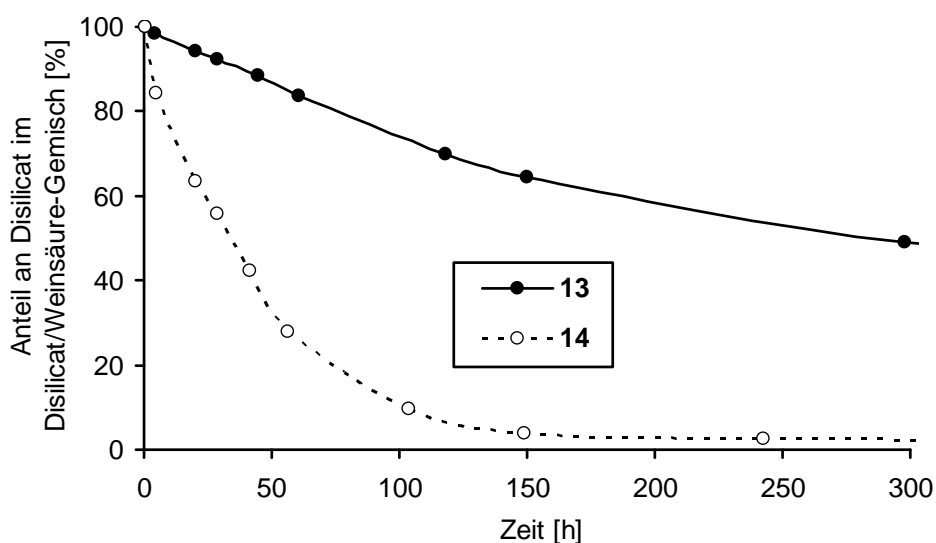


Abb. 4-4: Kinetik der Hydrolyse von **13** und **14** nach dem Lösen in D₂O (10 mM, pH-Werte: 6.4 ± 0.2 (**13**), 5.9 ± 0.2 (**14**)). Die experimentellen Daten wurden durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (23 °C, 500.1 MHz) gewonnen. Als Sonde dienten die CH-Resonanzsignale der zwitterionischen λ^5Si,λ^5Si' -Disilicate und der freien (*R,R*)-Weinsäure. Die angegebenen pH-Werte wurden direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Wie sich die Länge des Spacers zwischen dem Silicium- und Stickstoff-Atom auf die Kinetik der Hydrolyse auswirkt, ist in Abb. 4-5 dargestellt. Die zwitterionischen λ^5Si,λ^5Si' -Disilicate **6** (Si(CH₂)₂N-Gruppen) und **7** (Si(CH₂)₃N-Gruppen) hydrolysieren beide wesentlich schneller als die analoge Verbindung **5** (SiCH₂N-Gruppen), die lediglich eine Methylen-Einheit als Spacer besitzt. Die Länge des Spacers korrespondiert mit der Hydrolysestabilität. Das zwitterionische λ^5Si,λ^5Si' -Disilicat **19** (3-(1-Methylimidazolium)methyl-Gruppen) hydrolysiert viel schneller als **1**, **3** und **5**, aber wiederum auch deutlich langsamer als Verbindung **11** (alle diese Verbindungen besitzen SiCH₂N-Einheiten). Am schnellsten hydrolysiert Verbindung **17** (2-(Dimethylammonio)phenyl-Gruppen).

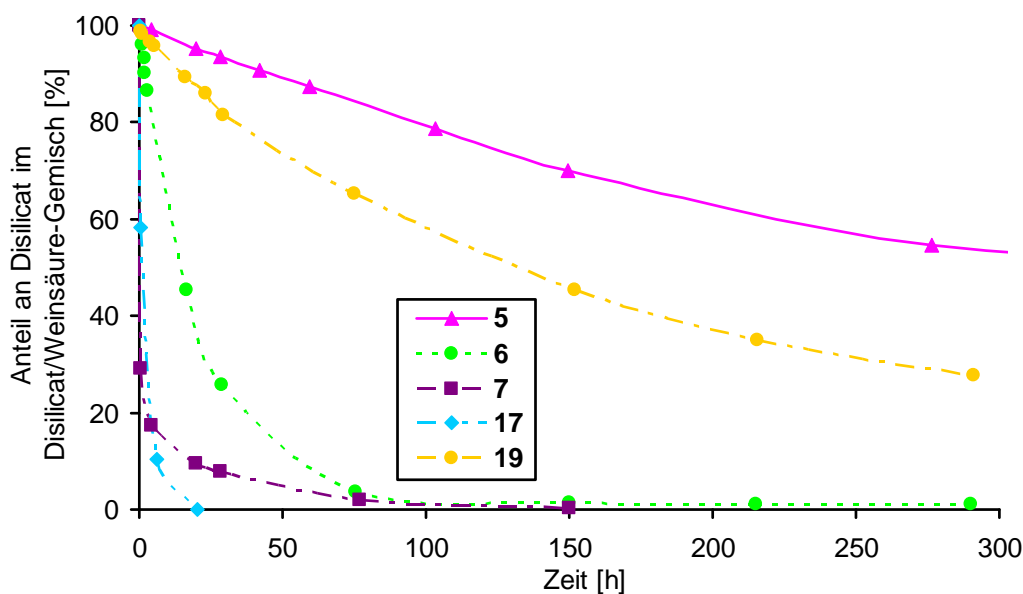


Abb. 4-5: Kinetik der Hydrolyse von **5–7**, **17** und **19** nach dem Lösen in D₂O (10 mM, pH-Werte: 6.4 ± 0.2 (**5**), 5.6 ± 0.2 (**6**), 5.5 ± 0.2 (**7**), 5.9 ± 0.2 (**17**), 6.2 ± 0.2 (**19**)). Die experimentellen Daten wurden durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (23 °C, 500.1 MHz) gewonnen. Als Sonde dienten die CH-Resonanzsignale der zwitterionischen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate und der freien (R,R)-Weinsäure. Die angegebenen pH-Werte wurden direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Um Informationen über den Einfluss der Konzentration des λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicates auf die Kinetik der Hydrolyse zu erhalten, wurde die Hydrolyse von **3** bei zwei verschiedenen Konzentrationen ($c = 10 \text{ mM}$, 40 mM) durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 4-6).

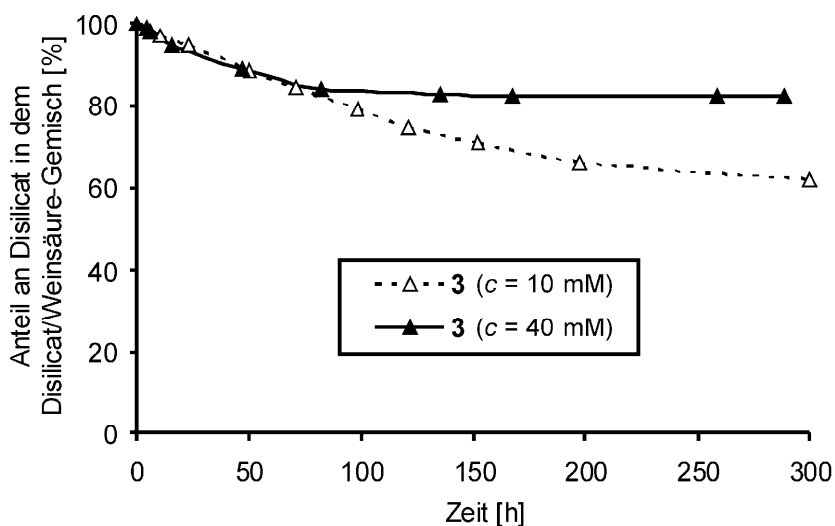


Abb. 4-6: Kinetik der Hydrolyse von **3** nach dem Lösen in D₂O bei zwei verschiedenen Konzentrationen (10 mM (pH = 6.4 ± 0.2), 40 mM (pH = 6.3 ± 0.2)). Die experimentellen Daten wurden durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (23 °C, 500.1 MHz) gewonnen. Als Sonde dienten die CH-Resonanzsignale des zwitterionischen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicates und der freien (R,R)-Weinsäure. Die angegebenen pH-Werte wurden direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Nach einer Zeit von 300 Stunden lag der Hydrolysegrad der 10 mM Probe bei 38%, der der 40 mM Probe hingegen erst bei 17%. Dies entspricht einer Konzentration an Silantriol **H3** von 7.6 mM (10 mM Probe) bzw. 14 mM (40 mM Probe). Verglichen mit der Sättigungskonzentration von Orthokieselsäure bei Zimmertemperatur (ca. 2 mM) ist die Konzentrationen des Silantriols **H3** um den Faktor 3.8 bzw. 7 höher.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- a) Das Vorhandensein von SiCH₂N-Gruppen (**1**, **3**, **5**, **11**, **13** und **14**) begünstigt die Hydrolysestabilität der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate, wohingegen eine Verlängerung des Spacers zwischen dem Silicium- und Stickstoff-Atom (**6** und **7**) zu einer signifikanten Destabilisierung führt. Möglicherweise stabilisiert eine positiv geladene CH₂N(CH₃)_nH_{3-n}-Gruppe (n = 0–3) nahe des Silicium-Koordinationszentrums das zwitterionische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat.
- b) Das Vorhandensein von NH-Funktionen (SiCH₂NH-Einheit) begünstigt ebenfalls die Hydrolysestabilität (**1**, **3**, **5** und **13**). Diese Beobachtung legt nahe, dass intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen eine wichtige Rolle für die Stabilisierung der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate spielen.
- c) Da alle untersuchten zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate einer vollständigen Hydrolyse unterliegen und es keinen Hinweis auf ein thermodynamisches Gleichgewicht gibt, müssen die zuvor genannten stabilisierenden Effekte durch kinetische Stabilisierung hervorgerufen werden.

4.1.4 ESI-MS-Untersuchungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate in wässriger Lösung

Die Kinetik der hydrolytischen Spaltung der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**, **13**, **14**, **17** und **19** wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt, und es wurde beobachtet, dass diese Kinetik von der Beschaffenheit der Ammonio-Gruppe und der Länge der Spacer zwischen den Silicium- und Stickstoff-Atomen abhängt (vgl. Kapitel 4.1.3).

Die Hydrolysestabilität der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**, **13**, **14**, **17** und **19** und vor allem die Identität ihrer Hydrolyseprodukte wurde durch HR-ESI-MS- und ESI-MS-Experimente (Messbereich, $m/z = 50\text{--}1000$) untersucht. Hierzu wurden wässrige Lösungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate hergestellt und bei 20 °C untersucht (genaue Informationen dazu in Kapitel 8.1.2). Exemplarisch hierfür sind die Ergebnisse für die Hydrolyse von **3** in Abb. 4-7 dargestellt.

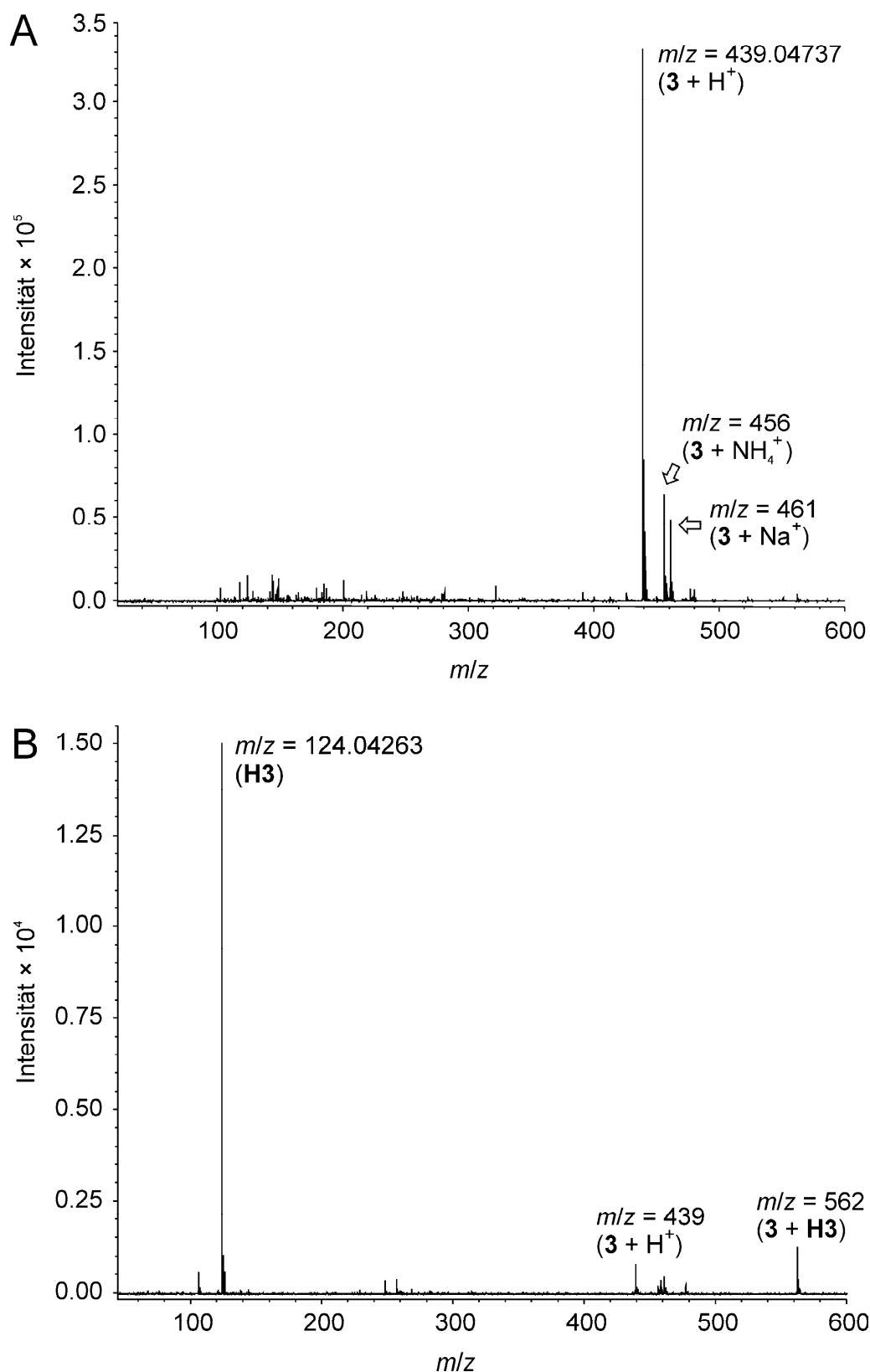


Abb. 4-7: HR-ESI-MS-Teilspektrum von **3** in wässriger Lösung, gemessen 5 min (**A**) bzw. 24 h (**B**) nach Probenzubereitung bei 20 °C (genaue Informationen dazu unter 8.1.2). Das Spektrum **A** zeigt Signale für protoniertes **3** ($m/z = 439.04737$), für das Ammonium-Addukt von **3** ($m/z = 456$) und das Natrium-Addukt von **3** ($m/z = 461$). Das Spektrum **B** zeigt Signale für das Hydrolyseprodukt **H3** ($m/z = 124.04263$), für protoniertes **3** ($m/z = 439$) und für das Addukt aus **3** und **H3** ($m/z = 562$).

Das Massenspektrum (**A**) der frisch angesetzten wässrigen Lösung von **3** zeigt Signale für protoniertes **3** ($\mathbf{3} + \text{H}^+$; $m/z = 439$), für das Ammonium-Addukt von **3** ($\mathbf{3} + \text{NH}_4^+$; $m/z = 456$) und für das Natrium-Addukt von **3** ($\mathbf{3} + \text{Na}^+$; $m/z = 461$). Die Kationen stammen aus dem verwendeten Wasser (Lösungsmittel). Das Massenspektrum (**B**), das 24 h nach dem Ansetzen der Probe bei 20 °C gemessen wurde, zeigt ein Signal für das Hydrolyseprodukt [(Methylammonio)methyl]silantriol (**H3**) ($m/z = 124$), ein Signal für protoniertes **3** mit deutlich verringerter Intensität ($m/z = 439$) und ein Signal für ein Addukt bestehend aus **3** und **H3** ($m/z = 562$). Durch die HR-ESI-MS-Experimente der wässrigen Lösungen von **3** (Abb. 4-7) und **11** konnten die Identitäten der entsprechenden Hydrolyseprodukte **H3** (m/z ; ber. 124.04245, gef. 124.04263, Abweichung 1.45 ppm) und **H11** (m/z ; ber. 152.07375, gef. 152.07367, Abweichung 0.53 ppm) eindeutig nachgewiesen werden.

Die Massenspektren der wässrigen Lösungen der $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **5–7**, **13**, **14**, **17** und **19** zeigten ebenfalls Signale für das jeweilige protonierte Zwitterion, für das entsprechende Natrium-Addukt und für die durch Hydrolyse entstehenden Organylsilantrirole.

4.1.5 Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse von **28**

Um Informationen über die Hydrolyse des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **28** zu erhalten, wurden NMR-Experimente bei verschiedenen Konzentrationen und pH-Werten durchgeführt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Kinetik der Hydrolyse von **28** wurde ermittelt, indem wässrige Lösungen in D_2O bei zwei verschiedenen Konzentrationen (10 mM (pH = 6.4 ± 0.2), 100 mM (pH = 6.3 ± 0.2)) untersucht wurden. Zusätzlich wurden zwei Proben ($c = 10$ mM) in einer 0.1 M DCI-Lösung in D_2O bzw. einer 0.1 M NaOD-Lösung in D_2O ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Sonde dienten die *CH*-Resonanzsignale des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates und der freien (*R,R*)-Weinsäure. Die Hydrolyse von Verbindung **28** ist in Abb. 4-8 gezeigt.

Das $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **28** besitzt zwei SiO_5 -Gerüste. Bei der Hydrolyse kommt es zur Spaltung aller Si–O-Bindungen, womit sich die Verbindung deutlich von den zuvor untersuchten $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten (SiO_4C -Gerüste), bei denen die Si–C-Bindung intakt bleibt, unterscheidet (vgl. Kapitel 4.1.2). Bei der hydrolytischen Spaltung aller Si–O-Bindungen wurden (*R,R*)-Weinsäure, Cholin und im ersten Schritt Orthokieselsäure gebildet. Wie aus Abb. 4-8 hervorgeht, ist die Kinetik der Hydrolyse des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **28** nur wenig von der Konzentration abhängig. Bei den verwendeten Konzentrationen (10 mM und 100 mM) ist nach etwa 40 Stunden die Hälfte von **28** hydrolysiert; nach einer Dauer von etwa 250 Stunden ist die Hydrolyse fast vollständig.

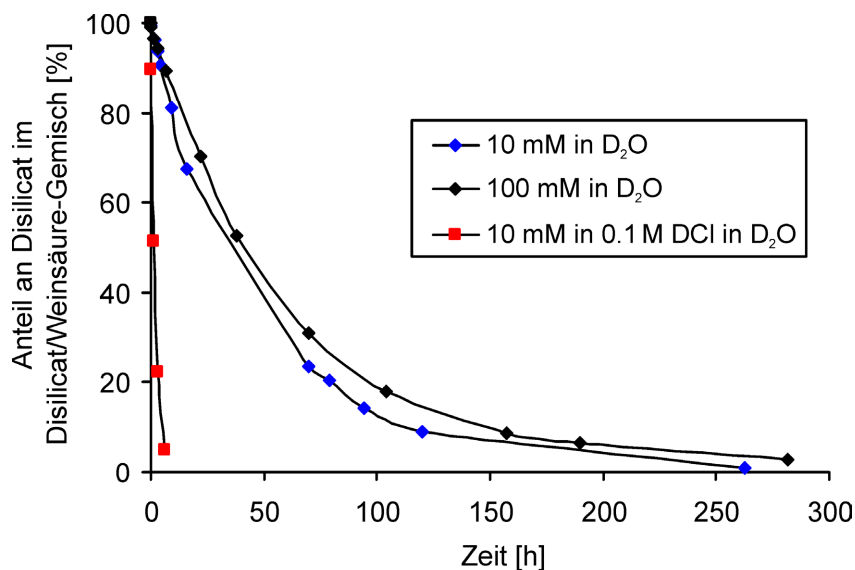


Abb. 4-8: Kinetik der Hydrolyse von **28** nach dem Lösen in D₂O bei zwei verschiedenen Konzentrationen (10 mM (pH = 6.4 ± 0.2), 100 mM (pH = 6.3 ± 0.2)) und in einer 0.1 M Lösung von DCl in D₂O (10 mM (pH = 1.0 ± 0.1)). Die experimentellen Daten wurden durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (23 °C, 500.1 MHz) gewonnen. Als Sonde dienten die CH-Resonanzsignale des zwitterionischen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicates und der freien (R,R)-Weinsäure. Die angegebenen pH-Werte wurden direkt nach der Probenzubereitung gemessen.

Interessant ist, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse von **28** der Hydrolysekinetik der Verbindungen **11** und **14** sehr ähnlich ist. Alle drei Verbindungen haben gemeinsam, dass sie keine NH-Funktion und damit nicht über Donorgruppen verfügen, die zum Aufbau intramolekularer N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen (Stabilisierung in wässrigen Lösungen) essentiell sind.

Eine Änderung des pH-Werts in den sauren Bereich (pH = 1.0) hat eine enorme Beschleunigung der Hydrolyse zur Folge. So ist nach nur 90 Minuten bei pH = 1.0 die Hälfte des λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicates **28** hydrolysiert und nach sechs Stunden die Hydrolyse vollständig. Im Fall von pH = 13 verläuft die Hydrolyse noch schneller, denn bereits nach fünf Minuten, was der Zeit zum Ansetzen der Probe bis zur ersten ¹H-NMR-Messung entspricht, stellt man eine vollständige Hydrolyse fest. Bei allen Proben wurde nach vollständiger Hydrolyse eine Gel-Bildung beobachtet.

4.2 Untersuchungen der pentakoordinierten zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen

4.2.1 Untersuchungen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe im Festkörper

Die zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe **35–39**, **41**, **43**, **44** und **46** besitzen alle mindestens zwei Si–Se-Bindungen. Dies hat den Vorteil, dass neben der Charakterisierung durch ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie sich mit dem ^{77}Se -Isotop erstmals eine NMR-Sonde direkt in der Koordinationssphäre des Si-Zentralatoms befindet. Das ^{77}Se -Isotop ist als Spin-1/2-Kern mit einer natürlichen relativen Häufigkeit von 7.63% sehr gut für NMR-Experimente geeignet und besitzt eine Empfindlichkeit, die etwa mit der von ^{29}Si vergleichbar ist. In Tabelle 4-2 sind die ^{29}Si - und ^{77}Se -VACP/MAS-NMR-Daten der Verbindungen **35–39**, **41**, **43** und **44** im Festkörper angegeben.

Tabelle 4-2: Isotrope ^{29}Si - und ^{77}Se -chemische Verschiebungen [ppm] von **35–39**, **41**, **43** und **44** im Festkörper.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{77}\text{Se}$	Gerüsttyp
35	–68.2	–31.4, –17.2	$\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$
36	–66.6, ^[a] –70.7 ^[b]	224.6, ^[a] 255.8, ^[a] 199.1, ^[b] 234.7 ^[b]	$\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$
37	–107.9	249.1, 285.1, 367.5, 411.1	SiSe_4C
38	–72.1	28.3, 60.7	$\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$
39	–99.6	204.9, 264.8, 275.6, 299.9	SiSe_4C
41	–107.5	229.5, 234.9, 240.7, 308.3	SiSe_4C
43	–65.4, –70.4, –79.5, –83.1 ^[c]	— ^[d]	$\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$
44	–92.9	201.9, 259.8, 270.3, 324.5	SiSe_4C

[a] Relative Intensität 92%. [b] Relative Intensität 8%. [c] Intensitätsverhältnis 30:15:38:17. [d] Aufgrund des Vorliegens von vier Isomeren ist das Spektrum nicht aussagekräftig.

Die im Festkörper erhaltenen NMR-Daten befinden sich mit den Kristallstrukturen von **35**, **37–39**, **41** und **44** im Einklang. In Abb. 4-9 sind die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren einiger ausgewählter Verbindungen gezeigt. Verbindung **35** und **38** besitzen beide ein $\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst, und die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von –68.2 (**35**) und –72.1 ppm (**38**) sind sehr ähnlich. Der Verschiebungsbereich ist charakteristisch für pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe. Für einen analogen Komplex mit $\text{SiS}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst wurde ein ähnlicher Wert gefunden ($\delta = -68.0$ ppm).^[3c] Bei den Verbindungen **36** und **43** mit $\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüsten liegen die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen annähernd im gleichen Bereich. Die Substitution der beiden Sauerstoff- durch Schwefel-Ligandatome führt dazu, dass es zur Ausbildung mehrerer Isomere im Festkörper kommt (vgl. Abb. 4-9; **B** und **D**). Das ^{29}Si -

VACP/MAS-NMR-Spektrum von **36** (Abb. 4-9, **B**) zeigt zwei Signale bei -66.6 und -70.7 ppm im Verhältnis 92:8. In der Kristallstrukturanalyse von **36** wurde jedoch eine vierfach fehlgeordnete Struktur (vier Isomere) gefunden (vgl. Abb. 5-23). Wahrscheinlich sind die isotropen chemischen Verschiebungen von drei Isomeren sehr ähnlich, mit Verschiebungsdifferenzen im Bereich der Linienbreite, so dass lediglich zwei Resonanzsignale beobachtet werden. Das Spektrum von Verbindung **43** (Abb. 4-9, **D**) hingegen zeigt vier Signale im Intensitätsverhältnis von 30:15:38:17.

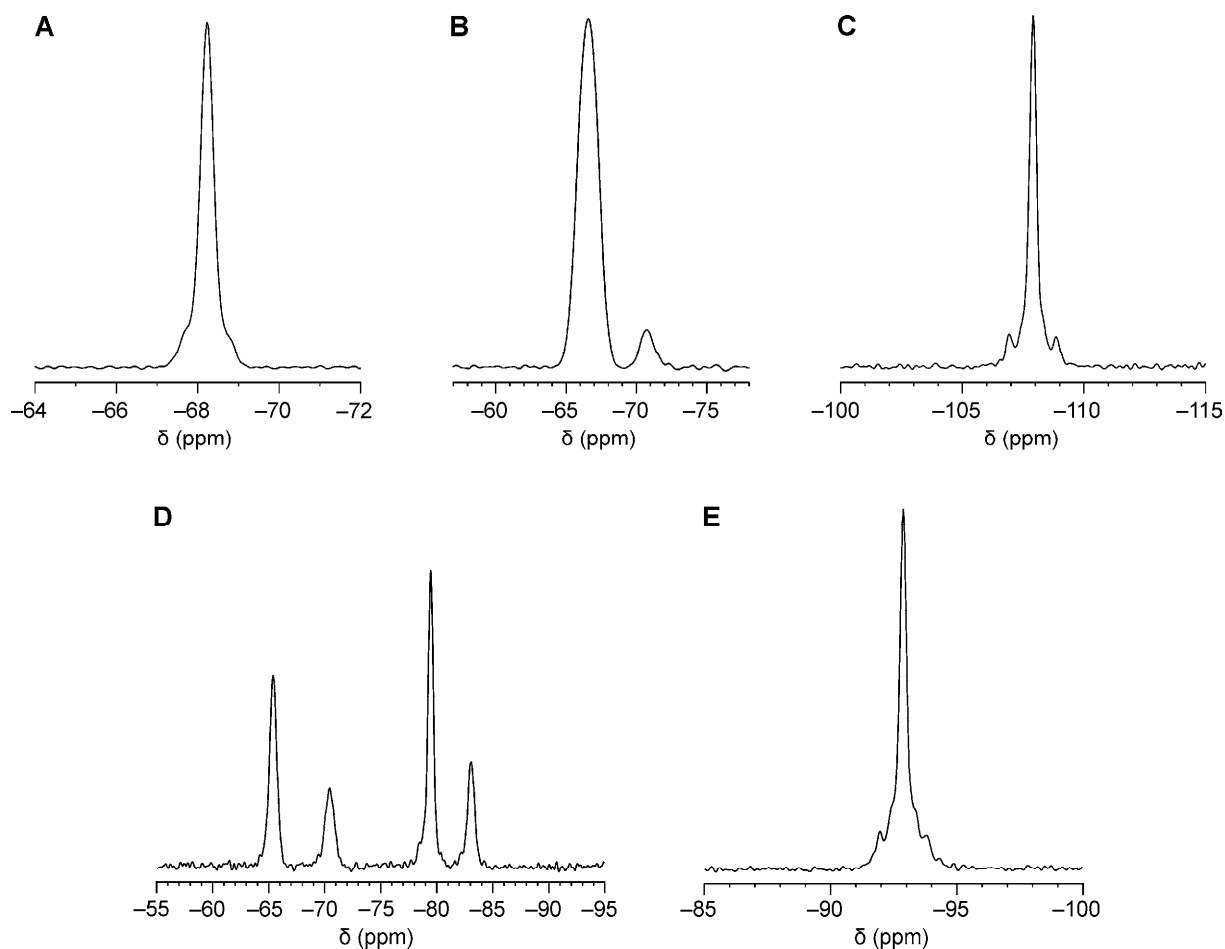


Abb. 4-9: ^{29}Si -VACP/MAS-Spektren von **35** (A), **36** (B), **37** (C), **43** (D) und **44** (E).

Geht man zu den Systemen mit vier Selen-Ligandatomen (SiSe_4C -Gerüste) über, so beobachtet man eine signifikante Hochfeldverschiebung mit ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Bereich von -92.9 ppm (**44**, E) bis -107.9 ppm (**37**, C). Eine mögliche Erklärung hierfür könnten Schweratom-Effekte sein. Die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren im Festkörper von **35**, **37–39**, **41** und **44** zeigen $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Satelliten im Bereich von 60–150 Hz (vgl. Abb. 4-9; A, C und E). Durch Überlappung der Satelliten mit sich selbst und mit dem eigentlichen ^{29}Si -Resonanzsignal konnten nicht alle erwarteten Satellitenpaare der Verbindungen eindeutig

gefunden werden. Das ^{29}Si -Resonanzsignal von **35** (**A**) besitzt eine recht geringe Halbwertsbreite von 32 Hz. An der Basis ist das Signal jedoch 145 Hz breit, so dass Kopplungen, die kleiner sind, nicht mehr aufgelöst werden und unter dem Signal liegen. Die zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe **35–39**, **41**, **43** und **44** wurden ergänzend mit ^{77}Se -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der hohen Anisotropie des ^{77}Se -Kerns ist es nötig, mehrere Spektren bei verschiedenen Rotationsfrequenzen zu messen, um die isotropen ^{77}Se -chemischen Verschiebungen zu ermitteln. Exemplarisch ist dies für Verbindung **37** in Abb. 4-10 gezeigt.

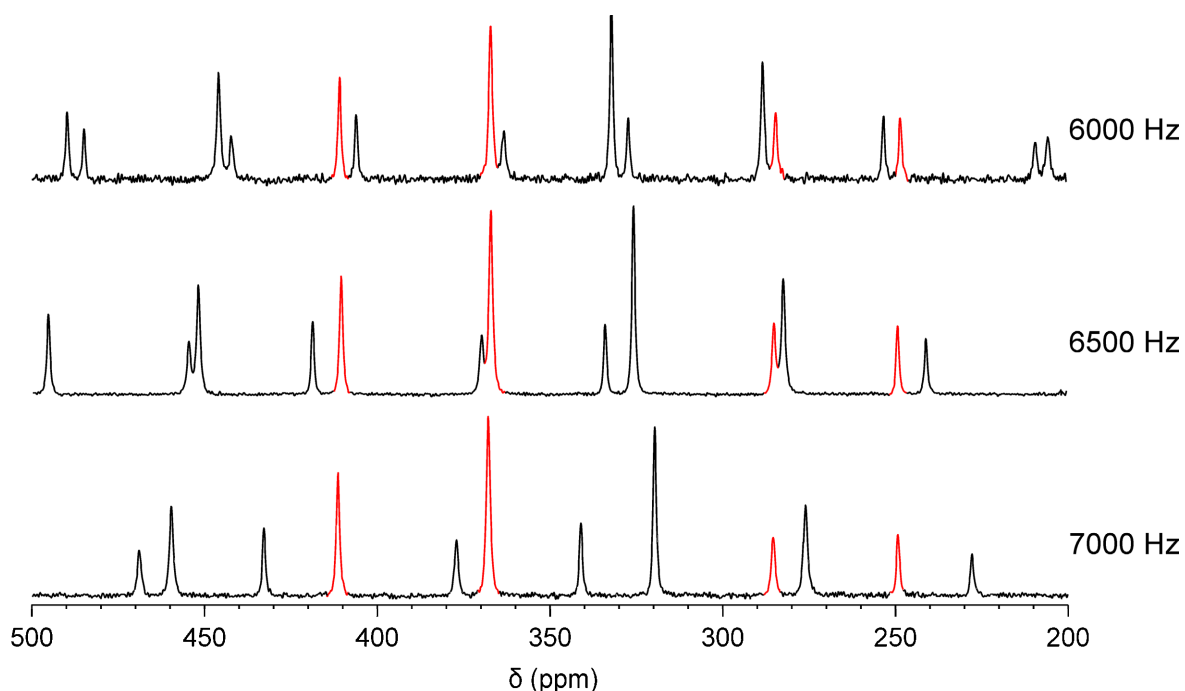


Abb. 4-10: ^{77}Se -VACP/MAS-Teilspektren von **37** bei drei verschiedenen Rotationsfrequenzen (7000 Hz (unten), 6500 Hz (Mitte) und 6000 Hz (oben)). Dargestellt sind die entsprechenden ^{77}Se -Resonanzsignale (rot) und deren Rotationsseitenbanden (schwarz).

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass ^{77}Se ein sehr empfindlicher Kern ist. Wie aus Tabelle 4-2 hervorgeht, liegen die ^{77}Se -chemischen Verschiebungen für die strukturverwandten Komplexe **35–39**, **41**, **43** und **44** in einem Bereich von -31.4 (**35**, $\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) bis 411.1 (**37**, SiSe_4C -Gerüst). Aber auch innerhalb einer Verbindung, wie z. B. für **37**, liegen die Verschiebungen weit voneinander entfernt ($\delta = 249.1, 285.1, 367.5, 411.1$). Man könnte vermuten, dass man jeweils ein Paar für die axialen und äquatorialen Selen-Atome der Verbindungen mit SiSe_4C -Gerüsten findet, aber dem widersprechen die ^{77}Se -NMR-Daten für **41** ($\delta = 229.5, 234.9, 240.7, 308.3$). Drei Verschiebungen liegen recht nahe beisammen, die bei 308.3 ppm weicht jedoch mit ca. 68 ppm deutlich vom Durchschnitt ab. Wie die Kristallstrukturanalyse von **41** zeigt, ist ein

axiales Selen-Ligandatombindungsatom ein Akzeptoratom einer inter- und intramolekularen N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindung (Abb. 5-29). Auch im Fall der Verbindungen **37**, **39** und **44** werden intramolekulare N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindungen zu axialen Selen-Atomen beobachtet. Diese Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass es durch eine solche Beteiligung zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Selen-Atoms kommt.

4.2.2 Untersuchungen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe in Lösung

Alle Versuche, die Verbindungen **35–38** durch NMR-Spektroskopie in Lösung zu charakterisieren, scheiterten aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Jedoch gelang es, von den Verbindungen **39**, **41**, **43**, **44** und **46** ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{77}Se -NMR-Daten zu erhalten. Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe mit SiSe_4C -Gerüsten weisen im Festkörper und in Lösung sehr ähnliche Verschiebungen auf, was belegt, dass diese Verbindungen auch in Lösung existent sind (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Vergleich der isotropen ^{29}Si - und ^{77}Se -chemischen Verschiebungen [ppm] von **39**, **41**, **44** und **46** im Festkörper und in Lösung.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	$\delta^{77}\text{Se}$ (Festkörper)	$\delta^{77}\text{Se}$ (Lösung) ^[a]
39	–99.6	–98.1	204.9, 264.8, 275.6, 299.9	243.3
41	–107.5	–99.9	229.5, 234.9, 240.7, 308.3	239.2
44	–92.9	–91.5	201.9, 259.8, 270.3, 324.5	254.4
46	–101	–98.1	188	133.1, 135.3, 143.2, 245.5

[a] Alle NMR-Spektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Für **39** liegen die isotropen ^{77}Se -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($\delta = 204.9, 264.8, 275.6, 299.9$ ppm; Durchschnitt, $\delta = 261.3$ ppm) in einem sehr ähnlichen Bereich wie in Lösung ($\delta = 243.3$ ppm). Bei den anderen Verbindungen liegen die Durchschnittswerte der Verschiebungen im Festkörper ebenfalls recht nahe bei denen in Lösung (Tabelle 4-3).

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der Zwitterionen **39**, **41** und **44** zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung Selen-Satelliten, was ein Beleg für das Vorliegen von kovalenten Si–Se-Bindungen ist. In Abb. 4-11 sind die ^{29}Si -NMR-Spektren von **39** und **44** mit den dazugehörigen $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungen von 109 Hz (**39**) bzw. 108 Hz (**44**) abgebildet.

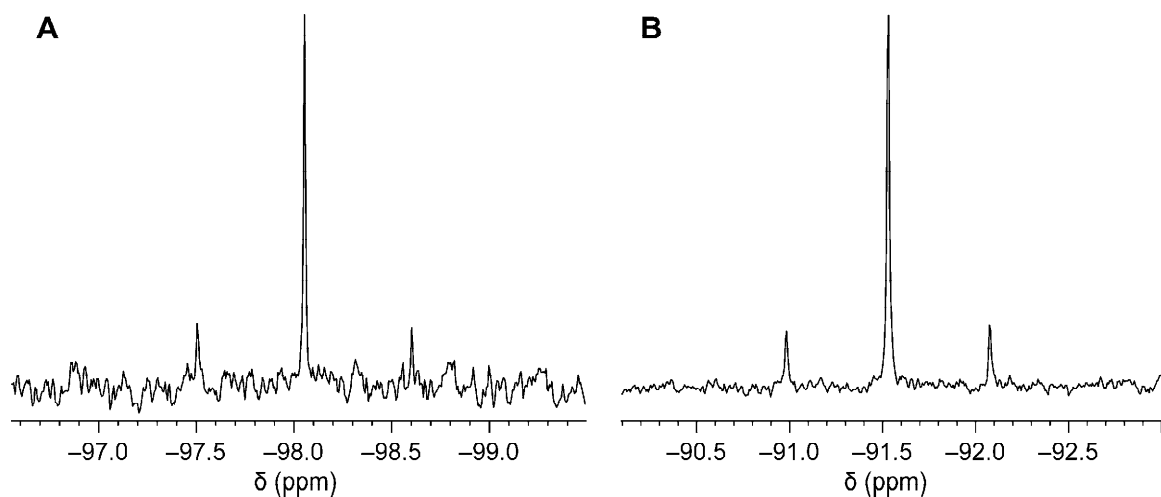


Abb. 4-11: ^{29}Si -NMR-Spektren von **39** (A) und **44** (B) in CD_2Cl_2 mit den $^1J(^{29}\text{Si}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungen von 109 Hz (A) bzw. 108 Hz (B).

Bei den durch NMR-Spektroskopie in Lösung untersuchten Zwitterionen **39**, **41**, **44** und **46** wurde in allen Fällen bei 23 °C für die Protonen der SiCH_2NH -Gruppe ein A_2X Spinsystem beobachtet. In Abb. 4-12 ist ein $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-Teilspektrum von **44** in CD_2Cl_2 bei 23 °C abgebildet.

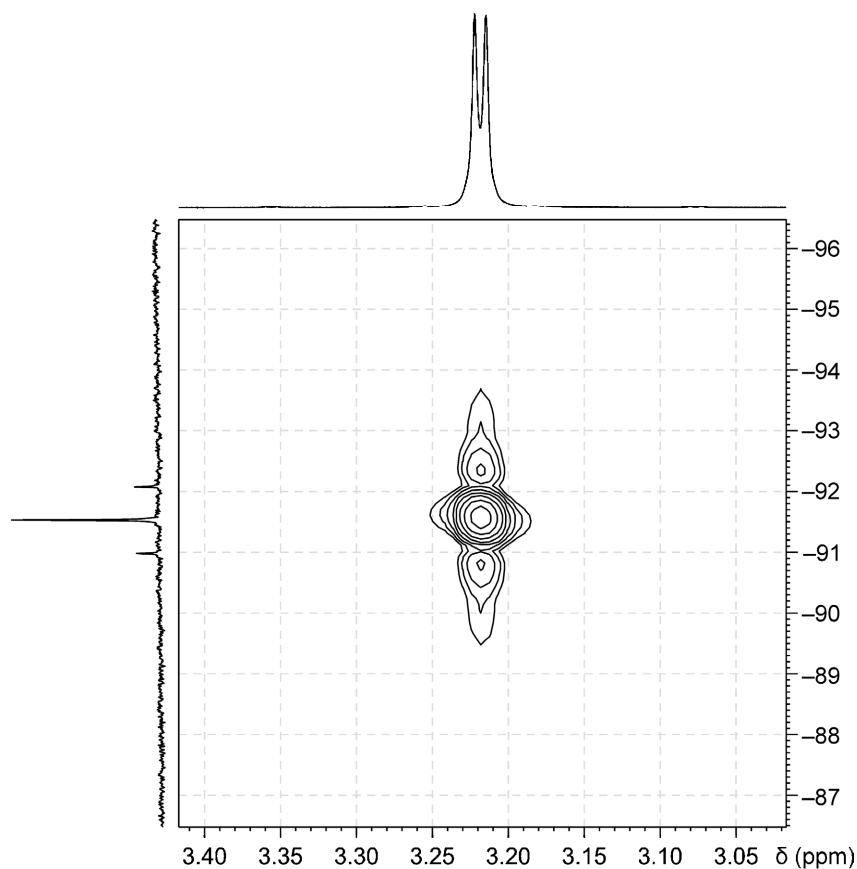


Abb. 4-12: $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-Teilspektrum von **44** in CD_2Cl_2 bei 23 °C.

Gezeigt ist das Kreuzsignal der Protonen der $\text{SiC}(\text{H}_A)_2\text{NH}_X$ -Gruppe mit dem Silicium-Atom über zwei Bindungen. Dabei ist das gezeigte Resonanzsignal im ^1H -NMR-Spektrum durch die $^3J(\text{H}_A, \text{H}_X)$ -Kopplung in ein Dublett mit 3.7 Hz aufgespalten, und das ^{29}Si -Signal zeigt Selen-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 108 Hz. Mit den Verbindungen **39** und **44** wurden ergänzend NMR-Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Diese konnten zeigen, dass das A_2X -Spinsystem für die $\text{SiC}(\text{H}_A)_2\text{NH}_X$ -Protonen in einem Temperaturbereich von 23 °C bis -95°C erhalten bleibt, was bedeutet, dass die jeweiligen Λ - und Δ -Enantiomere innerhalb der NMR-Zeitskala nicht konfigurationsstabil sind.

Verbindung **43** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst) zeigt im ^{29}Si -VACP/MAS-Spektrum vier Signale im Intensitätsverhältnis von 30:15:38:17 (Abb. 4-9, **D**). In Lösung (CD_2Cl_2) hingegen werden nur zwei Resonanzsignale im Verhältnis 1:1 beobachtet; das zugehörige $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-Teilspektrum ist in Abb. 4-15 abgebildet.

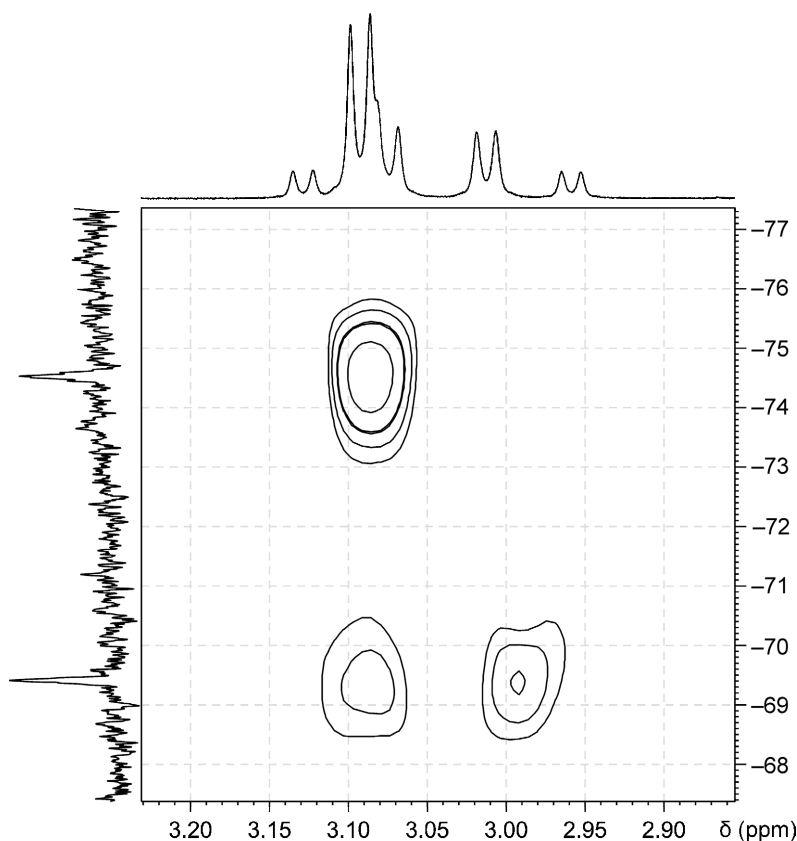


Abb. 4-13: $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -COSY-Teilspektrum von **43** in CD_2Cl_2 .

Gezeigt sind die beiden Kreuzsignale der Protonen der SiCH_2N -Gruppe mit dem jeweiligen Silicium-Atom über zwei Bindungen. Das ^{29}Si -Resonanzsignal bei -74.5 ppm koppelt mit einem ^1H -Signal, welchem ein A_2X -Spinsystem zugrunde liegt. Die $\text{SiC}(\text{H}_A)_2\text{NH}_X$ -Protonen koppeln mit der NH_X -Gruppe ($^3J(\text{H}_A, \text{H}_X) = 3.8$ Hz). Das andere ^{29}Si -Resonanzsignal bei -69.4 ppm hingegen koppelt mit Protonen, die ein ABX -Spinsystem besitzen. Neben der

Kopplung mit dem Proton der NH_X -Gruppe koppeln die Protonen der SiCH_2N -Gruppe zusätzlich noch geminal (${}^2J(\text{H}_A, \text{H}_B) = 16.2 \text{ Hz}$).

Verbindung **46** besitzt asymmetrische bidentate selenhaltige Liganden, die mit ihrer Methyl-Gruppe eine ideale Sonde für NMR-spektroskopische Untersuchungen in Hinblick auf ein möglicherweise dynamisches Verhalten in Lösung bieten. Von **46** konnte keine Kristallstruktur bestimmt werden, und auch die NMR-Signale im Festkörper zeigten sehr breite Signale, obwohl die Verbindung kristallin vorlag. In Lösung (CD_2Cl_2) wird nur ein einfacher Signalsatz beobachtet. In Abb. 4-14 sind Ausschnitte aus den ${}^1\text{H}$, ${}^{29}\text{Si}$ -COSY- (links) und ${}^1\text{H}$, ${}^{77}\text{Se}$ -COSY-Spektren (rechts) gezeigt.

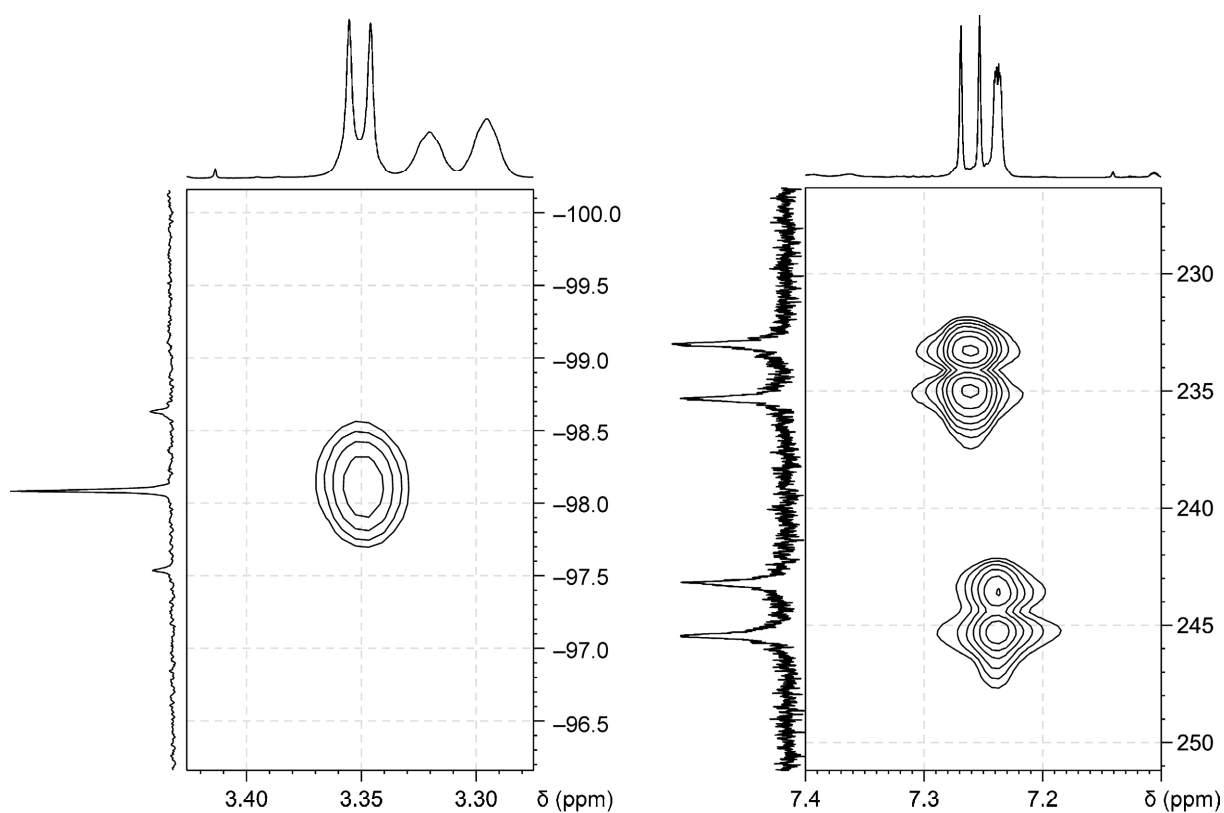


Abb. 4-14: ${}^1\text{H}$, ${}^{29}\text{Si}$ -COSY-Teilspektrum (links) und ${}^1\text{H}$, ${}^{77}\text{Se}$ -COSY-Teilspektrum (rechts) von **46** in CD_2Cl_2 bei 23°C .

Das ${}^{29}\text{Si}$ -Resonanzsignal (links) zeigt die charakteristischen Selen-Satelliten und koppelt mit den SiCH_2N -Protonen (A_2X Spinsystem), was dem Sachverhalt bei den anderen Zwitterionen mit SiSe_4C -Gerüsten entspricht. Das ${}^1\text{H}$, ${}^{77}\text{Se}$ -COSY-Teilspektrum (rechts) zeigt vier ${}^{77}\text{Se}$ -Signale, die mit Protonen im Aromatenbereich koppeln. Dieser Sachverhalt ist mehr als überraschend, denn man würde lediglich zwei Signale erwarten. Um sicherzustellen, dass es sich wirklich um vier isotrope Verschiebungen handelt und nicht etwa nur um zwei, die durch eine Kopplung in Dubletts ausgestaltet sind, wurde das ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum bei zwei

verschiedenen Messfrequenzen aufgenommen (95.4 und 57.2 MHz). Die Spektren der unterschiedlichen Messfrequenzen zeigen je vier Signale bei den gleichen chemischen Verschiebungen, jedoch mit unterschiedlichem Hertz-Abstand zueinander, was eindeutig das Vorhandensein von vier Resonanzsignalen belegt. Betrachtet man die Resonanzsignale der Methyl-Gruppe der Liganden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, so findet man jeweils nur ein Signal mit Halbwertsbreiten von 1.9 Hz (^1H) und 1.1 Hz (^{13}C). Ähnliche Werte werden auch für den protonierten Liganden **32** erhalten. Das ^{29}Si -Resonanzsignal besitzt eine sehr geringe Halbwertsbreite von 2.3 Hz.

4.3 Untersuchungen der neutralen höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe

4.3.1 Untersuchungen der pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe im Festkörper

Die höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52–54** und **73** besitzen alle jeweils eine Silicium–Halogen-Bindung (**52**, Cl; **53** und **73**, F; **54**, Br). Die Halogen-Atome haben einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der ^{29}Si -VACP/MAS-Spektren. In Abb. 4-15 sind die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **52–54** und **73** gezeigt.

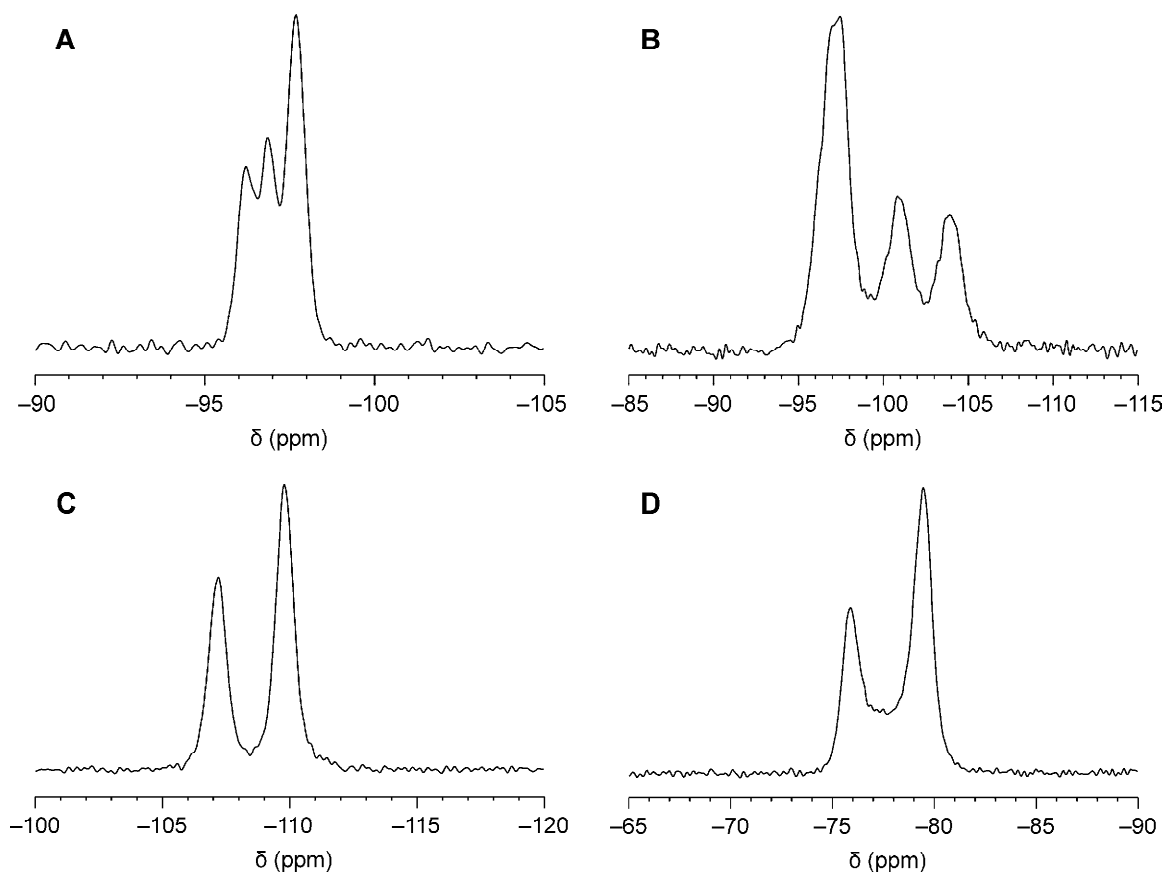


Abb. 4-15: ^{29}Si -VACP/MAS-Spektren von **52** (A, X = Cl), **54** (B, X = Br), **53** (C, X = F) und **73** (D, X = F).

Die Halogen-Atome bewirken in allen Fällen eine starke Verbreiterung und/oder Strukturierung (Aufspaltung) der ^{29}Si -NMR-Signale (Tabelle 4-4). Alle Isotope der Halogene sind NMR-aktiv und bedingen damit $^{29}\text{Si},\text{X}$ -Kopplungen ($\text{X} = \text{F}$, ^{19}F ($I = 1/2$ [100%])); $\text{X} = \text{Cl}$, ^{35}Cl ($I = 3/2$ [75.8%]) und ^{37}Cl ($I = 3/2$ [24.2%]); $\text{X} = \text{Br}$, ^{79}Br ($I = 3/2$ [50.7%]) und ^{81}Br ($I = 3/2$ [49.3%]). Im Fall der Verbindungen **53** (**C**) und **73** (**D**) ist die Halbwertsbreite der Signale klein, und es erfolgt aufgrund der $^{29}\text{Si},^{19}\text{F}$ -Kopplung eine Aufspaltung in Dubletts (**53**, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 206$ Hz; **73**, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 283$ Hz). Bei **52** und **54** handelt es sich um Silicium-Halogen-Bindungen, an denen die schwereren Homologen Chlor und Brom beteiligt sind, welche Quadrupol-Kerne sind. Daher trägt neben einer möglichen $^{29}\text{Si},\text{X}$ -Kopplung vor allem ein wohlbekanntes Phänomen zu der Verbreiterung und Strukturierung der Signale bei (vgl. **A** und **B** Abb. 4-15). Die Methode des MAS kann den Effekt von dipolaren Kopplungen für einen Spin-1/2-Kern nicht vollständig unterdrücken, wenn dieser mit einem Quadrupol-Kern koppelt, der eine Quadrupol-Frequenz nahe der Zeeman-Frequenz besitzt.^[24] Wenn Quadrupol-Kerne (z. B. Cl, Br, I) an das Silicium-Zentralatom gebunden sind, führt dieser Effekt zu einer massiven Verbreiterung der ^{29}Si -Signale (Tabelle 4-4), falls die oben beschriebenen Voraussetzungen zutreffen.

Tabelle 4-4: Isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen [ppm] und Signal-Halbwertsbreiten [Hz] von **52–54** und **73** im Festkörper.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	Halbwertsbreite	Gerüsttyp
52	-97	165	<i>SiClO₂NC</i>
53	-108.5	66, 64 ^[b]	<i>SiFO₂NC</i>
54	-100	690 ^[a]	<i>SiBrO₂NC</i>
73	-77.7	99, 87 ^[b]	<i>SiSFONC</i>
79	-96	184	<i>SiClON₂C</i>

[a] Halbwertsbreite des Gesamtsignals; Halbwertsbreiten der 3 Maxima: 155, 140 und 150 Hz.

[b] Halbwertsbreiten der beiden Resonanz-Signale des Dubletts.

Im Gegensatz zu den ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **52**, **54** und **79** (Chlor- bzw. Brom-Substituenten), die eine starke Signal-Verbreiterung aufweisen, besitzen die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren der fluorsubstituierten Verbindungen **53** und **73** gut aufgelöste Dubletts. Dieses Phänomen kann auch zur Strukturaufklärung genutzt werden: Bei der Darstellung von Verbindung **55** war die ursprüngliche Intention, ein Derivat von **52** mit einem *SiIO₂NC*-Gerüst und somit einer Si-I-Bindung zu synthetisieren. Das ^{29}Si -VACP/MAS-Spektrum jedoch wies ein scharfes Signal mit einer nur sehr geringen Halbwertsbreite auf, was das erste Indiz dafür war, dass keine Si-I-Bindung gebildet wurde.

Wie durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 5-33) nachgewiesen werden konnte, handelt es sich um eine Verbindung, die nicht über eine Si–I-Bindung verfügt. Vielmehr wurde ein ionisches System gebildet, bei dem das Iod als Anion fungiert.

Die ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Daten der gebundenen dreizähligen Liganden konnten ebenfalls interessante Einblicke in die Bindungssituationen liefern. In den pentakoordinierten Verbindungen aus Tabelle 4-5 (außer **61**·CH₃CN und **62**·CH₃CN) ist in *trans*-Stellung (X) des Imino-Stickstoff-Atoms des jeweiligen Liganden ein monodentater Ligand gebunden. Die ^{15}N -chemische Verschiebung ist ein Indikator für die Stärke der Si–N-Bindung und auch indirekt, bei einer Substitution des *trans*-ständigen X-Liganden, für die Stärke der Si–X-Bindung. In Tabelle 4-5 sind einige ausgewählte Beispiele gegenübergestellt.

Tabelle 4-5: Korrelation der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen [ppm] mit den Si–N-Bindungslängen [Å] der Liganden von **52**, **54**, **57**, **61**·CH₃CN, **62**·CH₃CN, **72**, **75** und **76** im Festkörper.

Verbindung	$\delta^{15}\text{N}^{[a]}$	Si–N-Bindungslänge ^[a]	Gerüsttyp
52	–167.7	1.9843(7)	<i>SiClO₂NC</i>
54	–160.4	1.974(2)	<i>SiBrO₂NC</i>
57	–175.8	1.9316(8)	<i>SiO₃NC</i>
61 ·CH ₃ CN ^[b]	–204.5	1.8698(7)	<i>SiSO₂NC</i>
62 ·CH ₃ CN ^[b]	–201.7	1.8738(17)	<i>SiSeO₂NC</i>
72 ^[3e]	–149.4	2.0069(10)	<i>SiClISONC</i>
75	–152.1	2.0022(12)	<i>SiClISONC</i>
76	–171.0	1.9374(17)	<i>SiClISONC</i>

[a] Die Daten beziehen sich nur auf das Imino-Stickstoff-Atom des dreizähligen Liganden. [b] Die Verbindung kristallisiert mit einer von den anderen Strukturen unterschiedlichen Anordnung des Liganden (Imino-Stickstoff-Atom in äquatorialer Position).

Verbindung **52** besitzt ein *SiClO₂NC*-Gerüst, und durch Substitution des Chloro- gegen einen Bromo-Liganden wird die Bindung zum Silicium-Atom um 1 pm verkürzt, was sich in einer Tieffeldverschiebung von ca. 7 ppm des entsprechenden Imino-Stickstoff-Atoms des dreizähligen Liganden bemerkbar macht. Wird der Chloro-Ligand von **52** jedoch gegen einen Trifluormethansulfonato-Liganden (**57**) getauscht, resultiert dies in einer ^{15}N -Hochfeldverschiebung von 8 ppm. Die Si–O-Bindung des Trifluormethansulfonato-Liganden ist mit 1.8404(7) Å sehr lang und damit relativ schwach im Vergleich zu anderen axialen Si–O-Bindungslängen (z. B. **61**·CH₃CN, 1.7675(6) und 1.7668(6) Å). Diese schwache axiale Si–O-Bindung von **57** führt dazu, dass die *trans*-ständige Si–N-Bindung verstärkt wird (1.9316(8) Å), was mit der gefundenen Hochfeldverschiebung von 8 pm korreliert. Im Fall

der Verbindungen **61** und **62** ist die Anordnung des dreizähligen Liganden unterschiedlich, denn das Imino-Stickstoff-Atom des Liganden befindet sich hier in einer der äquatorialen Positionen (vgl. Kapitel 5.4, Kristallstrukturanalysen). Diese Veränderung ist ebenfalls anhand der ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Daten ersichtlich. Die Verbindungen **61**·CH₃CN ($\delta = -204.5$ ppm) und **62**·CH₃CN ($\delta = -201.7$ ppm) unterscheiden sich formal von **52** nur durch Substitution des Chloro-Liganden, jedoch resultiert eine Verschiebung von mehr als 30 ppm zu höherem Feld. Dies ist ein Hinweis für eine, im Vergleich zu **52**, stark verkürzte Si–N-Bindung, wie es auch die Kristallstrukturanalysen von **61**·CH₃CN (1.8698(7) Å) und **62**·CH₃CN (1.8738(17) Å) bestätigten. Die Informationen, die aus den ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Daten gewonnen werden können, beschränken sich aber nicht allein auf die *trans*-ständigen Liganden. Die Verbindungen **72**, **75** und **76** besitzen alle dasselbe SiClSONC-Grundgerüst und den gleichen *S,N,O*-Liganden. Sie unterscheiden sich in der Art des Aryl-Substituenten in äquatorialer Position. Die Änderung der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebung von **72** ($\delta = -149.4$ ppm) zu **75** ($\delta = -152.1$ ppm) ist nur sehr gering, womit auch eine sehr ähnliche Si–N-Bindungslänge verbunden ist. Geht man nun zu **76** ($\delta = -171.0$ ppm) über, findet sich eine Hochfeldverschiebung von über 20 ppm, was wiederum mit einer um 7 pm stark verkürzten Si–N-Bindung im Einklang steht.

Die Verbindungen **52**, **72** und **79** stellen eine systematische Reihe an Silicium(IV)-Komplexen dar, die sich durch die jeweilige Substitution des dreizähligen *O,N,O*-, *S,N,O*- und *O,N,N*-Liganden unterscheiden. Formal gesehen ist es eine Substitution des Hydroxy-Sauerstoff-Ligandatoms von **52** gegen ein Schwefel-Ligandatom (**72**) bzw. eine Aminomethyl-Funktion (**79**). In Tabelle 4-6 ist der Einfluss des Ligandaustauschs auf die ^{15}N - und ^{29}Si -chemischen Verschiebungen zusammengefasst.

Tabelle 4-6: Vergleich der isotropen ^{15}N - und ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **52**, **72** und **79** im Festkörper.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{15}\text{N}^{[a]}$	Gerüsttyp	Ligandtyp
52	–97	–167.7	SiClO ₂ NC	<i>O,N,O</i>
72 ^[3e]	–84	–149.4	SiClSONC	<i>S,N,O</i>
79	–96	–161.5	SiClON ₂ C	<i>O,N,N</i>

[a] Die Daten beziehen sich auf das Imino-Stickstoff-Atom des dreizähligen Liganden.

Die Verbindungen **52**, **72** und **79** besitzen alle dieselbe Anordnung des entsprechenden dreizähligen Liganden innerhalb des Si-Koordinationspolyeders (vgl. Kapitel 5.8.2) und können deshalb gut miteinander verglichen werden. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung von

Verbindung **52** mit dem *O,N,O*-Liganden ($\delta = -97$ ppm) liegt im Vergleich zu Verbindung **72** mit dem *S,N,O*-Liganden ($\delta = -84$ ppm) bei deutlich höherem Feld. Durch die Substitution des Schwefel-Atoms in **72** durch eine NMe-Gruppe resultiert Verbindung **79** mit einem *O,N,N*-Liganden ($\delta = -96$ ppm), bei dem die ^{29}Si -chemische Verschiebung etwa im Bereich von **52** liegt. Eine analoge Tendenz wird für die ^{15}N -chemischen Verschiebungen erkennbar. Die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren von **52**, **72** und **79** zeigen alle die durch das gebundene Chlor-Atom bedingte, zuvor diskutierte charakteristische Verbreiterung des ^{29}Si -Signals. Die ^{29}Si -NMR-Daten in Lösung stimmen mit denen im Festkörper sehr gut überein, was dafür spricht, dass die pentakoordinierten Komplexe auch in Lösung existent sind.

4.3.2 Untersuchungen der höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe in Lösung

4.3.2.1 Vergleich der isotropen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in Lösung und im Festkörper

Die ^{29}Si -NMR-Spektren aller hier beschriebenen Verbindungen mit dem dreizähligen *O,N,O*-Liganden weisen im Festkörper und in Lösung ähnliche isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen auf (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **52–54**, **55**·CH₃CN, **57–60**, **61**·CH₃CN, **62**·CH₃CN, **63**, **65**, **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN im Festkörper und in Lösung.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]	Gerüsttyp
52	-97	-95.5	<i>SiClO₂NC</i>
53	-108.5 ^[b]	-109.3 ^[b]	<i>SiFO₂NC</i>
54	-100	-98.0	<i>SiBrO₂NC</i>
55 ·CH ₃ CN	-104.7, -104.0 ^[c]	-103.2	<i>SiO₂N₂C</i>
57	-104.4	-106.1	<i>SiO₃NC</i>
58	-113.7	-110.5	<i>SiO₂NC₂</i>
59	-114.3, -114.0 ^[c]	-111.5	<i>SiO₂N₂C</i>
60	-106.0	-105.5	<i>SiO₂N₂C</i>
61 ·CH ₃ CN	-93.2	-88.3	<i>SiSO₂NC</i>
62 ·CH ₃ CN	-93.9	-88.7	<i>SiSeO₂NC</i>
63	-80	-79.5	<i>SiClO₂NC</i>
65	-84 (2 Si) ^[c]	-82.9, -82.8 ^[d]	<i>SiClO₂NC</i>
67 ·CH ₃ CN	-166.3	-164.8, -164.4 ^[d]	<i>SiO₄NC</i>
68 ·CH ₃ CN	-161.3	-159	<i>SiO₄NC</i>

[a] Alle NMR-Spektren wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen (außer **53** und **55**·CH₃CN, CD₃CN). [b] Das ^{29}Si -NMR-Signal ist aufgrund der $^1J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung in ein Dublett aufgespalten. [c] Daten für zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle. [d] In Lösung liegen zwei Isomere vor.

Die Substitution des Chlor-Atoms in **52** hat, abhängig von der Art des monodentaten Liganden, eine Veränderung der ^{29}Si -chemischen Verschiebung um bis zu 16 ppm zur Folge. Im Fall der Verbindungen **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN wird durch die Substitution der Chloro-Liganden durch einen zweizähligen asymmetrischen dianionischen *O,O*-Liganden die Koordinationszahl auf Sechs erhöht. Damit verbunden ist eine Hochfeldverschiebung von ca. 60 ppm, welche jedoch im zu erwartenden Bereich liegt, der auch bei anderen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen beobachtet wird. Bei den pentakoordinierten Komplexen ist die Hochfeldverschiebung von **59** (X = NCO) besonders groß. Diese Tendenz wird generell bei Si–NCS- und Si–NCO-Einheiten beobachtet. Ebenfalls deutliche Hochfeldverschiebungen sind bei **53** (X = F), **55**·CH₃CN und **58** (X = CN) erkennbar. Durch Koordination eines Chalkogen-Ligandatoms (**61** und **62**) kommt es zu einer leichten Tieffeldverschiebung, die aber auch eine Folge der veränderten Anordnung des *O,N,O*-Liganden sein kann (vgl. Kapitel 5.4, Kristallstrukturanalysen). Eine wesentlich deutlichere Verschiebung zu tieferem Feld ergibt sich bei der Substitution des Phenyl-Liganden von **52** ($\delta = -95.5$ ppm) durch einen Alkyl-Liganden. Die Verbindungen **63** und **65** besitzen das gleiche SiClO₂NC-Gerüst wie auch **52**. Durch den Austausch des Aryl-Liganden gegen einen *tert*-Butyl-Liganden **63** ($\delta = -79.5$ ppm) oder den chiralen (*S*)-2-Methylbutyl-Liganden (**65**) ($\delta = -82.9, -82.8$ ppm) ergibt sich eine Tieffeldverschiebung von 16 ppm. Durch die Variation der monodentaten Liganden konnte sowohl eine Hoch- als auch eine Tieffeldverschiebung von je 16 ppm erreicht werden, was einem Bereich der ^{29}Si -chemischen Verschiebung von 32 ppm für die verglichenen pentakoordinierten Komplexe entspricht.

Die ursprüngliche Intention der Synthese von **65** war es, einen Komplex mit chiralem Rest zu synthetisieren, um Isomerisierungsprozesse in Lösung bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Dies war jedoch nicht möglich, da zwei Diastereomere gemeinsam im Verhältnis 1:1 kokristallisierten (siehe auch 5.4.13, Kristallstrukturanalysen). Es wäre jedoch essentiell gewesen, dass gezielt nur ein Diastereomer auskristallisiert; aber auch Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln führten nicht zum gewünschten Erfolg.

Die Verbindungen **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN (SiO₄NC-Gerüst) weisen in Lösung annähernd identische isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen auf, und auch die Verschiebungen im Festkörper stimmen sehr gut überein (Tabelle 4-7). Die ermittelten ^{29}Si -NMR-Daten des strukturell verwandten hexakoordinierten Komplexes aus Schema 23 mit SiO₄N₂-Gerüst ($\delta = -165.6$ (Festkörper), -164.7 ppm (Lösung)) stimmen mit diesen Werten sehr gut überein. Für Verbindung **67**·CH₃CN wurde im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz gefunden. Dies deutet auf zwei Isomere hin, welche im Verhältnis 10:9 vorliegen. Auch bei Temperaturen bis 60 °C in C₂D₂Cl₄ blieb der doppelte Signalsatz im gleichen

Verhältnis bestehen, und es kam nicht zu einer Koaleszenz. Bei Verbindung **67**·CH₃CN hingegen wurde in Lösung (CD₂Cl₂) bei 23 °C nur ein einziger Signalsatz beobachtet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz in CD₂Cl₂ konnte ein entsprechendes Tieftemperatur-experiment nur bis –10 °C durchgeführt werden, aber auch bei dieser Temperatur war nur ein Signalsatz zu erkennen. Durch ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektroskopie von **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN wurde sichergestellt, dass im Festkörper jeweils nur ein Isomer vorlag.

4.3.2.2 Vergleich der isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen analoger Verbindungen mit einem O,N,O- und S,N,O-Liganden

Der Einfluss der Substitution des dreizähligen O,N,O- durch einen S,N,O-Liganden auf die ²⁹Si-chemische Verschiebung ist in Tabelle 4-8 anhand analoger Verbindungen gezeigt. Diese Komplexe unterscheiden sich jeweils nur durch den Austausch des Schwefel-Atoms des S,N,O-Liganden gegen ein Sauerstoff-Atom, besitzen ansonsten aber die gleiche Ligand-anordnung.

Tabelle 4-8: Vergleich der isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen [ppm] analoger Komplex-Paare, die sich nur durch den dreizähligen O,N,O- bzw. S,N,O-Liganden unterscheiden.

Substituent X	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[a]		Δ [ppm]
	O,N,O-Ligand	S,N,O-Ligand ^[b]	
X = Cl	–95.5 (52)	–82.1 (72)	13.4
X = F	–109.3 ^[c] (53)	–88.1 ^[c,d]	20.6
X = Br	–98.0 (54)	–86.7 ^[d]	11.3
X = OSO ₂ CF ₃	–106.1 (57)	–83.7 ^[d]	22.4
X = CN	–110.5 (58)	–99.9 (71)	10.6
X = N ₃	–105.5 (60)	–87.6 ^[d]	17.9
X = SPh	–88.3 (61 ·CH ₃ CN)	–79.5 ^[d]	8.8
X = SePh	–88.7 (62 ·CH ₃ CN)	–82.7 ^[d]	6.0

[a] Alle NMR-Spektren wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen (außer **53**, CD₃CN). [b] Es sind nur die Daten der pentakoordinierten Komplexe angegeben (vgl. Kapitel 4.3.2.3). [c] Das ²⁹Si-NMR-Signal ist aufgrund der ¹J(Si,F)-Kopplung in ein Dublett aufgespaltet. [d] Die Daten sind aus Lit. [13] entnommen.

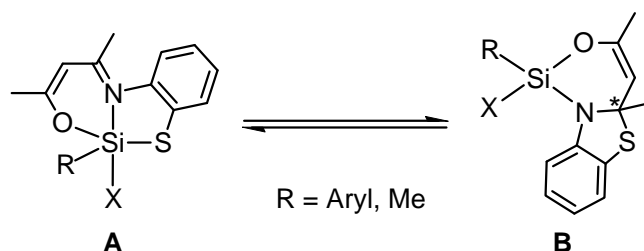
In allen Fällen, unabhängig von dem Substituenten X, wird eine Tieffeldverschiebung durch den formalen Austausch des dreizähligen O,N,O- gegen einen S,N,O-Liganden beobachtet. Dies liegt im zu erwartenden Bereich für eine solche Substitution (O → S). Jedoch ist es interessant, dass die Tieffeldverschiebung zwischen den analogen Komplex-Paaren (O,N,O → S,N,O) nicht konsistent ist. So beobachtet man bei **52** ($\delta = -95.5$ ppm) und **72**

($\delta = -82.1$ ppm) (beide Verbindungen besitzen einen Chloro-Liganden ($X = \text{Cl}$) und unterscheiden sich lediglich in einem Ligandatome) eine Verschiebung um 13.4 ppm zu tieferem Feld. Betrachtet man das Paar mit dem wesentlich elektronegativeren Fluoro-Liganden ($X = \text{F}$), so ist dieser Effekt wesentlich ausgeprägter ($\Delta = 20.6$ ppm). Hingegen zeigt sich bei dem nächst höheren Homologen Brom wieder eine Differenz in dem Bereich des Chloro-Liganden. So scheint die ^{29}Si -chemische Verschiebung nicht alleine von einem Parameter, dem Tausch des dreizähligen Liganden, abzuhängen, sondern auch vom gleichbleibenden Substituenten X . Die geringsten Tieffeldverschiebungen werden bei den elektronegativeren einzähligen Chalkogen-Liganden ($X = \text{SPh}, \text{SePh}$) beobachtet. Um weiterführende Aussagen treffen zu können, wäre es wichtig zu sehen, wie es sich bei einer analogen Reihe von Komplexen mit N,N,O -Liganden verhält. Dies ist jedoch nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit, wird aber im Rahmen systematischer Untersuchungen zu neutralen Silicium(IV)-Komplexen in unserem Arbeitskreis fortgeführt.

4.3.2.3 Untersuchungen zur Dynamik der Silicium(IV)-Komplexe mit S,N,O -Liganden

Höherkoordinierte Silicium(IV)-Komplexe können in Lösung dissoziieren und damit ionische Komplexe bilden. Diese Beobachtung wird insbesondere bei Komplexen mit $\text{Si-OSO}_2\text{CF}_3$ - und Si-I -Einheiten gemacht, so wie es bei den Verbindungen **55**, **56** und **80** der Fall ist. Diese drei Verbindungen besitzen alle einen O,N,O -Liganden. Im Falle der Verbindungen **71**, **73**, **75** und **76**, die alle einen S,N,O -Liganden besitzen, gibt es neben der Möglichkeit ionische Komplexe zu bilden noch einen weiteren dissoziativen Mechanismus. Wie bereits an anderen Komplexen mit S,N,O -Liganden gezeigt werden konnte, kommt es in einigen Fällen zu reversiblen Silicium-Schwefel-Bindungsspaltungen.^[13] Durch Si-S -Bindungsspaltung im pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplex (**A**) und anschließende S-C -Bindungsknüpfung entsteht eine isomere tetrakoordinierte Spezies (**B**). Hierbei handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht, das sowohl vom Lösungsmittel als auch von den Substituenten X und R abhängig ist (Schema 48). Wie durch Vorarbeiten gezeigt werden konnte,^[13] hängt der Anteil an tetrakoordinierter Spezies (**B**) von mehreren Faktoren ab. Durch ein polareres Lösungsmittel wird das Gleichgewicht in Richtung **A** verschoben. Untersuchungen ergaben, dass der Anteil der tetrakoordinierten Spezies **B** umso höher ist, je stärker die Si-X -Bindung des einzähligen monoanionischen Liganden ist.^[13] Besonders deutlich wird das vor allem im Fall der homologen Reihe der Halogene, denn hier wird die Pentakoordination (**A**) in der Reihenfolge $\text{I} \approx \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ bevorzugt. Dies widerspricht der allgemeinen Regel, dass die Höherkoordination von Silicium am einfachsten mit kleinen elektronegativen Ligandatomen

erreicht werden kann. Weiterhin wurde für die Phenyl/Methyl-Substitution eine Zunahme der Tetrakoordination (**B**) gefunden.



Schema 48

In Fortführung dieser Untersuchungen wurden die Verbindungen **71–76** in Lösung vergleichend untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst.

Tabelle 4-9: ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen von **71–76** in Lösung.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (A) [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ (B) ^[a] [ppm]	Verhältnis A : B ^[b]	Lösungsmittel
	Pentakoordination	Tetrakoordination		
71 (X = CN, R = Ph)	-99.9	—	100:0	CD ₂ Cl ₂
72 (X = Cl, R = Ph)	-81.2	-33.2, -32.8	88:12	CD ₂ Cl ₂
	-82.3	— ^[c]	95:5	CD ₃ CN
73 (X = F, R = Me)	-74.1 ^[d]	-37.32, ^[d] -37.26 ^[d]	30:70	CD ₂ Cl ₂
	-74.8 ^[d]	-36.8, ^[d] -36.7 ^[d]	45:55	CD ₃ CN
	-73.3 ^[d]	-37.6, ^[d] -37.2 ^[d]	8:92	C ₆ D ₆
74 (X = Cl, R = Me)	-71.4	-19.2	80:20	CD ₂ Cl ₂
	-72.5	-19.3, -19.0	90:10	CD ₃ CN
	-70.4	-19.7, -19.1	50:50	C ₆ D ₆
75 (X = Cl, R = Aryl)	-83.4	— ^[c]	93:7	CD ₂ Cl ₂
	-84.3	—	100:0	CD ₃ CN
	-82.4	-34.1, -33.6	83:17	C ₆ D ₆
76 (X = Cl, R = Aryl)	-92 ^[f]	—	100:0	CD ₂ Cl ₂
	-93 ^[f]	—	100:0	CD ₃ CN
	-91 ^[f]	—	100:0	C ₆ D ₆

[a] 2 Isomere. [b] Der Grad der Dissoziation wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. [c] Der Anteil an **B** war zu gering, um die ^{29}Si -Rezonanzsignale zu beobachten. [d] Die ^{29}Si -Rezonanzsignale sind aufgrund der $^1J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung in Dubletts aufgespalten. [f] Die ^{29}Si -Rezonanzsignale sind aufgrund von $J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplungen Multipletts.

Durch die Substitution des Chloro-Liganden in **72** durch einen Cyano-Liganden (**71**) wird das dynamische Gleichgewicht innerhalb der Detektionsgrenzen der ^1H -NMR-Spektroskopie vollständig auf die Seite der Pentakoordination (**A**) verschoben. Die Substitution der Phenyl-Gruppe von **72** durch elektronenreichere Aromaten hat ebenfalls eine Auswirkung auf das Gleichgewicht. So wird im Fall von **75** durch die 4-(Trifluormethyl)phenyl-Gruppe das Gleichgewicht in CD_2Cl_2 um 5% weiter auf die pentakoordinierte Seite (**A**) verschoben, wohingegen in CD_3CN innerhalb der Detektionsgrenzen überhaupt keine Isomerisierung zu der tetrakoordinierten Spezies (**B**) mehr nachgewiesen werden kann. In dem unpolaren Lösungsmittel C_6D_6 werden jedoch 17% der Spezies **B** ermittelt. Bei Untersuchungen von Verbindung **76** in unpolaren und polaren Lösungsmitteln wurde keine Dissoziation festgestellt, es lag ausschließlich Pentakoordination (**A**) vor. Wie an Verbindung **74** ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Me}$) bereits gezeigt werden konnte, bewirkt die Ph/Me-Substitution bezogen auf **72** eine erheblich verstärkte Isomerisierung zu der Spezies **B**. In C_6D_6 konnte ein Gleichgewicht von **A**:**B** von 1:1 beobachtet werden; es wird jedoch auch die Lösungsmittelabhängigkeit deutlich, da in CD_3CN hingegen nur 10% der pentakoordinierten Spezies **A** isomerisiert.

In diesem Sinne sollte der Cl/F-Austausch (**74** \rightarrow **73**) eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der tetrakoordinierten Spezies **B** bewirken. Die Einführung eines Fluor-Substituenten ist in diesem Zusammenhang sehr nützlich, da nun neben der ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine Sonde für ^{19}F -spektroskopische Untersuchungen zur Verfügung steht. In Abb. 4-16 ist die Lösungsmittelabhängigkeit des dynamischen Gleichgewichts von **73** anhand von ^{19}F -NMR-Teilspektren verdeutlicht.

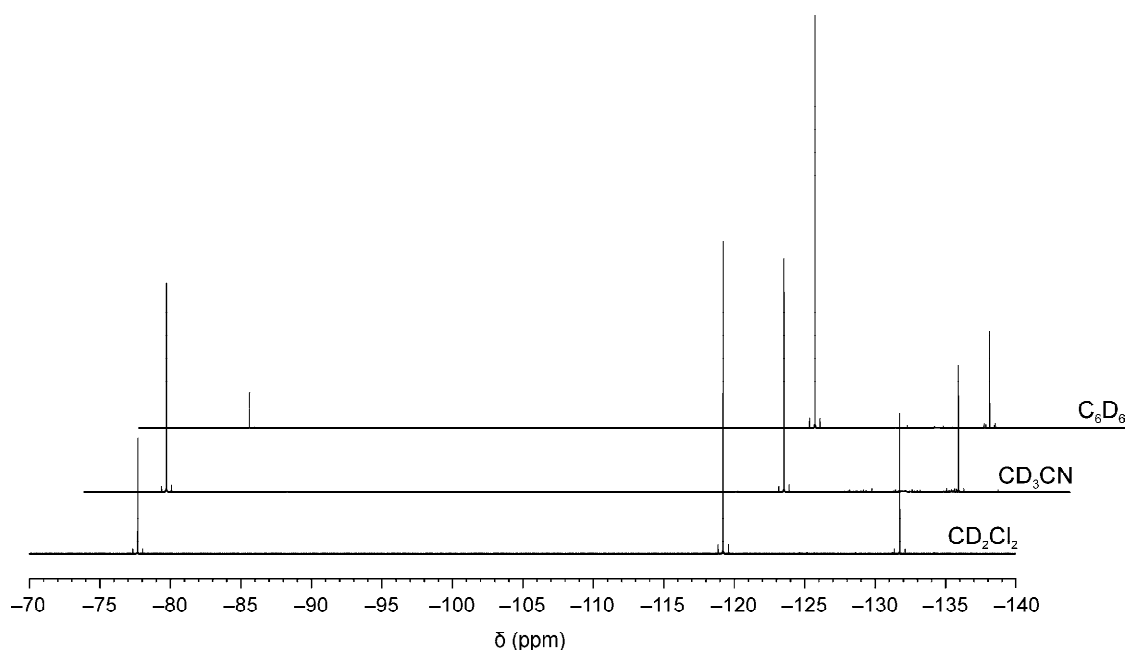


Abb. 4-16: ^{19}F -NMR-Teilspektren von **73** in CD_2Cl_2 (unten), CD_3CN (Mitte) und C_6D_6 (oben).

Im Bereich von -75 bis -80 ppm ist das ^{19}F -Resonanzsignal des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **73** zu erkennen. Die zwei ^{19}F -Resonanzsignale bei ca. -120 und -130 ppm sind den beiden diastereomeren tetrakoordinierten Spezies **B** zuzuordnen, die durch Si-S-Bindungsspaltung im pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplex (**A**) und anschließende S-C-Bindungsknüpfung entstehen. Da die tetrakoordinierte Spezies **B** ein Stereozentrum besitzt, ist in den Lösungs-NMR-Spektren auch jeweils ein doppelter Signalsatz erkennbar. Dadurch erniedrigt sich auch die Empfindlichkeit der ^{29}Si -Detektion. So konnten im Fall von **72** und **75** keine entsprechenden ^{29}Si -NMR-Signale gefunden werden, obwohl das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum die tetrakoordinierte Spezies aufzeigte. Die Verhältnisse von **A**:**B** wurden im Fall von **73** durch Integration der ^{19}F -Resonanzsignale bestimmt und sind mit denen aus den ^1H -NMR-Spektren identisch. Die Zuordnung der Signale wurde durch ^{19}F , ^{29}Si -COSY- und ^1H , ^{29}Si -COSY-NMR-Spektroskopie unterstützt.

In Abb. 4-17 erkennt man deutlich drei Kreuzsignale. Die ^{29}Si -Resonanzsignale sind durch die $^1J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung jeweils in Dubletts aufgespalten. Das Kreuzsignal bei -74 ppm im ^{29}Si -NMR ist der Verbindung **73** selbst zuzuordnen, die beiden bei -37 ppm den zwei diastereomeren tetrakoordinierten Spezies **B**. Diese besitzen eine recht ähnliche ^{29}Si -chemische Verschiebung und überlagern zum Teil im 1D- ^{29}Si -NMR-Spektrum, wohingegen die korrespondierenden ^{19}F -Resonanzsignale mit über 10 ppm separiert sind.

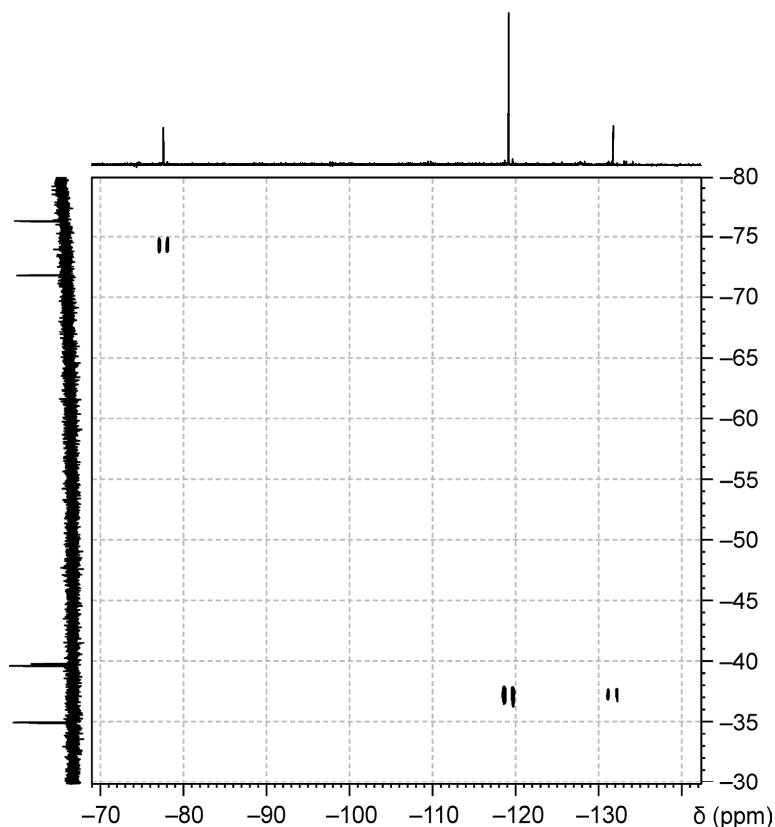


Abb. 4-17: ^{19}F , ^{29}Si -COSY-Teilspektrum von **73** in CD_2Cl_2 .

Das ^1H , ^{29}Si -COSY-Spektrum (Abb. 4-18) zeigt ebenfalls Kreuzsignale für **73** und die beiden durch Dissoziation resultierenden tetrakoordinierten Spezies. Die entsprechenden ^{29}Si -Resonanzsignale koppeln über zwei Bindungen mit den Protonen des Methyl-Substituenten. Sowohl im ^1H - als auch im ^{29}Si -NMR-Teil sind die Resonanzsignale durch die entsprechende Fluorkopplung in Dubletts aufgespalten.

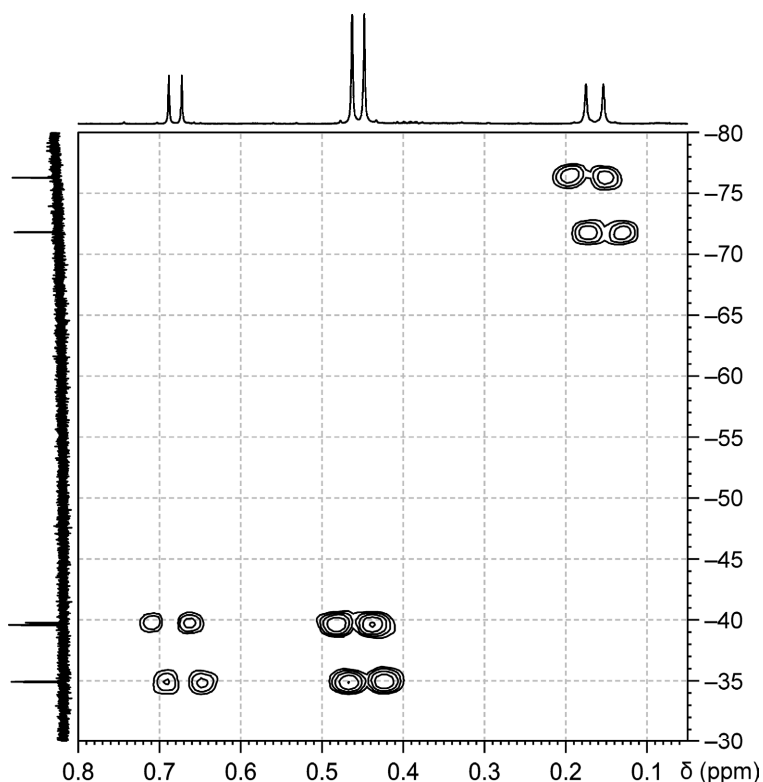


Abb. 4-18: ^1H , ^{29}Si -COSY-Teilspektrum von **73** in CD_2Cl_2 .

Auch für Verbindung **73** konnte ein starker Einfluss des Lösungsmittels auf das dynamische Gleichgewicht in Lösung gefunden werden. In allen drei untersuchten Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 , CD_3CN und C_6D_6) überwiegt jedoch die dissoziierte Form **B**. Obwohl in Dichlormethan ein Verhältnis **A**:**B** von 3:7 vorliegt, gelang es Verbindung **73** aus diesem Lösungsmittel zu kristallisieren, jedoch mit nur geringer Ausbeute. Mit Hilfe der ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie im Festkörper wurde sichergestellt, dass es sich ausschließlich um die pentakoordinierte Verbindung **73** handelt. Durch Lösen in C_6D_6 dissoziiert **73** zu 92% in die tetrakoordinierten Spezies. Es konnte damit gezeigt werden, dass durch Substitution der Liganden das dynamische Gleichgewicht gezielt gesteuert werden kann. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration dieses Gleichgewichts durchgeführt, jedoch wurde keine signifikante Änderung festgestellt.

Alle pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit dem dreizähligen *O,N,O*-Liganden zeigen keine Dissoziation in Lösung, da diese nicht über eine labile Si–S-Bindung zu dem Liganden verfügen. Auch die Verbindungen **61** und **62** mit Silicium–Chalkogen-Bindung sind in Lösung stabil.

Interessant ist jedoch das Verhalten der Germanium(IV)-Komplexe **84** und **85** in Lösung. Diese besitzen ebenfalls den dreizähligen *S,N,O*-Liganden wie die zuvor diskutierten Silicium(IV)-Komplexe mit dynamischem Verhalten in Lösung. Jedoch wird bei **84** und **85** keine Dissoziation in Lösung beobachtet. Dies kann mit der wesentlich größeren Bindungsenergie der Ge–S- gegenüber der Si–S-Bindung erklärt werden. Daher findet keine Ge–S-Bindungsspaltung mit anschließender S–C-Bindungsknüpfung statt.

5 Kristallstrukturanalysen

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Von den Verbindungen **3**·6H₂O, **5**·2CH₃CN, **6**·5/2CH₃CN, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, **19**, **20**, **22**, **24**, **26**, **27**, **28**·3DMSO, **35–39**, **41**, **44**, **49**, **52**, **54**, **55**·CH₃CN, **56–60**, **61**·CH₃CN, **62**·CH₃CN, **63**, **65**, **67**·CH₃CN, **68**·CH₃CN, **71**, **73**, **75**, **76**, **79**, **81**·1/2CH₃CN und **83–86** konnten die Strukturen im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. Geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einen Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte mit einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius (**3**·6H₂O, **5**·2CH₃CN, **6**·5/2CH₃CN, **14**·CH₃OH, **19**, **22**, **38**, **44**, **49**, **52**, **57**, **59**, **61**·CH₃CN; Montel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (**11**·CH₃OH, **13**, **17**·CH₃OH·CH₃CN, **20**, **24**, **26**, **27**, **28**·3DMSO, **35–37**, **39**, **41**, **54**, **55**·CH₃CN, **56**, **58**, **60**, **62**·CH₃CN, **63**, **65**, **67**·CH₃CN, **68**·CH₃CN, **71**, **73**, **75**, **76**, **79**, **81**·1/2CH₃CN, **83–86**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97^[25]). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.^[25] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, mit Ausnahme einiger Kohlenstoff-Atome der fehlgeordneten Struktur von **36**, welche isotrop verfeinert wurden. Alle CH-Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. In den Legenden der jeweiligen Strukturabbildungen sind lediglich ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Abbildungen der Molekülstrukturen mit Angaben der vollständigen Nummerierungsschemata, Tabellen der kristallographischen Daten mit Angaben zu den Kristallstrukturanalysen sowie Tabellen der Atomkoordinaten, der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome und der Daten der Wasserstoff-Brückenbindungssysteme^[26] finden sich im Anhang A. Die zur Diskussion der Bindungen herangezogenen Kovalenzradien wurden aus Literatur [27] entnommen.

Für pentakoordinierte Systeme gibt es zwei energetisch günstige Koordinationspolyeder, die trigonale Bipyramide (TBP) und die quadratische Pyramide (QP). Im Kristall finden sich für pentakoordinierte Systeme häufig Geometrien, die auf der Berry-Pseudorotations-Koordinate durchlaufen werden. Dabei stellt ein Verzerrungsgrad von 0% die ideale trigonale Bipyramide dar, während ein Verzerrungsgrad von 100% eine ideale quadratische Pyramide beschreibt. Die Verzerrungsgrade wurden mit Hilfe des Programms Platon^[26] ermittelt.

5.2 Kristallstrukturen von zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten mit (R,R) -Tartrato(4-)-Liganden^a

5.2.1 Kristallstruktur von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^b

Verbindung $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril/Wasser-Gemisch [1:1:2 (v/v/v)]). Die Molekülstruktur von **3** im Kristall von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 5-1 gezeigt.

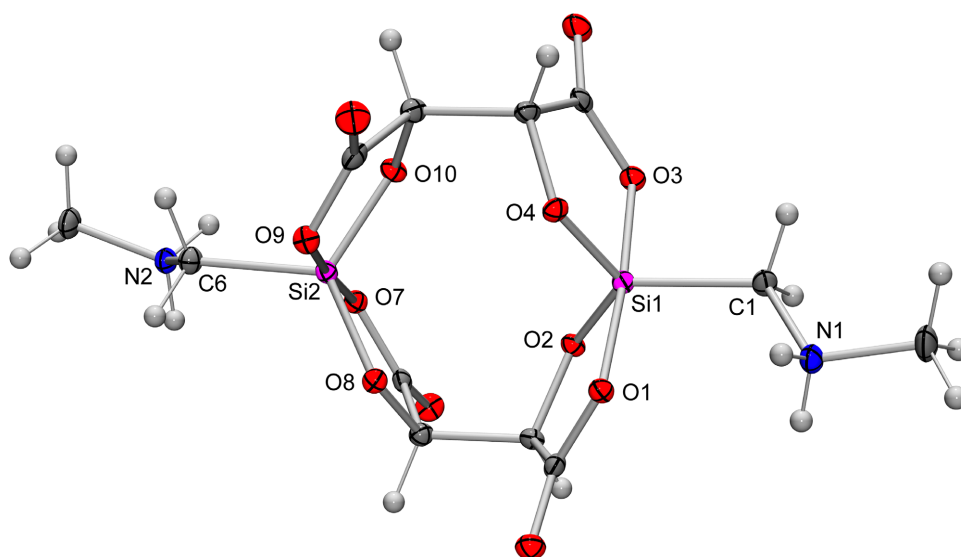


Abb. 5-1: Molekülstruktur von **3** im Kristall von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8058(9), Si1–O2 1.6739(10), Si1–O3 1.7945(10), Si1–O4 1.6724(10), Si1–C1 1.8881(14), Si2–O7 1.8086(10), Si2–O8 1.6683(10), Si2–O9 1.8062(10), Si2–O10 1.6659(9), Si2–C6 1.8845(14); O1–Si1–O2 88.71(5), O1–Si1–O3 175.10(5), O1–Si1–O4 88.53(5), O1–Si1–C1 94.55(5), O2–Si1–O3 88.89(5), O2–Si1–O4 123.59(5), O2–Si1–C1 119.60(6), O3–Si1–O4 89.24(5), O3–Si1–C1 90.35(5), O4–Si1–C1 116.79(6), O7–Si2–O8 89.05(5), O7–Si2–O9 175.34(5), O7–Si2–O10 88.25(5), O7–Si2–C6 94.46(5), O8–Si2–O9 88.83(5), O8–Si2–O10 123.09(5), O8–Si2–C6 120.13(6), O9–Si2–O10 89.43(5), O9–Si2–C6 90.20(5), O10–Si2–C6 116.76(6).

Die beiden Si-Koordinationspolyeder des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **3** können als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden, in denen jeder der beiden (R,R) -Tartrato(4-)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen überspannt. Der Verzerrungsgrad TBP → QP beträgt 12.1% (Si1,

^a Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden in diesem Kapitel auch die $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **24** und **27**, sowie die Edukte **20** und **26** behandelt.

^b Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 98(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; a , 8.6264(2) Å; b , 14.6727(4) Å; c , 17.9636(5) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0246.

C1 als Pivot-Atom) bzw. 11.1% (Si2, C6 als Pivot-Atom). Die dargestellte Struktur gibt die absolute Konfiguration an den Stereozentren des optisch aktiven zweikernigen (Δ,Δ,R,R,R,R)-konfigurierten Silicium(IV)-Komplexes richtig wieder. Zum einen wurde enantiomerenreine (R,R)-(+)-Weinsäure eingesetzt, deren Umsetzung keinen Einfluss (im Sinne einer Racemisierung) auf die Stereozentren hat. Zum anderen wurde die (Δ,Δ,R,R,R,R)-Konfiguration durch den Flack-Parameter^[28] mit $x = 0.00$ und dessen Standardabweichung ($u = 0.7$) gestützt. Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungen der SiO_4C -Gerüste sind mit 1.7945(10)–1.8086(10) Å signifikant länger (etwa 13 pm) als die äquatorialen mit 1.6659(9)–1.6739(10) Å. Die Si–C-Bindungslängen betragen 1.8881(14) bzw. 1.8845(14) Å. Der Si1...Si2-Abstand beträgt 4.042 Å.

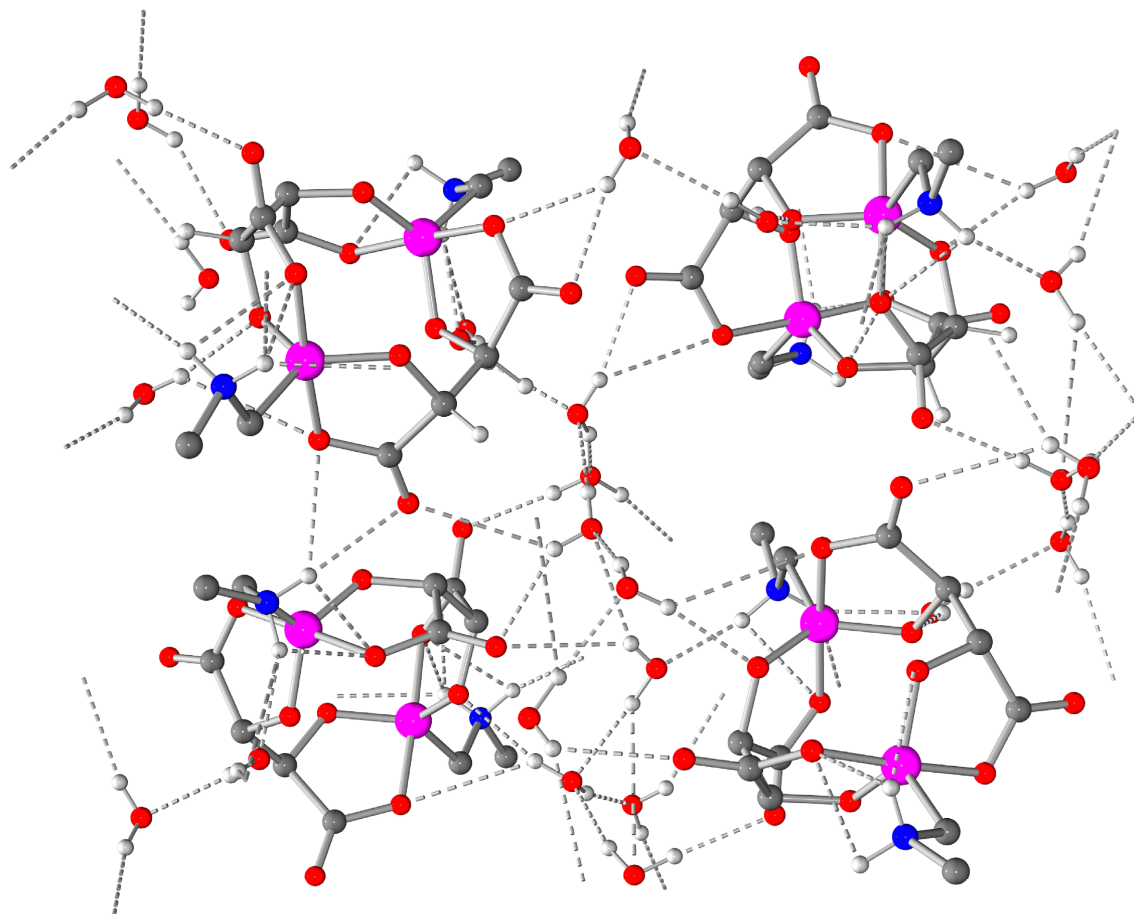


Abb. 5-2: Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $3 \cdot 6H_2O$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung eines komplizierten dreidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystems führen (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A15 wiedergegeben). Abgebildet ist die Elementarzelle entlang des [1 0 0]-Vektors.

Das kompliziert aufgebaute dreidimensionale Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 5-2 gezeigt. Einzelheiten zur Geometrie und den relevanten Abständen des Wasserstoff-Brückenbindungssystems von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gehen aus Tabelle A15 hervor.

5.2.2 Kristallstruktur von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^a$

Verbindung $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisierte bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [2:1 (v/v)]). Die Molekülstruktur von **5** im Kristall von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ist in Abb. 5-3 gezeigt.

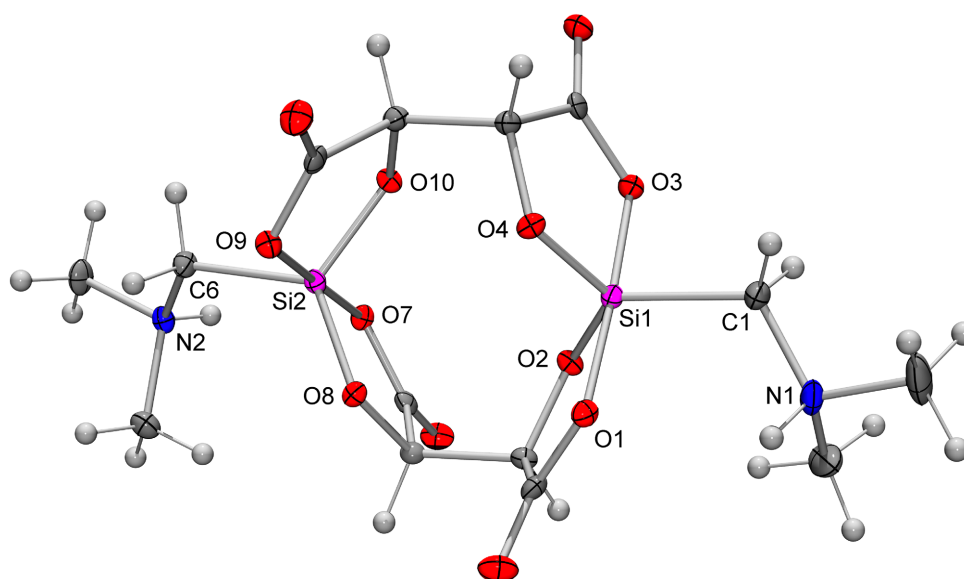


Abb. 5-3: Molekülstruktur von **5** im Kristall von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8367(11), Si1–O2 1.6613(12), Si1–O3 1.7876(11), Si1–O4 1.6737(11), Si1–C1 1.8907(17), Si2–O7 1.8092(11), Si2–O8 1.6704(11), Si2–O9 1.7982(11), Si2–O10 1.6581(11), Si2–C6 1.8963(16); O1–Si1–O2 88.26(5), O1–Si1–O3 177.25(5), O1–Si1–O4 88.11(5), O1–Si1–C1 92.91(7), O2–Si1–O3 91.36(6), O2–Si1–O4 122.70(6), O2–Si1–C1 120.79(7), O3–Si1–O4 89.80(5), O3–Si1–C1 89.63(7), O4–Si1–C1 116.51(7), O7–Si2–O8 88.72(5), O7–Si2–O9 178.02(6), O7–Si2–O10 89.78(5), O7–Si2–C6 91.44(6), O8–Si2–O9 89.88(5), O8–Si2–O10 122.16(6), O8–Si2–C6 121.64(6), O9–Si2–O10 89.78(5), O9–Si2–C6 90.49(6), O10–Si2–C6 116.20(7).

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **5** besitzt zwei SiO_4C -Gerüste, und die beiden Si-Koordinationspolyeder können als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden, in denen jeder der beiden (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen überspannt. Verglichen mit **3**

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, $P2_1$; *a*, 8.8002(2) Å; *b*, 8.0619(2) Å; *c*, 17.5122(4) Å; α , 90° ; β , $100.9140(10)^\circ$; γ , 90° ; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0279.

unterscheidet sich die Struktur von **5** nur dadurch, dass zwei Methylammonio-Einheiten in **3** durch zwei Dimethylammonio-Fragmente ausgetauscht wurden und somit an jedem Ammonio-Zentrum nur noch eine N–H-Funktion verbleibt. Der Verzerrungsgrad TBP \rightarrow QP beträgt 7.8% (Si1, C1 als Pivot-Atom) bzw. 6.9% (Si2, C6 als Pivot-Atom). Der Flack-Parameter^[28] von $x = 0.02$ und dessen Standardabweichung ($u = 0.7$) reicht nach den Vorgaben nicht aus, die $(\Delta, \Delta, R, R, R, R)$ -Konfiguration allein durch die Kristallstruktur zu belegen. Als zusätzliche Information dient jedoch, dass bei der Synthese enantiomerenreine (R, R) -(+)-Weinsäure eingesetzt wurde, deren Umsetzung keinen Einfluss (im Sinne einer Racemisierung) auf die Stereozentren hat. Die dargestellte Struktur gibt deshalb die absolute Konfiguration an den Stereozentren des optisch aktiven zweikernigen $(\Delta, \Delta, R, R, R, R)$ -konfigurierten Silicium(IV)-Komplexes richtig wieder. Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich, wie schon bei **3** beobachtet, in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungen mit 1.7876(11)–1.8367(11) Å zeigen eine maximale Abweichung von 5 pm und sind signifikant länger als die äquatorialen mit 1.6581(11)–1.6737(11) Å. Die Si–C-Bindungslängen betragen 1.8907(17) bzw. 1.8963(16) Å und sind somit 1 pm länger als die entsprechenden Bindungen von **3**. Der Si1...Si2-Abstand beträgt 4.042 Å.

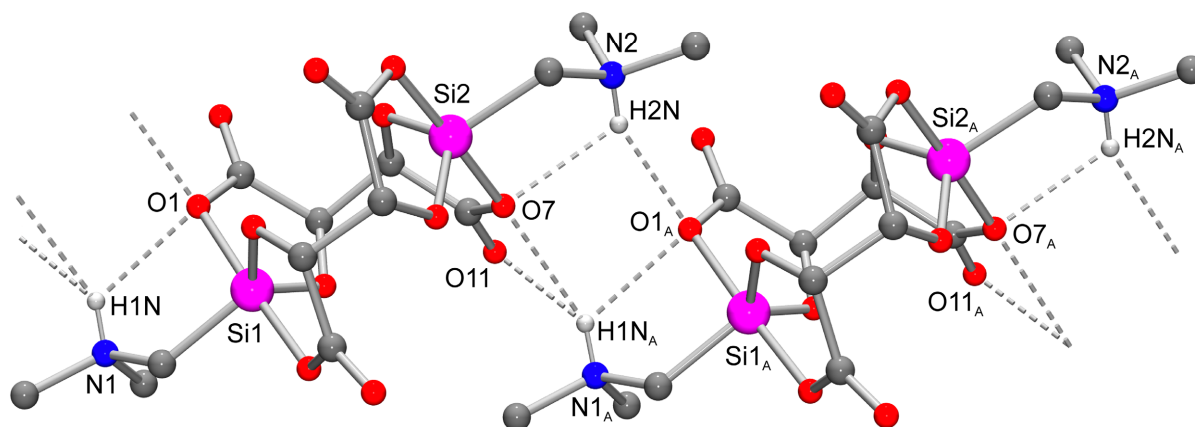


Abb. 5-4: Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem von **5** im Kristall von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang des $[0\ 1\ 0]$ -Vektors führen (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A18 wiedergegeben).

Im Kristall von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ finden sich für jedes Molekül je zwei intramolekulare N–H...O1-Wasserstoff-Brückenbindungen und intermolekulare (gegabelte) N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindung, die zur Ausbildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang des

[0 1 0]-Vektors führen (Abb. 5-4). Die Si1–O1-Bindung ist im Vergleich zu den anderen axialen Si–O-Bindungen, die nicht am Wasserstoff-Brückenbindungssystem beteiligt sind, um 5 pm verlängert, da das O1-Atom eine Akzeptorfunktion in einer intramolekularen N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindung einnimmt. Die Si1–O7-Bindung hingegen ist nur um 1–2 pm verlängert.

5.2.3 Kristallstruktur von $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}^a$

Verbindung $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [1:1 (v/v)]). Die Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **6** im Kristall von $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$ sind in Abb. 5-5 gezeigt. Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **6** besitzt zwei SiO_4C -Gerüste, und die Si-Koordinationspolyeder können als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden. In jedem der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle, deren Bindungslängen und -winkel sehr ähnlich sind, überspannt jeder der (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9/O21, O23; O27, O29) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10/O22, O24; O28, O210) Positionen. Der Verzerrungsgrad TBP → QP beträgt 9.6–11.3% (C1, C2, C21 und C22 sind die Pivot-Atome). Verbindung **6** ($n = 2$) unterscheidet sich von **5** ($n = 1$) durch die Länge der $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{N}$ -Kette, also durch eine Verlängerung des Spacers zwischen dem Silicium- und dem Stickstoff-Atom. Das Ammonio-Zentrum selbst bleibt unverändert. Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich, wie schon zuvor beobachtet, in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.8009(18)–1.84040(17) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.6627(17)–1.6694(18) Å, liegen jedoch in dem für **5** gefundenen Bereich. Offensichtlich dirigieren die (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden neben der absoluten Konfiguration an den Silicium-Atomen (Δ -Konfiguration) auch die Bindungslängen und -winkel zu einem erheblichen Teil, da es sich bei dem „käfigartigen“ Grundgerüst um eine vergleichsweise starre, unflexible Einheit handelt. Der Si1···Si2-Abstand beträgt 4.068 Å, der Si21···Si22-Abstand 4.067 Å. Der einzige erwähnenswerte Unterschied zwischen **5** und **6** ist die Verlängerung der Si–C-Bindungen um etwa 2 pm (1.873(3)–1.876(16) Å).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, *P*1; *a*, 9.1917(4) Å; *b*, 9.2041(3) Å; *c*, 18.6666(8) Å; α , 76.693(2)°; β , 81.512(2)°; γ , 66.333(2)°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0410.

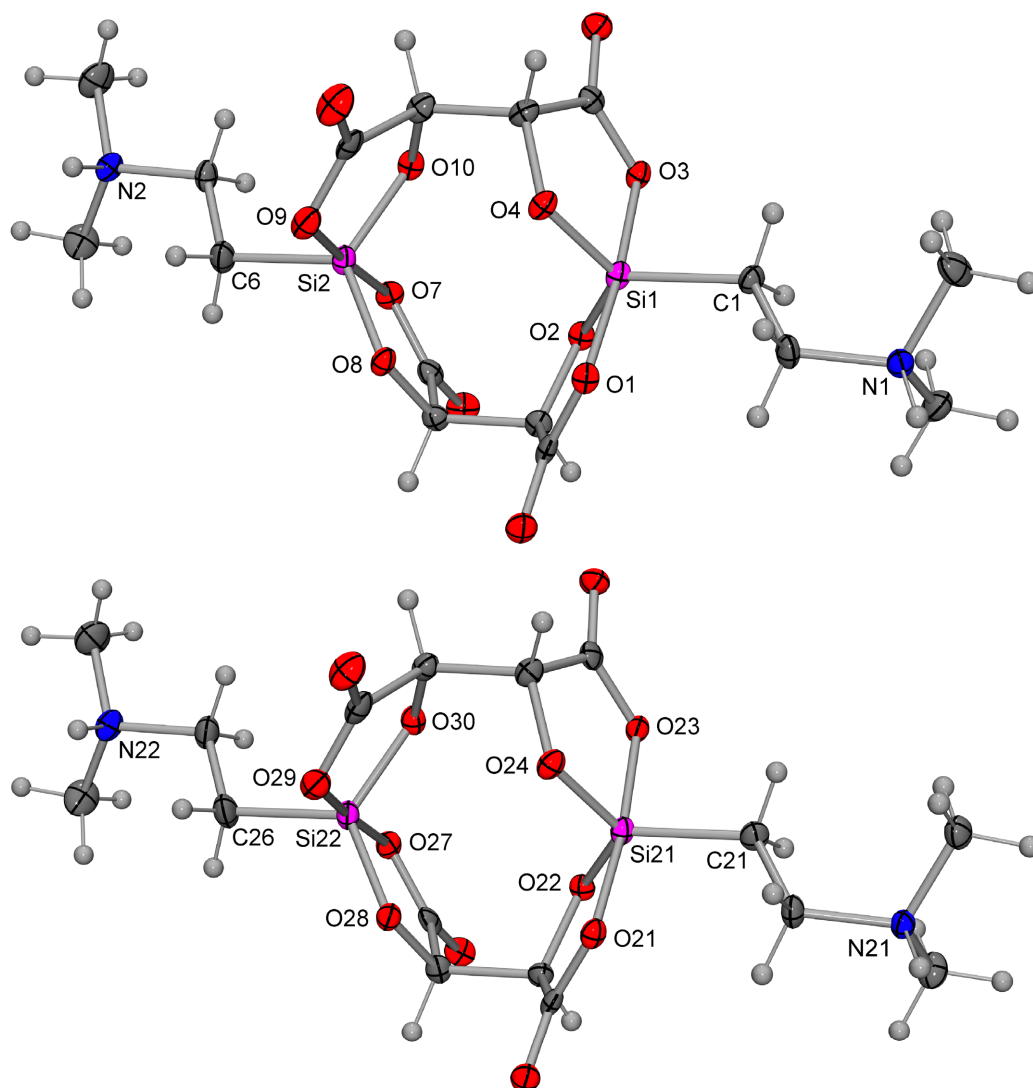


Abb. 5-5: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **6** im Kristall von **6**·5/2CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül 1*; Si1–O1 1.8090(16), Si1–O2 1.6630(18), Si1–O3 1.8408(17), Si1–O4 1.6669(17), Si1–C1 1.875(2), Si2–O7 1.8409(18), Si2–O8 1.6639(17), Si2–O9 1.8074(19), Si2–O10 1.6693(17), Si2–C6 1.876(2); O1–Si1–O2 89.16(8), O1–Si1–O3 174.53(8), O1–Si1–O4 89.13(8), O1–Si1–C1 95.50(9), O2–Si1–O3 88.25(8), O2–Si1–O4 121.78(9), O2–Si1–C1 117.58(10), O3–Si1–O4 88.14(8), O3–Si1–C1 89.97(9), O4–Si1–C1 120.51(10), O7–Si2–O8 88.44(8), O7–Si2–O9 175.25(8), O7–Si2–O10 88.57(8), O7–Si2–C6 91.73(11), O8–Si2–O9 89.53(8), O8–Si2–O10 122.25(9), O8–Si2–C6 117.88(10), O9–Si2–O10 88.89(9), O9–Si2–C6 93.01(11), O10–Si2–C6 119.85(10). *Molekül 2*; Si21–O21 1.8040(17), Si21–O22 1.6670(18), Si21–O23 1.8393(16), Si21–O24 1.6679(17), Si21–C21 1.874(3), Si22–O27 1.8382(17), Si22–O28 1.6627(17), Si22–O29 1.8092(18), Si22–O30 1.6694(18), Si22–C26 1.873(3); O21–Si21–O22 89.19(8), O21–Si21–O23 173.89(8), O21–Si21–O24 88.42(8), O21–Si21–C21 95.57(9), O22–Si21–O23 88.40(8), O22–Si21–O24 122.15(9), O22–Si21–C21 117.06(10), O23–Si21–O24 88.12(8), O23–Si21–C21 90.52(9), O24–Si21–C21 120.69(11), O27–Si22–O28 88.38(8), O27–Si22–O29 175.05(9), O27–Si22–O30 88.58(8), O27–Si22–C26 91.95(11), O28–Si22–O29 89.23(8), O28–Si22–O30 122.43(9), O28–Si22–C26 117.68(11), O29–Si22–O30 89.04(9), O29–Si22–C26 93.00(11), O30–Si22–C26 119.88(11).

Im Kristall von **6** finden sich für jedes Molekül vier intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen, wobei jedes Molekül mit je zwei Akzeptor- und zwei Donoratomen daran beteiligt ist. Anders als bei den zuvor diskutierten $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicaten führt der verlängerte Spacer von **6** zwischen dem Silicium- und Stickstoff-Atom dazu, dass keine intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen gebildet werden. Daher kommt es nicht wie bei **5** zur Ausbildung von Ketten, stattdessen werden zweidimensionale unendliche Schichten in der (0 1 0)-Ebene gebildet (Abb. 5-6). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abb. 5-6 nur der Ausschnitt einer Schicht gezeigt. Der Abstand der Mittelpunkte zweier Schichten beträgt etwa 10 Å, zwischen diesen Schichten sind die Acetonitril-Solvatmoleküle eingelagert.

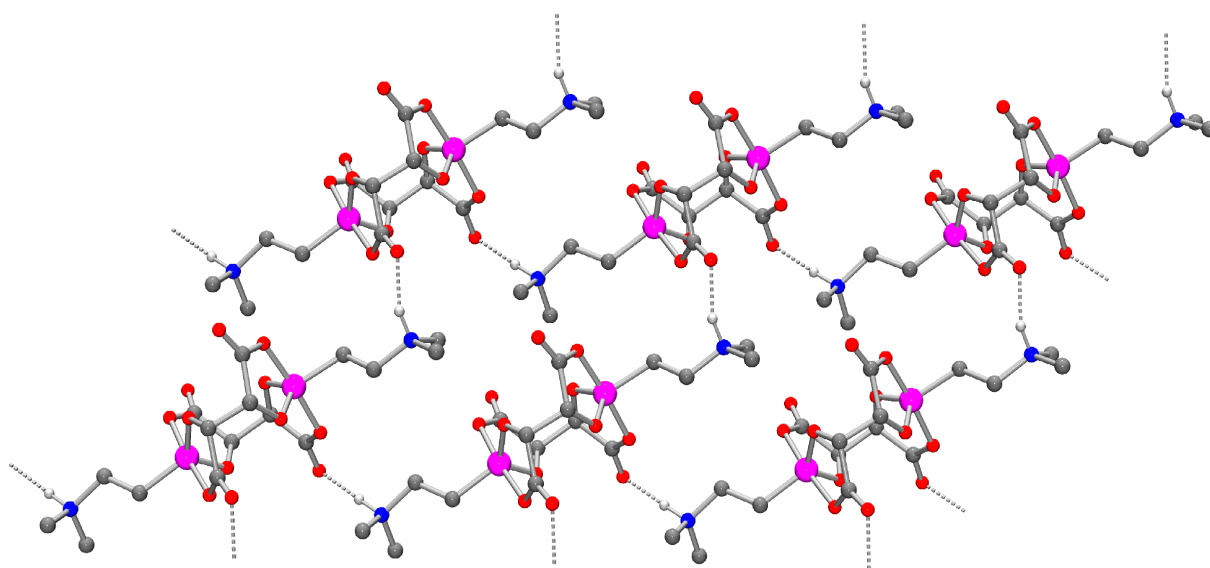


Abb. 5-6: Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem von **6** im Kristall von **6**·5/2CH₃CN. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung zweidimensionaler unendlicher Schichten in der (0 0 1)-Ebene führen (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A21 wiedergegeben).

5.2.4 Kristallstruktur von **11**·CH₃OH^a

Verbindung **11**·CH₃OH kristallisierte bei 20 °C unter Lichtausschluss direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [3:5 (v/v)]). Die Molekülstruktur von **11** im Kristall von **11**·CH₃OH ist in Abb. 5-7 gezeigt.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P*2₁2₁2₁; *a*, 10.9012(7) Å; *b*, 14.7074(9) Å; *c*, 14.7740(14) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0398.

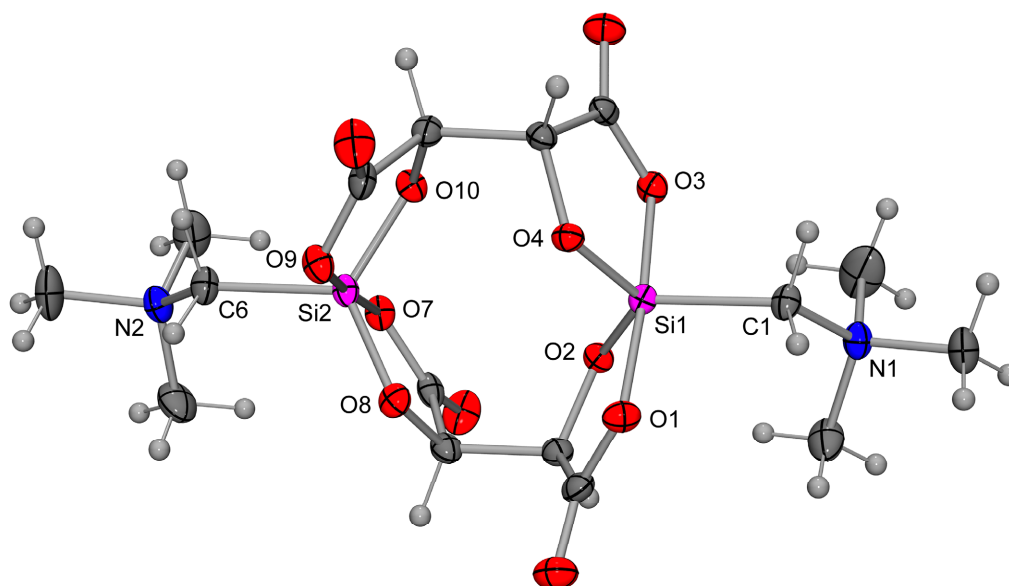


Abb. 5-7: Molekülstruktur von **11** im Kristall von **11**·CH₃OH mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8392(16), Si1–O2 1.6718(16), Si1–O3 1.8105(16), Si1–O4 1.6646(16), Si1–C1 1.915(2), Si2–O7 1.8046(17), Si2–O8 1.6710(17), Si2–O9 1.8082(17), Si2–O10 1.6782(16), Si2–C6 1.921(2); O1–Si1–O2 88.50(8), O1–Si1–O3 175.41(7), O1–Si1–O4 87.96(8), O1–Si1–C1 91.06(9), O2–Si1–O3 89.86(8), O2–Si1–O4 123.14(8), O2–Si1–C1 120.65(9), O3–Si1–O4 89.34(8), O3–Si1–C1 93.46(9), O4–Si1–C1 116.14(9), O7–Si2–O8 89.20(8), O7–Si2–O9 175.86(7), O7–Si2–O10 88.17(8), O7–Si2–C6 97.79(9), O8–Si2–O9 89.80(8), O8–Si2–O10 123.53(8), O8–Si2–C6 116.91(10), O9–Si2–O10 89.03(8), O9–Si2–C6 86.24(9), O10–Si2–C6 119.33(9).

In dem zweikernigen Silicium(IV)-Komplex mit (Δ,Δ,R,R,R,R)-Konfiguration verbrücken zwei vierzählige (R,R)-Tartrato(4⁻)-Liganden die beiden Silicium-Atome, wobei jeder Ligand jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen überspannt. Verbindung **11** unterscheidet sich von **3** und **5** durch die Anzahl der Methyl-Gruppen an den Ammonio-Zentren. Die Serie **3** \rightarrow **5** \rightarrow **11** entspricht einem sukzessiven Austausch der NH-Funktionen gegen NCH₃-Gruppen. Verbindung **11** verfügt somit über keine NH-Funktion mehr, die eine potentielle Donorgruppe für N–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen darstellt. Der Verzerrungsgrad TBP \rightarrow QP von **11** beträgt 11.0% (Si1, C1 als Pivot-Atom) bzw. 11.6% (Si2, C6 als Pivot-Atom). Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.8046(17)–1.8392(16) Å signifikant länger (15 pm) als die äquatorialen mit 1.6646(16)–1.6782(16) Å. Die Si1–O1-Bindung ist im Vergleich zu den anderen drei axialen Si–O-Bindungen um 3 pm verlängert, da das Carboxylatsauerstoff-Atom, welches axial zu O1 steht, eine Akzeptorfunktion in einer intermolekularen O–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindung zum Methanol-Solvatmolekül einnimmt. Die Si–C-Bindungslängen sind mit

1.9150(2) bzw. 1.9210(2) Å um etwa 2 pm länger als jene von **3** und **5**. Der Si1...Si2-Abstand von 4.045 Å hingegen stimmt recht gut mit den entsprechenden Werten für **3** und **5** überein.

5.2.5 Kristallstruktur von **13**^a

Verbindung **13** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [2:1 (v/v)]). Die Molekülstruktur von **13** im Kristall ist in Abb. 5-8 gezeigt.

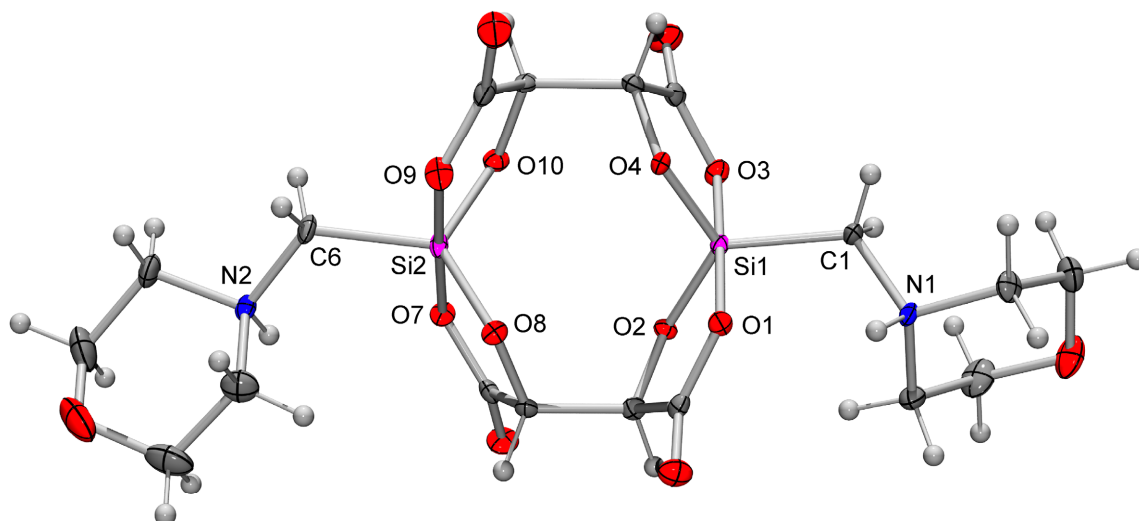


Abb. 5-8: Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.816(2), Si1–O2 1.6707(19), Si1–O3 1.784(2), Si1–O4 1.6491(19), Si1–C1 1.890(3), Si2–O7 1.817(2), Si2–O8 1.658(2), Si2–O9 1.790(2), Si2–O10 1.663(2), Si2–C6 1.890(3); O1–Si1–O2 88.31(9), O1–Si1–O3 178.61(10), O1–Si1–O4 89.75(10), O1–Si1–C1 91.43(11), O2–Si1–O3 90.40(10), O2–Si1–O4 122.02(10), O2–Si1–C1 122.40(12), O3–Si1–O4 90.49(10), O3–Si1–C1 89.70(11), O4–Si1–C1 115.57(11), O7–Si2–O8 88.59(10), O7–Si2–O9 178.12(11), O7–Si2–O10 89.64(10), O7–Si2–C6 91.68(11), O8–Si2–O9 90.27(10), O8–Si2–O10 122.22(10), O8–Si2–C6 126.09(13), O9–Si2–O10 89.72(10), O9–Si2–C6 90.20(12), O10–Si2–C6 111.69(13).

Das zwitterionische zweikernige $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **13** besitzt zwei SiO_4C -Gerüste, deren Si-Koordinationspolyeder als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können. Innerhalb des optisch aktiven zweikernigen Silicium(IV)-Komplexes besetzen die beiden (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen. Die Struktur von **13** unterscheidet sich formal von **5** dadurch, dass die Dimethylammonio-Fragmente gegen zwei Morpholinio-Gruppen ausgetauscht wurden und somit zwei Ammonio-Zentren mit je einer NH-Funktion erhalten bleiben. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.784(2)–1.817(2) Å signifikant länger als die äqua-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; *a*, 7.8409(6) Å; *b*, 12.3676(13) Å; *c*, 23.1111(18) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0494.

torialen mit 1.6491(19)–1.6707(19) Å. Die beiden Si–C-Bindungslängen sind gleich lang und betragen 1.8903(19) Å. Somit sind die Bindungslängen vergleichbar mit denen von **5**; lediglich der Si1...Si2-Abstand mit 3.983 Å weicht um 6 pm von der analogen Verbindung **5** ab. Verbindung **13** bildet zwei intra- und vier intermolekulare N–H...O-Wasserstoff-Bindungen aus, die zur Bildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang dem [1 0 0]-Vektor führen (Abb. 5-9). Die Si1–O1- und Si2–O7-Bindungen sind im Vergleich zu den anderen beiden axialen Si–O-Bindungen, die nicht am Wasserstoff-Brückenbindungssystem beteiligt sind, um 2 pm verlängert.

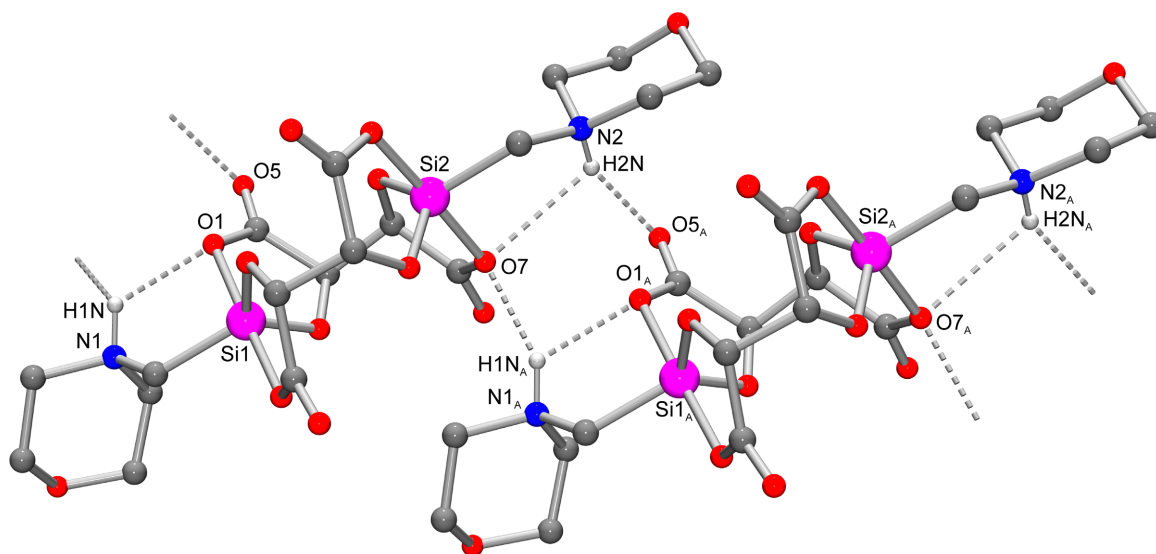


Abb. 5-9: Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem von **13** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang des [1 0 0]-Vektors führen (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A27 wiedergegeben).

5.2.6 Kristallstruktur von **14**·CH₃OH^a

Verbindung **14**·CH₃OH kristallisierte bei 20 °C unter Lichtausschluss direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [3:5 (v/v)]). Die Molekülstruktur von **14** im Kristall von **14**·CH₃OH ist in Abb. 5-10 gezeigt.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, *P*2₁2₁2₁; *a*, 15.9945(18) Å; *b*, 19.580(2) Å; *c*, 8.1186(7) Å; *α*, 90°; *β*, 90°; *γ*, 90°; *R*1 [*I* > 2σ(*I*)], 0.0543.

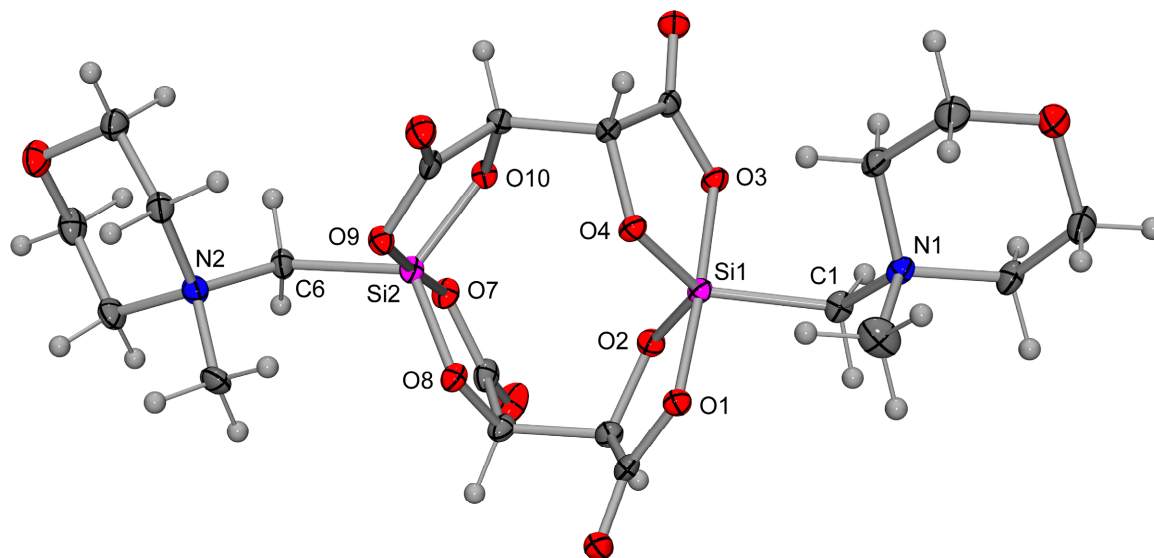


Abb. 5-10: Molekülstruktur von **14** im Kristall von **14**·CH₃OH mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.807(2), Si1–O2 1.661(2), Si1–O3 1.814(2), Si1–O4 1.668(2), Si1–C1 1.915(3), Si2–O7 1.810(2), Si2–O8 1.660(2), Si2–O9 1.791(2), Si2–O10 1.674(2), Si2–C6 1.922(3); O1–Si1–O2 89.71(11), O1–Si1–O3 176.44(11), O1–Si1–O4 87.84(11), O1–Si1–C1 92.96(12), O2–Si1–O3 90.48(11), O2–Si1–O4 122.39(11), O2–Si1–C1 113.18(12), O3–Si1–O4 89.06(11), O3–Si1–C1 90.23(12), O4–Si1–C1 124.43(12), O7–Si2–O8 90.05(11), O7–Si2–O9 177.09(11), O7–Si2–O10 88.44(10), O7–Si2–C6 87.23(12), O8–Si2–O9 90.66(11), O8–Si2–O10 120.12(11), O8–Si2–C6 117.52(13), O9–Si2–O10 88.76(10), O9–Si2–C6 94.94(11), O10–Si2–C6 122.17(13).

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **14** besitzt zwei Si-Koordinationspolyeder, die als leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können. Innerhalb des optisch aktiven zweikernigen Silicium(IV)-Komplexes besetzen die beiden (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen. Die Struktur von **14** unterscheidet sich von der von **13** dadurch, dass die NH-Funktionen der Ammonio-Zentren formal gegen NCH₃-Funktionen substituiert wurden und somit in Verbindung **14** keine NH-Donorfunktionen für die Ausbildung von N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen zu Verfügung stehen. Auf die Bindungslängen und -winkel von **14** hat dies jedoch nur wenig Auswirkung. Die axialen Si–O-Bindungslängen liegen mit 1.791(2)–1.814(2) Å fast exakt im selben Bereich wie die von **13**. Die äquatorialen Si–O-Bindungen sind mit 1.660(2)–1.674(2) Å deutlich kürzer als die axialen, aber auch in guter Übereinstimmung mit denen von **13**. Jedoch sind die Si–C-Bindungslängen von **14** (1.915(3) bzw. 1.922(3) Å) um 3 pm länger als die von **13** (1.8903(19) Å). Auch ist der Si1···Si2-Abstand mit 4.079 Å um 9.6 pm größer als der von **13** (3.983 Å).

5.2.7 Kristallstruktur von $17 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}^a$

Verbindung $17 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Methanol/Acetonitril-Gemisch [3:1 (v/v)]). Die Molekülstruktur von **17** im Kristall von $17 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ist in Abb. 5-11 gezeigt.

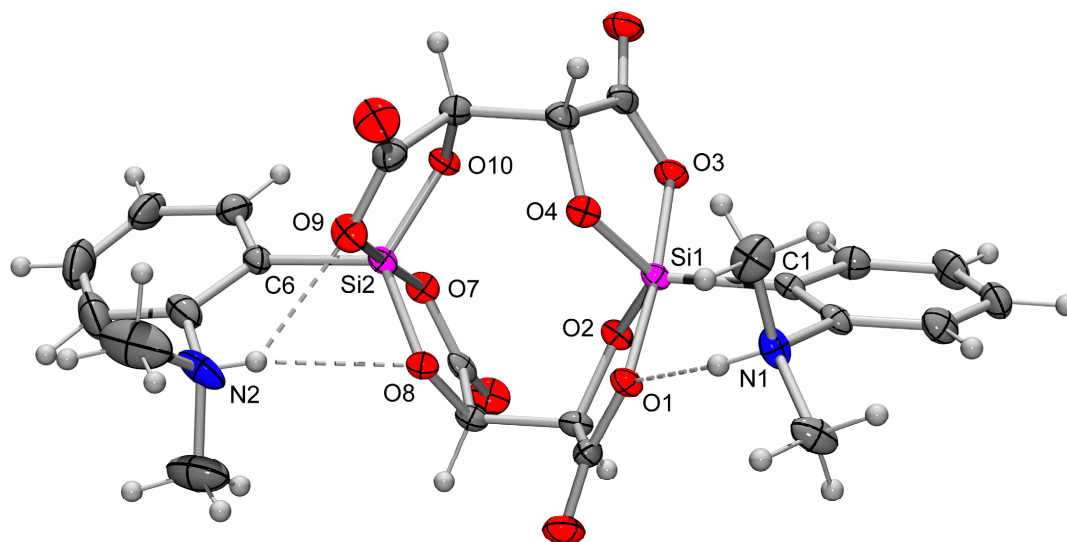


Abb. 5-11: Molekülstruktur von **17** im Kristall von $17 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien zeigen intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A33 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.8141(19), Si1–O2 1.6593(19), Si1–O3 1.7925(19), Si1–O4 1.663(2), Si1–C1 1.886(3), Si2–O7 1.786(2), Si2–O8 1.670(2), Si2–O9 1.806(2), Si2–O10 1.658(2), Si2–C6 1.877(3); O1–Si1–O2 88.43(9), O1–Si1–O3 174.30(10), O1–Si1–O4 87.71(10), O1–Si1–C1 92.45(10), O2–Si1–O3 89.57(10), O2–Si1–O4 123.68(10), O2–Si1–C1 116.88(11), O3–Si1–O4 88.96(10), O3–Si1–C1 93.22(11), O4–Si1–C1 119.42(11), O7–Si2–O8 89.49(10), O7–Si2–O9 175.43(10), O7–Si2–O10 89.77(10), O7–Si2–C6 92.04(11), O8–Si2–O9 87.79(10), O8–Si2–O10 125.55(10), O8–Si2–C6 114.86(11), O9–Si2–O10 88.83(10), O9–Si2–C6 92.43(11), O10–Si2–C6 119.57(11).

Das zwitterionische zweikernige $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **17** besitzt zwei Si-Koordinationspolyeder, die als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können. Der Verzerrungsgrad TBP \rightarrow QP von **17** beträgt 13.2% (Si1, C1 als Pivot-Atom) bzw. 15.1% (Si2, C6 als Pivot-Atom). Innerhalb des optisch aktiven zweikernigen Silicium(IV)-Komplexes besetzen die beiden (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.786(2)–1.8141(19) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.658(2)–1.670(2) Å.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *P*2₁; *a*, 8.4444(7) Å; *b*, 15.9973(18) Å; *c*, 11.3019(10) Å; α , 90°; β , 101.936(10)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0517.

Die Si–O-Bindungen, bei denen das Sauerstoff-Atom als Akzeptoratom innerhalb des Wasserstoff-Brückenbindungssystems fungiert, sind um 1–2 pm länger als die entsprechenden Si–O-Bindungen ohne Beteiligung von Wasserstoff-Brückenbindungen. Die Si–C-Bindungslängen liegen mit 1.886(3) bzw. 1.877(3) Å ziemlich genau in dem Bereich wie für **13** gefunden. Obwohl die Kohlenstoff-Ligandatome von **13** sp³-hybridisiert sind, wird eine fast identische Länge der Si–C-Bindungen von **17** beobachtet, obwohl die Kohlenstoff-Ligandatome sp²-hybridisiert sind. Der Si1...Si2-Abstand von **17** beträgt 3.971 Å.

5.2.8 Kristallstruktur von **19**^a

Verbindung **19** konnte durch Umkristallisation aus Wasser (langsames Abkühlen einer 60 °C heißen gesättigten Lösung auf 4 °C) kristallisiert werden. Die Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **19** im Kristall sind in Abb. 5-12 gezeigt. Das zwitterionische λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicat **19** besitzt zwei SiO₄C-Gerüste, und die Si-Koordinationspolyeder können als nur wenig verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden. In jedem der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle, deren Bindungslängen und -winkel sehr ähnlich sind, überspannt jeder der (R,R)-Tartrato(4-)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9/O21, O23; O27, O29) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10/O22, O24; O28, O210) Positionen. Der Verzerrungsgrad TBP → QP beträgt 6.6–10.7% (Si1, Si2, Si21; C1, C2, C21 sind die Pivot-Atome), bzw. 19.6% (Si22, C22 ist Pivot-Atom). Was Verbindung **19** von den zuvor diskutierten λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicaten unterscheidet, ist die Art des Ammonio-Zentrums. Zuvor war die formal positive Ladung immer auf einem Stickstoff-Atom lokalisiert, wohingegen sie in Verbindung **19** innerhalb des Imidazolio-Fragments delokalisiert ist. Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich, wie bei allen zuvor beschriebenen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicaten, in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7964(19)–1.8194(19) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.664(2)–1.672(2) Å. Die Si–C-Bindungslängen liegen mit 1.894(3)–1.905(3) Å in einem ähnlichen Bereich wie für die anderen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate beobachtet; auch der Si1...Si2-Abstand (3.988 Å) und der Si21...Si22-Abstand (3.977 Å) liegen in einem ähnlichen Bereich.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 203(2) K; Raumgruppe, *C2*; *a*, 25.0742(12) Å; *b*, 8.7643(4) Å; *c*, 20.0808(8) Å; *α*, 90°; *β*, 91.699(3)°; *γ*, 90°; *R1* [*I* > 2σ(*I*)], 0.0347.

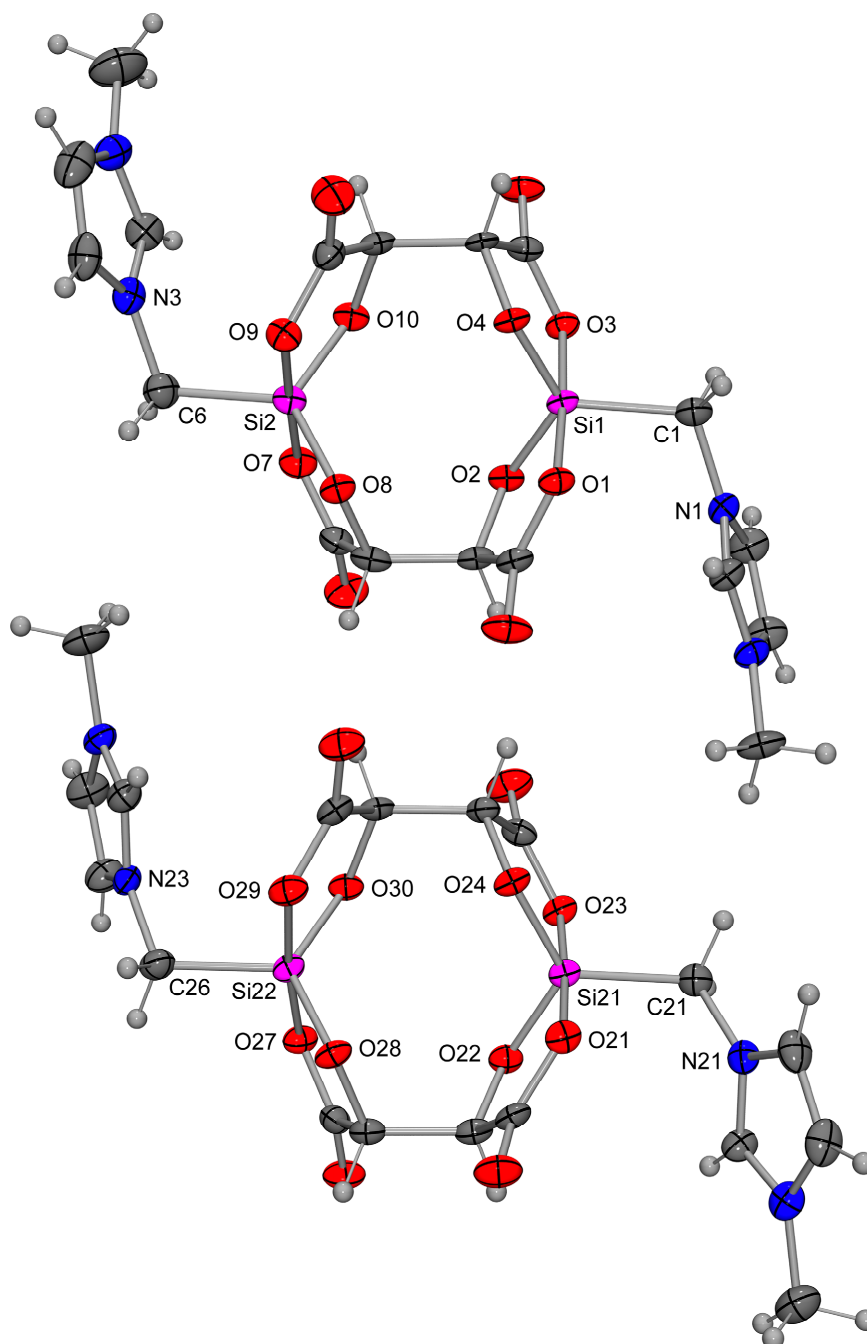


Abb. 5-12: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **19** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül 1*; Si1–O1 1.8194(19), Si1–O2 1.667(2), Si1–O3 1.807(2), Si1–O4 1.6662(19), Si1–C1 1.905(3), Si2–O7 1.8140(19), Si2–O8 1.668(2), Si2–O9 1.8089(19), Si2–O10 1.670(2), Si2–C6 1.897(3), N1–C1 1.472(4), N3–C6 1.472(4); O1–Si1–O2 89.26(9), O1–Si1–O3 176.74(10), O1–Si1–O4 88.15(9), O1–Si1–C1 90.68(11), O2–Si1–O3 90.83(9), O2–Si1–O4 124.27 (10), O2–Si1–C1 116.12(12), O3–Si1–O4 89.11(9), O3–Si1–C1 92.20(11), O4–Si1–C1 119.57(12), O7–Si2–O8 89.03(10), O7–Si2–O9 177.90(11), O7–Si2–O10 91.25(10), O7–Si2–C6 90.40(12), O8–Si2–O9 89.19(9), O8–Si2–O10 121.97(10), O8–Si2–C6 121.35(13), O9–Si2–O10 88.76(10), O9–Si2–C6 91.47(11), O10–Si2–C6 116.67(13). *Molekül 2*; Si21–O21 1.809(2), Si21–O22 1.664(2), Si21–O23 1.808(2), Si21–O24 1.6691(19), Si21–C21 1.894(3), Si22–O27 1.7964(19), Si22–O28 1.6716(19), Si22–O29 1.8061(19), Si22–O30 1.672(2), Si22–C26 1.896(3), N21–C21 1.467(4), N23–C26 1.485(4); O21–Si21–O22

89.22(9), O21–Si21–O23 176.56(10), O21–Si21–O24 88.51(9), O21–Si21–C21 94.90(11), O22–Si21–O23 90.77(9), O22–Si21–O24 122.39(10), O22–Si21–C21 115.52(11), O23–Si21–O24 88.59(9), O23–Si21–C21 88.21(11), O24–Si21–C21 122.03(11), O27–Si22–O28 89.27(9), O27–Si22–O29 174.69(11), O27–Si22–O30 88.62(9), O27–Si22–C26 93.57(11), O28–Si22–O29 88.90(9), O28–Si22–O30 127.54(10), O28–Si22–C26 115.03(11), O29–Si22–O30 88.55(9), O29–Si22–C26 91.72(11), O30–Si22–C26 117.42(11).

Die Variation des Ammonio-Zentrums ist offensichtlich für die Kernstruktur der untersuchten $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate wenig wichtig. Den größten Einfluss auf die Geometrie des Grundgerüsts scheinen die (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden zu haben. Interessant ist, dass das Edukt für die Synthese von **19** (Verbindung **20**) ebenfalls kristallographisch untersucht werden konnte, wodurch Information darüber gewonnen werden können, wie sich die Bindungslängen und -winkel durch die Koordination eines zusätzlichen Sauerstoff-Atoms an das Silicium-Atom von **20** auswirken (vgl. Kapitel 5.2.9).

5.2.9 Kristallstruktur von **20**^a

Verbindung **20** kristallisierte bei -20 °C aus Methanol/Diethylther im Verhältnis 1:2 (v/v). Die Molekülstruktur des Kations von **20** im Kristall ist in Abb. 5-13 gezeigt.

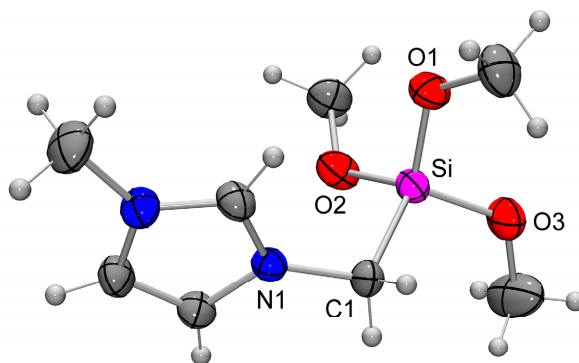


Abb. 5-13: Molekülstruktur des Kations von **20** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.6123(19), Si–O2 1.612(2), Si–O3 1.6235(18), Si–C1 1.878(2), N1–C1 1.480(3); O1–Si–O2 107.90(10), O1–Si–O3 107.87(10), O1–Si–C1 112.74(11), O2–Si–O3 115.08(12), O2–Si–C1 105.33(10), O3–Si–C1 108.04(10), Si–C1–N1 113.39(14).

Die Struktur des Kations von **20** weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms mit einer maximalen Abweichung von $6.08(12)^\circ$ vom idealen Tetraeder-Winkel auf. Die Si–O-Bindungslängen der Methoxy-Gruppen liegen im Bereich von

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; *a*, 11.6039(12) Å; *b*, 7.5643(12) Å; *c*, 16.2658(16) Å; α , 90° ; β , $100.064(11)^\circ$; γ , 90° ; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0271.

1.6123(19)–1.6235(18) Å und sind damit etwa 5 pm kürzer als die äquatorialen Si–O-Bindungen von **19** (1.664(2)–1.672(2) Å). Die Si–C1-Bindung (1.878(2) Å) von **20** ist um ca. 2 pm kürzer als die korrespondierenden Bindungen in **19** (1.894(3)–1.905(3) Å). Die Verlängerungen der Bindungen sind bedingt durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Si-Zentralatom. Auch die N1–C1-Bindung (1.480(3) Å) von **20** liegt in dem Bereich der entsprechenden Bindungen des $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates **19** (1.467(4)–1.485(4) Å).

5.2.10 Kristallstruktur von **22**^a

Verbindung **22** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Methanol). Die Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abb. 5-14 gezeigt.

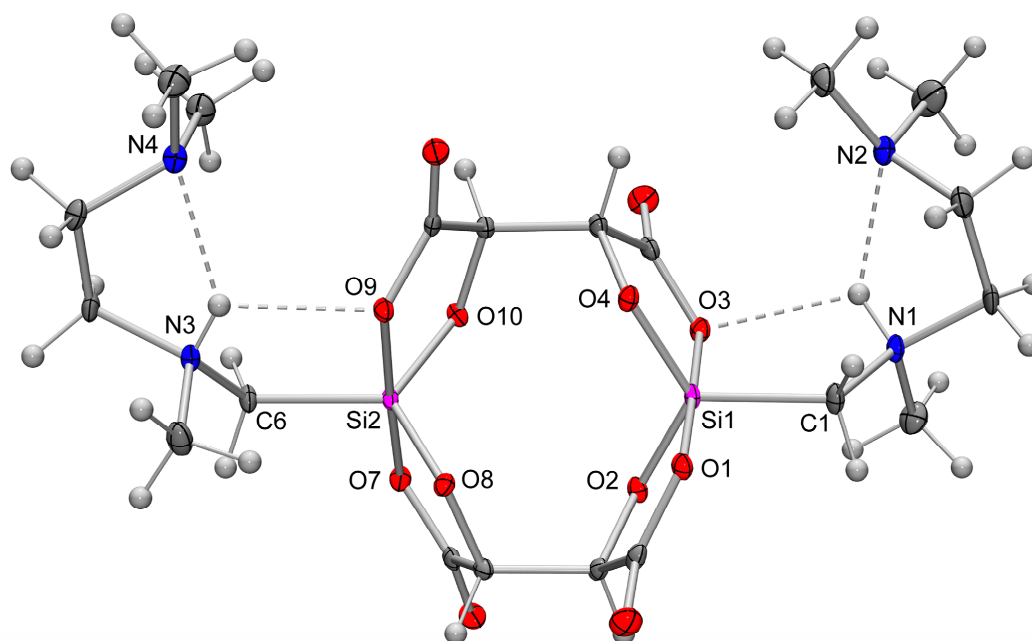


Abb. 5-14: Molekülstruktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien zeigen intramolekulare N–H...O- und N–H...N-Wasserstoff-Brückenbindungen an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A40 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.7962(12), Si1–O2 1.6645(12), Si1–O3 1.8069(12), Si1–O4 1.6657(12), Si1–C1 1.8995(15), Si2–O7 1.7880(13), Si2–O8 1.6599(12), Si2–O9 1.8081(12), Si2–O10 1.6717(11), Si2–C6 1.9100(15); O1–Si1–O2 89.65(6), O1–Si1–O3 179.07(5), O1–Si1–O4 90.52(6), O1–Si1–C1 87.29(6), O2–Si1–O3 89.71(6), O2–Si1–O4 123.16(6), O2–Si1–C1 119.56(7), O3–Si1–O4 89.28(6), O3–Si1–C1 93.61(6), O4–Si1–C1 117.21(7), O7–Si2–O8 90.36(6), O7–Si2–O9 177.88(5), O7–Si2–O10 89.41(6), O7–Si2–C6 91.05(6), O8–Si2–O9 89.88(6), O8–Si2–O10 121.19(6), O8–Si2–C6 118.23(7), O9–Si2–O10 88.66(5), O9–Si2–C6 90.69(6), O10–Si2–C6 120.58(7).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, $P2_1$; *a*, 8.7418(7) Å; *b*, 10.3555(7) Å; *c*, 15.0039(11) Å; α , 90°; β , 105.649(4)°; γ , 90°; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0472.

Das zwitterionische zweikernige $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **22** besitzt zwei SiO_4C -Gerüste, deren Si-Koordinationspolyeder als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können. Der Verzerrungsgrad $\text{TBP} \rightarrow \text{QP}$ beträgt 6.9% (Si1, C1 als Pivot-Atom) bzw. 4.6% (Si2, C6 als Pivot-Atom). Die Struktur von **22** unterscheidet sich von den anderen diskutierten $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicaten dadurch, dass die Ammonio-Gruppen von **22** noch über Amin-Funktionen verfügen. So wäre es denkbar, durch deren Koordination an die benachbarten Silicium-Atome zu einem zweikernigen hexakoordinierten $\lambda^6\text{Si},\lambda^6\text{Si}'$ -Disilicat zu kommen. Jedoch wurde eine solche Spezies weder in Lösung noch im Festkörper beobachtet. Es liegt vielmehr ein pentakoordiniertes zweikerniges $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat vor, in dem jeder der beiden (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O7, O9) und zwei äquatoriale (O2, O4; O8, O10) Positionen besetzt. Die Stickstoff-Atome der genannten Amin-Funktionen dienen neben den Sauerstoff-Atomen O3 und O9 als Akzeptoratome für intramolekulare N–H...O- und N–H...N-Wasserstoff-Brückenbindungen (Abb. 5-14). Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7880(13)–1.8081(12) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.6599(12)–1.6717(11) Å. Die beiden Si–C-Bindungslängen betragen 1.8995(15) bzw. 1.9100(15) Å, und der Si1...Si2-Abstand beträgt 4.050 Å.

5.2.11 Kristallstruktur von **24**^a

Verbindung **24** kristallisierte bei 4 °C aus Acetonitril (langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung). Die Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **24** im Kristall sind in Abb. 5-15 gezeigt. Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **24** besitzt ein SiO_4C -Gerüst, dessen Si-Koordinationspolyeder als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden kann. Der Verzerrungsgrad $\text{TBP} \rightarrow \text{QP}$ beträgt 8.6% (Si1, C1 als Pivot-Atom) bzw. 4.4% (Si21, C26 als Pivot-Atom). Die beiden 2-Methylactato(2-)-Liganden besetzen jeweils zwei axiale (O1, O3; O21, O23) und zwei äquatoriale (O2, O4; O22, O24) Positionen. Der Komplex **22** kann, bis auf das Vorhandensein der Methyl-Gruppen in den zweizähligen Liganden, als „halbe Einheit“ des zweikernigen Komplexes **22** angesehen werden. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.7905(15)–1.8287(15) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.6616(12)–1.6682(13) Å, und die Beträge sind denen von **22** sehr ähnlich. Die beiden Si–C-Bindungslängen betragen 1.8995(15) bzw. 1.9100(15) Å.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P1*; *a*, 10.191(2) Å; *b*, 13.415(3) Å; *c*, 14.359(3) Å; α , 94.43(3)°; β , 94.78(3)°; γ , 103.98(3)°; *R1* [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0490.

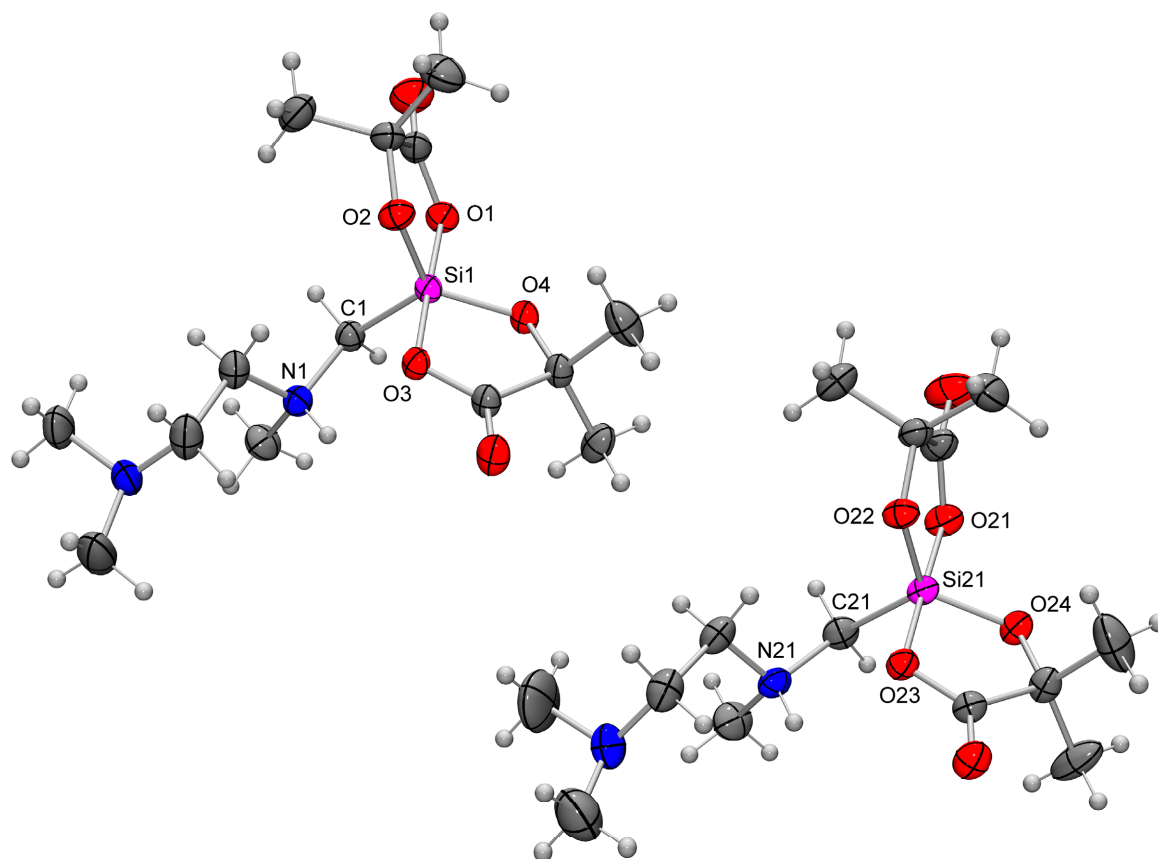


Abb. 5-15: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **24** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül 1*: Si1–O1 1.8002(14), Si1–O2 1.6616(12), Si1–O3 1.8099(14), Si1–O4 1.6682(13), Si1–C1 1.9053(17); O1–Si1–O2 89.95(7), O1–Si1–O3 178.25(6), O1–Si1–O4 90.18(7), O1–Si1–C1 87.89(7), O2–Si1–O3 89.31(7), O2–Si1–O4 123.63(7), O2–Si1–C1 116.73(7), O3–Si1–O4 88.91(6), O3–Si1–C1 93.86(7), O4–Si1–C1 119.60(7). *Molekül 2*: Si21–O21 1.7905(15), Si21–O22 1.6644(13), Si21–O23 1.8287(15), Si21–O24 1.6624(12), Si21–C21 1.8998(19); O21–Si21–O22 90.33(7), O21–Si21–O23 178.02(6), O21–Si21–O24 90.65(7), O21–Si21–C21 89.35(8), O22–Si21–O23 88.41(7), O22–Si21–O24 121.32(7), O22–Si21–C21 119.20(8), O23–Si21–O24 88.70(6), O23–Si21–C21 92.61(8), O24–Si21–C21 119.47(8).

Das Stickstoff-Atom der Amin-Funktion dient im Fall von **24** nicht als Akzeptoratom innerhalb eines Wasserstoff-Brückenbindungssystems, vielmehr kommt es durch inter- und intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen zur Ausbildung von zentrosymmetrischen Dimeren (Abb. 5-16).

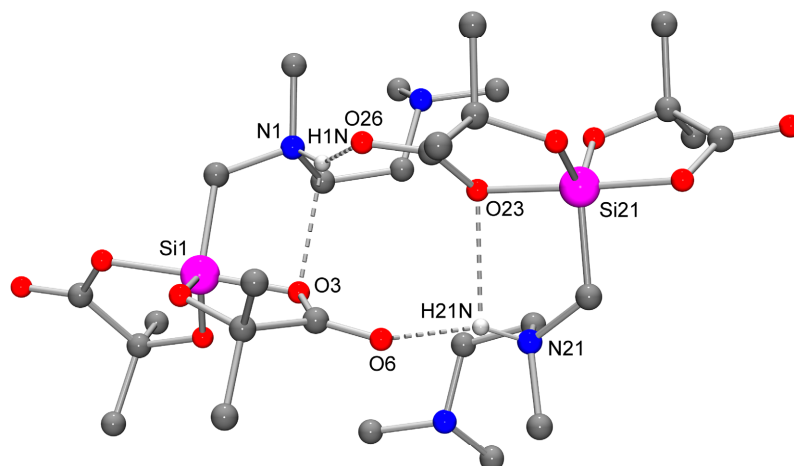


Abb. 5-16: Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **24**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung von Dimeren führen (die dazugehörigen Daten sind in Tabelle A43 wiedergegeben).

5.2.12 Kristallstruktur von **26**^a

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **26** konnten durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran erhalten werden (langsam Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 4 °C). Die Molekülstruktur des Kations von **26** im Kristall ist in Abb. 5-17 gezeigt.

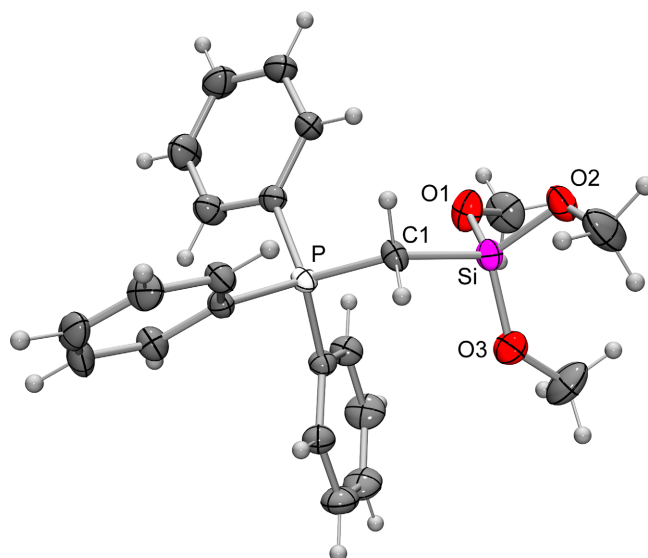


Abb. 5-17: Molekülstruktur des Kations von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.613(2), Si–O2 1.621(2), Si–O3 1.611(2), Si–C1 1.879(3), P–C1 1.784(3); O1–Si–O2 107.44(12), O1–Si–O3 115.36(13), O1–Si–C1 107.09(12), O2–Si–O3 112.74(13), O2–Si–C1 110.33(12), O3–Si–C1 103.67(12), Si–C1–P 116.92(14).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; *a*, 8.9811(18) Å; *b*, 16.513(3) Å; *c*, 16.545(3) Å; α , 90°; β , 103.74(3)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0366.

Die Struktur des Kations von **26** weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms mit einer maximalen Abweichung von $6.36(13)^\circ$ vom idealen Tetraeder-Winkel auf. Die Si–O-Bindungslängen der Methoxy-Gruppen liegen im Bereich von $1.611(2)$ – $1.621(2)$ Å und liegen damit sehr genau in dem Bereich der Methoxy-Gruppen von **20** ($1.6123(19)$ – $1.6235(18)$ Å). Die Si–C1-Bindung von $1.879(3)$ Å stimmt ebenfalls sehr gut mit der von **20** ($1.878(2)$ Å) überein. Die P–C1-Bindungslänge beträgt $1.784(3)$ Å. Die strukturell ähnliche Verbindung **27** kann Aufschluss darüber geben, wie sich die Erhöhung der Koordinationszahl auf die Geometrie und die Bindungslängen und -winkel auswirkt (vgl. Kapitel 5.2.13).

5.2.13 Kristallstruktur von **27**^a

Verbindung **27** kristallisierte bei 20°C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **27** ist in Abb. 5-18 gezeigt.

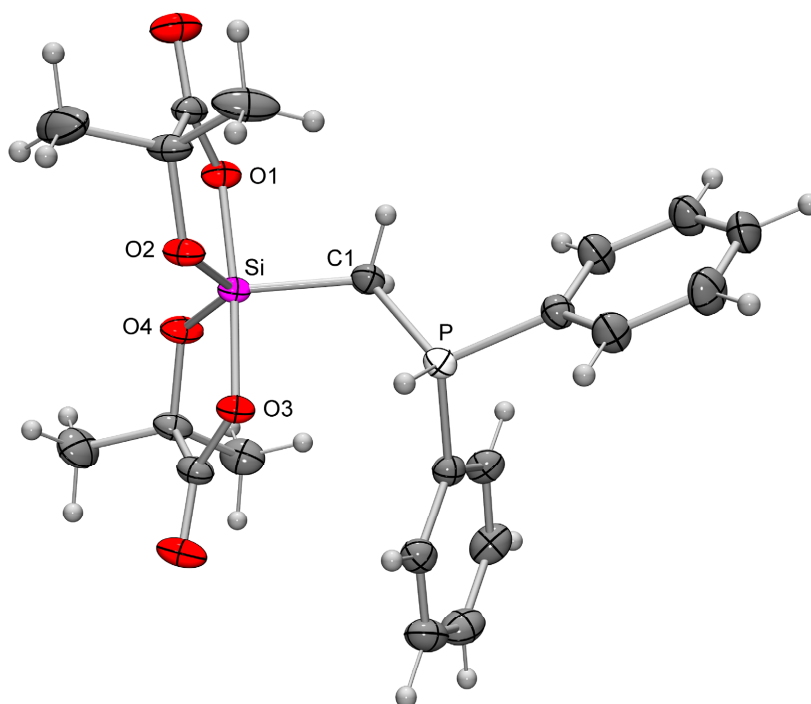


Abb. 5-18: Molekülstruktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 $1.8003(9)$, Si–O2 $1.6687(9)$, Si–O3 $1.8041(9)$, Si–O4 $1.6634(9)$, Si–C1 $1.9055(13)$, C1–P $1.7890(12)$; O1–Si–O2 $89.37(4)$, O1–Si–O3 $174.64(4)$, O1–Si–O4 $88.68(4)$, O1–Si–C1 $91.07(5)$, O2–Si–O3 $88.35(4)$, O2–Si–O4 $128.23(5)$, O2–Si–C1 $113.96(5)$, O3–Si–O4 $88.93(4)$, O3–Si–C1 $94.29(5)$, O4–Si–C1 $117.80(5)$, Si–C1–P $117.95(6)$.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , $173(2)$ K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , $9.9210(17)$ Å; b , $21.610(3)$ Å; c , $10.594(2)$ Å; α , 90° ; β , $103.50(2)^\circ$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0350 .

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **27** besitzt ein SiO_4C -Gerüst, dessen Geometrie als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden kann und das einen Verzerrungsgrad $\text{TBP} \rightarrow \text{QP}$ von 20.9% (C1 als Pivot-Atom) besitzt. Die beiden 2-Methylactato(2-)-Liganden besetzen jeweils zwei axiale (O1, O3) und zwei äquatoriale (O2, O4) Positionen. Der Komplex **27** besitzt ein Si-Koordinationspolyeder, welches analog zu dem von **24** ist. Beide Verbindungen unterscheiden sich lediglich in der Art des quartären Zentrums, welches die positive Ladung trägt. Verbindung **24** besitzt eine Ammonio-Gruppe, wohingegen **27** das erste penta-koordinierte zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat mit einem Phosphonio-Zentrum ist. Die axialen Si–O-Bindungen sind mit 1.8003(9) bzw. 1.8041(9) Å signifikant länger als die äquatorialen mit 1.6687(9) bzw. 1.6634(9) Å. Verglichen mit den Si–O-Bindungen von **26** (1.611(2)–1.621(2) Å) stellt man für den äquatorialen Fall eine Verlängerung von ca. 5 pm fest, was durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Silicium-Atom bedingt ist. Verglichen mit den entsprechenden Bindungslängen des $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats **24** (1.6616(12)–1.6682(13) Å) sind sie fast identisch. Die Si–C1-Bindungslänge von **27** von 1.9055(13) Å liegt in demselben Bereich, wie sie für das $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **24** mit einem Ammonio-Zentrum gefunden wurde (1.8995(15) und 1.9100(15) Å). Jedoch zeigt sich im Vergleich zu **26** eine Abweichung um 2.5 pm (1.879(3) Å), die aber in der unterschiedlichen Art der Phosphonio-Funktion liegen kann. Die P–C1-Bindung von **27** (1.7890(12) Å) hingegen ist der von **26** (1.784(3) Å) sehr ähnlich.

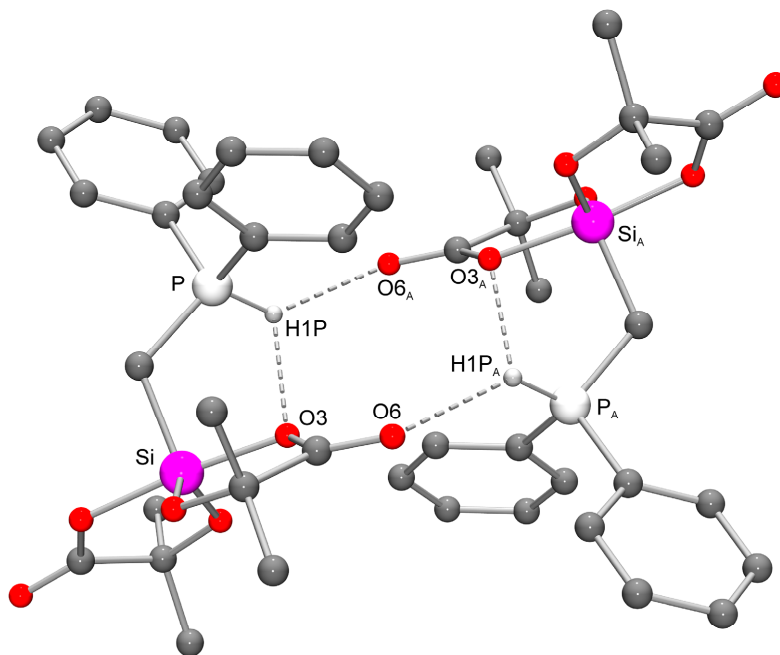


Abb. 5-19: Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **27**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare P–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung von zentrosymmetrischen Dimeren führen (die dazugehörigen Daten sind in Tabelle A48 wiedergegeben).

Betrachtet man das Wasserstoff-Brückenbindungssystem von **27** (Abb. 5-19), so fällt auf, dass es analog zu dem von **24** aufgebaut ist. Die PH-Funktion von **27** dient als Donor innerhalb der inter- und intramolekularen P–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen, die zur Ausbildung von zentrosymmetrischen Dimeren führen.

5.2.14 Kristallstruktur von **28**·3DMSO^a

Verbindung **28**·3DMSO kristallisierte bei 20 °C aus Dimethylsulfoxid (langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung). Die Molekülstruktur von **28** im Kristall von **28**·3DMSO ist in Abb. 5-20 gezeigt.

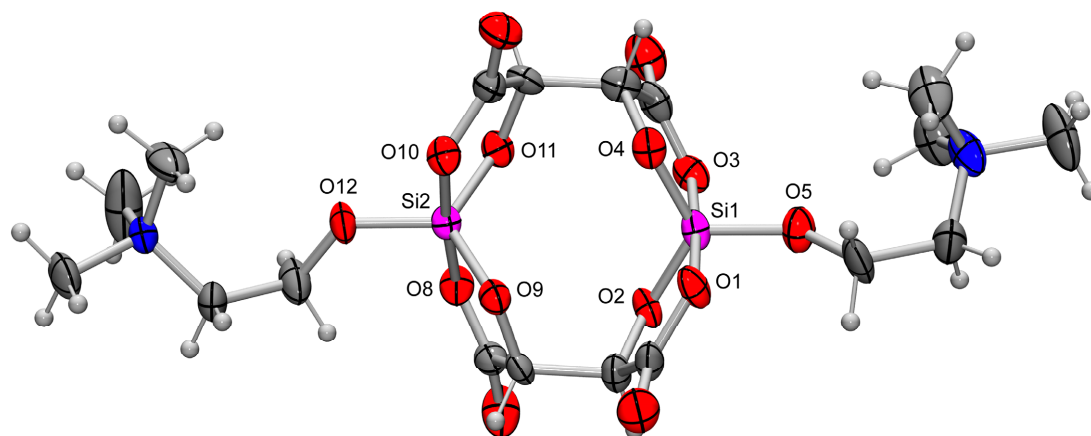


Abb. 5-20: Molekülstruktur von **28** im Kristall von **28**·3DMSO mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–O1 1.790(4), Si1–O2 1.673(4), Si1–O3 1.801(4), Si1–O4 1.655(4), Si1–O5 1.661(4), Si2–O8 1.798(4), Si2–O9 1.661(5), Si2–O10 1.784(4), Si2–O11 1.663(4), Si2–O12 1.645(5); O1–Si1–O2 89.16(19), O1–Si1–O3 175.1(2), O1–Si1–O4 88.7(2), O1–Si1–O5 90.0(2), O2–Si1–O3 88.4(2), O2–Si1–O4 122.6(2), O2–Si1–O5 119.2(2), O3–Si1–O4 89.0(2), O3–Si1–O5 94.9(2), O4–Si1–O5 118.1(2), O8–Si2–O9 89.1(2), O8–Si2–O10 176.9(2), O8–Si2–O11 89.5(2), O8–Si2–O12 88.6(2), O9–Si2–O10 89.2(2), O9–Si2–O11 125.4(2), O9–Si2–O12 118.3(2), O10–Si2–O11 89.4(2), O10–Si2–O12 94.5(2), O11–Si2–O12 116.2(2).

Das zwitterionische $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicat **28** besitzt zwei SiO_5 -Gerüste, und die Si-Koordinationspolyeder können als nur leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden, in denen jeder der beiden (*R,R*)-Tartrato(4–)-Liganden jeweils zwei axiale (O1, O3; O8, O10) und zwei äquatoriale (O2, O4; O9, O11) Positionen überspannt. Die übrigen äquatorialen Positionen werden von den Sauerstoff-Atomen O5 und O12 der monodentaten deprotonierten Cholin-Liganden besetzt. Obwohl die SiO_4C -Gerüste der zuvor diskutierten

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1$; *a*, 14.080(3) Å; *b*, 9.0774(18) Å; *c*, 14.546(3) Å; α , 90°; β , 98.05(3)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0818.

$\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicate durch formale Substitution der Kohlenstoff-Ligandatome durch Sauerstoff-Ligandatome in SiO_5 -Gerüste umgewandelt wurden, bleibt das strukturelle Grundmotiv erhalten. Der Verzerrungsgrad TBP \rightarrow QP beträgt 10.9% (Si1, O5 als Pivot-Atom) bzw. 14.1% (Si2, O12 als Pivot-Atom). Die dargestellte Struktur von **28** gibt die absolute Konfiguration an den Stereozentren des optisch aktiven zweikernigen ($\Delta, \Delta, R, R, R, R$)-konfigurierten Silicium(IV)-Komplexes richtig wieder. Die Carboxylatsauerstoff-Atome befinden sich, wie schon bei den $\lambda^5Si, \lambda^5Si'$ -Disilicaten mit SiO_4C -Gerüsten beobachtet, in den axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden. Die axialen Si–O-Bindungslängen mit 1.7874(4)–1.801(4) Å zeigen eine sehr geringe Abweichung von maximal 1.3 pm, und liegen im Vergleich zu den zuvor diskutierten ähnlichen Strukturen mit SiO_4C -Gerüsten eher im unteren beobachteten Bereich. Die äquatorialen Si–O-Bindungslängen befinden sich mit 1.645(5)–1.673(4) Å wiederum in Einklang mit zuvor beschriebenen Abständen. Alle äquatorialen Si–O-Abstände von **28** sind sehr ähnlich, obgleich es sich um eine Bindung zu den (R, R)-Tartrato(4–)-Liganden bzw. zu den deprotonierten Cholin-Liganden handelt. Der Si1...Si2-Abstand beträgt 4.001 Å.

Aufgrund der sehr „weichen“ und extrem hygroskopischen Kristalle von **28**·3DMSO konnte ein nur unzufriedenstellender kristallographischer Datensatz ($R1 = 0.0818$) erhalten werden. Die Kristalle wurden unter dem Mikroskop unter einer Stickstoff-Atmosphäre (Verdampfen von flüssigem Stickstoff) ausgesucht, wobei jedoch dem ausgewählten Einkristall der kurze Transport in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers schadete, weil dieser stark „verwitterte“ und nur noch mäßig streute. Durch weitere Kristallisationsversuche und mehrere Datensammlungen konnte dieser Befund lediglich reproduziert werden, ohne die Qualität der gewonnenen Resultate zu verbessern. Die Molekülstruktur von **28** selbst ließ sich sehr gut verfeinern, und auch die Restelektronendichte war sehr niedrig, wohingegen die Dimethylsulfoxid-Solvatmoleküle nur schlecht lokalisiert werden konnten und eine relativ hohe Restelektronendichte beobachtet wurde. Auch durch eine weitergehende Analyse der Fehlordnung dieser Dimethylsulfoxid-Moleküle konnte keine Verbesserung der Qualität der Kristallstrukturanalyse erreicht werden. Obwohl die Kristalle mit *n*-Pentan gewaschen wurden, kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass die Oberfläche dieser Kristalle noch mit Dimethylsulfoxid benetzt war. Dieses wäre eventuell in dem kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers kristallisiert und hätte selbst auch gestreut. Dies wäre eine mögliche Erklärung für den vergleichsweise schlechten Datensatz. Dennoch kann die Struktur von **28** mit den angegebenen Bindungsabständen und -winkeln als gesichert angesehen werden.

5.3 Kristallstrukturen der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen

5.3.1 Kristallstruktur von **35**^a

Verbindung **35** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **35** im Kristall ist in Abb. 5-21 gezeigt.

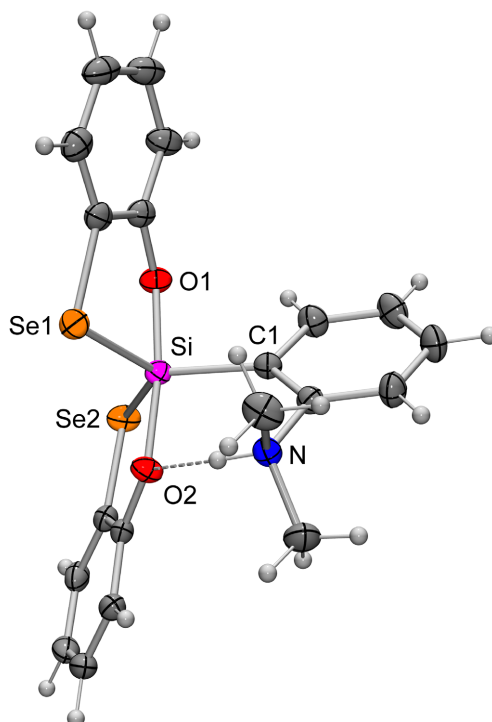


Abb. 5-21: Molekülstruktur von **35** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelte Linie zeigt die intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindung an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A53 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.3439(8), Si–Se2 2.3221(8), Si–O1 1.7669(17), Si–O2 1.7874(16), Si–C1 1.919(2); Se1–Si–Se2 128.00(3), Se1–Si–O1 89.40(6), Se1–Si–O2 88.10(6), Se1–Si–C1 113.35(7), Se2–Si–O1 85.82(6), Se2–Si–O2 89.68(6), Se2–Si–C1 118.63(7), O1–Si–O2 171.92(9), O1–Si–C1 93.75(9), O2–Si–C1 94.30(9).

Das Si-Koordinationspolyeder von **35** ($SiSe_2O_2C$ -Gerüst) kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, in welcher die Sauerstoff-Atome O1 und O2 die axialen und die Selen-Atome Se1 und Se2 sowie das Kohlenstoff-Atom C1 die äquatorialen Positionen besetzen. Die beiden zweizähligen Liganden überspannen damit jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position. Die Berry-Verzerrung (TBP → QP) von **35** beträgt 24.2% (C1 als Pivot-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; *a*, 9.938(2) Å; *b*, 12.996(3) Å; *c*, 15.330(3) Å; α , 90°; β , 95.67(3)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0337.

Atom). Der O1–Si–O2-Winkel weicht um $8.08(9)^\circ$ von dem idealen 180° -Winkel ab. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90° - und 120° -Winkeln des Si-Koordinationspolyeders betragen $4.30(9)$ bzw. $8.00(3)^\circ$. Die äquatorialen Si–Se-Bindungen besitzen eine Länge von $2.3439(8)$ und $2.3221(8)$ Å, die axialen Si–O-Bindungslängen betragen $1.7669(17)$ und $1.7874(16)$ Å. Die Länge der äquatorialen Si–Se-Bindungen befindet sich etwa in dem Bereich der Summe der entsprechenden Kovalenzradien für Silicium und Selen (2.34 Å). Dagegen sind die axialen Si–O-Bindungen etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien (1.83 Å). Es zeigt sich eine kleine Verlängerung der Si–O2-Bindung von 2 pm gegenüber der Si–O1-Bindung, was mit der Ausbildung einer intramolekulare N–H...O2-Wasserstoff-Brückenbindung erklärt werden kann. Ein Vergleich anderen mit selenhaltigen, zwitterionischen, pentakoordinierten Verbindungen dieses Typs ist nicht möglich, da es sich bei **35** um den ersten Vertreter dieser Gruppe handelt. Es ist ein analoger Komplex bekannt,^[29] der anstatt der hier vorliegenden zweizähligen Liganden zwei 1,2-Benzoldiolato(2–)-Liganden (SiO₄C-Gerüst) besitzt und sich formal nur durch die Substitution der beiden äquatorialen Sauerstoff-Atome gegen Selen-Atome unterscheidet. Jedoch führt der Einbau von Selen-Ligandatomen offensichtlich zu einem veränderten Si-Koordinationspolyeder. Der Komplex mit SiO₄C-Gerüst^[29] besitzt eine quadratisch-pyramidale Anordnung, wohingegen Verbindung **35** (SiSe₂O₂C-Gerüst) ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder besitzt.

5.3.2 Kristallstruktur von **36**^a

Verbindung **36** kristallisierte bei 20°C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, überschichtet mit *n*-Pentan). Die Molekülstruktur des Hauptisomers von **36** im Kristall ist in Abb. 5-22 gezeigt. Das Si-Koordinationspolyeder lässt sich als leicht verzerrte quadratische Pyramide mit je zwei Schwefel- und Selen-Atomen in den basalen Positionen und dem Kohlenstoff-Atom in der apikalen Position beschreiben. Neben dem zuvor beschrieben Komplex mit SiO₄C-Gerüst^[29] ist auch der analoge Komplex mit SiS₄C-Gerüst^[30] bekannt. Beide besitzen, wie auch **36**, eine quadratische Pyramide als Koordinationspolyeder und einen 2-(Dimethylammonio)phenyl-Liganden in apikaler Position. In dem Komplex mit SiS₄C-Gerüst^[30] finden sich Si–S-Abstände von $2.2251(6)$ – $2.2558(6)$ Å für die basalen Bindungen. Die für **36** beobachteten Si–S-Abstände liegen mit $2.208(8)$ und $2.245(9)$ Å annähernd in diesem Bereich. Die beiden basalen Schwefel-Atome von **36** fungieren als Akzeptoratome innerhalb einer intramolekularen gegabelten N–H...S1/S2-Wasserstoff-Brückenbindung (Abb. 5-22). Wie zu erwarten war, sind die Si–Se-Bindungslängen von **36** ($2.378(3)$ und

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, $193(2)$ K; Raumgruppe, $P2_1/c$; *a*, $10.240(2)$ Å; *b*, $13.637(3)$ Å; *c*, $15.604(3)$ Å; α , 90° ; β , $106.08(3)^\circ$; γ , 90° ; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0405 .

2.381(2) Å) im Vergleich zu den äquatorialen Si–Se-Bindungen von **35** (2.3439(8) und 2.3221(8) Å) im Mittel um 5 pm länger.

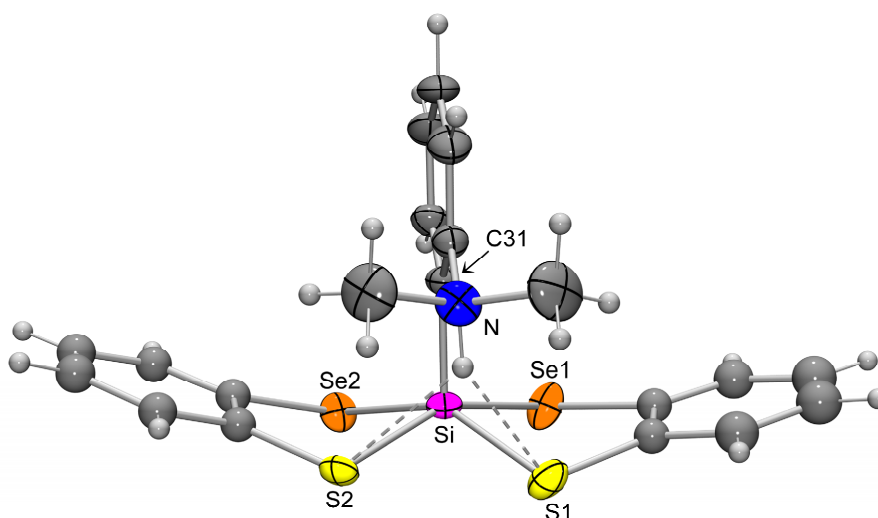


Abb. 5-22: Molekülstruktur des Hauptisomers von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien zeigen die gegabelte intramolekulare N–H...S/S-Wasserstoff-Brückenbindung an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A56 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.378(3), Si–Se2 2.381(2), Si–S1 2.208(8), Si–S2 2.245(9), Si–C31 1.916(3); Se1–Si–Se2 83.09(7), Se1–Si–S1 89.7(3), Se1–Si–S2 154.0(3), Se1–Si–C31 103.65(12), Se2–Si–S1 147.5(4), Se2–Si–S2 89.1(3), Se2–Si–C31 104.22(11), S1–Si–S2 83.7(4), S1–Si–C31 108.3(4), S2–Si–C31 102.3(3).

Die vier basalen Ligandatome des leicht verzerrten quadratisch-pyramidalen Si-Koordinationspolyeders von **36** sind im Kristall fehlgeordnet. Aufgrund der sehr ähnlichen Kovalenzradien und Elektronegativitäten von Schwefel und Selen können sich die Ligandatome gegeneinander austauschen, was zur Ausbildung unterschiedlicher Isomere führt. Das Hauptisomer von **36** (Besetzung ca. 70%) ist in Abb. 5-22 wiedergegeben, die möglichen Nebenisomere (Gesamtbesetzung ca. 30%) sind in Abb. 5-23 veranschaulicht.

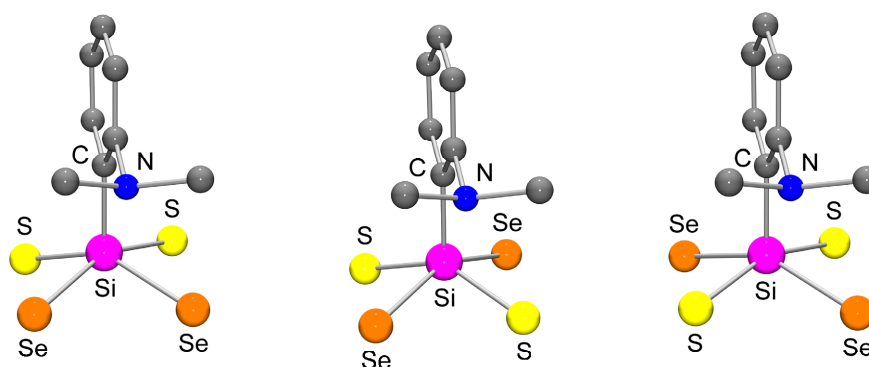


Abb. 5-23: Koordinationspolyeder der drei möglichen Nebenisomere von **36** im Kristall.

5.3.3 Kristallstruktur von 37^a

Verbindung **37** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **37** im Kristall ist in Abb. 5-24 gezeigt.

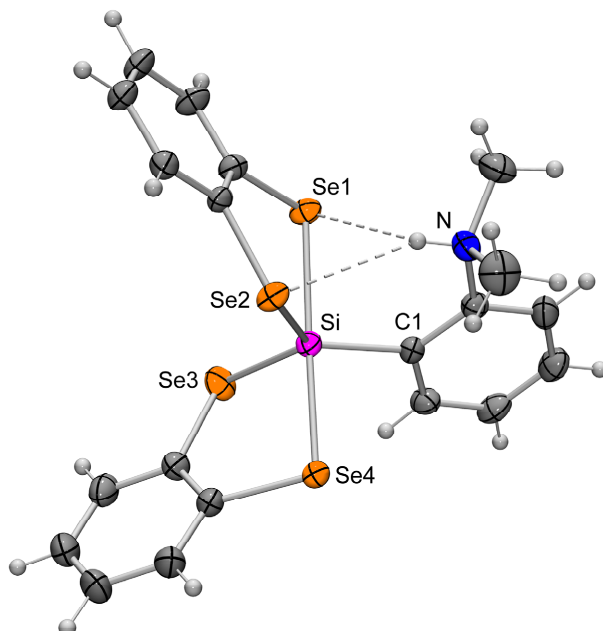


Abb. 5-24: Molekülstruktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien zeigen die gegabelte intramolekulare N–H...Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A59 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.5049(9), Si–Se2 2.3051(10), Si–Se3 2.2957(9), Si–Se4 2.4585(9), Si–C1 1.917(3); Se1–Si–Se2 89.49(3), Se1–Si–Se3 92.44(3), Se1–Si–Se4 175.43(4), Se1–Si–C1 88.13(9), Se2–Si–Se3 120.73(4), Se2–Si–Se4 86.64(3), Se2–Si–C1 123.16(11), Se3–Si–Se4 91.62(3), Se3–Si–C1 116.11(11), Se4–Si–C1 91.95(10).

Das Si-Koordinationspolyeder von **37** kann als wenig verzerrte trigonale Bipyramide mit zwei Selen-Atomen in der axialen und zwei Selen-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom in den äquatorialen Positionen beschrieben werden. Die beiden zweizähligen Liganden überspannen damit jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position. Der Verzerrungsgrad TBP → QP beträgt 10.8% (C1 als Pivot-Atom). Verbindung **37** besitzt ein SiSe_4C -Gerüst und ist damit die erste höherkoordinierte Silicium(IV)-Verbindung mit vier Selen-Atomen in der Koordinationssphäre. Verbindung **37** unterscheidet sich von **36** formal durch die Substitution der beiden Schwefel- gegen Selen-Atome. Das Si-Koordinationspolyeder ist nun wieder eine trigonale Bipyramide, wie dies auch schon bei Verbindung **35** ($\text{SiS}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) der Fall war. Der analoge Komplex mit SiS_4C -Gerüst^[30] hingegen bildet eine quadratische Pyramide. Die

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; *a*, 6.5504(13) Å; *b*, 16.095(3) Å; *c*, 20.240(4) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0238.

axialen Si–Se-Bindungen von **37** (2.5049(9) und 2.4585(9) Å) sind um 18 pm länger als die äquatorialen Si–Se-Bindungen (2.3051(10) und 2.2957(9) Å), was im erwarteten Bereich liegt. Verglichen mit den äquatorialen Si–Se-Bindungslängen von **35** (2.3439(8) und 2.3221(8) Å) zeigt sich durch die veränderten axialen Ligandatome von **37** eine Bindungsverkürzung um 3–4 pm. Die Si–C1-Bindung ist in beiden Komplexen nahezu gleich lang. Im Kristall findet sich eine intramolekulare gegabelte N–H···Se1/Se2-Wasserstoff-Brückenbindung (Abb. 5-24). Auffällig ist, dass die axiale Si–Se1-Bindung (2.5049(9) Å), die als ein Akzeptoratom innerhalb des intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungssystems fungiert, um 5 pm länger ist als die andere axiale Si–Se4-Bindung. Im Fall der äquatorialen Selen-Atome zeigt sich dieser Sachverhalt hingegen nicht.

5.3.4 Kristallstruktur von **38**^a

Verbindung **38** kristallisierte bei 4 °C direkt aus der Reaktionslösung (Dichlormethan). Die Molekülstruktur von **38** ist in Abb. 5-25 gezeigt.

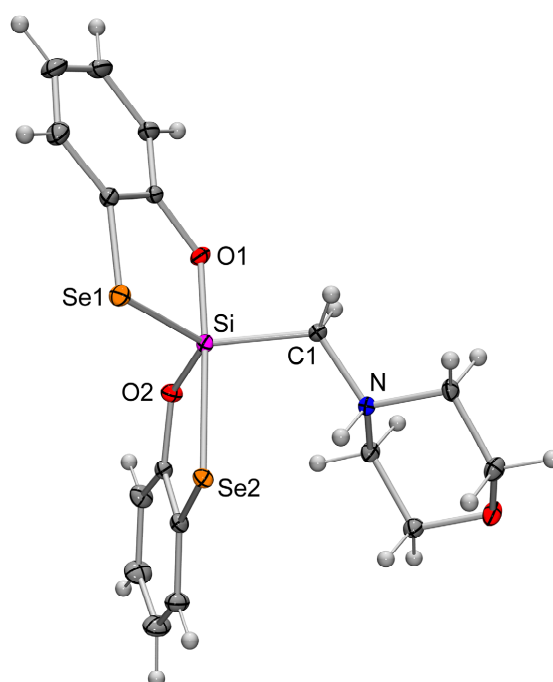


Abb. 5-25: Molekülstruktur von **38** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.2846(4), Si–Se2 2.5797(4), Si–O1 1.7419(8), Si–O2 1.6798(8), Si–C1 1.9183(11); Se1–Si–Se2 86.308(17), Se1–Si–O1 91.25(3), Se1–Si–O2 121.78(3), Se1–Si–C1 121.88(4), Se2–Si–O1 176.60(3), Se2–Si–O2 86.64(3), Se2–Si–C1 93.57(3), O1–Si–O2 92.65(4), O1–Si–C1 89.73(4), O2–Si–C1 116.21(5).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, *Pbca*; *a*, 19.255(4) Å; *b*, 9.2112(18) Å; *c*, 20.130(4) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0185.

Die Bindungsgeometrie am zentralen Silicium-Atom von **38** ($SiSe_2O_2C$ -Gerüst) ist leicht verzerrt trigonal-bipyramidal, mit je einem Selen- und Sauerstoff-Atom in den axialen Positionen (Se2, O1) und je einem Selen- (Se1), Sauerstoff- (O2) und Kohlenstoff-Atom (C1) in der äquatorialen Ebene. Die beiden zweizähligen Liganden überspannen damit jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position. Die Berry-Verzerrung (TBP \rightarrow QP) von **38** beträgt 8.3% (C1 als Pivot-Atom), was sich in einer Abweichung des O1–Si–Se2-Winkels um $3.40(3)^\circ$ von dem idealen 180° -Winkel sowie maximalen Abweichungen von den idealen 90° - und 120° -Winkeln des Si-Koordinationspolyeders von $3.692(17)$ bzw. $3.79(5)^\circ$ bemerkbar macht. Wie schon bei den vorherigen Strukturen diskutiert, sind auch hier die axialen Chalkogen–Silicium-Bindungen länger als die entsprechenden äquatorialen. Die axiale Si–O1-Bindung ($1.7419(8)$ Å) ist etwa 2.5 pm kürzer als die in Verbindung **35** ($1.7669(17)$ Å), wohingegen die äquatoriale Si–Se1-Bindung ($2.2846(4)$ Å) gegenüber denen von **35** um etwa 5 pm verlängert ist. Die axiale Si–Se2-Bindung ist mit $2.5797(4)$ Å sehr lang, was sicherlich an der Beteiligung dieses Ligandatoms an einer gegabelten N–H \cdots Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung liegt, jedoch findet sich im Komplex **37** eine vergleichbare Bindung (Si–Se1) mit Wasserstoff-Brückenbindung mit einem Abstand von lediglich $2.5049(9)$ Å. Das Kohlenstoff-Ligandatom (C1) von **38** hat trotz sp^3 -Hybridisierung eine fast identische Si–C-Bindungslänge ($1.9183(11)$ Å) wie die korrespondierende Si–C1-Bindung von **35** ($1.919(2)$ Å), bei der das C1-Atom jedoch sp^2 -hybridisiert ist.

Obwohl **38**, wie auch **35**, über ein $SiSe_2O_2C$ -Gerüst verfügt, ist die beobachtete Anordnung der Ligandatome ungewöhnlich. Gemäß dem VSEPR-Modell sollten die elektronegativeren Sauerstoff-Atome die axialen Positionen und die Selen-Atome sowie das Kohlenstoff-Atom die äquatorialen Positionen besetzen, wie dies auch bei Verbindung **35** der Fall ist. Die Ligandatome von **38** ordnen sich jedoch in einer mit dem VSEPR-Modell nicht konformen Weise an. Der gleiche Sachverhalt liegt bei einem analogen Komplex mit SiS_2O_2C -Gerüst vor.^[3c] Für dieses System haben quantenchemische Rechnungen gezeigt, dass die Energieunterschiede für beide Anordnungsmöglichkeiten nur minimal sind. So muss davon ausgegangen werden, dass die nicht-VSEPR-konforme Anordnung durch Packungseffekte im Kristall oder kinetische Effekte während der Kristallisation bevorzugt wird. Im Falle des Komplexes **38** wird eine gegabelte N–H \cdots Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung im Kristall beobachtet, die zum Aufbau von zentrosymmetrischen Dimeren führt (Abb. 5-26).

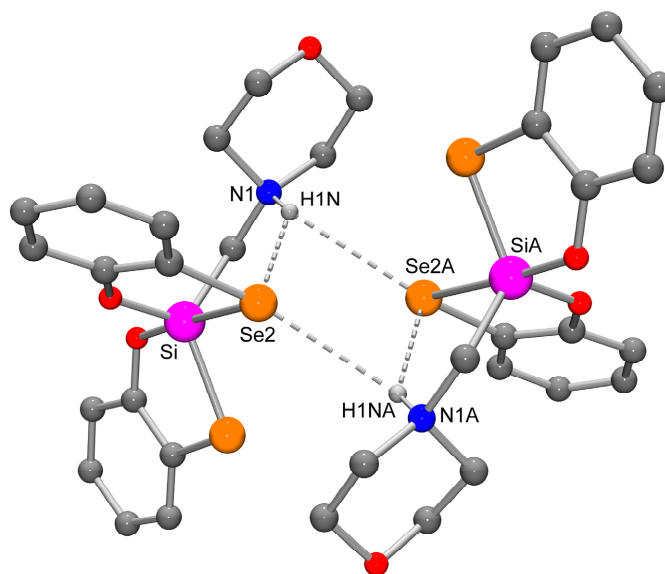


Abb. 5-26: Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **38**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung von zentrosymmetrischen Dimeren führen (die dazugehörigen Daten sind in Tabelle A62 wiedergegeben).

5.3.5 Kristallstruktur von **39**^a

Verbindung **39** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **39** ist in Abb. 5-27 gezeigt. Das Si-Koordinationspolyeder von **39** kann als leicht verzerrte trigonale Bipyramide mit zwei Selen-Atomen in der axialen und zwei Selen-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom in den äquatorialen Positionen beschrieben werden. Der Verzerrungsgrad TBP → QP beträgt 16.9% (C1 als Pivot-Atom). Verbindung **39** besitzt ein SiSe₄C-Gerüst und unterscheidet sich von Verbindung **37** durch einen veränderten Ammonioorganyl-Rest. Die axialen Si–Se-Bindungen (2.4715(7) und 2.5088(7) Å) sind um 18–21 pm länger als die äquatorialen Si–Se-Bindungen (2.2935(7) und 2.2988(7) Å), was jedoch im erwarteten Bereich liegt und sich mit dem Unterschied, der für **37** beobachtet wurde, deckt. Die Si–C1-Bindung ist in beiden Komplexen nahezu gleich lang. Im Kristall findet sich eine intramolekulare N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindung (Abb. 5-27).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*c*; *a*, 13.8787(18) Å; *b*, 11.6100(12) Å; *c*, 13.0991(17) Å; α , 90°; β , 103.679(15)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0253.

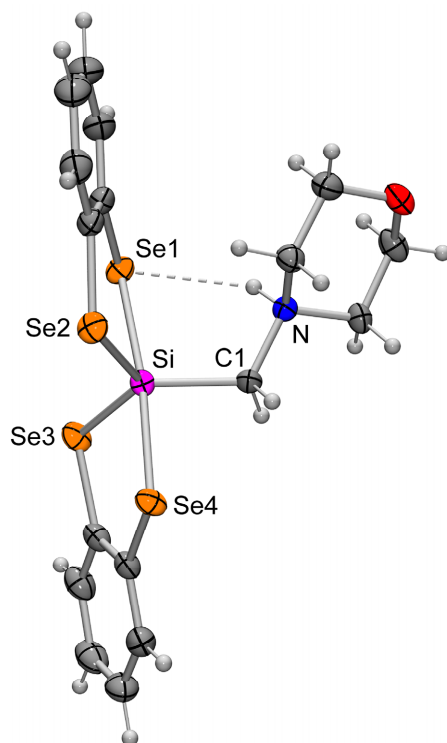


Abb. 5-27: Molekülstruktur von **39** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelte Linie zeigt die intramolekulare N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindung an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A65 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.5088(7), Si–Se2 2.2988(7), Si–Se3 2.2935(7), Si–Se4 2.4715(7), Si–C1 1.928(2); Se1–Si–Se2 91.61(2), Se1–Si–Se3 83.67(2), Se1–Si–Se4 173.84(3), Se1–Si–C1 96.01(7), Se2–Si–Se3 125.79(3), Se2–Si–Se4 87.39(3), Se2–Si–C1 116.12(8), Se3–Si–Se4 91.99(2), Se3–Si–C1 118.09(8), Se4–Si–C1 89.88(7).

5.3.6 Vergleich der Kristallstrukturen von **35** und **37–39**

Die Verbindungen **35** und **38** besitzen ein $\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst, wohingegen die Komplexe **37** und **39** über ein SiSe_4C -Gerüst verfügen. Innerhalb eines Paares mit gleichem Gerüsttyp unterscheiden sich die Verbindungen lediglich durch einen veränderten Ammonioorganyl-Rest, weshalb sich die Verbindungen **35** und **37–39** besonders für einen Vergleich eignen. In Tabelle 5-1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der gegenübergestellt.

Die äquatorialen Si–Se-Bindungslängen von **35** und **37–39** liegen im Bereich von 2.2846(4)–2.3439(8) Å, was einer maximalen Abweichung von 4.6 pm entspricht. Die Längen dieser Bindungen sind der Summe der Kovalenzradien von Silicium und Selen (2.34 Å) sehr ähnlich. Die axialen Si–Se-Bindungen (2.4585(9)–2.5797(4) Å) hingegen sind deutlich länger, und auch deren maximale Abweichung ist mit 12.1 pm deutlich größer als die bei den entsprechenden äquatorialen Bindungen. Die längste axiale Si–Se-Bindung wird bei **38** (2.5797(4) Å) beobachtet, was zum einen mit der Beteiligung des Selen-Atoms an einer intramolekularen N–H...Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung erklärt werden kann, zum anderen ist

dieses Selen-Atom *trans*-ständig zu einer starken Si–O-Bindung, wodurch die Si–Se-Bindung geschwächt wird. Im Fall von **35** führt eine intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindung zu einem der axialen Sauerstoff-Atome ebenfalls zu einer starken Abweichung (1.7669(17) versus 1.7874(16) Å). Jedoch befinden sich die Abstände für die axialen Si–O-Bindungen, im Gegensatz zu den axialen Si–Se-Bindungen, noch unterhalb der Summe der Kovalenzradien beider Atome.

Tabelle 5-1: Vergleich der Bindungsabstände und –winkel der Verbindungen **35** und **37–39**.

Bindung/ Winkel	Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Kristall				Δ_{\max}	Σ Kovalenz- radien [Å]
	35	37	38	39		
Si–Se _{ax}		2.4585(9), 2.5049(9)	2.5797(4)	2.4715(7), 2.5088(7)	12.1 pm	2.34
Si–Se _{äq}	2.3221(8), 2.3439(8)	2.2957(9), 2.3051(10)	2.2846(4)	2.2935(7), 2.2988(7)	5.9 pm	2.34
Si–O _{ax}	1.7669(17), 1.7874(16)		1.7419(8)		4.6 pm	1.83
Si–O _{äq}			1.6798(8)		—	1.83
Si–C	1.919(2)	1.917(3)	1.9183(11)	1.928(2)	1.1 pm	1.94
X _{ax} –Si–Y _{ax}	171.92(9) ^[a]	175.43(4) ^[b]	176.60(3) ^[c]	173.84(3) ^[b]	4.7°	—
X _{äq} –Si–Y _{äq}	128.00(3) ^[b]	120.73(4) ^[b]	121.78(3) ^[c]	125.79(3) ^[b]	7.3°	—

[a] X, Y = O. [b] X, Y = Se. [c] X = Se, Y = O.

Die Si–C-Bindungslänge der Komplexe **35** und **37–39** (1.917(3)–1.928(2) Å) zeigt eine sehr geringe Abweichung von maximal 1.1 pm und das, obwohl im Fall von **35** und **37** das Kohlenstoff-Ligandatom sp²- und im Fall von **38** und **39** sp³-hybridisiert ist.

Die Si-Koordinationspolyeder von **35** und **37–39** sind allesamt verzerrte trigonale Bipyramiden, die sich im Grad der Verzerrung nur wenig unterscheiden. Der axiale Bindungswinkel (X_{ax}–Si–Y_{ax}) liegt im Bereich von 171.92(9)–176.60(3)° und weicht somit maximal um 4.7° vom idealen 180°-Winkel ab. Eine etwas größere Abweichung wird in der äquatorialen Ebene für den X_{äq}–Si–Y_{äq}-Winkel, der von den Chalkogen-Atomen und dem Silicium-Zentralatom aufgespannt wird, gefunden. Dieser ist in allen Fällen größer als der für eine ideale trigonale Bipyramide erwartete 120°-Winkel.

5.3.7 Kristallstruktur von **41**^a

Verbindung **41** kristallisierte bei -20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **41** im Kristall ist in Abb. 5-28 gezeigt.

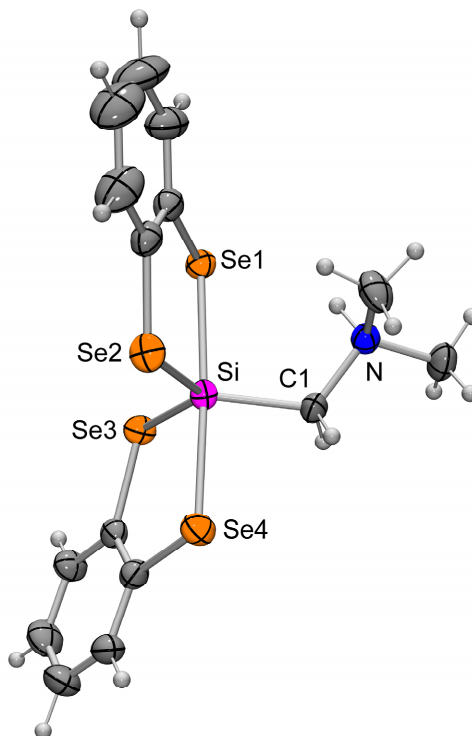


Abb. 5-28: Molekülstruktur von **41** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.4860(15), Si–Se2 2.3015(14), Si–Se3 2.3038(14), Si–Se4 2.4673(15), Si–C1 1.924(5); Se1–Si–Se2 92.09(5), Se1–Si–Se3 86.02(5), Se1–Si–Se4 176.27(6), Se1–Si–C1 96.64(16), Se2–Si–Se3 125.96(6), Se2–Si–Se4 87.21(5), Se2–Si–C1 118.51(17), Se3–Si–Se4 91.43(5), Se3–Si–C1 115.34(17), Se4–Si–C1 86.90(16).

Das Si-Koordinationspolyeder von **41** kann als leicht verzerrte trigonale Bipyramide mit zwei Selen-Atomen in den axialen Positionen und zwei Selen-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom in der äquatorialen Ebene beschrieben werden. Wie die Verbindungen **36** und **39**, so besitzt auch **41** ein SiSe_4C -Gerüst und unterscheidet sich durch einen veränderten Ammonioorganyl-Rest. Der Verzerrungsgrad TBP \rightarrow QP beträgt 15.3% (C1 als Pivot-Atom). Die axialen Si–Se-Bindungen (2.4860(15) und 2.4673(15) Å) sind wie erwartet deutlich länger als die äquatorialen Si–Se-Bindungen (2.3015(14) und 2.3038(14) Å), und auch dieser Unterschied ähnlich wie der für **36** und **39** beobachtete. Der Komplex **41** unterscheidet sich jedoch in der Art des Wasserstoff-Brückenbindungssystems von den zuvor diskutierten Zwitterionen mit

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 193(2) K; Raumgruppe, $Pca2_1$; a , 10.6206(12) Å; b , 20.688(3) Å; c , 8.4939(17) Å; α , 90° ; β , 90° ; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0348.

SiSe₄C-Gerüsten. Im Kristall von **41** findet sich eine dreifach gegabelte N–H···Se/Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung – mit einer intramolekularen N–H···Se1-Komponente und einer intermolekularen N–H···Se1- und N–H···Se3-Komponente. Dieses Wasserstoff-Brückenbindungssystem führt zur Ausbildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang dem [0 0 1]-Vektor (Abb. 5-29). Dadurch ist die axiale Si–Se1-Bindung (2.4860(15) Å) gegenüber der Si–Se4-Bindung (2.4673(15) Å) um etwa 2 pm verlängert. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei zuvor diskutierten Molekülen gemacht, jedoch war die Bindungsverlängerung dort wesentlich deutlicher, z. B. wurde bei **37** eine Verlängerung um 4.6 pm beobachtet.

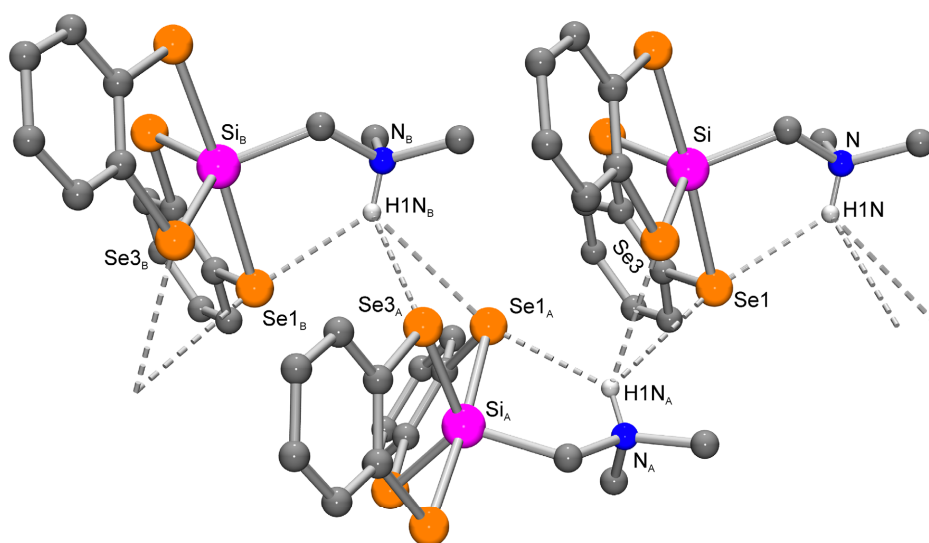


Abb. 5-29: Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **41**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen inter- und intramolekulare N–H···Se-Wasserstoff-Brückenbindungen an, die zur Ausbildung eindimensionaler unendlicher Ketten entlang des [0 0 1]-Vektors führen (die dazugehörigen Daten sind in Tabelle A68 wiedergegeben).

5.3.8 Kristallstruktur von **44**^a

Verbindung **44** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **44** im Kristall ist in Abb. 5-30 gezeigt. Das Si-Koordinationspolyeder von **44** kann als eine sehr leicht verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden. Zwei Selen-Atome befinden sich in den axialen und zwei Selen-Atome und ein Kohlenstoff-Atom in den äquatorialen Positionen. Der Komplex **44** unterscheidet sich von **41** nur durch einen größeren, sterisch anspruchsvolleren Ammonioorganyl-Rest. Beide Verbindungen besitzen

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 99(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*c*; *a*, 17.9549(6) Å; *b*, 10.8674(4) Å; *c*, 13.0446(4) Å; α , 90°; β , 110.9890(10)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0204.

ansonsten das gleiche SiSe_4C -Gerüst. Der Verzerrungsgrad (TBP \rightarrow QP) von **44** mit 5.5% (C1 als Pivot-Atom) ist um fast 10% geringer als der von Verbindung **41**, die einen sterisch nur wenig anspruchsvollen Ammonioorganyl-Rest besitzt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Verzerrungsgrad im Wesentlichen von Packungseffekten beeinflusst wird.

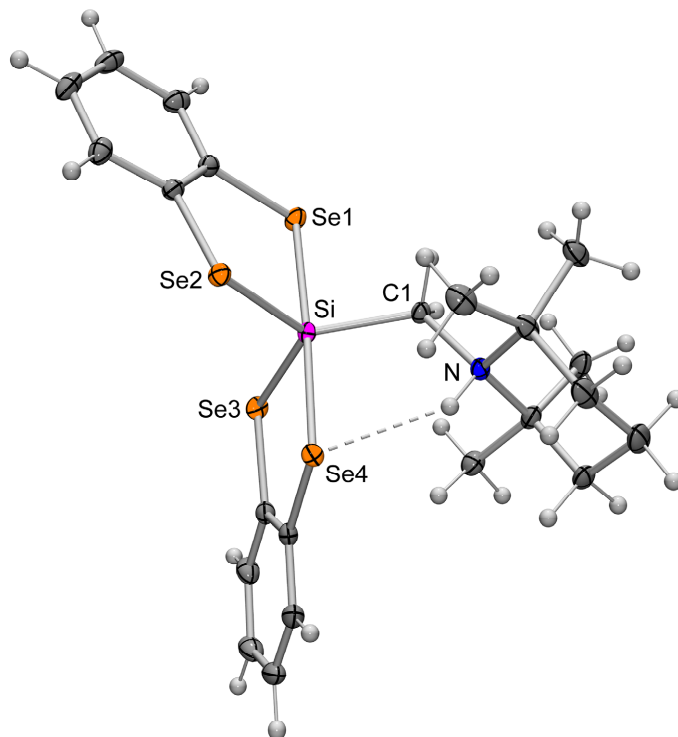


Abb. 5-30: Molekülstruktur von **44** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelte Linie zeigt die intramolekulare N–H \cdots Se-Wasserstoff-Brückenbindung an (die entsprechenden Daten sind in Tabelle A71 wiedergegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Se1 2.4623(3), Si–Se2 2.3017(4), Si–Se3 2.2876(4), Si–Se4 2.5295(4), Si–C1 1.9289(12); Se1–Si–Se2 91.848(12), Se1–Si–Se3 88.907(12), Se1–Si–Se4 177.233(15), Se1–Si–C1 86.48(4), Se2–Si–Se3 119.845(15), Se2–Si–Se4 85.675(12), Se2–Si–C1 122.10(4), Se3–Si–Se4 91.254(12), Se3–Si–C1 117.98(4), Se4–Si–C1 95.88(4).

Die axialen Si–Se-Bindungen (2.4623(3) und 2.5295(4) Å) sind deutlich länger als die äquatorialen Si–Se-Bindungen (2.2876(4) und 2.3017(4) Å), aber dieser Unterschied liegt annähernd in dem für **36**, **39** und **41** beobachteten Bereich. Der zwitterionische Komplex **44** besitzt ein SiSe_4C -Gerüst. Im Kristall von **44** findet sich eine intramolekulare N–H \cdots Se4-Wasserstoff-Brückenbindung. Dadurch ist die axiale Si–Se4-Bindung (2.5295(4) Å) gegenüber der Si–Se1-Bindung (2.4623(3) Å) um 6.7 pm verlängert. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei **41** gemacht, jedoch war die Auswirkung dort wesentlich geringer, was aber durch eine zusätzliche gegabelte intermolekulare N–H \cdots Se/Se-Wasserstoff-Brückenbindung bedingt sein kann.

5.3.9 Vergleich der Kristallstrukturen von **37**, **39**, **41** und **44**

Die Verbindungen **37**, **39**, **41** und **44** besitzen alle ein SiSe_4C -Gerüst und unterscheiden sich lediglich durch die Variation des Ammonioorganyl-Rests und die Art des N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindungssystems, weshalb sich diese Verbindungen besonders für einen Vergleich eignen. In Tabelle 5-2 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel gegenübergestellt.

Tabelle 5-2: Vergleich der Bindungsabstände und -winkel der Verbindungen **37**, **39**, **41** und **44**.

Bindung/ Winkel	Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Kristall				Δ_{max}	Σ Kovalenz- radien [Å]
	37	39	41	44		
Si–Se1 ^[a]	2.5049(9) ^[c]	2.5088(7) ^[c]	2.4860(15) ^[c]	2.4623(3)	7.1 pm	2.34
Si–Se4 ^[a]	2.4585(9)	2.4715(7)	2.4673(15)	2.5295(4) ^[c]		
Si–Se2 ^[b]	2.3051(10) ^[c]	2.2988(7)	2.3015(14)	2.3017(4)	1.8 pm	2.34
Si–Se3 ^[b]	2.2957(9)	2.2935(7)	2.3038(14) ^[c]	2.2876(4)		
Si–C1 ^[b]	1.917(3)	1.928(2)	1.924(5)	1.9289(12)	1.2 pm	1.94
Se1–Si–Se4	175.43(4)	173.84(3)	176.27(6)	177.233(15)	3.4°	—
Se2–Si–Se3	120.73(4)	125.79(3)	125.96(6)	119.845(15)	6.1°	—

[a] Axiale Bindung. [b] Äquatoriale Bindung. [c] Das Selen-Atom dieser Bindung fungiert als Akzeptoratom in einer Wasserstoff-Brückenbindung.

Die äquatorialen Si–Se-Bindungslängen von **37**, **39**, **41** und **44** liegen im Bereich von 2.2876(4)–2.3051(10) Å, was einer maximalen Abweichung von 1.8 pm entspricht. Die Längen dieser Bindungen sind der Summe der Kovalenzradien von Silicium und Selen (2.34 Å) sehr ähnlich. Die axialen Si–Se-Bindungen (2.4585(9)–2.5295(4) Å) hingegen sind deutlich länger, und auch die maximale Abweichung ist mit 7.1 pm deutlich größer als die bei den äquatorialen Bindungen. Die beiden axialen Si–Se-Bindungen sind jeweils unterschiedlich lang. Das jeweilige Selen-Atom, das als Akzeptor einer intramolekularen N–H...Se-Wasserstoff-Brückenbindung fungiert, ist um 1.9 pm (**41**) bis 6.7 pm (**44**) verlängert. Obwohl auch äquatoriale Selen-Atome an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligt sind, zeigt sich hier nur eine sehr geringe (ca. 1 pm) Bindungsverlängerung. Sowohl die Si–C-Abstände als auch die Se1–Si–Se4-Winkel stimmen bei allen Verbindungen trotz unterschiedlicher Ammonioorganyl-Reste gut überein.

5.4 Kristallstrukturen der neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden^a

5.4.1 Kristallstruktur von **52**^b

Verbindung **52** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **52** im Kristall ist in Abb. 5-31 gezeigt.

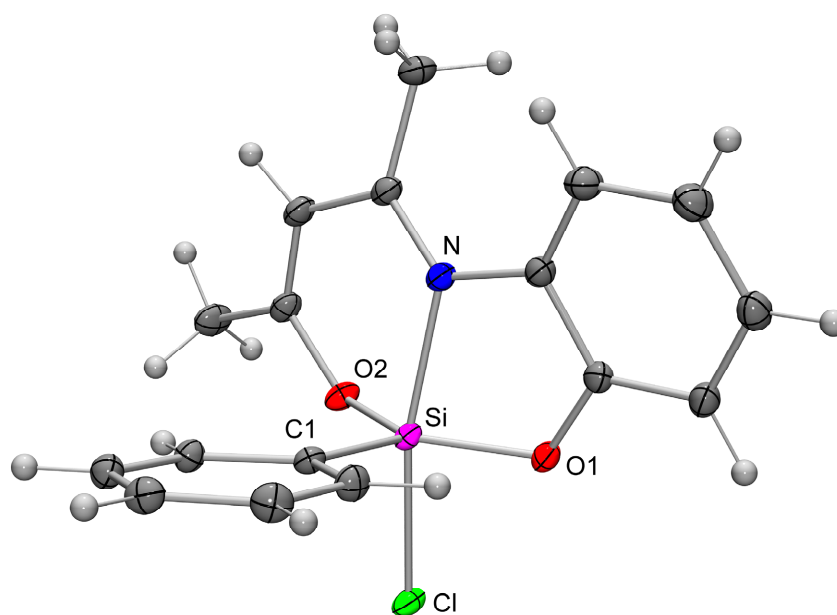


Abb. 5-31: Molekülstruktur von **52** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.1913(3), Si–O1 1.6916(7), Si–O2 1.6802(7), Si–N 1.9843(7), Si–C1 1.8547(8); Cl–Si–O1 86.83(2), Cl–Si–O2 88.36(2), Cl–Si–N 166.02(2), Cl–Si–C1 98.87(3), O1–Si–O2 133.43(4), O1–Si–N 83.87(3), O1–Si–C1 113.86(4), O2–Si–N 90.48(3), O2–Si–C1 112.65(3), N–Si–C1 94.43(3).

Das Si-Koordinationspolyeder von **52** (SiClO_2NC -Gerüst) entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die beiden Sauerstoff-Atome des dreizähligen *O,N,O*-Liganden und das Kohlenstoff-Ligandatome besetzen die äquatorialen, das Chlor- und das Stickstoff-Atom die axialen Positionen. Die äquatorialen Si–O1- und Si–O2-Bindungslängen (1.6916(7) und 1.6802(7) Å) liegen im erwarteten Bereich. Der Si–N-Abstand ist mit 1.9843(7) Å relativ groß (Summe der Kovalenzradien, 1.87 Å). Dies wird auch bei verwandten Silicium(IV)-Komplexen mit dem gleichen dreizähligen *O,N,O*-Liganden (jedoch mit SiO_4N -Gerüsten)^[12]

^a Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird in diesem Kapitel auch die Kristallstruktur von **56** behandelt.

^b Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; *a*, 12.1302(4) Å; *b*, 16.1066(6) Å; *c*, 8.1491(2) Å; α , 90°; β , 104.9960(10)°; γ , 90°; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0298.

beobachtet. Hier liegen die entsprechenden Bindungslängen für die Si–O-Bindungen des Liganden zwischen 1.6741(13) und 1.6885(17) Å, für die Si–N-Bindungen zwischen 1.915(3) und 1.9352(14) Å. Die Anordnung des dreizähligen Liganden O1_{äq}–N_{ax}–O2_{äq} entspricht genau der in den Komplexen mit SiO₄N-Gerüsten.^[12]

Vergleicht man **52** mit dem analogen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **72**^[3e] (*S,N,O*-Ligand), so ist der *O,N,O*-Ligand gleich angeordnet und auch die Si–N-Bindung ist mit 2.0069(10) Å sehr ähnlich. Auffällig ist der Cl–Si–N-Winkel von **52**, der mit 166.02(2)° deutlich vom idealen 180°-Winkel abweicht, aber auch der äquatoriale O1–Si–O2-Winkel von 133.43(4)° ist um etwa 13° gegenüber dem idealen 120°-Winkel aufgeweitet. Für **52** beträgt der Verzerrungsgrad TBP → QP 41.2% (Si, C1 als Pivot-Atom). Diese starke Verzerrung könnte durch den dreizähligen Chelat-Liganden verursacht sein.

5.4.2 Kristallstruktur von **54**^a

Verbindung **54** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **54** im Kristall ist in Abb. 5-32 gezeigt.

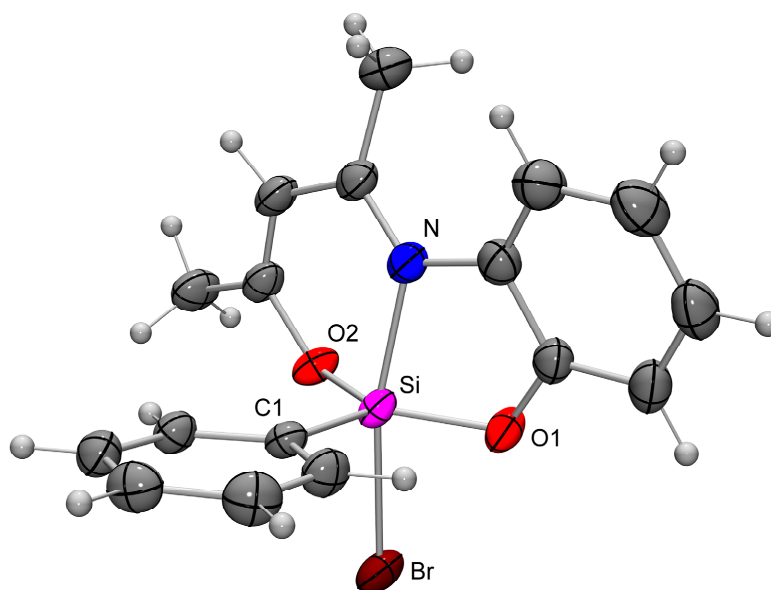


Abb. 5-32: Molekülstruktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Br 2.3870(9), Si–O1 1.694(2), Si–O2 1.6843(19), Si–N 1.974(2), Si–C1 1.859(3); Br–Si–O1 85.91(8), Br–Si–O2 87.76(7), Br–Si–N 165.41(7), Br–Si–C1 98.34(8), O1–Si–O2 134.02(11), O1–Si–N 84.49(10), O1–Si–C1 113.29(11), O2–Si–N 91.04(10), O2–Si–C1 112.69(11), N–Si–C1 95.53(10).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*c*; *a*, 12.146(2) Å; *b*, 16.239(3) Å; *c*, 8.3502(17) Å; α , 90°; β , 104.21(3)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0394.

Der Komplex **54** weist ebenfalls ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder auf. Verbindung **54** besitzt ein $SiBrO_2NC$ -Gerüst und unterscheidet sich von **52** nur durch die Substitution des Chlor-Atoms durch ein Brom-Atom. Daher erwartet man nur eine geringe Änderung der entsprechenden Bindungslängen und -winkel. Die Si–N-Bindungslänge ist mit 1.974(2) Å nur etwa 1 pm kürzer als die von **52**. Die äquatorialen Si–O1- und Si–O2-Bindungslängen weichen nur geringfügig ab. Der Si–Br-Abstand von 2.3870(9) Å ist etwa 7 pm länger als die Summe der Kovalenzradien von Silicium und Brom (2.31 Å). Dies liegt in dem zu erwartenden Bereich für axiale Bindungen in pentakoordinierten Silicium-Komplexen. Die Bindungswinkel von **54** entsprechen annähernd denen von **52**, lediglich der Br–Si–N-Winkel weicht mit 165.41(7)° etwas stärker vom idealen 180°-Winkel, ab und damit verbunden nimmt auch der Verzerrungsgrad TBP → QP mit 42.6% (Si, C1 als Pivot-Atom) leicht zu.

5.4.3 Kristallstruktur von $55 \cdot CH_3CN^a$

Verbindung $55 \cdot CH_3CN$ kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 4 °C). Die Molekülstruktur des Kations von **55** im Kristall von $55 \cdot CH_3CN$ ist in Abb. 5-33 gezeigt. Bei der Synthese von $55 \cdot CH_3CN$ wurde ursprünglich versucht, einen strukturanalogen Komplex zu **52** ($SiClO_2NC$ -Gerüst) aufzubauen, der eine kovalente Si–I-Bindung und ein $SiIO_2NC$ -Gerüst haben sollte. Ein solcher Cl/I-Austausch konnte im Fall der Synthese des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **72**^[3e] (S,N,O -Ligand) realisiert werden. Es entstand jedoch kein analoger Komplex mit $SiIO_2NC$ -Gerüst, stattdessen wurde der ionische Komplex $55 \cdot CH_3CN$ gebildet. In diesem kationischen Silicium(IV)-Komplex ist ein Acetonitril-Molekül über den Stickstoff an das Silicium-Atom gebunden, und ein separiertes Iodid-Anion sorgt für den Ladungsausgleich. Das Si-Koordinationspolyeder des Kations von $55 \cdot CH_3CN$ (SiO_2N_2C -Gerüst) entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide mit einem Verzerrungsgrad für den Übergang TBP → QP von 44.5% (Si, C1 als Pivot-Atom). Die beiden Sauerstoff-Atome des dreizähligen O,N,O -Liganden und das Kohlenstoff-Atom besetzen wie im Fall von **52** die äquatorialen Positionen; die entsprechenden Bindungslängen und -winkel sind mit denen der zuvor diskutierten Strukturen vergleichbar.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 193(2) K; Raumgruppe, $C2/c$; a , 15.330(3) Å; b , 16.316(3) Å; c , 19.688(4) Å; α , 90°; β , 97.25(3)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0419.

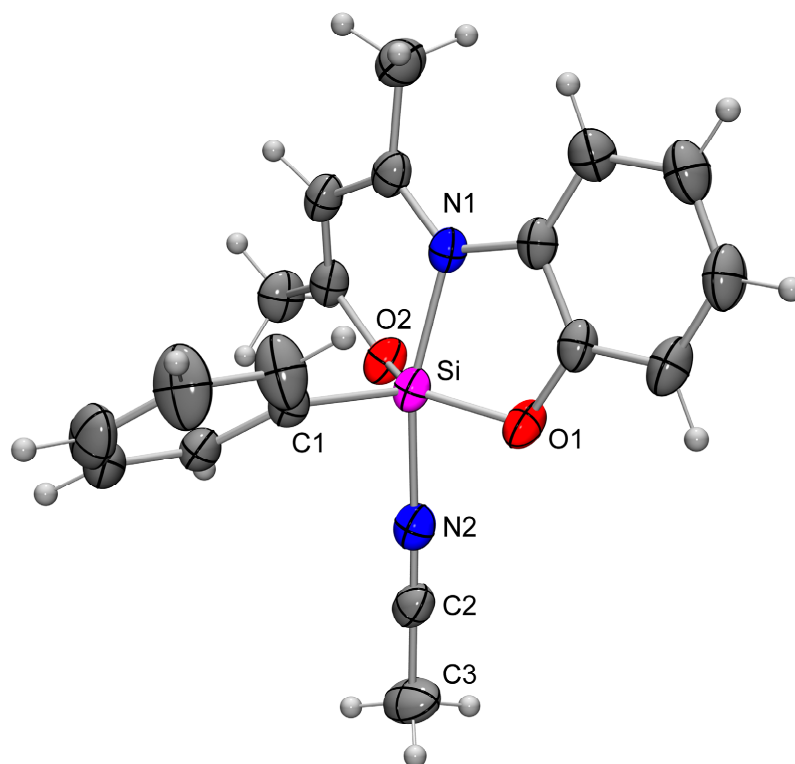


Abb. 5-33: Molekülstruktur des Kations von **55** im Kristall von **55**·CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.680(2), Si–O2 1.695(2), Si–N1 1.897(3), Si–N2 1.933(3), Si–C1 1.857(3), N2–C2 1.140(4), C2–C3 1.438(5); O1–Si–O2 132.66(11), O1–Si–N1 87.02(11), O1–Si–N2 84.07(11), O1–Si–C1 115.19(12), O2–Si–N1 91.72(11), O2–Si–N2 83.84(11), O2–Si–C1 111.51(12), N1–Si–N2 163.06(11), N1–Si–C1 100.76(12), N2–Si–C1 96.07(12), Si–N2–C2 177.9(3), N2–C2–C3 178.9(4).

Es fällt auf, dass der Phenyl-Ring nicht wie in den Komplexen **52** und **54** koplanar zur äquatorialen Ebene angeordnet ist, sondern um etwa 40° aus dieser Ebene hinausgedreht ist. Der deutlichste Unterschied zeigt sich aber bei den axialen Si–N1- und Si–N2-Abständen (1.897(3) und 1.933(3) Å). So ist die Si–N1-Bindung zu dem Liganden im Vergleich zu **52** (1.9843(7) Å) um signifikante 8 pm verkürzt, und selbst der Si–N2-Abstand ist 5 pm kürzer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Komplex **55** eine positive Ladung hat und die beiden Si–N-Bindungen kürzer werden, um diese auszugleichen. Der Si–N2–C2-Winkel (177.9(3)°) beträgt nahezu 180°, und auch das gebundene Acetonitril-*N*-Molekül selbst ist annähernd linear (N2–C2–C3 178.9(4)°).

5.4.4 Kristallstruktur von **56**^a

Verbindung **56** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Dichlormethan). Die Molekülstruktur des Dikations von **56** im Kristall ist in Abb. 5-34 gezeigt.

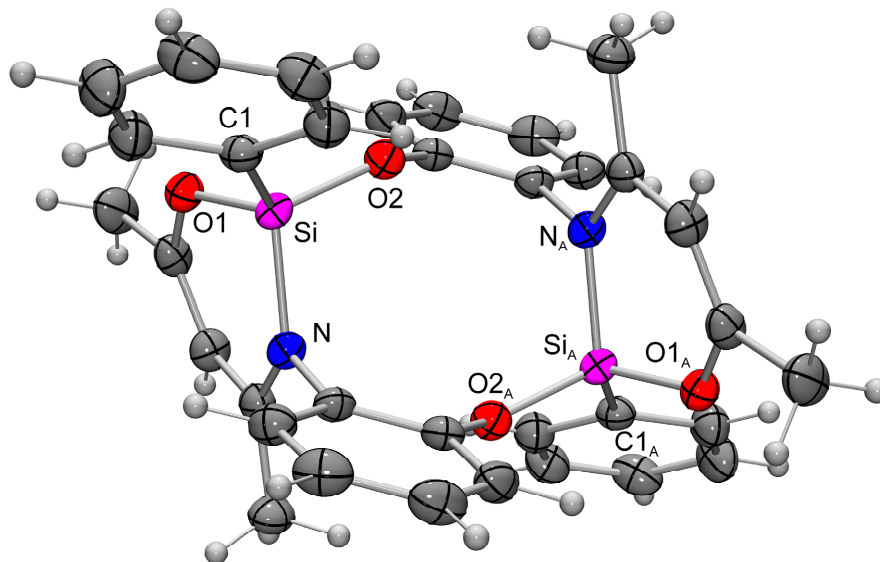


Abb. 5-34: Molekülstruktur des Dikations von **56** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.650(2), Si–O2 1.626(2), Si–N 1.776(3), Si–C1 1.826(3); O1–Si–O2 111.81(11), O1–Si–N 101.39(12), O1–Si–C1 114.16(12), O2–Si–N 106.22(13), O2–Si–C1 108.75(11), N–Si–C1 114.53(13).

Wurde **55**·CH₃CN in Acetonitril synthetisiert, so entsteht in Dichlormethan unter vergleichbaren Bedingungen der zweikernige dikationische Komplex **56**. In diesem ist jedes Silicium-Atom annähernd tetraedrisch von je zwei Sauerstoff-, einem Stickstoff- und einem Kohlenstoff-Atom koordiniert. Die beiden dreizähligen *O,N,O*-Liganden sind dabei jeweils überbrückend angeordnet. Ein wesentlicher Unterschied zu den zuvor diskutierten pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen besteht darin, dass der Phenolato-Teil des *O,N,O*-Liganden fast orthogonal zu dem 4-Iminopent-2-en-2-olato-Rest angeordnet ist. Die Bindungslängen innerhalb des *O,N,O*-Liganden bleiben im Vergleich zu **55**·CH₃CN nahezu unverändert. Durch die Reduktion der Koordinationszahl auf Vier am Silicium-Atom sind die Si–O1-, Si–O2- und Si–C-Abstände verglichen mit **55**·CH₃CN um 3–4 pm verkürzt. Der Si–N-Abstand (1.776(3) Å) hingegen ist gegenüber der Stammverbindung **52** (1.9843(7) Å) um fast 21 pm verkürzt, was zum Großteil darin begründet liegt, dass das Stickstoff-Atom des Liganden nicht mehr die axiale Position einer trigonalen Bipyramide einnimmt.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P2*₁/*n*; *a*, 8.2351(11) Å; *b*, 17.7857(19) Å; *c*, 12.4288(17) Å; α , 90°; β , 105.751(16)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0329.

5.4.5 Kristallstruktur von 57^a

Verbindung **57** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Molekülstruktur von **57** im Kristall ist in Abb. 5-35 gezeigt.

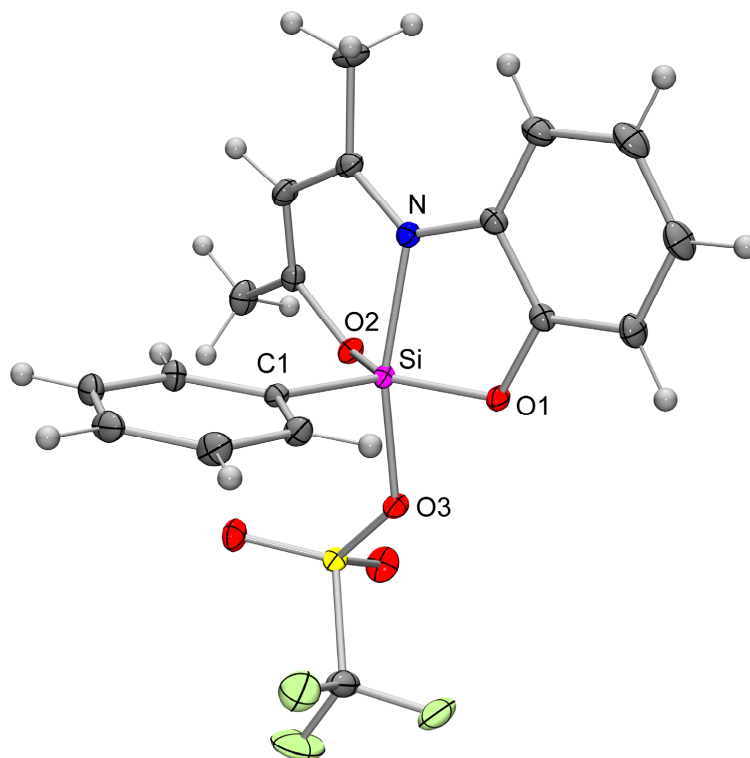


Abb. 5-35: Molekülstruktur von **57** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Si–O1 1.6703(7), Si–O2 1.6794(7), Si–O3 1.8404(7), Si–N 1.9316(8), Si–C1 1.8553(10); O1–Si–O2 131.76(4), O1–Si–O3 83.46(3), O1–Si–N 86.41(4), O1–Si–C1 112.63(4), O2–Si–O3 86.66(3), O2–Si–N 90.87(4), O2–Si–C1 115.47(4), O3–Si–N 163.96(4), O3–Si–C1 97.88(4), N–Si–C1 97.49(4).

Auch Verbindung **57** besitzt als Si-Koordinationspolyeder eine stark verzerrte trigonale Bipyramide (Verzerrungsgrad: TBP \rightarrow QP 42.2%, C1 als Pivot-Atom) und unterscheidet sich von **52** nur durch die Substitution des Chlor-Atoms gegen eine Triflat-Gruppe (SiO_3NC -Gerüst). Die Si–O1-Bindung (1.6703(7) \AA) ist um 2 pm kürzer als in der Stammverbindung **52**, die anderen äquatorialen Bindungslängen (Si–O2 und Si–C) bleiben gleich. Den stärksten Einfluss hat die Triflat-Gruppe auf die *trans*-ständige Si–N-Bindung. Diese verkürzt sich von 1.9843(7) auf 1.9316(8) \AA und ist damit um 5 pm kürzer als die von **52**. Dies liegt wahrscheinlich an der vergleichsweise langen Si–O3-Bindung (1.8404(7) \AA). Si–Triflat-Gruppen

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 101(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 8.2887(3) \AA ; b , 21.1380(6) \AA ; c , 10.9784(3) \AA ; α , 90° ; β , 101.5640(16) $^{\circ}$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0305.

neigen bei höherkoordinierten Silicium-Komplexen häufig zur Dissoziation und Bildung ionischer Systeme (heterolytische Si–O-Spaltung).^[31] In diesem Sinne führen wahrscheinlich elektronische Einflüsse der Triflat-Gruppe zu einer Schwächung der Si–O3-Bindung, welche mit einer Verstärkung und damit einer Verkürzung der *trans*-ständigen Si–N-Bindung einhergeht.

5.4.6 Kristallstruktur von **58**^a

Verbindung **58** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Molekülstruktur von **58** im Kristall ist in Abb. 5-36 gezeigt.

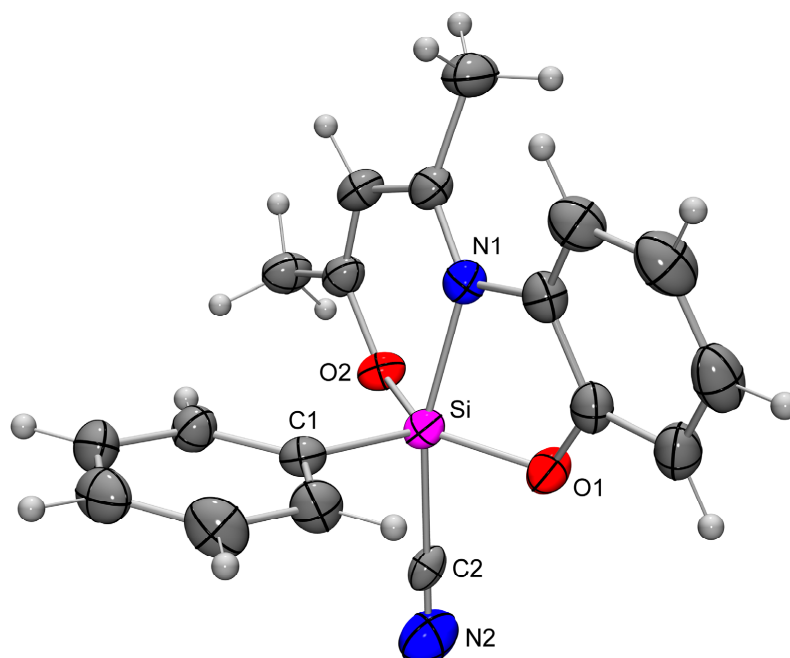


Abb. 5-36: Molekülstruktur von **58** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7012(14), Si–O2 1.6886(12), Si–N1 1.9737(15), Si–C1 1.8656(17), Si–C2 2.0297(17), N2–C2 1.038(2); O1–Si–O2 136.96(7), O1–Si–N1 84.18(6), O1–Si–C1 112.38(7), O1–Si–C2 85.61(6), O2–Si–N1 90.86(6), O2–Si–C1 110.66(7), O2–Si–C2 87.52(6), N1–Si–C1 96.11(7), N1–Si–C2 163.19(6), C1–Si–C2 100.11(7), Si–C2–N2 179.32(16).

Der Komplex **58** weist in Analogie zu **52** ein ähnlich stark verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder auf. Verbindung **58** besitzt ein SiO_2NC_2 -Gerüst und unterscheidet sich von **52** durch Substitution des Chloro- durch einen Cyano-Liganden. Vergleicht man **58**

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 11.208(2) Å; b , 17.030(3) Å; c , 8.4652(17) Å; α , 90° ; β , $104.15(3)^\circ$; γ , 90° ; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0445.

mit **52**, so hat sich bis auf die Chlor-Substitution in axialer Position durch die CN-Gruppe weder etwas an dem Si-Koordinationspolyeder noch an den Silicium-Ligandatombindungs-längen verändert. Bisher wurden nur zwei höherkoordinierte Silicium-Verbindungen mit einer Si-CN-Einheit beschrieben, ein monoanionischer pentakoordinierter Komplex mit einer axialen CN-Gruppe^[32] und ein neutraler hexakoordinierter Komplex.^[33] Der Si-C2- (C2-N2)-Bindungsabstand beträgt 2.0297(17) Å (1.038(2) Å), und der Si-C2-N2-Winkel beträgt 179.32(16)°. Der Wert für den C≡N-Abstand weicht von der beschriebenen pentakoordinierten Verbindung mit fast 11 pm signifikant ab (1.144(8) Å), und auch der Si-C≡N-Winkel von **58** liegt näher am idealen Winkel von 180° (175.1(4)°).^[32] Dagegen ist der Si-C(N)-Abstand selbst vergleichbar mit dem der in Lit. [32] beschriebenen pentakoordinierten Verbindung (2.050(6) Å).

Die Frage, ob die Cyano-Gruppe über den Stickstoff oder den Kohlenstoff gebunden ist, konnte durch die Kristallstrukturanalyse aufgrund sehr ähnlicher Elektronendichten der beiden Atome nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch konnte diese Problematik zweifelsfrei durch ¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Studien aufgeklärt werden. Die isotrope ¹⁵N-chemische Verschiebung belegt eindeutig, dass der Cyano-Ligand, wie in Abb. 5-36 gezeigt, über den Kohlenstoff gebunden ist.

5.4.7 Kristallstruktur von **59**^a

Verbindung **59** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **59** im Kristall sind in Abb. 5-37 dargestellt. Verbindung **59** enthält anstelle des Chloro-Liganden von **52** eine Cyanato-N-Gruppe, wodurch **59** analog zu **55** ein SiON₃C-Gerüst besitzt. Die NCO-Gruppe befindet sich in axialer Position, und **59** weist wie alle bisher diskutierten Verbindungen dieses Typs ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder auf. Die unterschiedlichen Verzerrungsgrade der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (TBP → QP) betragen 47.2% (Si1, C1 als Pivot-Atom) und 42.2% (Si2, C21 als Pivot-Atom) und verdeutlichen die Abhängigkeit dieses Parameters von Packungseffekten im Kristall. Die Si-O- und Si-C-Abstände sind denen von **52** sehr ähnlich. Die Si1-N1- bzw. Si2-N21-Bindungen von **59** (2.0159(15) und 2.0180(14) Å) sind allerdings länger als die in **52** (1.9843(7) Å), wohingegen die Si1-N2- bzw. Si2-N22-Bindungen mit 1.8216(17) und 1.8210(16) Å deutlich kürzer sind als die ebenfalls axialen Si1-N1- bzw. Si2-N21-Bindungen

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, *P*1; *a*, 8.9291(3) Å; *b*, 10.3266(4) Å; *c*, 18.5652(6) Å; α , 90.3330(19)°; β , 96.0580(17)°; γ , 110.8350(16)°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0377.

von **59**. Die Si1–N2- bzw. Si2–N22-Abstände zeigen im Vergleich zu einem bereits bekannten pentakoordinierten Silicium-Komplex mit einer axialen Si–NCO-Einheit und dem gleichen *O,N,O*-Liganden eine Verlängerung um etwa 4 pm (1.7847(18) Å).^[18] Die NCO-Einheiten selbst sind annähernd linear (179.1(2) und 177.82(19)°), die Si1–N2–C7- bzw. Si2–N22–C27-Winkel sind mit 169.53(16) und 159.11(14)° deutlich abgewinkelt. In dem in Lit. [18] beschriebenen Komplex ist die NCO-Gruppe mit 149.47(18)° noch stärker abgewinkelt.

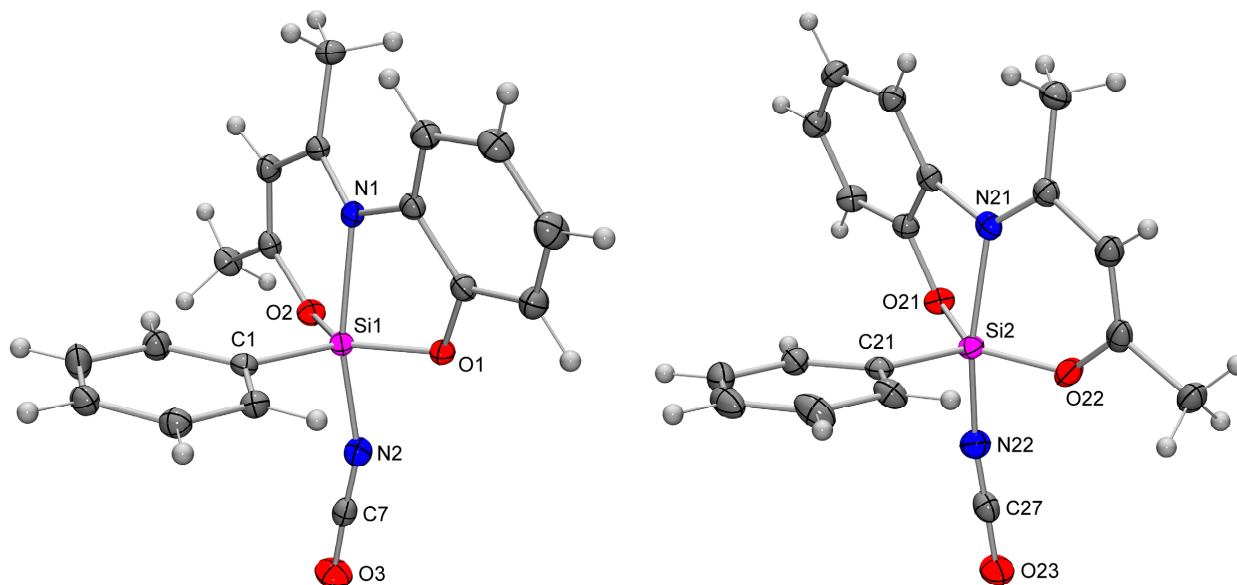


Abb. 5-37: Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **59** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül 1*; Si1–O1 1.6874(12), Si1–O2 1.6950(13), Si1–N1 2.0159(15), Si1–N2 1.8216(17), Si1–C1 1.8602(17), N2–C7 1.135(2), C7–O3 1.187(2); O1–Si1–O2 134.44(7), O1–Si1–N1 83.22(6), O1–Si1–N2 88.65(7), O1–Si1–C1 111.60(7), O2–Si1–N1 88.56(6), O2–Si1–N2 87.83(7), O2–Si1–C1 113.64(7), N1–Si1–N2 164.59(7), N1–Si1–C1 94.07(6), N2–Si1–C1 101.10(7), Si1–N2–C7 169.53(16), N2–C7–O3 179.1(2). *Molekül 2*; Si2–O21 1.6845(12), Si2–O22 1.6835(13), Si2–N21 2.0180(14), Si2–N22 1.8210(16), Si2–C21 1.8581(16), N22–C27 1.143(2), C27–O23 1.190(2); O21–Si2–O22 133.28(6), O21–Si2–N21 83.09(5), O21–Si2–N22 88.24(6), O21–Si2–C21 113.54(7), O22–Si2–N21 89.13(6), O22–Si2–N22 88.61(6), O22–Si2–C21 112.88(7), N21–Si2–N22 165.75(6), N21–Si2–C21 93.60(6), N22–Si2–C21 100.23(7), Si2–N22–C27 159.11(14), N22–C27–O23 177.82(19).

5.4.8 Kristallstruktur von **60**^a

Verbindung **60** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **60** im Kristall ist in Abb. 5-38 gezeigt.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 183(2) K; Raumgruppe, *C2/c*; *a*, 16.637(3) Å; *b*, 10.020(2) Å; *c*, 20.450(4) Å; α , 90°; β , 109.38(3)°; γ , 90°; *R1* [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0349.

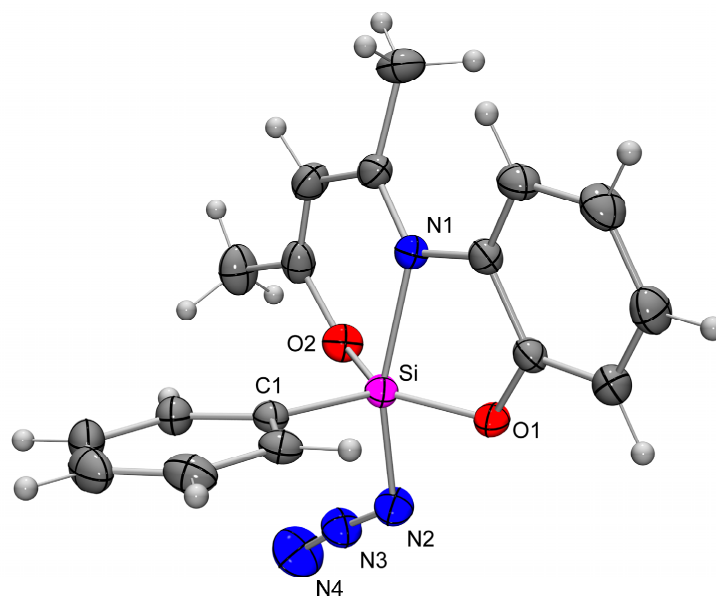


Abb. 5-38: Molekülstruktur von **60** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.6873(10), Si–O2 1.6999(10), Si–N1 2.0094(11), Si–N2 1.8378(12), Si–C1 1.8644(13), N2–N3 1.2182(16), N3–N4 1.1428(18); O1–Si–O2 138.03(5), O1–Si–N1 83.43(5), O1–Si–N2 85.67(5), O1–Si–C1 112.61(6), O2–Si–N1 89.36(5), O2–Si–N2 88.50(5), O2–Si–C1 109.30(5), N1–Si–N2 161.14(5), N1–Si–C1 97.01(5), N2–Si–C1 101.38(6), Si–N2–N3 122.25(10), N2–N3–N4 175.33(16).

Verbindung **60** besitzt, wie auch **59**, ein $\text{SiO}_2\text{N}_2\text{C}$ -Gerüst und unterscheidet sich von **59** nur durch den formalen Austausch des Cyanato-*N*- gegen einen Azido-Liganden. Verbindung **60** ist erst der zweite pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex mit einer Si-N_3 -Einheit, der strukturell charakterisiert werden konnte. Erst kürzlich gelang es, einen analogen Komplex mit einem *S,N,O*-Liganden darzustellen.^[13] Die Si–O1-, Si–O2-, Si–C- und Si–N1-Abstände sind denen von **52** sehr ähnlich. Insbesondere die Si–N1-Bindung (2.0094(11) Å), die sich in den zuvor beschriebenen Strukturen dieses Typs als eine besonders empfindliche Sonde auf die *trans*-ständige Substitution herausgestellt hat, zeigt eine gute Übereinstimmung mit **52** (1.9843(7) Å). Der Si–N2-Abstand ist mit 1.8378(12) Å deutlich kürzer als der Si–N1-Abstand, obwohl beide Stickstoff-Atome die axialen Positionen besetzen. Dieser Sachverhalt ähnelt sehr der Verbindung **59** mit einem NCO-Liganden, denn dort liegt die Differenz in der gleichen Größenordnung. Eine mögliche Erklärung wäre die unterschiedliche Koordination der Stickstoff-Atome (N1, trivalent; N2, divalent). Von Interesse ist auch eine genauere Betrachtung der Bindungsabstände und -winkel innerhalb der Azido-Gruppe. Der Si–N2–N3-Winkel beträgt 122.25(10)°, und der N2–N3–N4-Bindungswinkel von 175.33(16)° weicht nur geringfügig von 180° ab. Ebenso wurden die N–N-Bindungen innerhalb der N_3 -Gruppe genauer untersucht. Prinzipiell sind zwei mesomere Grenzstrukturen vorstellbar

(Si–N=N=N (**I**) ↔ Si–N–N≡N (**II**)). Sollte **I** bevorzugt sein, sollten beide N=N-Bindungen etwa gleich lang sein. Bei Bevorzugung von **II** und selbst bei gleicher Population beider mesomerer Formen (**I** und **II**) sollte der N2–N3-Abstand (Einfach- und Doppelbindung) größer sein als der N3–N4-Abstand (Doppel- und Dreifachbindung). In Verbindung **60** beträgt der N2–N3-Abstand 1.2182(16) Å und der N3–N4-Abstand 1.1428(18) Å. Da die N3–N4-Bindung um 7.5 pm verkürzt ist, scheint die Grenzstruktur **II** das System besser zu beschreiben. Der strukturell charakterisierte hexakoordinierte dianionische Silicium-Komplex $\text{Si}(\text{N}_3)_6^{2-}$ besitzt sechs Si–N₃-Einheiten. Hier wurden für die entsprechenden N2–N3-Abstände Werte von 1.198(2)–1.207(2) Å und für die N3–N4-Abstände Werte von 1.144(2)–1.146(2) Å gefunden.^[34] Dies spiegelt eine ähnliche Bindungssituation wie in **60** wider. Anders verhält es sich bei einem zu **60** analogen, erst kürzlich synthetisierten Komplex mit einem *S,N,O*-Liganden.^[13] Hier wurde ein N2–N3-Abstand mit 1.134(2) Å und ein fast identischer N3–N4-Abstand mit 1.137(3) Å bestimmt, was eher die Grenzstruktur **I** beschreibt. Studien an tetrakoordinierten Silicium-Verbindungen mit Si–N₃-Einheiten zeigten, dass die entsprechenden N2–N3-Bindungslängen dort, im Gegensatz zu den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga, je nach Einfluss der anderen an das Silicium-Zentrum gebundenen Gruppen deutlich verkürzt sein können, was zu etwa gleich langen N–N-Abständen innerhalb der N₃-Einheit dieser Verbindungen führt.^[35]

5.4.9 Vergleich der Kristallstrukturen von **55**, **59** und **60**

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Verbindungen **55**, **59** und **60** (alle besitzen ein SiO₂N₂C-Gerüst) bietet sich der Vergleich der einzelnen Bindungsabstände und -winkel an, was Aufschluss über den Einfluss der verschiedenen monodentaten Substituenten auf die Bindungssituation der anderen Liganden geben kann. In Tabelle 5-3 sind die jeweiligen Bindungsabstände der Silicium–Element-Bindungen gegenübergestellt.

Tabelle 5-3: Vergleich der Bindungsabstände der Verbindungen **55**, **59** und **60**.

Bindung	Bindungslängen [Å] im Kristall			Δ_{max} [pm]	Σ Kovalenzradien [Å]
	55	59	60		
Si–O1	1.6873(10)	1.6874(12), 1.6845(12)	1.680(2)	0.7	1.83
Si–O2	1.6999(10)	1.6950(13), 1.6835(13)	1.695(2)	1.7	1.83
Si–N1	2.0094(11)	2.0159(15), 2.0180(14)	1.897(3)	12	1.87
Si–N2	1.8378(12)	1.8216(17), 1.8210(16)	1.933(3)	11	1.87
Si–C	1.8644(13)	1.8602(17), 1.8581(16)	1.857(3)	0.7	1.94

Es zeigt sich deutlich, dass in allen Fällen die äquatorialen Si–X-Bindungen (X = O1, O2, C) kürzer als die Summe der Kovalenzradien sind, während die axialen Bindungen, mit Ausnahme der Si–N2-Bindung von **55**, alle länger sind als die Summe der Kovalenzradien. Bemerkenswert ist der nur sehr geringe Unterschied der jeweiligen äquatorialen Si–O1-, Si–O2- und Si–C-Bindungsabstände. Offensichtlich haben die axialen Substituten nur wenig Einfluss auf die äquatorialen Bindungen. Ganz anders verhält es sich bei den axialen *trans*-ständigen Si–N-Bindungen. Überraschend ist die sehr gute Übereinstimmung der Bindungslängen des kationischen Komplexes **55** (Acetonitril-*N*-Ligand) mit dem Komplex **59** (NCO-Ligand). Einen deutlichen Einfluss auf die axialen Si–N-Bindungen scheint hingegen die Substitution mit einem Azido-Liganden (**60**) zu haben. Die Si–N1-Bindung (*O,N,O*-Ligand) wird um etwa 12 pm verkürzt, wohingegen die Si–N1-Bindung (Azido-Liganden) um fast den gleichen Betrag (11 pm) länger wird (Tabelle 5-3).

5.4.10 Kristallstruktur von **61**·CH₃CN^a

Verbindung **61**·CH₃CN kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf –20 °C). Die Molekülstruktur von **61** im Kristall von **61**·CH₃CN ist in Abb. 5-39 gezeigt. Im Vergleich zu **52** ist in **61**·CH₃CN der Chloro-Ligand durch einen Benzolthiolato-Liganden substituiert (*Si*SO₂NC-Gerüst). Dies hat zur Folge, dass es, anders als bei den zuvor diskutierten Kristallstrukturen dieses Formeltyps, zu einer signifikanten Änderung der Molekülstruktur kommt. Während bisher alle einzähnigen monoanionischen (Pseudo)halogeno-Liganden eine axiale Position besetzt hatten, kommt es in Fall von **61**·CH₃CN zu einer völligen Veränderung der Molekülgeometrie: Die Benzolthiolato-Gruppe befindet sich nun in einer äquatorialen Position. Der Phenyl-Ligand bleibt unverändert in der äquatorialen Position, was zur Folge hat, dass der dreizählige dianionische *O,N,O*-Ligand nun mit seinen beiden Sauerstoff-Ligandatomen die axialen Positionen und mit seinem Stickstoff-Ligandatom die verbleibende äquatoriale Position einnimmt. Das Si-Koordinationspolyeder von **61**·CH₃CN entspricht jedoch immer noch einer verzerrten trigonalen Bipyramide; die Berry-Verzerrung (TBP → QP) ist mit 22.4% (Pivot-Atom C1) jedoch verglichen mit **52** deutlich geringer. Der O1–Si–O2-Winkel von 170.13(3)° liegt der jetzt deutlich näher bei 180°, was sicherlich auch in der geänderten Koordination des *O,N,O*-Liganden begründet liegt.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 100(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*c*; *a*, 10.8288(3) Å; *b*, 22.4627(5) Å; *c*, 9.7599(2) Å; α , 90°; β , 107.5170(10)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0340.

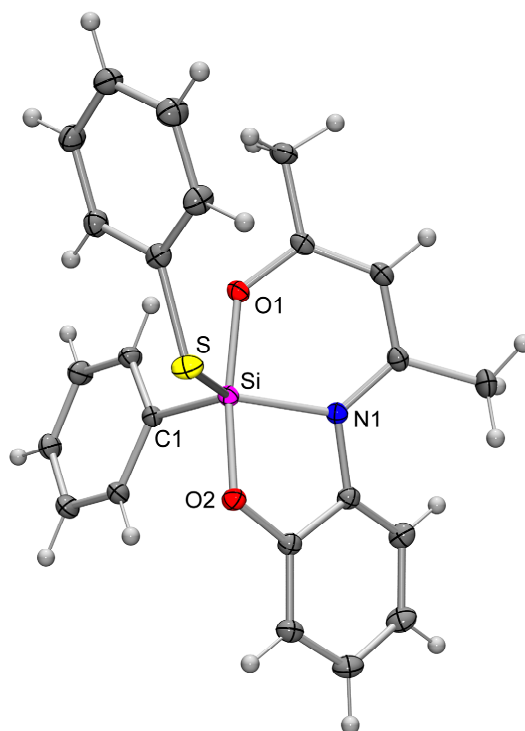


Abb. 5-39: Molekülstruktur von **61** im Kristall von **61**·CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–S 2.1694(3), Si–O1 1.7675(6), Si–O2 1.7668(6), Si–N1 1.8698(7), Si–C1 1.8838(8); S–Si–O1 93.71(2), S–Si–O2 83.29(2), S–Si–N1 125.62(2), S–Si–C1 121.21(3), O1–Si–O2 170.13(3), O1–Si–N1 89.12(3), O1–Si–C1 92.96(3), O2–Si–N1 85.06(3), O2–Si–C1 96.64(3), N1–Si–C1 112.82(3).

Dieser erhebliche Koordinationswechsel führt zu deutlichen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln. Die Abstände der koordinierenden Atome des dreizähligen Liganden zum Si-Koordinationszentrum betragen hier 1.7675(6) (Si–O1), 1.7668(6) (Si–O2) und 1.8698(7) Å (Si–N), im Kristall von **52** hingegen 1.6916(7), 1.6802(7) und 1.9843(7) Å. Die nun axialen Si–O-Bindungen sind damit um etwa 9 pm länger als in **52**, während die nun äquatoriale Si–N-Bindung um mehr als 11 pm kürzer ist. Diese Veränderung entspricht durchaus den Erwartungen bei einem Wechsel von äquatorialen zu axialen Positionen. Aber auch die Si–C-Bindung, die bislang einen fast konstanten Wert hatte, ist im Fall von **61** (1.8838(8) Å) um fast 3 pm länger als in der Stammverbindung **52** (1.859(3) Å). Der Phenyl-Ring ist nicht wie in den zuvor diskutierten Komplexen koplanar zur äquatorialen Ebene eingestellt, sondern fast exakt 90° dazu. Dies führt dazu, dass er wieder eine Ebene mit den Sauerstoff-Atomen des *O,N,O*-Liganden bildet, die in **61** aber axial steht. Das C1-Atom des Phenyl-Substituenten in **61** bildet somit C1–Si–O1/2-Winkel von 92.96(3) und 96.64(3)°, die bezogen auf den idealen 90°-Winkel (axial) leicht aufgeweitet sind. In Verbindung **52** sind die C1–Si–O1/2-Winkel mit 113.86(4) und 112.65(3)° um etwa 7° kleiner (äquatorial).

5.4.11 Kristallstruktur von $62 \cdot \text{CH}_3\text{CN}^a$

Verbindung $62 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$). Die Molekülstruktur von **62** im Kristall von $62 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist in Abb. 5-40 gezeigt.

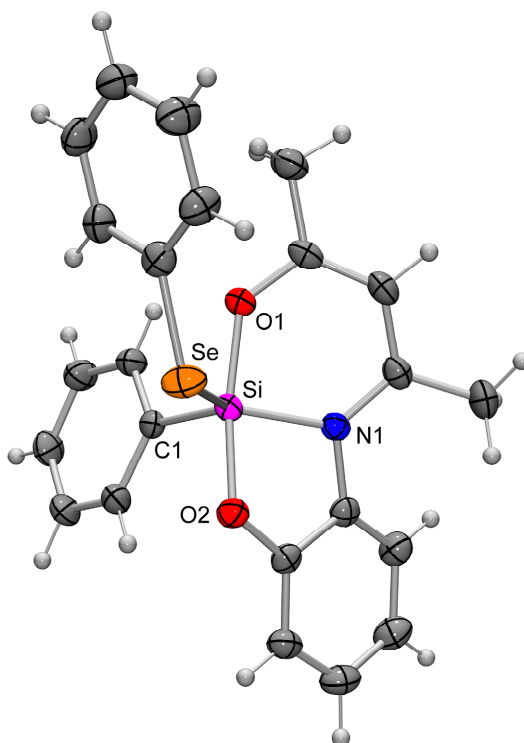


Abb. 5-40: Molekülstruktur von **62** im Kristall von $62 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si–Se 2.3097(7), Si–O1 1.7718(15), Si–O2 1.7699(15), Si–N1 1.8738(17), Si–C1 1.893(2); Se–Si–O1 93.36(5), Se–Si–O2 82.79(5), Se–Si–N1 127.20(5), Se–Si–C1 120.44(6), O1–Si–O2 169.22(7), O1–Si–N1 89.44(7), O1–Si–C1 93.60(8), O2–Si–N1 84.96(7), O2–Si–C1 97.03(8), N1–Si–C1 111.95(8).

Verbindung **62** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder und im Vergleich zu **61** eine äquatoriale Benzolselenolato- statt einer Benzolthiolato-Gruppe (SiSeSONC -Gerüst). Die Struktur von **62** ist mit der von **61** isostrukturell und weicht damit auch erheblich von den zuvor diskutierten Strukturen ab. Der wesentlichste Unterschied zu **61** ist das Vorliegen einer äquatorialen Si–Se-Bindung in $62 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Der Si–Se-Bindungsabstand beträgt 2.3097(7) \AA und ist somit etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2.34 \AA). Die Si–Se-Bindung ist 14 pm länger als die analoge Si–S-Bindung in **61**

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 11.0467(13) \AA ; b , 22.488(4) \AA ; c , 9.8776(11) \AA ; α , 90° ; β , 107.501(13) $^\circ$; γ , 90° ; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0342.

(2.1694(3) Å), was in etwa der Zunahme des Kovalenzradius (S → Se) entspricht. Die äquatorialen Si–Se-Abstände in den zwitterionischen Komplexen **35**, **37–39**, **41** und **44** liegen zwischen 2.2846(4) und 2.3439(8) Å, so dass der Si–Se-Abstand von **61** ziemlich genau in die Mitte dieses Bereichs fällt. Die übrigen Si–X-Bindungslängen und -winkel von **62**·CH₃CN sind denen im Kristall von **61** sehr ähnlich; sie weichen höchstens um 1 pm bzw. 1° ab, so dass die beiden Verbindungen bis auf den Schwefel-Selen-Austausch als isostrukturell angesehen werden können. Diese Tatsache wird auch durch die fast identischen Zellgeometrien und -volumina untermauert.

5.4.12 Kristallstruktur von **63**^a

Verbindung **63** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **63** im Kristall ist in Abb. 5-48 gezeigt.

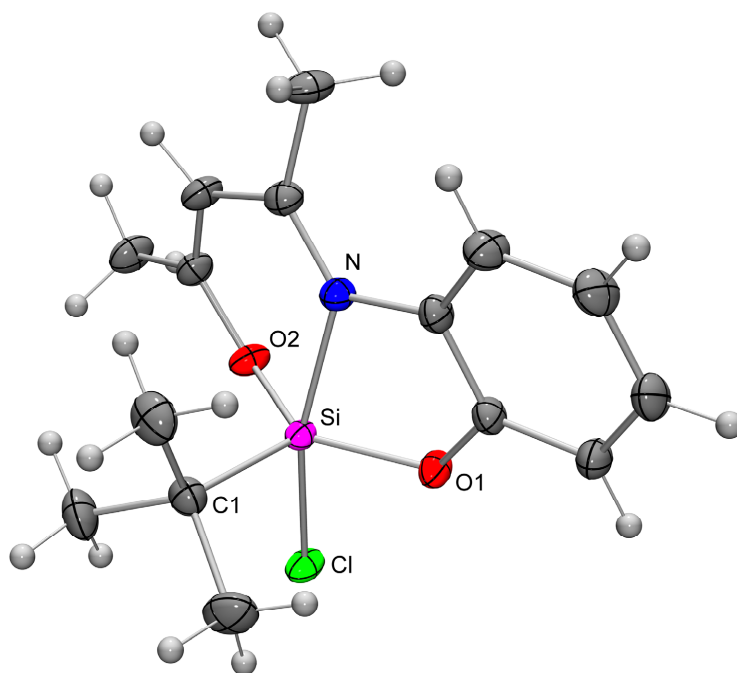


Abb. 5-41: Molekülstruktur von **63** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.2124(6), Si–O1 1.7011(10), Si–O2 1.6987(11), Si–N 1.9929(11), Si–C1 1.9092(14); Cl–Si–O1 85.89(4), Cl–Si–O2 86.40(4), Cl–Si–N 162.82(4), Cl–Si–C1 98.42(5), O1–Si–O2 130.03(6), O1–Si–N 83.85(5), O1–Si–C1 116.05(6), O2–Si–N 89.68(5), O2–Si–C1 113.91(6), N–Si–C1 98.46(6).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *P1*; *a*, 8.4018(13) Å; *b*, 9.8357(17) Å; *c*, 9.8672(16) Å; α , 80.70(2)°; β , 81.951(19)°; γ , 76.922(19)°; *R1* [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0334.

Verbindung **63** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder. Der Komplex **63** unterscheidet sich von **52** durch formale Substitution der Phenyl-Gruppe durch eine *tert*-Butyl-Gruppe und besitzt daher auch ein SiClO_2NC -Gerüst. Die Si–Cl- und Si–O2-Bindungen sind im Vergleich zu den Bindungslängen in **52** um 2 pm, die Si–O1- und Si–N-Bindungen um 1 pm länger. Einzig der Si–C-Abstand ist mit 1.9092(14) Å um 5 pm länger als die korrespondierende Si–C-Bindungslänge von **52** (1.8547(8) Å). Dies könnte zum einen auf die unterschiedliche Hybridisierung der C1-Kohlenstoff-Atome von **52** (sp^2) und **63** (sp^3) zurückgeführt werden, zum anderen auf die Umkehr des induktiven Effekts der Organyl-Reste. So hat eine Phenyl-Gruppe einen –I-Effekt (elektronenziehend), eine *tert*-Butyl-Gruppe hingegen einen +I-Effekt (elektronenschiebend). Eine *tert*-Butyl-Gruppe bringt außerdem einen erhöhten sterischen Anspruch mit sich, was sich allerdings nicht wesentlich auf die Molekülgeometrie auswirkt. Eine der wenigen Auswirkungen ist der etwas größere Verzerrungsgrad des Si-Koordinationspolyeders, was sich in einem kleineren Cl–Si–N-Winkel von 162.82(4) (**63**) gegenüber 166.02(2)° (**52**) widerspiegelt.

5.4.13 Kristallstruktur von **65**^a

Verbindung **65** konnte durch Umkristallisation aus Acetonitril (langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf –20 °C) kristallisiert werden. Die Molekülstruktur von **65** im Kristall ist in Abb. 5-42 gezeigt. Verbindung **65** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder und kann als ein weiteres Derivat von **52** angesehen werden, welches ebenfalls ein SiClO_2NC -Gerüst besitzt. Das Besondere der Kristallstruktur von **65** ist, dass die asymmetrische Einheit des Kristalls zwei Moleküle mit diastereomeren Strukturen enthält. Lange ist bekannt, dass sich Diastereomere in ihrer Löslichkeit und ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit unterscheiden und bei gemeinsamer Kristallisation in der Regel Mischungen von Kristallen bilden, in denen jeweils nur ein bestimmtes Diastereomer vorliegt.^[28a] Aus diesem Grund ist es sehr ungewöhnlich, dass zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 miteinander in einem Kristall kokristallisieren. Eine Alternative aus kristallographischer Sicht wäre, dass es sich bei den beiden Molekülen lediglich um Enantiomere handelt, die eine zentrosymmetrische Beziehung zueinander haben. Mit Hilfe des Flack-Parameters ($x = -0.02(5)$) wird dies widerlegt; außerdem wurde bei der Synthese von **52** ein enantiomerenreines Edukt eingesetzt, so dass für die Strukturbestimmung eine klar definierte interne chirale Referenz vorliegt. In den Strukturen beider Isomere liegt eindeutig ein (*S*)-2-Methylbutyl-Rest vor, so dass Inversion durch ein Symmetriezentrum ausgeschlossen werden

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, $P2_1$; *a*, 11.851(2) Å; *b*, 11.003(2) Å; *c*, 13.305(3) Å; α , 90°; β , 99.64(3)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0393.

kann. Es handelt sich vielmehr um die Existenz eines Pseudo-Symmetriezentrums,^[28] welches scheinbar alle Atome bis auf das Kohlenstoff-Chiralitätszentrum invertiert, so dass die Bedingungen der Raumgruppe $P2_1/c$ zu 80% erfüllt sind. Die Existenz zweier diastereomerer Strukturen im Verhältnis 1:1 im festen Zustand konnte außerdem durch VACP/MAS-NMR-Untersuchungen bestätigt werden (doppelter Signalsatz). Außer der etwa um 2 pm längeren Si–Cl-Bindung von **65** gegenüber der in Verbindung **52** sind keine weiteren erheblichen Unterschiede erwähnenswert.

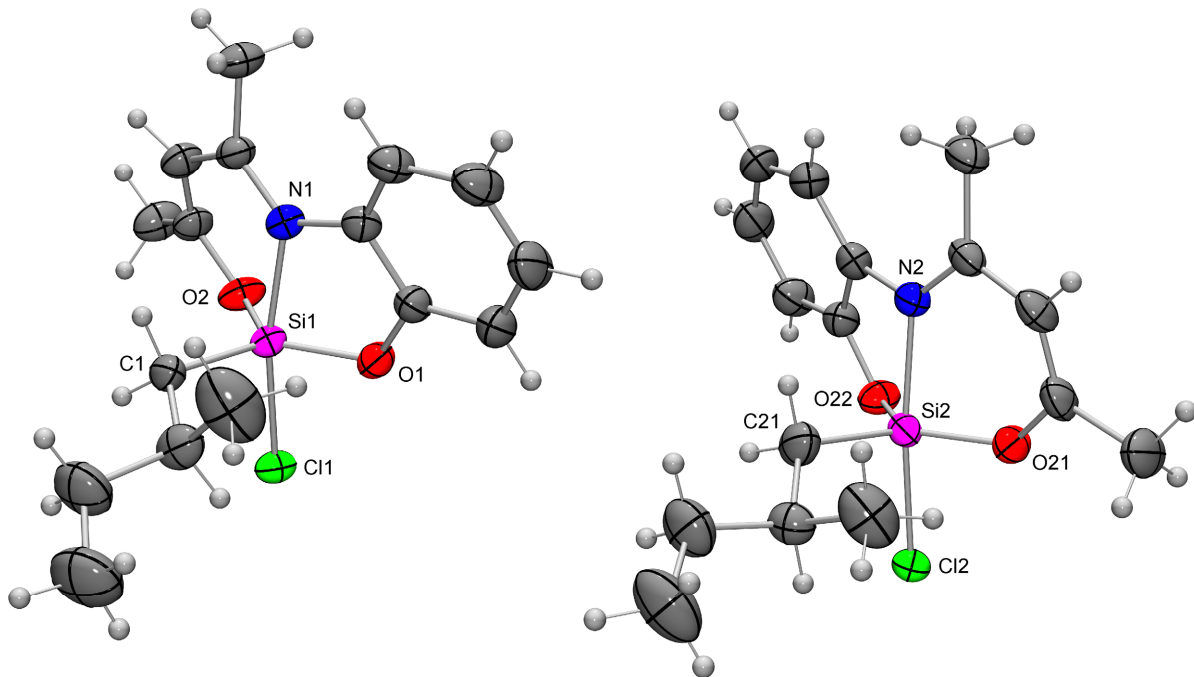


Abb. 5-42: Molekülstruktur der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **65** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: *Molekül 1*; Si1–Cl1 2.2240(9), Si1–O1 1.6927(17), Si1–O2 1.6927(16), Si1–N1 1.965(2), Si1–C1 1.868(2); Cl1–Si1–O1 86.82(7), Cl1–Si1–O2 86.82(7), Cl1–Si1–N1 169.10(7), Cl1–Si1–C1 88.52(7), O1–Si1–O2 123.02(10), O1–Si1–N1 84.80(8), O1–Si1–C1 123.20(10), O2–Si1–N1 90.22(8), O2–Si1–C1 113.78(10), N1–Si1–C1 94.92(9). *Molekül 2*; Si2–Cl2 2.2141(9), Si2–O21 1.7022(18), Si2–O22 1.6904(17), Si2–N2 1.9812(19), Si2–C21 1.879(2); Cl2–Si2–O21 88.19(6), Cl2–Si2–O22 87.69(7), Cl2–Si2–N2 169.13(7), Cl2–Si2–C21 97.48(9), O21–Si2–O22 124.96(10), O21–Si2–N2 84.32(9), O21–Si2–C21 111.77(11), O22–Si2–N2 90.16(9), O22–Si2–C21 123.18(11), N2–Si2–C21 92.61(10).

5.5 Kristallstrukturen von neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen *O,N,O*-Liganden

5.5.1 Kristallstruktur von $67 \cdot \text{CH}_3\text{CN}^a$

Verbindung $67 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **67** im Kristall von $67 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist in Abb. 5-43 gezeigt.

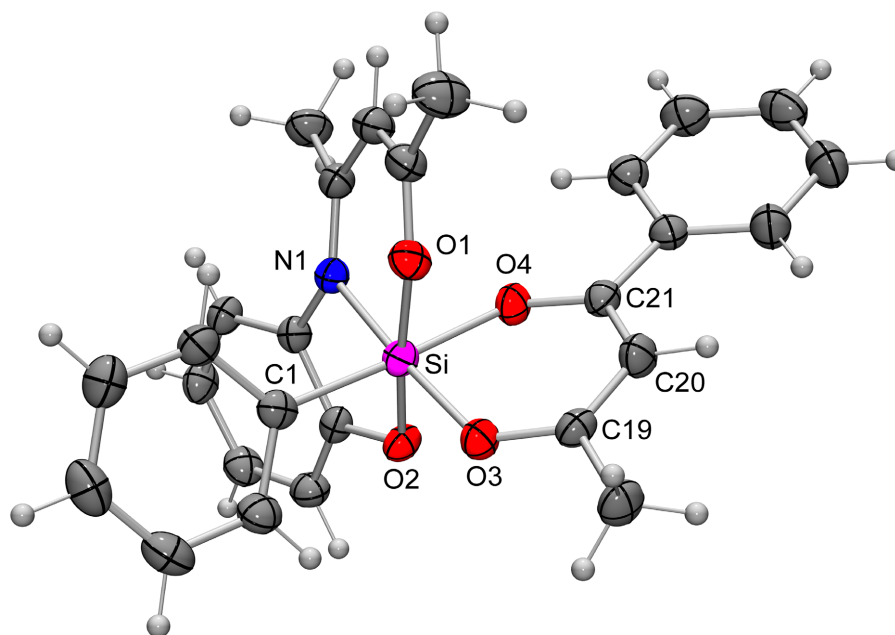


Abb. 5-43: Molekülstruktur von **67** im Kristall von $67 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7873(11), Si–O2 1.7627(11), Si–O3 1.7961(13), Si–O4 1.8654(14), Si–N1 1.9394(15), Si–C1 1.9316(18), O3–C19 1.2885(19), O4–C21 1.2822(19), C19–C20 1.381(2), C20–C21 1.397(2); O1–Si–O2 173.65(6), O1–Si–O3 90.67(6), O1–Si–O4 86.47(5), O1–Si–N1 92.14(6), O1–Si–C1 91.12(6), O2–Si–O3 90.35(6), O2–Si–O4 87.26(5), O2–Si–N1 86.19(5), O2–Si–C1 95.11(6), O3–Si–O4 90.28(6), O3–Si–N1 173.16(6), O3–Si–C1 91.37(7), O4–Si–N1 83.67(6), O4–Si–C1 177.10(6), N1–Si–C1 94.80(7).

Verbindung **67** besitzt ein SiO_4NC -Gerüst und das Si-Koordinationspolyeder lässt sich durch ein leicht verzerrtes Oktaeder beschreiben. Die maximalen Abweichungen der Bindungswinkel von den idealen 90°- und 180°-Winkeln betragen 6.33(6)° bzw. 6.84(6)°. Der dreizählige *O,N,O*-Ligand ist meridional an das Silicium-Atom koordiniert (O1–Si–O2, 173.65(6)°). Diese Koordination ist der im Kristall von $61 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ sehr ähnlich (O1–Si–O2, 170.13(3)°). Die Si–O1- und Si–O2-Abstände von 1.7873(11) und 1.7627(11) Å sind mit den

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P1*; *a*, 9.3015(19) Å; *b*, 10.194(2) Å; *c*, 14.386(3) Å; *α*, 78.83(3)°; *β*, 81.14(3)°; *γ*, 73.31(3)°; *R1* [*I* > 2σ(*I*)], 0.0390.

axialen Si–O-Bindungen des pentakoordinierten Silicium-Komplexs **61**·CH₃CN (Si–O1 1.7675(6), Si–O2 1.7668(6) Å) vergleichbar. Der zweizählige monoanionische 1-Phenylbutan-1,3-dionato(1–)-*O,O*-Ligand ist nicht symmetrisch, wodurch zwei Diastereomere denkbar sind (O3 in *trans*-Anordnung zu C1 bzw. O4 in *trans*-Anordnung zu C1). Im Festkörper konnte lediglich eines der beiden Isomere beobachtet werden. Die Si–O-Abstände des *O,O*-Liganden unterscheiden sich mit 1.8654(14) (Si–O3) und 1.7961(13) Å (Si–O4) um 7 pm. Dies liegt zum einen in den unterschiedlichen *trans*-ständigen Ligandatomen zu dem jeweiligen Sauerstoff-Atom (O3 → N1, O4 → C1), zum anderen eventuell in dem unsymmetrisch substituierten monoanionischen *O,O*-Liganden mit seiner unvollständigen Delokalisierung der Doppelbindung begründet. Gegen den letzten Sachverhalt sprechen allerdings die sehr ähnlichen O–C-Abstände (O3–C19 1.2885(19) und O4–C21 1.2822(19) Å) und die bis auf 2 pm gleich langen C–C-Abstände (C19–C20 1.381(2) und C20–C21 1.397(2) Å) innerhalb des *O,O*-Liganden. In einem analogen Komplex,^[36] der jüngst in unserem Arbeitskreis untersucht wurde und sich nur in dem dreizähligen Liganden unterscheidet (*O,N,O* → *S,N,O*), zeigen sich die gleichen Gegebenheiten bezüglich des unsymmetrischen *O,O*-Liganden.

5.5.2 Kristallstruktur von **68**·CH₃CN^a

Verbindung **68**·CH₃CN kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril). Die Molekülstruktur von **68** im Kristall von **68**·CH₃CN ist in Abb. 5-44 gezeigt. Verbindung **68** besitzt das gleiche Si-Koordinationspolyeder wie **67** (SiO₄NC-Gerüst) und dieses lässt sich am besten durch ein leicht verzerrtes Oktaeder beschreiben. Die maximalen Abweichungen der Bindungswinkel von den idealen 90°- und 180°-Winkeln betragen 6.72(7)° bzw. 10.01(6)°, worin sich – verglichen mit **67**·CH₃CN – eine leichte Zunahme der Verzerrung zeigt. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur in dem *O,O*-Liganden. Der dreizählige *O,N,O*-Ligand ist, wie in **67**, meridional an das Silicium-Atom koordiniert (O1–Si–O2, 170.51(6)°). Diese Koordination ist der im Kristall von **67**·CH₃CN bis auf kleine Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln sehr ähnlich. So wird die Si–O1-Bindung von 1.7621(15) Å um 2.5 pm kürzer. Der zweizählige *O,O*-Ligand ist ebenfalls unsymmetrisch, wodurch zwei Diastereomere denkbar sind. Im Festkörper konnte aber nur eines der beiden Isomere beobachtet werden. Die zusätzliche CF₃-Gruppe des zweizähligen *O,O*-Liganden hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf die Bindungslängen zu dem Si-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P2*₁/*c*; *a*, 10.541(2) Å; *b*, 28.963(6) Å; *c*, 9.3142(19) Å; α , 90°; β , 107.75(3)°; γ , 90°; *R1* [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0453.

Zentralatom. So unterscheiden sich die Si–O3- und Si–O4-Abstände (1.7997(12) und 1.9380(14) Å) um signifikante 14 pm; in Verbindung **67**·CH₃CN waren es lediglich 7 pm. Dies kann nicht allein auf den Einfluss der unterschiedlichen *trans*-ständigen Atome (C1, N1) zurückgeführt werden. In **68** betragen die Si–C1- und Si–N1-Bindungslängen 1.9235(18) und 1.9342(14) Å, in Verbindung **67**·CH₃CN betragen die entsprechenden Bindungslängen 1.9316(18) und 1.9394(15) Å.

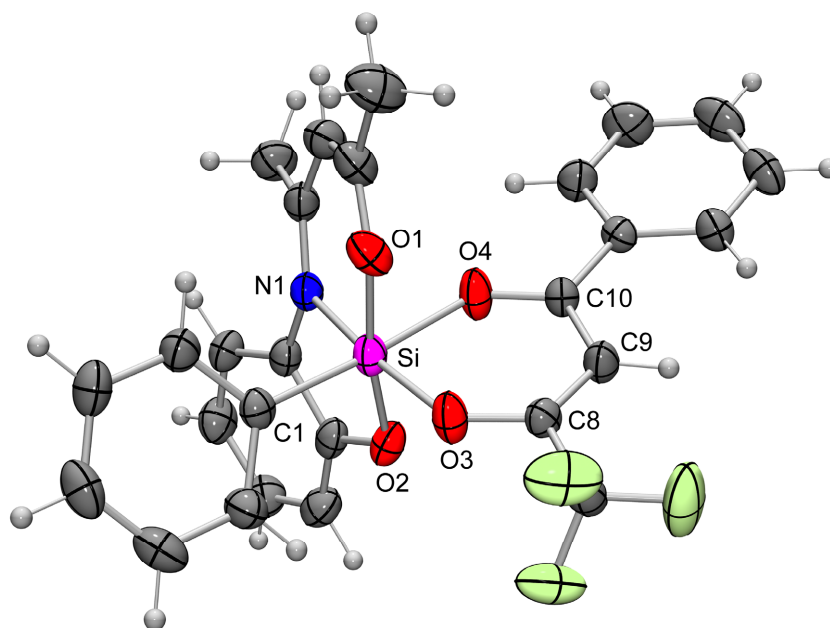


Abb. 5-44: Molekülstruktur von **68** im Kristall von **68**·CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7621(15), Si–O2 1.7519(14), Si–O3 1.7997(12), Si–O4 1.9380(14), Si–N1 1.9342(14), Si–C1 1.9235(18), O3–C8 1.2907(19), O4–C10 1.2588(19), C8–C9 1.357(2), C9–C10 1.425(2); O1–Si–O2 170.51(6), O1–Si–O3 90.35(7), O1–Si–O4 83.84(7), O1–Si–N1 93.59(7), O1–Si–C1 92.70(7), O2–Si–O3 88.11(6), O2–Si–O4 86.78(7), O2–Si–N1 86.49(6), O2–Si–C1 96.72(7), O3–Si–O4 89.22(6), O3–Si–N1 169.99(6), O3–Si–C1 92.72(7), O4–Si–N1 82.07(6), O4–Si–C1 176.04(8), N1–Si–C1 96.28(7).

Da die Si-Koordinationspolyeder der beiden Verbindungen isostrukturell sind, können die entsprechenden Bindungen sehr gut miteinander verglichen werden. Hier ist bis auf ca. 1 pm keine Veränderung zu sehen. Anders verhält es sich, wenn man die Bindungen innerhalb des *O,O*-Liganden mit der CF₃-Gruppe betrachtet. So zeigt sich hier eine deutliche Lokalisierung der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen C8 und C9. Die C8–C9-Bindung ist mit 1.357(2) Å fast 7 pm kürzer als die angrenzende C9–C10-Bindung (1.425(2) Å). Damit einher geht auch ein Einfluss auf die O–C-Bindungen des *O,O*-Liganden. Diese unterscheiden sich jetzt, anders als im Fall von **67**, um 3 pm (O3–C8 1.2907(19) und O4–C10 1.2588(19) Å).

5.6 Vergleich der Geometrie des dreizähligen *O,N,O*-Liganden in den pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen

Alle in diesem Kapitel diskutierten Silicium(IV)-Komplexe zeichnen sich durch das Vorhandensein eines dreizähligen dianionischen *O,N,O*-Liganden aus. Inwieweit dieser die Struktureigenschaften der jeweiligen Komplexe bestimmt, zeigt der Vergleich einiger relevanter Bindungslängen und -winkel der O1-, O2- und N-Atome des dreizähligen Liganden (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (X = C, N, O, S, Cl, Br).

	Si–N	X _{ax} –Si–X _{ax}	O _A –Si–O _B ^[a]	O _A –Si–N ^[a]	O _B –Si–N ^[a]
52	1.9843(7)	166.02(2)	133.43(4)	83.87(3)	90.48(3)
54	1.974(2)	165.41(7)	134.02(11)	84.49(10)	91.04(10)
55 ·CH ₃ CN	1.897(3)	163.06(11)	132.66(11)	87.02(11)	91.72(11)
57	1.9316(8)	163.96(4)	131.76(4)	86.41(4)	90.87(4)
58	1.9737(15)	163.19(6)	136.96(7)	84.18(6)	90.86(6)
59 ^[b]	2.0159(15), 2.0180(14)	164.59(7), 165.75(6)	134.44(7), 133.28(6)	83.22(6), 83.09(5)	88.56(6), 89.13(6)
60	2.0094(11)	161.14(5)	138.03(5)	85.67(5)	89.36(5)
63	1.9092(14)	162.82(4)	130.03(6)	83.85(5)	89.68(5)
65 ^[b]	1.868(2), 1.879(2)	169.10(7), 169.13(7)	123.02(10), 124.96(10)	84.80(8), 84.32(9)	90.22(8), 90.16(9)
61 ·CH ₃ CN ^[c]	1.8698(7)	170.13(3)	—	85.06(3)	89.12(3)
62 ·CH ₃ CN ^[c]	1.8738(17)	169.22(7)	—	84.96(7)	89.44(7)
67 ·CH ₃ CN ^[d]	1.9394(15)	—	173.65(6)	86.19(5)	92.14(6)
68 ·CH ₃ CN ^[d]	1.9342(14)	—	170.51(6)	86.49(6)	93.59(7)

[a] O_A bezeichnet das O-Atom des Phenolato-Teils; O_B bezeichnet das O-Atom des 4-Iminopent-2-en-2-olato-Teil. [b] Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. [c] Dieser Komplex kristallisiert mit einer von den vorherigen Strukturen unterschiedlichen Anordnung des dreizähligen *O,N,O*-Liganden. [d] Bei diesem Komplex handelt es sich um einen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex.

Die Molekülstrukturen von **52**, **54**, **55**, **57–60**, **63** und **65** sind alle durch eine ähnliche Anordnung des dreizähligen Liganden charakterisiert, in der sich die O_A- und O_B-Atome in äquatorialen Positionen befinden. Die O_A–Si–O_B-Winkel liegen meist im Bereich von 131.76(4)–138.03(5)°, was einer Aufweitung im Mittel von etwa 15° gegenüber dem Winkel von 120° für eine ideale trigonale Bipyramide entspricht. Einzig bei den Verbindungen **63**

und **65**, die einen Alkyl- statt einen Phenyl-Substituenten besitzen, weichen die Winkel nicht so stark ab. Eine ähnliche Spanne (83.09(5)–87.02(11)°) wird auch bei den O_A–Si–N-Winkeln beobachtet, jedoch liegen diese viel näher an dem idealen Winkel von 90°. Betrachtet man die O_B–Si–N-Winkel, so zeigen diese mit 88.56(6)–91.72(11)° annähernd ideale Winkel. Interessanterweise zeigen auch die Komplexe **61**, **62**, **67** und **68** mit unterschiedlichen Molekülstrukturen sehr ähnliche O_A–Si–N- und O_B–Si–N-Winkel, die bis auf die nur minimal aufgeweiteten O_B–Si–N-Winkel von **67** und **68** (92.14(6) und 93.59(7)°) alle innerhalb der von **52**, **54**, **55**, **57–60**, **63** und **65** definierten Grenzen liegen. Bei den X_{ax}–Si–X_{ax}-Winkeln der pentakoordinierten Komplexe liegt die Abweichung vom theoretischen 180°-Winkel wiederum im Mittel bei etwa 15° (161.14(5)–170.13(3)°). Obwohl hier unterschiedliche Si-Koordinationspolyeder vorliegen, an denen der *O,N,O*-Ligand beteiligt ist, finden sich sehr ähnliche Winkel. Aus diesen Gründen liegt es nahe anzunehmen, dass der dreizählige Ligand einen großen Einfluss auf die Molekülgeometrie der Silicium-Komplexe hat. Er scheint das Koordinationspolyeder sterisch zu fixieren, ist aber gleichzeitig auch flexibel genug, um anderen Einflüssen entgegenzuwirken. Dies wird zum einen durch die Umkehr des Koordinationsmodus von **61** und **62** deutlich. Hierbei verändert sich der O_A–Si–O_B-Winkel von ca. 132–138° auf ca. 169–170°, was dem Wechsel dieser Bindung aus der äquatorialen Ebene in die axiale Position der trigonalen Bipyramide entspricht. Diese Werte wiederum sind denen der O_A–Si–O_B-Winkel der Molekülstrukturen der hexakoordinierten Verbindungen **67** und **68** sehr ähnlich. Überraschend ist die enorme Flexibilität des Si–N-Abstands, der zwischen 1.868(2)–2.0180(14) Å liegt, was einer Spannweite von 15 pm entspricht.

5.7 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen *S,N,O*-Liganden

5.7.1 Kristallstruktur von **71**^a

Verbindung **71** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf –20 °C). Die Molekülstruktur von **71** im Kristall ist in Abb. 5-45 gezeigt. Der Komplex **71** stellt eine strukturverwandte Verbindung zu **58** dar und unterscheidet sich nur durch einen formalen Austausch des *O,N,O*-Liganden gegen einen *S,N,O*-Liganden. Dieser Austausch hat auf das Si-Koordinationspolyeder keinen großen Einfluss, vielmehr liegt ebenfalls eine trigonale Bipyramide vor. Der axiale N1–Si–C2-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 193(2) K; Raumgruppe, *P2*₁/*n*; *a*, 12.321(3) Å; *b*, 10.077(2) Å; *c*, 14.083(3) Å; *α*, 90°; *β*, 105.27(3)°; *γ*, 90°; *R*1 [*I* > 2σ(*I*)], 0.0343.

Winkel von $161.73(5)^\circ$ (**71**) und $163.19(6)^\circ$ (**58**) deutet eine leichte Zunahme der Verzerrung an. Anstelle der Si–O1-Bindung in **58** ($1.7012(14)$ Å) liegt in **71** eine Si–S-Bindung ($2.1834(6)$ Å) vor. Durch diese O/S-Substitution wird die Bindung um 48 pm länger, was aber nur teilweise durch die Zunahme des Kovalenzradius (O \rightarrow S) um 38 pm zu erklären ist und was deshalb für eine im Vergleich zur Si–O-Bindung schwache Si–S-Bindung spricht. Verglichen mit der entsprechenden Si–S-Bindung des Edukts **72** ($2.1571(4)$ Å) ergibt sich eine Verlängerung von ca. 3 pm. Der Si–O- und Si–C1-Abstand von **71** stimmt sowohl mit denen von **72** als auch von **58** sehr gut überein. Anders verhält es sich bei dem Si–N1-Abstand von **71** ($1.9451(13)$ Å), denn dieser liegt unterhalb der für **58** ($1.9737(15)$ Å) und **71** ($2.0069(10)$ Å) bestimmten Abstände. So würde man durch die gestärkte Si–N1-Bindung von **71** eine Schwächung der *trans*-ständigen Si–C2-Bindung ($1.9563(16)$ Å) erwarten. Aber genau das Gegenteil ist der Fall, da auch diese Bindung um 7 pm deutlich kürzer ist als die entsprechende Si–C2-Bindung ($2.0297(17)$ Å) von **58** (O,N,O-Ligand). Der C2–N2-Bindungsabstand beträgt $1.150(2)$ Å, der Si–C2–N2-Winkel $175.22(13)^\circ$. Diese Werte stimmen nicht gut mit denen von **58** überein, aber mit einem in der Literatur beschriebenen strukturverwandten pentakoordinierten Komplex ($1.144(8)$ Å, $175.1(4)^\circ$)^[32] sind die Werte nahezu identisch.

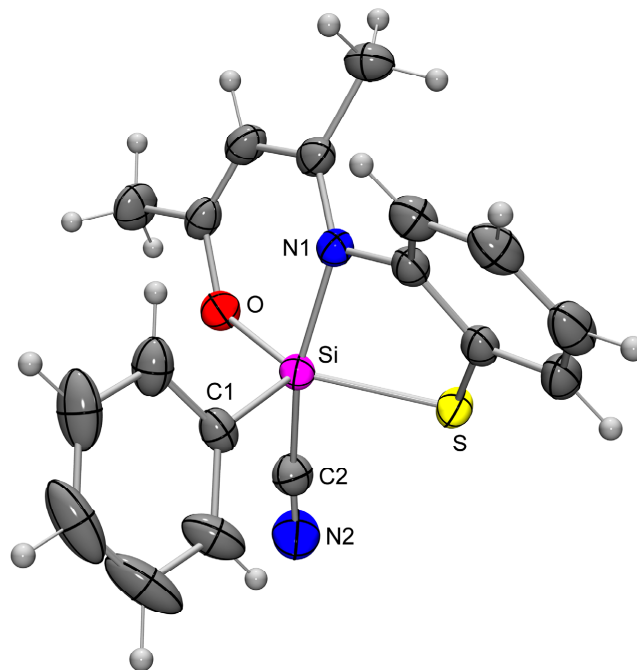


Abb. 5-45: Molekülstruktur von **71** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–S $2.1834(6)$, Si–O $1.6979(9)$, Si–N1 $1.9451(13)$, Si–C1 $1.8681(12)$, Si–C2 $1.9563(16)$, C2–N2 $1.150(2)$; S–Si–O $138.61(4)$, S–Si–N1 $84.96(3)$, S–Si–C1 $114.48(4)$, S–Si–C2 $84.24(4)$, O–Si–N1 $91.43(5)$, O–Si–C1 $106.87(5)$, O–Si–C2 $87.01(5)$, N1–Si–C1 $97.78(5)$, N1–Si–C2 $161.73(5)$, C1–Si–C2 $100.09(6)$, Si–C2–N2 $175.22(13)$.

Die Frage, ob die Cyano-Gruppe über den Stickstoff oder den Kohlenstoff gebunden ist, konnte auch bei dieser Kristallstrukturanalyse aufgrund sehr ähnlicher Elektronendichten der beiden Atome nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch konnte zweifelsfrei durch ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Studien geklärt werden, dass es sich um eine über den Kohlenstoff gebundene Cyano-Gruppe handelt.

5.7.2 Kristallstruktur von **73**^a

Verbindung **73** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Dichlormethan, Abkühlen einer bei 20 °C gesättigten Lösung auf -20 °C). Die Molekülstruktur von **73** im Kristall ist in Abb. 5-46 gezeigt.

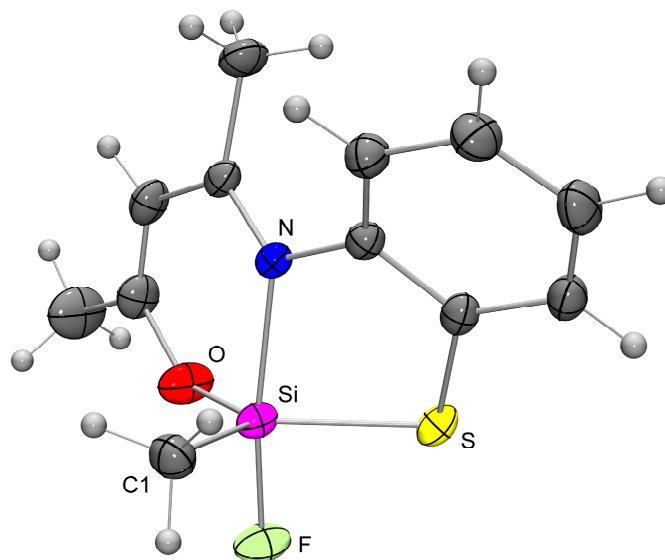


Abb. 5-46: Molekülstruktur von **73** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–S 2.1816(6), Si–F 1.6673(12), Si–O 1.6987(13), Si–N 2.0069(13), Si–C1 1.8620(18); S–Si–F 87.64(5), S–Si–O 125.73(6), S–Si–N 84.89(4), S–Si–C1 117.76(6), F–Si–O 87.35(6), F–Si–N 168.97(6), F–Si–C1 98.69(8), O–Si–N 90.43(6), O–Si–C1 116.42(8), N–Si–C1 91.98(7).

Verbindung **73** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder. Der Komplex **73** unterscheidet sich von **74** durch Substitution des Chlor-Atoms durch ein Fluor-Atom und besitzt damit ein SiSFONC-Gerüst mit fünf verschiedenen Ligandatomen. Die Si–O- und Si–S-Bindungen von **73** (1.6987(13) und 2.1816(6) Å) sind im Vergleich zu den Bindungslängen von **74** etwas länger (1.6807(10) und 2.1756(5) Å), der Si–N-Abstand von **73** ist mit 2.0069(13) Å ebenfalls um ca. 2 pm länger als der von **74** (1.9832(11) Å). Die Si–C1-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; *a*, 8.5019(15) Å; *b*, 9.9818(13) Å; *c*, 15.248(2) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0302.

Bindungen beider Verbindungen sind dagegen nahezu identisch. Der Si–F-Bindungsabstand von 1.6673(12) Å ist verglichen mit der Summe der Kovalenzradien (1.81 Å) sehr kurz und das, obwohl sich das Fluor-Ligandatome in einer axialen Position befindet, in der die Bindungen normalerweise eher geringfügig länger als die entsprechende Summe der Kovalenzradien sind. Diese starke Si–F-Bindung kann durchaus auch ein Grund dafür sein, dass alle anderen Silicium–Element-Bindungen leicht geschwächt werden. Vergleicht man den Si–F-Abstand mit einem analogen Komplex, der anstatt der Methyl- eine Phenyl-Gruppe trägt, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung (1.6687(5) Å).^[13]

5.7.3 Kristallstruktur von 75^a

Verbindung **75** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **75** im Kristall ist in Abb. 5-47 gezeigt.

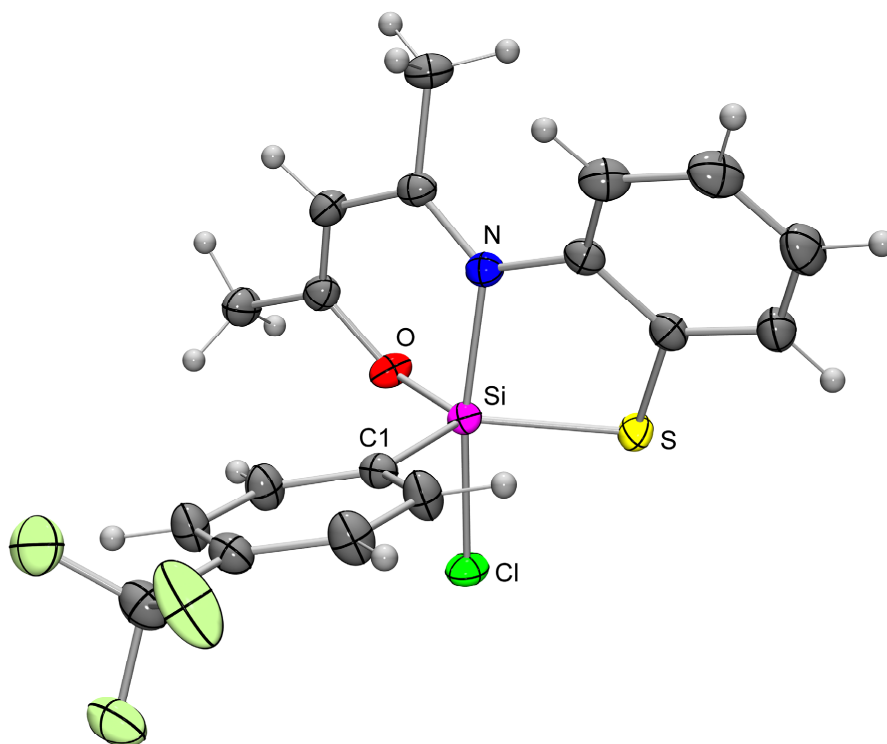


Abb. 5-47: Molekülstruktur von **75** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.2413(6), Si–S 2.1359(6), Si–O 1.6728(11), Si–N 2.0022(12), Si–C1 1.8780(14); Cl–Si–S 85.33(2), Cl–Si–O 87.28(4), Cl–Si–N 170.10(4), Cl–Si–C1 95.86(4), S–Si–O 126.96(4), S–Si–N 87.11(4), S–Si–C1 121.11(5), O–Si–N 92.17(5), O–Si–C1 111.88(6), N–Si–C1 93.52(5).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 183(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; *a*, 8.1896(10) Å; *b*, 14.650(3) Å; *c*, 14.984(2) Å; α , 90°; β , 93.838(16)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0327.

Verbindung **75** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder. Der Komplex **75** unterscheidet sich von **72** durch formale Substitution der Phenyl-Gruppe durch eine 4-(Trifluormethyl)phenyl-Gruppe und besitzt damit ein SiClSONC-Gerüst mit fünf verschiedenen Ligandatomen. Die Si–Cl-Bindung von **75** (2.2413(6) Å) ist im Vergleich zu **72** (2.1954 Å) um fast 6 pm länger. Überraschenderweise bleibt die häufig sehr sensitive Si–N-Bindung (**75**, 2.0022(12) Å) fast unberührt vom Substituenten-Austausch (**72**, 2.0069(10) Å). Die Si–O- und Si–S-Bindung wird jeweils um 1–2 pm kürzer, die Si–C1-Bindung hingegen um etwa 2 pm länger. Der Cl–Si–N-Winkel beträgt in **75** 170.10(4)°, in **72** hingegen 167.66(3)°. Alle anderen Winkel bleiben von dem Substituenten-Austausch fast unberührt.

5.7.4 Kristallstruktur von **76**^a

Verbindung **76** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **76** im Kristall ist in Abb. 5-48 gezeigt.

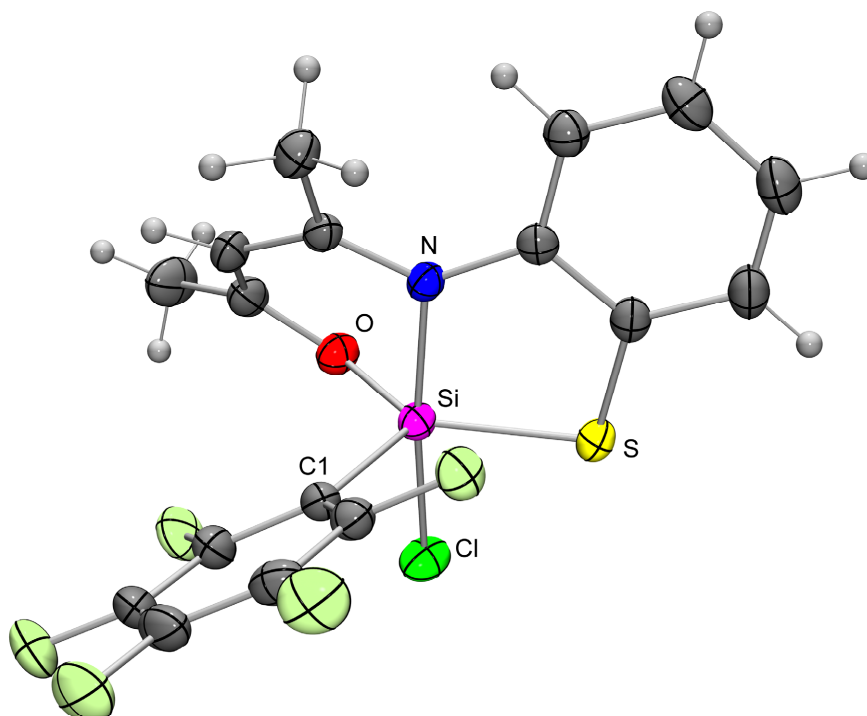


Abb. 5-48: Molekülstruktur von **76** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.2288(7), Si–S 2.1251(7), Si–O 1.7056(14), Si–N 1.9374(17), Si–C1 1.912(2); Cl–Si–S 86.22(3), Cl–Si–O 88.13(6), Cl–Si–N 171.56(6), Cl–Si–C1 94.88(6), S–Si–O 132.39(6), S–Si–N 89.16(5), S–Si–C1 117.35(6), O–Si–N 89.77(7), O–Si–C1 110.23(8), N–Si–C1 93.52(8).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *P*2₁2₁2₁; *a*, 11.1904(10) Å; *b*, 12.4881(17) Å; *c*, 12.7298(12) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0351.

Verbindung **76** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder und unterscheidet sich von **72** und **75** durch den Aryl-Substituenten, den sehr elektronenziehenden Pentafluorphenyl-Rest. Wie auch **72** und **75** besitzt **76** ein *SiClISONC*-Gerüst mit fünf unterschiedlichen Ligandatomen. Der Si–Cl-Bindungsabstand von **76** liegt mit 2.2288(7) Å zwischen denen von **75** (2.2413(6) Å) und **72** (2.1954 Å). Jedoch erfährt die Si–N-Bindung eine Verkürzung um 7 pm (**76**, 1.9374(17); **75**, 2.0022(12); **72**, 2.0069(10) Å). Ein deutlicher Einfluss des Aryl-Rests ist auch an der Si–C1-Bindung zu erkennen: Der Si–C1-Abstand von **76** beträgt 1.912(2) Å, was einer Verlängerung um 3–5 pm gegenüber **72** und **75** entspricht. Deutliche Unterschiede in den Bindungswinkeln von **72**, **75** und **76** sind nicht beobachtbar.

5.7.5 Vergleich der Kristallstrukturen mit *SiClISONC*-Gerüst

Aufgrund des analogen *SiClISONC*-Grundgerüsts der Verbindungen **72**, **75** und **76** bietet sich ein Vergleich der einzelnen Bindungsabstände und -winkel an, was Aufschluss über den Einfluss der verschiedenen Aryl-Substituenten auf die einzelnen Silicium–Element-Bindungen geben kann. In Tabelle 5-5 sind die jeweiligen Bindungsabstände der Silicium–Element-Bindungen gegenübergestellt.

Tabelle 5-5: Vergleich der Silicium–Element-Bindungsabstände der Verbindungen **72**, **75** und **76**.

Bindung	Bindungslängen [Å] im Kristall			Δ_{\max} [pm]	Σ Kovalenzradien [Å]
	72	75	76		
Si–Cl	2.1954(4)	2.2413(6)	2.2288(7)	4.6	2.16
Si–S	2.1571(4)	2.1359(6)	2.1251(7)	3.2	2.21
Si–O	1.6850(8)	1.6728(11)	1.7056(14)	3.3	1.83
Si–N	2.0069(10)	2.0022(12)	1.9374(17)	7.0	1.87
Si–C	1.8593(11)	1.8780(14)	1.912(2)	5.3	1.94

Es zeigt sich deutlich, dass in allen Fällen die äquatorialen Si–X-Bindungen (X = S, O, C) kürzer und die axialen Bindungen länger, als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien sind. Während sich beim Vergleich von **72**, **75** und **76** nur geringe Unterschiede in den äquatorialen Si–S- und Si–O-Bindungslängen von rund 3 pm zeigen, ist der Einfluss der Aryl-Liganden am deutlichsten an der Länge der Si–N-Bindung beobachtbar. Verbindung **76** trägt eine Pentafluorphenyl-Gruppe in äquatorialer Position, was zu einer Verkürzung der axialen Si–N-Bindung um 7 pm gegenüber Verbindung **72** mit der unfluorierten Phenyl-Gruppe führt. Eine gewisse Systematik ist in der sukzessiven Verlängerung der Si–C1-Bindung von **72** → **75** → **76** mit steigendem Fluor-Gehalt des Aryl-Rests erkennbar.

5.8 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen mit dreizähligen *O,N,N*-Liganden

5.8.1 Kristallstruktur von **79**^a

Verbindung **79** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **79** im Kristall ist in Abb. 5-49 gezeigt.

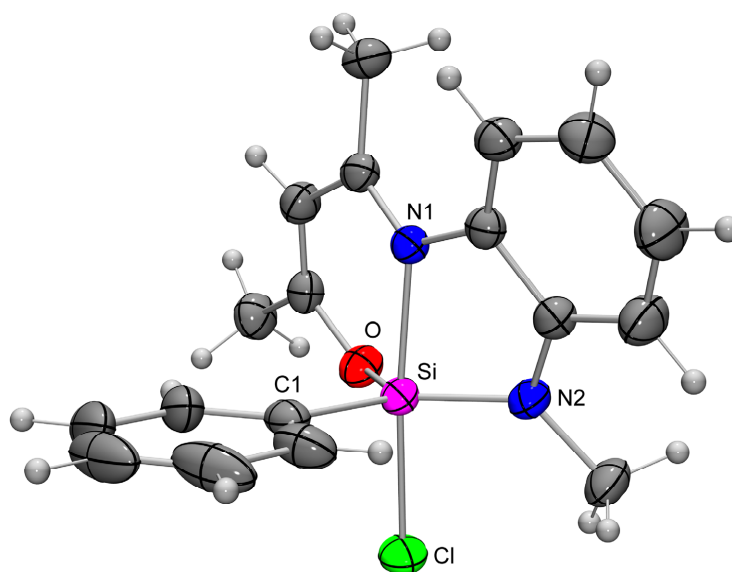


Abb. 5-49: Molekülstruktur von **79** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.2098(6), Si–O 1.6858(14), Si–N1 2.0044(14), Si–N2 1.7626(15), Si–C1 1.8762(18); Cl–Si–O 86.74(5), Cl–Si–N1 173.04(5), Cl–Si–N2 94.44(5), Cl–Si–C1 94.64(5), O–Si–N1 89.90(6), O–Si–N2 128.57(7), O–Si–C1 113.47(8), N1–Si–N2 82.90(6), N1–Si–C1 92.30(6), N2–Si–C1 117.64(8).

Verbindung **79** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Si-Koordinationspolyeder und unterscheidet sich von **52** und **72** durch Variation des dreizähligen *O,N,N*-Liganden, was ein SiClON_2C -Gerüst zur Folge hat. Rein formal gesehen unterscheiden sich die Verbindungen **52**, **72** und **79** durch einen O/S/NMe-Austausch in einer der drei äquatorialen Positionen, bei sonst unverändertem Molekülaufbau. Die Auswirkungen dieses Austauschs sind in Tabelle 5-6 wiedergegeben.

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 183(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; *a*, 8.8824(14) Å; *b*, 18.746(2) Å; *c*, 10.4063(15) Å; α , 90°; β , 103.011(18)°; γ , 90°; *R*1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0413.

5.8.2 Vergleich der Kristallstrukturen **52**, **72** und **79**

Die Auswirkungen Variation des dreizähligen Liganden ($O,N,O \rightarrow S,N,O \rightarrow O,N,N$) auf die Struktur der Verbindungen **52**, **72** und **79** ist in Tabelle 5-6 wiedergegeben. Diese drei Verbindungen können sehr gut miteinander verglichen werden, da sie alle das gleiche Si-Koordinationspolyeder besitzen und sich bis auf den formalen O/S/NMe-Austausch nicht voneinander unterscheiden.

Tabelle 5-6: Vergleich der Silicium-Element-Bindungsabstände und der C-Si-N-Winkel der Verbindungen **52**, **72** und **79**.

Bindung/ Winkel	Bindungslängen [Å] im Kristall			Δ_{\max} [pm]	Σ Kovalenz- radien [Å]
	52 (X = O2)	72 (X = S)	79 (X = N2)		
Si-X	1.6802(7)	2.1571(4)	1.7626(15)	—	—
Si-Cl	2.1913(3)	2.1954(4)	2.2098(6)	1.9	2.16
Si-O	1.6916(7)	1.6850(8)	1.6858(14)	0.6	1.83
Si-N	1.9843(7)	2.0069(10)	2.0044(14)	2.3	1.87
Si-C	1.8547(8)	1.8593(11)	1.8762(18)	2.2	1.94
Cl-Si-N	166.02(2)	167.66(3)	173.04(5)	—	—

Überraschenderweise sind die Komplexe **52** ($SiClO_2NC$ -Gerüst), **72** ($SiClSONC$ -Gerüst) und **79** ($SiClON_2C$ -Gerüst) durch eine bemerkenswerte Übereinstimmung in den Bindungslängen und -winkeln charakterisiert. Selbst der Si-N-Bindungsabstand ist mit einer maximalen Abweichung von 2 pm nahezu gleich. Einzig die Verzerrung des Si-Koordinationspolyeders (Cl-Si-N-Winkel) variiert geringfügig.

5.8.3 Kristallstruktur von **81**·1/2CH₃CN^a

Verbindung **81**·1/2CH₃CN kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **81** im Kristall von **81**·1/2CH₃CN ist in Abb. 5-50 gezeigt. Das Si-Koordinationspolyeder von **81** ($SiClON_2C$ -Gerüst) entspricht dem einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Das Sauerstoff-Atom und das Pyridin-Stickstoff-Atom des dreizähligen O,N,N -Liganden besetzen die axialen, das Chlor-, Imino-Stickstoff- und Kohlenstoff-Atom die äquatorialen Positionen. Die äquatorialen Si-Cl-, Si-N1- und Si-C1-Bindungslängen (2.1207(7), 1.7494(15) und

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: T , 173(2) K; Raumgruppe, $Pbcn$; a , 12.142(2) Å; b , 14.677(3) Å; c , 20.093(4) Å; α , 90°; β , 90°; γ , 90°; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0395.

1.8782(16) Å) liegen im erwarteten Bereich. Der Si–N2-Abstand ist mit 2.0089(15) Å relativ groß (Summe der Kovalenzradien, 1.87 Å). Ein sehr ähnlicher Wert (2.0044(14) Å) wird für die axiale Si–N-Bindung in dem Silicium(IV)-Komplex **79** beobachtet, der ebenfalls ein SiClON₂C-Gerüst besitzt.

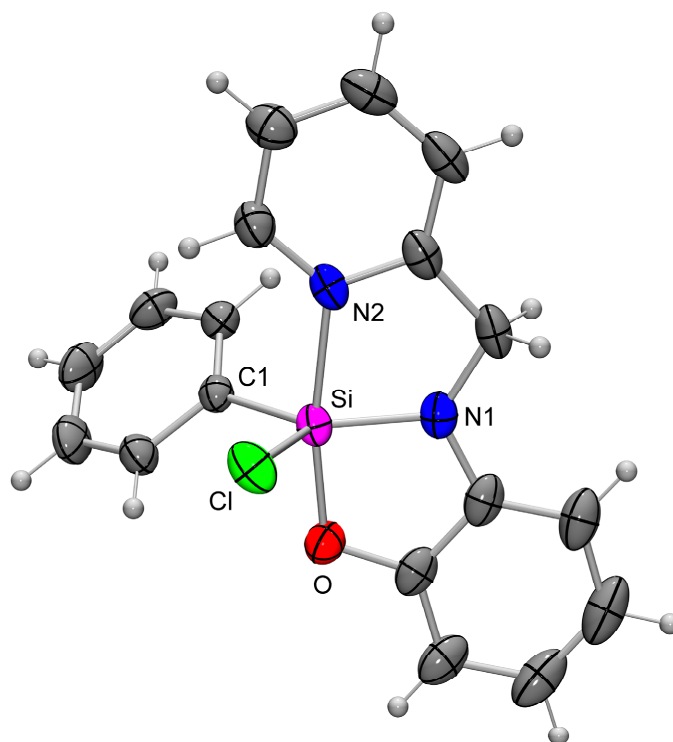


Abb. 5-50: Molekülstruktur von **81** im Kristall von **81**·1/2CH₃CN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl 2.1207(7), Si–O 1.7633(13), Si–N1 1.7494(15), Si–N2 2.0089(15), Si–C1 1.8782(16); Cl–Si–O 95.66(5), Cl–Si–N1 117.86(5), Cl–Si–N2 90.32(5), Cl–Si–C1 108.70(5), O–Si–N1 87.99(7), O–Si–N2 169.07(6), O–Si–C1 93.97(6), N1–Si–N2 81.11(7), N1–Si–C1 132.97(7), N2–Si–C1 92.77(7).

Vergleicht man **79** mit **81**, so unterscheiden sich die beiden *O,N,N*-Liganden durch die Art ihrer beiden Chelat-Ringe, die sie mit dem Si-Koordinationszentrum ausbilden. Im Fall von **79** handelt es sich um einen Sechs- und Fünfring, bei **81** sind es zwei Fünfringe. Dies mag eine Erklärung für den unterschiedlichen Koordinationsmodus der beiden *O,N,N*-Liganden sein.

5.9 Kristallstrukturen von neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexen mit dreizähligen *O,N,O*-, *S,N,O*- und *O,N,N*-Liganden

5.9.1 Kristallstruktur von **83**^a

Verbindung **83** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **83** im Kristall ist in Abb. 5-51 gezeigt.

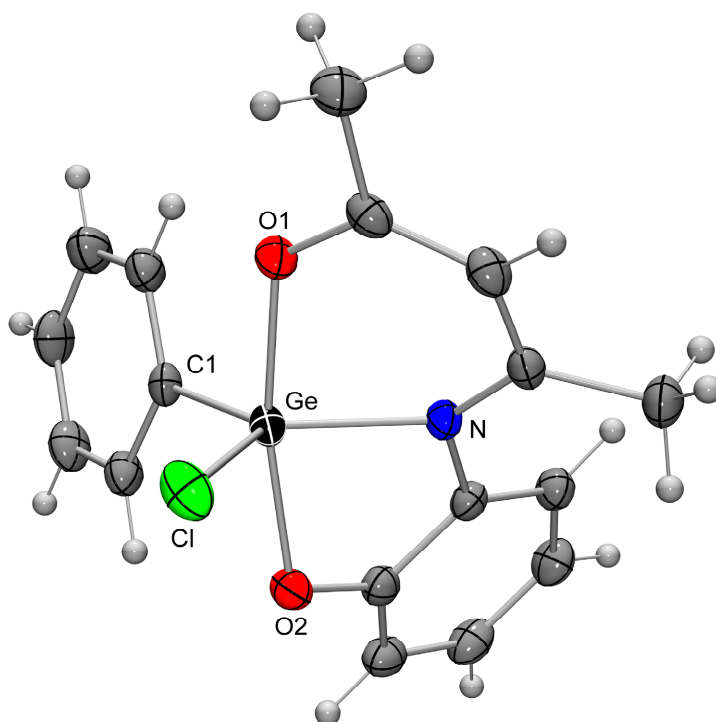


Abb. 5-51: Molekülstruktur von **83** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge–Cl 2.1874(6), Ge–O1 1.9351(15), Ge–O2 1.9164(15), Ge–N 1.9439(16), Ge–Cl 1.948(2); Cl–Ge–O1 88.93(5), Cl–Ge–O2 90.55(5), Cl–Ge–N 118.72(6), Cl–Ge–Cl 121.43(6), O1–Ge–O2 168.24(6), O1–Ge–N 87.90(7), O1–Ge–Cl 94.73(8), O2–Ge–N 82.05(7), O2–Ge–Cl 95.56(8), N–Ge–Cl 119.82(8).

Das Ge-Koordinationspolyeder von **83** ($GeClO_2NC$ -Gerüst) entspricht einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide. Der O1–Ge–O2-Winkel weicht mit $168.24(6)^\circ$ um $11.76(6)^\circ$ vom idealen 180° -Winkel ab. Da aber die Winkel in der äquatorialen Ebene um maximal $1.43(6)^\circ$ vom theoretischen 120° -Winkel abweichen, resultiert daraus ein nur geringer Verzerrungsgrad (TBP \rightarrow QP) von 11.6% (C1 als Pivot-Atom). In den zuvor diskutierten ähnlichen

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 183(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; *a*, 7.8688(8) Å; *b*, 11.5327(12) Å; *c*, 17.6342(18) Å; α , 90° ; β , 90° ; γ , 90° ; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0257.

Komplexen mit einem Silicium-Zentralatom liegen deutlich größere Verzerrungen vor. Erstaunlich ist, dass sich der Germanium(IV)-Komplex **83** der sich von dem analogen Silicium(IV)-Komplex **52** nur durch das Zentral-Atom unterscheidet (Si → Ge), eine völlig andere Molekülgeometrie aufweist. Bis auf das Kohlenstoff-Ligandatome haben alle anderen Ligandatome ihre Position am Germanium-Zentrum getauscht (äquatorial ↔ axial). Dies hat zur Folge, dass die beiden Sauerstoff-Atome des dreizähligen dianionischen *O,N,O*-Liganden die axialen Positionen einnehmen, und das Stickstoff-Atom, wie auch das Chlor-Atom, eine äquatoriale Position einnimmt. In analoger Weise wurde ein solcher Wechsel in der Stereochemie schon bei Verbindung **52** bei der Substitution des Chloro- durch einen Benzolthiolato-Liganden beobachtet (vgl. Kapitel 3.3.5.1). Da der Wechsel des Zentralatoms (Si → Ge) so starke Auswirkungen auf die Anordnung der Ligandatome hat, ist es nicht sinnvoll, den Einfluss auf die jeweiligen Element-Zentralatom-Bindungen zu diskutieren. Es bietet sich jedoch ein Vergleich mit der Struktur des Silicium(IV)-Komplexes **61**·CH₃CN an, da hier der *O,N,O*-Ligand auf die gleiche Weise gebunden ist. Die axiale Ge–O1-Bindung (1.9351(15) Å) ist um etwa 2 pm länger als der Ge–O2-Abstand (1.9164(15) Å). Vergleicht man diese Abstände mit denen von Si–O1 (1.7675(6) Å) und Si–O2 (1.7668(6) Å) in **61**, so entspricht dies einer Vergrößerung um 15–17 pm. Zieht man davon die Differenz der Kovalenzradien von Silicium und Germanium (5 pm) ab, so resultiert trotzdem eine deutliche Zunahme von etwa 11 pm. Es ist bekannt, dass Silicium eine hohe Oxophilie aufweist, Germanium hingegen eher Stickstoff oder Schwefel „bevorzugt“.

5.9.2 Kristallstruktur von **84**^a

Verbindung **84** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **84** im Kristall ist in Abb. 5-52 gezeigt. Das Ge-Koordinationspolyeder von **84** entspricht einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide. Verbindung **84** besitzt ein *GeClSONC*-Gerüst und hat damit fünf verschiedene Ligandatome in der Koordinationssphäre des zentralen Germanium-Atoms. Der Cl–Ge–N-Winkel von 164.91(4)° weicht vom idealen 180°-Winkel um 15.09(4)° deutlich ab. Die Winkel in der äquatorialen Ebene weichen zwischen 2.10(5) und 8.83(6)° vom theoretischen 120°-Winkel ab. Daraus resultiert ein Verzerrungsgrad (TBP → QP) von 31.8% (C1 als Pivot-Atom).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 183(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*c*; *a*, 11.0758(12) Å; *b*, 8.7081(13) Å; *c*, 17.2397(19) Å; α , 90°; β , 94.502(13)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0261.

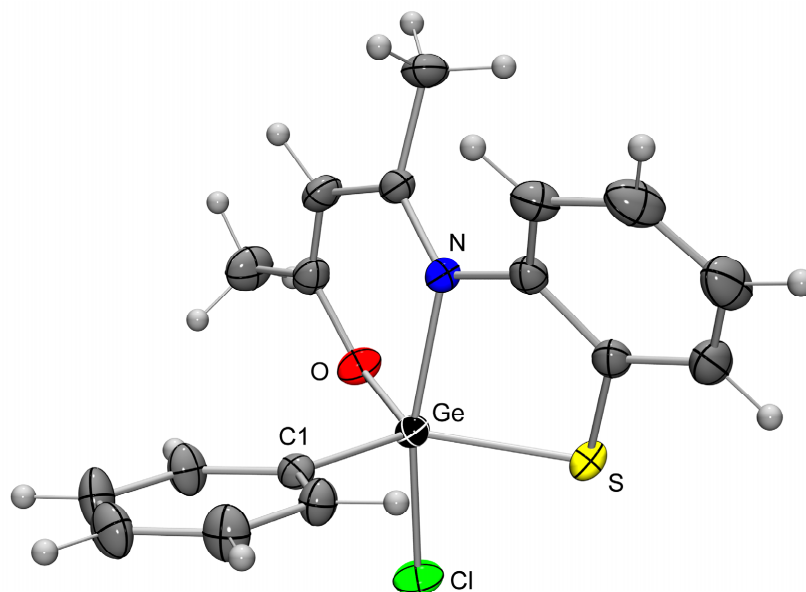


Abb. 5-52: Molekülstruktur von **84** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ge–Cl 2.2810(5), Ge–S 2.2335(5), Ge–O 1.8301(12), Ge–N 2.1261(13), Ge–C1 1.9308(17); Cl–Ge–S 87.03(2), Cl–Ge–O 86.56(4), Cl–Ge–N 164.91(4), Cl–Ge–C1 100.55(5), S–Ge–O 126.63(5), S–Ge–N 83.71(4), S–Ge–C1 122.10(5), O–Ge–N 89.42(5), O–Ge–C1 111.17(6), N–Ge–C1 94.47(6).

Die Germanium-Verbindung **84** besitzt das gleiche Koordinationspolyeder wie der analoge Silicium(IV)-Komplex **72**. Formal unterscheiden sich beide Komplexe lediglich durch den Austausch des Zentralatom. Wie schon zuvor bei den Silicium(IV)-Komplexen beobachtet, sind auch im Fall von Verbindung **84** die axialen Bindungen im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien länger und die äquatorialen kürzer. Der Ge–Cl-Bindungsabstand von 2.2810(5) \AA ist um 7 pm länger als die entsprechende Summe der Kovalenzradien, der Ge–N-Bindungsabstand von 2.1261(13) \AA ist sogar um ganze 21 pm verlängert. Die äquatorialen Bindungen liegen im erwarteten Bereich und sind alle kleiner als die Summe der Kovalenzradien. Die Ge–S-Bindung (2.2335(5) \AA) ist im Vergleich zu der Si–S-Bindung von **72** nur um 7.6 pm verlängert, wohingegen eine Verlängerung der Si–O-Bindung um 14.5 pm verglichen mit der entsprechenden Ge–O-Bindung (1.8301(12) \AA) beobachtet wird. Legt man eine Zunahme des Kovalenzradius um 5 pm (Si \rightarrow Ge) zugrunde, wird auch hier deutlich, dass die Ge–S-Bindung deutlich stärker ist als die korrespondierende Ge–N-Bindung.

5.9.3 Kristallstruktur von **85**^a

Verbindung **85** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer 60 °C heißen Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **85** im Kristall ist in Abb. 5-53 gezeigt.

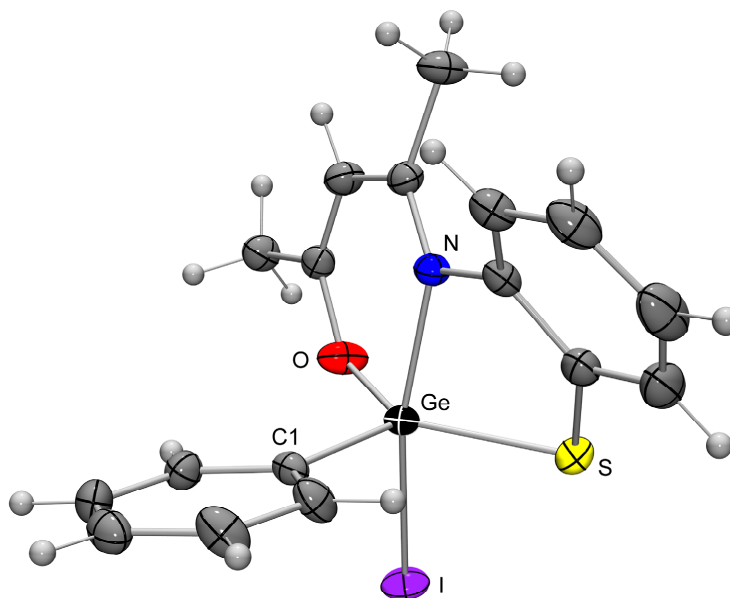


Abb. 5-53: Molekülstruktur von **85** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge–I 2.7323(4), Ge–S 2.2458(6), Ge–O 1.8337(17), Ge–N 2.0740(18), Ge–C1 1.935(2); I–Ge–S 88.812(18), I–Ge–O 83.14(5), I–Ge–N 163.17(5), I–Ge–C1 99.89(6), S–Ge–O 132.79(6), S–Ge–N 84.41(5), S–Ge–C1 116.89(7), O–Ge–N 90.19(7), O–Ge–C1 110.32(9), N–Ge–C1 96.92(8).

Der Germanium(IV)-Komplex **85** weist ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Ge-Koordinationspolyeder auf. Verbindung **85** besitzt ein *GeISONC*-Gerüst und unterscheidet sich von **84** nur durch die Substitution des Chlor-Atoms durch ein Iod-Atom. Die Bindungswinkel von **85** entsprechen annähernd denen von **84**, lediglich der S–Ge–O-Winkel ist mit 132.79(6)° um 6° gegenüber dem korrespondierenden Winkel von **84** aufgeweitet (126.63(5)°) und weicht damit noch deutlicher vom idealen 120°-Winkel ab. Daraus resultiert ein vergleichsweise starker Verzerrungsgrad (TBP → QP) von 44.5% (C1 als Pivot-Atom). Ein Vergleich der Bindungslängen von **84** und **85** findet sich in Tabelle 5-7. Die äquatorialen Bindungen von **85** sind alle kleiner als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien, während die axialen Bindungen verlängert sind. Durch die Chlor/Iod-Substitution wird die Si–N-Bindung von 2.1261(13) Å (**84**) auf 2.0740(18) Å (**85**) um etwa 5 pm verkürzt. Die äquatorialen Si–S-, Si–O- und Si–C-Bindungslängen ändern sich durch die Chlor/Iod-

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *P*2₁/*n*; *a*, 10.4246(11) Å; *b*, 10.8209(11) Å; *c*, 15.7574(15) Å; α , 90°; β , 91.506(12)°; γ , 90°; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0252.

Substitution nur geringfügig. Der Ge–I-Abstand von 2.7323(4) Å ist etwa 18 pm länger als die Summe der Kovalenzradien (2.55 Å). Dies liegt in dem zu erwartenden Bereich für axiale Bindungen in pentakoordinierten Komplexen.

Tabelle 5-7: Vergleich der Bindungsabstände der Verbindungen **84** und **85**.

Bindung	Bindungslängen [Å] im Kristall		Δ_{\max} [pm]	Σ Kovalenzradien [Å]
	84	85		
Ge–Cl	2.2810(5)		—	2.21
Ge–I		2.7323(4)	—	2.55
Ge–S	2.2335(5)	2.2458(6)	1.2	2.26
Ge–O	1.8301(12)	1.8337(17)	0.4	1.88
Ge–N	2.1261(13)	2.0740(18)	5.2	1.92
Ge–C	1.9308(17)	1.935(2)	0.4	1.99

5.9.4 Kristallstruktur von **86**^a

Verbindung **86** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung (Acetonitril, langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung auf 20 °C). Die Molekülstruktur von **86** im Kristall ist in Abb. 5-54 gezeigt.

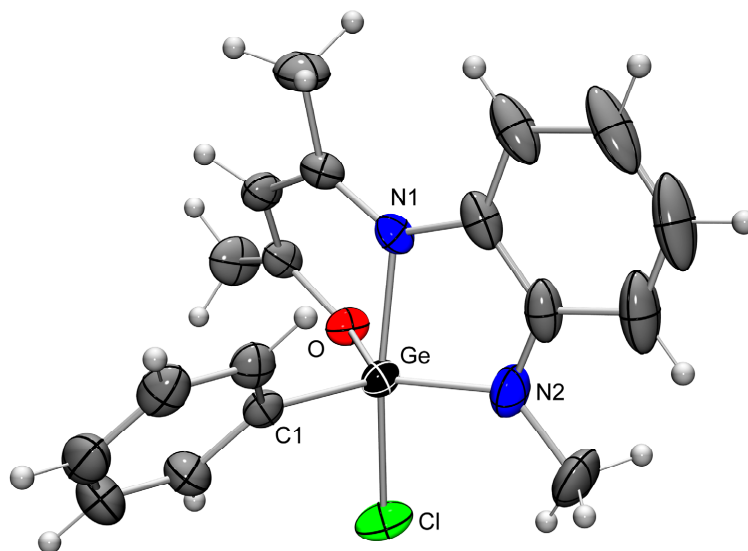


Abb. 5-54: Molekülstruktur von **86** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge–Cl 2.2857(7), Ge–O 1.8605(16), Ge–N1 2.0462(18), Ge–N2 1.857(2), Ge–C1 1.957(2); Cl–Ge–O 84.50(5), Cl–Ge–N1 167.76(5), Cl–Ge–N2 95.20(7), Cl–Ge–C1 97.70(6), O–Ge–N1 87.02(6), O–Ge–N2 126.47(9), O–Ge–C1 113.58(8), N1–Ge–N2 82.77(9), N1–Ge–C1 93.77(8), N2–Ge–C1 119.43(9).

^a Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T*, 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; *a*, 10.988(2) Å; *b*, 9.7956(14) Å; *c*, 16.995(3) Å; α , 90°; β , 108.75(2)°; γ , 90°; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0356.

Verbindung **86** besitzt ein verzerrtes trigonal-bipyramidales Ge-Koordinationspolyeder und unterscheidet sich von **83** und **84** durch den formalen Austausch des dreizähligen *S,N,O*-Liganden gegen einen *O,N,N*-Liganden, was ein *GeClON₂C*-Gerüst zur Folge hat. Außerdem unterscheidet sich **86** von **79** durch das Zentralatom (Ge → Si). Ein Vergleich der Bindungslängen von **79**, **86** und **84** findet sich in Tabelle 5-8.

Tabelle 5-8: Vergleich der Bindungsabstände der Verbindungen **79**, **84** und **86**.

Bindung	Bindungslängen [Å] im Kristall		
	79 (E = Si; X = N ₂)	86 (E = Ge; X = N ₂)	84 (E = Ge; X = S; N ₁ = N)
E–X	1.7626(15)	1.857(2)	2.2335(5)
E–Cl	2.2098(6)	2.2857(7)	2.2810(5)
E–O	1.6858(14)	1.8605(16)	1.8301(12)
E–N ₁	2.0044(14)	2.0462(18)	2.1261(13)
E–C	1.8762(18)	1.957(2)	1.9308(17)

Der formale Si/Ge-Austausch in Verbindung **79** (→ **86**) zeigt wiederum die zuvor beschriebenen Veränderungen hinsichtlich der Bindungslängen. Die Ge–Cl-, Ge–N₂- und Ge–C-Bindung von **86** ist um etwa 8 pm länger im Vergleich zu den entsprechenden Silicium–Element-Bindungen von **79**. Die Ge–O-Bindung von 1.8605(16) Å (**86**) ist signifikante 17.5 pm länger als die korrespondierende Si–O-Bindung von **79** (1.6858(14) Å). Die axiale E–N₁-Bindung wird bei dem Übergang von Silicium zu Germanium als Zentralatom jedoch nur um 4 pm länger. Dies entspricht einer Stärkung der axialen Element–Stickstoff-Bindung und einer Schwächung der äquatorialen Element–Sauerstoff-Bindung in Fall von **86**. Vergleicht man die beiden Germanium(IV)-Komplexe, die sich durch den Austausch des *S,N,O*-Liganden (**84**) gegen einen *O,N,N*-Liganden (**86**) unterscheiden, so fällt einzig die axiale Ge–N-Bindung auf. Diese ist im Fall von **86** um 8 pm verkürzt, wohingegen die dazu *trans*-ständige Ge–Cl-Bindungslänge nahezu unverändert ist. Die Ge–O- und Ge–C-Bindung von **86** ist im Vergleich zu **84** um jeweils 3 pm verkürzt.

6 Zusammenfassung

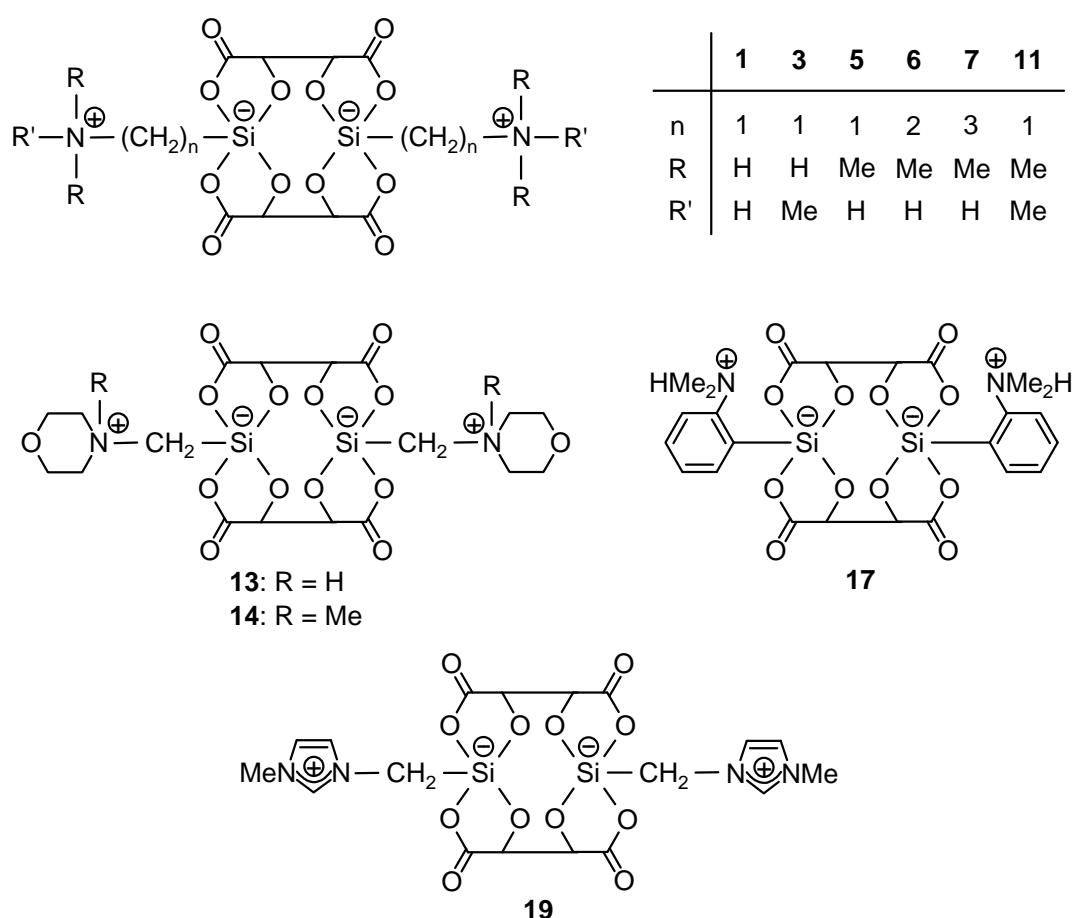
Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums dar. Im Vordergrund stand die Synthese von pentakoordinierten Silicium-Verbindungen und deren strukturelle Charakterisierung im Festkörper und in Lösung. Daneben wurden auch Beiträge zur Chemie des hexakoordinierten Siliciums und des pentakoordinierten Germaniums geleistet.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden die zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, **19**, **20**, **22** und **28**, die zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **24**, **27**, **35–39**, **41**, **43**, **44** und **46**, die neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **52–54**, **55**·CH₃CN, **57–60**, **61**·CH₃CN, **62**·CH₃CN, **63**, **65**, **71**, **73**, **75**, **76**, **79**, **80** und **81**·1/2CH₃CN sowie die tetrakoordinierte Silicium-Verbindung **56** dargestellt. Weiterhin wurden die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN sowie die neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexe **83–86** synthetisiert. Die Charakterisierung all dieser Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen sowie durch Festkörper-NMR-Spektroskopie (¹³C-, ¹⁵N-, ²⁹Si- und ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR) und durch Kristallstrukturanalyse (außer **1**, **7**, **43**, **46**, **53** und **80**). Ergänzend wurden alle Verbindungen (außer **35–38**, **56** und **80**) durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, ³¹P und ⁷⁷Se) charakterisiert.

Zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit SiO₄C-Gerüsten

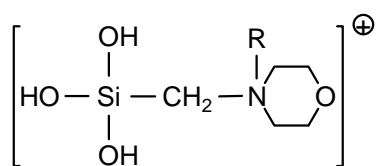
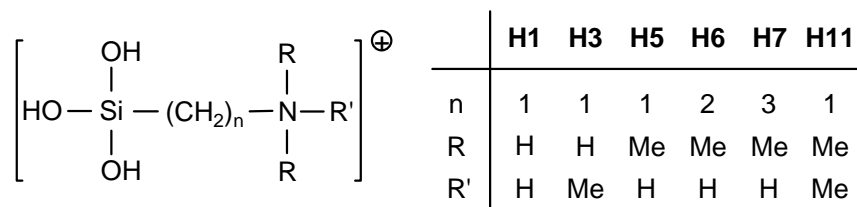
Mit der Synthese der Verbindungen **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN und **19**, welche Derivate von (Δ,Δ)-Bis[(ammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)-*O*¹,*O*²:*O*³,*O*⁴]disilicat (**1**; in dieser Arbeit durch eine veränderte Syntheseführung resynthetisiert) darstellen, wurde eine Reihe neuer zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit zwei SiO₄C-Gerüsten zugänglich gemacht. Die optisch aktiven (Δ,Δ,R,R,R,R)-konfigurierten $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate besitzen zwei pentakoordinierte (formal negativ geladene) Silicium-Atome und zwei tetrakoordinierte (formal positiv geladene) Stickstoff-Atome. Eine (Ammonio)alkyl-Gruppe ist an jedes der zwei Silicium-Zentren gebunden, die zusätzlich durch zwei vierzählige (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden überbrückt sind. Die Si-Koordinationspolyeder dieser Verbindungen können am besten als verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden. Die absolute Konfiguration der (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden bestimmt die absolute Stereochemie an den beiden Silicium-Atomen (jeweils (Δ)-Konfiguration) der Verbindungen **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN und **19**, welche als

diastereo- und enantiomerenreine Produkte erhalten wurden. Die $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate wurden durch Umsetzung der entsprechenden [(Amino)alkyl]trimethoxysilane mit je einem Moläquivalent (*R,R*)-Weinsäure in Lösungsmittelgemischen aus Acetonitril/Methanol bei 20 °C dargestellt. Im Fall von **3** und **19** war eine Umkristallisation aus Wasser möglich. Alle $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate wurden als farblose Feststoffe isoliert, welche hohe Schmelzpunkte im Temperaturbereich von 250 °C (**17**·CH₃OH·CH₃CN, Zers.) bis >400 °C (**11**·CH₃OH, **19**) aufwiesen. Aufgrund der zwitterionischen Natur der $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate sind diese in unpolaren organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und besitzen auch eine sehr geringe Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln.

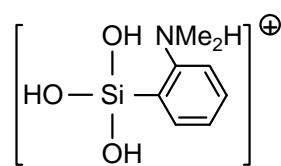


Durch NMR-Experimente mit den Verbindungen **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN und **19** konnte gezeigt werden, dass diese auch in Lösung (DMSO) existieren. Obwohl diese $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate SiO₄C-Gerüste besitzen, zeigten einige von ihnen eine bemerkenswerte Stabilität in wässriger Lösung (NMR- und ESI-MS-Untersuchungen). Nach dem Lösen in Wasser unterliegen alle $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -Disilicate einer Hydrolyse, verbunden mit der Bildung von (*R,R*)-Weinsäure und den entsprechenden [(Ammonio)organyl]silantriolen (**H1**, **H3**, **H5–H7**, **H11**, **H13**, **H14**, **H17** und **H19**). Trotzdem

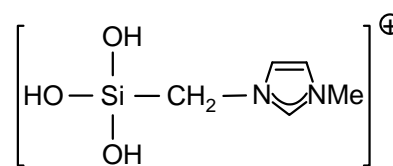
zeigen einige dieser pentakoordinierten Silicium-Verbindungen (**1**, **3** und **5**) eine beachtliche Stabilität in wässriger Lösung bei 20 °C und hydrolysieren nur sehr langsam (Hydrolysegrad von 35–45% nach 300 Stunden).



H13: R = H
H14: R = Me



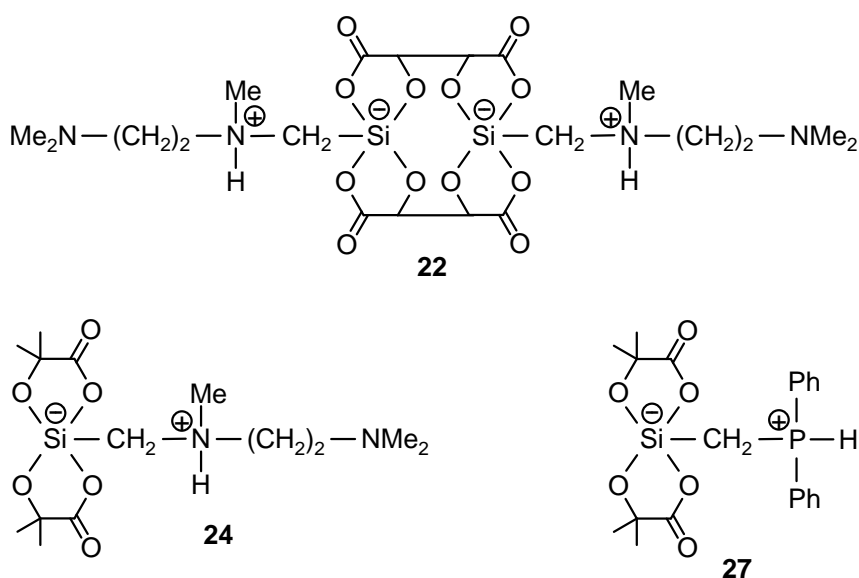
H17



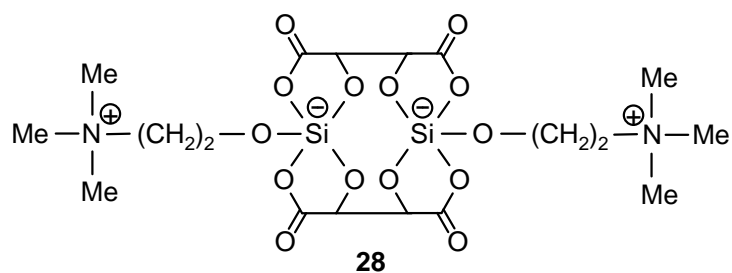
H19

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik der Hydrolyse (Struktur-Reaktivitäts-Studien) zeigten, dass sowohl die SiCH₂N-Einheit als auch die NH-Funktionen die Hydrolysestabilität begünstigen. Überraschenderweise zeigten die [(Ammonio)organyl]silantriole (**H**), welche aus der Hydrolyse der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate resultieren, eine bemerkenswerte Stabilität in wässriger Lösung. Innerhalb der Detektionsgrenzen der durchgeführten NMR- und ESI-MS-Untersuchungen wurden auch nach 31 Tagen unter den gewählten Bedingungen keine Hinweise auf die Bildung von Kondensationsprodukten gefunden. Die wässrigen Lösungen der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate (*c* = 10 mM) unterliegen auch nach einem Zeitraum von sechs Monaten bei 20 °C keiner Gelbildung. Die hohe Hydrolysestabilität einiger der untersuchten λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate sowie die Stabilität der [(Ammonio)organyl]silantriole (**H**) gegenüber Kondensationsreaktionen in wässriger Lösung bei 20 °C ist bemerkenswert. Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass das Vorhandensein von SiCH₂N-Gruppen (**1**, **3**, **5**, **11**, **13**, **14**, **19**) die Hydrolysestabilität der λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate begünstigt, wohingegen eine Verlängerung des Spacers zwischen dem Silicium- und dem Stickstoff-Atom (**6** und **7**) zu einer signifikanten Destabilisierung führt. Der Vergleich zweier analoger Verbindungspaare (**3/11** und **13/14**), welche sich lediglich in der Substitution der beiden NH- gegen NCH₃-Gruppen unterscheiden, zeigt eine erniedrigte Hydrolysestabilität im Fall von **11** und **14** auf. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass das Vorhandensein von NH-Funktionen essentiell ist und dass intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen für die Stabilisierung der zwitterionischen λ⁵Si,λ⁵Si'-Disilicate in wässriger Lösung eine wichtige Rolle zu spielen scheinen.

Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **22** wurde analog der oben beschriebenen Methode mit der Intention synthetisiert, die noch freien Amino-Funktionen von **22** an die beiden Si-Zentren zu koordinieren, was zu einem $\lambda^6\text{Si},\lambda^6\text{Si}'$ -Disilicat führen würde. Um sicherzustellen, dass die beiden (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden die Bildung eines $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicats nicht verhindern, wurde auch das entsprechende einkernige $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **24** synthetisiert. Jedoch liegen die beiden Verbindungen **22** und **24** sowohl im Festkörper als auch in Lösung als pentakoordinierte Silicium-Verbindungen vor.



Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **27** wurde durch Umsetzung von Diphenyl[(trimethoxysilyl)methyl]phosphan mit zwei Moläquivalenten 2-Methylmilchsäure in Acetonitril dargestellt. Verbindung **27** ist das erste Beispiel für ein zwitterionisches $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat mit Phosphonio-Einheit. Das Si-Koordinationspolyeder von **27** im Kristall kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden. Diese Verbindung kann als Stellvertreter einer neuen Verbindungsklasse angesehen werden und dient als Vorbild für weitere zwitterionische Silicium(IV)-Komplexe mit einer Phosphonio-Funktion.

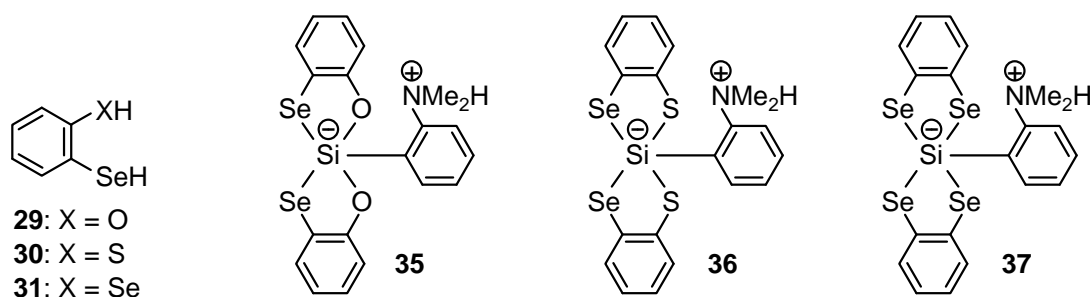


Das zwitterionische $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicat **28** wurde durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit einem Moläquivalent Cholin-(*R,R*)-hydrogentartrat in *N,N*-Dimethylformamid dargestellt.

Verbindung **28** besitzt zwei SiO_5 -Gerüste, und die Si-Koordinationspolyeder von **28** im Kristall können als verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden. Die hohe Hydrolysestabilität von **28** wurde durch NMR-Untersuchungen wässriger Lösungen bei 20 °C untersucht und entspricht etwa der von **19**, was vor dem Hintergrund des Vorliegens von SiO_5 -Gerüsten beachtlich ist. Wässrige Lösungen von **28** unterliegen innerhalb von 150 Stunden einer vollständigen Hydrolyse unter Bildung von Cholin, Weinsäure und Kieselsäure. Die Kinetik der Hydrolyse ist stark abhängig vom pH-Wert. So erfolgt z. B. die vollständige hydrolytische Si–O-Spaltung, verbunden mit einer Gelbindung, bei einem pH-Wert von Eins innerhalb von etwa fünf Minuten. Aufgrund dieses Verhaltens könnte sich Verbindung **28** für bestimmte medizinische Anwendungen und als Nahrungsergänzungsmittel eignen.

Zwitterionische spirocyclische Silicium(IV)-Komplexe mit Silicium–Selen-Bindungen

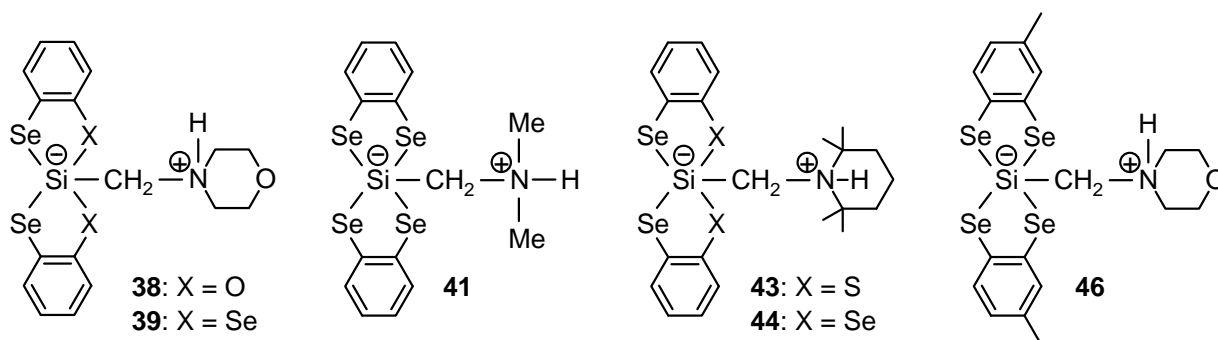
Im Allgemeinen gilt die Regel, dass kleine (harte), stark elektronegative Ligandatome (z. B. F, O, N, C) die Pentakoordination am (harten) Silicium(IV)-Koordinationszentrum begünstigen. Jedoch konnte mit den Synthesen von **35** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst), **36** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst) und **37** (SiSe_4C -Gerüst) gezeigt werden, dass pentakoordinierte Silicium-Komplexe mit weichen Ligandatomen (S, Se) ebenfalls stabil sein können. Dies steht im Widerspruch zu der verbreiteten Ansicht, dass Pentakoordination am harten Silicium(IV)-Koordinationszentrum harte Ligandatome voraussetzt. Offensichtlich ist dieses klassische Konzept zu einfach.



Die zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe **35–37** wurden durch Umsetzung von [2-(Dimethylamino)phenyl]silan mit zwei Moläquivalenten des entsprechenden Liganden 2-Selenylphenol (**29**), 2-Selenylbenzothiol (**30**) oder Benzol-1,2-diselenol (**31**) dargestellt. Im Zusammenhang mit diesen Synthesen wurde **29** erstmals dargestellt und für die bekannten Liganden **30** und **31** wurden detaillierte und verlässliche Synthesevorschriften entwickelt. Diese Liganden sind luftempfindlich (Sauerstoff), können aber bei –20 °C unter einer Argon-Atmosphäre über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten gelagert werden.

Die Si-Koordinationspolyeder von **35** und **37** können als verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden, in welchen die beiden zweizähligen Liganden jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position überspannen, wohingegen das Si-Koordinationspolyeder von **36** eine quadratische Pyramide darstellt, in der das Kohlenstoff-Atom des Aryl-Liganden die apikale Position besetzt. Alle Versuche, die Verbindungen **35–37** durch NMR-Spektroskopie in Lösung zu charakterisieren, scheiterten aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit und/oder wegen Zersetzung in den gängigen organischen Lösungsmitteln.

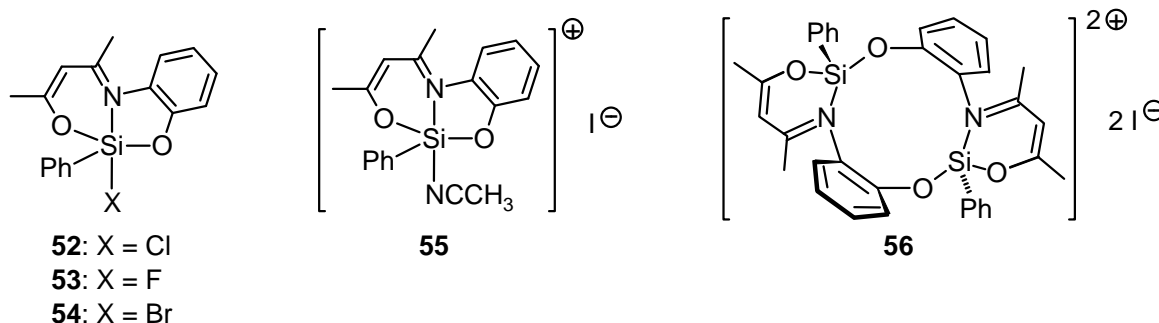
Mit der Synthese von **38**, **39**, **41**, **43**, **44** und **46** konnten der Klasse der zwitterionischen Silicium(IV)-Komplexe weitere Derivate mit weichen Selen-Ligandatomen hinzugefügt werden. Diese Komplexe wurden durch Umsetzung der entsprechenden Trihydridosilane mit zwei Moläquivalenten der korrespondierenden Liganden **29–31** dargestellt. Die Verbindungen **39**, **41**, **44** und **46** sind von besonderem Interesse, da jeweils ein Kohlenstoff-Atom und vier weiche Selen-Ligandatome an die Silicium-Zentren gebunden sind, welche alle verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert sind. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass **38** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst) eine Anordnung der Ligandatome aufweist, die den Vorhersagen des VSEPR-Konzepts insofern widerspricht, als dass ein Selen-Atom eine axiale Position einnimmt.



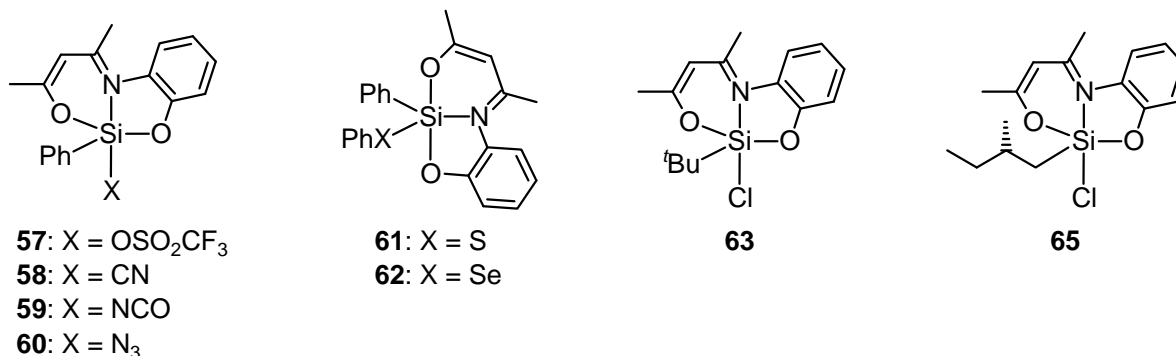
Neben der Charakterisierung dieser Verbindungen durch NMR-Spektroskopie im Festkörper war es auch möglich, mittels NMR-Spektroskopie Informationen zur Struktur in Lösung (CD_2Cl_2) zu erhalten. Die gefundenen isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung sind sehr ähnlich, was bedeutet, dass die pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe auch in Lösung existieren. Die ^{29}Si -NMR-Spektren im Festkörper und in Lösung zeigen ^{77}Se -Satelliten, was die Existenz von kovalenten Si–Se-Bindungen bestätigt. Die gefundenen A_2X -Spinsysteme für die $\text{SiC}(\text{H}_\text{A})_2\text{NH}_\text{X}$ -Protonen der Verbindungen **39** und **44** im Temperaturbereich von $23\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-95\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten, dass die jeweiligen Λ - und Δ -Enantiomere auf der NMR-Zeitskala nicht konfigurationsstabil sind.

Neutrale höherkoordinierte Silicium(IV)- und Germanium(IV)-Komplexe

Zur Darstellung des neutralen pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **52** wurde Trichlor(phenyl)silan mit einem Moläquivalent 4-[(2-Hydroxyphenyl)amino]pent-3-en-2-on in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran zu Reaktion gebracht. Verbindung **52** ist aufgrund der reaktiven Si–Cl-Bindung eine vielseitige Ausgangssubstanz zur Synthese weiterer penta- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit bislang unbekanntenen Si-Koordinationspolyedern. So konnten z. B. die Verbindungen **53** (SiFO₂NC-Gerüst) und **54** (SiBrO₂NC-Gerüst) durch Reaktion von **52** mit NH₄F bzw. Me₃SiBr dargestellt werden. Alle Versuche, das entsprechende Iod-Derivat von **52** (formaler Cl/I-Austausch) zu synthetisieren, scheiterten. Stattdessen wurden die ionischen Silicium-Verbindungen **55** und **56** isoliert. Eine Dissoziation von **52–54** und eine damit verbundene Bildung von kationischen Silicium-Spezies mit einem Halogenid-Anion wurden hingegen in keinem Fall beobachtet.



Die mit **52–54** verwandten pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **57–60** wurden ausgehend von **52** durch Umsilylierung mit Silanen des Typs Me₃SiX dargestellt (**57**, X = OSO₂CF₃; **58**, X = CN; **59**, X = NCO; **60**, X = N₃).

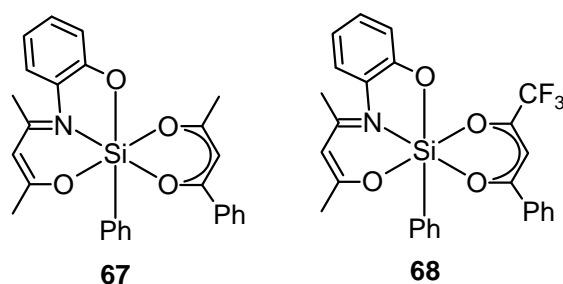


Die Si-Koordinationspolyeder von **52–55** und **57–60** sind stark verzerrte trigonale Bipyramiden, mit den beiden Sauerstoff-Atomen des dreizähligen O,N,O-Liganden und dem Kohlenstoff-Atom der Phenyl-Gruppe in den drei äquatorialen Positionen.

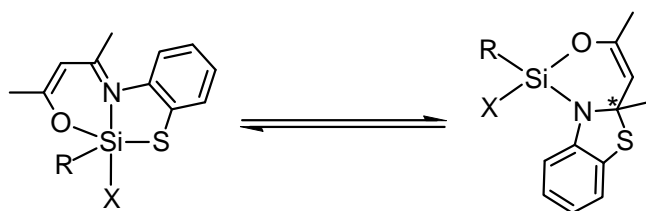
Die Verbindungen **61** und **62** wurden durch Umsetzung von **52** mit einem Moläquivalent Benzolthiol bzw. Benzolselenol und einem Moläquivalent Triethylamin dargestellt. Der Koordinationsmodus des dreizähligen *O,N,O*-Liganden von **61** und **62** mit den beiden Sauerstoff-Ligandatomen in den axialen Positionen des trigonal-bipyramidalen des Si-Koordinationspolyeders ist völlig unterschiedlich zu dem, der für die analogen Komplexe **52–55** und **57–60** beobachtet wurde.

Die Verbindungen **63** und **65** wurden durch Umsetzung der entsprechenden (Alkyl)trichlor-silane mit einem Moläquivalent 4-[(2-Hydroxyphenyl)amino]pent-3-en-2-on in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran dargestellt. Diese Verbindungen besitzen eine enge Strukturverwandtschaft zu **52** (Phenyl/Alkyl-Austausch) und besitzen vergleichbare Si-Koordinationspolyeder.

Die Umsetzung von **52** mit entsprechenden zweizähligen monoanionischen *O,O*-Liganden ergab die neutralen hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **67** und **68**, die ein verzerrtes oktaedrisches Si-Koordinationspolyeder besitzen. NMR-Untersuchungen dieser Verbindungen in Lösung zeigten das Vorliegen eines Isomers für **68** an, während für **67** zwei Isomere gefunden wurden.

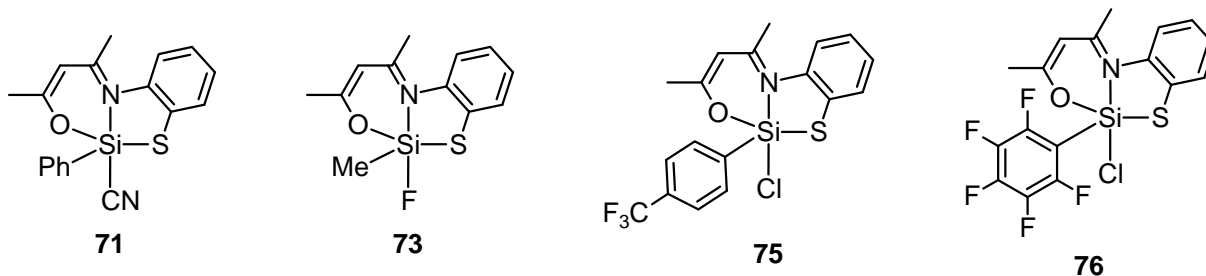


In jüngsten Untersuchungen unseres Arbeitskreises wurde gezeigt, dass Derivate von **52** mit einem analogen dreizähligen *S,N,O*-Liganden (*O/S*-Austausch) in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Penta- und Tetraoordination zeigen:



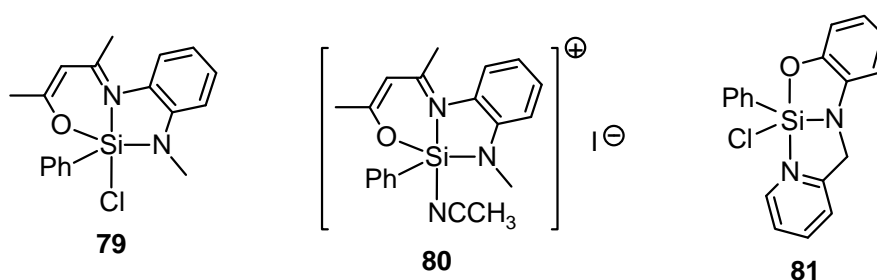
Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lage dieses Gleichgewichts stark von der Si–X-Bindungsstärke, der Beschaffenheit des Substituenten R und der Polarität des

Lösungsmittels abhängig ist. In Fortführung dieser systematischen Untersuchungen wurden die Verbindungen **71**, **73**, **75** und **76** synthetisiert und hinsichtlich dieses Gleichgewichts in Lösung untersucht.



NMR-Untersuchungen von **71**, **73** und **75** zeigten ein lösungsmittelabhängiges dynamisches Gleichgewicht. Für **71** und **75** liegt dieses fast vollständig auf der Seite der Pentakoordination, wohingegen im Fall von **73** die Tetraoordination dominiert. Für Verbindung **76** mit einem Pentafluorphenyl-Liganden wurde ausschließlich die pentakoordinierte Form gefunden.

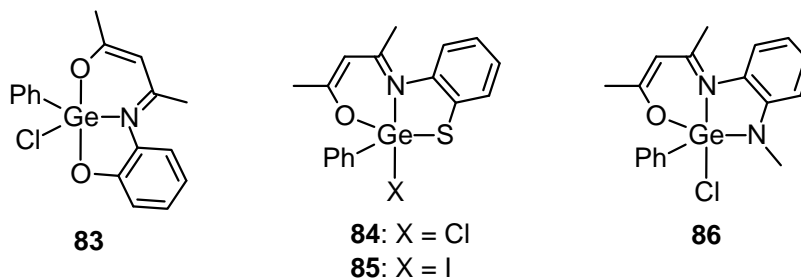
Mit der Synthese von **79** und **80** wurden neuartige pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit einem dreizähligen *O,N,N*-Liganden erhalten. Verbindung **79** lässt sich formal durch einen O/NCH₃-Austausch von **52** ableiten. Für die Darstellung von **79** wurde Trichlor(phenyl)silan mit einem Moläquivalent 4-[(2-(Methylamino)phenyl)amino]pent-3-en-2-on in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung von **79** mit Iodtrimethylsilan lieferte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die für **52** gemacht wurden (Bildung von **55**), den ionischen Komplex **80**.



Verbindung **81** besitzt ebenfalls einen dreizähligen *O,N,N*-Liganden und ist aufgrund der reaktiven Si–Cl-Bindung eine potentielle Vorstufe für die Synthese vieler weiterer penta- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe mit bislang nicht bekannten Si-Koordinationspolyedern.

Die neutralen pentakoordinierten Germanium(IV)-Komplexe **83**, **84** und **86** wurden analog zu den Synthesen der entsprechenden Silicium(IV)-Komplexe **52**, **55** bzw. **79** durch Umsetzung von Trichlor(phenyl)german mit einem Moläquivalent des entsprechenden dreizähligen

Liganden in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Triethylamin in Tetrahydrofuran dargestellt. Verbindung **85** wurde durch Umsetzung von **84** mit Iodtrimethylsilan synthetisiert.



Die Substitution des pentakoordinierten Zentralatoms (Si/Ge-Austausch) führt zu veränderten Eigenschaften der resultierenden Komplexe. So zeigt z. B. Verbindung **83** (Ge) im Vergleich mit **52** (Si) einen anderen Koordinationsmodus des dreizähligen *O,N,O*-Liganden. Das Chlor-Ligandatom des Germanium(IV)-Komplexes **83** befindet sich in einer äquatorialen Position des trigonal-bipyramidalen Ge-Koordinationspolyeders, während der Phenyl-Ligand unverändert in einer äquatorialen Position bleibt. Die beiden Sauerstoff-Ligandatome des dreizähligen dianionischen *O,N,O*-Liganden besetzen die axialen Positionen, wohingegen das Stickstoff-Ligandatom die verbleibende äquatoriale Position einnimmt. Die Germanium-Verbindungen **84** und **85** zeigen, im Gegensatz zu ihren Silicium-Analoga, in Lösung kein dynamisches Gleichgewicht zwischen Penta- und Tetrakoordination. Lediglich Verbindung **86** besitzt Eigenschaften im Festkörper und in Lösung, die mit dem entsprechenden Silicium(IV)-Komplex **79** gut übereinstimmen.

7 Summary

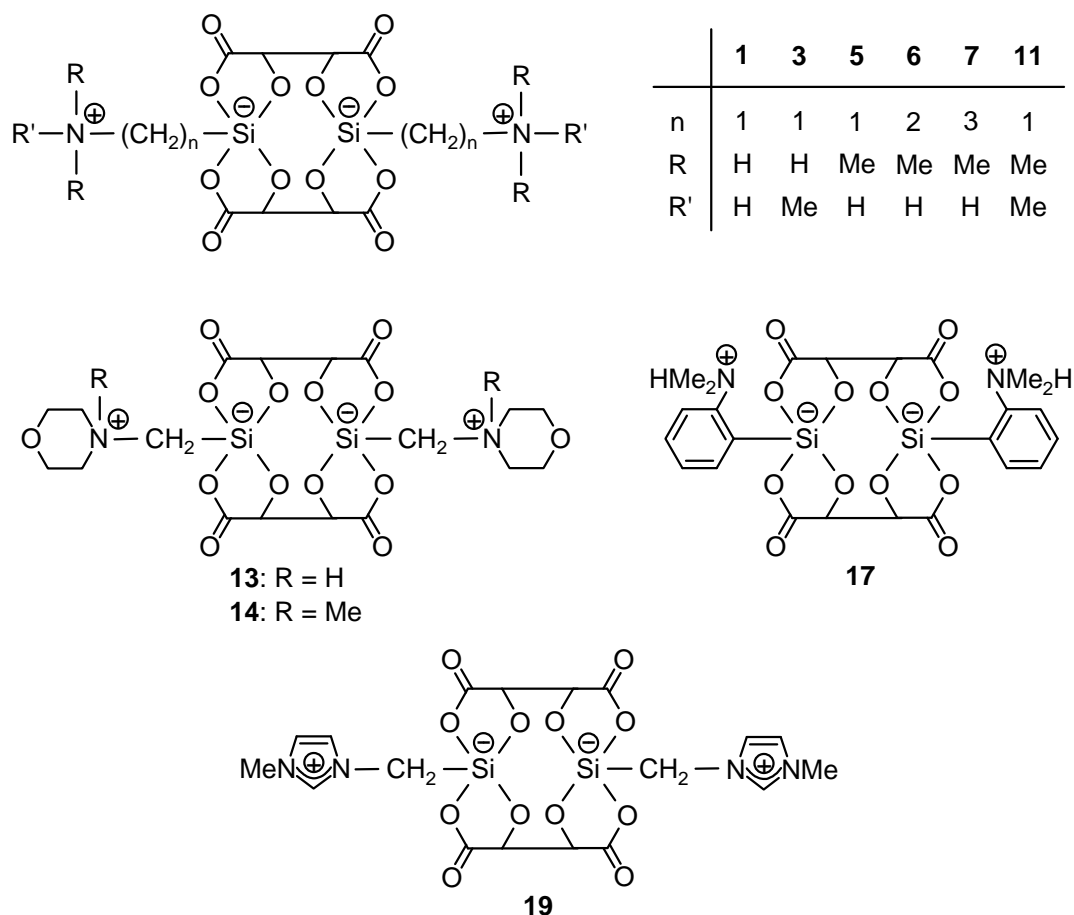
This dissertation deals with the chemistry of higher-coordinate silicon, with an emphasis on the synthesis of pentacoordinate silicon compounds and their structural characterization in the solid state and in solution. In addition, contributions to the chemistry of hexacoordinate silicon and pentacoordinate germanium were made.

In the course of these studies, the zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, **19**, **20**, **22**, and **28**, the zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **24**, **27**, **35–39**, **41**, **43**, **44**, and **46**, the neutral pentacoordinate silicon(IV) complexes **52–54**, **55**·CH₃CN, **57–60**, **61**·CH₃CN, **62**·CH₃CN, **63**, **65**, **71**, **73**, **75**, **76**, **79**, **80**, and **81**·1/2CH₃CN, and the tetracoordinate silicon compound **56** were prepared. Furthermore, the neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes **67**·CH₃CN and **68**·CH₃CN, and the neutral pentacoordinate germanium(IV) complexes **83–86** were synthesized. All of these compounds were characterized by elemental analyses, by solid-state NMR spectroscopy (¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si, and ⁷⁷Se VACP/MAS NMR), and by single-crystal X-ray diffraction (except for **1**, **7**, **43**, **46**, **53**, and **80**). In addition, all of these compounds (except for **35–38**, **56**, and **80**) were characterized by NMR spectroscopy in solution (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, ³¹P, and ⁷⁷Se).

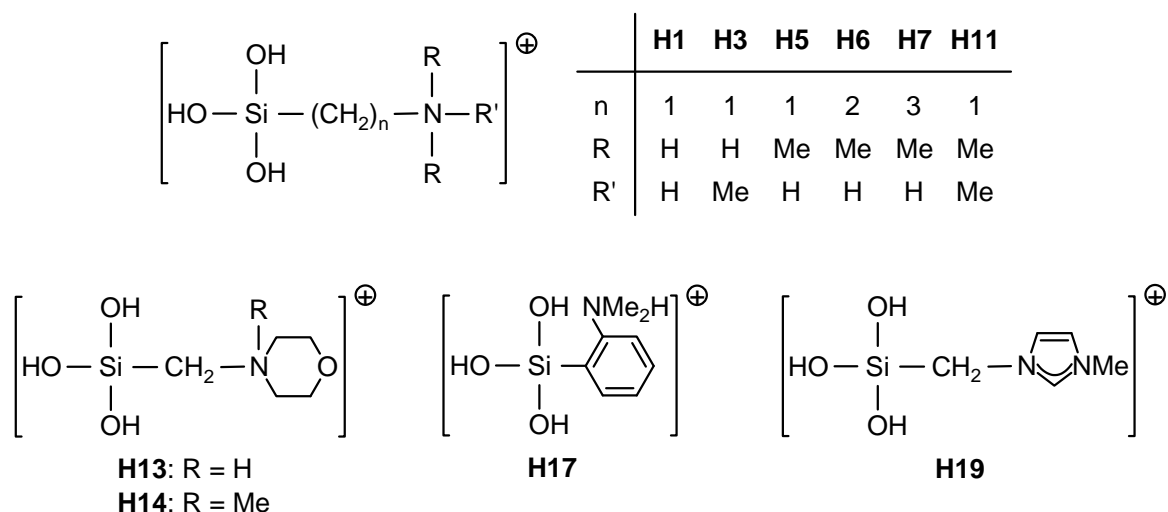
Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicates with SiO₄C Skeletons

With the synthesis of compounds **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, and **19**, which are derivatives of (Δ,Δ)-bis[(ammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)-*O*¹,*O*²:*O*³,*O*⁴]disilicate (**1**; in this work resynthesized using a modified procedure), a series of new zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates with two SiO₄C skeletons has been made available. The optically active (Δ,Δ,R,R,R,R)-configured $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates contain two pentacoordinate (formally negatively charged) silicon atoms and two tetracoordinate (formally positively charged) nitrogen atoms. One (ammonio)alkyl group is bound to each of the two silicon centers, and two tetradentate (*R,R*)-tartrato(4-) ligands bridge the silicon atoms. The Si-coordination polyhedra of these compounds are best described as distorted trigonal bipyramids. The absolute configuration of the (*R,R*)-tartrato(4-) ligands controls the absolute stereochemistry at the two silicon atoms ((Δ)-configuration each) of compounds **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, and **19**, which were all obtained as diastereomerically and enantiomerically pure products. The $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates were prepared by treatment of the respective [(amino)alkyl]trimethoxysilanes with (*R,R*)-tartaric acid (molar ratio 1:1) of acetonitrile/methanol mixtures at 20 °C. In the case of compounds **3**

and **19**, it was possible to recrystallize them from water. All of these $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicates were isolated as colorless solids with high melting points in the temperature range between 250 °C (**17**·CH₃OH·CH₃CN, decomp.) and >400 °C (**11**·CH₃OH, **19**). Due to their zwitterionic nature, the $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicates are almost insoluble in nonpolar organic solvents and also exhibit a very poor solubility in most polar organic solvents.

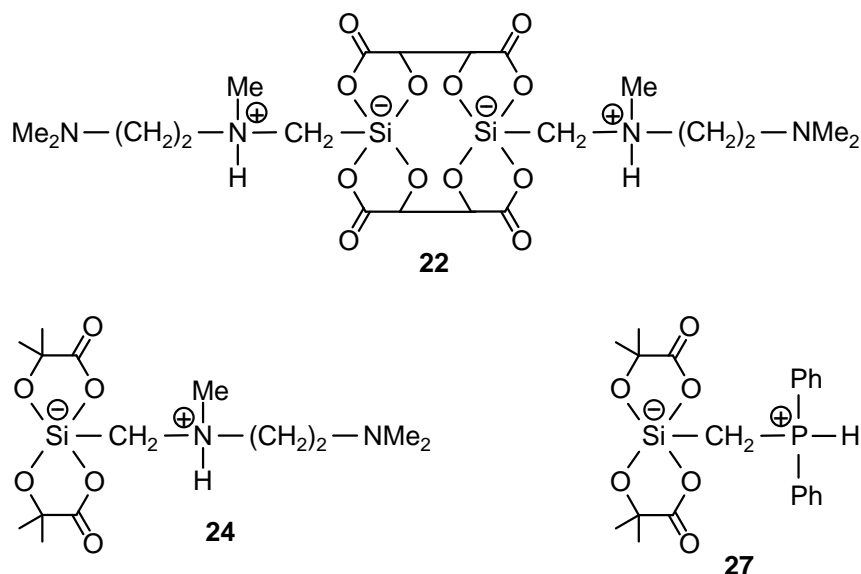


As shown by NMR studies, compounds **1**, **3**, **5–7**, **11**·CH₃OH, **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN, and **19** exist in solution as well (solvent, DMSO). Although these $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicates contain SiO₄C skeletons, some of them display a remarkable stability in aqueous solution (NMR and ESI-MS studies). Upon dissolution in water, all of the $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicates undergo hydrolysis to give (*R,R*)-tartaric acid and the respective [(ammonio)-organyl]silanetriol (**H1**, **H3**, **H5–H7**, **H11**, **H13**, **H14**, **H17**, and **H19**). However, some of these pentacoordinate silicon compounds (**1**, **3**, and **5**) display a remarkable stability in aqueous solution at 20 °C and hydrolyze only very slowly (35–45% hydrolyzed after a period of 300 hours).

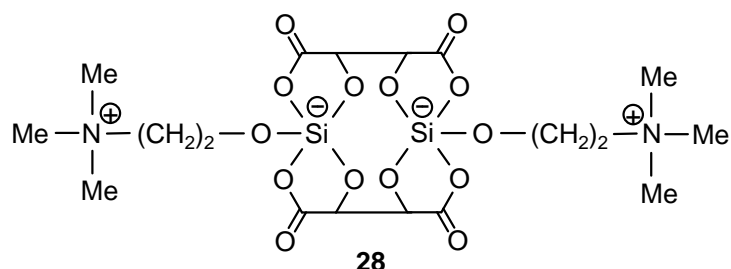


Kinetic NMR-spectroscopic investigations (structure–reactivity studies) demonstrated that the presence of both SiCH₂N moieties and NH groups favors the hydrolytic stability. Most surprisingly, the [(ammonio)organyl]silanetriols (**H**) resulting from the hydrolysis of the λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicates display a remarkable stability in aqueous solution. Within the detection limits of the NMR and ESI-MS studies performed, there is no evidence for the formation of condensation products after a period of 31 days under the experimental conditions used. The aqueous solutions of the λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicates (*c* = 10 mM) did not undergo gel formation at 20 °C over a period of 6 months. The high hydrolytic stability of some of the λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicates studied and the stability of the [(ammonio)organyl]silanetriols (**H**) against condensation reactions in aqueous solution at 20 °C is quite remarkable. As a result of these kinetic studies, one observes some characteristic trends. The presence of SiCH₂N groups (**1**, **3**, **5**, **11**, **13**, **14**, **19**) favors the hydrolytic stability of the λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicates, whereas the elongation of the spacers between the silicon and nitrogen atoms (**6** and **7**) leads to a significant destabilization. Comparison of two analogous pairs of compounds (**3/11** and **13/14**), which differ only in the substitution of the two NH groups by NCH₃ moieties, indicates a decreased hydrolytic stability in the case of **11** and **14**. This clearly demonstrates that the presence of NH groups is essential, suggesting that intramolecular N–H···O hydrogen bonds may play an important role in stabilizing the zwitterionic λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicates in aqueous solution.

The zwitterionic λ⁵Si,λ⁵Si'-disilicate **22** was synthesized analogously to the above-mentioned method, with the intention to coordinate the free amino groups of **22** to the two Si-coordination centers, resulting in a λ⁶Si,λ⁶Si'-disilicate. To ensure that the (*R,R*)-tartrato(4–) ligands do not hinder the formation of a λ⁶Si,λ⁶Si'-disilicate, the corresponding mononuclear λ⁵Si-silicate **24** was synthesized. However, **22** and **24** are both pentacoordinate silicon compounds in the solid state and in solution.



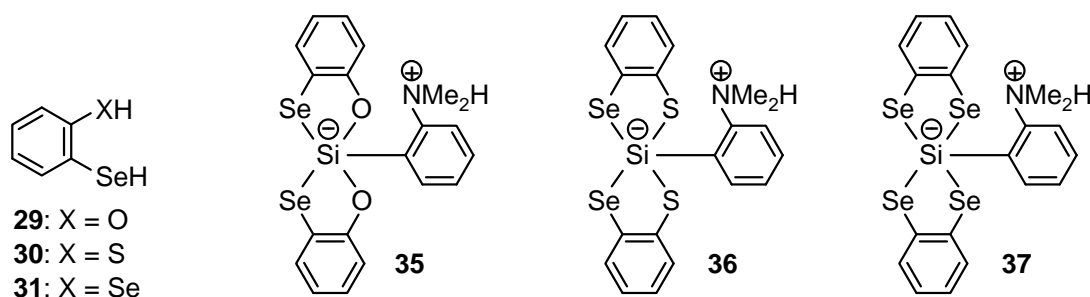
The synthesis of the zwitterionic $\lambda^5 Si$ -silicate **27** was performed by treatment of diphenyl-[(trimethoxysilyl)methyl]phosphane with two molar equivalents of 2-methyl-lactic acid in acetonitrile. Compound **27** is the first example of a zwitterionic $\lambda^5 Si$ -silicate containing a phosphonio moiety. The Si-coordination polyhedron of **27** in the crystal is best described as a distorted trigonal bipyramid. This compound is a representative for a new class of zwitterionic silicon(IV) complexes with a phosphonio function.



The zwitterionic spirocyclic $\lambda^5 Si, \lambda^5 Si'$ -disilicate **28** was prepared by treatment of tetramethoxysilane with choline (*R,R*)-hydrogentartrate (molar ratio 1:1) in *N,N*-dimethylformamide. Compound **28** contains two SiO_5 skeletons, and the Si-coordination polyhedra of **28** in the crystal are best described as distorted trigonal bipyramids. The high hydrolytic stability of **28**, studied by NMR spectroscopy in aqueous solution at 20 °C, is similar to that of **19**, and considering the presence of the SiO_5 skeletons, this is quite remarkable. Aqueous solutions of **28** undergo complete hydrolysis within 150 hours to yield the hydrolysis products choline, tartaric acid, and silicic acid. The kinetic of the hydrolysis strongly depends on the pH value; for example, at pH 1 the hydrolytic cleavage of the Si–O bonds occurs within five minutes, resulting in gel formation. Because of this behavior, compound **28** might have some potential for medical applications and as food supplements.

Zwitterionic Spirocyclic Silicon(IV) Complexes with Silicon–Selenium Bonds

In general, strongly electronegative, small (hard) ligand atoms (e.g., F, O, N, and C) are regarded to be ideal candidates to realize pentacoordination of the (hard) silicon(IV) coordination center. However, with the synthesis of **35** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ skeleton), **36** ($\text{SiSe}_2\text{S}_2\text{C}$ skeleton), and **37** (SiSe_4C skeleton), it has been demonstrated that pentacoordinate silicon compounds with soft ligand atoms (S, Se) can also be stable. This contrasts sharply with the widely held view that pentacoordination of the hard silicon(IV) coordination center require hard ligand atoms. Obviously, this classical concept is too simple.



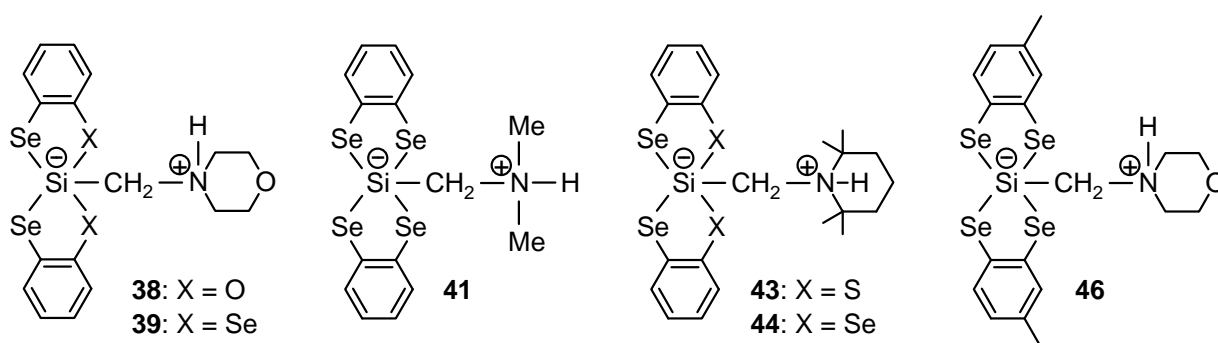
The zwitterionic silicon(IV) complexes **35–37** were synthesized by treatment of [2-(dimethylamino)phenyl]silane with two molar equivalents of the respective ligands, 2-selenylphenol (**29**), 2-selenylbenzenethiol (**30**), and benzene-1,2-diselenol (**31**), respectively. In context with these syntheses, the ligand **29** was synthesized for the first time, and for the syntheses of the known ligands **30** and **31** a detailed and reliable synthetic protocol has been developed. All of these ligands are sensitive to air (oxygen) but can be stored at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ under an argon atmosphere over a period of at least 6 months.

The Si-coordination polyhedra of **35** and **37** are distorted trigonal bipyramids, in which each bidentate ligand spans one axial and one equatorial site, whereas the Si-coordination polyhedron of **36** is a square pyramid, with the carbon atom of the aryl group occupying the apical site. All attempts to characterize compounds **35–37** by solution NMR spectroscopy failed owing to their poor solubility and/or limited stability in common organic solvents.

With the synthesis of **38**, **39**, **41**, **43**, **44**, and **46**, further derivatives have extended the class of zwitterionic silicon(IV) compounds with soft selenium ligand atoms. These complexes were synthesized by treatment of the corresponding trihydridosilanes with two molar equivalents of the respective ligands **29–31**.

Compounds **39**, **41**, **44**, and **46** are especially remarkable as they contain one carbon ligand atom and four soft selenium ligand atoms bound to the silicon(IV) coordination centers, which are all coordinated in a trigonal-bipyramidal fashion. In this context it should be mentioned

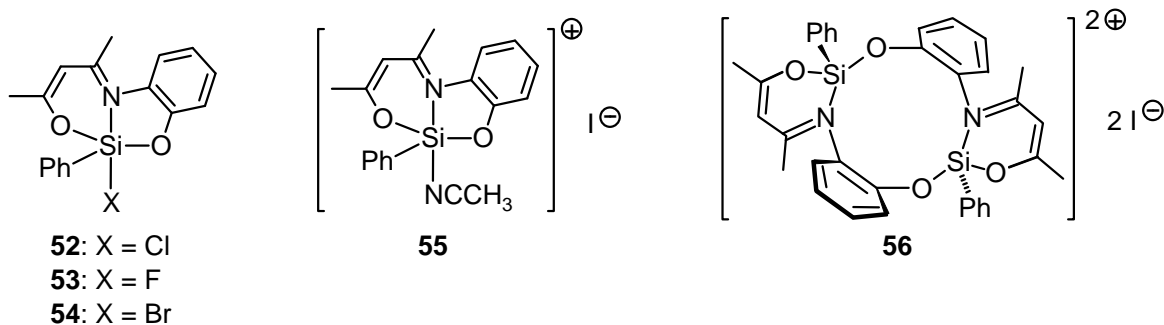
that the arrangement of the ligand atoms of **38** ($\text{SiSe}_2\text{O}_2\text{C}$ skeleton) does not fit with the VSEPR predictions, because one selenium atom occupies an axial position.



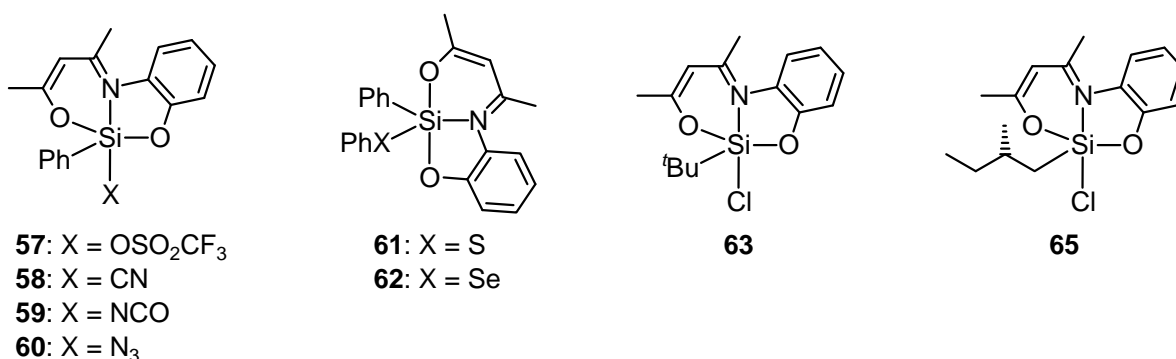
In addition to the characterization of these compounds by solid-state NMR spectroscopy, it was also possible to obtain structural information by NMR spectroscopy in solution (solvent, CD_2Cl_2). The isotropic ^{29}Si chemical shifts obtained in the solid state are very similar to those in solution, indicating that the pentacoordinate silicon(IV) complexes exist in solution as well. The ^{29}Si NMR spectra in the solid state and in solution show ^{77}Se satellites, thus confirming the existence of Si–Se bonds. The A_2X spin systems observed for the $\text{SiC}(\text{H}_\text{A})_2\text{NH}_\text{X}$ protons of **39** and **44** in the temperature range $23\text{ }^\circ\text{C}$ to $-95\text{ }^\circ\text{C}$ indicate that the respective Λ and Δ enantiomers are not configurationally stable on the NMR time scale.

Neutral Higher-Coordinate Silicon(IV) and Germanium(IV) Complexes

The synthesis of the neutral pentacoordinate silicon(IV) complex **52** was performed by reaction of trichloro(phenyl)silane with one molar equivalent 4-[(2-hydroxyphenyl)amino]-pent-3-en-2-one in the presence of two molar equivalents of triethylamine in tetrahydrofuran. Owing to the reactive Si–Cl bond of **52**, this compound is a versatile precursor for the synthesis of further penta- and hexacoordinate silicon compounds, with hitherto unknown silicon coordination polyhedra. For example, compounds **53** (SiFO_2NC skeleton) and **54** (SiBrO_2NC skeleton) could be prepared by reaction of **52** with NH_4F and Me_3SiBr , respectively. All attempts to synthesize the corresponding iodo derivative of **52** (formal Cl/I exchange) failed. Instead, the ionic silicon compounds **55** and **56** were isolated. A dissociation of **52–54** and formation of a cationic silicon species and a halide anion could not be observed in any case.



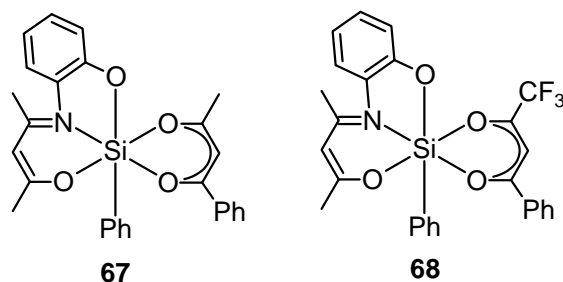
The syntheses of the pentacoordinate silicon(IV) complexes **57–60** were performed by trans-silylation reactions of **52** with silanes of the type Me_3SiX (**57**, X = OSO_2CF_3 ; **58**, X = CN; **59**, X = NCO; **60**, X = N_3).



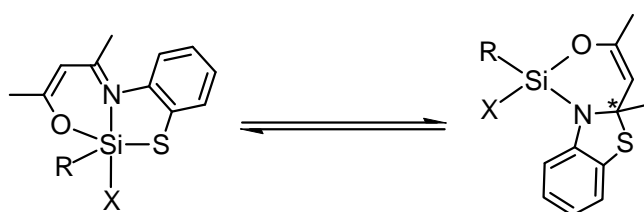
The Si-coordination polyhedra of **52–55** and **57–60** are strongly distorted trigonal bipyramids, with the two oxygen atoms of the tridentate *O,N,O* ligand and the carbon atom of the phenyl group in the three equatorial positions.

Compounds **61** and **62** were synthesized by treatment of **52** with one molar equivalent of benzenethiol and benzeneselenol, respectively, and one molar equivalent of triethylamine. The coordination mode of the tridentate *O,N,O* ligand of **61** and **62**, with the two oxygen ligand atoms in the axial positions of the trigonal-bipyramidal Si-coordination polyhedron, is totally different from that observed for the related silicon(IV) complex **52–55** and **57–60**.

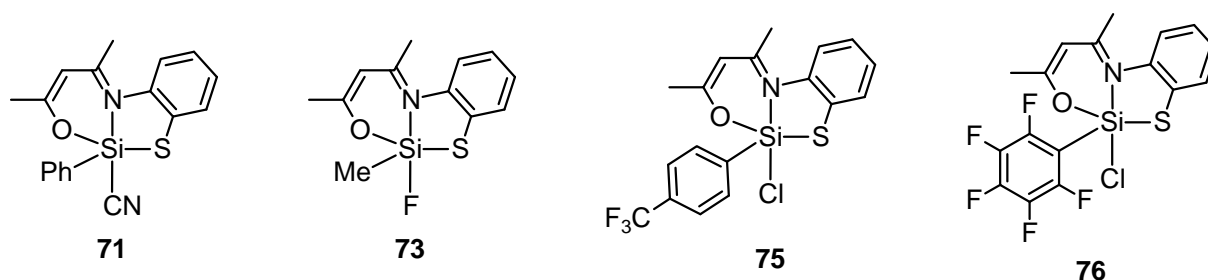
The syntheses of **63** and **65** were performed by reaction of the respective (alkyl)trichlorosilanes with one molar equivalent of 4-[(2-hydroxyphenyl)amino]pent-3-en-2-one in the presence of two molar equivalents of triethylamine in tetrahydrofuran. These compounds are derivatives of **52** (phenyl/alkyl exchange) and contain very similar Si-coordination polyhedra. Reaction of **52** with the corresponding bidentate monoanionic *O,O* ligands resulted in the formation of the neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes **67** and **68**, which both contain distorted octahedral Si-coordination polyhedra. NMR studies with these compounds in solution revealed the existence of only one isomer in the case **68** and two isomers for **67**.



Recent investigations of our research group on derivatives of **52** with an analogous tridentate *S,N,O* ligand (O/S exchange) revealed the presence of a dynamic equilibrium between pentacoordination and tetracoordination in solution:



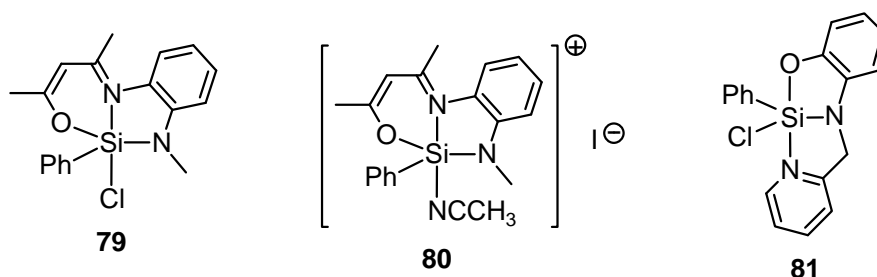
These studies demonstrated that this equilibrium strongly depends on the strength of the Si–X bond, the nature of the substituent R, and the polarity of the solvent. In continuation of these systematic studies, compounds **71**, **73**, **75**, and **76** were prepared and were studied with respect to this equilibrium in solution.



NMR studies of **71**, **73**, and **75** revealed the presence of a solvent-dependent dynamic equilibrium in solution. In the case of **71** and **75**, the equilibrium is almost completely dominated by pentacoordination, whereas the equilibrium of **73** is dominated by tetracoordination. In the case of **76**, only pentacoordination was observed.

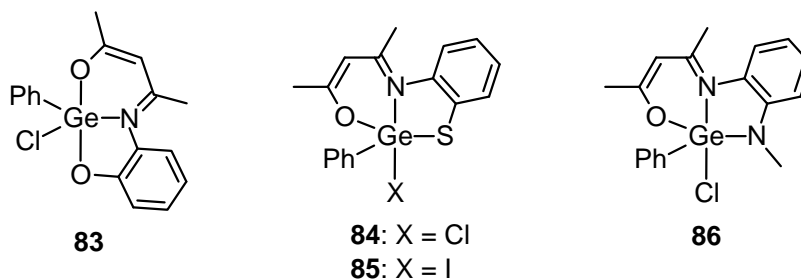
With the syntheses of compounds **79** and **80**, novel silicon(IV) complexes with a tridentate *O,N,N* ligand have been made available. Compound **79** derives from **52** by a formal O/NCH₃ exchange. The synthesis of **79** was performed by reaction of trichloro(phenyl)silane with one molar equivalent of 4-[(2-(methylamino)phenyl)amino]pent-3-en-2-one in the presence of two molar equivalents of triethylamine in tetrahydrofuran. Treatment of **79** with iodotrimethyl-

silane resulted in the formation of the ionic compound **80**, in accordance with the observations made for **52** (formation of **55**).



Compound **81** also contains a tridentate *O,N,N* ligand. Owing to the reactive Si–Cl bond, this compound is a potential precursor for the synthesis of a variety of further penta- and hexacoordinate silicon(IV) complexes, with hitherto unknown Si-coordination polyhedra.

The neutral pentacoordinate germanium(IV) complexes **83**, **84**, and **86** were prepared analogously to the synthesis of their silicon analogues **52**, **55**, and **79** by reaction of trichloro(phenyl)germane with one molar equivalent of the respective ligand in the presence of two molar equivalents of triethylamine in tetrahydrofuran. Compound **85** was synthesized by treatment of **84** with iodotrimethylsilane.



The substitution of the coordination center (Si/Ge exchange) results in modified characteristics of the resulting complexes. For example, compound **83** (Ge) displays a different coordination mode of the tridentate *O,N,O* ligand. The chlorine atom of the germanium(IV) complex **83** is located in an equatorial position of the trigonal-bipyramidal Ge-coordination polyhedron, whereas the phenyl ligand remains unchanged in an equatorial position. The two oxygen ligand atoms of the tridentate dianionic *O,N,O* ligand occupy the axial positions, whereas the nitrogen ligand atom takes the remaining equatorial position. The germanium compounds **84** and **85** do not show, in contrast to their silicon analogues, a dynamic equilibrium in solution between penta- and tetracoordination. Only compound **86** shows characteristics, in the solid state and in solution, comparable to the respective silicon(IV) complex **79**.

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechniken

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemische Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas 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 Phosphorpentoxid/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die zum Extrahieren verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle kommerziellen Reagenzien besaßen mindestens p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Lösungsmittel für die physikalischen Messungen

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten und kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung direkt zur Messung eingesetzt. Das für die Polarimetriemessungen verwendete DMSO (Aldrich, 154938) wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer des Typs GRK-50 mit Glasrohröfen der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

8.1.2 Messtechniken

¹H-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (300.1 MHz), Avance 400 (400.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$), CD₃CN (interner Standard CHD₂CN, $\delta = 1.93$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), D₂O (interner Standard HDO, $\delta = 4.70$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Zuordnungen wurden durch ¹H,¹H- und ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (75.5 MHz), Avance 400 (100.6 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$), CD₃CN (interner Standard CD₃CN, $\delta = 1.3$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$), C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), D₂O (interner Standard TSP (Natrium-2,2,3,3-tetradeutero-3-(trimethylsilyl)propanoat), $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente sowie ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹⁹F-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (282.4 MHz) und Avance 400 (376.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, CD₃CN, C₆D₆; externer Standard CFC₃, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹⁹F-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (59.6 MHz), Avance 400 (79.5 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, CD₃CN, [D₆]DMSO, C₆D₆, D₂O; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

³¹P-NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (121.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CD₂Cl₂, [D₆]DMSO; externer Standard 85%ige H₃PO₄, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C.

⁷⁷Se-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (57.2 MHz) und Avance 500 (95.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CD₂Cl₂, C₆D₆; externer Standard Me₂Se mit 5 Gewichtsprozent C₆D₆, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (100.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 2 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.6 μ s; Signalakkumulationszeit 4 s.

¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin, $\delta = -342.0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.2 μ s; Signalakkumulationszeit 4 s.

²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.3 μ s; Signalakkumulationszeit 5 s.

³¹P-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (162.0 MHz) der Firma Bruker; externer Standard 85%ige H₃PO₄, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 4 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.3 μ s; Signalakkumulationszeit 4 s.

⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (76.3 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Me₂Se, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.3 μ s; Signalakkumulationszeit 5 s.

Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS)

Die wässrigen Lösungen der Verbindungen **1**, **3**, **5–7**, **11**, **13**, **14**, **17** und **19** wurden durch Lösen von 2 mg der zu untersuchenden Substanzen in 2 ml Wasser (HPLC-Qualität) hergestellt. Die Messungen wurden mit einem Triple-Stage-Quadrupole(TSQ)-Massenspektrometer des Typs MAT7000 der Firma Finnigan mit ESI-Interface unter Verwendung der Software Xcalibur 1.2 der Firma Finnigan durchgeführt. Stickstoff diente als Kapillarrüllgas („sheath gas“). Die Elektrosprayionisierungs-Parameter waren wie folgt: Kapillartemperatur 220 °C; Elektrospray-Kapillar-Spannung 4.0 kV; Kapillarrüllgas 70 psi (1 psi = 6894.74 Pa). Für die Messungen wurden die Probenlösungen mittels eines Spritzenpumpen-Systems (Harvard Apparatus, No. 22, South Natick, USA) kontinuierlich zugeführt (Flussrate, 20 $\mu\text{l min}^{-1}$). Positive Ionen wurden in einem Messbereich von 100 u bis 700 u mit einer Scan-Dauer von 1.0 s detektiert; dabei wurden 60 Scans innerhalb einer Minute gesammelt. Die Multiplier-Spannung betrug 1.6 kV.

Hochauflösende Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie (HR-ESI-MS)

Wässrige Lösungen von **3** and **11** wurden durch Lösen von 2 mg der zu untersuchenden Substanz in 2 ml Wasser (HPLC-Qualität) hergestellt. Die Proben wurden bei 20 °C für 20 h gelagert und direkt vor der Messung mit Wasser auf eine Konzentration von 2 μM verdünnt. Die HR-ESI-MS-Messungen wurden mit einem micrOTOF focus Spektrometer der Firma Bruker Daltonics, ausgerüstet mit einer ESI-Ionen-Quelle der Firma Apollo, durchgeführt.

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

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

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments und Gerät VarioMicro der Firma Elementar.

pH-Werte

Gerät MP220 der Firma Mettler Toledo mit einer Toledo InLab[®]410-Elektrode.

Spezifische optische Drehungen

Polarimeter P-1030 der Firma Jasco; Wellenlänge 589 nm; Messtemperatur 20 °C; Küvettenlänge 10 cm.

8.2 Synthesen

(Δ,Δ)-Bis[(ammonio)methyl]bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]disilicat (**1**)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 10 ml Acetonitril und 10 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 151 mg (998 μmol) **2** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und 10 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 ml Wasser versetzt, 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml kaltem (4 °C) Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 80 °C, 5 h). Ausbeute: 162 mg (395 μmol, 79%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >390 °C (Zers.). — $[\alpha]_D^{20} = +90.0$ ($c = 0.5$, DMSO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 2.08$ und 2.13 (AB-System, $^2J(H_A, H_B) = 16.0$ Hz, 4 H, SiCH_AH_BN), 4.15 (s, 4 H, CH), 7.1 (br. s, 6 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 27.8$ (SiCH₂N), 75.1 (CH), 173.0 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -91.8$. — ¹H-NMR (D₂O, 500.1 MHz): $\delta = 2.45$ und 2.49 (AB-System, $^2J(H_A, H_B) = 16.6$ Hz, 4 H, SiCH_AH_BN), 4.59 (s, 4 H, CH). — ¹³C-NMR (D₂O, 125.8 MHz): $\delta = 26.8$ (SiCH₂N), 75.2 (CH), 175.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR (D₂O, 99.4 MHz): $\delta = -89.9$. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 29.1$ (SiCH₂N), 75.9 (3 C) und 76.8 (1 C) (CH), 172.5 , 175.8 , 177.2 und 178.1 (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -347.0$, -345.3 . — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -91.7$, -90.1 .

C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₁₂ Si ₂ (410.40)	Ber.	C 29.27	H 3.44	N 6.83
	Gef.	C 29.0	H 3.6	N 6.7

(Aminomethyl)trimethoxysilan (2)

Ein Gemisch aus 17.4 g (102 mmol) (Chlormethyl)trimethoxysilan und 86.8 g (5.10 mol) flüssigem Ammoniak wurde 6 h bei 100 °C und 65 bar in einem Autoklaven gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 13 h im Autoklaven gerührt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks wurden zu dem Rückstand 300 ml *n*-Pentan gegeben, und die resultierende Suspension wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 100 ml *n*-Pentan gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 4.88 g (32.3 mmol, 32%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 83 °C/19 mbar. — ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): $\delta = 0.7$ (br. s, 2 H, NH₂), 2.34 (s, 2 H, SiCH₂N), 3.60 (s, 9 H, OCH₃). —

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 25.2$ (SiCH_2N), 50.5 (OCH_3). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59.6 MHz): $\delta = -46.9$.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{Si}$ (151.24)	Ber.	C 31.77	H 8.66	N 9.26
	Gef.	C 31.6	H 8.6	N 8.9

(\Delta,\Delta)-Bis[(methylammonio)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (**3**)

Eine Lösung von 600 mg (4.00 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in 10 ml Wasser wurde unter Rühren bei 20 °C mit 661 mg (4.00 mmol) **4** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur offen für 8 d ungestört aufbewahrt (langsam Verdampfen des Wassers). Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 10 ml kaltem (4 °C) Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 80 °C, 5 h). Ausbeute: 635 mg (1.45 mmol, 72%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >350 °C (Zers.). — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +63.1$ ($c = 0.5$, DMSO). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 500.1 MHz): $\delta = 2.21$ – 2.36 (m, 4 H, SiCH_2N), 2.41 – 2.46 (m, 6 H, NCH_3), 4.16 (s, 4 H, CH), 7.59–7.85 (m, 4 H, NH). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 125.8 MHz): $\delta = 36.0$ (NCH_3), 39.4 (SiCH_2N), 75.1 (CH), 172.8 (C=O). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 99.4 MHz): $\delta = -93.0$. — ^1H -NMR (D_2O , 500.1 MHz): $\delta = 2.51$ und 2.60 (AB-System, $^2J(\text{H}_A, \text{H}_B) = 16.2$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{N}$), 2.56 (s, 6 H, NCH_3), 4.60 (s, 4 H, CH). — ^{13}C -NMR (D_2O , 125.8 MHz): $\delta = 35.8$ (NCH_3), 38.2 (SiCH_2N), 75.2 (CH), 175.5 (C=O). — ^{29}Si -NMR (D_2O , 99.4 MHz): $\delta = -91.4$. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 38.0$, 39.9, 42.0 und 43.2 (NCH_3 , SiCH_2N), 75.3 (2 C), 76.3 (1 C) und 77.1 (1 C) (CH), 173.9, 174.2, 174.7 und 176.8 (C=O). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -345.7$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -94.8$, -91.8 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ (438.45)	Ber.	C 32.87	H 4.14	N 6.39
	Gef.	C 32.8	H 4.2	N 6.3

Trimethoxy[(methylamino)methyl]silan (**4**)

Verbindung **4** wurde gemäß Lit. [37] dargestellt.

(\Delta,\Delta)-Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (**5**)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 15 ml Acetonitril und 30 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 179 mg (998 μmol) **8** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 6 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 40 °C, 8 h). Ausbeute: 209 mg (448 μmol , 90%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >390 °C (Zers.). —

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42.1$ ($c = 0.5$, DMSO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 2.46\text{--}2.54$ (m, 2 H, SiCH_2N), $2.60\text{--}2.67$ (m, 8 H, SiCH_2N , NCH_3), $2.73\text{--}2.80$ (m, 6 H, NCH_3), 4.19 (s, 4 H, CH), 8.2 (br. s, 2 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 45.2$ und 46.8 (NCH_3), 49.8 (SiCH_2N), 75.0 (CH), 172.7 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -94.2$. — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 500.1 MHz): $\delta = 2.71$ und 2.86 (AB-System, $^2J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B}) = 16.1$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 2.75 (s, 6 H, NCH_3), 2.84 (s, 6 H, NCH_3), 4.63 (s, 4 H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 125.8 MHz): $\delta = 45.7$ (NCH_3), 47.2 (NCH_3), 49.0 (SiCH_2N), 75.2 (CH), 175.4 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (D_2O , 99.4 MHz): $\delta = -92.6$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 47.4$ (2 C), 48.2 (1 C), 50.0 (1 C), 52.0 (1 C) und 54.8 (1 C) (NCH_3 , SiCH_2N), 74.4, 75.6, 76.2 und 77.5 (CH), 171.3, 172.3, 172.8 und 173.4 (C=O). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -340.0$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -97.1, -93.7$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ (466.51)	Ber.	C 36.05	H 4.75	N 6.00
	Gef.	C 35.8	H 4.5	N 6.0

(\Delta, \Delta)-Bis[2-(dimethylammonio)ethyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (**6**)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 40 ml Acetonitril und 40 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 193 mg (998 μmol) **9** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit je 5 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 195 mg (394 μmol , 79%) eines farblosen Feststoffes. — Smp. >360 °C (Zers.). — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.7$ ($c = 0.5$, DMSO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 0.83\text{--}0.95$ (m, 4 H, SiCH_2C), 2.68 (s, 12 H, NCH_3), 2.89–2.98 (m, 4 H, CCH_2N), 4.08 (s, 4 H, CH), 8.7 (br. s, 2 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 14.1$ (SiCH_2C), 41.2 (NCH_3), 55.5 (CCH_2N), 75.0 (CH), 172.9 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -87.3$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = 12.3\text{--}17.6$ (SiCH_2C), 39.4–48.7 (NCH_3), 53.5–59.3 (CCH_2N), 75.9 (4 C) und 76.3 (4 C) (CH), 171.7–179.8 (C=O). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -333.3, -332.6, -331.3$ und -329.1 . — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -85.5$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ (494.56)	Ber.	C 38.86	H 5.30	N 5.66
	Gef.	C 38.8	H 5.4	N 5.7

(Δ,Δ)-Bis[3-(dimethylammonio)propyl]bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]disilicat (**7**)

Eine Lösung von 450 mg (3.00 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 40 ml Acetonitril und 40 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 622 mg (3.00 mmol) **10** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 12 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 751 mg (1.44 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >330 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300.1 MHz): δ = 0.39–0.48 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.45–1.60 (m, 4 H, CCH₂C), 2.69 (s, 12 H, NCH₃), 2.84–2.99 (m, 4 H, CCH₂N), 4.05 (s, 4 H, CH), 9.1 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75.5 MHz): δ = 14.7 (SiCH₂C), 19.8 (CCH₂C), 42.3 (NCH₃), 59.6 (CCH₂N), 75.1 (CH), 173.4 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 59.6 MHz): δ = –84.0. — ¹³C- und ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: Aufgrund der amorphen Beschaffenheit der Probe konnten nur schlecht aufgelöste Spektren erhalten werden. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –83.2, –82.4.

C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ Si ₂ (522.61)	Ber.	C 41.37	H 5.79	N 5.36
	Gef.	C 40.1	H 5.8	N 5.3

[(Dimethylamino)methyl]trimethoxysilan (8)

Verbindung **8** wurde gemäß Lit. [38] dargestellt.

[2-(Dimethylamino)ethyl]trimethoxysilan (9)

Verbindung **9** wurde gemäß Lit.[39] dargestellt.

[3-(Dimethylamino)propyl]trimethoxysilan (10)

Verbindung **10** war kommerziell erhältlich.

(Δ,Δ)-Bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]bis[(trimethylammonio)methyl]disilicat–Methanol (**11**·CH₃OH)

Eine Lösung von 188 mg (1.25 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 5 ml Acetonitril und 15 ml Methanol wurde unter Lichtausschluss und unter Rühren bei 20 °C mit einer Lösung von 402 mg (1.25 mmol) **12** in 20 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 10 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 1 ml kaltem (4 °C) Methanol gewaschen und im Argongasstrom getrocknet (20 °C, 2 h). Ausbeute: 78.0 mg (148 μmol, 24%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >400 °C. — [α]_D²⁰ = +76.3 (c = 0.5, DMSO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500.1 MHz): δ = 2.94 (s, 4 H,

SiCH₂N), 3.04 (s, 18 H, NCH₃), 3.16 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 3 H, CH₃OH), 4.08 (q, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1 H, CH₃OH), 4.25 (s, 4 H, CH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): δ = 48.6 (CH₃OH), 55.3 (NCH₃), 60.0 (SiCH₂N), 74.7 (CH), 172.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 99.4 MHz): δ = -95.7. — ¹H-NMR (D₂O, 500.1 MHz): δ = 3.05 und 3.06 (AB-System, ²J(H_A,H_B) = 15.4 Hz, 4 H, SiCH_AH_BN), 3.07 (s, 18 H, NCH₃), 3.25 (s, 3 H, CH₃OH), 4.65 (s, 4 H, CH). — ¹³C-NMR (D₂O, 125.8 MHz): δ = 48.8 (CH₃OH), 56.4 (t, ¹J(C,N) = 3.7 Hz, NCH₃), 59.7 (t, ¹J(C,N) = 2.3 Hz, SiCH₂N), 74.9 (CH), 174.9 (C=O). — ²⁹Si-NMR (D₂O, 99.4 MHz): δ = -94.0. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 50.1 (CH₃OH), 57.0 (NCH₃), 59.5 und 62.9 (SiCH₂N), 75.7 (2 C) und 76.2 (2 C) (CH), 174.4 (2 C) und 175.0 (2 C) (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -329.1, -328.4. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -94.5, -92.3.

C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₁₃ Si ₂ (526.60)	Ber.	C 38.77	H 5.74	N 5.32
	Gef.	C 38.6	H 5.7	N 5.4

Trimethyl[(trimethoxysilyl)methyl]ammoniumiodid (12)

Verbindung **12** wurde bereits als Intermediat beschrieben,^[40] wurde jedoch noch nicht charakterisiert. Zu einer Lösung von 4.07 g (22.7 mmol) **8** in 100 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Lichtausschluss und unter Rühren innerhalb von 30 min 19.3 g (136 mmol) Iodmethan getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss und Rühren 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Iodmethan wurden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde nacheinander mit 5 ml kaltem (4 °C) Acetonitril und 40 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 40 °C, 4 h). Ausbeute: 6.69 g (20.8 mmol, 92%) eines schwach gelblichen Feststoffes. Smp. 125 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 400.1 MHz): δ = 3.14 (s, 9 H, NCH₃), 3.23 (s, 2 H, SiCH₂N), 3.59 (s, 9 H, OCH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 100.6 MHz): δ = 50.9 (OCH₃), 51.7 (SiCH₂N), 55.9 (NCH₃). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 79.5 MHz): δ = -56.1.

C ₇ H ₂₀ INO ₃ Si (321.23)	Ber.	C 26.17	H 6.28	N 4.36
	Gef.	C 25.8	H 6.0	N 4.3

(Δ,Δ)-Bis[(morpholinio)methyl]bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]disilicat (13)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 15 ml Acetonitril und 30 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 221 mg (1.00 mmol) **15** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur

3 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Methanol gewaschen und im Argongasstrom getrocknet (20 °C, 2 h). Ausbeute: 228 mg (414 μmol , 83%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >380 °C (Zers.). — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52.3$ ($c = 0.5$ in DMSO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 2.56$ und 2.64 (ABX-System, $^2J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B}) = 16.0$ Hz, $^3J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{X}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{H}_\text{B}, \text{H}_\text{X}) = 3.2$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{NH}_\text{X}$), 2.52–2.68 (m, 4 H, SiCH_2N), 2.92–3.04 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.08–3.15 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.46–3.527 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.529–3.66 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.84–3.98 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.21 (s, 4 H, CH), 8.4 (br. s, 2 H, NH_X). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 48.3$ (SiCH_2N), 53.7 und 55.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 63.4 und 63.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 75.0 (CH), 172.6 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -94.2$. — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 500.1 MHz): $\delta = 2.70$ und 2.82 (AB-System, $^2J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B}) = 16.3$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 2.96–3.13 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.19–3.25 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.62–3.679 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.683–3.77 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91–4.02 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.61 (s, 4 H, CH). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (D_2O , 99.4 MHz): $\delta = -92.8$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 41.3$, 49.4, 52.5, 55.3, 56.2, 58.0, 59.3, 60.0, 63.7 und 65.8 (SiCH_2N und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 75.6 (1 C) und 76.3 (3 C) (CH), 173.9, 174.9, 176.2 und 177.5 (C=O). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -337.1$, -331.0 . — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -93.0$, -92.6 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Si}_2$ (550.6)	Ber.	C 39.27	H 4.76	N 5.09
	Gef.	C 39.3	H 4.7	N 5.3

(\Delta,\Delta)-Bis[(4-methylmorpholinio)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-) $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat-
Methanol ($14 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$)

Eine Lösung von 240 mg (1.60 mmol) (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 12 ml Methanol und 15 ml Acetonitril wurde unter Lichtausschluss und unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min mit einer Lösung von 580 mg (1.60 mmol) **16** in 5 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 7 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml kaltem (4 °C) Methanol gewaschen und im Argongasstrom getrocknet (20 °C, 4 h). Ausbeute: 121 mg (198 μmol , 25%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >370 °C (Zers.). — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53.4$ ($c = 0.5$ in DMSO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 2.99$ und 3.083 (AB-System, $^2J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B}) = 15.1$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.077 (s, 6 H, NCH_3), 3.16 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.3$ Hz, 3 H, CH_3OH), 3.31–3.45 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.80–3.93 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.07 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.3$ Hz, 1 H, CH_3OH), 4.27 (s, 4 H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 48.6$ (OCH_3), 49.2 (NCH_3), 57.2 (SiCH_2N), 60.07 und 60.11 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.8 und 62.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 74.7 (CH),

172.2 (C=O). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -95.4$. — ^1H -NMR (D_2O , 500.1 MHz): $\delta = 3.10$ und 3.19 (AB-System, $^2J(\text{H}_A, \text{H}_B) = 15.3$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{N}$), 3.12 (s, 6 H, NCH_3), 3.25 (s, 3 H, CH_3OH), 3.37 – 3.46 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.89 – 3.96 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.67 (s, 4 H, CH). — ^{29}Si -NMR (D_2O , 99.4 MHz): $\delta = -94.0$. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 49.6$ (OCH_3), 51.9 (2 C), 54.9 (2 C), 61.0 (4 C), 61.8 (3 C) und 64.4 (1 C) (NCH_3 , SiCH_2N und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 74.9 (1 C) und 75.5 (3 C) (CH), 172.9 (2 C) und 174.2 (2 C) (C=O). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -325.5$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -94.9, -94.4$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Si}_2$ (610.7)	Ber.	C 41.30	H 5.61	N 4.59
	Gef.	C 41.2	H 5.3	N 4.8

Trimethoxy[(morpholino)methyl]silan (15)

Verbindung **15** wurde gemäß Lit. [41] dargestellt.

4-Methyl-4-[(trimethoxysilyl)methyl]morpholiniumiodid (16)

Zu einer Lösung von 6.74 g (30.5 mmol) **15** in 100 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Lichtausschluss und Rühren innerhalb von 30 min 26.0 g (183 mmol) Iodmethan getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Lichtausschluss 3 h unter Rückfluss erhitzt und dann 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Iodmethan wurden im Vakuum entfernt, und der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit je 5 ml kaltem (0 °C) Acetonitril und anschließend mit 50 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 40 °C, 5 h). Ausbeute: 10.1 g (27.8 mmol, 91%) eines leicht gelblich gefärbten Feststoffes. — Smp. 127 °C. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 500.1 MHz): $\delta = 3.21$ (s, 3 H, NCH_3), 3.34 (s, 2 H, SiCH_2N), 3.42 – 3.46 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.60 (s, 9 H, OCH_3), 3.90 – 3.94 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 49.2$ (SiCH_2N), 50.2 (NCH_3), 51.0 (OCH_3), 60.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 62.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -55.9$.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{INO}_4\text{Si}$ (363.3)	Ber.	C 29.76	H 6.10	N 3.86
	Gef.	C 29.7	H 5.9	N 3.9

(\Delta, \Delta)-Bis[2-(dimethylammonio)phenyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat–Acetonitril–Methanol (**17**· CH_3OH · CH_3CN)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (R,R)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 5 ml Acetonitril und 15 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 241 mg (998 μmol) **18** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur

8 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit je 5 ml Methanol gewaschen und im Argongasstrom getrocknet (20 °C, 1 h). Ausbeute: 290 mg (437 μmol , 88%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >250 °C (Zers.). — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11.4$ ($c = 0.5$, DMSO). — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 1.4$ (CH_3CN), 44.3 (CH_3OH), 49.8 (NCH_3), 75.6 (2 C) und 76.5 (2 C) (CH), 120.8 (2 C), 130.9 (2 C), 133.2 (2 C), 137.8 (2 C), 146.1 (2 C) und 147.8 (2 C) (C_6H_4), 169.1, 170.0, 173.2 und 174.6 (C=O). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -324.6$, -321.4 , CH_3CN nicht detektiert. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -97.9$, -96.2 . Nach dem Lösen von $\mathbf{17} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (35 mg/ml) wurden drei Spezies ($\mathbf{17a-c}$) mit einem molaren Gleichgewichtsverhältnis von $\mathbf{17a}:\mathbf{17b}:\mathbf{17c} = 0.84:0.08:0.08$ beobachtet. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 500.1 MHz): $\mathbf{17a}$, $\delta = 2.06$ (s, 3 H, CH_3CN), 3.16 (s, 3 H, CH_3OH), 3.34 (br. s, 12 H, NCH_3), 4.39 (s, 4 H, CH), 7.42–7.49, 7.53–7.58, 7.69–7.75 und 7.77–7.84 (m, 8 H, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 9.2 (br. s, 2 H, NH). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 125.8 MHz): $\mathbf{17a}$, $\delta = 1.14$ (CH_3CN), 46.3 und 47.7 (NCH_3), 48.6 (CH_3OH), 75.2 (CH), 119.6, 128.6 und 130.4 (C_6H_4), 134.5 (C-1, C_6H_4), 136.0 (C_6H_4), 146.4 (C-2, C_6H_4), 171.3 (C=O). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 99.4 MHz): $\mathbf{17a}$, $\delta = -97.1$; $\mathbf{17b}$, $\delta = -97.5$; $\mathbf{17c}$, $\delta = -106.0$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{13}\text{Si}_2$ (663.74)	Ber.	C 48.86	H 5.01	N 6.33
	Gef.	C 48.6	H 4.8	N 6.4

[2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (**18**)

Verbindung **18** wurde gemäß Lit. [42] dargestellt.

(Δ,Δ)-Bis[3-(1-methylimidazolium)methyl]bis[μ -(R,R)-tartrato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2:\text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (**19**)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in einem Gemisch aus 10 ml Acetonitril und 10 ml Methanol wurde unter Lichtausschluss und unter Rühren bei 20 °C mit einer Lösung von 344 mg (999 μmol) **20** in 10 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 4 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, in 20 ml heißem (60 °C) Wasser gelöst, und die resultierende Lösung langsam auf 4 °C abgekühlt und 4 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml kaltem (4 °C) Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 40 °C, 3 h). Ausbeute: 256 mg (474 μmol , 95%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >400 °C. — $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.4$ ($c = 0.5$, DMSO). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 500.1 MHz): $\delta = 3.69$ und 3.71 (AB-System, $^2J(\text{H}_A, \text{H}_B) = 16.0$ Hz, 4 H, $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{N}$), 3.77 (s, 6 H, NCHCHNCH_3), 4.17 (s, 4 H, CH), 7.41–7.43 (m, 2 H, NCHCHNCH_3), 7.53–7.54 (m, 2 H,

NCHCHNCH₃), 8.80–8.82 (m, 2 H, NCHN). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): $\delta = 35.3$ (NCHCHNCH₃), 40.7 (SiCH₂N), 74.9 (CH), 122.6 (NCHCHNCH₃), 123.7 (NCHCHNCH₃), 135.9 (NCHN), 172.5 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 99.4 MHz): $\delta = -94.0$. — ¹H-NMR (D₂O, 500.1 MHz): $\delta = 3.75$ (s, 6 H, NCHCHNCH₃), 3.83 und 3.90 (AB-System, ²J(H_A,H_B) = 16.4 Hz, 4 H, SiCH_AH_BN), 4.53 (s, 4 H, CH), 7.18–7.20 (m, 2 H, NCHCHNCH₃), 7.25–7.27 (m, 2 H, NCHCHNCH₃), 8.42–8.44 (m, 2 H, NCHN). — ¹³C-NMR (D₂O, 125.8 MHz): $\delta = 35.5$ (NCHCHNCH₃), 39.6 (SiCH₂N), 75.0 (CH), 123.2 und 123.3 (NCHCHNCH₃, NCHCHNCH₃), 135.9 (NCHN), 175.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR (D₂O, 99.4 MHz): $\delta = -91.8$. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = 35.1$ (1 C), 36.8 (3 C), 38.9 (2 C) und 40.4 (2 C) (NCHCHNCH₃, SiCH₂N), 75.4 (1 C) und 76.3 (7 C) (CH), 121.6–127.8 (NCHCHNCH₃, NCHCHNCH₃), 134.5 (1 C), 136.0 (2 C) und 136.9 (1 C) (NCHN), 172.1 (2 C), 174.4 (2 C), 176.0 (1 C), 176.5 (1 C), 177.3 (1 C) und 178.8 (1 C) (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -205.9$ (3 N), -204.8 (1 N), -200.2 (1 N), -197.4 (1 N), -196.0 (1 N) und -192.7 (1 N) (NCHCHNCH₃, NCHCHNCH₃). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -91.5$ (1 Si), -90.1 (3 Si).

C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₁₂ Si ₂ (540.55)	Ber.	C 40.00	H 3.73	N 10.36
	Gef.	C 40.0	H 3.8	N 10.4

1-Methyl-3-[(trimethoxysilyl)methyl]imidazoliumiodid (20)

Zu einer Lösung von 2.46 g (30.0 mmol) 1-Methylimidazol in 30 ml Cyclohexan wurden bei 20 °C unter Lichtausschluss und Rühren 7.86 g (30.0 mmol) **21** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 21 h bei 80 °C gerührt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Die untere Phase des resultierenden Zweiphasensystems wurde mit Hilfe einer Spritze von der oberen Phase abgetrennt, und fünfmal mit je 20 ml Cyclohexan gewaschen, wobei ein Feststoff ausfiel, welcher im Vakuum getrocknet wurde (0.01 mbar, 50 °C, 8 h). Ausbeute: 7.26 g (21.1 mmol, 70%) eines schwach gelblich gefärbten Feststoffes. Smp. 57 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300.1 MHz): $\delta = 3.53$ (s, 9 H, OCH₃), 3.86 (s, 3 H, NCHCHNCH₃), 4.03 (s, 2 H, SiCH₂N), 7.53–7.58 und 7.68–7.72 (m, 2 H, NCHCHNCH₃), 8.93–8.96 (m, 1 H, NCHN). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75.5 MHz): $\delta = 33.7$ (SiCH₂N), 35.8 (NCHCHNCH₃), 50.8 (OCH₃), 123.5 und 123.7 (NCHCHNCH₃), 136.3 (NCHN). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 59.6 MHz): $\delta = -54.8$.

C ₈ H ₁₇ IN ₂ O ₃ Si (344.22)	Ber.	C 27.91	H 4.98	N 8.14
	Gef.	C 27.5	H 4.7	N 8.4

(Iodmethyl)trimethoxysilan (21)

Verbindung **21** wurde gemäß Lit. [43] dargestellt.

(Δ,Δ)-Bis-[[((2-(Dimethylamino)ethyl)methylammonio)methyl]bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]]disilicat (22)

Eine Lösung von 150 mg (999 μmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in 20 ml Methanol wurde unter Rühren bei 20 °C mit 236 mg (1.00 mmol) **23** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 6 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 238 mg (820 μmol, 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >390 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300.1 MHz): δ = 2.21 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.33–2.44 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.50 und 2.61 (AB-System, ²J(H_A,H_B) = 15.6 Hz, 4 H, SiCH_AH_BN), 2.56–2.67 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.69 (s, 6 H, SiCH₂NCH₃), 2.85–3.02 und 3.18–3.35 (m, 4 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 4.17 (s, 4 H, CH), 7.8 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75.5 MHz): δ = 43.4 (SiCH₂NCH₃), 45.1 N(CH₃)₂, 49.0 (SiCH₂N), 53.3 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 54.3 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 75.0 (CH), 172.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 59.6 MHz): δ = –93.9. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 37.4–63.8 (12 C) (SiCH₂N, CH₃NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 74.3 (4 C) (CH), 174.1 (4 C) (C=O). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –93.7 (2 Si).

C ₂₀ H ₃₆ N ₄ O ₁₂ Si ₂ (580.70)	Ber.	C 41.37	H 6.25	N 9.65
	Gef.	C 41.5	H 6.2	N 9.9

[[((2-(Dimethylamino)ethyl)methylamino)methyl]trimethoxysilan (23)

Zu einer siedenden Lösung von 5.05 g (49.4 mmol) *N,N,N'*-Trimethylethan-1,2-diamin und 15.0 g (148 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurden innerhalb von 20 min 8.44 g (49.4 mmol) (Chlormethyl)trimethoxysilan getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 2 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, dreimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 7.95 g (33.6 mmol, 68%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 60 °C/2.5 mbar. — ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ = 2.24 (s, 8 H, N(CH₃)₂ und SiCH₂N), 2.43 (s, 3 H, SiCH₂NCH₃), 2.45–2.52 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.59–2.66 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 3.63 (s, 9 H, OCH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 43.3 (SiCH₂N), 46.0 (N(CH₃)₂), 46.4 (SiCH₂NCH₃), 50.4 (OCH₃), 58.4 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 60.1 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 59.6 MHz): δ = –48.3.

C ₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ Si (236.39)	Ber.	C 45.73	H 10.23	N 11.85
	Gef.	C 45.6	H 10.0	N 12.0

[[2-(Dimethylamino)ethylmethylammonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²]silicat (24)

Eine Lösung von 416 mg (4.00 mmol) 2-Methylmilchsäure in 20 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei 20 °C mit 473 mg (2.00 mmol) **23** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei 20 °C gerührt, anschließend wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde mit 4 ml Acetonitril versetzt. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt, und bei dieser Temperatur 5 h und weitere 2d bei 4 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 394 mg (1.13 mmol, 57%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 189–192 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500.1 MHz): δ = 1.20 (s, 6 H, CCH₃), 1.25 (s, 6 H, CCH₃), 2.22 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.38–2.44 und 2.60–2.67 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.44 und 2.70 (AB-System, ²J(H_A,H_B) = 15.8 Hz, 2 H, SiCH_AH_BN), 2.74 (s, 3 H, SiCH₂NCH₃), 2.94–3.02 und 3.29–3.38 (m, 2 H, NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 7.9 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): δ = 26.6 (CCH₃), 27.7 (CCH₃), 43.6 (SiCH₂NCH₃), 45.1 N(CH₃)₂, 49.3 (SiCH₂N), 53.4 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 54.3 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 73.8 (CCH₃), 178.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 99.4 MHz): δ = -100.6. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = 25.5, 26.3, 27.2 (2 C), 28.1, 28.6 (2 C) und 30.8 (CCH₃), 41.3, 43.9, 46.0 (3 C), 51.1, 53.3, 56.6 (2 C), 57.0 (2 C) und 58.3 (NCH₂CH₂N(CH₃)₂ und SiCH₂NCH₃), 74.7, 75.3 (2 C), 76.1 (CCH₃), 176.8, 180.8, 182.5 und 184.1 (C=O). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = -100.6, -99.7.

C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₆ Si (348.47)	Ber.	C 48.25	H 8.10	N 8.04
	Gef.	C 48.2	H 8.1	N 8.1

Diphenyl[(trimethoxysilyl)methyl]phosphan (25)

Zu einer Lösung von 4.27 g (25.0 mmol) (Chlormethyl)trimethoxysilan in 20 ml Tetrahydrofuran wurde bei 10 °C unter Rühren innerhalb von 80 min eine 0.5 M Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in Tetrahydrofuran (50 ml, 25.0 mmol KPPH₂) getropft und das resultierende Gemisch anschließend weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf 20 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 200 ml *n*-Pentan versetzt, der ausgefallene Feststoff durch

Filtration entfernt, dreimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck durch fraktionierende Destillation gereinigt. Ausbeute: 6.58 g (20.5 mmol, 82%) einer farblosen, öligen Flüssigkeit. Sdp. 144–146 °C/0.04 mbar. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.46 (br. s, 2 H, SiCH₂P), 3.43 (br. s, 9 H, OCH₃), 7.23–7.56 (m, 10 H, PC₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 8.8 (d, ¹J(C,P) = 30 Hz, SiCH₂P), 50.7 (d, ⁴J(C,P) = 1.6 Hz, OCH₃), 128.6 (d, ³J(C,P) = 6.9 Hz, C-3/C-5, PC₆H₅), 128.8 (C-4, PC₆H₅), 132.8 (d, ²J(C,P) = 20 Hz, C-2/C-6, PC₆H₅), 141.2 (d, ¹J(C,P) = 15 Hz, C-1, PC₆H₅). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = -46.3 (d, ²J(Si,P) = 14.9 Hz). — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -24.2.

C ₁₆ H ₂₁ O ₃ PSi (320.40)	Ber.	C 59.98	H 6.61
	Gef.	C 60.1	H 6.5

Triphenyl[(trimethoxysilyl)methyl]phosphoniumiodid (26)

Zu einer Lösung von 5.25 g (20.0 mmol) Triphenylphosphan in 30 ml Cyclohexan wurden bei 20 °C unter Lichtausschluss und Rühren 5.24 g (20.0 mmol) **21** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 22 h bei 80 °C gerührt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Die obere Phase des resultierenden Zweiphasensystems wurde mit Hilfe einer Spritze von der unteren (festen) Phase abgetrennt und verworfen. Zu dem festen Rückstand wurden 30 ml Cyclohexan gegeben, und es wurde solange erhitzt, bis zwei klare Phasen entstanden. Anschließend wurde langsam auf 20 °C abgekühlt, und die obere (flüssige) Phase wurde von der unteren (festen) Phase abgetrennt und verworfen. Der verbleibende Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 7 h). Ausbeute: 10.0 g (19.1 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >405 °C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300.1 MHz): δ = 3.29 (s, 9 H, OCH₃), 3.37 (d, ²J(P,H) = 20 Hz, 2 H, SiCH₂P), 7.68–7.93 (m, 15 H, PC₆H₅). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 75.5 MHz): δ = 3.5 (d, ²J(C,P) = 3 Hz, SiCH₂P), 50.6 (OCH₃), 120.9 (d, ¹J(C,P) = 89 Hz, C-1, PC₆H₅), 129.7 (d, ²J(C,P) = 13 Hz, C-2/C-6, PC₆H₅), 129.7 (d, ²J(C,P) = 13 Hz, C-2/C-6, PC₆H₅), 133.3 (d, ³J(C,P) = 10.5 Hz, C-3/C-5, PC₆H₅) und 134.4 (d, ³J(C,P) = 3 Hz, C-4, PC₆H₅). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 59.6 MHz): δ = -53.6 (d, ²J(Si,P) = 3 Hz). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO, 121.5 MHz): δ = 25.9.

C ₂₂ H ₂₆ IO ₃ PSi (524.41)	Ber.	C 50.39	H 5.00
	Gef.	C 50.7	H 5.0

[(Diphenylphosphonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²]silicat (27)

Eine Lösung von 416 mg (4.00 mmol) 2-Methylmilchsäure in 5 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei 20 °C mit 641 mg (2.00 mmol) **25** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde mit 7 ml Acetonitril versetzt. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur und weitere 3 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 451 mg (1.04 mmol, 52%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 206–209 °C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.03 (s, 6 H, CCH₃), 1.30 (s, 6 H, CCH₃), 2.17 (ABMX-System, ²J(H_A,H_B) = 15.3 Hz, ²J(H_A,P_X) = 17.0 Hz, ³J(H_A,H_M) = 7.7 Hz, 1 H, SiCH_AH_BP_X), 2.35 (ABMX-System, ²J(H_B,H_A) = 15.3 Hz, ²J(H_B,P_X) = 18.8 Hz, ³J(H_B,H_M) = 7.2 Hz, 1 H, SiCH_AH_BP_X), 7.55–7.86 (m, 10 H, PC₆H₅), 7.76 (dd, ABMX-Systems, ¹J(H_M,P_X) = 512 Hz, ³J(H_M,H_A) = 7.7 Hz, ³J(H_M,H_B) = 7.2 Hz, 1 H, P_XH_M). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 9.5 (d, ¹J(C,P) = 41 Hz, SiCH₂P), 26.5 (CCH₃), 28.0 (CCH₃), 75.3 (CCH₃), 119.7 (d, ¹J(C,P) = 85 Hz, C-1, PC₆H₅), 120.3 (d, ¹J(C,P) = 85 Hz, C-1, PC₆H₅), 130.5 (d, ³J(C,P) = 13 Hz, C-3/C-5, PC₆H₅), 130.6 (d, ³J(C,P) = 13 Hz, C-3/C-5, PC₆H₅), 133.03 (d, ²J(C,P) = 11 Hz, C-2/C-6, PC₆H₅), 133.05 (d, ²J(C,P) = 11 Hz, C-2/C-6, PC₆H₅), 135.0 (d, ⁴J(C,P) = 3 Hz, C-4, PC₆H₅), 135.1 (d, ⁴J(C,P) = 3 Hz, C-4, PC₆H₅), 179.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = -102.2 (d, ²J(Si,P) = 4.4 Hz). — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 10.6. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 12.4 (SiCH₂P), 25.9, 27.5, 27.9, 28.6 (CCH₃), 75.3 (2 C) (CCH₃), 121.5 (d, ¹J(C,P) = 88 Hz, C-1, PC₆H₅), 123.6 (d, ¹J(C,P) = 80 Hz, C-1, PC₆H₅), 129.7, 130.1 (2 C), 131.6, 132.5 (3 C) und 133.0 (C-2, C-3, C-5, C-6, PC₆H₅), 135.4 und 136.9 (C-4, PC₆H₅), 178.9 und 180.0 (C=O). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -102.4. — ³¹P-VACP/MAS-NMR: δ = 7.3.

C ₂₁ H ₂₅ O ₆ PSi (432.49)	Ber.	C 58.32	H 5.83
	Gef.	C 58.1	H 5.8

(Δ,Δ)-Bis[μ-(R,R)-tartrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]bis[2-(trimethylammonio)ethoxy]disilicat (28)

Zu einer Suspension von 7.60 g (30.0 mmol) Cholin-(R,R)-hydrogentartrat in 150 ml *N,N*-Dimethylformamid wurden unter Rückfluss und Rühren innerhalb von 30 min 4.57 g (30.0 mmol) Tetramethoxysilan getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 24 h unter Rückfluss und Rühren erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum

getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 6.88 g (12.4 mmol, 83%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >400 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500.1 MHz): δ = 3.07 (s, 18 H, NCH₃), 3.27–3.42 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 3.81–3.97 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 4.16 (s, 4 H, CH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): 53.1 (t, ¹J(C,N) = 4.5 Hz; NCH₃), 57.6 (OCH₂CH₂N), 66.4 (t, ¹J(C,N) = 2.0 Hz; OCH₂CH₂N), 75.1 (CH), 172.5 (C=O). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO, 99.4 MHz): δ = -109.7. — ¹H-NMR (D₂O, 300.1 MHz): δ = 3.12 (br. s, 18 H, NCH₃), 3.42–3.46 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 3.96–4.01 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 4.57 (s, 4 H, CH). — ¹³C-NMR (D₂O, 75.5 MHz): δ = 53.8 (t, ¹J(C,N) = 4.0 Hz; NCH₃), 55.6 (OCH₂CH₂N), 67.4 (t, ¹J(C,N) = 3.0 Hz; OCH₂CH₂N), 75.3 (CH), 175.6 (C=O). — ²⁹Si-NMR (D₂O, 59.6 MHz): δ = -106.3. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 54.3 (3 C) (NCH₃), 54.5 (3 C) (NCH₃), 60.1, 60.9 und 64.3 (2 C) (OCH₂CH₂N), 75.2, 75.9 (2 C) und 76.7 (CH), 171.5, 172.8 und 173.7 (2 C) (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -327.3 (2 N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -110.5, -110.1.

C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₁₄ Si ₂ (554.61)	Ber.	C 38.98	H 5.45	N 5.05
	Gef.	C 38.7	H 5.4	N 5.2

2-Selenylphenol (29)

Zu einem Gemisch aus einer 1.3 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan/Hexan (92/8) (57.7 ml, 75.0 mmol *sec*-Butyllithium), 5.81 g (50.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin und 30 ml *n*-Hexan wurden bei -40 °C unter Rühren innerhalb von 15 min 4.33 g (25.0 mmol) 2-Bromphenol getropft. Die resultierende Suspension wurde 30 min bei -40 °C gerührt, innerhalb von 2 h langsam auf 20 °C erwärmt und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren erneut auf 0 °C abgekühlt und mit 1.97 g (24.9 mmol) Selen-Pulver versetzt und die resultierende Suspension innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rühren in 100 ml kalte (4 °C) 3 M Salzsäure gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand wurde unter vermindertem Druck durch fraktionierende Destillation gereinigt. Ausbeute: 2.13 g (12.3 mmol, 49%) einer unangenehm riechenden, farblosen, öligen Flüssigkeit. Sdp. 78–80 °C/4 mbar. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz):^[44] δ = 1.23–1.27 (m, ⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(H,Se) = 48 Hz, 1 H, SeH), 6.06 (br. s, 1 H, OH), 6.79–6.87, 6.94–7.01, 7.21–7.30 und 7.53–7.60 (m, 4 H, SeC₆H₄O). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂,

75.5 MHz): $\delta = 108.9$ (C-2, SeC₆H₄O), 115.1 (C-6, SeC₆H₄O), 121.5 (C-4, SeC₆H₄O), 131.1 (C-5, SeC₆H₄O), 137.4 (C-3, SeC₆H₄O), 156.6 (C-1, SeC₆H₄O). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 57.2 MHz): $\delta = -24.0$.

C ₆ H ₆ OSe (173.07)	Ber.	C 41.64	H 3.49
	Gef.	C 41.9	H 3.8

2-Selenylbenzothiol (**30**)

Die Synthese von **30** erfolgte in Anlehnung an Lit. [11]. Zu einer Lösung von 6.14 g (55.7 mmol) Benzothiol und 7.12 g (61.3 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin in 100 ml *n*-Hexan wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (48.9 ml, 122 mmol *n*-Butyllithium) getropft und weiter 1 h bei 0 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 2 h auf 20 °C erwärmt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 0 °C abgekühlt und mit 4.40 g (55.7 mmol) Selen-Pulver versetzt und die Suspension innerhalb von 2 h auf 20 °C erwärmt und weitere 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rühren in 160 ml kalte (4 °C) 3 M Salzsäure gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand wurde unter vermindertem Druck durch fraktionierende Destillation gereinigt. Ausbeute: 6.82 g (36.1 mmol, 65%) einer unangenehm riechenden, farblosen, öligen Flüssigkeit. Sdp. 98–100 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz):^[44] $\delta = 1.89$ – 1.92 (m, ⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(H,Se) = 55 Hz, 1 H, SeH), 3.89–3.91 (m, 1 H, SH), 6.98–7.06, 7.09–7.17, 7.34–7.41 und 7.48–7.55 (m, 4 H, SeC₆H₄S). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 127.2$ (C-4, SeC₆H₄S), 127.6 (C-2, SeC₆H₄S), 127.9 (C-5, SeC₆H₄S), 131.1 (C-6, SeC₆H₄S), 133.7 (C-1, SeC₆H₄S), 134.4 (C-3, SeC₆H₄S). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 57.2 MHz): $\delta = 134.8$.

C ₆ H ₆ SSe (189.14)	Ber.	C 38.10	H 3.20	S 16.95
	Gef.	C 38.5	H 3.3	S 16.8

Benzol-1,2-diselenol (**31**)

Die Synthese von **31** erfolgte in Anlehnung an Lit. [11]. Zu einer Lösung von 4.44 g (28.3 mmol) Benzolselenol und 3.61 g (31.1 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin in 50 ml *n*-Hexan wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (24.9 mL, 62.3 mmol *n*-Butyllithium) getropft und weiter 1 h bei 0 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und

20 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 0 °C abgekühlt und mit 2.23 g (28.2 mmol) Selen-Pulver versetzt und die resultierende Suspension innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und für weitere 4 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rühren in 80 ml kalte (4 °C) 3 M Salzsäure gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 60 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand wurde unter vermindertem Druck durch fraktionierende Destillation gereinigt. Ausbeute: 3.64 g (15.4 mmol, 54%) einer unangenehm riechenden, farblosen, öligen Flüssigkeit. Sdp. 94–96 °C/3 mbar. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz):^[44] δ = 2.07–2.10 (m, ⁷⁷Se-Satelliten ¹J(H,Se) = 54 Hz, 2 H, SeH), 7.03–7.11 und 7.49–7.56 (m, 4 H, SeC₆H₄Se). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 128.0 (C-4/C-5, SeC₆H₄Se), 129.9 (C-1/C-2, SeC₆H₄Se), 134.3 (C-3/C-6, SeC₆H₄Se). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 57.2 MHz): δ = 160.2.

C ₆ H ₆ Se ₂ (236.03)	Ber.	C 30.53	H 2.56
	Gef.	C 31.2	H 2.7

4-Methylbenzol-1,2-diselenol (**32**)

Zu einer Lösung von 3.50 g (20.5 mmol) **33** und 2.61 g (22.5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin in 50 ml *n*-Hexan wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (17.2 ml, 43.0 mmol *n*-Butyllithium) getropft und weiter 1 h bei 0 °C gerührt. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 0 °C abgekühlt und mit 1.62 g (20.5 mmol) Selen-Pulver versetzt und die Suspension innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und weitere 2 d bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rühren in 80 ml kalte (4 °C) 3 M Salzsäure gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 80 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, 1 mbar) gereinigt. Ausbeute: 2.16 g (8.64 mmol, 42%) eines unangenehm riechenden, farblosen Feststoffes. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz):^[44] δ = 1.94 (s, ⁷⁷Se-Satelliten ¹J(H,Se) = 53 Hz, 1 H, SeH), 2.08 (s, ⁷⁷Se-Satelliten ¹J(H,Se) = 54 Hz, 1 H, SeH), 2.24–2.26 (m, 3 H, CH₃), 6.86–9.91 und 7.34–7.42 (m, 3 H, Se₂C₆H₃CH₃). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 21.0 (CH₃), 125.0 (C-1, Se₂C₆H₃CH₃), 128.8 (C-5, Se₂C₆H₃CH₃), 130.6 (C-2,

$\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$), 134.45 und 134.46 (C-3 und C-6, $\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$), 138.5 (C-4, $\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$). — ^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2 , 95.4 MHz): $\delta = 146.9, 161.5$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Se}_2$ (250.06)	Ber.	C 33.62	H 3.22
	Gef.	C 33.1	H 3.3

4-Methylbenzolselenol (**33**)

Zu 2.42 g (100 mmol) Magnesiumspänen, die mit ca. 10 mg Iod bei 70 °C für 30 min angeätzt wurden, wurden 10 ml Diethylether gegeben, und die resultierende Suspension wurde unter Rühren innerhalb von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von 17.1 g (100 mmol) 1-Brom-4-methylbenzol in 90 ml Diethylether versetzt, so dass der Diethylether am Sieden gehalten wurde. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat wurden bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min 7.90 g (100 mmol) Selen-Pulver gegeben, und die Suspension wurde innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig unter Rühren in 80 ml 3 M Salzsäure gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 60 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, 8 mbar) gereinigt. Ausbeute: 6.88 g (15.4 mmol, 40%) eines unangenehm riechenden, farblosen Feststoffes. — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz):^[44] $\delta = 1.52$ (s, ^{77}Se -Satelliten $^1J(\text{H},\text{Se}) = 54$ Hz, 1 H, SeH), 2.29–2.31 (m, 3 H, CH_3), 7.02–7.09 und 7.31–7.38 (m, 4 H, $\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 21.0$ (CH_3), 120.6 (C-1, $\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 130.4 (C-2/C-6, $\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 133.2 (C-3/C-5, $\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 136.9 (C-4, $\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). — ^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2 , 57.2 MHz): $\delta = 126.6$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Se}$ (171.10)	Ber.	C 49.14	H 4.71
	Gef.	C 48.7	H 4.6

[2-(Dimethylamino)phenyl]silan (**34**)

Verbindung **34** wurde gemäß Lit. [45] dargestellt.

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-selenylphenolato(2-)-O,Se]silicium(IV) (**35**)

Zu einer Lösung von 395 mg (2.28 mmol) **29** in 25 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 173 mg (1.14 mmol) **34** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 20 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 2 d

unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 381 mg (775 µmol, 68%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >180 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 44.6 (NCH₃), 47.2 (NCH₃), 112.8, 114.0, 118.2, 121.7, 122.3, 123.5, 126.5, 126.9, 128.5, 129.5 (2 C), 130.3, 130.8, 136.6 (2 C), 146.3, 155.6 und 155.9 (SeC₆H₄O, SiC₆H₄N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -326.9. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -68.2 (mit ⁷⁷Se-Satelliten).^[46] — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: δ = -31.4, -17.2.

C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ Se ₂ Si (491.38)	Ber.	C 48.89	H 3.90	N 2.85
	Gef.	C 48.5	H 3.9	N 3.0

[2-(Dimethylammonio)phenyl]bis[2-selenylbenzolphtholato(2-)-S,Se]silicium(IV) (36)

Zu einer Lösung von 434 mg (2.29 mmol) **30** in 10 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 174 mg (1.15 mmol) **34** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 40 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 1 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 5 ml *n*-Pentan überschichtet und weitere 3 Wochen bei 20 °C unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 392 mg (749 µmol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >160 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 49.6 (br., NCH₃) 120–146 (schlecht aufgelöste Signale, SeC₆H₄S, SiC₆H₄N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -324.9. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -70.7 (8%), -66.6 (relative Intensität 92%). — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: δ = 199.1 und 234.7 (relative Intensität 8%), 224.6 und 255.8 (relative Intensität 92%).

C ₂₀ H ₁₉ NS ₂ Se ₂ Si (523.52)	Ber.	C 45.89	H 3.66	N 2.68	S 12.25
	Gef.	C 45.8	H 3.7	N 2.8	S 12.1

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)-Se¹,Se²][2-(dimethylammonio)phenyl]silicium(IV) (37)

Zu einer Lösung von 362 mg (1.53 mmol) **31** in 5 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 116 mg (767 µmol) **34** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 3 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 373 mg (604 µmol, 79%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >120 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 47.0 (NCH₃), 47.6 (NCH₃), 119.6, 125.7,

126.6, 126.9, 127.3, 128.2, 129.4, 130.0, 131.6 (2 C), 132.5, 139.5, 140.5 (2 C), 141.5, 143.6, 145.8 und 146.0 (SeC₆H₄Se, SiC₆H₄N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -324.3$. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -107.9$ (mit ⁷⁷Se-Satelliten).^[46] — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: $\delta = 249.1, 285.1, 367.5$ und 411.1 .

C ₂₀ H ₁₉ NSe ₄ Si (617.30)	Ber.	C 38.91	H 3.10	N 2.27
	Gef.	C 39.0	H 3.1	N 2.4

(Morpholinomethyl)bis[2-selenylphenolato(2-)-O,Se]silicium(IV) (38)

Zu einer Lösung von 363 mg (2.10 mmol) **29** in 10 ml Dichlormethan wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 138 mg (1.05 mmol) **40** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 15 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei 4 °C 3 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 321 mg (681 μ mol, 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >140 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 53.0, 55.0$ und 55.7 (SiCH₂N, NCH₂C), 64.9 (2 C) (OCH₂C), $111.0, 114.7, 120.5, 121.3, 125.3$ (2 C), $127.4, 129.3$ (2 C), $133.2, 154.4$ und 155.4 (SeC₆H₄O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -312.6$. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -72.1$ (mit ⁷⁷Se-Satelliten).^[46] — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: $\delta = 28.3, 60.7$.

C ₁₇ H ₁₉ NO ₃ Se ₂ Si (471.35)	Ber.	C 43.32	H 4.06	N 2.97
	Gef.	C 43.3	H 4.0	N 3.1

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)-Se¹,Se²](morpholinomethyl)silicium(IV) (39)

Zu einer Lösung von 482 mg (2.04 mmol) **31** in 15 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 134 mg (1.02 mmol) **40** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 4 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 487 mg (815 μ mol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >120 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz):^[44] $\delta = 3.10\text{--}3.20$ (m, 2 H, NCH₂C), $3.29\text{--}3.36$ (m, 2 H, NCH₂C), 3.38 (A₂X-System, ³J(H_A,H_X) = 4.7 Hz, 2 H, SiC(H_A)₂NH_X), $3.54\text{--}3.64$ (m, 2 H, OCH₂C), $3.89\text{--}3.96$ (m, 2 H, OCH₂C), $6.88\text{--}6.92$ (m, 4 H, H-4/H-5, SeC₆H₄Se), $7.38\text{--}7.42$ (m, 4 H, H-3/H-6, SeC₆H₄Se), 9.0 (br. s, 1 H, NH_X). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): $\delta = 55.7$ (NCH₂C), 61.3 (SiCH₂N), 65.0 (OCH₂C), 126.0 (C-4/C-5, SeC₆H₄Se), 129.4 (C-3/C-6, SeC₆H₄Se), 141.3 (C-1/C-2, SeC₆H₄Se). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): $\delta = -98.1$ (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(Si,Se) = 109 Hz). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 95.4

MHz): $\delta = 243.3$. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 54.3$ (NCH₂C), 56.2 (NCH₂C), 61.8 und 62.2 (2 C) (SiCH₂N, OCH₂C), 124.2, 125.4 (2 C), 126.4, 127.9, 130.2, 131.0, 132.1, 139.4, 144.5, 144.9 und 145.6 (SeC₆H₄Se). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -308.5$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -99.6$ (mit ^{77}Se -Satelliten).^[46] — ^{77}Se -VACP/MAS-NMR: $\delta = 204.9$, 264.8, 275.6, 299.9.

C ₁₇ H ₁₉ N ₂ OSe ₄ Si (597.27)	Ber.	C 34.19	H 3.21	N 2.35
	Gef.	C 33.8	H 3.2	N 2.5

[(Morpholino)methyl]silan (40)

Verbindung **40** wurde gemäß Lit. [47] dargestellt.

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)-Se^I,Se^{II}][(dimethylammonio)methyl]silicium(IV) (41)

Zu einer Lösung von 394 mg (1.67 mmol) **31** in 10 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 74.5 mg (835 µmol) **42** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und 3 h bei dieser Temperatur und 4 d bei -20 °C unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 328 mg (591 µmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >120°C (Zers.). — ^1H -NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz):^[44] $\delta = 2.87$ – 2.93 (m, 6 H, NCH₃) 3.45 (A₂X-System, $^3J(\text{H}_A, \text{H}_X) = 4.9$ Hz, 2 H, SiC(H_A)₂NH_X), 6.85–6.92 (m, 4 H, H-4/H-5, SeC₆H₄Se), 7.35–7.41 (m, 4 H, H-3/H-6, SeC₆H₄Se), 8.6 (br. s, 1 H, NH_X). — ^{13}C -NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): $\delta = 47.1$ (NCH₃), 63.0 (SiCH₂N), 125.9 (C-4/C-5, SeC₆H₄Se), 129.3 (C-3/C-6, SeC₆H₄Se), 141.4 (C-1/C-2, SeC₆H₄Se). — ^{29}Si -NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): $\delta = -99.9$ (^{77}Se -Satelliten nicht detektiert). — ^{77}Se -NMR (CD₂Cl₂, 95.4 MHz): $\delta = 239.2$. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 44.5$ (NCH₃), 50.4 (NCH₃), 66.2 (SiCH₂N), 123.0, 125.5 (2 C), 126.6, 127.2, 129.0, 130.5, 131.6, 138.0, 140.4, 143.1 und 144.5 (SeC₆H₄Se). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -324.3$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -107.5$ (mit ^{77}Se -Satelliten).^[46] — ^{77}Se -VACP/MAS-NMR: $\delta = 229.5$, 234.9, 240.7, 308.3.

C ₁₅ H ₁₇ NSe ₄ Si (555.23)	Ber.	C 32.45	H 3.09	N 2.52
	Gef.	C 32.4	H 3.1	N 2.6

[(Dimethylamino)methyl]silan (42)

Verbindung **42** wurde gemäß Lit. [48] dargestellt.

Bis[2-selenylbenzothiolato(2-)-S,Se][(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl]silicium(IV) (43)

Zu einer Lösung von 312 mg (1.65 mmol) **30** in 20 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 153 mg (825 µmol) **45** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 7 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 5 h). Ausbeute: 321 mg (576 µmol, 70%) eines farblosen Feststoffes. Smp. >140 °C (Zers.). — In Lösung liegen zwei Isomere im Verhältnis 1:1 vor. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz):^[44] δ = 1.15 (s, 3 H, CCH₃), 1.27 (s, 6 H, CCH₃), 1.328 (s, 3 H, CCH₃), 1.331 (s, 3 H, CCH₃), 1.35 (s, 9 H, CCH₃), 1.58–1.91 (m, 12 H, CCH₂C), 2.99 und 3.10 (ABX-System, ²J(H_A,H_B) = 16.2 Hz, ³J(H_A,H_X) = 3.7 Hz, ³J(H_B,H_X) = 3.8 Hz, 2 H, SiCH_AH_BNH_X), 3.09 (A₂X-System, ³J(H_A,H_X) = 3.8 Hz, 2 H, SiC(H_A)₂NH_X), 6.78–6.86, 6.88–6.95, 7.23–7.29 und 7.30–7.38 (m, 16 H, SeC₆H₄S), 7.84 (br. s, 2 H, NH_X). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 16.2 (2 C) (NCCCH₂C), 21.68, 21.70 (2 C), 21.8, 29.8, 30.3 (2 C) und 30.6 (CCH₃), 39.36, 39.38 und 39.42 (2 C) (NCCH₂C), 46.96 und 46.99 (SiCH₂N), 65.28 (2 C), 65.29 und 65.4 (NCC₃), 124.8 (2 C), 125.0 (2 C), 125.3 (2 C), 125.5 (2 C), 125.9 (2 C), 126.7 (2 C), 129.2 (2 C) und 130.1 (2 C) (C-3, C-4, C-5 und C-6, SeC₆H₄S), 138.6 (2 C), 138.9 (2 C), 141.0 (2 C) und 142.3 (2 C) (C-1 und C-2, SeC₆H₄S). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = -74.5, -69.4. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 16.8 (NCCCH₂C), 21.4, 23.3, 28.7 und 31.1 (CCH₃), 38.4 und 39.7 (NCCH₂C), 48.0 und 50.1 (relative Intensität in %: 30:70, SiCH₂N), 65.2 und 65.7 (NCC₃), 122.4–149.7 (m mit mehreren Maxima, 12 C, SeC₆H₄S). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -283 (br. Signal). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -83.1, -79.5, -70.4, -65.4 (relative Intensität in %: 17:38:15:30)

C ₂₂ H ₂₉ NS ₂ Se ₂ Si (557.62)	Ber.	C 47.39	H 5.24	N 2.51	S 11.50
	Gef.	C 47.2	H 4.9	N 2.6	S 11.9

Bis[benzol-1,2-diselenolato(2-)-Se¹,Se²][(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl]silicium(IV) (44)

Zu einer Lösung von 403 mg (1.71 mmol) **31** in 20 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 158 mg (852 µmol) **45** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung) und bei dieser Temperatur 4 d unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 443 mg (680 µmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >130 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz):^[44] δ = 1.30 (s, 6 H, CCH₃), 1.37 (s, 6 H,

CCH₃), 1.61–1.91 (m, 6 H, CCH₂C), 3.22 (A₂X-System, ³J(H_A,H_X) = 3.7 Hz, 2 H, SiC(H_A)₂NH_X), 6.84–6.89 (m, 4 H, H-4/H-5, SeC₆H₄Se), 7.33–7.38 (m, 4 H, H-3/H-6, SeC₆H₄Se), 8.0 (br. s, 1 H, NH_X). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 16.3 (NCCCH₂C), 21.9 (CCH₃), 30.5 (CCH₃), 39.4 (NCCH₂C), 47.9 (SiCH₂N), 65.4 (NCC₃), 125.6 (C-4/C-5, SeC₆H₄Se), 126.2 (C-3/C-6, SeC₆H₄Se), 141.9 (C-1/C-2, SeC₆H₄Se). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –91.5 (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(Si,Se) = 108 Hz). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 95.4 MHz): δ = 254.4. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 17.0 (NCCCH₂C), 21.9, 23.0, 28.7 und 31.1 (CCH₃), 38.5 und 39.5 (NCCH₂C), 49.6 (SiCH₂N), 65.5 und 65.9 (NCC₃), 124.5, 125.1, 126.1, 127.7, 128.3, 128.8, 130.2, 132.7, 136.5, 143.1, 143.6 und 146.4 (SeC₆H₄Se). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –283.3. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –92.9 (mit ⁷⁷Se-Satelliten).^[46] — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: δ = 201.9, 259.8, 270.3, 324.5.

C ₂₂ H ₂₉ NSe ₄ Si (651.40)	Ber.	C 40.56	H 4.49	N 2.15
	Gef.	C 41.0	H 4.7	N 2.5

[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl]silan (45)

Verbindung **45** wurde gemäß Lit. [3a] dargestellt.

Bis[4-methylbenzol-1,2-diselenolato(2–)-Se¹,Se²](morpholinomethyl)silicium(IV) (46)

Zu einer Lösung von 866 mg (3.46 mmol) **32** in 10 ml Dichlormethan wurden bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min 227 mg (1.73 mmol) **40** gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu dem resultierenden Feststoff wurden 10 ml Diethylether gegeben, und die Suspension wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, nacheinander mit 10 ml Diethylether und 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 882 mg (1.41 mmol, 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. >120 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz):^[44] δ = 2.17–2.19 (m, 6 H, CH₃), 3.07–3.17 (m, 2 H, NCH₂C), 3.28–3.33 (m, 2 H, NCH₂C), 3.35 (A₂X-System, ³J(H_A,H_X) = 4.6 Hz, 2 H, SiC(H_A)₂NH_X), 3.53–3.63 (m, 2 H, OCH₂C), 3.87–4.00 (m, 2 H, OCH₂C), 6.70–6.74 (m, 2 H, H-5, Se₂C₆H₃CH₃), 7.22–7.25 (m, 2 H, H-3, Se₂C₆H₃CH₃), 7.24–7.28 (m, 2 H, H-6, Se₂C₆H₃CH₃), 9.0 (br. s, 1 H, NH_X). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 20.9 (CH₃), 55.7 (NCH₂C), 61.2 (SiCH₂N), 65.0 (OCH₂C), 127.1 (C-5, Se₂C₆H₃CH₃), 129.1 (C-6, Se₂C₆H₃CH₃), 129.9 (C-3, Se₂C₆H₃CH₃), 135.9 (C-4, Se₂C₆H₃CH₃), 137.2 (C-1, Se₂C₆H₃CH₃), 141.0 (C-2, Se₂C₆H₃CH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –98.1 (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(Si,Se) = 109 Hz). — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 95.4 MHz): δ = 133.1, 135.3, 143.2, 245.5. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 20.4 (2 C) (CH₃), 54.0 (NCH₂C), 56.1 (NCH₂C), 61.4

(1 C) und 63.0 (2 C) (SiCH₂N und OCH₂C), 125.8 (2 C), 127.9 129.9, 131.1 (3 C), 133.3 (2 C), 142.0 (2 C) und 145.6 (Se₂C₆H₄ CH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -309$ (br. Signal mit mehreren Maxima). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -100$ bis -94 (br. Signal mit mehreren Maxima). — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: $\delta = 175-205$ (sehr br. Signal, Halbwertsbreite ca. 1400 Hz).

C ₁₉ H ₂₃ N ₂ OSe ₄ Si (625.32)	Ber.	C 36.49	H 3.71	N 2.24
	Gef.	C 35.7	H 3.6	N 2.3

4-[(2-Hydroxyphenyl)amino]pent-3-en-2-on (**47**)

Verbindung **47** wurde gemäß Lit. [49] dargestellt.

1-(2-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yl)propan-2-on (**48**)

Verbindung **48** wurde gemäß Lit. [50] dargestellt.

4-[(2-(Methylamino)phenyl)amino]pent-3-en-2-on (**49**)

Zu einer Lösung von 2.63 g (21.5 mmol) *N*-Methylbenzol-1,2-diamin in 20 ml Ethanol wurden bei 20 °C unter Rühren 2.15 g (21.5 mmol) Pentan-2,4-dion gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und in 10 ml Ethanol suspendiert, und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt und 3 h bei dieser Temperatur und weitere 2 d bei -20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 2.70 g (13.2 mmol, 61%) eines schwach braun-gelb gefärbten kristallinen Feststoffes. — Smp. 116–119 °C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): $\delta = 1.78$ (d, ⁴*J*(H,H) = 0.5 Hz, 3 H, CCH₃), 2.04–2.06 (m, 3 H, CCH₃), 2.82 (d, ³*J*(H,H) = 5.0 Hz, 3 H, NCH₃), 4.05 (br. s, 1 H, N(CH₃)H), 5.22–5.24 (m, 1 H, CCHC), 6.62–6.70, 6.93–6.99 und 7.15–7.21 (m, 4 H, C₆H₄), 11.8 (br. s, 1 H, CH₃CNH). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): $\delta = 19.3$ (CCH₃), 29.2 (CCH₃), 30.5 (NCH₃), 97.2 (CCHC), 110.6, 116.5, 124.4, 128.0, 128.6, 145.9 und 163.2 (NCCH₃, C₆H₄), 196.4 (CO). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = 17.6, 21.9, 27.7$ und 29.6 (3 C) (OCCH₃, NCCH₃, NCH₃), 96.4 (CCHC), 97.3 (CCHC), 109.5 (2 C), 114.4, 115.7, 122.7, 123.2, 126.9, 127.6 (2 C), 128.1, 142.9–146.1 (2 C), 160.4–165.8 (2 C) (NCCH₃, C₆H₄), 193.3 (CO), 196.8 (CO). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -257.7$ (NCCH₃), -252.1 (NCCH₃), -323.9 (2 N) (NCH₃).

C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.27)	Ber.	C 70.56	H 7.89	N 13.71
	Gef.	C 70.5	H 7.8	N 13.7

2-[(Pyridin-2-ylmethyl)amino]phenol (50)

Verbindung **50** wurde in Anlehnung an Lit. [51] dargestellt. Zu einer Lösung von 5.46 g (50.0 mmol) 2-Aminophenol in 100 ml Methanol wurden bei 20 °C unter Rühren 5.36 g (50.0 mmol) Picolinaldehyd gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 0 °C (Eisbad) abgekühlt. Unter Rühren wurden 3.78 g (100 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen innerhalb von 30 min bei 0 °C (Eisbad) zugegeben (Gasentwicklung). Anschließend wurde die resultierende Suspension 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand wurde mit 50 ml Wasser versetzt, und es wurde mit 6 ml Eisessig neutralisiert (pH = 7). Die wässrige Lösung wurde viermal mit je 75 ml Ethylacetat, extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit 25 ml Dichlormethan versetzt und die resultierende Lösung für 16 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in 40 ml Ethanol suspendiert und die Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt, 2 h bei dieser Temperatur und weitere 16 d bei –20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 6 h). Ausbeute: 6.12 g (30.6 mmol, 61%) eines schwach grünbraun gefärbten kristallinen Feststoffes. — Smp. 116–119 °C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500.1 MHz): δ = 4.36 (d, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 2 H, NHCH₂C), 5.53 (t, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H, NHCH₂C), 6.27–6.77, 7.15–7.42, 7.60–7.83 und 8.45–8.68 (m, 8 H, C₆H₄, NC₅H₄), 9.31 (s, 1 H, OH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125.8 MHz): δ = 48.3 (NCH₂C), 110.0, 113.4, 116.0, 119.6, 121.3, 122.0, 136.6, 137.0, 144.2, 148.8 und 159.3 (C₆H₄, NC₅H₄). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 44.4 (m (durch ¹⁴N-Kopplung), NCH₂C), 107.1, 113.6, 115.3, 120.3, 121.5, 136.1, 138.2, 138.9, 144.3, 147.9 und 159.9 (C₆H₄, NC₅H₄). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –319.6 (NCH₂C), –84.7 (NC₅H₄).

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O (200.24)	Ber.	C 71.98	H 6.04	N 13.99
	Gef.	C 71.9	H 6.1	N 13.9

Trichlor(phenyl)silan (51)

Verbindung **51** war kommerziell erhältlich.

Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (52)

Zu einer Suspension von 3.82 g (20.0 mmol) **47** in 60 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C (Eisbad) unter Rühren nacheinander 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin und innerhalb von 3 min 4.23 g (20.0 mmol) **51** gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 20 °C erwärmt und weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 30 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde und diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 24 h ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 4.17 g (12.6 mmol, 63%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.27 (s, 3 H, CCH₃), 2.45 (s, 3 H, CCH₃), 5.72 (s, 1 H, CCHC), 6.95–7.01 und 7.16–7.43 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.3 (CCH₃), 24.8 (CCH₃), 106.9 (CCHC), 115.9, 120.7, 121.1, 127.9 (2 C), 129.2, 129.8, 132.4 (2 C), 132.5, 138.2 und 151.6 (C₆H₄, C₆H₅), 169.2 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.1 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -95.5. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 24.1 (CCH₃), 25.1 (CCH₃), 108.2 (CCHC), 117.2, 121.3, 122.3, 127.0, 127.7, 130.1 (3 C), 131.9 (2 C), 137.2 und 150.7 (C₆H₄, C₆H₅), 169.4 (NCCH₃ oder OCCH₃), 170.8 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -167.7. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -97 (br.).^[52]

C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₂ Si (329.86)	Ber.	C 61.90	H 4.89	N 4.25
	Gef.	C 61.6	H 4.8	N 4.3

Fluoro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (53)

Zu einer Lösung von 1.00 g (3.03 mmol) **52** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C unter Rühren 118 mg (3.18 mmol) Ammoniumfluorid gegeben, und die resultierende Suspension wurde 48 h bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 8 ml Toluol gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, und diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt und für 4 h bei dieser Temperatur und

weitere 16 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 8 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h). Ausbeute: 538 mg (1.72 mmol, 57%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. $>160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300.1 MHz): $\delta = 2.12$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 0.4$ Hz, 3 H, CCH_3), 2.51 (s, 3 H, CCH_3), 5.78–5.81 (m, 1 H, CCHC), 6.90–7.08, 7.15–7.40 und 7.51–7.59 (m, 9 H, C_6H_4 , C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 24.1$ (CCH_3), 24.9 (CCH_3), 106.9 (CCHC), 115.8 (d, $^4J(\text{C,F}) = 0.7$ Hz), 121.2, 121.9, 128.6 (2 C) (d, $^4J(\text{C,F}) = 1.1$ Hz), 129.3, 130.9 (d, $^4J(\text{C,F}) = 1.1$ Hz), 133.3, 135.1 (2 C) (d, $^3J(\text{C,F}) = 3.6$ Hz), 136.3 (d, $^2J(\text{C,F}) = 33$ Hz) und 152.2 (d, $^3J(\text{C,F}) = 7.6$ Hz) (C_6H_4 , C_6H_5), 170.9 (NCCH_3 oder OCCH_3), 172.6 (d, $^3J(\text{C,F}) = 8.0$ Hz, NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 376.5 MHz): $\delta = -117.1$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_3CN , 59.6 MHz): $\delta = -109.3$ (d, $^1J(\text{Si,F}) = 204$ Hz). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 23.8$ (CCH_3), 24.6 (CCH_3), 106.9 (CCHC), 116.6, 119.0 (2 C), 121.0, 128.7 (2 C), 129.8, 131.5 (3 C) 136.6 und 151.4 (C_6H_4 , C_6H_5), 166.8 (NCCH_3 oder OCCH_3), 167.8 (NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -160.4$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -108.5$ (d, $^1J(\text{Si,F}) = 206$ Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FNO}_2\text{Si}$ (329.86)	Ber.	C 65.15	H 5.15	N 4.47
	Gef.	C 64.8	H 5.4	N 4.5

Bromo[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (54)

Zu einer Lösung von 547 mg (1.66 mmol) **52** in 10 ml Acetonitril wurden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 306 mg (2.00 mmol) Bromtrimethylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf ca. $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, und über eine Destillationsbrücke wurden 5 ml Flüssigkeit abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur und weitere 3 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h). Ausbeute: 383 mg (1.02 mmol, 62%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 2.31$ (br. s, 3 H, CCH_3), 2.46 (s, 3 H, CCH_3), 5.74–5.77 (m, 1 H, CCHC), 6.95–7.04 und 7.16–7.44 (m, 9 H, C_6H_4 , C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 24.3$ (CCH_3), 24.9 (CCH_3), 107.3 (CCHC), 116.0, 120.7, 121.4, 127.9 (2 C), 129.4, 129.8, 131.8 (2 C), 132.4, 138.6 und 151.5 (C_6H_4 , C_6H_5), 169.4 (NCCH_3 oder OCCH_3), 171.9 (NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = -98.0$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 24.1$ (CCH_3), 24.7 (CCH_3), 108.5 (CCHC), 116.9, 121.3, 123.1, 126.6, 127.7, 130.2 (3 C), 131.4 (2 C), 137.3 und 150.4 (C_6H_4 , C_6H_5), 170.1 (NCCH_3 oder OCCH_3), 171.2 (NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -171.7$. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -100$ (br.).^[52]

C ₁₇ H ₁₆ BrNO ₂ Si (374.31)	Ber.	C 54.55	H 4.31	N 3.74
	Gef.	C 54.7	H 4.3	N 3.9

Acetonitril-N[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV)-iodid–Acetonitril (55·CH₃CN)

Zu einer Lösung von 503 mg (1.52 mmol) **52** in 5 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 350 mg (1.75 mmol) Iodtrimethylsilan gegeben, und das Gemisch wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und zu dem festen Rückstand wurden 4 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur und weitere 24 h bei 4 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 6 ml *n*-Pentan gewaschen und im Argongasstrom getrocknet (20 °C, 3h). Ausbeute: 339 mg (673 μmol, 44%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >85 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃CN, 500.1 MHz): δ = 1.95 (s, 3 H, N≡CCH₃), 2.32 (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 3 H, CCCH₃), 2.59 (s, 3 H, CCCH₃), 6.14 (q, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 1 H, CCHC), 7.09–7.16, 7.19–7.24, 7.30–7.48 und 7.62–7.67 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₃CN, 125.8 MHz): δ = 1.75 (N≡CCH₃), 23.9 (CCCH₃), 25.1 (CCCH₃), 109.0 (CCHC), 132.0 (br., N≡CCH₃), 116.3, 122.3, 123.4, 129.2 (2 C), 130.8, 132.3, 132.5 (2 C), 133.5 und 149.7 (C₆H₄, C₆H₅), 172.4 (NCCCCH₃ oder OCCCH₃), 174.3 (NCCCCH₃ oder OCCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₃CN, 99.4 MHz): δ = –103.2. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = 0.75 (SiNCCH₃), 2.81 (SiNCCH₃), 12.2 (N≡CCH₃), 25.0 (CCCH₃), 26.6 (CCCH₃), 27.0 (CCCH₃), 27.9 (CCCH₃), 106.6 (2 C) (CCHC), 115.4, 115.8, 118.7, 119.4, 120.8 (2 C), 121.4 (2 C), 128.6, 129.5 (5 C), 130.8 (2 C), 131.4 (5 C), 132.9, 137.5, 138.5 151.0 und 151.8 (C₆H₄, C₆H₅, SiNCCH₃, N≡CCH₃ nicht detektiert), 168.5 (NCCH₃ oder OCCH₃) und 170.2 (3 C) (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = –186.3 (SiNCCH₃ oder NCCCCH₃), –183.6 (SiNCCH₃ oder NCCCCH₃), –182.8 (2 N), –130.0 (N≡CCH₃). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = –104.7, –104.0.

C ₂₁ H ₂₂ IN ₃ O ₂ Si (503.41)	Ber.	C 50.10	H 4.40	N 8.35
	Gef.	C 49.8	H 4.5	N 8.5

Silicium(IV)-Komplex (56)

Zu einer Lösung von 515 mg (1.56 mmol) **52** in 7 ml Dichlormethan wurden bei 20 °C unter Rühren 374 mg (1.87 mmol) Iodtrimethylsilan gegeben. Anschließend wurde die Reaktions-

mischung 10 min bei 20 °C gerührt und 20 h bei 20 °C unter Lichtausschluss ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 383 mg (455 µmol, 59%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >190 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.9 (2 C) (CCH₃), 27.4 (2 C) (CCH₃), 112.1 (2 C) (CCHC), 119.3 (2 C), 121.2 (2 C), 125.0 (2 C), 129.5 (6 C), 132.0 (2 C), 134.0 (6 C), 135.9 (2 C) und 146.4 (2 C) (C₆H₄, C₆H₅), 178.3 (2 C) (NCCH₃ oder OCCH₃), 189.3 (2 C) (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -208.3. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -56.9.

C ₃₄ H ₃₂ I ₂ N ₂ O ₄ Si ₂ (842.62)	Ber.	C 48.46	H 3.83	N 3.32
	Gef.	C 48.1	H 3.8	N 3.4

[4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']phenyl(trifluormethansulfonato)silicium(IV) (57)

Zu einer Lösung von 400 mg (1.21 mmol) **52** in 5 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 296 mg (1.33 mmol) (Trifluormethansulfonato)trimethylsilan gegeben, und das Gemisch wurde weitere 30 min bei 20 °C gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und zu dem festen Rückstand wurden 5 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur und weitere 24 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 307 mg (692 µmol, 57%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >180 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.29 (d, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 3 H, CCH₃), 2.54 (s, 3 H, CCH₃), 5.83 (q, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 1 H, CCHC), 7.02–7.07, 7.22–7.28, 7.31–7.38 und 7.45–7.49 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 23.7 (CCH₃), 24.9 (CCH₃), 107.4 (CCHC), 116.4, 120.8, 121.9, 128.2 (2 C), 129.8, 130.9, 132.0, 132.9, 133.1 (2 C) und 150.5 (C₆H₄, C₆H₅), 170.2 (NCCH₃ oder OCCH₃), 171.9 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 376.5 MHz): δ = -77.7. — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -106.1. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.0 (CCH₃), 24.7 (CCH₃), 107.3 (CCHC), 114.3, 119.6, 122.0, 129.5 (3 C), 130.6, 131.7 (3 C), 134.1 und 149.5 (C₆H₄, C₆H₅), 169.6 (NCCH₃ oder OCCH₃), 174.9 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -175.8. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -104.4.

C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₅ SSi (443.48)	Ber.	C 48.75	H 3.64	N 3.16	S 7.23
	Gef.	C 48.7	H 3.7	N 3.4	S 7.3

Cyano[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (58)

Zu einer Lösung von 950 mg (2.88 mmol) **52** in 20 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 339 mg (3.42 mmol) Cyanotrimethylsilan gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei 20 °C gerührt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und zu dem festen Rückstand wurden 8 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur und weitere 16 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 593 mg (1.85 mmol, 64%) eines rot-orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >155 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.25 (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 3 H, CCH₃), 2.52 (s, 3 H, CCH₃), 5.74 (q, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 1 H, CCHC), 6.96–7.02 und 7.17–7.47 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.3 (CCH₃), 25.1 (CCH₃), 107.4 (CCHC), 116.0, 120.7, 121.3, 128.2 (2 C), 129.4, 130.6, 132.6, 133.2, 133.3 (2 C), 135.6 und 150.8 (C₆H₄, C₆H₅, SiCN), 170.2 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.8 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –110.5. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.1 (CCH₃), 25.0 (CCH₃), 108.4 (CCHC), 116.7, 121.5, 122.8, 129.4 (3 C), 131.1 (2 C), 131.6 (2 C), 133.0, 135.0 und 149.7 (C₆H₄, C₆H₅, SiCN), 170.3 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.9 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –172.3 (NCCH₃), –103.9 (SiCN). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –113.7.

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Si (320.42)	Ber.	C 67.47	H 5.03	N 8.74
	Gef.	C 67.1	H 5.0	N 8.6

Cyanato-N[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (59)

Zu einer Lösung von 466 mg (1.41 mmol) **52** in 6 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 195 mg (1.69 mmol) (Cyanato-*N*)trimethylsilan gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 5 min bei 20 °C gerührt und 16 h bei 20 °C und weitere 4 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 4 h). Ausbeute: 319 mg (948 μmol, 67%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >155 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.22 (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 3 H, CCH₃), 2.47 (s, 3 H, CCH₃), 5.68 (q, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 1 H, CCHC), 6.92–6.97, 7.12–7.16, 7.19–7.32 und 7.34–7.42 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.3 (CCH₃), 24.8 (CCH₃), 106.5 (CCHC), 132.5 (br., NCO), 115.7, 120.68, 120.74, 128.0 (2 C), 128.9, 130.0, 132.6, 133.3 (2 C), 137.1 und 151.7 (C₆H₄, C₆H₅), 169.4 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.7 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-

NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): $\delta = -111.5$. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = 20.7$ (CCH₃), 23.5 (CCH₃), 25.4 (CCH₃), 25.6 (CCH₃), 106.6 (2 C) (CCHC), 115.4, 115.8, 118.7, 119.4, 120.8 (2 C), 121.4 (2 C), 128.6, 129.5 (5 C), 130.8 (2 C), 131.4 (5 C), 132.9, 137.5, 138.5 151.0 und 151.8 (C₆H₄, C₆H₅, NCO), 168.5 (NCCH₃ oder OCCH₃) und 170.2 (3 C) (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -323.7$ (NCO), -323.0 (NCO), -162.7 (NCCH₃), -160.2 (NCCH₃). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -114.3$, -114.0 .

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ Si (336.42)	Ber.	C 64.26	H 4.79	N 8.33
	Gef.	C 63.9	H 4.9	N 8.1

Azido[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)silicium(IV) (60)

Zu einer Lösung von 773 mg (2.43 mmol) **52** in 10 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 324 mg (2.81 mmol) Azidotrimethylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf ca. 90 °C erhitzt, und über eine Destillationsbrücke wurden 4 ml Flüssigkeit abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur und weitere 3 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 623 mg (1.85 mmol, 79%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >120 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): $\delta = 2.24$ (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 3 H, CCH₃), 2.49 (s, 3 H, CCH₃), 5.72 (q, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 1 H, CCHC), 6.90–6.94, 7.09–7.13, 7.20–7.27, 7.29–7.37 und 7.39–7.43 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): $\delta = 23.7$ (CCH₃), 24.9 (CCH₃), 106.2 (CCHC), 115.6, 120.4, 120.9, 128.1 (2 C), 129.02, 130.1, 132.2, 133.5 (2 C), 136.5 und 152.1 (C₆H₄, C₆H₅), 170.3 (NCCH₃ oder OCCH₃), 174.5 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): $\delta = -105.5$. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 22.5$ (CCH₃), 25.0 (CCH₃), 107.0 (CCHC), 116.0, 118.7, 122.0, 128.5 (2 C), 129.3, 130.9 (2 C), 131.6, 135.3, 135.9 und 151.5 (C₆H₄, C₆H₅), 169.7 (2 C) (NCCH₃ und OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -295.5$ (Si/NN), -209.9 (Si/NN), -163.0 (NCCH₃), -134.8 (Si/NN). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -106.0$.

C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ Si (336.43)	Ber.	C 60.69	H 4.79	N 16.65
	Gef.	C 60.7	H 4.8	N 16.1

Benzolthiolato[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)-silicium(IV)-Acetonitril (61·CH₃CN)

Zu einer Lösung von 994 mg (3.01 mmol) **52** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C unter Rühren nacheinander 305 mg (3.01 mmol) Triethylamin und 332 mg (3.01 mmol) Benzolthiol gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 1.5 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der resultierende feste Rückstand in 1 ml Acetonitril gelöst und die resultierende Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zu dem festen Rückstand wurden 6 ml Acetonitril gegeben und die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt und für 2 h bei dieser Temperatur und weitere 48 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 10 min). Ausbeute: 723 mg (1.63 mmol, 54%) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >160 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.50 (br. s, 3 H, CCH₃), 1.97 (s, 3 H, N≡CCH₃), 2.46 (s, 3 H, CCH₃), 5.59 (br. s, 1 H, CCHC), 6.72–6.80, 7.05–7.20, 7.26–7.39 und 7.71–7.78 (m, 14 H, C₆H₄, SiC₆H₅, SC₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 2.02 (N≡CCH₃), 23.3 (CCH₃), 24.3 (CCH₃), 104.0 (CCHC), 115.0, 118.4, 121.2, 126.5, 127.8 (2 C), 128.3 (2 C), 128.4, 129.4, 129.7, 131.2, 135.6 (2 C), 136.0, 136.3 (2 C), 139.4 und 154.7 (C₆H₄, SiC₆H₅, SC₆H₅, N≡CCH₃), 172.7 (NCCH₃ oder OCCH₃), 182.5 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = –88.3. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 23.9 (2 C) (CCH₃), 102.0 (CCHC), 115.3, 119.5, 119.9, 127.1, 128.4 (5 C), 130.1, 131.3, 133.8 (2 C), 135.8, 137.5, 138.7, 140.3 und 154.1 (C₆H₄, SiC₆H₅, SC₆H₅), 172.6 (NCCH₃ oder OCCH₃), 185.2 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –204.5. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –93.2.

C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ SSi (444.63)	Ber.	C 67.53	H 5.44	N 6.30	S 7.21
	Gef.	C 66.9	H 5.3	N 5.9	S 6.9

Benzolselenolato[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)-silicium(IV)-Acetonitril (62·CH₃CN)

Zu einer Lösung von 924 mg (2.80 mmol) **52** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C unter Rühren nacheinander 283 mg (2.80 mmol) Triethylamin und 440 mg (2.80 mmol) Benzolselenol gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom

Lösungsmittel befreit, der resultierende feste Rückstand in 1 ml Acetonitril gelöst und die resultierende Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zu dem festen Rückstand wurden 5 ml Acetonitril gegeben, und die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 3 h bei dieser Temperatur und weitere 48 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 10 min). Ausbeute: 647 mg (1.32 mmol, 47%) eines orange-farbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 1.50 (br. s, 3 H, CCH₃), 1.97 (s, 3 H, N≡CCH₃), 2.45 (s, 3 H, CCH₃), 5.58 (br. s, 1 H, CCHC), 6.74–6.80, 7.08–7.38, 7.47–7.51 und 7.70–7.75 (m, 14 H, C₆H₄, SiC₆H₅, SeC₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 2.03 (N≡CCH₃), 23.2 (CCH₃), 24.4 (CCH₃), 104.1 (CCHC), 115.0, 118.5, 121.2, 126.6, 127.8 (2 C), 128.39 (2 C), 128.42, 129.6, 129.8, 131.14, 131.16, 136.1 (2 C), 137.0 (2 C), 139.6 und 154.7 (C₆H₄, SiC₆H₅, SeC₆H₅, N≡CCH₃), 172.7 (NCCH₃ oder OCCH₃), 182.2 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –88.7. — ⁷⁷Se-NMR (CD₂Cl₂, 57.2 MHz): δ = 130.9. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 2.0 (N≡CCH₃), 22.2 (CCH₃), 22.9 (CCH₃), 104.3 (CCHC), 116.7 (2 C), 117.5, 122.0, 126.8, 128.0 (3 C), 129.2, 130.1 (2 C), 130.7 (2 C), 133.0, 138.0 (3 C), 139.0 und 155.4 (C₆H₄, SiC₆H₅, SeC₆H₅, N≡CCH₃), 174.3 (NCCH₃ oder CCH₃), 181.5 (NCCH₃ oder CCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –201.7 (SiNCCH₃); N≡CCH₃ wurde nicht detektiert. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –93.9 (⁷⁷Se-Satelliten, ¹J(Si,Se) = 109 Hz). — ⁷⁷Se-VACP/MAS-NMR: δ = 144.8.

C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ SeSi (491.52)	Ber.	C 61.09	H 4.92	N 5.70
	Gef.	C 60.8	H 4.8	N 5.1

tert-Butyl(chloro)[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']silicium(IV) (**63**)
 Zu einer Lösung von 2.00 g (10.5 mmol) **47** in 80 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 2.11 g (20.9 mmol) Triethylamin und innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.00 g (10.5 mmol) **64** in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösung) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 30 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 16 h bei dieser Temperatur und weitere 5 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum

getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 2.01 g (6.49 mmol, 62%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 0.90 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 2.17 (d, ⁴J(H,H) = 0.55 Hz, 3 H, CCH₃), 2.50 (s, 3 H, CCH₃), 5.70 (q, ⁴J(H,H) = 0.55 Hz, 1 H, CCHC), 6.92–6.97, 7.06–7.10, 7.20–7.24 und 7.39–7.42 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.2 (CCH₃), 24.6 (CCH₃), 25.5 (SiC(CH₃)₃), 29.4 (SiC(CH₃)₃), 106.5 (CCHC), 115.7, 120.6, 121.0, 129.0, 132.9 und 152.0 (C₆H₄), 169.7 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.7 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –79.5. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 24.3, 26.0 (2 C) und 29.3 (3 C) (CCH₃, SiC(CH₃)₃), SiC(CH₃)₃, 108.3 (CCHC), 117.7, 119.1, 123.3, 132.5 (2 C) und 150.5 (C₆H₄), 169.4 (NCCH₃ oder OCCH₃), 171.4 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –172.7. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –80 (br.).^[52]

C ₁₅ H ₂₀ ClNO ₂ Si (309.87)	Ber.	C 58.14	H 6.51	N 4.52
	Gef.	C 57.9	H 6.5	N 4.9

tert-Butyltrichlorsilan (**64**)

Diese Verbindung war kommerziell erhältlich.

Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'][(S)-2-methylbutyl]-silicium(IV) (**65**)

Zu einer Lösung von 2.14 g (11.2 mmol) **47** in 30 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C unter Rühren nacheinander 2.27 g (22.4 mmol) Triethylamin und innerhalb von 1 min 2.29 g (11.1 mmol) **66** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit 2 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösung) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das resultierende gelbe Gel mit 20 ml *n*-Pentan für 5 min gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 2.64 g (8.15 mmol, 73%) eines gelben Feststoffes. Smp: >85 °C (Zers.). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.49–1.60 (m, 11 H; CH₃CH₂CH(CH₃)CH₂Si), 2.16 (br. s, 3 H, CCH₃), 2.49 (br. s, 3 H, CCH₃), 5.70–5.80 (m, 1 H, CCHC), 6.93–7.00, 7.07–7.12, 7.19–7.26 und 7.41–7.47 (m, 4 H, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –82.9, –82.8. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): δ = 10.3, 12.2, 20.7, 21.3, 23.2 (2 C), 24.9 (2 C), 29.0 (2 C), 31.0, 31.6 (2 C), 33.5 (CH₃CH₂CH(CH₃)CH₂Si, NCCH₃, OCCH₃), 106.9 (2 C) (CCHC), 113.1, 113.6, 123.2 (2 C), 124.0, 129.5, 130.3, 132.1, 132.5, 150.1, 150.3 (C₆H₄), 169.1 (3 C) und 169.4 (NCCH₃ und

OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -165.8, -165.0$. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -84$ (br., 2 Si).^[52]

C ₁₆ H ₂₂ ClNO ₂ Si (323.89)	Ber.	C 59.33	H 6.85	N 4.32
	Gef.	C 59.2	H 6.9	N 4.5

(S)-Trichlor(2-methylbutyl)silan (**66**):

Aus *(S)*-(+)-1-Chlor-2-methylbutan wurde in Anlehnung an Lit. [53] zunächst das korrespondierende Grignard-Reagenz dargestellt. Dazu wurden 3.28 g (135 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 10 mg Iod bei 70 °C für 30 min angeätzt und in 15 ml Diethylether suspendiert. Anschließend wurde zu dieser Suspension innerhalb von 40 min eine Lösung von 14.4 g (135 mmol) *(S)*-(+)-1-Chlor-2-methylbutan in 35 ml Diethylether getropft, und die Reaktionsmischung wurde für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Grignard-Reagenz mit 30 ml Diethylether verdünnt und dann innerhalb von 1 h bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung von 19.2 g (135 mmol) Tetrachlorsilan in 20 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, und der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde bei 40 °C vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Ausbeute 18.1 g (87.8 mmol, 65%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 75–78 °C (43 mbar). — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.74\text{--}0.79$ (m, 3 H, CH₂CH₃), 0.90–0.92 (m, 3 H, CHCH₃), 0.93–1.32 (m, 4 H, CH₂CH₃ und SiCH₂), 1.63–1.81 (m, 1 H, CH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 11.0$ (CH₂CH₃), 21.1 (CHCH₃), 30.4 (CH), 31.7 (CH₂CH₃ oder SiCH₂C), 31.8 (CH₂CH₃ oder SiCH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 13.2$.

C₅H₁₁Cl₃Si (205.59)^[54]

[4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']phenyl(1-phenylbutan-1,3-dionato(1-)-O,O')silicium(IV)-Acetonitril (67·CH₃CN)

Zu einer Lösung von 444 mg (1.35 mmol) **52** in 15 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 396 mg (1.69 mmol) **69** gegeben, und das Gemisch wurde für 5 h bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 512 mg (1.03 mmol, 76%) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >185 °C (Zers.). In Lösung werden zwei Isomere im Verhältnis 10:9 beobachtet, wobei die Resonanzsignale des Hauptisomers durch * gekennzeichnet sind. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): $\delta = 1.88^*$ (s, 3 H, H₃CCCHCCH₃), 1.91 (s, 3 H, H₃CCCHCCH₃), 1.96 (s, 3 H, N≡CCH₃), 2.09* (s, 3 H,

PhCCHCCH₃), 2.29 (s, 3 H, PhCCHCCH₃), 2.38 (s, 3 H, H₃CCCHCCH₃), 2.42* (s, 3 H, H₃CCCHCCH₃), 5.22 (s, 1 H, H₃CCCHCCH₃), 5.23* (s, 1 H, H₃CCCHCCH₃), 6.44* (s, 1 H, PhCCHCCH₃), 6.50 (s, 1 H, PhCCHCCH₃), 6.62–6.72, 6.92–7.03, 7.06–7.25, 7.35–7.68 und 7.88–7.98 (m, 28 H, OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 2.0 (N≡CCH₃), 23.9* (CCH₃), 24.0 (CCH₃), 24.8 (2 C, C und C*, CCH₃), 26.6* (CCH₃), 26.8 (CCH₃), 98.1 (PhCCHCCH₃), 98.3* (PhCCHCCH₃), 102.5 (2 C, C und C*, H₃CCCHCCH₃), 116.9 (N≡CCH₃), 115.26, 115.34*, 117.3 (2 C, C und C*), 121.0 (2 C, C und C*), 126.2 (2 C, C und C*), 126.42* (2 C), 126.49 (2 C), 127.8 (2 C, C und C*), 128.3* (2 C), 128.4 (2 C), 128.9* (2 C), 129.0 (2 C), 133.23, 133.26*, 133.32 (2 C, C und C*), 134.6 (2 C), 134.7* (2 C), 135.3, 135.8*, 153.1 (2 C, C und C*), 156.0 und 156.1* (OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅), 167.8* (OCCHCN oder OCCHCN), 168.0 (OCCHCN oder OCCHCN), 176.8 (OCCHCN oder OCCHCN), 176.9* (OCCHCN oder OCCHCN), 180.9 (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃), 183.4* (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃), 191.7* (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃), 193.7 (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -164.8, -164.4*. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = -1.5 (N≡CCH₃), 23.6 (CCH₃), 25.8 (CCH₃), 26.9 (CCH₃), 99.4 (PhCCHCCH₃), 103.6 (H₃CCCHCCH₃), 113.9, 116.2, 121.4, 124.7, 126.8 (4 C), 129.3 (4 C), 130.7, 132.6, 134.1 (2 C), 134.7 (2 C) und 155.4 (OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅, N≡CCH₃), 168.1 (OCCHCN oder OCCHCN), 176.8 (OCCHCN oder OCCHCN), 181.1 (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃), 190.2 (PhCCHCCH₃ oder PhCCHCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -175.3 (NCCH₃), -128.7 (N≡CCH₃). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -166.3.

C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₄ Si (494.64)	Ber.	C 70.14	H 5.68	N 5.64
	Gef.	C 69.9	H 5.5	N 5.3

[4-((2-Hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O']phenyl(4,4,4-trifluor-1-phenylbutan-1,3-dionato(1-)-O,O')silicium(IV)-Acetonitril (**68**·CH₃CN)

Zu einer Lösung von 339 mg (1.03 mmol) **52** in 10 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 372 mg (1.29 mmol) **70** gegeben, und das Gemisch wurde für 4 h bei 4 °C ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 1 h). Ausbeute: 394 mg (716 μmol, 69%) eines roten kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 1.92 (d, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 3 H, CCH₃), 1.97 (s, 3 H, N≡CCH₃), 2.45 (s, 3 H, CCH₃), 5.29 (q, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 1 H, H₃CCCHCCH₃), 6.85 (s, 1 H, F₃CCCHCPh), 6.68–6.75, 6.97–7.04, 7.11–7.27, 7.43–7.67 und 7.77–7.91 (m, 14 H, OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 2.0 (N≡CCH₃), 24.1 (CCH₃), 24.6

(CCH₃), 94.4 (br. PhCCHCCF₃), 103.0 (H₃CCCHCCH₃), 116.9 (N≡CCH₃), 115.4, 118.0, 120.9, 126.8 (2 C), 126.9, 128.0, 128.2, 129.2, 129.38 (2 C), 129.43, 132.9, 134.5 (2 C), 134.7 (br.), 135.3 und 155.3 (OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅), 150.1 (br., PhCCHCCF₃), 168.9 (OCCHCN oder OCCHCN), 177.0 (OCCHCN oder OCCHCN), 189.5 (PhCCHCCF₃), CF₃ nicht detektiert. — ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 376.5 MHz): δ = -75.8. — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -159 (br. Signal). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = -0.8 (N≡CCH₃), 24.1 (CCH₃), 26.3 (CCH₃), 94.1 (PhCCHCCF₃), 104.1 (H₃CCCHCCH₃), 114.3, 117.4 (2 C), 122.4, 126.2, 128.4 (4 C), 129.6 (2 C), 129.8 (2 C), 130.5, 133.0 (4 C), 135.5 und 153.9 (OC₆H₄N, SiC₆H₅, CC₆H₅, N≡CCH₃, CF₃), 151.9 (PhCCHCCF₃), 170.2 (OCCHCN oder OCCHCN), 176.2 (OCCHCN oder OCCHCN), 189.6 (PhCCHCCF₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -177.7 (NCCH₃), -130.2 (N≡CCH₃). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -161.3.

C ₂₉ H ₂₅ F ₃ N ₂ O ₄ Si (550.61)	Ber.	C 63.26	H 4.58	N 5.09
	Gef.	C 63.0	H 4.9	N 4.8

4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)but-3-en-2-on (**69**)

Verbindung **69** wurde gemäß Lit. [55] dargestellt.

4,4,4-Trifluor-1-phenyl-3-(trimethylsilyloxy)but-2-en-1-on (**70**)

Verbindung **70** wurde gemäß Lit.[36] dargestellt.

Cyano[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](phenyl)silicium(IV) (**71**)

Zu einer Lösung von 935 mg (2.70 mmol) **72** in 10 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 321 mg (3.24 mmol) Cyanotrimethylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf ca. 95 °C erhitzt, und über eine Destillationsbrücke wurden 5 ml Flüssigkeit abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und der unlösliche Rest abfiltriert und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 6 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur und weitere 16 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 558 mg (1.66 mmol, 61%) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >170 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.25 (d, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 3 H, CCH₃), 2.35 (s, 3 H, CCH₃), 5.78 (q, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 1 H, CCHC), 6.99–7.03, 7.11–7.32 und 7.39–7.52 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.1 (CCH₃),

24.4 (CCH₃), 105.4 (CCHC), 123.7, 124.7, 127.9, 128.1 (2 C), 128.7, 130.4, 132.5, 133.5 (2 C), 134.3, 136.8 und 137.3 (C₆H₄, C₆H₅, SiCN), 172.1 (NCCH₃ oder OCCH₃), 172.8 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): $\delta = -99.9$. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 23.6$ (CCH₃), 23.9 (CCH₃), 104.2 (CCHC), 124.4, 126.1 (2 C), 127.8, 129.0, 130.2, 131.3, 132.9 (2 C), 136.7, 137.5, 137.8 (2 C) (C₆H₄, C₆H₅, SiCN), 172.0 (NCCH₃ oder OCCH₃), 175.8 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -158.8$ (NCCH₃), -96.6 (SiCN). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -100.8$.

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ OSSi (336.49)	Ber.	C 64.25	H 4.79	N 8.33	S 9.53
	Gef.	C 63.8	H 4.8	N 7.9	S 9.6

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](phenyl)silicium(IV) (72)

Verbindung **72** wurde gemäß Lit. [3e] dargestellt.

Fluoro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](methyl)silicium(IV) (73)

Zu einer Lösung von 3.07 g (10.8 mmol) **74** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C unter Rühren 421 mg (11.4 mmol) Ammoniumfluorid gegeben, und die resultierende Suspension wurde 48 h bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der feste Rückstand in 6 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung 3 Wochen bei -20 °C ungestört aufbewahrt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 378 mg (1.41 mmol, 13%) eines schwach gelblich gefärbten kristallinen Feststoffes. Smp. >100 °C (Zers.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 2.3$ (SiCH₃), 24.0 (CCH₃), 24.5 (CCH₃), 105.4 (CCHC), 123.3, 125.3, 128.6, 129.0, 133.4 und 138.1 (C₆H₄), 168.7 (NCCH₃ oder OCCH₃), 171.6 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -147.9$. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -77.7$ (d, ¹J(Si,F) = 283 Hz). — Nach dem Lösen von Verbindung **73** stellt sich ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen der penta-koordinierten Silicium-Spezies (**73**) und den tetrakoordinierten (zwei Diastereomere) Silicium-Spezies (**73a** und **73b**) ein. Das molare Gleichgewichtsverhältnis von **73**:**73a**:**73b** in CD₃CN beträgt 45:38:17. — Daten für **73**: ¹H-NMR (CD₃CN, 300.1 MHz): $\delta = 0.11$ (d, ³J(H,F) = 6.5 Hz, 3 H, SiCH₃), 2.10 (d, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 3 H, CCH₃), 2.28 (s, 3 H, CCH₃), 5.84 (q, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 1 H, CCHC), 6.55–7.47 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): $\delta = 1.7$ (d, ²J(C,F) = 26 Hz, SiCH₃), 23.9 (CCH₃), 24.0 (CCH₃), 104.8 (CCHC), 124.5, 126.3, 127.8 128.9 (d, ⁴J(C,F) = 3.7 Hz), 134.0 (d, ³J(C,F) = 8.0 Hz) und 138.9 (C₆H₄), 170.4 (NCCH₃ oder OCCH₃), 170.5 (³J(C,F) = 7.5 Hz, NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁹F-NMR

(CD₃CN, 376.5 MHz): $\delta = -75.9$. — ²⁹Si-NMR (CD₃CN, 59.6 MHz): $\delta = -74.8$ (d, ¹J(Si,F) = 265 Hz). — Daten für **73a**: ¹H-NMR (CD₃CN, 300.1 MHz): $\delta = 0.43$ (d, ³J(H,F) = 4.5 Hz, 3 H, SiCH₃), 1.614 (s, 3 H, CCH₃), 1.86 (d, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 3 H, CCH₃), 5.08 (q, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 1 H, CCHC), 6.55–7.47 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376.5 MHz): $\delta = -75.9$. — ²⁹Si-NMR (CD₃CN, 59.6 MHz): $\delta = -36.8$ (d, ¹J(Si,F) = 277 Hz). — Daten für **73b**: ¹H-NMR (CD₃CN, 300.1 MHz): $\delta = 0.69$ (d, ³J(H,F) = 4.8 Hz, 3 H, SiCH₃), 1.612 (s, 3 H, CCH₃), 1.85 (d, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 3 H, CCH₃), 5.09–5.11 (m, 1 H, CCHC), 6.55–7.47 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376.5 MHz): $\delta = -75.9$. — ²⁹Si-NMR (CD₃CN, 59.6 MHz): $\delta = -36.7$ (d, ¹J(Si,F) = 291 Hz).

C ₁₂ H ₁₄ FNOSi (267.40)	Ber.	C 53.90	H 5.28	N 5.24	S 11.99
	Gef.	C 53.7	H 5.4	N 5.4	S 12.0

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](methyl)silicium(IV) (74)

Verbindung **74** wurde gemäß Lit. [13] dargestellt.

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S][4-(trifluormethyl)phenyl]silicium(IV) (75)

Zu einer Lösung von 1.07 g (5.16 mmol) **48** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 1.05 g (10.4 mmol) Triethylamin und innerhalb von 5 min 1.45 g (5.19 mmol) **77** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 3 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 6 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute: 1.38 g (3.33 mmol, 65%) eines orange-gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >122 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃CN, 500.1 MHz): $\delta = 2.23$ (d, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 3 H, CCH₃), 2.32 (s, 3 H, CCH₃), 5.94 (q, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 1 H, CCHC), 6.99–7.20 und 7.38–7.66 (m, 8 H, SC₆H₄N, SiC₆H₄CF₃). — ¹³C-NMR (CD₃CN, 125.8 MHz): $\delta = 24.1$ (CCH₃), 24.5 (CCH₃), 106.0 (CCHC), 124.8 (SC₆H₄N), 125.0 (q, ³J(C,F) = 3.8 Hz, C-3/C-5, SiC₆H₄CF₃), 125.2 (q, ¹J(C,F) = 271 Hz, CF₃), 127.6, 129.4 (SC₆H₄N), 131.4 (q, ²J(C,F) = 32 Hz, C-4, SiC₆H₄CF₃), 133.58 (SC₆H₄N), 133.64 (br. s, C-2/C6, SiC₆H₄CF₃), 137.8 (SC₆H₄N), 145.9 (q, ⁵J(C,F) = 1.3 Hz, C-1, SiC₆H₄CF₃), 171.8 (NCCH₃ oder OCCH₃), 173.9 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁹F-NMR (CD₃CN, 376.5 MHz):

$\delta = -63.5$. — ^{29}Si -NMR (CD_3CN , 99.4 MHz): $\delta = -84.3$. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 24.0$ (CCH_3), 27.0 (CCH_3), 108.6 (CCHC), 126.2 (7 C), 127.5, 130.6, 132.1, 138.9 und 144.9 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}$, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$; CF_3 nicht detektiert), 168.8 (NCCH_3 oder OCCH_3), 172.6 (NCCH_3 oder OCCH_3). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -152.1$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -84$ (br.).^[52]

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClF}_3\text{NOSSi}$ (413.92)	Ber.	C 52.23	H 3.65	N 3.38	S 7.75
	Gef.	C 52.0	H 3.6	N 3.6	S 7.8

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](pentafluorphenyl)silicium(IV) (76)

Zu einer Lösung von 1.09 g (5.24 mmol) **48** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 1.12 g (10.5 mmol) Triethylamin und innerhalb von 5 min 1.58 g (5.24 mmol) **78** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 7 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 14 h bei dieser Temperatur und weitere 3 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 1.13 g (3.07 mmol, 59%) eines braun-gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >165 °C (Zers.). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 2.27$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 3 H, CCH_3), 2.34 (s, 3 H, CCH_3), 5.85 (q, $^4J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 1 H, CCHC), 7.01–7.09, 7.20–7.25 und 7.46–7.50 (m, 4 H, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}$). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 24.2$ (CCH_3), 24.4 (CCH_3), 105.6 (CCHC), 113.4 (m, C_6F_5), 123.3, 124.9, 127.5, 129.0, 133.1 und 136.6 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}$), 137.4 (dm, $^1J(\text{C,F}) = 245$ Hz, C_6F_5), 142.0 (dm, $^1J(\text{C,F}) = 254$ Hz, C_6F_5), 147.7 (dm, $^1J(\text{C,F}) = 240$ Hz, C_6F_5), 171.5 (NCCH_3 oder OCCH_3), 171.9 (NCCH_3 oder OCCH_3). — ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 376.5 MHz): $\delta = -162.4$ bis -162.0 , -153.5 bis -153.2 und -130.2 bis -130.0 (m, 5 F, C_6F_5). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -92$ (m). — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: $\delta = 23.1$ (CCH_3), 26.0 (CCH_3), 110.6 (CCHC), 120.3, 126.3 (2 C), 128.1, 131.5 und 138.8 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}$), 175.7 (2 C) (NCCH_3 und OCCH_3), C_6F_5 nicht aufgelöst/schlecht detektierbar. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -171.0$. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -93$ (br.).^[52]

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClF}_5\text{NOSSi}$ (435.88)	Ber.	C 46.85	H 2.54	N 3.21	S 7.36
	Gef.	C 46.9	H 2.7	N 3.4	S 7.5

Trichlor[4-(trifluormethyl)phenyl]silan (77)

Verbindung **77** wurde bereits als Intermediat beschrieben,^[56] wurde jedoch noch nicht isoliert und charakterisiert. Zu einer Suspension von 901 mg (37.0 mmol) Magnesiumspänen, die mit ca. 10 mg Iod bei 70 °C für 30 min angeätzt wurden, in 10 ml Diethylether wurde innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 8.34 g 1-Brom-4-(trifluoromethyl)benzol (37.1 mmol) in 20 ml Diethylether getropft, so dass der Diethylether siedete. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und innerhalb von 20 min bei 20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 25.2 g Tetrachlorsilan (148 mmol) in 60 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren für 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und weitere 48 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit 10 ml Diethylether gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel und vom überschüssigen Tetrachlorsilan befreit und der Rückstand wurde unter vermindertem Druck durch fraktionierende Destillation gereinigt. Ausbeute: 3.77 g (13.5 mmol, 36%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 70–72 °C/8 mbar. — ¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 7.23–7.27 und 7.39–7.44 (m, 4 H, SiC₆H₄CF₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 124.0 (q, ¹J(C,F) = 273 Hz, CF₃), 125.3 (q, ³J(C,F) = 3.8 Hz, C-3/C-5, SiC₆H₄CF₃), 133.7 (br. s, C-2/C-6, SiC₆H₄CF₃), 134.1 (q, ²J(C,F) = 33 Hz, C-4, SiC₆H₄CF₃), 135.3 (q, ⁵J(C,F) = 1.2 Hz, C-1, SiC₆H₄CF₃). — ¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.5 MHz): δ = –63.2. — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, 99.4 MHz): δ = –1.6. C₇H₄Cl₃F₃Si (279.55)^[54]

Trichlor(pentafluorphenyl)silan (78)

Verbindung **78** wurde gemäß Lit. [57] dargestellt.

Chloro[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,N',O](phenyl)silicium(IV) (79)

Zu einer Suspension von 1.79 g (8.76 mmol) **49** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 1.77 g (17.5 mmol) Triethylamin und 1.85 g (8.75 mmol) **51** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde für 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 10 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 1.76 g (5.13 mmol, 59%) eines

orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >155 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 2.27$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 0.6$ Hz, 3 H, CCH_3), 2.36 (s, 3 H, CCH_3), 3.35 (s, 3 H, NCH_3), 5.66 (q, $^4J(\text{H,H}) = 0.6$ Hz, 1 H, CCHC), 6.75–6.80, 6.95–6.99 und 7.08–7.30 (m, 9 H, C_6H_4 , C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 24.1$ (CCH_3), 24.7 (CCH_3), 35.2 (NCH_3), 106.5 (CCHC), 112.0, 117.4, 120.5, 127.5 (2 C), 128.6, 129.0, 130.4, 130.9 (2 C), 141.9 und 145.6 (C_6H_4 , C_6H_5), 166.4 (NCCH_3 oder OCCH_3), 169.5 (NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -94.8$. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 22.0$ (CCH_3), 25.8 (CCH_3), 35.6 (m (durch ^{14}N -Kopplung), NCH_3), 106.2 (CCHC), 110.9, 119.2, 120.6, 127.6, 128.2, 129.7 (3 C) 130.4, 141.7, 144.8 und 145.3 (C_6H_4 , C_6H_5), 166.6 (NCCH_3 oder OCCH_3), 170.1 (NCCH_3 oder OCCH_3). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -308.5$ (NCH_3), -161.5 (NCCH_3). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -96$ (br.).^[52]

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{OSi}$ (342.90)	Ber.	C 63.05	H 5.58	N 8.17
	Gef.	C 62.6	H 5.5	N 8.4

Acetonitril-N[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,N',O](phenyl)silicium(IV)iodid (80)

Zu einer Suspension von 613 mg (1.79 mmol) **79** in 4 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 447 mg (2.23 mmol) Iodtrimethylsilan gegeben, und die Mischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Zu der resultierenden Suspension wurden 2 ml Acetonitril gegeben, und es wurde solange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur und weitere 2 d bei -20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 643 mg (1.44 mmol, 80%) eines roten kristallinen Feststoffes. Smp. >80 °C (Zers.). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = 3.5$ (SiNCCH_3), 5.2 (SiNCCH_3), 22.7 (2 C) (CCCH_3), 25.1 (2 C) (CCCH_3), 35.4 (2 C) (NCH_3), 109.3 (2 C) (CCHC), 113.5 (2 C), 117.7 (2 C), 118.7–121.0 (2 C, br. Signal mit mehreren Maxima), 122.0 (2 C), 128.8 (4 C), 130.1 (2 C), 132.5 (6 C), 135.3 (4 C), 145.3 und 145.8 (C_6H_4 , C_6H_5 , SiNCCH_3), 169.7 (2 C) (NCCHCO oder NCCHCO) und 170.8 (2 C) (NCCHCO oder NCCHCO). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -313.4$ (2 N) (NCH_3), -179.3 , -174.6 (NCCHCO), -131.4 , -129.2 (SiNCCH_3). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$ (Daten für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): $\delta = -99.3$, -98.7 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{IN}_3\text{OSi}$ (447.39)	Ber.	C 50.53	H 4.66	N 8.84
	Gef.	C 50.3	H 4.8	N 9.3

Chloro(phenyl)[2-((pyridin-2-yl-methyl)amino)phenolato(2-)-N,N',O]silicium(IV)-Hemiacetonitril (81·1/2CH₃CN)

Zu einer Lösung von 995 mg (4.97 mmol) **50** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C unter Rühren nacheinander 1.01 g (9.93 mmol) Triethylamin und innerhalb von 2 min 1.05 g (4.97 mmol) **51** gegeben, und es wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem resultierenden festen Rückstand wurden 20 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 24 h bei dieser Temperatur und weitere 3 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 1.05 g (2.92 mmol, 59%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 1.97 (s, 1.5 H, CH₃CN), 4.77 und 4.84 (AB-System, ²J(H,H) = 18.0 Hz, 2 H, NCH_AH_BC), 6.67–6.84, 7.23–7.33, 7.38–7.51, 7.62–7.70, 7.97–8.05 und 8.28–8.35 (m, 13 H, C₆H₄, C₆H₅, NC₅H₄). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 2.03 (CH₃CN), 45.8 (NCH₂C), 108.5, 110.9, 118.9, 119.5, 122.5, 124.5, 128.1 (2 C), 129.1, 132.4 (2 C), 137.0, 140.4, 141.0, 144.9, 150.0 und 154.0 (C₆H₄, C₆H₅, NC₅H₄). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = –75.8. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = –1.8 (0.5 C, CH₃CN), 45.7 (m (durch ¹⁴N-Kopplung), NCH₂C), 109.0, 110.2, 117.7 (0.5 C), 118.9, 120.9, 121.3, 123.1, 128.6 (2 C), 129.2, 132.7–136.7 (m, 2 C), 137.9, 140.9 (2 C), 143.5, 150.7 und 152.8 (C₆H₄, C₆H₅, NC₅H₄, CH₃CN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –308.1 (NCH₂C), –122.8 (NC₅H₄), CH₃CN nicht detektiert. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –78 (br.).^[52]

C ₁₉ H _{16.5} ClN _{2.5} OSi (359.39)	Ber.	C 63.50	H 4.63	N 9.74
	Gef.	C 63.3	H 4.7	N 9.7

Trichlor(phenyl)german (82)

Diese Verbindung war kommerziell erhältlich.

Chloro[4-((2-hydroxyphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,O'](phenyl)germanium(IV) (83)

Zu einer Lösung von 2.21 g (11.6 mmol) **47** in 60 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 2.34 g (23.1 mmol) Triethylamin und innerhalb von 1 min 2.96 g (11.6 mmol) **82** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im

Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 10 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 16 h bei dieser Temperatur und weitere 4 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 3.34 g (8.92 mmol, 77%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >115 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.21 (s, 3 H, CCH₃), 2.47 (s, 3 H, CCH₃), 5.65 (br. s, 1 H, CCHC), 6.72–6.78, 6.95–6.99, 7.09–7.19, 7.39–7.50 und 7.87–7.91 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 24.5 (CCH₃), 26.4 (CCH₃), 102.3 (CCHC), 115.4, 117.6, 121.7, 128.1, 128.8 (2 C), 129.5, 131.5, 135.0 (2 C), 136.8 und 154.8 (C₆H₄, C₆H₅), 172.6 (NCCH₃ oder OCCH₃), 187.4 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 18.4 (CCH₃), 27.8 (CCH₃), 103.3 (CCHC), 116.6, 117.2, 127.8, 129.2, 129.5 (2 C), 131.7, 132.8, 133.7, 137.2 (2 C) und 153.8 (C₆H₄, C₆H₅), 172.6 (NCCH₃ oder OCCH₃), 183.1 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –201.6.

C ₁₇ H ₁₆ ClGeNO ₂ (374.38)	Ber.	C 54.54	H 4.31	N 3.74
	Gef.	C 54.6	H 4.2	N 3.8

Chloro[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](phenyl)germanium(IV) (84)

Zu einer Lösung von 1.60 g (7.72 mmol) **48** in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 1.56 g (15.4 mmol) Triethylamin und 1.98 g (7.72 mmol) **82** gegeben, und die erhaltene Suspension wurde für 2 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, dreimal mit je 3 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 10 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 24 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 2.42 g (6.20 mmol, 80%) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. 140–144 °C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 2.19 (d, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 3 H, CCH₃), 2.28 (s, 3 H, CCH₃), 5.54 (q, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 1 H, CCHC), 7.02–7.13, 7.28–7.38, 7.41–7.44 und 7.57–7.61 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 23.7 (CCH₃), 25.8 (CCH₃), 102.4 (CCHC), 123.6, 125.1, 127.9, 128.3, 128.7 (2 C), 130.9, 132.6 (2 C), 132.8, 137.8 und 139.7 (C₆H₄, C₆H₅), 171.5 (NCCH₃ oder OCCH₃), 177.1 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 26.0 (2 C) (CCH₃), 103.6 (CCHC), 124.4 (2 C), 127.7 (4 C), 129.5

(2 C), 132.0, 134.5, 138.0 und 139.9 (C₆H₄, C₆H₅), 170.4 (NCCH₃ oder OCCH₃), 174.6 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -148.2$.

C ₁₇ H ₁₆ ClGeNOS (390.45)	Ber.	C 52.30	H 4.13	N 3.59	S 8.21
	Gef.	C 52.1	H 4.2	N 3.7	S 8.4

Iodo[4-((2-sulfanylphenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,O,S](phenyl)germanium(IV) (85)

Zu einer Suspension von 385 mg (986 μ mol) **84** in 15 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 226 mg (1.13 mmol) Iodtrimethylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für 30 min auf ca. 60 °C erhitzt, anschließend langsam auf 20 °C abgekühlt, im Vakuum auf 10 ml eingengt und dann für 3 d unter Lichtausschluss bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 238 mg (494 μ mol, 50%) eines orangefarbenen kristallinen Feststoffes. Smp. >150 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): $\delta = 2.22$ (d, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 3 H, CCH₃), 2.27 (s, 3 H, CCH₃), 5.65 (q, ⁴J(H,H) = 0.4 Hz, 1 H, CCHC), 6.99–7.04, 7.08–7.15, 7.27–7.39 und 7.54–7.60 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): $\delta = 23.8$ (CCH₃), 26.4 (CCH₃), 102.3 (CCHC), 123.6, 125.0, 127.5, 127.9, 128.5 (2 C), 130.9, 132.0 (2 C), 136.8, 137.3 und 139.5 (C₆H₄, C₆H₅), 172.1 (NCCH₃ oder OCCH₃), 179.6 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 24.7$ (CCH₃), 26.1 (CCH₃), 103.6 (CCHC), 125.1, 126.7 (2 C), 128.5 (3 C), 131.5, 132.4, 133.4, 134.6, 138.1 und 141.7 (C₆H₄, C₆H₅), 171.8 (NCCH₃ oder OCCH₃), 177.0 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -157.2$.

C ₁₇ H ₁₆ GeINOS (481.90)	Ber.	C 42.37	H 3.35	N 2.91	S 6.65
	Gef.	C 42.4	H 3.4	N 3.0	S 6.9

Chloro[4-((2-(methylamino)phenyl)imino)pent-2-en-2-olato(2-)-N,N',O](phenyl)germanium(IV) (86)

Zu einer Lösung von 1.03 g (5.04 mmol) **49** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei 20 °C (Wasserbad) unter Rühren nacheinander 1.02 g (10.1 mmol) Triethylamin und innerhalb von 1 min 1.29 g (5.04 mmol) **82** gegeben, und die erhaltene dunkelrote Suspension wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inkl. der Waschlösungen) wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und zu dem festen Rückstand wurden 4 ml Acetonitril gegeben. Die resultierende Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und für 20 h bei dieser Temperatur und weitere 5 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt wurde. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration

isoliert, mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 3 h). Ausbeute: 1.46 g (3.77 mmol, 75%) eines rot-braunen kristallinen Feststoffes. Smp. 110–113 °C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 2.10 (d, ⁴J(H,H) = 0.25 Hz, 3 H, CCH₃), 2.40 (s, 3 H, CCH₃), 2.96 (br. s, 3 H, NCH₃), 5.40 (q, ⁴J(H,H) = 0.25 Hz, 1 H, CCHC), 6.62–6.76, 7.10–7.19, 7.33–7.44 und 7.56–7.61 (m, 9 H, C₆H₄, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 24.6 (CCH₃), 25.9 (CCH₃), 32.7 (NCH₃), 103.2 (CCHC), 109.8, 115.2, 120.5, 127.6, 128.5 (2 C), 128.6, 130.7, 133.7 (2 C), 137.8 und 146.3 (C₆H₄, C₆H₅), 170.7 (NCCH₃ oder OCCH₃), 183.1 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 25.7 (CCH₃), 28.2 (CCH₃), 34.0 (NCH₃), 106.0 (CCHC), 110.7, 116.7, 119.6, 126.9, 128.6 (2 C), 130.9 (3 C), 134.2, 141.8 und 145.4 (C₆H₄, C₆H₅), 169.8 (NCCH₃ oder OCCH₃), 174.6 (NCCH₃ oder OCCH₃). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –301.6 (NCH₃), –174.5 (NCCH₃).

C ₁₈ H ₁₉ ClGeN ₂ O (387.42)	Ber.	C 55.80	H 4.94	N 7.23
	Gef.	C 55.5	H 4.8	N 7.5

9 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- [1] Übersichtsartikel zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums: a) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; b) D. Kost, I. Kalikhman, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1339–1445; c) V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1447–1537; d) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, in: *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-y. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 81–146; e) R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273; f) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 97–114; g) R. Tacke, O. Seiler, in: *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 324–337; h) D. Kost, I. Kalikhman, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 1–106; i) M. G. Voronkov, O. M. Trofimova, Y. I. Bolgova, N. F. Chernov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 825–845.
- [2] I. Kalikhman, B. Gostevskii, O. Girshberg, A. Sivaramakrishna, N. Kocher, D. Stalke, D. Kost, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 202–214.
- [3] Artikel zur Chemie höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Si–S-Bindungen: a) R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341; b) K. Naganuma, T. Kawashima, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 504–507; c) D. Troegel, C. Burschka, S. Riedel, M. Kaupp, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7131–7135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7001–7005, und Zitate darin; d) C.-W. So, H. W. Roesky, R. B. Oswald, A. Pal, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2007**, 5241–5244; e) S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7136–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009.
- [4] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *137*, 233–295.
- [5] J.-I. Tateiwa, A. Hosomi, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *8*, 1445–1448.
- [6] S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, *11*, 1727–1747.
- [7] R. Tacke, I. Richter (Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Deutschland), *PCT Int. Pat. Appl.* WO 03/061640A1 (31.07.2003).
- [8] a) N. L. Oleinick, A. R. Antunez, M. E. Clay, B. D. Rihter, M. E. Kenney, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 242–247; b) K. Kalka, N. Ahmad, T. Criswell, D. Boothman, H. Mukhtar, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 5984–5987; c) C. M. Whitacre, D. K. Feyes, T. Satoh, J. Grossmann, J. W. Mulvihill, H. Mukhtar, N. L. Oleinick, *Clin. Cancer Res.* **2000**, *6*,

- 2021–2027; d) R. L. Morris, M. E. Varnes, M. E. Kenney, Y.-S. Li, A. Kashif, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 652–661; e) J. D. Miller, E. D. Baron, H. Scull, A. Hsia, J. C. Berlin, T. McCormick, V. Colussi, M. E. Kenney, K. D. Cooper, N. L. Oleinick, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2007**, *224*, 290–299.
- [9] a) S. D. Kinrade, J. W. Del Nin, A. S. Schach, T. A. Sloan, K. L. Wilson, C. T. G. Knight, *Science* **1999**, *285*, 1542–1545; b) R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8480–8485; c) R. Tacke, A. Steward, J. Becht, C. Burschka, I. Richter, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1380–1387; d) S. D. Kinrade, R. J. Hamilton, A. S. Schach, C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 961–963; e) O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 355–365; f) S. D. Kinrade, R. J. Balec, A. S. Schach, J. Wang, C. T. G. Knight, *Dalton Trans.* **2004**, 3241–3243; g) K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1058–1062; h) X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.
- [10] a) J. Wilson, K. Lorenz, *Food Chem.* **1979**, *4*, 115–129; b) S. H. Zeisel, M.-H. Mar, J. C. Howe, J. M. Holden, *J. Nutr.* **2003**, *133*, 1302–1307; c) O. Hertel, G. Jeschek, W. Klink, W. Koernig, T. Weber, F. Rateike (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland), *US Pat. Appl.* 4775540 (04.10.1988); d) A. Habich, M. M. Hansen, C. L. Hansen, B. Yde, A. Oftring, M. Schoenherr, F. Guth, O. Hasselwander (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland), *US Pat. Appl.* 2006/0153912 A1 (13.07.2006); e) D. A. R. Vanden Bergher (Bio Minerals N.V., Belgien), *PCT Int. Pat. Appl.* WO 03/077657A1 (25.09.2003); g) S. H. Zeisel, *Nutr. Rev.* **2006**, *64*, 197–203; h) J. K. Blusztajn, R. J. Wurtman, *Science* **1983**, *221*, 614–620. i) S. H. Zeisel, *J. Pediatr.* **2006**, *149*, 131–136; j) C. Signore, P. M. Ueland, J. Troendle, J. L. Mills, *Am. J. Clin. Nutr.* **2008**, *87*, 896–902.
- [11] A. Krief, L. Defrère, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6571–6575.
- [12] O. Seiler, C. Burschka, T. Fenske, D. Troegel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5419–5424.
- [13] a) S. Metz, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2008**.
- [14] Artikel zur Chemie höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit *O,N,N*-Liganden: a) D. Gerlach, E. Brendler, T. Heine, J. Wagler, *Organometallics* **2007**, *26*, 234–240; b) J. Wagler, D. Gerlach, G. Roewer, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1935–1942; c) K. Lippe, D. Gerlach, E. Kroke, J. Wagler, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 492–496; d) G. González-García, J. A. Gutiérrez, S. Cota, S. Metz, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1281–1286; e) J. Wagler, A. F. Hill,

- Organometallics* **2008**, *27*, 6579–6586; f) A. Kämpfe, E. Kroke, J. Wagler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1027–1035.
- [15] Artikel zur Chemie höherkoordinierter Silicium-Verbindungen mit Pyridin-N-Liganden: a) U. Wannagat, K. Hensen, F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 431–437; b) U. Wannagat, K. Hensen, P. Petsch, F. Vielberg, H. Voss, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 438–442; c) J. Wagler, M. Schley, D. Gerlach, U. Boehme, E. Brandler, G. Roewer, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 1054–1064; d) M. Nakash, D. Gut, M. Goldvaser, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1023–1030; e) G. W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, U. Boehme, D. Gerlach, E. Kroke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6855–6864.
- [16] R. Tacke, M. Mühleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1250–1252; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1186–1188.
- [17] R. Tacke, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Bertermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 807–816.
- [18] O. Seiler, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7379–7386.
- [19] S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4433–4439.
- [20] a) E. C. Alyea, A. Malek, P. H. Merrell, *J. Coord. Chem.* **1974**, *4*, 55–63; b) E. C. Alyea, A. Malek, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 939–944; c) A. Saxena, J. P. Tandon, A. J. Crowe, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1085–1089; d) A. Salifoglou, A. Simopoulos, A. Kostikas, R. W. Dunham, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3394–3406; e) S. Sharma, R. K. Sharma, A. K. Rai, Y. Singh, *J. Chem. Res.* **2005**, 457–460; f) P. K. Panchal, M. N. Patel, *Pharm. Chem. J.* **2006**, *40*, 544–548; g) J. Zhang, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Organometallics* **2007**, *26*, 4042–4047.
- [21] M. Kabak, A. Elmali, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 295–300.
- [22] K. Kanamori, K. Kusajima, H. Yachi, H. Suzuki, Y. Miyashita, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2007**, *80*, 324–328.
- [23] a) R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5426–5429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5292–5295; b) X. Kästele, P. Klüfers, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3286–3288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3212–3214.
- [24] D. Freude, J. Haase, in: *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 29* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer-Verlag, Berlin, **1993**, S. 1–90.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [26] A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2008**.
- [27] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 138.

- [28] a) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1999**, *55*, 908–915; b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- [29] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1370–1376.
- [30] O. Seiler, M. Büttner, M. Penka, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 6059–6062.
- [31] a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey , *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372–1375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1311–1313; b) B. Gostevskii, G. Silbert, K. Ahear, A. Sivaramakrishna, D. Stalke, S. Deuerlein, N. Kocher, M. G. Voronkov, I. Kalikhman, D. Kost, *Organometallics* **2005**, *24*, 2913–2920.
- [32] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4012–4018.
- [33] I. Kalikhman, B. Gostevskii, E. Kertsus, M. Botoshansky, C. A. Tessier, W. J. Youngs, S. Deuerlein, D. Stalke, D. Kost, *Organometallics* **2007**, *26*, 2652–2658.
- [34] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- [35] S. S. Zigler, K. J. Haller, R. West, M. S. Gordon, *Organometallics* **1989**, *8*, 1656–1660.
- [36] S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2311–2317.
- [37] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. P lm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 795–805.
- [38] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmam, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861.
- [39] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Penka, M. P lm, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1159–1173.
- [40] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, R. Ahlrichs, U. Schneider, W. S. Sheldrick, J. Hahn, F. Kiesgen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2060–2077.
- [41] J. Sperlich, J. Becht, M. Mühleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1693–1706.
- [42] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1370–1376.
- [43] M. S. Sorokin, V. A. Lopyrev, N. N. Chipanina, L. V. Sherstyannikova, M. G. Voronkov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 551–558.
- [44] C1 ist das Atom, welches an die XH-Funktion mit der höchsten Priorität gebunden ist: OH > SH > SeH > CH₃.
- [45] O. Seiler, M. Büttner, M. Penka, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 6059–6062.

- [46] Die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren im Festkörper von **35**, **37–39**, **41** und **44** zeigen $^1J(\text{Si,Se})$ -Satelliten im Bereich von 60–150 Hz. Durch Überlappung der Satelliten mit sich selbst und mit dem eigentlichen ^{29}Si -Resonanzsignal konnten nicht alle erwarteten Satellitenpaare der Verbindungen gefunden werden.
- [47] R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, 22, 4104–4110.
- [48] R. Carleer, M. J. O. Anteunis, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 13, 253–258.
- [49] R. V. Singh, J. P. Tandon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1981**, 11, 109–131.
- [50] R. V. Singh, J. P. Tandon, *J. Indian Chem. Soc.* **1978**, 55, 764–769.
- [51] S. Biswas, K. Mitra, S. K. Chattopadhyay, B. Adhikary, C. R. Lucas, *Transition Met. Chem.* **2005**, 30, 393–398.
- [52] Das ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein breites Resonanzsignal mit mehreren Maxima, hervorgerufen durch Einflüsse der gebundenen Quadrupolkerne (siehe Kap. 4.3.1, NMR-Untersuchungen).^[24]
- [53] L. D. Pachón, A. Golobič, B. Kozlevčar, P. Gamez, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3697–3702.
- [54] Eine Elementaranalyse konnte aufgrund des hohen Halogengehalts nicht durchgeführt werden.
- [55] S. T. Purrington, C. L. Bumgardner, N. V. Lazaridis, P. Singh, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4307–4310.
- [56] J. P. Banovetz, H. Suzuki, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1993**, 12, 4700–4703.
- [57] H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 155–164.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **3·6H₂O**, **5·2CH₃CN**, **6·5/2CH₃CN** und **11·CH₃OH**.

	3·6H₂O	5·2CH₃CN	6·5/2CH₃CN	11·CH₃OH
Empirische Formel	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ O ₁₈ Si ₂	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₁₂ Si ₂	C ₂₁ H _{33.5} N _{4.5} O ₁₂ Si ₂	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₁₃ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	546.56	548.62	597.20	526.61
Messtemperatur [K]	98(2)	100(2)	100(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 1 (1)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	8.6264(2)	8.8002(2)	9.1917(4)	10.9012(7)
<i>b</i> [Å]	14.6727(4)	8.0619(2)	9.2041(3)	14.7074(9)
<i>c</i> [Å]	17.9636(5)	17.5122(4)	18.6666(8)	14.7740(14)
α [°]	90	90	76.693(2)	90
β [°]	90	100.9140(10)	81.512(2)	90
γ [°]	90	90	66.333(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2273.70(10)	1219.95(5)	1404.86(10)	2368.7(3)
<i>Z</i>	4	2	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.597	1.494	1.412	1.477
μ [mm ⁻¹]	0.246	0.215	0.194	0.219
<i>F</i> (000)	1152	576	630	1112
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.2 × 0.2	0.1 × 0.04 × 0.03	0.3 × 0.17 × 0.07	0.4 × 0.2 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	3.58–57.06	4.72–56.80	4.50–56.96	4.66–56.02
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gemessene Reflexe	65654	34200	31706	15895
unabhängige Reflexe	5740	5844	12976	5646
<i>R</i> _{int}	0.0516	0.0443	0.0447	0.0561
Restraints	0	1	3	0
verfeinerte Parameter	357	337	737	316
<i>S</i> ^{a)}	1.033	1.038	1.019	1.024
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0302/0.6256	0.0318/0.3365	0.0283/0.4551	0.0658/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0246	0.0279	0.0410	0.0398
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0608	0.0678	0.0870	0.1006
absoluter Strukturparameter	0.00(7)	0.02(7)	0.00(7)	0.00(10)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.295/-0.226	+0.366/-0.263	+0.603/-0.503	+0.519/-0.437

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

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

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **13**, **14**·CH₃OH, **17**·CH₃OH·CH₃CN und **19**.

	13	14 ·CH ₃ OH	17 ·CH ₃ OH·CH ₃ CN	19
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₁₄ Si ₂	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₁₅ Si ₂	C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₁₃ Si ₂	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₁₂ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	550.59	610.68	663.74	540.56
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	173(2)	203(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>C</i> 2 (5)
<i>a</i> [Å]	7.8409(6)	15.9945(18)	8.4444(7)	25.0742(12)
<i>b</i> [Å]	12.3676(13)	19.580(2)	15.9973(18)	8.7643(4)
<i>c</i> [Å]	23.1111(18)	8.1186(7)	11.3019(10)	20.0808(8)
β [°]	90	90	101.936(10)	91.699(3)
<i>V</i> [Å ³]	2241.2(3)	2542.5(5)	1493.7(2)	4411.0(3)
<i>Z</i>	4	4	2	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.632	1.595	1.476	1.628
μ [mm ⁻¹]	0.239	0.222	0.192	0.237
<i>F</i> (000)	1152	1288	696	2240
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.11 × 0.10 × 0.09	0.4 × 0.4 × 0.3	0.37 × 0.12 × 0.07
Messbereich 2θ [°]	5.48–56.2	3.28–56.82	5.52–56.22	3.24–56.70
Index-Breite	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 26, –10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
gemessene Reflexe	32986	54782	19762	96139
unabhängige Reflexe	5447	6333	7082	10899
<i>R</i> _{int}	0.0420	0.1011	0.0460	0.0602
Restraints	0	1	1	1
verfeinerte Parameter	332	377	419	654
<i>S</i> ^{a)}	1.204	1.041	1.125	1.066
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0497/3.0940	0.0525/3.9377	0.0403/1.5737	0.0429/2.7787
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0494	0.0543	0.0517	0.0347
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1178	0.1350	0.1168	0.0887
absoluter Strukturparameter	0.00(16)	–0.02(15)	–0.01(12)	0.00(9)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.500/–0.350	+0.353/–0.361	+0.524/–0.334	+0.399/–0.251

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

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

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

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

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **20**, **22**, **24** und **26**.

	20	22	24	26
Empirische Formel	C ₈ H ₁₇ IN ₂ O ₃ Si	C ₂₀ H ₃₆ N ₄ O ₁₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₆ Si	C ₂₂ H ₂₆ IO ₃ PSi
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	344.23	580.71	348.47	524.39
Messtemperatur [K]	193(2)	100(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	11.6039(12)	8.7418(7)	10.191(2)	8.9811(18)
<i>b</i> [Å]	7.5643(12)	10.3555(7)	13.415(3)	16.513(3)
<i>c</i> [Å]	16.2658(16)	15.0039(11)	14.359(3)	16.545(3)
α [°]	90	90	94.43(3)	90
β [°]	100.064(11)	105.649(4)	94.78(3)	103.74(3)
γ [°]	90	90	103.98(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	1405.8(3)	1307.89(17)	1888.6(7)	2383.4(8)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.626	1.475	1.226	1.461
μ [mm ⁻¹]	2.356	0.205	0.153	1.480
<i>F</i> (000)	680	616	752	1056
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.5	0.15 × 0.05 × 0.05	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.4
Messbereich 2 θ [°]	5.96–56.08	2.82–66.62	4.78–58.24	4.94–58.22
Index-Breite	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 2, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	16004	38122	27502	33886
unabhängige Reflexe	3093	9708	9287	5939
<i>R</i> _{int}	0.0340	0.0820	0.0375	0.0541
Restraints	0	1	0	0
verfeinerte Parameter	140	355	435	256
<i>S</i> ^{a)}	1.047	1.063	1.046	1.190
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0393/1.1760	0.0591/0.1008	0.0730/0.6061	0.0074/4.2683
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0271	0.0472	0.0490	0.0366
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0724	0.1135	0.1370	0.0760
absoluter Strukturparameter	—	–0.01(7)	—	—
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.555/–0.573	+0.549/–0.790	+0.652/–0.304	+0.680/–0.418

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

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

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

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

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **27**, **28**·3DMSO, **35** und **36**.

	27	28 ·3DMSO	35	36
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₅ O ₆ PSi	C ₂₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₇ S ₃ Si ₂	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ Se ₂ Si	C ₂₀ H ₁₉ NS ₂ Se ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	432.47	789.00	491.37	523.49
Messtemperatur [K]	173(2)	193(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.9210(17)	14.080(3)	9.938(2)	10.240(2)
<i>b</i> [Å]	21.610(3)	9.0774(18)	12.996(3)	13.637(3)
<i>c</i> [Å]	10.594(2)	14.546(3)	15.330(3)	15.604(3)
β [°]	103.50(2)	98.05(3)	95.67(3)	106.08(3)
<i>V</i> [Å ³]	2208.5(6)	1840.7(6)	1970.2(7)	2093.6(7)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.301	1.424	1.657	1.661
μ [mm ⁻¹]	0.212	0.338	3.828	3.793
<i>F</i> (000)	912	836	976	1040
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.3	0.4 × 0.35 × 0.3	0.5 × 0.5 × 0.4	0.6 × 0.2 × 0.08
Messbereich 2θ [°]	5.46–58.22	5.30–52.90	5.34–58.26	5.10–58.28
Index-Breite	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	28266	13590	32768	29679
unabhängige Reflexe	5859	7363	5250	5143
<i>R</i> _{int}	0.0439	0.1275	0.0798	0.0585
Restraints	0	1	0	114
verfeinerte Parameter	269	445	240	230
<i>S</i> ^{a)}	1.063	0.970	1.037	1.065
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0586/0.3947	0.1354/0.0000	0.0563/0.0000	0.0386/2.0312
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0350	0.0818	0.0337	0.0405
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0978	0.2217	0.0919	0.0956
absoluter Strukturparameter	—	–0.16(15)	—	—
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.389/–0.277	+0.782/–0.605	+0.876/–1.002	+0.665/–0.403

a) $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.b) $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.c) $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.d) $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A5: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **37–39** und **41**.

	37	38	39	41
Empirische Formel	C ₂₀ H ₁₉ NSe ₄ Si	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃ Se ₂ Si	C ₁₇ H ₁₉ NOSe ₄ Si	C ₁₅ H ₁₇ NSe ₄ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	617.29	471.34	597.26	555.23
Messtemperatur [K]	193(2)	100(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>Pca</i> 2 ₁ (29)
<i>a</i> [Å]	6.5504(13)	19.255(4)	13.8787(18)	10.6206(12)
<i>b</i> [Å]	16.095(3)	9.2112(18)	11.6100(12)	20.688(3)
<i>c</i> [Å]	20.240(4)	20.130(4)	13.0991(17)	8.4939(17)
β [°]	90	90	103.679(15)	90
<i>V</i> [Å ³]	2133.9(7)	3570.3(12)	2050.8(4)	1866.2(5)
<i>Z</i>	4	8	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.921	1.754	1.934	1.976
μ [mm ⁻¹]	6.938	4.225	7.218	7.920
<i>F</i> (000)	1184	1872	1144	1056
Kristalldimensionen [mm]	0.40 × 0.25 × 0.25	0.20 × 0.15 × 0.08	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2θ [°]	4.76–58.10	4.04–66.66	4.62–58.24	5.50–58.08
Index-Breite	$-8 \leq h \leq 8,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-27 \leq l \leq 27$	$-29 \leq h \leq 29,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-30 \leq l \leq 30$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-28 \leq k \leq 28,$ $-11 \leq l \leq 11$
gemessene Reflexe	30820	216549	27916	25873
unabhängige Reflexe	5584	6860	5447	4674
<i>R</i> _{int}	0.0404	0.0541	0.0418	0.0574
Restraints	0	0	0	1
verfeinerte Parameter	240	220	228	195
<i>S</i> ^{a)}	1.075	1.073	1.013	1.052
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0319/0.2462	0.0225/1.9603	0.0320/0.0525	0.0521/1.7911
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0238	0.0185	0.0253	0.0348
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0564	0.0494	0.0574	0.0888
absoluter Strukturparameter	-0.008(9)	—	—	0.008(14)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.527/-0.425	+0.585/-0.300	+0.482/-0.552	+0.957/-0.648

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

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

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

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

Tabelle A6: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **44**, **49**, **52** und **54**.

	44	49	52	54
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₉ NSe ₄ Si	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₂ Si	C ₁₇ H ₁₆ BrNO ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	651.39	204.27	329.85	374.31
Messtemperatur [K]	99(2)	100(2)	100(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	17.9549(6)	8.8660(13)	12.1302(4)	12.146(2)
<i>b</i> [Å]	10.8674(4)	12.571(2)	16.1066(6)	16.239(3)
<i>c</i> [Å]	13.0446(4)	10.4443(18)	8.1491(2)	8.3502(17)
β [°]	110.9890(10)	104.163(8)	104.9960(10)	104.21(3)
<i>V</i> [Å ³]	2376.42(14)	1128.7(3)	1537.92(9)	1596.5(6)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.821	1.202	1.425	1.557
μ [mm ⁻¹]	6.235	0.078	0.332	2.656
<i>F</i> (000)	1272	440	688	760
Kristalldimensionen [mm]	0.20 × 0.20 × 0.06	0.45 × 0.17 × 0.17	0.290 × 0.170 × 0.096	0.4 × 0.2 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	4.86–66.28	4.02–69.46	3.48–66.66	5.92–58.26
Index-Breite	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gemessene Reflexe	109764	34877	75536	30394
unabhängige Reflexe	9054	9619	5866	4268
<i>R</i> _{int}	0.0653	0.0638	0.0429	0.0518
Restraints	0	1	0	0
verfeinerte Parameter	260	289	201	201
<i>S</i> ^{a)}	1.044	1.030	1.076	1.048
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0189/1.0417	0.0660/0.0850	0.0471/0.5433	0.0591/0.8754
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0204	0.0466	0.0298	0.0394
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0513	0.1222	0.0884	0.1091
absoluter Strukturparameter	—	0.0(7)	—	—
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.679/-0.497	+0.404/-0.205	+0.602/-0.329	+0.616/-0.801

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

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

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

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

Tabelle A7: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **55**·CH₃CN und **56–58**.

	55 ·CH ₃ CN	56	57	58
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₂ IN ₃ O ₂ Si	C ₃₄ H ₃₂ I ₂ N ₂ O ₄ Si ₂	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₅ SSi	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	503.41	842.60	443.47	320.42
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	101(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>C2/c</i> (15)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	15.330(3)	8.2351(11)	8.2887(3)	11.208(2)
<i>b</i> [Å]	16.316(3)	17.7857(19)	21.1380(6)	17.030(3)
<i>c</i> [Å]	19.688(4)	12.4288(17)	10.9784(3)	8.4652(17)
β [°]	97.25(3)	105.751(16)	101.5640(16)	104.15(3)
<i>V</i> [Å ³]	4885.2(17)	1752.1(4)	1884.44(10)	1566.8(5)
<i>Z</i>	8	2	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.369	1.597	1.563	1.358
μ [mm ⁻¹]	1.379	1.902	0.296	0.161
<i>F</i> (000)	2016	832	912	672
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.4 × 0.3	0.25 × 0.22 × 0.2	0.25 × 0.16 × 0.14	0.25 × 0.2 × 0.15
Messbereich 2θ [°]	5.00–58.22	5.34–58.28	3.86–66.42	5.94–58.28
Index-Breite	$-20 \leq h \leq 20$, $-22 \leq k \leq 22$, $-26 \leq l \leq 26$	$-11 \leq h \leq 11$, $-24 \leq k \leq 20$, $-16 \leq l \leq 16$	$-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 32$, $0 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14$, $-23 \leq k \leq 23$, $-11 \leq l \leq 11$
gemessene Reflexe	34656	13811	49332	22348
unabhängige Reflexe	6490	4683	7215	4112
<i>R</i> _{int}	0.0433	0.0402	0.0414	0.0473
Restraints	68	0	0	0
verfeinerte Parameter	286	201	265	210
<i>S</i> ^{a)}	1.111	0.944	1.099	1.036
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0858/6.1174	0.0430/0.0000	0.0412/0.6024	0.0786/0.2039
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0419	0.0329	0.0305	0.0445
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.1415	0.0808	0.0843	0.1290
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+2.097/–0.651	+0.483/–0.876	+0.546/–0.253	+0.686/–0.312

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

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

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

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

Tabelle A8: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **59**, **60**, **61**·CH₃CN und **62**·CH₃CN.

	59	60	61 ·CH ₃ CN	62 ·CH ₃ CN
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ Si	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ Si	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ SSi	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ SeSi
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	336.42	336.43	444.61	491.51
Messtemperatur [K]	100(2)	183(2)	100(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1 (2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	8.9291(3)	16.637(3)	10.8288(3)	11.0467(13)
<i>b</i> [Å]	10.3266(4)	10.020(2)	22.4627(5)	22.488(4)
<i>c</i> [Å]	18.5652(6)	20.450(4)	9.7599(2)	9.8776(11)
α [°]	90.3330(19)	90	90	90
β [°]	96.0580(17)	109.38(3)	107.5170(10)	107.501(13)
γ [°]	110.8350(16)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1589.24(10)	3215.9(11)	2263.95(9)	2340.2(5)
<i>Z</i>	4	8	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.406	1.390	1.304	1.395
μ [mm ⁻¹]	0.167	0.164	0.221	1.680
<i>F</i> (000)	704	1408	936	1008
Kristalldimensionen [mm]	0.273 × 0.105 × 0.051	0.5 × 0.3 × 0.3	0.25 × 0.15 × 0.10	0.3 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	4.22–61.44	4.82–58.14	3.62–66.62	4.26–55.98
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gemessene Reflexe	31177	22902	142768	30384
unabhängige Reflexe	9772	4053	8680	5552
<i>R</i> _{int}	0.0460	0.0344	0.0533	0.0884
Restraints	0	0	0	0
verfeinerte Parameter	438	219	283	283
<i>S</i> ^{a)}	1.077	1.071	1.046	0.947
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0339/0.7130	0.0512/1.5922	0.0518/0.8253	0.0426/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0377	0.0349	0.0340	0.0342
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0951	0.0968	0.0988	0.0822
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.503/-0.332	+0.381/-0.3422	+0.600/-0.437	+0.542/-0.460

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

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

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

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

Tabelle A9: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **63**, **65**, **67**·CH₃CN und **68**·CH₃CN.

	63	65	67 ·CH ₃ CN	68 ·CH ₃ CN
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₀ CINO ₂ Si	C ₁₆ H ₂₂ CINO ₂ Si	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₄ Si	C ₂₉ H ₂₅ F ₃ N ₂ O ₄ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	309.86	323.89	496.62	550.60
Messtemperatur [K]	173(2)	193(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	8.4018(13)	11.851(2)	9.3015(19)	10.541(2)
<i>b</i> [Å]	9.8357(17)	11.003(2)	10.194(2)	28.963(6)
<i>c</i> [Å]	9.8672(16)	13.305(3)	14.386(3)	9.3142(19)
α [°]	80.70(2)	90	78.83(3)	90
β [°]	81.951(19)	99.64(3)	81.14(3)	107.75(3)
γ [°]	76.922(19)	90	73.31(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	779.3(2)	1710.5(6)	1274.9(4)	2708.4(9)
<i>Z</i>	2	4	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.319	1.258	1.294	1.350
μ [mm ⁻¹]	0.322	0.297	0.130	0.145
<i>F</i> (000)	328	688	524	1144
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.4 × 0.3 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	7.86–58.14	5.08–58.22	4.74–55.96	4.94–58.08
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gemessene Reflexe	11162	24546	16712	27827
unabhängige Reflexe	3775	8678	5654	7018
<i>R</i> _{int}	0.0314	0.0292	0.0442	0.0658
Restraints	0	43	0	0
verfeinerte Parameter	186	387	329	355
<i>S</i> ^{a)}	1.136	1.034	0.982	0.969
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0665/0.2006	0.0779/0.1376	0.0596/0.0000	0.0622/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0334	0.0393	0.0390	0.0453
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1112	0.1117	0.1033	0.1180
absoluter Strukturparameter	—	-0.02(5)	—	—
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.459/-0.361	+0.418/-0.245	+0.338/-0.286	+0.397/-0.346

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

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

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

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

Tabelle A10: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **71**, **73**, **75** und **76**.

	71	73	75	76
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ OSSi	C ₁₂ H ₁₄ FNOSSi	C ₁₈ H ₁₅ ClF ₃ NOSSi	C ₁₇ H ₁₁ ClF ₅ NOSSi
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	336.48	267.39	413.91	435.87
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)	183(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	12.321(3)	8.5019(15)	8.1896(10)	11.1904(10)
<i>b</i> [Å]	10.077(2)	9.9818(13)	14.650(3)	12.4881(17)
<i>c</i> [Å]	14.083(3)	15.248(2)	14.984(2)	12.7298(12)
β [°]	105.27(3)	90	93.838(16)	90
<i>V</i> [Å ³]	1686.7(6)	1294.1(3)	1793.7(5)	1778.9(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.325	1.372	1.533	1.627
μ [mm ⁻¹]	0.268	0.338	0.433	0.457
<i>F</i> (000)	704	560	848	880
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.4	0.4 × 0.4 × 0.3	0.4 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	5.30–58.10	4.88–58.14	5.56–58.18	4.56–58.12
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	20593	18671	25507	13702
unabhängige Reflexe	4431	3444	4576	4704
<i>R</i> _{int}	0.0407	0.0359	0.0322	0.0508
Restraints	0	0	0	0
verfeinerte Parameter	210	157	237	246
<i>S</i> ^{a)}	1.061	1.074	1.110	1.067
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0632/0.1056	0.0384/0.4512	0.0524/0.5376	0.0571/0.2612
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0343	0.0302	0.0327	0.0351
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0984	0.0770	0.0927	0.0949
absoluter Strukturparameter	—	-0.01(7)	—	0.00(6)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.331/-0.199	+0.284/-0.227	+0.406/-0.353	+0.350/-0.465

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

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

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

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

Tabelle A11: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **79**, **81**·1/2CH₃CN, **83** und **84**.

	79	81 ·1/2CH ₃ CN	83	84
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ Si	C ₁₉ H _{16,5} ClN _{2,5} O ₂ Si	C ₁₇ H ₁₆ ClGeNO ₂	C ₁₇ H ₁₆ ClGeNOS
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	342.89	359.39	374.35	390.41
Messtemperatur [K]	183(2)	173(2)	183(2)	183(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	8.8824(14)	12.142(2)	7.8688(8)	11.0758(12)
<i>b</i> [Å]	18.746(2)	14.677(3)	11.5327(12)	8.7081(13)
<i>c</i> [Å]	10.4063(15)	20.093(4)	17.6342(18)	17.2397(19)
β [°]	103.011(18)	90	90	94.502(13)
<i>V</i> [Å ³]	1688.3(4)	3580.8(12)	1600.3(3)	1657.6(4)
<i>Z</i>	4	8	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.349	1.333	1.554	1.564
μ [mm ⁻¹]	0.303	0.290	2.087	2.135
<i>F</i> (000)	720	1496	760	792
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.4 × 0.1	0.4 × 0.4 × 0.2	0.3 × 0.2 × 0.2	0.5 × 0.4 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.18–58.38	4.80–58.30	4.62–58.26	4.74–58.22
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	24389	44204	17927	23222
unabhängige Reflexe	4526	4773	4264	4300
<i>R</i> _{int}	0.0545	0.0779	0.0414	0.0339
Restraints	0	0	0	0
verfeinerte Parameter	211	224	201	201
<i>S</i> ^{a)}	1.039	1.009	1.049	1.075
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0668/0.2104	0.0560/0.2430	0.0320/0.3829	0.0473/0.3109
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0413	0.0395	0.0257	0.0261
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1184	0.1059	0.0601	0.0730
absoluter Strukturparameter	—	—	-0.004(8)	—
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.304/-0.478	+0.381/-0.356	+0.316/-0.328	+0.481/-0.404

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

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

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

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

Tabelle A12: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **85** und **86**.

	85	86
Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₆ GeINOS	C ₁₈ H ₁₉ ClGeN ₂ O
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	481.86	387.39
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	10.4246(11)	10.988(2)
<i>b</i> [Å]	10.6209(11)	9.7956(14)
<i>c</i> [Å]	15.7574(15)	16.995(3)
β [°]	91.506(12)	108.75(2)
<i>V</i> [Å ³]	1744.0(3)	1732.1(5)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.835	1.486
μ [mm ⁻¹]	3.647	1.928
<i>F</i> (000)	936	792
Kristalldimensionen [mm]	0.6 × 0.5 × 0.4	0.4 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.48–58.16	4.86–58.06
Index-Breite	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	15630	26620
unabhängige Reflexe	4630	4566
<i>R</i> _{int}	0.0368	0.0496
Restraints	0	0
verfeinerte Parameter	201	211
<i>S</i> ^{a)}	1.054	1.036
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0252/2.2086	0.0554/0.4994
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0252	0.0356
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0634	0.0922
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.566/-0.721	+0.768/-0.657

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

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

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

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

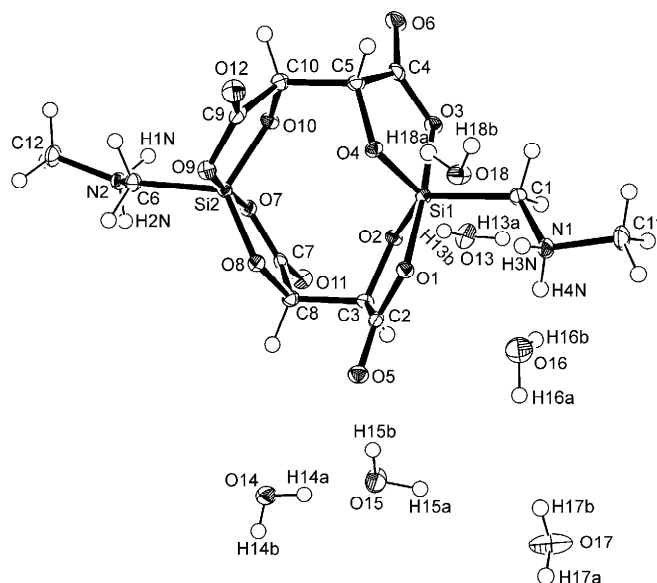
Verbindung $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. A1: Struktur von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von $3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	5691(2)	9068(1)	1833(1)	13(1)
C2	4442(2)	6663(1)	1840(1)	12(1)
C3	2912(2)	6969(1)	1495(1)	11(1)
C4	2331(2)	9580(1)	2950(1)	13(1)
C5	2936(2)	8914(1)	3535(1)	12(1)
C6	-1125(2)	6330(1)	3620(1)	13(1)
C7	44(2)	6911(1)	1693(1)	12(1)
C8	1580(2)	6425(1)	1844(1)	12(1)
C9	2219(2)	7520(1)	4257(1)	14(1)
C10	1596(2)	8371(1)	3868(1)	13(1)
C11	8477(2)	9212(1)	1500(1)	22(1)
C12	-3989(2)	6153(1)	3748(1)	17(1)
N1	7194(1)	8585(1)	1710(1)	15(1)
N2	-2680(1)	6405(1)	3253(1)	13(1)
O1	5094(1)	7315(1)	2223(1)	11(1)
O2	2730(1)	7912(1)	1666(1)	11(1)
O3	2861(1)	9384(1)	2282(1)	13(1)
O4	3961(1)	8301(1)	3164(1)	11(1)
O5	4963(1)	5895(1)	1784(1)	15(1)
O6	1471(1)	10214(1)	3084(1)	19(1)
O7	-602(1)	7193(1)	2309(1)	12(1)
O8	1784(1)	6388(1)	2626(1)	12(1)
O17	9542(2)	5541(1)	107(1)	36(1)
O14	1685(1)	4209(1)	376(1)	19(1)
O15	4402(1)	5135(1)	376(1)	23(1)
O16	5874(2)	7630(1)	513(1)	26(1)
Si1	4043(1)	8379(1)	2236(1)	10(1)
Si2	502(1)	6957(1)	3143(1)	10(1)
Si2	502(1)	6957(1)	3143(1)	10(1)

Tabelle A14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 3·6H₂O.

C1–N1	1.4941(17)	C5–C10	1.5269(18)	C11–N1	1.4886(18)
C1–Si1	1.8881(14)	C6–N2	1.4991(18)	C12–N2	1.4837(17)
C2–O5	1.2182(16)	C6–Si2	1.8845(14)	O1–Si1	1.8058(9)
C2–O1	1.3062(16)	C7–O11	1.2184(17)	O2–Si1	1.6739(10)
C2–C3	1.5249(18)	C7–O7	1.3055(16)	O3–Si1	1.7945(10)
C3–O2	1.4259(15)	C7–C8	1.5297(18)	O4–Si1	1.6724(10)
C3–C8	1.5336(18)	C8–O8	1.4158(16)	O7–Si2	1.8086(10)
C4–O6	1.2142(16)	C9–O12	1.2205(17)	O8–Si2	1.6683(10)
C4–O3	1.3157(17)	C9–O9	1.3001(17)	O9–Si2	1.8062(10)
C4–C5	1.5260(19)	C9–C10	1.5276(19)	O10–Si2	1.6659(9)
C5–O4	1.4261(15)	C10–O10	1.4149(16)		
N1–C1–Si1	117.17(9)	C7–C8–C3	109.50(10)	O2–Si1–O3	88.89(5)
O5–C2–O1	124.28(12)	O12–C9–O9	124.55(13)	O4–Si1–O1	88.53(5)
O5–C2–C3	123.88(12)	O12–C9–C10	123.45(13)	O2–Si1–O1	88.71(5)
O1–C2–C3	111.80(11)	O9–C9–C10	112.00(11)	O3–Si1–O1	175.10(5)
O2–C3–C2	107.06(11)	O10–C10–C5	109.13(11)	O4–Si1–C1	116.79(6)
O2–C3–C8	109.56(10)	O10–C10–C9	107.50(11)	O2–Si1–C1	119.60(6)
C2–C3–C8	109.24(10)	C5–C10–C9	109.85(11)	O3–Si1–C1	90.35(5)
O6–C4–O3	124.01(13)	C11–N1–C1	112.92(11)	O1–Si1–C1	94.55(5)
O6–C4–C5	124.31(13)	C12–N2–C6	113.55(11)	O10–Si2–O8	123.09(5)
O3–C4–C5	111.68(11)	C2–O1–Si1	115.07(8)	O10–Si2–O9	89.43(5)
O4–C5–C4	107.12(11)	C3–O2–Si1	117.05(8)	O8–Si2–O9	88.83(5)
O4–C5–C10	108.84(10)	C4–O3–Si1	114.73(8)	O10–Si2–O7	88.25(5)
C4–C5–C10	110.18(11)	C5–O4–Si1	116.62(8)	O8–Si2–O7	89.05(5)
N2–C6–Si2	115.52(9)	C7–O7–Si2	114.65(8)	O9–Si2–O7	175.34(5)
O11–C7–O7	124.45(13)	C8–O8–Si2	116.77(8)	O10–Si2–C6	116.76(6)
O11–C7–C8	124.02(12)	C9–O9–Si2	114.26(9)	O8–Si2–C6	120.13(6)
O7–C7–C8	111.49(11)	C10–O10–Si2	116.60(8)	O9–Si2–C6	90.20(5)
O8–C8–C7	107.57(11)	O4–Si1–O2	123.59(5)	O7–Si2–C6	94.46(5)
O8–C8–C3	109.39(11)	O4–Si1–O3	89.24(5)		

Tabelle A15: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von 3·6H₂O.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N2–H1N...O1 ^[a]	0.887(19)	2.476(18)	2.9820(15)	116.7(14)
N2–H1N...O7 ^[a]	0.887(19)	2.398(18)	2.7253(15)	102.1(13)
N2–H1N...O18 ^[a]	0.887(19)	2.011(19)	2.8304(16)	153.1(16)
N2–H2N...O7 ^[b]	0.903(19)	2.601(18)	2.7253(15)	88.1(12)
N2–H2N...O3 ^[b]	0.903(19)	2.484(19)	3.1204(15)	127.9(16)
N2–H2N...O6 ^[b]	0.903(19)	2.308(19)	3.1473(16)	154.5(15)
N1–H3N...O1 ^[c]	0.898(18)	2.516(17)	2.7568(15)	95.9(12)
N1–H3N...O7 ^[c]	0.898(18)	2.336(17)	2.9902(15)	129.6(14)
N1–H3N...O18 ^[c]	0.898(18)	2.138(18)	2.8960(17)	141.6(15)
N1–H4N...O1 ^[d]	0.885(18)	2.643(18)	2.7568(15)	88.0(12)
N1–H4N...O16 ^[d]	0.885(18)	1.988(18)	2.8077(18)	153.4(16)
O13–H13...O17	0.83(2)	1.90(3)	2.7179(19)	168(2)
O13–H13B...O2	0.81(2)	2.05(2)	2.8483(15)	167(2)
O14–H14A...O15	0.88(3)	1.85(3)	2.7093(17)	167(2)
O14–H14B...O9 ^[e]	0.76(2)	2.68(2)	3.2524(14)	135(2)
O14–H14B...O12 ^[e]	0.76(2)	2.04(2)	2.7852(15)	166(2)
O15–H15A...O13	0.90(2)	1.92(2)	2.8069(17)	170(2)
O15–H15B...O5	0.82(2)	1.99(2)	2.8049(15)	177(3)
O16–H16A...O13	0.90(2)	2.00(2)	2.8878(18)	173(2)
O16–H16B...O11 ^[f]	0.72(3)	2.56(3)	3.1172(16)	136(2)
O16–H16B...O17 ^[f]	0.72(3)	2.46(3)	3.126(2)	156(3)
O17–H17A...O11	0.77(2)	2.13(2)	2.8059(18)	146(2)

O17–H17B…O14	0.81(3)	1.92(3)	2.7332(19)	174(3)
O18–H18A…O4	0.86(3)	2.02(3)	2.7787(14)	148(2)
O18–H18B…O10 ^[gl]	0.874(19)	2.663(18)	2.9888(15)	103.4(14)
O18–H18B…O14 ^[gl]	0.874(19)	2.033(19)	2.8673(15)	159.3(16)

[a] O1…H1N…O7 = 99.5(6)°; O1…H1N…O18 = 84.5(6)°; O7…H1N…O18 = 89.6(7)°.
 [b] O7…H2N…O3 = 130.4(8)°; O7…H2N…O6 = 77.5(5)°; O3…H2N…O6 = 55.4(4)°.
 [c] O1…H3N…O7 = 100.1(6)°; O1…H3N…O18 = 81.0(6)°; O7…H3N…O18 = 88.2(6)°.
 [d] O1…H4N…O16 = 85.5(6)°. [e] O9…H14B…O12 = 54.5(5)°. [f] O11…H16B…O17 = 68.0(6)°.
 [g] O10…H18B…O14 = 68.0(6)°.

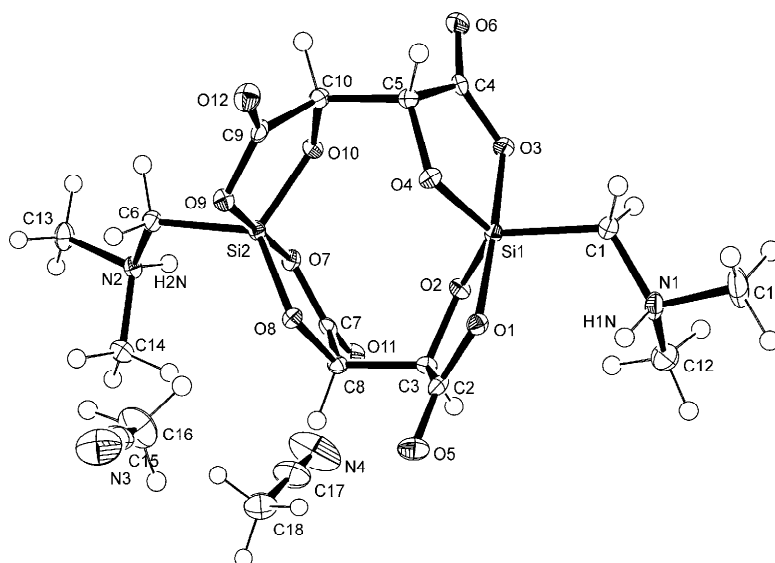
Verbindung 5·2CH₃CN

Abb. A2: Struktur von 5·2CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungselipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von 5·2CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	8859(2)	1573(2)	926(1)	18(1)
C2	6297(2)	3047(2)	2262(1)	12(1)
C3	6228(2)	4706(2)	1846(1)	11(1)
C4	11470(2)	4821(2)	1648(1)	13(1)
C5	11539(2)	4151(2)	2467(1)	13(1)
C6	9252(2)	8950(2)	3855(1)	13(1)
C7	6616(2)	7726(2)	2070(1)	12(1)
C8	6286(2)	6104(2)	2443(1)	11(1)
C9	11314(2)	5125(2)	3806(1)	12(1)
C10	11602(2)	5637(2)	3010(1)	12(1)
C11	7907(3)	-1149(3)	392(1)	31(1)
C12	6193(2)	1276(3)	216(1)	30(1)
C13	8680(2)	11908(2)	4066(1)	18(1)
C14	6588(2)	9853(2)	3865(1)	16(1)
C15	6518(2)	4404(3)	5329(1)	23(1)
C16	6206(3)	5730(3)	4763(1)	38(1)
C17	2871(2)	10564(3)	1508(1)	33(1)
C18	2730(2)	9580(3)	2178(1)	28(1)
N1	7493(2)	443(2)	738(1)	17(1)

N2	8103(2)	10333(2)	3665(1)	12(1)
N3	6752(2)	3392(3)	5783(1)	34(1)
N4	2968(3)	11343(3)	987(1)	60(1)
O1	7512(1)	2184(2)	2161(1)	12(1)
O2	7524(1)	4813(1)	1473(1)	12(1)
O3	10151(1)	4459(2)	1193(1)	14(1)
O4	10168(1)	3218(2)	2468(1)	12(1)
O5	5368(1)	2602(2)	2650(1)	19(1)
O6	12504(1)	5616(2)	1455(1)	18(1)
O7	7990(1)	8313(1)	2385(1)	11(1)
O8	7500(1)	5830(1)	3092(1)	11(1)
O9	10044(1)	5808(1)	3953(1)	12(1)
O10	10438(1)	6789(1)	2686(1)	11(1)
O11	5736(1)	8394(2)	1545(1)	16(1)
O12	12148(1)	4192(2)	4241(1)	17(1)
Si1	8834(1)	3308(1)	1649(1)	10(1)
Si2	9031(1)	7089(1)	3181(1)	10(1)

Tabelle A17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 5·2CH₃CN.

C1–N1	1.494(2)	C6–Si2	1.8963(16)	C15–N3	1.131(3)
C1–Si1	1.8907(17)	C7–O11	1.2107(19)	C15–C16	1.448(3)
C2–O5	1.2118(18)	C7–O7	1.3179(19)	C17–N4	1.124(3)
C2–O1	1.3154(19)	C7–C8	1.515(2)	C17–C18	1.440(3)
C2–C3	1.519(2)	C8–O8	1.4211(18)	N1–H1N	0.88(2)
C3–O2	1.4200(17)	C9–O12	1.215(2)	O1–Si1	1.8367(11)
C3–C8	1.532(2)	C9–O9	1.3141(18)	O2–Si1	1.6613(12)
C4–O6	1.2124(19)	C9–C10	1.520(2)	O3–Si1	1.7876(11)
C4–O3	1.3104(19)	C10–O10	1.4191(19)	O4–Si1	1.6737(11)
C4–C5	1.522(2)	C11–N1	1.493(2)	O7–Si2	1.8092(11)
C5–O4	1.4222(18)	C12–N1	1.483(2)	O8–Si2	1.6704(11)
C5–C10	1.524(2)	C13–N2	1.493(2)	O9–Si2	1.7982(11)
C6–N2	1.500(2)	C14–N2	1.492(2)	O10–Si2	1.6581(11)
N1–C1–Si1	119.18(11)	O9–C9–C10	111.24(13)	C10–O10–Si2	116.15(9)
O5–C2–O1	124.79(15)	O10–C10–C9	108.10(12)	O2–Si1–O4	122.70(6)
O5–C2–C3	124.04(14)	O10–C10–C5	109.09(12)	O2–Si1–O3	91.36(6)
O1–C2–C3	111.15(12)	C9–C10–C5	111.47(13)	O4–Si1–O3	89.80(5)
O2–C3–C2	108.15(12)	N3–C15–C16	178.5(2)	O2–Si1–O1	88.26(5)
O2–C3–C8	110.09(12)	N4–C17–C18	179.3(2)	O4–Si1–O1	88.11(5)
C2–C3–C8	109.10(12)	H1N–N1–C12	104.4(13)	O3–Si1–O1	177.25(5)
O6–C4–O3	124.94(15)	H1N–N1–C11	108.2(15)	O2–Si1–C1	120.79(7)
O6–C4–C5	123.49(14)	C12–N1–C11	111.00(15)	O4–Si1–C1	116.51(7)
O3–C4–C5	111.56(13)	H1N–N1–C1	110.8(14)	O3–Si1–C1	89.63(7)
O4–C5–C4	107.83(12)	C12–N1–C1	110.73(15)	O1–Si1–C1	92.91(7)
O4–C5–C10	110.23(12)	C11–N1–C1	111.40(14)	O10–Si2–O8	122.16(6)
C4–C5–C10	107.41(13)	C14–N2–C13	110.46(13)	O10–Si2–O9	89.78(5)
N2–C6–Si2	117.70(10)	C14–N2–C6	110.50(13)	O8–Si2–O9	89.88(5)
O11–C7–O7	124.23(15)	C13–N2–C6	111.89(12)	O10–Si2–O7	89.78(5)
O11–C7–C8	124.38(15)	C2–O1–Si1	114.24(10)	O8–Si2–O7	88.72(5)
O7–C7–C8	111.39(13)	C3–O2–Si1	117.37(10)	O9–Si2–O7	178.02(6)
O8–C8–C7	107.63(12)	C4–O3–Si1	114.68(10)	O10–Si2–C6	116.20(7)
O8–C8–C3	110.76(12)	C5–O4–Si1	115.69(9)	O8–Si2–C6	121.64(6)
C7–C8–C3	108.96(12)	C7–O7–Si2	114.66(10)	O9–Si2–C6	90.49(6)
O12–C9–O9	124.86(14)	C8–O8–Si2	116.80(9)	O7–Si2–C6	91.44(6)
O12–C9–C10	123.90(14)	C9–O9–Si2	114.32(9)		

Tabelle A18: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Donor-H...Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H1N...O1 ^[a]	0.88(2)	2.35(2)	2.8577(18)	117.4(19)
N1-H1N...O7 ^[a]	0.88(2)	2.63(2)	3.3139(18)	135.8(17)
N1-H1N...O11 ^[a]	0.88(2)	2.10(2)	2.8186(19)	138(2)
N2-H2N...O1 ^[b]	0.84(2)	2.21(2)	2.9856(17)	155(2)
N2-H2N...O7 ^[b]	0.84(2)	2.29(2)	2.7574(17)	116(2)

[a] O1...H1N...O7 = 78.7(6)°; O1...H1N...O11 = 103.9(8)°; O7...H1N...O11 = 55.0(5)°.

[b] O1...H2N...O7 = 89.4(7)°.

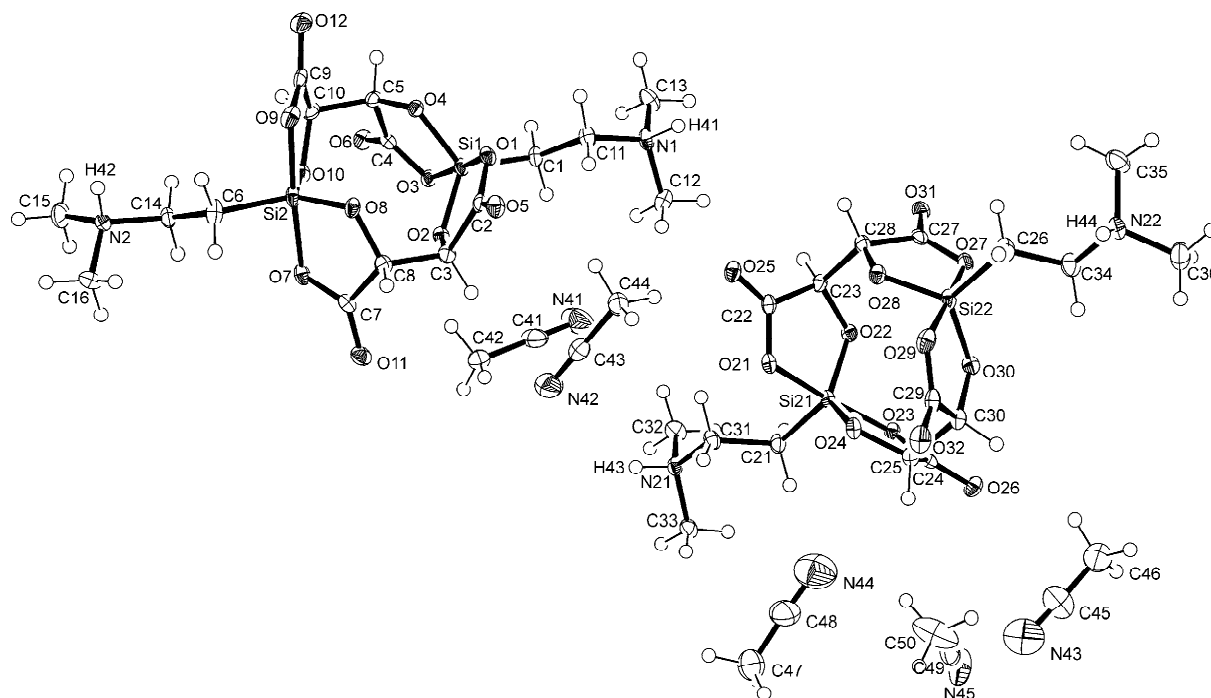
Verbindung $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$ 

Abb. A3: Struktur von $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	6877(1)	3103(1)	338(1)	14(1)
Si2	8872(1)	-1499(1)	-38(1)	17(1)
N1	4012(2)	7446(2)	1128(1)	17(1)
N2	11852(3)	-5616(2)	-909(1)	17(1)
O1	5283(2)	2592(2)	874(1)	15(1)
O2	8159(2)	1677(2)	918(1)	15(1)
O3	8581(2)	3425(2)	-225(1)	15(1)
O4	6392(2)	2702(2)	-400(1)	16(1)
O5	4863(2)	892(2)	1872(1)	20(1)
O6	9713(2)	3414(2)	-1368(1)	19(1)
O9	7211(2)	-1026(2)	-581(1)	21(1)
O10	9351(2)	-75(2)	-631(1)	16(1)

O7	10494(2)	-1804(2)	523(1)	18(1)
O8	7615(2)	-1096(2)	695(1)	16(1)
O12	5935(2)	727(2)	-1553(1)	26(1)
O11	10902(2)	-1715(2)	1664(1)	21(1)
C1	6093(3)	5227(3)	503(1)	16(1)
C2	5742(3)	1393(3)	1432(1)	15(1)
C3	7542(3)	706(3)	1470(1)	15(1)
C4	8703(3)	3209(3)	-894(1)	15(1)
C5	7450(3)	2639(3)	-1033(1)	16(1)
C6	9803(3)	-3647(3)	-177(2)	23(1)
C7	10027(3)	-1567(3)	1191(1)	16(1)
C8	8234(3)	-1026(3)	1329(1)	16(1)
C9	6988(3)	202(3)	-1126(1)	18(1)
C10	8250(3)	915(3)	-1172(1)	18(1)
C11	4463(3)	5836(3)	906(2)	18(1)
C12	5061(3)	7359(3)	1683(1)	23(1)
C13	3914(3)	8786(3)	489(2)	25(1)
C14	11240(3)	-3964(3)	-719(1)	17(1)
C15	13060(3)	-5736(3)	-1547(2)	29(1)
C16	12496(3)	-6931(3)	-276(2)	27(1)
Si21	5409(1)	7507(1)	4799(1)	14(1)
Si22	604(1)	9268(1)	5208(1)	17(1)
N21	10133(2)	5137(2)	3935(1)	16(1)
N22	-3997(3)	11827(3)	6061(1)	20(1)
O21	5164(2)	6189(2)	4286(1)	16(1)
O22	4271(2)	9093(2)	4218(1)	15(1)
O23	5430(2)	8916(2)	5350(1)	16(1)
O24	4643(2)	6609(2)	5548(1)	17(1)
O25	3901(2)	6263(2)	3335(1)	19(1)
O26	4826(2)	9427(2)	6495(1)	20(1)
O27	583(2)	11193(2)	4640(1)	18(1)
O28	1369(2)	8417(2)	4472(1)	17(1)
O29	810(2)	7304(2)	5752(1)	21(1)
O30	1735(2)	9429(2)	5784(1)	17(1)
O31	1268(2)	12219(2)	3492(1)	20(1)
O32	2048(2)	5525(2)	6726(1)	25(1)
C21	7617(3)	6835(3)	4605(2)	18(1)
C22	4224(3)	6930(3)	3741(1)	15(1)
C23	3572(3)	8757(3)	3682(1)	15(1)
C24	4870(3)	8665(3)	6027(1)	17(1)
C25	4240(3)	7329(3)	6178(1)	17(1)
C26	-1615(3)	10106(3)	5370(2)	26(1)
C27	1170(3)	11089(3)	3970(1)	17(1)
C28	1769(3)	9377(3)	3832(1)	16(1)
C29	1746(3)	6806(3)	6294(2)	20(1)
C30	2433(3)	8048(3)	6328(1)	17(1)
C31	8415(3)	5443(3)	4186(1)	18(1)
C32	10290(3)	6433(3)	3322(1)	23(1)
C33	11148(3)	4812(3)	4548(2)	20(1)
C34	-2227(3)	11308(3)	5872(2)	22(1)
C35	-4965(3)	12819(3)	5427(2)	28(1)
C36	-4455(4)	12683(4)	6692(2)	32(1)
C41	9868(4)	3713(4)	1896(2)	32(1)
C42	10744(3)	2023(3)	1855(2)	28(1)
C43	6637(4)	1508(3)	3384(2)	26(1)
C44	4922(3)	2320(3)	3390(2)	25(1)
C45	4117(4)	7958(4)	8541(2)	43(1)
C46	3034(4)	9543(4)	8318(2)	40(1)
C47	10781(4)	2581(4)	6781(2)	42(1)

C48	9339(5)	3771(5)	6556(2)	55(1)
C49	8919(4)	8036(4)	7567(2)	38(1)
C50	8000(5)	7087(5)	7531(3)	73(1)
N45	9626(4)	8758(4)	7584(2)	55(1)
N41	9169(4)	5040(3)	1925(2)	60(1)
N42	7989(3)	864(4)	3378(2)	44(1)
N43	4964(4)	6637(4)	8694(2)	64(1)
N44	8068(5)	4730(5)	6417(2)	76(1)

Tabelle A20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6**·5/2CH₃CN.

Si1–O2	1.6630(18)	C2–C3	1.521(3)	O27–C27	1.295(3)
Si1–O4	1.6669(17)	C3–C8	1.531(3)	O28–C28	1.411(3)
Si1–O1	1.8090(16)	C4–C5	1.519(3)	O29–C29	1.304(3)
Si1–O3	1.8408(17)	C5–C10	1.524(3)	O30–C30	1.414(3)
Si1–C1	1.875(2)	C6–C14	1.511(3)	O31–C27	1.228(3)
Si2–O8	1.6639(17)	C7–C8	1.518(3)	O32–C29	1.218(3)
Si2–O10	1.6693(17)	C9–C10	1.530(3)	C21–C31	1.525(3)
Si2–O9	1.8074(19)	Si21–O22	1.6670(18)	C22–C23	1.525(3)
Si2–O7	1.8409(18)	Si21–O24	1.6679(17)	C23–C28	1.525(3)
Si2–C6	1.876(2)	Si21–O21	1.8040(17)	C24–C25	1.514(3)
N1–C12	1.484(3)	Si21–O23	1.8393(16)	C25–C30	1.530(4)
N1–C13	1.489(3)	Si21–C21	1.874(3)	C26–C34	1.498(4)
N1–C11	1.510(3)	Si22–O28	1.6627(17)	C27–C28	1.517(3)
N2–C16	1.478(3)	Si22–O30	1.6694(18)	C29–C30	1.528(3)
N2–C15	1.495(3)	Si22–O29	1.8092(18)	C41–N41	1.139(4)
N2–C14	1.503(3)	Si22–O27	1.8382(17)	C41–C42	1.450(4)
O1–C2	1.307(3)	Si22–C26	1.873(3)	C43–N42	1.142(4)
O2–C3	1.412(3)	N21–C33	1.484(3)	C43–C44	1.448(4)
O3–C4	1.292(3)	N21–C32	1.488(3)	C45–N43	1.145(4)
O4–C5	1.411(3)	N21–C31	1.509(3)	C45–C46	1.403(5)
O5–C2	1.212(3)	N22–C35	1.479(4)	C47–C48	1.386(5)
O6–C4	1.225(3)	N22–C36	1.485(3)	C48–N44	1.169(5)
O9–C9	1.304(3)	N22–C34	1.511(3)	C49–N45	1.108(4)
O10–C10	1.418(3)	O21–C22	1.309(3)	C49–C50	1.455(6)
O7–C7	1.296(3)	O22–C23	1.416(3)	N41–H41	5.43(4)
O8–C8	1.412(3)	O23–C24	1.297(3)	N42–H42	10.76(3)
O12–C9	1.216(3)	O24–C25	1.411(3)	N43–H43	10.14(4)
O11–C7	1.228(3)	O25–C22	1.210(3)	N44–H44	10.35(5)
C1–C11	1.520(3)	O26–C24	1.228(3)		
O2–Si1–O4	121.78(9)	O4–C5–C10	110.30(19)	C23–O22–Si21	116.59(13)
O2–Si1–O1	89.16(8)	C4–C5–C10	109.55(19)	C24–O23–Si21	113.96(14)
O4–Si1–O1	89.13(8)	C14–C6–Si2	113.27(16)	C25–O24–Si21	117.44(14)
O2–Si1–O3	88.25(8)	O11–C7–O7	125.2(2)	C27–O27–Si22	113.85(15)
O4–Si1–O3	88.14(8)	O11–C7–C8	122.6(2)	C28–O28–Si22	117.38(14)
O1–Si1–O3	174.53(8)	O7–C7–C8	112.2(2)	C29–O29–Si22	114.77(15)
O2–Si1–C1	117.58(10)	O8–C8–C7	107.84(19)	C30–O30–Si22	116.52(14)
O4–Si1–C1	120.51(11)	O8–C8–C3	110.24(19)	C31–C21–Si21	116.67(17)
O1–Si1–C1	95.50(9)	C7–C8–C3	109.24(18)	O25–C22–O21	124.9(2)
O3–Si1–C1	89.97(9)	O12–C9–O9	125.7(2)	O25–C22–C23	123.9(2)
O8–Si2–O10	122.25(9)	O12–C9–C10	123.3(2)	O21–C22–C23	111.22(19)
O8–Si2–O9	89.53(8)	O9–C9–C10	111.0(2)	O22–C23–C22	107.93(19)
O10–Si2–O9	88.89(9)	O10–C10–C5	110.89(19)	O22–C23–C28	109.83(18)
O8–Si2–O7	88.44(8)	O10–C10–C9	107.8(2)	C22–C23–C28	109.17(18)
O10–Si2–O7	88.57(8)	C5–C10–C9	109.37(19)	O26–C24–O23	124.7(2)
O9–Si2–O7	175.25(8)	N1–C11–C1	114.49(18)	O26–C24–C25	123.0(2)
O8–Si2–C6	117.88(10)	N2–C14–C6	113.30(19)	O23–C24–C25	112.3(2)
O10–Si2–C6	119.85(10)	O22–Si21–O24	122.15(9)	O24–C25–C24	107.60(19)

O9–Si2–C6	93.01(11)	O22–Si21–O21	89.19(8)	O24–C25–C30	110.7(2)
O7–Si2–C6	91.73(11)	O24–Si21–O21	88.42(8)	C24–C25–C30	109.27(19)
C12–N1–C13	111.46(19)	O22–Si21–O23	88.40(8)	C34–C26–Si22	113.97(18)
C12–N1–C11	112.0(2)	O24–Si21–O23	88.12(8)	O31–C27–O27	125.2(2)
C13–N1–C11	113.3(2)	O21–Si21–O23	173.89(8)	O31–C27–C28	122.4(2)
C16–N2–C15	110.9(2)	O22–Si21–C21	117.06(10)	O27–C27–C28	112.3(2)
C16–N2–C14	113.1(2)	O24–Si21–C21	120.69(11)	O28–C28–C27	107.66(19)
C15–N2–C14	110.34(19)	O21–Si21–C21	95.57(9)	O28–C28–C23	109.98(19)
C2–O1–Si1	114.57(15)	O23–Si21–C21	90.52(9)	C27–C28–C23	109.17(18)
C3–O2–Si1	116.57(14)	O28–Si22–O30	122.43(9)	O32–C29–O29	125.5(2)
C4–O3–Si1	114.19(14)	O28–Si22–O29	89.23(8)	O32–C29–C30	123.2(2)
C5–O4–Si1	117.34(14)	O30–Si22–O29	89.04(9)	O29–C29–C30	111.3(2)
C9–O9–Si2	115.16(15)	O28–Si22–O27	88.38(8)	O30–C30–C29	107.9(2)
C10–O10–Si2	116.48(14)	O30–Si22–O27	88.58(8)	O30–C30–C25	110.38(19)
C7–O7–Si2	113.88(15)	O29–Si22–O27	175.05(9)	C29–C30–C25	109.37(19)
C8–O8–Si2	117.26(14)	O28–Si22–C26	117.68(11)	N21–C31–C21	114.29(19)
C11–C1–Si1	117.12(16)	O30–Si22–C26	119.88(11)	C26–C34–N22	112.9(2)
O5–C2–O1	125.1(2)	O29–Si22–C26	93.00(11)	N41–C41–C42	179.4(3)
O5–C2–C3	123.7(2)	O27–Si22–C26	91.95(11)	N42–C43–C44	179.8(3)
O1–C2–C3	111.2(2)	C33–N21–C32	112.37(19)	N43–C45–C46	175.9(4)
O2–C3–C2	108.14(19)	C33–N21–C31	113.31(19)	N44–C48–C47	174.7(5)
O2–C3–C8	109.54(19)	C32–N21–C31	111.9(2)	N45–C49–C50	179.0(4)
C2–C3–C8	109.50(18)	C35–N22–C36	111.0(2)	C41–N41–H41	118.9(5)
O6–C4–O3	125.0(2)	C35–N22–C34	113.3(2)	C43–N42–H42	104.1(3)
O6–C4–C5	122.9(2)	C36–N22–C34	110.0(2)	C45–N43–H43	102.6(4)
O3–C4–C5	112.09(19)	C22–O21–Si21	114.78(14)	C48–N44–H44	164.2(4)
O4–C5–C4	107.71(18)				

Tabelle A21: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $6 \cdot 5/2\text{CH}_3\text{CN}$.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N1–H41...O11	1.04(5)	1.71(5)	2.740(3)	168(3)
N2–H42...O6	0.97(4)	1.85(4)	2.767(3)	159(3)
N21–H43...O31	0.97(4)	1.77(4)	2.739(2)	177(3)
N22–H44...O26	0.92(5)	1.88(5)	2.746(3)	158(5)

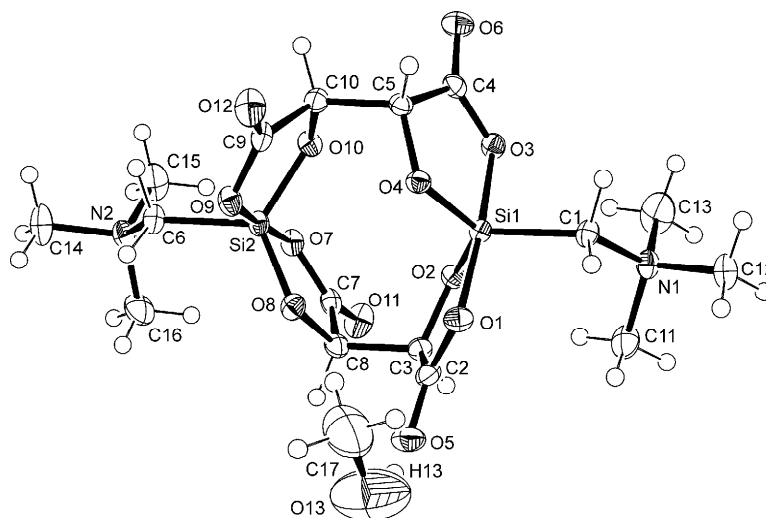
Verbindung $11 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ Abb. A4: Struktur von $11 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **11**·CH₃OH. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	9386(1)	4151(1)	8059(1)	15(1)
Si2	8386(1)	3674(1)	5465(1)	17(1)
N1	10406(2)	3738(1)	9892(1)	21(1)
N2	8066(2)	2742(2)	3631(1)	24(1)
O1	7771(1)	3979(1)	8373(1)	21(1)
O2	9422(1)	3076(1)	7693(1)	18(1)
O3	10939(1)	4315(1)	7655(1)	19(1)
O4	8932(1)	5017(1)	7416(1)	17(1)
O7	9293(1)	2649(1)	5509(1)	20(1)
O8	7493(1)	3257(1)	6285(1)	20(1)
O9	7531(1)	4727(1)	5495(1)	21(1)
O10	9675(1)	4266(1)	5663(1)	19(1)
O5	6280(2)	2930(1)	8292(1)	30(1)
O6	12032(2)	5246(1)	6761(1)	28(1)
O11	9522(2)	1380(1)	6333(1)	31(1)
O12	7806(2)	6223(1)	5730(1)	30(1)
C1	9803(2)	4439(2)	9285(1)	19(1)
C2	7330(2)	3194(2)	8152(1)	20(1)
C3	8286(2)	2604(2)	7677(1)	20(1)
C4	11066(2)	4988(2)	7083(1)	18(1)
C5	9829(2)	5410(2)	6845(1)	17(1)
C6	7803(2)	3549(2)	4244(1)	21(1)
C7	8988(2)	2083(2)	6163(1)	20(1)
C8	7885(2)	2434(2)	6693(1)	20(1)
C9	8191(2)	5446(2)	5678(1)	20(1)
C10	9528(2)	5204(2)	5844(1)	19(1)
C11	9689(3)	2867(2)	9896(2)	33(1)
C12	10424(2)	4108(2)	10845(1)	29(1)
C13	11688(3)	3553(3)	9604(2)	45(1)
C14	7443(3)	2923(2)	2735(2)	37(1)
C15	9416(3)	2645(2)	3459(2)	37(1)
C16	7549(3)	1883(2)	4003(2)	36(1)
O13	4217(3)	3938(3)	8623(4)	110(1)
C17	4316(5)	4822(3)	8323(4)	85(2)

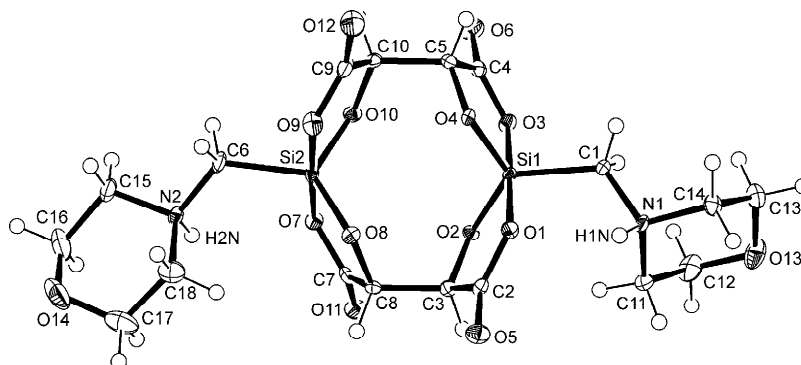
Tabelle A23: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **11**·CH₃OH.

Si1–O4	1.6646(16)	N1–C1	1.517(3)	O10–C10	1.414(3)
Si1–O2	1.6718(16)	N2–C16	1.489(4)	O5–C2	1.226(3)
Si1–O3	1.8105(16)	N2–C15	1.500(3)	O6–C4	1.216(3)
Si1–O1	1.8392(16)	N2–C14	1.511(3)	O11–C7	1.213(3)
Si1–C1	1.915(2)	N2–C6	1.521(3)	O12–C9	1.219(3)
Si2–O8	1.6710(17)	O1–C2	1.293(3)	C2–C3	1.527(3)
Si2–O10	1.6782(16)	O2–C3	1.420(3)	C3–C8	1.539(3)
Si2–O7	1.8046(17)	O3–C4	1.308(3)	C4–C5	1.526(3)
Si2–O9	1.8082(17)	O4–C5	1.414(3)	C5–C10	1.545(3)
Si2–C6	1.921(2)	O7–C7	1.318(3)	C7–C8	1.525(3)
N1–C13	1.486(3)	O8–C8	1.419(3)	C9–C10	1.520(3)
N1–C11	1.501(3)	O9–C9	1.308(3)	O13–C17	1.378(5)
N1–C12	1.511(3)				
O4–Si1–O2	123.14(8)	C11–N1–C12	108.11(18)	O2–C3–C2	108.07(17)
O4–Si1–O3	89.34(8)	C13–N1–C1	111.3(2)	O2–C3–C8	110.03(16)
O2–Si1–O3	89.86(8)	C11–N1–C1	110.92(18)	C2–C3–C8	109.42(18)

O4–Si1–O1	87.96(8)	C12–N1–C1	108.20(17)	O6–C4–O3	125.6(2)
O2–Si1–O1	88.50(8)	C16–N2–C15	110.7(2)	O6–C4–C5	123.20(19)
O3–Si1–O1	175.41(7)	C16–N2–C14	107.6(2)	O3–C4–C5	111.24(18)
O4–Si1–C1	116.14(9)	C15–N2–C14	108.1(2)	O4–C5–C4	107.94(16)
O2–Si1–C1	120.65(9)	C16–N2–C6	111.76(19)	O4–C5–C10	110.12(17)
O3–Si1–C1	93.46(9)	C15–N2–C6	111.1(2)	C4–C5–C10	109.16(17)
O1–Si1–C1	91.06(9)	C14–N2–C6	107.48(18)	N2–C6–Si2	124.90(15)
O8–Si2–O10	123.53(8)	C2–O1–Si1	114.52(14)	O11–C7–O7	124.7(2)
O8–Si2–O7	89.20(8)	C3–O2–Si1	116.56(13)	O11–C7–C8	124.1(2)
O10–Si2–O7	88.17(8)	C4–O3–Si1	114.38(14)	O7–C7–C8	111.20(18)
O8–Si2–O9	89.80(8)	C5–O4–Si1	116.52(13)	O8–C8–C7	107.95(18)
O10–Si2–O9	89.03(8)	C7–O7–Si2	114.60(14)	O8–C8–C3	110.41(18)
O7–Si2–O9	175.86(7)	C8–O8–Si2	116.49(14)	C7–C8–C3	108.42(17)
O8–Si2–C6	116.91(10)	C9–O9–Si2	114.46(14)	O12–C9–O9	125.5(2)
O10–Si2–C6	119.33(9)	C10–O10–Si2	116.37(14)	O12–C9–C10	122.7(2)
O7–Si2–C6	97.79(9)	N1–C1–Si1	120.77(15)	O9–C9–C10	111.79(18)
O9–Si2–C6	86.24(9)	O5–C2–O1	125.9(2)	O10–C10–C9	107.86(18)
C13–N1–C11	109.5(2)	O5–C2–C3	122.3(2)	O10–C10–C5	110.40(16)
C13–N1–C12	108.66(19)	O1–C2–C3	111.73(18)	C9–C10–C5	108.16(17)

Tabelle A24: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **11**·CH₃OH.

Donor–H···Akzeptor	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
O13–H13···O5	0.84	1.94	2.738(4)	159

Verbindung **13**Abb. A5: Struktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **13**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	9024(3)	9755(2)	9769(1)	14(1)
C2	7858(3)	10772(2)	8347(1)	12(1)
C3	6149(3)	11166(2)	8572(1)	12(1)
C4	5205(3)	8309(2)	9863(1)	14(1)
C5	5718(3)	7719(2)	9312(1)	13(1)
C6	1341(4)	8569(2)	7763(1)	17(1)
C7	3048(3)	11089(2)	8424(1)	13(1)
C8	4752(3)	10892(2)	8136(1)	11(1)
C9	4770(4)	7131(2)	8357(1)	16(1)
C10	4136(3)	7507(2)	8942(1)	13(1)

C11	9977(4)	11663(2)	9658(1)	18(1)
C12	10083(5)	11967(3)	10287(2)	27(1)
C13	12119(4)	10637(3)	10479(1)	23(1)
C14	12103(4)	10261(2)	9859(1)	16(1)
C15	-1297(4)	8830(3)	7217(2)	23(1)
C16	-2307(5)	9582(3)	6828(2)	33(1)
C17	94(6)	10583(3)	6597(2)	34(1)
C18	1261(4)	9857(3)	6951(1)	24(1)
N1	10427(3)	10492(2)	9575(1)	11(1)
N2	293(3)	9368(2)	7438(1)	12(1)
O1	8416(2)	9960(2)	8644(1)	12(1)
O2	5851(2)	10647(2)	9107(1)	11(1)
O3	5820(2)	9282(2)	9876(1)	14(1)
O4	6826(2)	8391(2)	8999(1)	11(1)
O5	8573(3)	11159(2)	7934(1)	18(1)
O6	4280(3)	7923(2)	10227(1)	23(1)
O7	2167(2)	10190(2)	8465(1)	13(1)
O8	4835(2)	9786(2)	7976(1)	12(1)
O9	4404(3)	7828(2)	7953(1)	17(1)
O10	3216(2)	8474(2)	8865(1)	13(1)
O11	2585(3)	11947(2)	8601(1)	19(1)
O12	5524(3)	6291(2)	8285(1)	25(1)
O13	11733(3)	11753(2)	10517(1)	28(1)
O14	-1290(4)	9985(2)	6367(1)	39(1)
Si1	7128(1)	9610(1)	9270(1)	9(1)
Si2	3263(1)	8993(1)	8201(1)	10(1)

Tabelle A26: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13**.

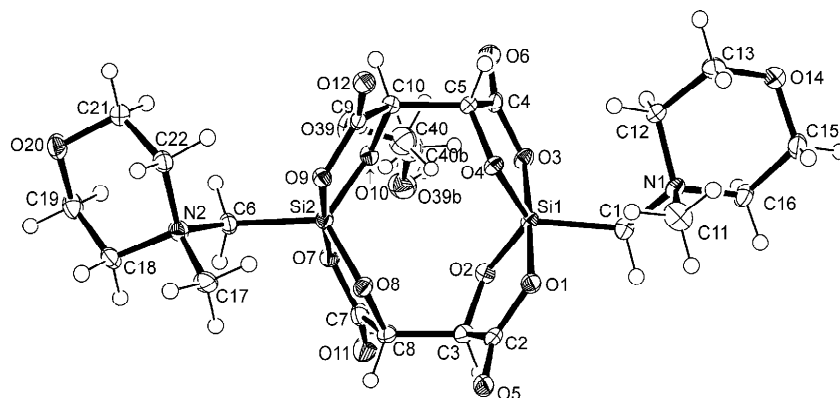
C1–N1	1.497(3)	C7–O7	1.313(3)	C16–O14	1.422(5)
C1–Si1	1.890(3)	C7–C8	1.512(4)	C17–O14	1.417(5)
C2–O5	1.205(3)	C8–O8	1.419(3)	C17–C18	1.521(5)
C2–O1	1.294(3)	C9–O12	1.207(4)	C18–N2	1.486(4)
C2–C3	1.518(4)	C9–O9	1.301(4)	N1–H1N	0.95(4)
C3–O2	1.413(3)	C9–C10	1.515(4)	N2–H2N	0.85(4)
C3–C8	1.526(4)	C10–O10	1.408(3)	O1–Si1	1.816(2)
C4–O6	1.208(4)	C11–N1	1.503(3)	O2–Si1	1.6707(19)
C4–O3	1.297(3)	C11–C12	1.503(5)	O3–Si1	1.784(2)
C4–C5	1.523(4)	C12–O13	1.423(4)	O4–Si1	1.6491(19)
C5–O4	1.403(3)	C13–O13	1.416(4)	O7–Si2	1.817(2)
C5–C10	1.528(4)	C13–C14	1.506(4)	O8–Si2	1.658(2)
C6–N2	1.488(4)	C14–N1	1.497(3)	O9–Si2	1.790(2)
C6–Si2	1.890(3)	C15–N2	1.503(4)	O10–Si2	1.663(2)
C7–O11	1.194(3)	C15–C16	1.516(5)		
N1–C1–Si1	116.97(18)	N1–C11–C12	110.6(2)	C8–O8–Si2	117.04(16)
O5–C2–O1	124.9(3)	O13–C12–C11	111.4(3)	C9–O9–Si2	114.45(19)
O5–C2–C3	123.6(2)	O13–C13–C14	111.0(3)	C10–O10–Si2	115.75(17)
O1–C2–C3	111.5(2)	N1–C14–C13	111.5(2)	C13–O13–C12	110.6(2)
O2–C3–C2	107.4(2)	N2–C15–C16	111.3(3)	C17–O14–C16	109.3(3)
O2–C3–C8	111.0(2)	O14–C16–C15	111.5(3)	O4–Si1–O2	122.02(10)
C2–C3–C8	109.6(2)	O14–C17–C18	110.8(3)	O4–Si1–O3	90.49(10)
O6–C4–O3	125.0(3)	N2–C18–C17	109.9(3)	O2–Si1–O3	90.40(10)
O6–C4–C5	123.4(3)	H1N–N1–C14	105(2)	O4–Si1–O1	89.75(10)
O3–C4–C5	111.5(2)	H1N–N1–C1	106(2)	O2–Si1–O1	88.31(9)
O4–C5–C4	108.1(2)	C14–N1–C1	113.4(2)	O3–Si1–O1	178.61(10)
O4–C5–C10	108.4(2)	H1N–N1–C11	111(2)	O4–Si1–C1	115.57(11)
C4–C5–C10	109.6(2)	C14–N1–C11	109.5(2)	O2–Si1–C1	122.40(12)
N2–C6–Si2	121.73(19)	C1–N1–C11	112.1(2)	O3–Si1–C1	89.70(11)

O11–C7–O7	124.6(3)	H2N–N2–C18	102(2)	O1–Si1–C1	91.43(11)
O11–C7–C8	124.2(3)	H2N–N2–C6	112(2)	O8–Si2–O10	122.22(10)
O7–C7–C8	111.1(2)	C18–N2–C6	111.7(2)	O8–Si2–O9	90.27(10)
O8–C8–C7	108.1(2)	H2N–N2–C15	111(3)	O10–Si2–O9	89.72(10)
O8–C8–C3	110.7(2)	C18–N2–C15	110.2(2)	O8–Si2–O7	88.59(10)
C7–C8–C3	107.9(2)	C6–N2–C15	109.6(2)	O10–Si2–O7	89.64(10)
O12–C9–O9	125.4(3)	C2–O1–Si1	114.87(17)	O9–Si2–O7	178.12(11)
O12–C9–C10	123.2(3)	C3–O2–Si1	116.59(16)	O8–Si2–C6	126.09(13)
O9–C9–C10	111.4(2)	C4–O3–Si1	113.93(18)	O10–Si2–C6	111.69(13)
O10–C10–C9	108.3(2)	C5–O4–Si1	115.78(17)	O9–Si2–C6	90.20(12)
O10–C10–C5	110.0(2)	C7–O7–Si2	114.63(17)	O7–Si2–C6	91.68(11)
C9–C10–C5	106.6(2)				

Tabelle A27: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **13**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N1–H1N...O1 ^[a]	0.95(3)	2.16(4)	2.746(3)	119(3)
N1–H1N...O7 ^[a]	0.95(3)	2.06(4)	2.929(3)	151(3)
N2–H2N...O5 ^[b]	0.85(4)	2.04(4)	2.835(3)	155(4)
N2–H2N...O7 ^[b]	0.85(4)	2.54(4)	2.971(3)	113(3)

[a] O1...H1N...O7 = 90.0(13)°. [b] O5...H1N...O7 = 91.6(14)°.

Verbindung **14**·CH₃OHAbb. A6: Struktur von **14**·CH₃OH im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **14**·CH₃OH. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	8467(1)	5997(1)	1053(1)	13(1)
Si2	6906(1)	4843(1)	3889(1)	14(1)
O4	8909(1)	5408(1)	2256(3)	14(1)
O3	8526(1)	6600(1)	2746(3)	16(1)
O1	8402(1)	5354(1)	–540(3)	16(1)
O7	6140(1)	5516(1)	3663(3)	18(1)
O6	8958(1)	6669(1)	5363(3)	21(1)
O9	7705(1)	4209(1)	4127(3)	15(1)
O8	6897(1)	4718(1)	1866(3)	17(1)
O10	7557(1)	5417(1)	4718(3)	14(1)
O12	9037(1)	4082(1)	4901(3)	19(1)

O5	7457(2)	4754(1)	-1957(3)	24(1)
O2	7438(1)	6103(1)	951(3)	17(1)
C1	9073(2)	6617(2)	-326(4)	16(1)
O20	5655(1)	3150(1)	8622(3)	23(1)
N1	10011(2)	6552(1)	-508(3)	15(1)
C9	8423(2)	4436(1)	4687(4)	15(1)
C4	8831(2)	6346(2)	4118(4)	14(1)
O14	11604(2)	7207(1)	215(3)	26(1)
N2	6069(2)	3585(1)	5264(4)	17(1)
C3	7000(2)	5644(2)	-96(4)	18(1)
C5	9003(2)	5587(1)	3932(4)	14(1)
C10	8386(2)	5199(2)	5035(4)	15(1)
C8	6422(2)	5188(2)	936(4)	18(1)
C16	10334(2)	7174(2)	-1429(4)	19(1)
O11	5397(2)	6038(1)	1686(3)	32(1)
C15	11286(2)	7213(2)	-1415(4)	23(1)
C12	10430(2)	6528(2)	1162(4)	21(1)
C6	6089(2)	4362(2)	5181(4)	17(1)
C7	5920(2)	5628(2)	2113(4)	20(1)
C2	7640(2)	5197(2)	-971(4)	19(1)
C21	6464(2)	3413(2)	8250(4)	21(1)
C22	6697(2)	3287(2)	6475(4)	18(1)
C18	5210(2)	3346(2)	5819(4)	20(1)
C19	5054(2)	3484(2)	7633(4)	22(1)
C17	6211(2)	3293(2)	3589(4)	20(1)
C13	11373(2)	6588(2)	1011(5)	26(1)
C11	10198(2)	5913(2)	-1461(5)	27(1)
C40	6915(5)	7061(4)	5749(11)	35(1)
O39	6818(2)	6439(2)	6554(5)	29(1)
C40B	6845(10)	7201(9)	5610(20)	35(1)
O39B	6114(6)	7625(5)	5358(13)	37(3)

Tabelle A29: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14**·CH₃OH.

Si1-O2	1.661(2)	O8-C8	1.412(4)	N2-C17	1.493(4)
Si1-O4	1.668(2)	O10-C10	1.416(3)	N2-C18	1.518(4)
Si1-O1	1.807(2)	O12-C9	1.214(4)	N2-C22	1.522(4)
Si1-O3	1.814(2)	O5-C2	1.217(4)	N2-C6	1.522(4)
Si1-C1	1.915(3)	O2-C3	1.421(4)	C3-C2	1.523(5)
Si2-O8	1.660(2)	C1-N1	1.513(4)	C3-C8	1.534(4)
Si2-O10	1.674(2)	O20-C19	1.413(4)	C5-C10	1.534(4)
Si2-O9	1.791(2)	O20-C21	1.426(4)	C8-C7	1.518(5)
Si2-O7	1.810(2)	N1-C11	1.501(4)	C16-C15	1.525(4)
Si2-C6	1.922(3)	N1-C12	1.513(4)	O11-C7	1.209(4)
O4-C5	1.413(4)	N1-C16	1.521(4)	C12-C13	1.519(4)
O3-C4	1.314(4)	C9-C10	1.523(4)	C21-C22	1.509(4)
O1-C2	1.305(4)	C4-C5	1.519(4)	C18-C19	1.518(5)
O7-C7	1.325(4)	O14-C15	1.418(4)	C40-O39	1.391(8)
O6-C4	1.210(4)	O14-C13	1.423(4)	C40B-O39B	1.448(15)
O9-C9	1.313(4)				
O2-Si1-O4	122.39(11)	C10-O10-Si2	116.94(18)	C2-C3-C8	108.9(2)
O2-Si1-O1	89.71(11)	C3-O2-Si1	116.04(19)	O4-C5-C4	108.6(2)
O4-Si1-O1	87.84(11)	N1-C1-Si1	120.4(2)	O4-C5-C10	111.8(2)
O2-Si1-O3	90.48(11)	C19-O20-C21	109.2(2)	C4-C5-C10	108.0(2)
O4-Si1-O3	89.06(11)	C11-N1-C12	110.4(2)	O10-C10-C9	107.4(2)
O1-Si1-O3	176.44(11)	C11-N1-C1	108.6(2)	O10-C10-C5	110.3(2)
O2-Si1-C1	113.18(12)	C12-N1-C1	110.7(2)	C9-C10-C5	110.6(2)
O4-Si1-C1	124.43(12)	C11-N1-C16	110.3(2)	O8-C8-C7	108.5(3)

O1–Si1–C1	92.96(12)	C12–N1–C16	108.3(2)	O8–C8–C3	110.3(2)
O3–Si1–C1	90.23(12)	C1–N1–C16	108.5(2)	C7–C8–C3	109.4(3)
O8–Si2–O10	120.12(11)	O12–C9–O9	124.4(3)	N1–C16–C15	112.1(3)
O8–Si2–O9	90.66(11)	O12–C9–C10	124.4(3)	O14–C15–C16	111.4(3)
O10–Si2–O9	88.76(10)	O9–C9–C10	111.2(2)	N1–C12–C13	111.4(3)
O8–Si2–O7	90.05(11)	O6–C4–O3	124.9(3)	N2–C6–Si2	121.9(2)
O10–Si2–O7	88.44(10)	O6–C4–C5	124.4(3)	O11–C7–O7	124.5(3)
O9–Si2–O7	177.09(11)	O3–C4–C5	110.7(3)	O11–C7–C8	124.2(3)
O8–Si2–C6	117.52(13)	C15–O14–C13	109.7(3)	O7–C7–C8	111.3(3)
O10–Si2–C6	122.17(13)	C17–N2–C18	106.9(2)	O5–C2–O1	124.7(3)
O9–Si2–C6	94.94(11)	C17–N2–C22	109.9(2)	O5–C2–C3	123.7(3)
O7–Si2–C6	87.23(12)	C18–N2–C22	106.7(2)	O1–C2–C3	111.6(3)
C5–O4–Si1	115.98(18)	C17–N2–C6	109.8(2)	O20–C21–C22	111.5(3)
C4–O3–Si1	114.56(18)	C18–N2–C6	109.9(2)	C21–C22–N2	113.0(3)
C2–O1–Si1	114.2(2)	C22–N2–C6	113.4(2)	C19–C18–N2	112.4(3)
C7–O7–Si2	113.4(2)	O2–C3–C2	108.1(2)	O20–C19–C18	110.9(3)
C9–O9–Si2	115.30(18)	O2–C3–C8	109.8(2)	O14–C13–C12	111.1(3)
C8–O8–Si2	116.02(19)				

Tabelle A30: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **14**·CH₃OH.

Donor–H···Akzeptor	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
O39–H39···O10	1.04(7)	1.76(8)	2.761(4)	160(6)

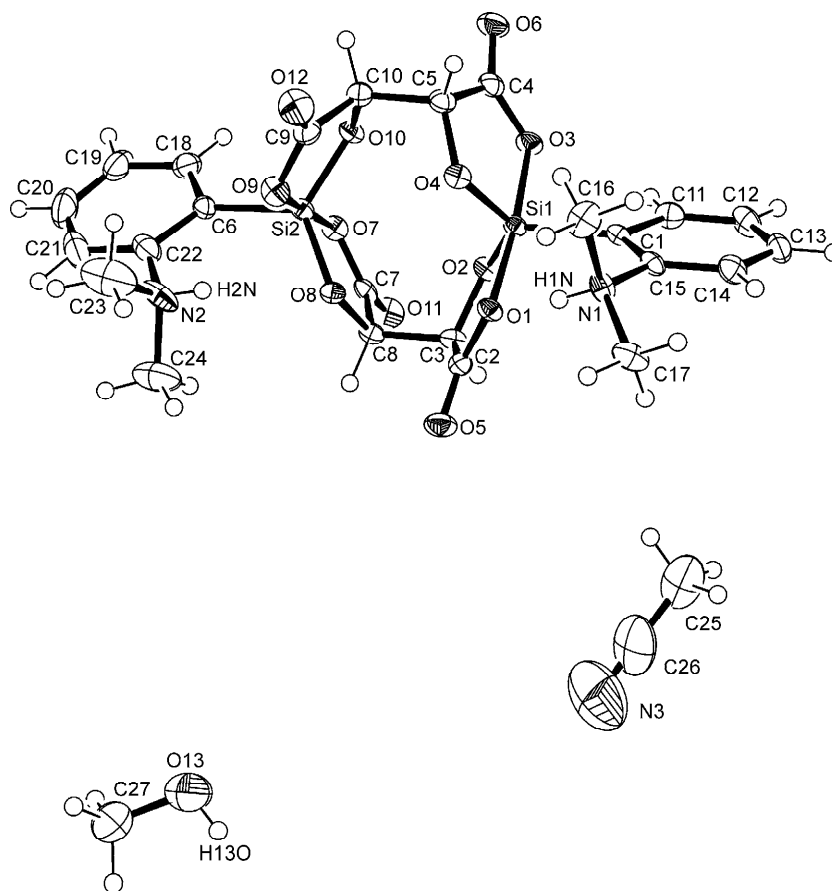
Verbindung **17**·CH₃OH·CH₃CNAbb. A7: Struktur von **17**·CH₃OH·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A31: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **17**·CH₃OH·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	6858(3)	-739(2)	9557(2)	18(1)
C2	6645(3)	1104(2)	7662(2)	19(1)
C3	6474(3)	518(2)	6588(2)	20(1)
C4	10372(4)	-1425(2)	8400(2)	22(1)
C5	11202(4)	-612(2)	8863(3)	21(1)
C6	11611(3)	954(2)	4909(2)	20(1)
C7	7644(4)	186(2)	4807(2)	20(1)
C8	7440(3)	872(2)	5705(2)	19(1)
C9	12605(3)	609(2)	8172(3)	25(1)
C10	12151(3)	-303(2)	7931(2)	22(1)
C11	6096(4)	-1515(2)	9314(3)	24(1)
C12	5144(4)	-1863(2)	10037(3)	28(1)
C13	4908(4)	-1451(2)	11051(3)	26(1)
C14	5623(4)	-689(2)	11336(3)	25(1)
C15	6559(3)	-339(2)	10592(2)	18(1)
C16	8957(4)	399(2)	11728(3)	32(1)
C17	6315(4)	1075(2)	11491(3)	28(1)
C18	12113(4)	422(2)	4089(3)	29(1)
C19	12836(4)	719(3)	3171(3)	38(1)
C20	13026(5)	1558(3)	3042(4)	48(1)
C21	12562(5)	2105(3)	3819(4)	44(1)
C22	11890(4)	1797(2)	4760(3)	30(1)
C23	12794(7)	2912(3)	6255(5)	66(2)
C24	10044(6)	2940(3)	5012(5)	55(1)
C25	461(7)	2165(3)	9383(5)	66(2)
C26	-68(8)	2852(4)	8627(6)	78(2)
C27	3897(6)	8276(3)	5962(5)	59(1)
N1	7313(3)	483(2)	10938(2)	22(1)
N2	11418(4)	2405(2)	5603(3)	37(1)
N3	-489(10)	3404(5)	8041(8)	127(3)
O1	7470(2)	740(1)	8647(2)	18(1)
O2	7127(2)	-270(1)	7015(2)	19(1)
O3	8797(2)	-1350(1)	8172(2)	21(1)
O4	9976(2)	-31(1)	8960(2)	20(1)
O5	6134(3)	1803(1)	7610(2)	29(1)
O6	11088(3)	-2059(1)	8254(2)	31(1)
O7	9149(2)	-50(1)	4954(2)	20(1)
O8	9011(2)	1103(1)	6336(2)	18(1)
O9	11845(3)	1075(1)	7285(2)	25(1)
O10	11172(2)	-371(1)	6762(2)	19(1)
O11	6532(3)	-93(1)	4081(2)	30(1)
O12	13535(3)	854(2)	9059(2)	36(1)
O13	3519(4)	7652(2)	6725(3)	61(1)
Si1	8071(1)	-332(1)	8454(1)	16(1)
Si2	10540(1)	519(1)	6072(1)	17(1)

Tabelle A32: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **17**·CH₃OH·CH₃CN.

C1–C11	1.400(4)	C7–O7	1.303(4)	C21–C22	1.395(5)
C1–C15	1.401(4)	C7–C8	1.528(4)	C22–N2	1.473(5)
C1–Si1	1.886(3)	C8–O8	1.418(3)	C23–N2	1.483(5)
C2–O5	1.196(3)	C9–O12	1.204(4)	C24–N2	1.485(5)
C2–O1	1.320(3)	C9–O9	1.307(4)	C25–C26	1.407(9)
C2–C3	1.517(4)	C9–C10	1.519(4)	C26–N3	1.116(10)

C3–O2	1.419(3)	C10–O10	1.410(3)	C27–O13	1.398(6)
C3–C8	1.523(4)	C11–C12	1.377(4)	N1–H1N	0.84(4)
C4–O6	1.210(4)	C12–C13	1.372(5)	N2–H2N	0.82(5)
C4–O3	1.307(4)	C13–C14	1.369(4)	O1–Si1	1.8141(19)
C4–C5	1.518(4)	C14–C15	1.386(4)	O2–Si1	1.6593(19)
C5–O4	1.412(3)	C15–N1	1.479(4)	O3–Si1	1.7925(19)
C5–C10	1.532(4)	C16–N1	1.493(4)	O4–Si1	1.663(2)
C6–C22	1.385(4)	C17–N1	1.488(4)	O7–Si2	1.786(2)
C6–C18	1.387(4)	C18–C19	1.392(4)	O8–Si2	1.670(2)
C6–Si2	1.877(3)	C19–C20	1.363(6)	O9–Si2	1.806(2)
C7–O11	1.198(4)	C20–C21	1.353(6)	O10–Si2	1.658(2)
C11–C1–C15	114.4(2)	C9–C10–C5	109.6(2)	C2–O1–Si1	115.25(17)
C11–C1–Si1	117.8(2)	C12–C11–C1	122.9(3)	C3–O2–Si1	117.37(16)
C15–C1–Si1	127.7(2)	C13–C12–C11	120.3(3)	C4–O3–Si1	114.85(18)
O5–C2–O1	125.1(3)	C14–C13–C12	119.5(3)	C5–O4–Si1	117.08(17)
O5–C2–C3	124.5(3)	C13–C14–C15	119.7(3)	C7–O7–Si2	115.11(17)
O1–C2–C3	110.4(2)	C14–C15–C1	123.1(3)	C8–O8–Si2	116.24(16)
O2–C3–C2	108.1(2)	C14–C15–N1	117.8(2)	C9–O9–Si2	115.28(19)
O2–C3–C8	109.3(2)	C1–C15–N1	119.0(2)	C10–O10–Si2	116.37(18)
C2–C3–C8	108.6(2)	C6–C18–C19	122.0(3)	O2–Si1–O4	123.68(10)
O6–C4–O3	124.6(3)	C20–C19–C18	119.7(4)	O2–Si1–O3	89.57(10)
O6–C4–C5	123.9(3)	C21–C20–C19	120.7(3)	O4–Si1–O3	88.96(10)
O3–C4–C5	111.5(2)	C20–C21–C22	118.9(4)	O2–Si1–O1	88.43(9)
O4–C5–C4	107.3(2)	C6–C22–C21	122.9(3)	O4–Si1–O1	87.71(10)
O4–C5–C10	109.7(2)	C6–C22–N2	119.3(3)	O3–Si1–O1	174.30(10)
C4–C5–C10	108.0(2)	C21–C22–N2	117.8(3)	O2–Si1–C1	116.88(11)
C22–C6–C18	115.6(3)	N3–C26–C25	179.0(8)	O4–Si1–C1	119.42(11)
C22–C6–Si2	124.4(2)	H1N–N1–C15	107(3)	O3–Si1–C1	93.22(11)
C18–C6–Si2	119.9(2)	H1N–N1–C17	106(3)	O1–Si1–C1	92.45(10)
O11–C7–O7	125.8(3)	C15–N1–C17	115.3(2)	O10–Si2–O8	125.55(10)
O11–C7–C8	122.9(3)	H1N–N1–C16	105(3)	O10–Si2–O7	89.77(10)
O7–C7–C8	111.4(2)	C15–N1–C16	112.0(2)	O8–Si2–O7	89.49(10)
O8–C8–C3	109.8(2)	C17–N1–C16	110.1(2)	O10–Si2–O9	88.83(10)
O8–C8–C7	107.4(2)	H2N–N2–C22	112(4)	O8–Si2–O9	87.79(10)
C3–C8–C7	108.5(2)	H2N–N2–C23	103(4)	O7–Si2–O9	175.43(10)
O12–C9–O9	125.8(3)	C22–N2–C23	113.2(4)	O10–Si2–C6	119.57(11)
O12–C9–C10	124.0(3)	H2N–N2–C24	104(4)	O8–Si2–C6	114.86(11)
O9–C9–C10	110.2(2)	C22–N2–C24	112.4(3)	O7–Si2–C6	92.04(11)
O10–C10–C9	108.6(2)	C23–N2–C24	111.5(3)	O9–Si2–C6	92.43(11)
O10–C10–C5	109.3(2)				

Tabelle A33: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **17**·CH₃OH·CH₃CN.

Donor–H…Akzeptor	D–H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	D–H…A [°]
N1–H1N…O1	0.83(5)	1.88(4)	2.652(3)	154(5)
N2–H2N…O8 ^[a]	0.82(5)	2.49(5)	3.139(4)	137(5)
N2–H2N…O9 ^[a]	0.82(5)	2.20(5)	2.825(4)	134(5)
O13–H13O…O6	0.84	2.17	2.980(4)	163

[a] O8…H2N…O9 = 61.5(12)°.

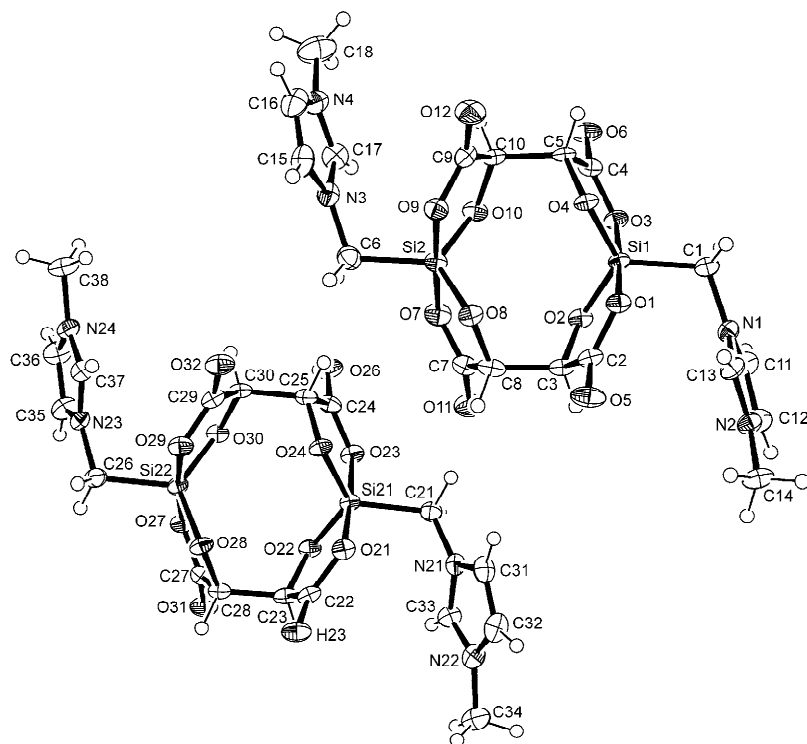
Verbindung **19**

Abb. A8: Struktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **19**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	4513(1)	5709(1)	3769(1)	18(1)
Si2	2922(1)	5730(1)	3671(1)	21(1)
O1	4471(1)	4245(2)	4407(1)	21(1)
O2	4191(1)	4554(2)	3235(1)	21(1)
O3	4520(1)	7208(2)	3152(1)	23(1)
O4	4215(1)	6903(2)	4285(1)	20(1)
O5	4198(1)	1837(2)	4532(1)	33(1)
O6	4271(1)	9633(2)	3001(1)	31(1)
O9	2929(1)	6553(2)	4497(1)	24(1)
O10	3268(1)	7236(2)	3413(1)	23(1)
O7	2938(1)	4868(2)	2850(1)	28(1)
O8	3222(1)	4179(2)	3986(1)	23(1)
O12	3219(1)	8604(3)	5063(1)	36(1)
O11	3220(1)	2754(3)	2342(1)	37(1)
N1	5457(1)	4003(3)	3651(1)	21(1)
N2	5610(1)	1587(3)	3754(1)	23(1)
N3	1988(1)	7410(3)	3787(1)	26(1)
N4	1868(1)	9847(3)	3755(1)	32(1)
C1	5272(1)	5560(3)	3794(1)	25(1)
C2	4236(1)	2994(3)	4203(1)	22(1)
C3	4013(1)	3143(3)	3496(1)	22(1)
C4	4291(1)	8471(3)	3330(1)	22(1)
C5	4037(1)	8310(3)	4006(1)	20(1)
C9	3180(1)	7855(3)	4559(1)	24(1)
C10	3431(1)	8302(3)	3907(1)	22(1)

C7	3173(1)	3550(4)	2834(1)	26(1)
C8	3403(1)	3115(3)	3514(1)	26(1)
C6	2168(1)	5875(4)	3598(1)	30(1)
C11	5636(1)	3489(4)	3046(1)	29(1)
C12	5737(1)	1982(4)	3114(1)	29(1)
C13	5451(1)	2818(3)	4067(1)	24(1)
C14	5645(1)	61(3)	4057(2)	32(1)
C15	1787(1)	7841(5)	4389(1)	33(1)
C16	1712(1)	9360(5)	4365(2)	38(1)
C17	2035(1)	8656(4)	3417(1)	30(1)
C18	1868(2)	11444(5)	3514(2)	56(1)
Si21	2124(1)	715(1)	1208(1)	18(1)
Si22	546(1)	1113(1)	1257(1)	19(1)
O21	2084(1)	-797(2)	1817(1)	22(1)
O22	1742(1)	-313(2)	686(1)	21(1)
O23	2129(1)	2277(2)	620(1)	23(1)
O24	1869(1)	1904(2)	1765(1)	20(1)
O25	1673(1)	-3022(2)	1987(1)	31(1)
O26	1888(1)	4725(2)	514(1)	36(1)
O29	626(1)	1751(2)	2109(1)	25(1)
O30	891(1)	2644(2)	1021(1)	21(1)
O27	532(1)	477(2)	406(1)	23(1)
O28	787(1)	-589(2)	1490(1)	22(1)
O32	1003(1)	3597(3)	2723(1)	31(1)
O31	709(1)	-1573(3)	-210(1)	31(1)
N21	3091(1)	-975(3)	1286(1)	22(1)
N22	3253(1)	-3392(3)	1263(1)	27(1)
N23	-374(1)	2914(3)	1179(1)	21(1)
N24	-485(1)	5325(3)	1347(1)	25(1)
C21	2869(1)	520(3)	1101(1)	23(1)
C22	1773(1)	-1930(3)	1641(1)	22(1)
C23	1532(1)	-1694(3)	939(1)	22(1)
C24	1923(1)	3556(3)	836(1)	23(1)
C25	1728(1)	3384(3)	1542(1)	21(1)
C29	916(1)	2978(3)	2194(1)	23(1)
C30	1124(1)	3550(3)	1533(1)	21(1)
C27	708(1)	-918(3)	317(1)	22(1)
C28	926(1)	-1582(3)	968(1)	21(1)
C26	-207(1)	1303(3)	1283(1)	25(1)
C31	3345(1)	-1346(4)	1880(1)	28(1)
C32	3450(1)	-2855(4)	1863(1)	31(1)
C33	3036(1)	-2235(3)	925(1)	25(1)
C34	3273(2)	-4962(4)	1028(2)	37(1)
C35	-578(1)	3530(4)	597(1)	31(1)
C36	-646(1)	5032(4)	701(2)	33(1)
C37	-322(1)	4028(3)	1625(1)	25(1)
C38	-512(2)	6814(4)	1686(2)	37(1)

Tabelle A35: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19**.

Si1-O4	1.6662(19)	N3-C17	1.328(4)	O25-C22	1.213(4)
Si1-O2	1.667(2)	N3-C15	1.377(4)	O26-C24	1.213(4)
Si1-O3	1.807(2)	N3-C6	1.472(4)	O29-C29	1.306(4)
Si1-O1	1.8194(19)	N4-C17	1.320(4)	O30-C30	1.412(3)
Si1-C1	1.905(3)	N4-C16	1.365(4)	O27-C27	1.314(3)
Si2-O8	1.668(2)	N4-C18	1.480(5)	O28-C28	1.414(3)
Si2-O10	1.670(2)	C2-C3	1.517(4)	O32-C29	1.207(3)
Si2-O9	1.8089(19)	C3-C8	1.531(4)	O31-C27	1.204(3)
Si2-O7	1.8140(19)	C4-C5	1.523(4)	N21-C33	1.326(4)

Si2-C6	1.897(3)	C5-C10	1.527(4)	N21-C31	1.374(3)
O1-C2	1.305(3)	C9-C10	1.519(4)	N21-C21	1.467(4)
O2-C3	1.420(3)	C7-C8	1.515(4)	N22-C33	1.328(4)
O3-C4	1.302(3)	C11-C12	1.351(5)	N22-C32	1.373(4)
O4-C5	1.421(3)	C15-C16	1.345(5)	N22-C34	1.456(4)
O5-C2	1.215(4)	Si21-O22	1.664(2)	N23-C37	1.328(4)
O6-C4	1.215(3)	Si21-O24	1.6691(19)	N23-C35	1.373(4)
O9-C9	1.308(4)	Si21-O23	1.808(2)	N23-C26	1.485(4)
O10-C10	1.415(3)	Si21-O21	1.809(2)	N24-C37	1.325(4)
O7-C7	1.297(4)	Si21-C21	1.894(3)	N24-C36	1.371(4)
O8-C8	1.413(3)	Si22-O28	1.6716(19)	N24-C38	1.475(4)
O12-C9	1.208(3)	Si22-O30	1.672(2)	C22-C23	1.532(4)
O11-C7	1.219(4)	Si22-O27	1.7964(19)	C23-C28	1.527(4)
N1-C13	1.333(4)	Si22-O29	1.8061(19)	C24-C25	1.521(4)
N1-C11	1.383(3)	Si22-C26	1.896(3)	C25-C30	1.523(4)
N1-C1	1.472(4)	O21-C22	1.305(3)	C29-C30	1.524(4)
N2-C13	1.316(4)	O22-C23	1.419(3)	C27-C28	1.519(4)
N2-C12	1.376(4)	O23-C24	1.313(4)	C31-C32	1.349(5)
N2-C14	1.471(4)	O24-C25	1.414(3)	C35-C36	1.344(5)
O4-Si1-O2	124.27(10)	O6-C4-C5	123.4(3)	C29-O29-Si22	115.15(17)
O4-Si1-O3	89.11(9)	O3-C4-C5	111.5(2)	C30-O30-Si22	116.87(15)
O2-Si1-O3	90.83(9)	O4-C5-C4	107.3(2)	C27-O27-Si22	114.88(16)
O4-Si1-O1	88.15(9)	O4-C5-C10	110.2(2)	C28-O28-Si22	115.85(16)
O2-Si1-O1	89.26(9)	C4-C5-C10	109.0(2)	C33-N21-C31	108.4(3)
O3-Si1-O1	176.74(10)	O12-C9-O9	125.4(3)	C33-N21-C21	125.0(2)
O4-Si1-C1	119.57(12)	O12-C9-C10	123.8(3)	C31-N21-C21	126.4(2)
O2-Si1-C1	116.12(12)	O9-C9-C10	110.8(2)	C33-N22-C32	108.5(3)
O3-Si1-C1	92.20(11)	O10-C10-C9	108.3(2)	C33-N22-C34	125.0(3)
O1-Si1-C1	90.68(11)	O10-C10-C5	111.1(2)	C32-N22-C34	126.5(3)
O8-Si2-O10	121.97(10)	C9-C10-C5	109.0(2)	C37-N23-C35	108.1(2)
O8-Si2-O9	89.19(9)	O11-C7-O7	125.8(3)	C37-N23-C26	125.7(2)
O10-Si2-O9	88.76(10)	O11-C7-C8	122.9(3)	C35-N23-C26	126.1(2)
O8-Si2-O7	89.03(10)	O7-C7-C8	111.3(2)	C37-N24-C36	108.4(3)
O10-Si2-O7	91.25(10)	O8-C8-C7	108.4(2)	C37-N24-C38	125.6(2)
O9-Si2-O7	177.90(11)	O8-C8-C3	110.3(2)	C36-N24-C38	125.9(3)
O8-Si2-C6	121.35(13)	C7-C8-C3	109.1(2)	N21-C21-Si21	114.85(19)
O10-Si2-C6	116.67(13)	N3-C6-Si2	110.8(2)	O25-C22-O21	125.2(3)
O9-Si2-C6	91.47(11)	C12-C11-N1	107.1(3)	O25-C22-C23	123.5(3)
O7-Si2-C6	90.40(12)	C11-C12-N2	107.0(3)	O21-C22-C23	111.3(2)
C2-O1-Si1	113.99(16)	N2-C13-N1	109.3(2)	O22-C23-C28	109.8(2)
C3-O2-Si1	116.34(15)	C16-C15-N3	107.1(3)	O22-C23-C22	107.7(2)
C4-O3-Si1	114.55(17)	C15-C16-N4	107.4(3)	C28-C23-C22	109.8(2)
C5-O4-Si1	116.15(15)	N4-C17-N3	109.1(3)	O26-C24-O23	124.6(2)
C9-O9-Si2	115.21(17)	O22-Si21-O24	122.39(10)	O26-C24-C25	124.1(3)
C10-O10-Si2	116.53(16)	O22-Si21-O23	90.77(9)	O23-C24-C25	111.4(2)
C7-O7-Si2	114.54(18)	O24-Si21-O23	88.59(9)	O24-C25-C24	107.5(2)
C8-O8-Si2	115.72(16)	O22-Si21-O21	89.22(9)	O24-C25-C30	109.3(2)
C13-N1-C11	107.8(2)	O24-Si21-O21	88.51(9)	C24-C25-C30	109.1(2)
C13-N1-C1	126.2(2)	O23-Si21-O21	176.56(10)	O32-C29-O29	124.8(3)
C11-N1-C1	125.9(2)	O22-Si21-C21	115.52(11)	O32-C29-C30	124.1(3)
C13-N2-C12	108.7(2)	O24-Si21-C21	122.03(11)	O29-C29-C30	111.1(2)
C13-N2-C14	124.2(2)	O23-Si21-C21	88.21(11)	O30-C30-C25	110.2(2)
C12-N2-C14	127.1(3)	O21-Si21-C21	94.90(11)	O30-C30-C29	107.7(2)
C17-N3-C15	107.9(3)	O28-Si22-O30	127.54(10)	C25-C30-C29	108.9(2)
C17-N3-C6	125.0(2)	O28-Si22-O27	89.27(9)	O31-C27-O27	125.0(3)
C15-N3-C6	126.9(3)	O30-Si22-O27	88.62(9)	O31-C27-C28	124.3(3)
C17-N4-C16	108.5(3)	O28-Si22-O29	88.90(9)	O27-C27-C28	110.7(2)
C17-N4-C18	125.2(3)	O30-Si22-O29	88.55(9)	O28-C28-C27	108.2(2)

C16–N4–C18	126.3(3)	O27–Si22–O29	174.69(11)	O28–C28–C23	109.6(2)
N1–C1–Si1	112.2(2)	O28–Si22–C26	115.03(11)	C27–C28–C23	109.0(2)
O5–C2–O1	124.9(3)	O30–Si22–C26	117.42(11)	N23–C26–Si22	110.85(19)
O5–C2–C3	123.3(3)	O27–Si22–C26	93.57(11)	C32–C31–N21	107.3(3)
O1–C2–C3	111.9(2)	O29–Si22–C26	91.72(11)	C31–C32–N22	107.0(3)
O2–C3–C2	108.0(2)	C22–O21–Si21	114.78(16)	N21–C33–N22	108.8(2)
O2–C3–C8	110.4(2)	C23–O22–Si21	116.73(15)	C36–C35–N23	107.4(3)
C2–C3–C8	108.5(2)	C24–O23–Si21	114.81(16)	C35–C36–N24	107.1(3)
O6–C4–O3	125.0(2)	C25–O24–Si21	117.26(15)	N24–C37–N23	108.9(2)

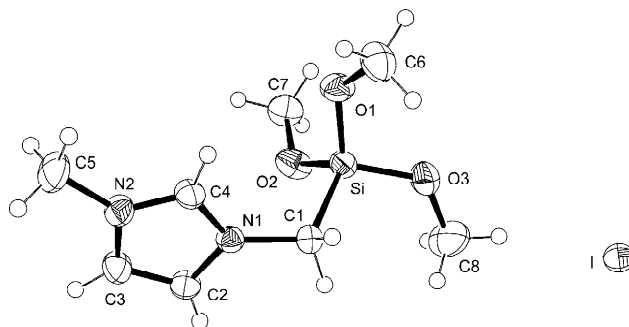
Verbindung **20**

Abb. A9: Struktur von **20** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A36: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **20**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	8808(2)	6360(3)	1579(2)	31(1)
N1	10002(2)	6642(2)	1400(1)	27(1)
C2	10282(2)	6855(3)	620(2)	32(1)
C3	11460(2)	7044(3)	721(2)	36(1)
N2	11882(2)	6946(3)	1560(1)	34(1)
C4	10983(2)	6699(3)	1966(2)	33(1)
C5	13121(2)	7064(4)	1946(2)	51(1)
C6	9022(3)	4230(4)	3574(2)	48(1)
C8	6242(3)	4156(5)	1188(3)	71(1)
C7	9315(2)	963(3)	1289(2)	44(1)
I	2829(1)	2106(1)	722(1)	42(1)
O1	9228(2)	3514(3)	2799(1)	40(1)
O2	9025(2)	2800(2)	1212(1)	42(1)
O3	7140(2)	3818(3)	1894(1)	46(1)
Si	8530(1)	4024(1)	1883(1)	29(1)

Tabelle A37: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20**.

C1–N1	1.480(3)	C3–N2	1.369(3)	C7–O2	1.430(3)
C1–Si	1.878(2)	N2–C4	1.341(3)	O1–Si	1.6123(19)
N1–C4	1.334(3)	N2–C5	1.467(3)	O2–Si	1.612(2)
N1–C2	1.373(3)	C6–O1	1.430(3)	O3–Si	1.6235(18)
C2–C3	1.355(3)	C8–O3	1.432(4)		
N1–C1–Si	113.39(14)	C4–N2–C5	125.9(2)	O2–Si–O1	107.90(10)
C4–N1–C2	108.77(19)	C3–N2–C5	125.2(2)	O2–Si–O3	115.08(12)
C4–N1–C1	125.8(2)	N1–C4–N2	108.0(2)	O1–Si–O3	107.87(10)

C2–N1–C1	125.46(19)	C6–O1–Si	126.11(18)	O2–Si–C1	105.33(10)
C3–C2–N1	107.3(2)	C7–O2–Si	127.22(18)	O1–Si–C1	112.74(11)
C2–C3–N2	107.0(2)	C8–O3–Si	124.1(2)	O3–Si–C1	108.04(10)
C4–N2–C3	108.9(2)				

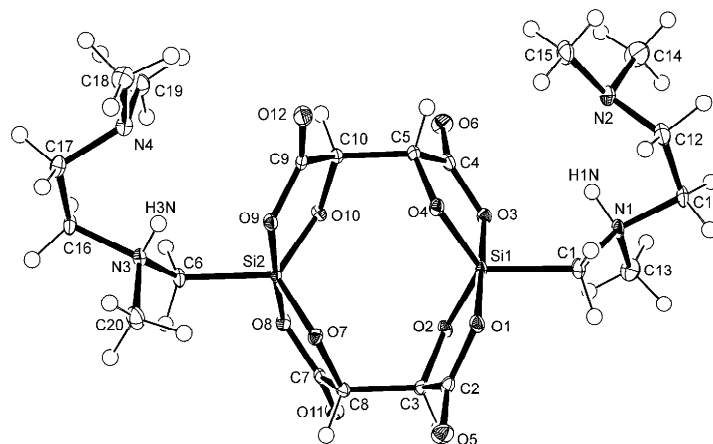
Verbindung **22**

Abb. A10: Struktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **22**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	5496(2)	6863(2)	270(1)	12(1)
C2	4270(2)	6361(2)	2296(1)	11(1)
C3	3663(2)	7745(2)	2273(1)	10(1)
C4	7762(2)	9743(2)	1342(1)	11(1)
C5	8671(2)	8862(2)	2112(1)	10(1)
C6	7266(2)	10046(2)	5192(1)	11(1)
C7	3771(2)	9749(2)	3216(1)	10(1)
C8	4041(2)	8293(2)	3257(1)	10(1)
C9	9576(2)	8531(2)	3805(1)	9(1)
C10	8973(2)	9543(2)	3049(1)	9(1)
C11	6284(2)	6782(2)	-1224(1)	15(1)
C12	8043(2)	6539(2)	-788(1)	16(1)
C13	4181(2)	8286(2)	-1024(1)	17(1)
C14	9166(3)	8574(2)	-1100(1)	25(1)
C15	10279(2)	7504(2)	349(1)	19(1)
C16	9450(2)	9995(2)	6705(1)	12(1)
C17	11103(2)	9389(2)	6957(1)	14(1)
C18	12933(2)	8237(2)	6287(1)	18(1)
C19	11916(2)	10292(2)	5661(1)	17(1)
C20	7644(2)	8108(2)	6194(1)	17(1)
N1	5678(2)	7598(1)	-560(1)	11(1)
N2	8820(2)	7745(2)	-385(1)	14(1)
N3	8434(2)	9248(1)	5900(1)	10(1)
N4	11579(2)	9113(1)	6109(1)	12(1)
O1	5453(1)	6282(1)	1916(1)	10(1)
O2	4411(1)	8481(1)	1713(1)	10(1)
O3	6350(1)	9263(1)	926(1)	11(1)
O4	7754(1)	7724(1)	2096(1)	10(1)

O5	3726(2)	5456(1)	2624(1)	16(1)
O6	8266(2)	10763(1)	1141(1)	18(1)
O7	5085(1)	10381(1)	3606(1)	11(1)
O8	5656(1)	8064(1)	3719(1)	10(1)
O9	8541(1)	8350(1)	4284(1)	10(1)
O10	7544(1)	10062(1)	3167(1)	10(1)
O11	2488(2)	10253(1)	2864(1)	14(1)
O12	10826(1)	7961(1)	3931(1)	14(1)
Si1	5902(1)	7761(1)	1414(1)	9(1)
Si2	6797(1)	9368(1)	3964(1)	8(1)

Tabelle A39: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **22**.

C1–N1	1.5042(19)	C7–O11	1.2196(19)	C16–N3	1.506(2)
C1–Si1	1.8995(15)	C7–O7	1.315(2)	C16–C17	1.527(2)
C2–O5	1.2131(19)	C7–C8	1.525(2)	C17–N4	1.469(2)
C2–O1	1.311(2)	C8–O8	1.4150(19)	C18–N4	1.458(2)
C2–C3	1.526(2)	C9–O12	1.2112(19)	C19–N4	1.461(2)
C3–O2	1.4181(18)	C9–O9	1.3124(18)	C20–N3	1.493(2)
C3–C8	1.532(2)	C9–C10	1.530(2)	O1–Si1	1.7962(12)
C4–O6	1.213(2)	C10–O10	1.4147(19)	O2–Si1	1.6645(12)
C4–O3	1.321(2)	C11–N1	1.508(2)	O3–Si1	1.8069(12)
C4–C5	1.518(2)	C11–C12	1.521(3)	O4–Si1	1.6657(12)
C5–O4	1.4222(19)	C12–N2	1.471(2)	O7–Si2	1.7880(13)
C5–C10	1.530(2)	C13–N1	1.488(2)	O8–Si2	1.6599(12)
C6–N3	1.505(2)	C14–N2	1.467(2)	O9–Si2	1.8081(12)
C6–Si2	1.9100(15)	C15–N2	1.465(2)	O10–Si2	1.6717(11)
N1–C1–Si1	117.71(11)	O10–C10–C5	110.53(13)	C8–O8–Si2	115.68(10)
O5–C2–O1	124.69(16)	C9–C10–C5	107.71(12)	C9–O9–Si2	115.35(10)
O5–C2–C3	124.24(15)	N1–C11–C12	107.64(13)	C10–O10–Si2	117.08(9)
O1–C2–C3	111.06(13)	N2–C12–C11	109.73(14)	O2–Si1–O4	123.16(6)
O2–C3–C2	107.75(12)	N3–C16–C17	107.56(13)	O2–Si1–O1	89.65(6)
O2–C3–C8	110.99(12)	N4–C17–C16	109.59(12)	O4–Si1–O1	90.52(6)
C2–C3–C8	110.08(12)	C13–N1–C1	110.70(13)	O2–Si1–O3	89.71(6)
O6–C4–O3	124.49(15)	C13–N1–C11	112.38(13)	O4–Si1–O3	89.28(6)
O6–C4–C5	124.16(16)	C1–N1–C11	113.50(13)	O1–Si1–O3	179.07(5)
O3–C4–C5	111.34(14)	C15–N2–C14	109.84(15)	O2–Si1–C1	119.56(7)
O4–C5–C4	107.93(13)	C15–N2–C12	112.13(15)	O4–Si1–C1	117.21(7)
O4–C5–C10	110.79(12)	C14–N2–C12	111.09(14)	O1–Si1–C1	87.29(6)
C4–C5–C10	110.29(13)	C20–N3–C6	111.23(13)	O3–Si1–C1	93.61(6)
N3–C6–Si2	114.00(10)	C20–N3–C16	112.86(12)	O8–Si2–O10	121.19(6)
O11–C7–O7	124.76(15)	C6–N3–C16	115.15(13)	O8–Si2–O7	90.36(6)
O11–C7–C8	123.70(15)	C18–N4–C19	110.49(14)	O10–Si2–O7	89.41(6)
O7–C7–C8	111.54(13)	C18–N4–C17	111.54(13)	O8–Si2–O9	89.88(6)
O8–C8–C7	107.96(13)	C19–N4–C17	112.05(13)	O10–Si2–O9	88.66(5)
O8–C8–C3	109.70(12)	C2–O1–Si1	114.57(10)	O7–Si2–O9	177.88(5)
C7–C8–C3	109.65(12)	C3–O2–Si1	116.01(10)	O8–Si2–C6	118.23(7)
O12–C9–O9	124.88(14)	C4–O3–Si1	114.20(10)	O10–Si2–C6	120.58(7)
O12–C9–C10	124.42(14)	C5–O4–Si1	116.23(10)	O7–Si2–C6	91.05(6)
O9–C9–C10	110.69(13)	C7–O7–Si2	113.69(10)	O9–Si2–C6	90.69(6)
O10–C10–C9	107.84(12)				

Tabelle A40: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **22**.

Donor-H...Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H1N...O3 ^[a]	0.93(3)	2.26(3)	2.7536(16)	113(2)
N1-H1N...N2 ^[a]	0.93(3)	2.08(3)	2.692(2)	123(2)
N3-H3N...O9 ^[b]	0.84(3)	2.14(3)	2.6214(16)	116(2)
N3-H3N...N4 ^[b]	0.84(3)	2.02(3)	2.685(2)	136(2)

[a] O3...H1N...N2 = 114.6(12)°. [b] O9...H3N...N4 = 107.3(12)°.

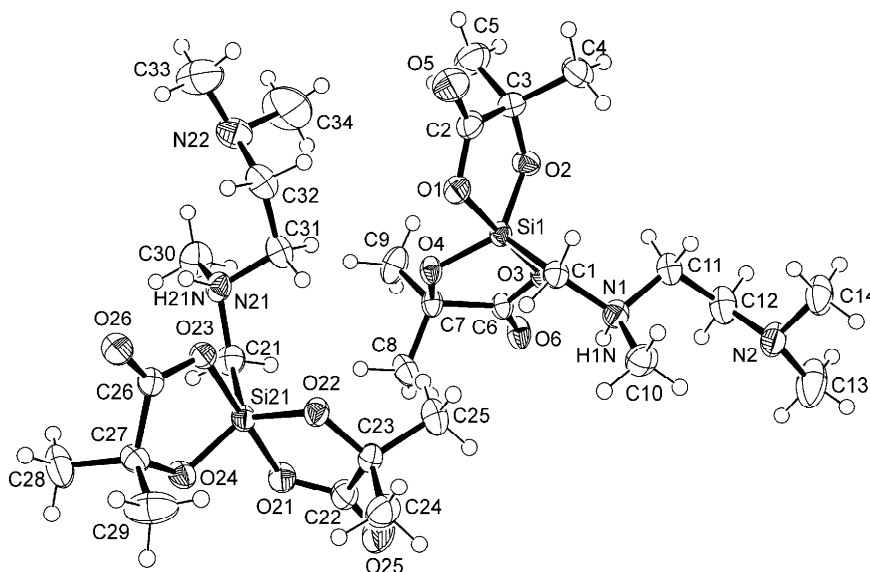
Verbindung **24**

Abb. A11: Struktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **24**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	6632(2)	6864(1)	1190(1)	29(1)
C2	4202(2)	4820(1)	1735(1)	34(1)
C3	5326(2)	4314(1)	2089(1)	34(1)
C4	5730(2)	3698(2)	1266(2)	48(1)
C5	4859(3)	3642(2)	2864(2)	53(1)
C6	8236(2)	7389(1)	3669(1)	26(1)
C7	6881(2)	7530(1)	3975(1)	27(1)
C8	6952(2)	8679(2)	4142(1)	38(1)
C9	6566(2)	6991(2)	4858(1)	45(1)
C10	8058(2)	7966(2)	169(1)	41(1)
C11	8766(2)	6468(2)	794(1)	36(1)
C12	10288(2)	6870(2)	774(1)	45(1)
C13	12136(3)	7861(3)	66(3)	90(1)
C14	10486(2)	6542(2)	-878(2)	51(1)
C21	2960(2)	8961(1)	4120(1)	35(1)
C22	5273(2)	10707(2)	2893(2)	38(1)
C23	4659(2)	10065(1)	1961(1)	32(1)
C24	4545(2)	10781(2)	1196(2)	47(1)

C25	5490(2)	9303(2)	1693(2)	42(1)
C26	150(2)	9450(1)	2564(1)	27(1)
C27	660(2)	10598(1)	2905(1)	31(1)
C28	-164(2)	10894(2)	3670(2)	56(1)
C29	615(3)	11222(2)	2064(2)	64(1)
C30	2228(2)	7476(2)	5024(2)	47(1)
C31	2484(2)	7186(2)	3314(1)	39(1)
C32	1350(2)	6214(2)	3012(1)	43(1)
C33	-302(3)	4780(2)	3480(3)	74(1)
C34	2070(4)	4928(3)	3871(3)	92(1)
N1	8051(2)	7310(1)	975(1)	32(1)
N2	10707(2)	7307(2)	-78(1)	47(1)
N21	2112(2)	7871(1)	4069(1)	32(1)
N22	1016(2)	5494(1)	3726(1)	46(1)
O1	4560(1)	5829(1)	1909(1)	31(1)
O2	6467(1)	5135(1)	2458(1)	31(1)
O3	8071(1)	6819(1)	2859(1)	27(1)
O4	5861(1)	7047(1)	3222(1)	28(1)
O5	3110(2)	4334(1)	1334(1)	51(1)
O6	9329(1)	7759(1)	4130(1)	36(1)
O21	4401(1)	10617(1)	3528(1)	36(1)
O22	3321(1)	9504(1)	2098(1)	30(1)
O23	1098(1)	8951(1)	2668(1)	29(1)
O24	2040(1)	10757(1)	3282(1)	32(1)
O25	6431(2)	11240(1)	3017(1)	60(1)
O26	-1015(1)	9053(1)	2215(1)	35(1)
Si1	6317(1)	6330(1)	2366(1)	24(1)
Si21	2767(1)	9782(1)	3121(1)	26(1)

Tabelle A42: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **24**.

C1–N1	1.494(2)	C12–N2	1.449(3)	C30–N21	1.514(2)
C1–Si1	1.9053(17)	C13–N2	1.456(3)	C31–N21	1.498(2)
C2–O5	1.216(2)	C14–N2	1.444(3)	C31–C32	1.525(3)
C2–O1	1.312(2)	C21–N21	1.501(2)	C32–N22	1.466(3)
C2–C3	1.537(3)	C21–Si21	1.8998(19)	C33–N22	1.447(4)
C3–O2	1.426(2)	C22–O25	1.213(2)	C34–N22	1.469(3)
C3–C5	1.521(3)	C22–O21	1.318(2)	N1–H1N	0.92(5)
C3–C4	1.531(3)	C22–C23	1.532(3)	N21–H21N	0.97(5)
C6–O6	1.218(2)	C23–O22	1.427(2)	O1–Si1	1.8002(14)
C6–O3	1.317(2)	C23–C25	1.523(2)	O2–Si1	1.6616(12)
C6–C7	1.533(2)	C23–C24	1.529(3)	O3–Si1	1.8099(14)
C7–O4	1.431(2)	C26–O26	1.224(2)	O4–Si1	1.6682(13)
C7–C8	1.525(2)	C26–O23	1.3066(19)	O21–Si21	1.7905(15)
C7–C9	1.527(2)	C26–C27	1.528(2)	O22–Si21	1.6644(13)
C10–N1	1.506(2)	C27–O24	1.424(2)	O23–Si21	1.8287(15)
C11–N1	1.502(2)	C27–C28	1.522(3)	O24–Si21	1.6624(12)
C11–C12	1.518(3)	C27–C29	1.525(3)		
N1–C1–Si1	120.08(12)	C24–C23–C22	109.75(16)	C32–N22–C34	110.6(2)
O5–C2–O1	124.26(18)	O26–C26–O23	124.12(15)	C2–O1–Si1	113.58(12)
O5–C2–C3	123.41(17)	O26–C26–C27	123.20(14)	C3–O2–Si1	116.89(11)
O1–C2–C3	112.33(16)	O23–C26–C27	112.66(14)	C6–O3–Si1	114.40(10)
O2–C3–C5	109.39(17)	O24–C27–C28	109.33(15)	C7–O4–Si1	117.24(9)
O2–C3–C4	108.78(15)	O24–C27–C29	108.65(17)	C22–O21–Si21	113.76(12)
C5–C3–C4	111.87(17)	C28–C27–C29	112.7(2)	C23–O22–Si21	116.39(11)
O2–C3–C2	106.61(14)	O24–C27–C26	106.56(13)	C26–O23–Si21	113.60(11)

C5–C3–C2	110.30(16)	C28–C27–C26	110.56(16)	C27–O24–Si21	117.61(10)
C4–C3–C2	109.74(17)	C29–C27–C26	108.82(16)	O2–Si1–O4	123.63(7)
O6–C6–O3	124.55(14)	N21–C31–C32	112.17(16)	O2–Si1–O1	89.95(7)
O6–C6–C7	123.48(15)	N22–C32–C31	116.28(18)	O4–Si1–O1	90.18(7)
O3–C6–C7	111.97(14)	H1N–N1–C1	107(3)	O2–Si1–O3	89.31(7)
O4–C7–C8	110.55(14)	H1N–N1–C11	101(3)	O4–Si1–O3	88.91(6)
O4–C7–C9	109.15(15)	C1–N1–C11	110.38(14)	O1–Si1–O3	178.25(6)
C8–C7–C9	111.15(16)	H1N–N1–C10	115(3)	O2–Si1–C1	116.73(7)
O4–C7–C6	106.47(13)	C1–N1–C10	110.84(15)	O4–Si1–C1	119.60(7)
C8–C7–C6	109.40(15)	C11–N1–C10	112.22(14)	O1–Si1–C1	87.89(7)
C9–C7–C6	110.01(14)	C14–N2–C12	113.03(18)	O3–Si1–C1	93.86(7)
N1–C11–C12	113.29(17)	C14–N2–C13	109.45(18)	O24–Si21–O22	121.32(7)
N2–C12–C11	115.56(17)	C12–N2–C13	110.0(2)	O24–Si21–O21	90.65(7)
N21–C21–Si21	120.21(13)	H21N–N21–C31	99(3)	O22–Si21–O21	90.33(7)
O25–C22–O21	124.7(2)	H21N–N21–C21	111(3)	O24–Si21–O23	88.70(6)
O25–C22–C23	122.95(18)	C31–N21–C21	111.77(15)	O22–Si21–O23	88.41(7)
O21–C22–C23	112.31(16)	H21N–N21–C30	113(3)	O21–Si21–O23	178.02(6)
O22–C23–C25	109.01(15)	C31–N21–C30	112.28(15)	O24–Si21–C21	119.47(8)
O22–C23–C24	108.34(15)	C21–N21–C30	109.37(16)	O22–Si21–C21	119.20(8)
C25–C23–C24	111.86(16)	C33–N22–C32	111.7(2)	O21–Si21–C21	89.35(8)
O22–C23–C22	106.86(14)	C33–N22–C34	110.3(2)	O23–Si21–C21	92.61(8)
C25–C23–C22	110.86(16)				

Tabelle A43: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **24**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N1–H1N...O3 ^[a]	0.92(5)	2.30(5)	2.833(2)	116(4)
N1–H1N...O26 ^[a]	0.92(5)	2.00(5)	2.747(2)	138(4)
N21–H21N...O6 ^[b]	0.97(5)	1.95(5)	2.813(2)	147(4)
N21–H21N...O23 ^[b]	0.97(5)	2.35(5)	2.835(2)	110(4)

[a] O3...H1N...O26 = 94.0(17)°. [b] O6...H21N...O23 = 94(2)°

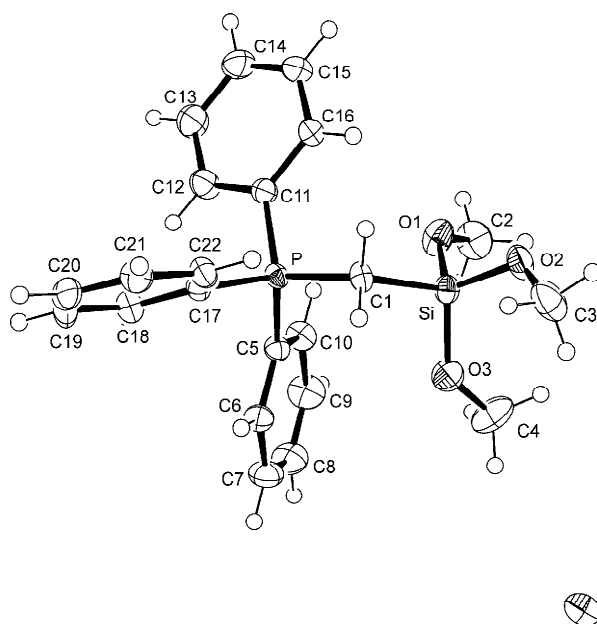
Verbindung **26**Abb. A12: Struktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A44: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	10260(3)	3453(2)	1128(2)	24(1)
C2	8347(4)	1307(2)	1795(3)	46(1)
C3	9020(5)	4021(2)	2884(2)	50(1)
C4	5768(4)	2952(3)	1218(3)	56(1)
C5	8610(3)	2764(2)	-458(2)	22(1)
C6	7732(3)	3374(2)	-926(2)	29(1)
C7	6232(4)	3210(2)	-1355(2)	39(1)
C8	5627(4)	2445(2)	-1322(2)	43(1)
C9	6494(4)	1836(2)	-865(2)	42(1)
C10	7995(3)	1991(2)	-422(2)	31(1)
C11	11659(3)	2118(2)	360(2)	24(1)
C12	11889(4)	1690(2)	-324(2)	34(1)
C13	12837(4)	1017(2)	-218(2)	43(1)
C14	13581(4)	774(2)	582(2)	41(1)
C15	13367(4)	1200(2)	1258(2)	39(1)
C16	12413(3)	1880(2)	1158(2)	31(1)
C17	11367(3)	3723(2)	-381(2)	23(1)
C18	11303(3)	3591(2)	-1226(2)	30(1)
C19	12123(4)	4096(2)	-1633(2)	37(1)
C20	12988(4)	4731(2)	-1215(2)	36(1)
C21	13022(3)	4874(2)	-391(2)	33(1)
C22	12221(3)	4366(2)	36(2)	27(1)
I	6298(1)	9572(1)	2497(1)	30(1)
O1	9268(3)	1973(1)	1660(2)	38(1)
O2	9283(3)	3208(1)	2644(1)	35(1)
O3	7248(2)	3208(1)	1160(2)	37(1)
P	10468(1)	3012(1)	176(1)	20(1)
Si	8923(1)	2931(1)	1677(1)	26(1)

Tabelle A45: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **26**.

C1–P	1.784(3)	C8–C9	1.382(5)	C17–C18	1.401(4)
C1–Si	1.879(3)	C9–C10	1.397(4)	C17–P	1.798(3)
C2–O1	1.426(4)	C11–C12	1.390(4)	C18–C19	1.389(4)
C3–O2	1.435(4)	C11–C16	1.391(4)	C19–C20	1.388(5)
C4–O3	1.419(4)	C11–P	1.806(3)	C20–C21	1.378(5)
C5–C6	1.395(4)	C12–C13	1.387(4)	C21–C22	1.400(4)
C5–C10	1.397(4)	C13–C14	1.393(5)	O1–Si	1.613(2)
C5–P	1.796(3)	C14–C15	1.373(5)	O2–Si	1.621(2)
C6–C7	1.393(4)	C15–C16	1.398(4)	O3–Si	1.611(2)
C7–C8	1.382(5)	C17–C22	1.394(4)		
P–C1–Si	116.92(14)	C15–C14–C13	119.9(3)	C4–O3–Si	130.6(2)
C6–C5–C10	120.4(2)	C14–C15–C16	121.1(3)	C1–P–C5	109.37(13)
C6–C5–P	118.9(2)	C11–C16–C15	119.1(3)	C1–P–C17	109.93(13)
C10–C5–P	120.4(2)	C22–C17–C18	120.0(3)	C5–P–C17	108.49(12)
C7–C6–C5	119.6(3)	C22–C17–P	120.3(2)	C1–P–C11	111.56(13)
C8–C7–C6	119.9(3)	C18–C17–P	119.5(2)	C5–P–C11	110.01(12)
C7–C8–C9	120.8(3)	C19–C18–C17	119.3(3)	C17–P–C11	107.42(13)
C8–C9–C10	120.1(3)	C20–C19–C18	120.7(3)	O3–Si–O1	115.36(13)
C5–C10–C9	119.2(3)	C21–C20–C19	120.1(3)	O3–Si–O2	112.74(13)
C12–C11–C16	119.7(3)	C20–C21–C22	120.3(3)	O1–Si–O2	107.44(12)
C12–C11–P	118.4(2)	C17–C22–C21	119.6(3)	O3–Si–C1	103.67(12)
C16–C11–P	121.7(2)	C2–O1–Si	129.2(2)	O1–Si–C1	107.09(12)

C13–C12–C11	120.7(3)	C3–O2–Si	122.0(2)	O2–Si–C1	110.33(12)
C12–C13–C14	119.5(3)				

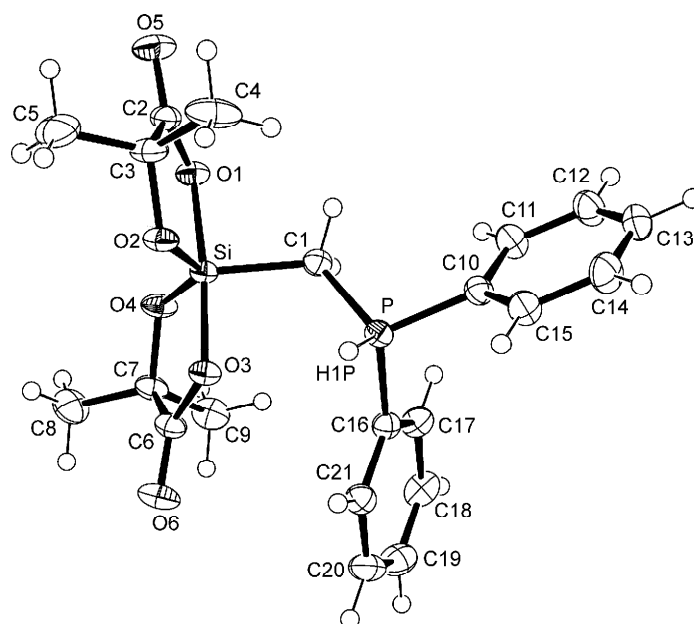
Verbindung **27**

Abb. A13: Struktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A46: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **27**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3165(1)	1529(1)	6076(1)	24(1)
C2	412(1)	2014(1)	3583(1)	25(1)
C3	336(1)	1336(1)	3168(1)	29(1)
C4	-416(2)	958(1)	4014(2)	45(1)
C5	-364(2)	1278(1)	1734(2)	57(1)
C6	5301(1)	1177(1)	3760(1)	23(1)
C7	5314(1)	1882(1)	3607(1)	25(1)
C8	5583(2)	2081(1)	2310(2)	40(1)
C9	6410(1)	2158(1)	4734(2)	35(1)
C10	3441(1)	733(1)	8358(1)	24(1)
C11	3208(1)	1239(1)	9102(1)	30(1)
C12	2778(2)	1135(1)	10241(1)	33(1)
C13	2580(2)	535(1)	10631(1)	34(1)
C14	2813(2)	35(1)	9892(1)	35(1)
C15	3247(1)	128(1)	8752(1)	30(1)
C16	5858(1)	918(1)	7207(1)	22(1)
C17	6531(1)	1405(1)	7979(1)	28(1)
C18	7970(1)	1452(1)	8223(1)	34(1)
C19	8720(1)	1016(1)	7712(2)	38(1)
C20	8052(1)	532(1)	6951(2)	34(1)
C21	6613(1)	480(1)	6692(1)	26(1)
O1	1683(1)	2188(1)	4136(1)	25(1)
O2	1746(1)	1122(1)	3387(1)	25(1)
O3	4222(1)	991(1)	4195(1)	22(1)
O4	3966(1)	2089(1)	3702(1)	27(1)

O5	-598(1)	2356(1)	3414(1)	38(1)
O6	6183(1)	826(1)	3547(1)	34(1)
P	4003(1)	858(1)	6887(1)	21(1)
Si	2963(1)	1587(1)	4247(1)	18(1)

Tabelle A47: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **27**.

C1-P	1.7890(12)	C7-O4	1.4366(14)	C16-C17	1.4042(17)
C1-Si	1.9055(13)	C7-C8	1.5215(19)	C16-P	1.7959(12)
C2-O5	1.2232(14)	C7-C9	1.5353(18)	C17-C18	1.3940(18)
C2-O1	1.3153(14)	C10-C11	1.3979(18)	C18-C19	1.387(2)
C2-C3	1.5275(18)	C10-C15	1.3992(18)	C19-C20	1.391(2)
C3-O2	1.4393(14)	C10-P	1.7931(13)	C20-C21	1.3937(18)
C3-C5	1.521(2)	C11-C12	1.3888(19)	O1-Si	1.8003(9)
C3-C4	1.529(2)	C12-C13	1.388(2)	O2-Si	1.6687(9)
C6-O6	1.2171(15)	C13-C14	1.386(2)	O3-Si	1.8041(9)
C6-O3	1.3229(14)	C14-C15	1.389(2)	O4-Si	1.6634(9)
C6-C7	1.5331(18)	C16-C21	1.3947(17)	P-H1P	1.299(16)
P-C1-Si	117.95(6)	C11-C10-C15	120.65(11)	C6-O3-Si	114.57(8)
O5-C2-O1	124.15(12)	C11-C10-P	119.91(9)	C7-O4-Si	117.58(8)
O5-C2-C3	123.55(11)	C15-C10-P	119.45(10)	H1P-P-C1	111.1(7)
O1-C2-C3	112.29(10)	C12-C11-C10	119.21(12)	H1P-P-C10	105.5(7)
O2-C3-C5	109.54(11)	C13-C12-C11	120.25(13)	C1-P-C10	109.57(6)
O2-C3-C2	106.31(9)	C14-C13-C12	120.41(12)	H1P-P-C16	107.5(7)
C5-C3-C2	110.29(13)	C13-C14-C15	120.28(13)	C1-P-C16	111.92(6)
O2-C3-C4	108.83(11)	C14-C15-C10	119.20(12)	C10-P-C16	111.10(6)
C5-C3-C4	111.70(14)	C21-C16-C17	120.72(11)	O4-Si-O2	128.23(5)
C2-C3-C4	110.02(11)	C21-C16-P	119.89(9)	O4-Si-O1	88.68(4)
O6-C6-O3	123.40(12)	C17-C16-P	119.39(9)	O2-Si-O1	89.37(4)
O6-C6-C7	125.07(11)	C18-C17-C16	119.36(12)	O4-Si-O3	88.93(4)
O3-C6-C7	111.50(9)	C19-C18-C17	119.84(12)	O2-Si-O3	88.35(4)
O4-C7-C8	109.71(11)	C18-C19-C20	120.74(12)	O1-Si-O3	174.64(4)
O4-C7-C6	105.74(9)	C19-C20-C21	120.15(13)	O4-Si-C1	117.80(5)
C8-C7-C6	112.62(11)	C20-C21-C16	119.20(12)	O2-Si-C1	113.96(5)
O4-C7-C9	109.04(10)	C2-O1-Si	114.34(8)	O1-Si-C1	91.07(5)
C8-C7-C9	110.55(11)	C3-O2-Si	116.56(8)	O3-Si-C1	94.29(5)
C6-C7-C9	109.02(11)				

Tabelle A48: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **27**.

Donor-H...Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
P-H1P...O3 ^[a]	1.300(15)	2.688(15)	2.9249(10)	87.1(7)
P-H1P...O6 ^[a]	1.300(15)	2.586(15)	3.6681(13)	139.1(10)

[a] O3...H1P...O6 = 124.3(6)°

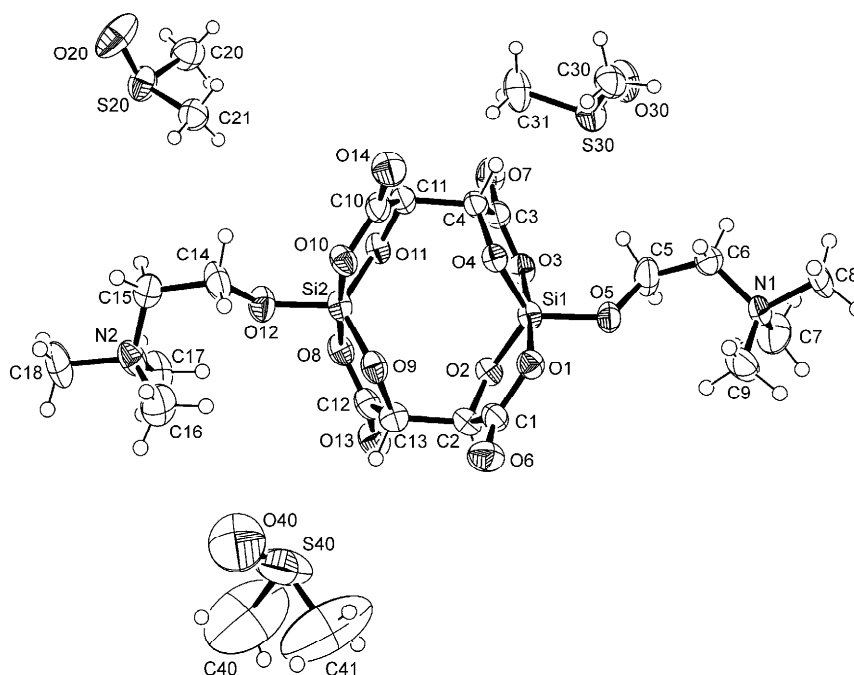
Verbindung **28**·3DMSO

Abb. A14: Struktur von **28**·3DMSO im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A49: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **28**·3DMSO. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	1300(4)	5436(7)	1425(4)	35(1)
C2	2327(4)	4979(7)	1734(4)	35(1)
C3	1917(4)	3575(7)	4744(4)	38(1)
C4	1298(4)	4972(7)	4607(4)	33(1)
C5	522(6)	1181(9)	3235(5)	59(2)
C6	-484(6)	600(8)	3077(4)	49(2)
C7	-172(6)	-1537(9)	2117(7)	66(2)
C8	-1810(4)	-797(9)	2273(5)	53(2)
C9	-866(6)	708(11)	1377(5)	65(2)
C10	1419(4)	7683(7)	4559(4)	37(1)
C11	1927(4)	6309(7)	4922(4)	37(1)
C12	3879(4)	5944(7)	2589(4)	39(1)
C13	2917(4)	6378(7)	2028(4)	36(1)
C14	3350(5)	10289(7)	4201(6)	56(2)
C15	4220(5)	11320(9)	4405(5)	54(2)
C16	4243(6)	11427(11)	2727(5)	67(2)
C17	5518(5)	10070(9)	3690(6)	61(2)
C18	5458(6)	12755(10)	3784(7)	67(2)
N1	-811(3)	-246(6)	2202(3)	36(1)
N2	4851(4)	11349(7)	3649(4)	47(1)
O1	729(3)	4878(5)	1982(3)	35(1)
O2	2357(3)	4042(4)	2500(3)	34(1)
O3	2002(3)	2986(5)	3943(3)	38(1)
O4	961(3)	5112(5)	3649(3)	34(1)
O5	629(3)	2425(5)	2651(3)	40(1)
O6	1030(3)	6221(6)	761(3)	51(1)
O7	2269(3)	3134(6)	5515(3)	52(1)

O8	3954(3)	6403(5)	3440(3)	38(1)
O9	2447(3)	7275(5)	2598(3)	37(1)
O10	1876(3)	8353(5)	3941(3)	39(1)
O11	2800(3)	6217(5)	4537(3)	36(1)
O12	3648(3)	8824(5)	4005(3)	46(1)
O14	661(3)	8128(6)	4786(4)	50(1)
O13	4489(3)	5200(6)	2262(4)	52(1)
Si1	1332(1)	3867(2)	2948(1)	32(1)
Si2	2931(1)	7423(2)	3703(1)	34(1)
S20	8624(1)	6122(2)	9789(2)	58(1)
O20	8149(5)	7207(9)	10342(5)	95(2)
C20	8716(7)	4460(10)	10421(6)	67(2)
C21	7738(6)	5597(10)	8867(5)	58(2)
S30	2446(1)	-663(2)	6693(1)	52(1)
O30	2485(4)	-2000(7)	7312(5)	69(2)
C30	1296(5)	143(9)	6673(6)	56(2)
C31	3095(5)	728(9)	7345(7)	61(2)
S40	4736(3)	8091(6)	458(3)	126(1)
O40	4540(8)	9510(13)	789(9)	138(4)
C41	4129(17)	7810(40)	-652(13)	230(15)
C40	5855(12)	8150(40)	79(16)	239(15)

Tabelle A50: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **28**·3DMSO.

C1–O6	1.218(7)	C10–O10	1.325(7)	O4–Si1	1.655(4)
C1–O1	1.318(7)	C10–C11	1.496(9)	O5–Si1	1.661(4)
C1–C2	1.510(8)	C11–O11	1.423(7)	O8–Si2	1.798(4)
C2–O2	1.398(7)	C12–O13	1.238(8)	O9–Si2	1.661(5)
C2–C13	1.545(9)	C12–O8	1.297(8)	O10–Si2	1.784(4)
C3–O7	1.228(7)	C12–C13	1.532(8)	O11–Si2	1.663(4)
C3–O3	1.302(8)	C13–O9	1.394(7)	O12–Si2	1.645(5)
C3–C4	1.536(9)	C14–O12	1.435(8)	S20–O20	1.488(7)
C4–O4	1.413(7)	C14–C15	1.537(10)	S20–C20	1.761(9)
C4–C11	1.535(8)	C15–N2	1.507(9)	S20–C21	1.764(8)
C5–O5	1.434(8)	C16–N2	1.488(9)	S30–O30	1.508(6)
C5–C6	1.499(10)	C17–N2	1.490(10)	S30–C31	1.757(8)
C6–N1	1.502(8)	C18–N2	1.533(9)	S30–C30	1.773(7)
C7–N1	1.493(9)	O1–Si1	1.790(4)	S40–O40	1.416(11)
C8–N1	1.510(7)	O2–Si1	1.673(4)	S40–C41	1.737(18)
C9–N1	1.474(9)	O3–Si1	1.801(4)	S40–C40	1.742(19)
C10–O14	1.229(7)				
O6–C1–O1	124.2(5)	N2–C15–C14	113.9(6)	O4–Si1–O1	88.7(2)
O6–C1–C2	125.1(5)	C9–N1–C7	110.9(6)	O5–Si1–O1	90.0(2)
O1–C1–C2	110.7(5)	C9–N1–C6	111.4(6)	O2–Si1–O1	89.16(19)
O2–C2–C1	109.0(4)	C7–N1–C6	110.8(6)	O4–Si1–O3	89.0(2)
O2–C2–C13	108.9(5)	C9–N1–C8	107.9(5)	O5–Si1–O3	94.9(2)
C1–C2–C13	108.2(5)	C7–N1–C8	108.9(6)	O2–Si1–O3	88.4(2)
O7–C3–O3	127.4(6)	C6–N1–C8	106.8(5)	O1–Si1–O3	175.1(2)
O7–C3–C4	122.5(6)	C16–N2–C17	110.7(6)	O12–Si2–O9	118.3(2)
O3–C3–C4	110.1(5)	C16–N2–C15	109.6(6)	O12–Si2–O11	116.2(2)
O4–C4–C11	108.8(5)	C17–N2–C15	112.9(6)	O9–Si2–O11	125.4(2)
O4–C4–C3	108.0(5)	C16–N2–C18	108.4(6)	O12–Si2–O10	94.5(2)
C11–C4–C3	108.7(4)	C17–N2–C18	107.8(5)	O9–Si2–O10	89.2(2)
O5–C5–C6	111.3(6)	C15–N2–C18	107.2(6)	O11–Si2–O10	89.4(2)
C5–C6–N1	118.6(6)	C1–O1–Si1	114.6(4)	O12–Si2–O8	88.6(2)
O14–C10–O10	123.6(6)	C2–O2–Si1	115.9(3)	O9–Si2–O8	89.1(2)
O14–C10–C11	124.7(6)	C3–O3–Si1	115.7(4)	O11–Si2–O8	89.5(2)
O10–C10–C11	111.7(5)	C4–O4–Si1	117.0(4)	O10–Si2–O8	176.9(2)

O11–C11–C10	107.8(5)	C5–O5–Si1	125.1(4)	O20–S20–C20	106.9(5)
O11–C11–C4	109.3(5)	C12–O8–Si2	114.1(4)	O20–S20–C21	105.4(4)
C10–C11–C4	109.1(5)	C13–O9–Si2	117.3(4)	C20–S20–C21	99.1(4)
O13–C12–O8	125.1(6)	C10–O10–Si2	114.2(4)	O30–S30–C31	106.5(4)
O13–C12–C13	123.0(6)	C11–O11–Si2	116.0(4)	O30–S30–C30	107.4(4)
O8–C12–C13	111.9(5)	C14–O12–Si2	125.8(4)	C31–S30–C30	96.7(4)
O9–C13–C12	106.9(5)	O4–Si1–O5	118.1(2)	O40–S40–C41	110.9(12)
O9–C13–C2	111.3(5)	O4–Si1–O2	122.6(2)	O40–S40–C40	108.0(12)
C12–C13–C2	109.7(5)	O5–Si1–O2	119.2(2)	C41–S40–C40	93.4(11)
O12–C14–C15	110.8(6)				

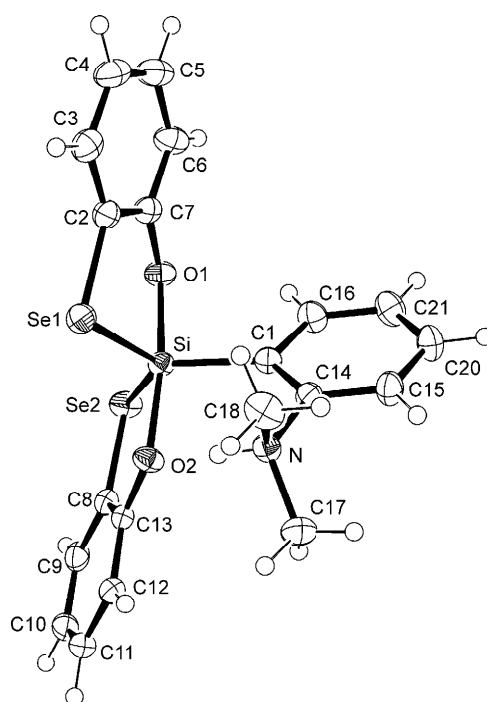
Verbindung **35**

Abb. A15: Struktur von **35** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **35**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	2856(2)	765(2)	679(1)	22(1)
C2	169(2)	2417(2)	1695(2)	26(1)
C3	-1152(2)	2423(2)	1924(2)	31(1)
C4	-1463(3)	1933(2)	2688(2)	35(1)
C5	-445(3)	1445(2)	3227(2)	37(1)
C6	894(3)	1453(2)	3015(2)	31(1)
C7	1209(2)	1946(2)	2251(1)	24(1)
C8	5301(2)	3443(2)	460(1)	24(1)
C9	6407(2)	4071(2)	330(2)	29(1)
C10	6616(2)	4387(2)	-512(2)	31(1)
C11	5722(2)	4074(2)	-1222(2)	30(1)
C12	4605(2)	3455(2)	-1102(2)	25(1)
C13	4383(2)	3156(2)	-253(1)	21(1)
C14	2475(2)	300(2)	-133(1)	23(1)

C15	2462(3)	-761(2)	-263(2)	31(1)
C16	3247(2)	75(2)	1368(2)	29(1)
C17	2866(3)	763(2)	-1666(2)	38(1)
C18	545(3)	826(2)	-1203(2)	36(1)
C20	2848(3)	-1410(2)	436(2)	34(1)
C21	3253(3)	-987(2)	1249(2)	34(1)
N	2028(2)	945(2)	-919(1)	24(1)
O1	2506(2)	2003(1)	2046(1)	26(1)
O2	3262(2)	2598(1)	-109(1)	25(1)
Se1	755(1)	2994(1)	651(1)	27(1)
Se2	4873(1)	2944(1)	1565(1)	28(1)
Si	2870(1)	2206(1)	954(1)	20(1)

Tabelle A52: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**.

C1-C14	1.402(3)	C8-C9	1.399(3)	C15-C20	1.387(4)
C1-C16	1.412(3)	C8-C13	1.403(3)	C16-C21	1.391(4)
C1-Si	1.919(2)	C8-Se2	1.901(2)	C17-N	1.501(3)
C2-C3	1.392(3)	C9-C10	1.390(4)	C18-N	1.503(3)
C2-C7	1.413(3)	C10-C11	1.395(4)	C20-C21	1.386(4)
C2-Se1	1.909(2)	C11-C12	1.398(3)	N-H1N	0.86(4)
C3-C4	1.394(4)	C12-C13	1.396(3)	O1-Si	1.7669(17)
C4-C5	1.394(4)	C13-O2	1.365(3)	O2-Si	1.7874(16)
C5-C6	1.400(4)	C14-C15	1.392(3)	Se1-Si	2.3439(8)
C6-C7	1.398(3)	C14-N	1.498(3)	Se2-Si	2.3221(8)
C7-O1	1.358(3)				
C14-C1-C16	114.9(2)	C9-C10-C11	119.7(2)	C14-N-C18	112.32(18)
C14-C1-Si	127.71(17)	C10-C11-C12	121.2(2)	C17-N-C18	111.4(2)
C16-C1-Si	117.39(17)	C13-C12-C11	118.9(2)	C7-O1-Si	120.95(15)
C3-C2-C7	120.2(2)	O2-C13-C12	120.3(2)	C13-O2-Si	123.65(14)
C3-C2-Se1	125.6(2)	O2-C13-C8	119.52(19)	C2-Se1-Si	90.23(8)
C7-C2-Se1	114.19(16)	C12-C13-C8	120.1(2)	C8-Se2-Si	92.28(7)
C2-C3-C4	120.1(2)	C15-C14-C1	123.5(2)	O1-Si-O2	171.92(9)
C5-C4-C3	119.8(2)	C15-C14-N	116.2(2)	O1-Si-C1	93.75(9)
C4-C5-C6	120.6(2)	C1-C14-N	120.3(2)	O2-Si-C1	94.30(9)
C7-C6-C5	119.7(2)	C20-C15-C14	119.6(2)	O1-Si-Se2	85.82(6)
O1-C7-C6	121.0(2)	C21-C16-C1	122.4(2)	O2-Si-Se2	89.68(6)
O1-C7-C2	119.5(2)	C21-C20-C15	119.2(2)	C1-Si-Se2	118.63(7)
C6-C7-C2	119.5(2)	C20-C21-C16	120.5(2)	O1-Si-Se1	89.40(6)
C9-C8-C13	120.2(2)	H1N-N-C14	111(3)	O2-Si-Se1	88.10(6)
C9-C8-Se2	125.02(18)	H1N-N-C17	103(2)	C1-Si-Se1	113.35(7)
C13-C8-Se2	114.74(16)	C14-N-C17	112.50(19)	Se2-Si-Se1	128.00(3)
C10-C9-C8	119.8(2)	H1N-N-C18	106(2)		

Tabelle A53: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **35**.

Donor-H...Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N-H1N...O2	0.86(4)	1.96(3)	2.713(3)	146(3)

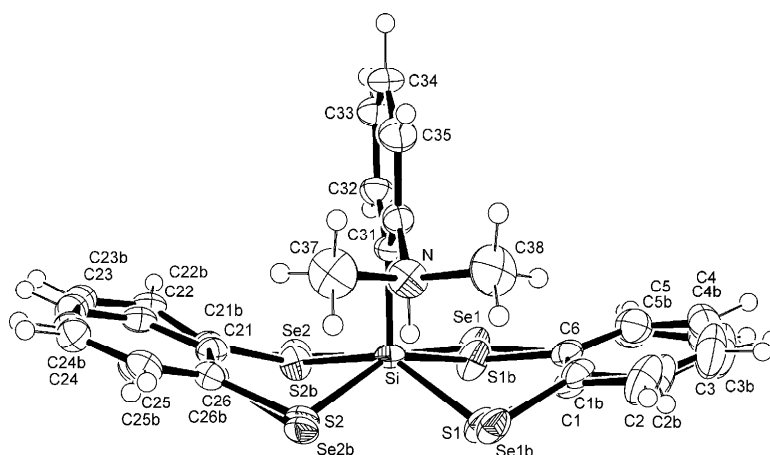
Verbindung **36**

Abb. A16: Struktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A54: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **36**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
S1	5596(9)	7505(6)	2571(9)	36(1)
C1	7081(5)	8155(4)	3115(3)	28(1)
C2	8150(5)	7683(4)	3754(3)	41(1)
C3	9359(5)	8191(4)	4160(4)	46(1)
C4	9516(6)	9152(4)	3926(4)	46(1)
C5	8475(5)	9634(4)	3323(4)	38(1)
C6	7257(7)	9143(5)	2937(6)	29(1)
Se1	5771(3)	9804(2)	2098(2)	38(1)
S1B	5770(20)	9791(16)	2224(15)	38(1)
C1B	7192(19)	9188(13)	2845(16)	29(1)
C2B	8355(14)	9817(11)	3154(11)	38(1)
C3B	9471(15)	9499(11)	3834(11)	46(1)
C4B	9470(14)	8598(11)	4198(11)	46(1)
C5B	8394(13)	7938(10)	3917(10)	41(1)
C6B	7265(14)	8266(10)	3253(10)	28(1)
Se1B	5759(11)	7389(8)	2682(11)	36(1)
Se2	2623(2)	9700(1)	1147(2)	32(1)
C26	960(8)	9063(6)	1223(9)	29(1)
C25	-298(6)	9522(5)	961(5)	31(1)
C24	-1454(7)	9043(4)	1026(5)	35(1)
C23	-1368(7)	8081(4)	1360(5)	34(1)
C22	-108(6)	7600(5)	1589(6)	32(1)
C21	1076(8)	8088(6)	1501(9)	28(1)
S2	2596(11)	7447(5)	1815(8)	30(1)
Se2B	2582(6)	7262(3)	1791(4)	30(1)
C26B	934(11)	8058(9)	1523(13)	28(1)
C25B	-318(9)	7703(8)	1526(8)	32(1)
C24B	-1449(10)	8304(6)	1273(7)	34(1)
C23B	-1329(10)	9265(7)	1049(8)	35(1)
C22B	-64(9)	9657(7)	1057(7)	31(1)
C21B	1098(12)	9021(9)	1243(13)	29(1)
S2B	2624(9)	9508(5)	1180(7)	32(1)
C31	3707(3)	9094(2)	3346(2)	23(1)
C32	3489(3)	10099(2)	3435(2)	33(1)

C33	3226(3)	10490(3)	4192(3)	41(1)
C34	3181(3)	9896(3)	4891(2)	44(1)
C35	3383(3)	8900(3)	4833(2)	41(1)
C36	3630(3)	8515(2)	4066(2)	27(1)
C37	2486(4)	6910(3)	4036(3)	51(1)
C38	4985(4)	7031(3)	4726(3)	56(1)
N	3778(3)	7428(2)	4022(2)	35(1)
Si	4067(1)	8690(1)	2258(1)	23(1)

Tabelle A55: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36**.

S1–C1	1.762(9)	C5B–C6B	1.395(13)	C25B–C24B	1.384(11)
S1–Si	2.208(8)	C6B–Se1B	1.960(13)	C24B–C23B	1.370(10)
C1–C6	1.398(6)	Se1B–Si	2.440(10)	C23B–C22B	1.398(11)
C1–C2	1.414(6)	Se2–C26	1.944(8)	C22B–C21B	1.436(12)
C2–C3	1.408(7)	Se2–Si	2.381(2)	C21B–S2B	1.725(12)
C3–C4	1.382(7)	C26–C25	1.388(9)	S2B–Si	2.209(9)
C4–C5	1.378(7)	C26–C21	1.394(8)	C31–C36	1.394(4)
C5–C6	1.396(7)	C25–C24	1.380(8)	C31–C32	1.401(4)
C6–Se	1.933(5)	C24–C23	1.404(7)	C31–Si	1.916(3)
Se1–Si	2.378(3)	C23–C22	1.403(8)	C32–C33	1.387(5)
S1B–C1B	1.717(16)	C22–C21	1.423(9)	C33–C34	1.370(6)
S1B–Si	2.31(2)	C21–S2	1.733(11)	C34–C35	1.381(5)
C1B–C6B	1.402(12)	S2–Si	2.245(9)	C35–C36	1.392(5)
C1B–C2B	1.439(15)	Se2B–C26B	1.952(11)	C36–N	1.495(4)
C2B–C3B	1.396(13)	Se2B–Si	2.454(5)	C37–N	1.505(4)
C3B–C4B	1.354(13)	C26B–C25B	1.371(12)	C38–N	1.509(4)
C4B–C5B	1.395(13)	C26B–C21B	1.409(10)	N–H1N	0.96(6)
C1–S1–Si1	101.7(5)	C23–C22–C21	120.3(7)	C31–Si1–S2B	106.1(3)
C6–C1–C2	117.5(4)	C26–C21–C22	118.4(7)	S1–Si1–S2B	145.2(5)
C6–C1–S1	122.0(5)	C26–C21–S2	124.2(7)	C31–Si1–S2	102.3(3)
C2–C1–S1	120.4(4)	C22–C21–S2	117.3(7)	S1–Si1–S2	83.7(4)
C3–C2–C1	120.4(5)	C21–S2–Si1	100.4(4)	S2B–Si1–S2	84.1(3)
C4–C3–C2	120.0(5)	C26B–Se2B–Si1	92.9(4)	C31–Si1–S1B	99.5(7)
C5–C4–C3	120.5(5)	C25B–C26B–C21B	121.4(10)	S1–Si1–S1B	89.2(6)
C4–C5–C6	119.7(5)	C25B–C26B–Se2B	123.8(8)	S2B–Si1–S1B	90.3(5)
C5–C6–C1	121.7(5)	C21B–C26B–Se2B	114.5(8)	S2–Si1–S1B	158.2(7)
C5–C6–Se1	120.7(4)	C26B–C25B–C24B	120.0(10)	C31–Si1–Se1	103.65(12)
C1–C6–Se1	117.6(4)	C23B–C24B–C25B	120.8(9)	S1–Si1–Se1	89.7(3)
C6–Se1–Si1	95.4(2)	C24B–C23B–C22B	120.8(9)	S2B–Si1–Se1	87.3(2)
C1B–S1B–Si1	101.7(10)	C23B–C22B–C21B	119.0(9)	S2–Si1–Se1	154.0(3)
C6B–C1B–C2B	116.6(13)	C26B–C21B–C22B	117.5(10)	C31–Si1–Se2	104.22(11)
C6B–C1B–S1B	128.0(14)	C26B–C21B–S2B	124.4(9)	S1–Si1–Se2	147.5(4)
C2B–C1B–S1B	113.4(12)	C22B–C21B–S2B	118.0(9)	S2–Si1–Se2	89.1(3)
C3B–C2B–C1B	119.8(12)	C21B–S2B–Si1	100.8(6)	S1B–Si1–Se2	85.9(4)
C4B–C3B–C2B	120.4(13)	C36–C31–C32	115.3(3)	Se1–Si1–Se2	83.09(7)
C3B–C4B–C5B	123.1(12)	C36–C31–Si1	128.3(2)	C31–Si1–Se1B	105.4(4)
C4B–C5B–C6B	116.5(11)	C32–C31–Si1	116.4(2)	S2B–Si1–Se1B	148.1(5)
C5B–C6B–C1B	123.6(12)	C33–C32–C31	122.3(3)	S2–Si1–Se1B	84.3(3)
C5B–C6B–Se1B	121.9(10)	C34–C33–C32	120.5(3)	S1B–Si1–Se1B	89.7(5)
C1B–C6B–Se1B	113.9(10)	C33–C34–C35	119.4(3)	Se1–Si1–Se1B	90.4(3)
C6B–Se1B–Si1	95.1(6)	C34–C35–C36	119.6(3)	Se2–Si1–Se1B	150.4(4)
C26–Se2–Si1	94.3(3)	C35–C36–C31	122.9(3)	C31–Si1–Se2B	103.67(18)
C25–C26–C21	120.9(7)	C35–C36–N1	117.3(3)	S1–Si1–Se2B	80.1(2)
C25–C26–Se2	122.5(6)	C31–C36–N1	119.7(3)	S2B–Si1–Se2B	86.9(2)
C21–C26–Se2	116.4(6)	C36–N1–C37	111.3(3)	S1B–Si1–Se2B	156.6(7)
C24–C25–C26	120.7(6)	C36–N1–C38	113.3(3)	Se1–Si1–Se2B	152.63(18)
C25–C24–C23	120.1(6)	C37–N1–C38	111.6(3)	Se2–Si1–Se2B	91.97(15)

C22–C23–C24 119.4(6) C31–Si1–S1 108.3(4) Se1B–Si1–Se2B 80.7(3)

Tabelle A56: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **36**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N–H1N...S1 ^[a]	0.96(6)	2.45(6)	3.307(12)	148(4)
N–H1N...S2 ^[a]	0.96(6)	2.61(6)	3.319(18)	131(4)

[a] S1...H1N...S2 = 71.8(16)°.

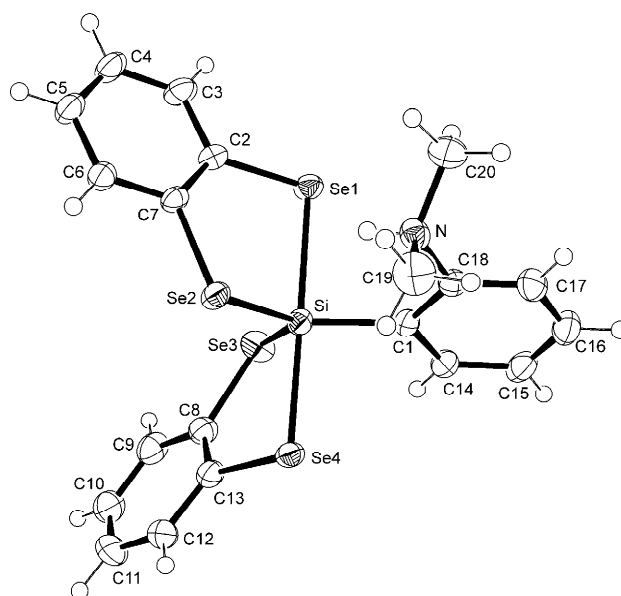
Verbindung **37**

Abb. A17: Struktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A57: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **37**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3136(5)	3307(2)	1345(1)	25(1)
C2	1803(5)	4302(2)	3409(1)	25(1)
C3	2355(6)	4466(2)	4067(1)	33(1)
C4	913(7)	4764(2)	4511(1)	37(1)
C5	–1062(6)	4919(2)	4308(1)	32(1)
C6	–1644(6)	4756(2)	3652(1)	28(1)
C7	–217(5)	4444(2)	3208(1)	24(1)
C8	1949(6)	6141(2)	1195(2)	30(1)
C9	2218(7)	7010(2)	1218(2)	38(1)
C10	814(8)	7528(2)	910(2)	46(1)
C11	–886(8)	7197(2)	594(2)	48(1)
C12	–1155(8)	6338(2)	569(2)	39(1)
C13	290(6)	5810(2)	858(1)	30(1)
C14	4539(5)	3441(2)	832(2)	30(1)
C15	5527(6)	2788(2)	507(2)	37(1)
C16	5124(6)	1970(2)	696(2)	37(1)
C17	3745(7)	1816(2)	1202(2)	35(1)

C18	2793(5)	2475(2)	1515(1)	25(1)
C19	-717(6)	2005(3)	1791(2)	47(1)
C20	2113(8)	1676(2)	2560(2)	46(1)
N	1295(5)	2279(2)	2053(1)	29(1)
Se1	3755(1)	3853(1)	2802(1)	28(1)
Se2	-1082(1)	4266(1)	2309(1)	27(1)
Se3	3880(1)	5472(1)	1672(1)	35(1)
Se4	29(1)	4624(1)	759(1)	26(1)
Si	1995(1)	4274(1)	1756(1)	23(1)

Tabelle A58: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **37**.

C1–C18	1.400(4)	C7–Se2	1.928(3)	C15–C16	1.395(5)
C1–C14	1.403(4)	C8–C13	1.390(5)	C16–C17	1.389(5)
C1–Si	1.917(3)	C8–C9	1.410(5)	C17–C18	1.384(5)
C2–C7	1.403(5)	C8–Se3	1.922(3)	C18–N	1.499(4)
C2–C3	1.404(4)	C9–C10	1.389(6)	C19–N	1.488(5)
C2–Se1	1.915(3)	C10–C11	1.390(7)	C20–N	1.511(4)
C3–C4	1.390(5)	C11–C12	1.394(5)	Se1–Si	2.5049(9)
C4–C5	1.380(6)	C12–C13	1.400(5)	Se2–Si	2.3051(10)
C5–C6	1.406(4)	C13–Se4	1.925(3)	Se3–Si	2.2957(9)
C6–C7	1.390(4)	C14–C15	1.399(5)	Se4–Si	2.4585(9)
C18–C1–C14	115.8(3)	C10–C9–C8	119.8(4)	C18–N–C20	113.4(3)
C18–C1–Si	127.4(2)	C9–C10–C11	120.4(3)	C2–Se1–Si	97.62(9)
C14–C1–Si	116.8(2)	C10–C11–C12	119.9(4)	C7–Se2–Si	101.53(11)
C7–C2–C3	119.1(3)	C11–C12–C13	120.1(4)	C8–Se3–Si	98.86(11)
C7–C2–Se1	120.3(2)	C8–C13–C12	120.0(3)	C13–Se4–Si	95.50(10)
C3–C2–Se1	120.5(3)	C8–C13–Se4	120.1(2)	C1–Si–Se3	116.11(11)
C4–C3–C2	120.2(3)	C12–C13–Se4	119.9(3)	C1–Si–Se2	123.16(11)
C5–C4–C3	120.4(3)	C15–C14–C1	122.3(3)	Se3–Si–Se2	120.73(4)
C4–C5–C6	120.2(3)	C16–C15–C14	119.6(3)	C1–Si–Se4	91.95(10)
C7–C6–C5	119.7(3)	C17–C16–C15	119.6(3)	Se3–Si–Se4	91.62(3)
C6–C7–C2	120.4(3)	C18–C17–C16	119.6(3)	Se2–Si–Se4	86.64(3)
C6–C7–Se2	117.8(2)	C17–C18–C1	123.2(3)	C1–Si–Se1	88.13(9)
C2–C7–Se2	121.8(2)	C17–C18–N	117.8(3)	Se3–Si–Se1	92.44(3)
C13–C8–C9	119.7(3)	C1–C18–N	119.0(3)	Se2–Si–Se1	89.49(3)
C13–C8–Se3	123.1(2)	C19–N–C18	112.6(3)	Se4–Si–Se1	175.43(4)
C9–C8–Se3	117.2(3)	C19–N–C20	111.4(3)		

Tabelle A59: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **37**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N–H1N...Se1 ^[a]	0.84(5)	2.76(5)	3.364(3)	130(4)
N–H1N...Se2 ^[a]	0.84(5)	2.85(5)	3.595(3)	149(4)

[a] Se1...H1N...Se2 = 74.3(12)°.

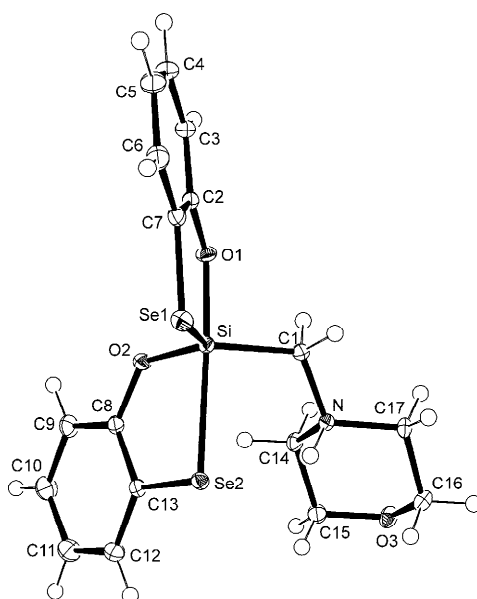
Verbindung **38**

Abb. A18: Struktur von **38** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A60: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **38**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Se2	10480(1)	1280(1)	327(1)	11(1)
Se1	9128(1)	3503(1)	139(1)	15(1)
Si	9605(1)	2588(1)	1090(1)	10(1)
O1	9021(1)	3564(1)	1577(1)	14(1)
O2	10296(1)	3366(1)	1454(1)	13(1)
O3	10437(1)	-3020(1)	1942(1)	16(1)
C8	10984(1)	3061(1)	1354(1)	12(1)
N	9738(1)	-493(1)	1455(1)	10(1)
C6	8028(1)	5651(1)	360(1)	20(1)
C14	10323(1)	-407(1)	1946(1)	13(1)
C15	10800(1)	-1695(1)	1837(1)	15(1)
C16	9876(1)	-3147(1)	1483(1)	15(1)
C1	9280(1)	818(1)	1484(1)	13(1)
C10	12177(1)	3399(1)	1679(1)	21(1)
C12	11892(1)	1662(1)	827(1)	17(1)
C2	8551(1)	4511(1)	1322(1)	13(1)
C5	7609(1)	6485(1)	779(1)	24(1)
C13	11191(1)	2044(1)	877(1)	12(1)
C3	8137(1)	5353(1)	1740(1)	18(1)
C9	11477(1)	3768(1)	1743(1)	17(1)
C7	8498(1)	4667(1)	632(1)	15(1)
C17	9362(1)	-1904(1)	1546(1)	13(1)
C4	7666(1)	6336(1)	1464(1)	22(1)
C11	12383(1)	2328(1)	1232(1)	22(1)

Tabelle A61: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **38**.

Se2–C13	1.8969(10)	O3–C16	1.4261(13)	C16–C17	1.5183(15)
Se2–Si	2.5797(4)	C8–C9	1.3922(15)	C10–C11	1.3923(18)
Se1–C7	1.9002(11)	C8–C13	1.3995(14)	C10–C9	1.3958(17)

Se1–Si	2.2846(4)	N–H1N	0.908(19)	C12–C11	1.3915(16)
Si–O2	1.6798(8)	N–C1	1.4964(13)	C12–C13	1.3983(15)
Si–O1	1.7419(8)	N–C17	1.4985(13)	C2–C3	1.3953(15)
Si–C1	1.9183(11)	N–C14	1.5018(13)	C2–C7	1.3991(16)
O1–C2	1.3576(12)	C6–C7	1.3928(15)	C5–C4	1.389(2)
O2–C8	1.3680(13)	C6–C5	1.3961(18)	C3–C4	1.3974(16)
O3–C15	1.4221(13)	C14–C15	1.5159(15)		
C13–Se2–Si	87.14(3)	O2–C8–C13	121.00(9)	O1–C2–C3	120.61(10)
C7–Se1–Si	91.54(4)	C9–C8–C13	120.23(10)	O1–C2–C7	119.38(9)
O2–Si–O1	92.65(4)	H1N–N–C1	107.3(12)	C3–C2–C7	119.98(10)
O2–Si–C1	116.21(5)	H1N–N–C17	109.6(12)	C4–C5–C6	119.92(11)
O1–Si–C1	89.73(4)	C1–N–C17	114.19(8)	C12–C13–C8	119.62(10)
O2–Si–Se1	121.78(3)	H1N–N–C14	104.2(11)	C12–C13–Se2	124.11(8)
O1–Si–Se1	91.25(3)	C1–N–C14	111.98(8)	C8–C13–Se2	116.27(7)
C1–Si–Se1	121.88(4)	C17–N–C14	109.10(8)	C2–C3–C4	119.34(11)
O2–Si–Se2	86.64(3)	C7–C6–C5	119.70(11)	C8–C9–C10	119.52(11)
O1–Si–Se2	176.60(3)	N–C14–C15	108.50(8)	C6–C7–C2	120.33(10)
C1–Si–Se2	93.57(3)	O3–C15–C14	110.66(9)	C6–C7–Se1	125.21(9)
Se1–Si–Se2	86.308(17)	O3–C16–C17	112.18(8)	C2–C7–Se1	114.42(7)
C2–O1–Si	123.28(7)	N–C1–Si	118.47(7)	N–C17–C16	109.24(8)
C8–O2–Si	127.94(7)	C11–C10–C9	120.53(11)	C5–C4–C3	120.72(11)
C15–O3–C16	110.26(8)	C11–C12–C13	120.14(11)	C12–C11–C10	119.79(11)
O2–C8–C9	118.77(9)				

Tabelle A62: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **38** (# = 2–x, –y, –z).

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N–H1N...Se2 ^[a]	0.908(18)	2.407(18)	3.1404(10)	137.8(15)
N–H1N...Se2# ^[a]	0.908(18)	2.992(18)	3.6823(11)	134.1(14)

[a] Se2...H1N...Se2# = 73.7(5)°.

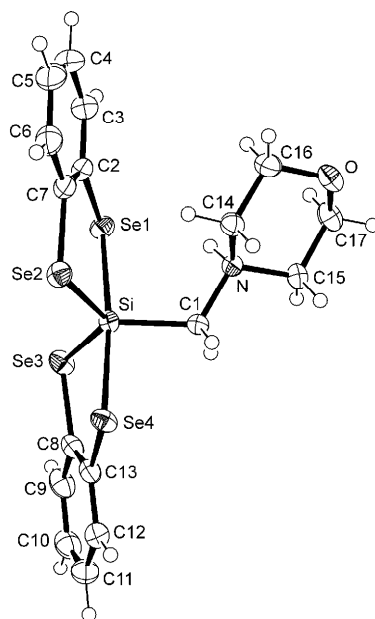
Verbindung **39**Abb. A19: Struktur von **39** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A63: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **39**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

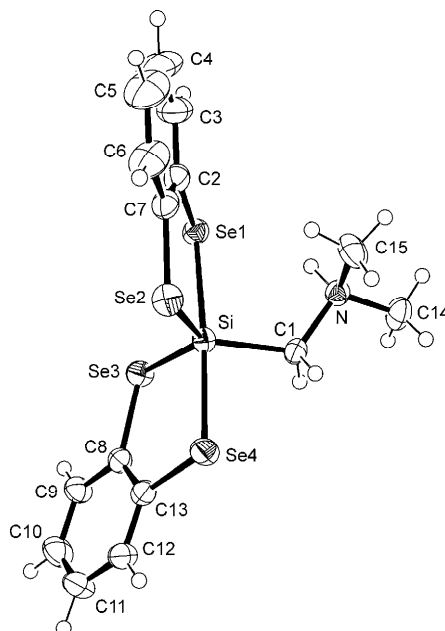
	x	y	z	U_{eq}
C1	4352(2)	8824(2)	3424(2)	24(1)
C2	1891(2)	8001(2)	969(2)	30(1)
C3	907(2)	8352(3)	550(2)	41(1)
C4	130(2)	7588(3)	508(3)	50(1)
C5	318(2)	6473(3)	876(3)	50(1)
C6	1284(2)	6116(3)	1303(2)	39(1)
C7	2077(2)	6879(2)	1348(2)	29(1)
C8	6558(2)	8321(2)	1799(2)	29(1)
C9	7336(2)	8849(2)	1464(2)	37(1)
C10	8318(2)	8620(3)	1979(3)	42(1)
C11	8530(2)	7879(3)	2831(2)	41(1)
C12	7757(2)	7359(3)	3179(2)	34(1)
C13	6764(2)	7569(2)	2655(2)	27(1)
C14	2649(2)	8640(2)	3718(2)	29(1)
C15	3624(2)	10377(2)	4332(2)	28(1)
C16	1733(2)	9319(3)	3791(2)	36(1)
C17	2666(2)	10964(2)	4402(2)	34(1)
N	3424(1)	9456(2)	3503(2)	24(1)
O	1959(1)	10155(2)	4603(2)	35(1)
Se1	2939(1)	9081(1)	1007(1)	28(1)
Se2	3395(1)	6305(1)	1934(1)	30(1)
Se3	5227(1)	8652(1)	1032(1)	31(1)
Se4	5734(1)	6785(1)	3119(1)	28(1)
Si	4326(1)	7964(1)	2159(1)	22(1)

Tabelle A64: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **39**.

C1–N	1.506(3)	C8–C13	1.396(4)	C15–N	1.502(3)
C1–Si	1.928(2)	C8–C9	1.400(3)	C15–C17	1.517(3)
C2–C7	1.396(4)	C8–Se3	1.921(2)	C16–O	1.419(3)
C2–C3	1.406(3)	C9–C10	1.395(4)	C17–O	1.428(3)
C2–Se1	1.913(3)	C10–C11	1.384(5)	N–H1N	0.87(4)
C3–C4	1.387(4)	C11–C12	1.399(4)	Se1–Si	2.5088(7)
C4–C5	1.386(5)	C12–C13	1.408(3)	Se2–Si	2.2988(7)
C5–C6	1.389(4)	C13–Se4	1.912(2)	Se3–Si	2.2935(7)
C6–C7	1.402(3)	C14–N	1.508(3)	Se4–Si	2.4715(7)
C7–Se2	1.928(2)	C14–C16	1.518(3)		
N–C1–Si	117.99(15)	C10–C11–C12	119.8(2)	C16–O–C17	110.6(2)
C7–C2–C3	119.4(2)	C11–C12–C13	120.3(3)	C2–Se1–Si	98.44(8)
C7–C2–Se1	121.82(17)	C8–C13–C12	119.4(2)	C7–Se2–Si	102.31(8)
C3–C2–Se1	118.8(2)	C8–C13–Se4	121.78(17)	C8–Se3–Si	101.34(8)
C4–C3–C2	120.3(3)	C12–C13–Se4	118.80(19)	C13–Se4–Si	97.77(8)
C5–C4–C3	120.2(3)	N–C14–C16	109.3(2)	C1–Si–Se3	118.09(8)
C4–C5–C6	120.2(3)	N–C15–C17	110.44(19)	C1–Si–Se2	116.12(8)
C5–C6–C7	120.1(3)	O–C16–C14	111.2(2)	Se3–Si–Se2	125.79(3)
C2–C7–C6	119.8(2)	O–C17–C15	111.5(2)	C1–Si–Se4	89.88(7)
C2–C7–Se2	122.85(18)	H1N–N–C15	115(2)	Se3–Si–Se4	91.99(2)
C6–C7–Se2	117.3(2)	H1N–N–C1	105(2)	Se2–Si–Se4	87.39(3)
C13–C8–C9	119.9(2)	C15–N–C1	112.43(17)	C1–Si–Se1	96.01(7)
C13–C8–Se3	122.29(17)	H1N–N–C14	104(2)	Se3–Si–Se1	83.67(2)
C9–C8–Se3	117.8(2)	C15–N–C14	109.33(18)	Se2–Si–Se1	91.61(2)
C10–C9–C8	120.1(3)	C1–N–C14	111.45(19)	Se4–Si–Se1	173.84(3)
C11–C10–C9	120.4(2)				

Tabelle A65: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **39**.

Donor-H...Akzeptor	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N-H1N...Se1	0.87(4)	2.49(4)	3.209(2)	140(3)

Verbindung **41**Abb. A20: Struktur von **41** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A66: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **41**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	-255(5)	2117(2)	3252(6)	30(1)
C8	797(5)	1062(2)	-1085(5)	28(1)
C9	1434(5)	615(2)	-2007(6)	36(1)
C10	761(6)	196(2)	-2987(8)	46(1)
C11	-548(7)	237(3)	-3045(8)	48(1)
C12	-1178(6)	680(2)	-2095(6)	37(1)
C13	-509(5)	1091(2)	-1115(6)	32(1)
C7	500(6)	3939(2)	623(6)	36(1)
C6	145(7)	4569(3)	177(12)	59(2)
C5	877(9)	5092(3)	615(11)	71(2)
C4	1952(10)	5003(3)	1464(13)	78(3)
C3	2334(7)	4382(2)	1916(9)	51(2)
C2	1616(6)	3844(2)	1479(6)	37(1)
C14	-51(6)	2114(3)	6168(6)	40(1)
C15	-458(7)	3139(3)	4789(7)	46(1)
N	170(4)	2491(2)	4685(4)	30(1)
Se3	1798(1)	1665(1)	99(1)	31(1)
Se4	-1418(1)	1707(1)	130(1)	36(1)
Se2	-560(1)	3234(1)	-31(1)	37(1)
Se1	2173(1)	3004(1)	2090(1)	31(1)
Si	338(1)	2355(1)	1192(2)	27(1)

Tabelle A67: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **41**.

C1–N	1.512(6)	C12–C13	1.387(7)	C3–C2	1.399(8)
C1–Si	1.924(5)	C13–Se4	1.917(5)	C2–Se1	1.908(5)
C8–C9	1.389(6)	C7–C2	1.404(9)	C14–N	1.501(6)
C8–C13	1.389(8)	C7–C6	1.410(7)	C15–N	1.499(7)
C8–Se3	1.922(5)	C7–Se2	1.923(6)	Se3–Si	2.3038(14)
C9–C10	1.397(8)	C6–C5	1.383(11)	Se4–Si	2.4673(15)
C10–C11	1.394(10)	C5–C4	1.364(14)	Se2–Si	2.3015(14)
C11–C12	1.392(8)	C4–C3	1.400(10)	Se1–Si	2.4860(15)
N–C1–Si	120.2(3)	C6–C7–Se2	117.8(5)	C7–Se2–Si	103.07(17)
C9–C8–C13	120.3(4)	C5–C6–C7	120.1(8)	C2–Se1–Si	99.53(19)
C9–C8–Se3	117.3(4)	C4–C5–C6	120.4(6)	C1–Si–Se2	118.51(17)
C13–C8–Se3	122.3(3)	C5–C4–C3	120.8(7)	C1–Si–Se3	115.34(17)
C8–C9–C10	120.0(5)	C2–C3–C4	119.9(8)	Se2–Si–Se3	125.96(6)
C11–C10–C9	119.6(5)	C3–C2–C7	119.1(5)	C1–Si–Se4	86.90(16)
C12–C11–C10	119.9(5)	C3–C2–Se1	118.9(5)	Se2–Si–Se4	87.21(5)
C13–C12–C11	120.4(6)	C7–C2–Se1	122.0(4)	Se3–Si–Se4	91.43(5)
C12–C13–C8	119.8(5)	C15–N–C14	110.2(4)	C1–Si–Se1	96.64(16)
C12–C13–Se4	118.8(4)	C15–N–C1	111.8(4)	Se2–Si–Se1	92.09(5)
C8–C13–Se4	121.5(4)	C14–N–C1	111.3(4)	Se3–Si–Se1	86.02(5)
C2–C7–C6	119.6(6)	C8–Se3–Si	103.92(15)	Se4–Si–Se1	176.27(6)
C2–C7–Se2	122.5(4)	C13–Se4–Si	100.47(16)		

Tabelle A68: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **41** (# = 1/2–x, y, 1/2+z).

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N–H1N...Se1 ^[a,b]	0.94(10)	2.52(9)	3.242(4)	134(7)
N–H1N...Se1# ^[a,c]	0.94(10)	3.06(9)	3.642(4)	122(6)
N–H1N...Se3# ^[b,c]	0.94(10)	3.07(9)	3.663(4)	123(6)

[a] Se1...H1N...Se1# = 101(3)°. [b] Se1...H1N...Se3# = 89(3)°. [c] Se1#...H1N...Se3# = 64.5(19)°.

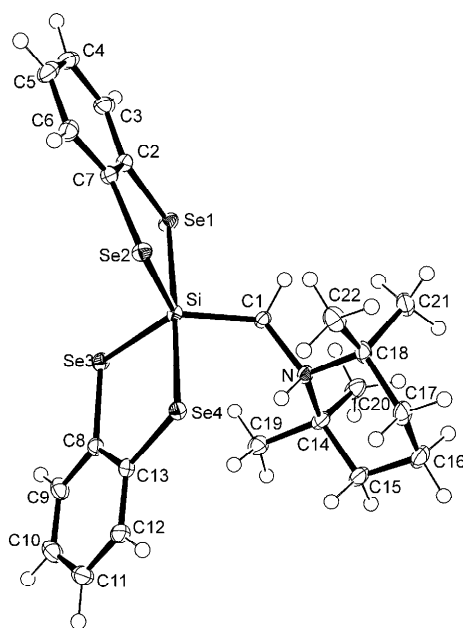
Verbindung **44**Abb. A21: Struktur von **44** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A69: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **44**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	2286(1)	1651(1)	3829(1)	14(1)
C2	1083(1)	5230(1)	3027(1)	15(1)
C3	651(1)	6162(1)	3311(1)	20(1)
C4	141(1)	6928(1)	2510(1)	23(1)
C5	76(1)	6811(1)	1419(1)	23(1)
C6	498(1)	5884(1)	1128(1)	19(1)
C7	976(1)	5065(1)	1918(1)	15(1)
C8	4318(1)	3460(1)	3293(1)	15(1)
C9	5109(1)	3869(1)	3721(1)	20(1)
C10	5682(1)	3375(2)	3352(1)	25(1)
C11	5472(1)	2449(1)	2566(1)	24(1)
C12	4686(1)	2031(1)	2140(1)	20(1)
C13	4104(1)	2537(1)	2495(1)	15(1)
C14	3312(1)	-76(1)	4627(1)	17(1)
C15	3595(1)	-1278(1)	4263(1)	22(1)
C16	2941(1)	-2236(1)	3829(1)	26(1)
C17	2273(1)	-1712(1)	2844(1)	25(1)
C18	1905(1)	-516(1)	3079(1)	18(1)
C19	3978(1)	882(1)	4859(1)	20(1)
C20	3106(1)	-261(1)	5654(1)	22(1)
C21	1409(1)	-741(1)	3805(1)	22(1)
C22	1387(1)	44(1)	1980(1)	23(1)
N	2594(1)	404(1)	3634(1)	14(1)
Se1	1811(1)	4258(1)	4156(1)	16(1)
Se2	1470(1)	3735(1)	1437(1)	15(1)
Se3	3567(1)	4221(1)	3830(1)	15(1)
Se4	3034(1)	1961(1)	1844(1)	14(1)
Si	2429(1)	3089(1)	3053(1)	12(1)

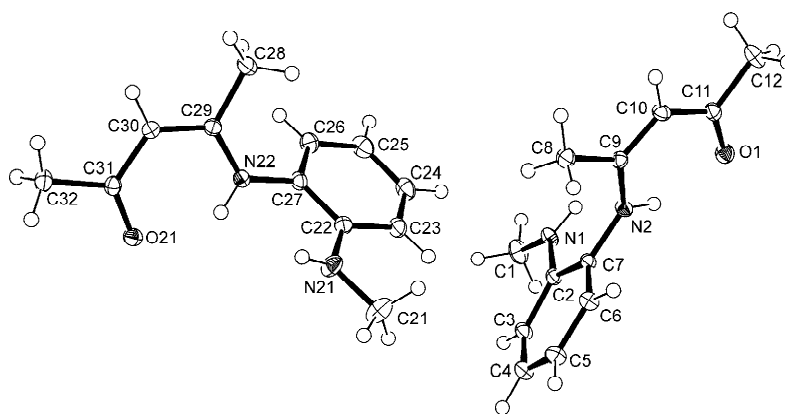
Tabelle A70: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **44**.

C1–N	1.5188(15)	C8–C9	1.3990(18)	C15–C16	1.519(2)
C1–Si	1.9289(12)	C8–Se3	1.9156(13)	C16–C17	1.520(2)
C2–C7	1.4004(18)	C9–C10	1.390(2)	C17–C18	1.5378(19)
C2–C3	1.4039(18)	C10–C11	1.389(2)	C18–C22	1.529(2)
C2–Se1	1.9016(12)	C11–C12	1.395(2)	C18–C21	1.5345(19)
C3–C4	1.393(2)	C12–C13	1.3975(18)	C18–N	1.5526(17)
C4–C5	1.391(2)	C13–Se4	1.9063(13)	N–H1N	0.887(18)
C5–C6	1.394(2)	C14–C20	1.5256(18)	Se1–Si	2.4623(3)
C6–C7	1.3988(18)	C14–C19	1.5319(19)	Se2–Si	2.3017(4)
C7–Se2	1.9151(12)	C14–C15	1.5374(18)	Se3–Si	2.2876(4)
C8–C13	1.3970(18)	C14–N	1.5547(17)	Se4–Si	2.5295(4)
N–C1–Si	120.63(8)	C8–C13–Se4	122.12(9)	C1–N–C18	112.03(10)
C7–C2–C3	118.77(12)	C12–C13–Se4	118.44(10)	H1N–N–C14	104.0(11)
C7–C2–Se1	122.06(9)	C20–C14–C19	109.46(11)	C1–N–C14	113.78(9)
C3–C2–Se1	119.15(10)	C20–C14–C15	111.76(10)	C18–N–C14	117.15(10)
C4–C3–C2	120.66(13)	C19–C14–C15	108.51(11)	C2–Se1–Si	99.33(4)
C5–C4–C3	120.30(13)	C20–C14–N	112.73(11)	C7–Se2–Si	102.26(4)
C4–C5–C6	119.40(13)	C19–C14–N	107.00(10)	C8–Se3–Si	103.86(4)
C5–C6–C7	120.60(13)	C15–C14–N	107.18(10)	C13–Se4–Si	98.78(4)
C6–C7–C2	120.02(12)	C16–C15–C14	113.56(12)	C1–Si–Se3	117.98(4)
C6–C7–Se2	118.18(10)	C15–C16–C17	109.25(11)	C1–Si–Se2	122.10(4)
C2–C7–Se2	121.80(9)	C16–C17–C18	114.38(12)	Se3–Si–Se2	119.845(15)

C13–C8–C9	119.58(12)	C22–C18–C21	110.47(12)	C1–Si–Se1	86.48(4)
C13–C8–Se3	122.77(9)	C22–C18–C17	108.04(11)	Se3–Si–Se1	88.907(12)
C9–C8–Se3	117.64(10)	C21–C18–C17	111.95(11)	Se2–Si–Se1	91.848(12)
C10–C9–C8	120.69(13)	C22–C18–N	107.21(10)	C1–Si–Se4	95.88(4)
C11–C10–C9	119.78(13)	C21–C18–N	110.89(10)	Se3–Si–Se4	91.254(12)
C10–C11–C12	119.90(13)	C17–C18–N	108.10(11)	Se2–Si–Se4	85.675(12)
C11–C12–C13	120.60(13)	H1N–N–C1	105.2(11)	Se1–Si–Se4	177.233(15)
C8–C13–C12	119.43(12)	H1N–N–C18	102.9(11)		

Tabelle A71: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **44**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N–H1N...Se4	0.887(19)	2.418(18)	3.2031(11)	147.8(15)

Verbindung **49**Abb. A22: Struktur von **49** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A72: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **49**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	1326(1)	–15(1)	4029(1)	24(1)
C2	3465(1)	718(1)	3181(1)	14(1)
C3	4447(1)	–140(1)	3694(1)	18(1)
C4	5981(1)	–165(1)	3595(1)	21(1)
C5	6574(1)	645(1)	2960(1)	22(1)
C6	5594(1)	1473(1)	2385(1)	18(1)
C7	4059(1)	1512(1)	2484(1)	14(1)
C8	4536(1)	3724(1)	3239(1)	20(1)
C9	3263(1)	3384(1)	2084(1)	14(1)
C10	2318(1)	4135(1)	1310(1)	17(1)
C11	1103(1)	3882(1)	171(1)	16(1)
C12	209(1)	4804(1)	–575(1)	25(1)
C21	8617(2)	1655(1)	6750(1)	29(1)
C22	6519(1)	2134(1)	7798(1)	16(1)
C23	5369(1)	1810(1)	6678(1)	20(1)
C24	3795(1)	1902(1)	6651(1)	23(1)
C25	3320(1)	2312(1)	7716(1)	24(1)

C26	4444(1)	2630(1)	8841(1)	20(1)
C27	6018(1)	2555(1)	8882(1)	16(1)
C28	6168(1)	4667(1)	10146(1)	20(1)
C29	7240(1)	3771(1)	10713(1)	15(1)
C30	8302(1)	3903(1)	11924(1)	16(1)
C31	9336(1)	3090(1)	12577(1)	15(1)
C32	10379(1)	3341(1)	13924(1)	21(1)
N1	1988(1)	801(1)	3362(1)	17(1)
N2	3046(1)	2333(1)	1844(1)	15(1)
N21	8082(1)	2024(1)	7873(1)	21(1)
N22	7169(1)	2854(1)	10036(1)	16(1)
O1	787(1)	2951(1)	-238(1)	19(1)
O21	9392(1)	2178(1)	12102(1)	18(1)

Tabelle A73: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **49**.

C1–N1	1.4438(15)	C10–C11	1.4316(16)	C27–N22	1.4265(14)
C2–N1	1.3719(13)	C11–O1	1.2532(14)	C28–C29	1.4990(16)
C2–C3	1.4068(15)	C11–C12	1.5098(17)	C29–N22	1.3461(14)
C2–C7	1.4115(14)	C21–N21	1.4444(16)	C29–C30	1.3897(15)
C3–C4	1.3895(15)	C22–N21	1.3759(14)	C30–C31	1.4285(15)
C4–C5	1.3860(18)	C22–C23	1.4109(15)	C31–O21	1.2555(14)
C5–C6	1.3951(16)	C22–C27	1.4157(15)	C31–C32	1.5157(16)
C6–C7	1.3904(13)	C23–C24	1.3935(16)	N1–H1N	0.908(17)
C7–N2	1.4229(13)	C24–C25	1.3821(19)	N2–H2N	0.869(17)
C8–C9	1.4991(15)	C25–C26	1.4005(17)	N21–H21N	0.887(19)
C9–N2	1.3488(14)	C26–C27	1.3889(14)	N22–H22N	0.853(17)
C9–C10	1.3840(15)				
N1–C2–C3	121.91(9)	C10–C11–C12	116.84(11)	O21–C31–C30	123.18(10)
N1–C2–C7	120.38(9)	N21–C22–C23	122.10(10)	O21–C31–C32	118.83(10)
C3–C2–C7	117.70(9)	N21–C22–C27	120.11(9)	C30–C31–C32	117.98(10)
C4–C3–C2	120.94(10)	C23–C22–C27	117.76(9)	H1N–N1–C2	118.5(10)
C5–C4–C3	120.83(10)	C24–C23–C22	120.70(10)	H1N–N1–C1	117.6(10)
C4–C5–C6	118.96(10)	C25–C24–C23	120.99(10)	C2–N1–C1	121.76(10)
C7–C6–C5	120.84(10)	C24–C25–C26	119.20(10)	H2N–N2–C9	111.7(12)
C6–C7–C2	120.56(9)	C27–C26–C25	120.61(11)	H2N–N2–C7	122.8(12)
C6–C7–N2	120.51(9)	C26–C27–C22	120.73(10)	C9–N2–C7	125.32(9)
C2–C7–N2	118.89(8)	C26–C27–N22	120.92(10)	H21N–N21–C22	120.0(11)
N2–C9–C10	121.42(10)	C22–C27–N22	118.29(9)	H21N–N21–C21	115.3(11)
N2–C9–C8	118.28(9)	N22–C29–C30	120.92(10)	C22–N21–C21	120.82(10)
C10–C9–C8	120.28(10)	N22–C29–C28	119.51(9)	H22N–N22–C29	115.0(11)
C9–C10–C11	123.93(10)	C30–C29–C28	119.56(10)	H22N–N22–C27	117.8(11)
O1–C11–C10	123.41(10)	C29–C30–C31	124.21(10)	C29–N22–C27	126.96(9)
O1–C11–C12	119.73(10)				

Tabelle A74: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **49**.

Donor–H...Akzeptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]
N1–H1N...O21	0.908(17)	2.046(17)	2.9229(14)	161.9(16)
N2–H2N...O1	0.869(17)	1.954(17)	2.6852(13)	141.0(16)
N21–H21N...O1	0.886(19)	2.084(19)	2.9478(14)	164.9(17)
N22–H22N...O21	0.853(17)	1.991(16)	2.6795(13)	137.1(15)

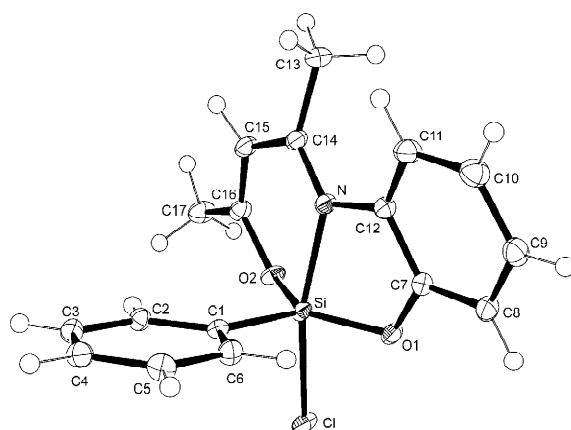
Verbindung **52**

Abb. A23: Struktur von **52** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A75: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **52**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	1789(1)	6089(1)	6178(1)	13(1)
C2	664(1)	6178(1)	5182(1)	15(1)
C3	18(1)	6875(1)	5339(1)	17(1)
C4	476(1)	7489(1)	6515(1)	18(1)
C5	1583(1)	7406(1)	7537(1)	19(1)
C6	2236(1)	6718(1)	7355(1)	17(1)
C7	4724(1)	5740(1)	7210(1)	15(1)
C8	5643(1)	5955(1)	8545(1)	17(1)
C9	6347(1)	6600(1)	8290(1)	19(1)
C10	6112(1)	7025(1)	6751(1)	21(1)
C11	5192(1)	6799(1)	5406(1)	19(1)
C12	4508(1)	6132(1)	5623(1)	15(1)
C13	3939(1)	6250(1)	1844(1)	20(1)
C14	3242(1)	5811(1)	2854(1)	15(1)
C15	2256(1)	5373(1)	1915(1)	17(1)
C16	1744(1)	4767(1)	2607(1)	16(1)
C17	838(1)	4218(1)	1580(1)	21(1)
Cl	2078(1)	4303(1)	7582(1)	17(1)
N	3520(1)	5779(1)	4523(1)	14(1)
O1	3955(1)	5146(1)	7374(1)	16(1)
O2	2038(1)	4579(1)	4270(1)	16(1)
Si	2670(1)	5179(1)	5936(1)	12(1)

Tabelle A76: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **52**.

C1–C2	1.4025(11)	C7–C12	1.4013(11)	C14–C15	1.4283(12)
C1–C6	1.4045(11)	C8–C9	1.3933(13)	C15–C16	1.3554(12)
C1–Si	1.8547(8)	C9–C10	1.3921(14)	C16–O2	1.3443(10)
C2–C3	1.3940(12)	C10–C11	1.3952(13)	C16–C17	1.4885(13)
C3–C4	1.3892(12)	C11–C12	1.3972(12)	Cl–Si	2.1913(3)
C4–C5	1.3915(13)	C12–N	1.4168(11)	N–Si	1.9843(7)
C5–C6	1.3915(12)	C13–C14	1.4995(12)	O1–Si	1.6916(7)
C7–O1	1.3667(10)	C14–N	1.3148(11)	O2–Si	1.6802(7)
C7–C8	1.3851(12)				

C2–C1–C6	117.85(7)	C10–C11–C12	118.79(8)	C12–N–Si	108.03(5)
C2–C1–Si	121.35(6)	C11–C12–C7	119.22(8)	C7–O1–Si	116.13(5)
C6–C1–Si	120.79(6)	C11–C12–N	131.39(8)	C16–O2–Si	129.16(6)
C3–C2–C1	121.00(7)	C7–C12–N	109.22(7)	O2–Si–O1	133.43(4)
C4–C3–C2	120.17(8)	N–C14–C15	119.32(8)	O2–Si–C1	112.65(3)
C3–C4–C5	119.78(8)	N–C14–C13	123.78(8)	O1–Si–C1	113.86(4)
C4–C5–C6	119.99(8)	C15–C14–C13	116.82(7)	O2–Si–N	90.48(3)
C5–C6–C1	121.19(8)	C16–C15–C14	122.89(8)	O1–Si–N	83.87(3)
O1–C7–C8	121.98(8)	O2–C16–C15	123.45(8)	C1–Si–N	94.43(3)
O1–C7–C12	115.84(7)	O2–C16–C17	113.42(8)	O2–Si–Cl	88.36(2)
C8–C7–C12	122.16(8)	C15–C16–C17	123.06(8)	O1–Si–Cl	86.83(2)
C7–C8–C9	117.97(8)	C14–N–C12	125.97(7)	C1–Si–Cl	98.87(3)
C10–C9–C8	120.71(8)	C14–N–Si	125.93(6)	N–Si–Cl	166.02(2)
C9–C10–C11	121.00(9)				

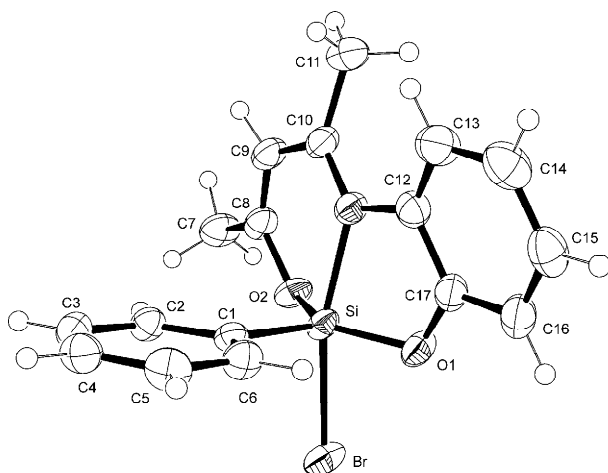
Verbindung **54**

Abb. A24: Struktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A77: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **54**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Br	2090(1)	10747(1)	7638(1)	41(1)
C1	1830(2)	8899(2)	6159(3)	27(1)
C2	720(2)	8790(2)	5200(3)	30(1)
C3	87(2)	8098(2)	5397(3)	36(1)
C4	549(3)	7511(2)	6575(4)	39(1)
C5	1638(3)	7618(2)	7564(4)	40(1)
C6	2270(2)	8297(2)	7344(3)	35(1)
C7	827(3)	10753(2)	1666(4)	44(1)
C8	1745(2)	10211(2)	2627(3)	33(1)
C9	2256(2)	9623(2)	1933(3)	36(1)
C10	3245(2)	9186(2)	2808(3)	33(1)
C11	3930(3)	8756(2)	1794(4)	44(1)
C12	4520(2)	8857(2)	5485(3)	34(1)
C13	5194(3)	8198(2)	5250(4)	45(1)
C14	6106(3)	7966(2)	6551(4)	50(1)
C15	6332(3)	8375(2)	8053(4)	46(1)
C16	5648(2)	9012(2)	8333(4)	40(1)

C17	4742(2)	9241(2)	7046(3)	33(1)
N	3533(2)	9213(1)	4439(3)	30(1)
O1	2044(2)	10397(1)	4257(2)	33(1)
O2	3985(2)	9836(1)	7228(2)	36(1)
Si	2703(1)	9798(1)	5853(1)	28(1)

Tabelle A78: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54**.

Br–Si	2.3870(9)	C8–C9	1.346(4)	C13–C14	1.399(4)
C1–C6	1.400(3)	C8–O2	1.354(3)	C14–C15	1.385(5)
C1–C2	1.400(3)	C9–C10	1.432(4)	C15–C16	1.383(5)
C1–Si	1.859(3)	C10–N	1.320(3)	C16–C17	1.387(4)
C2–C3	1.393(4)	C10–C11	1.497(4)	C17–O1	1.368(3)
C3–C4	1.385(4)	C12–C13	1.391(4)	N–Si	1.974(2)
C4–C5	1.388(4)	C12–C17	1.410(4)	O2–Si	1.6843(19)
C5–C6	1.381(4)	C12–N	1.421(3)	O1–Si	1.694(2)
C7–C8	1.490(4)				
C6–C1–C2	117.6(2)	C9–C10–C11	117.1(3)	C12–N–Si	107.79(17)
C6–C1–Si	121.0(2)	C13–C12–C17	119.0(3)	C8–O2–Si	128.70(18)
C2–C1–Si	121.46(19)	C13–C12–N	131.6(3)	C17–O1–Si	115.45(16)
C3–C2–C1	121.0(2)	C17–C12–N	109.3(2)	O1–Si–N	84.49(10)
C4–C3–C2	120.0(3)	C12–C13–C14	118.6(3)	O1–Si–C1	113.29(11)
C3–C4–C5	119.8(3)	C15–C14–C13	121.2(3)	O1–Si–O2	134.02(11)
C6–C5–C4	120.0(3)	C16–C15–C14	121.2(3)	O2–Si–C1	112.69(11)
C5–C6–C1	121.6(3)	C15–C16–C17	117.7(3)	O2–Si–N	91.04(10)
C9–C8–O2	123.6(2)	O1–C17–C16	122.0(3)	C1–Si–N	95.53(10)
C9–C8–C7	123.4(2)	O1–C17–C12	115.7(2)	O1–Si–Br	85.91(8)
O2–C8–C7	113.0(2)	C16–C17–C12	122.2(3)	O2–Si–Br	87.76(7)
C8–C9–C10	123.4(2)	C10–N–C12	126.2(2)	C1–Si–Br	98.34(8)
N–C10–C9	119.1(3)	C10–N–Si	126.0(2)	N–Si–Br	165.41(7)
N–C10–C11	123.7(3)				

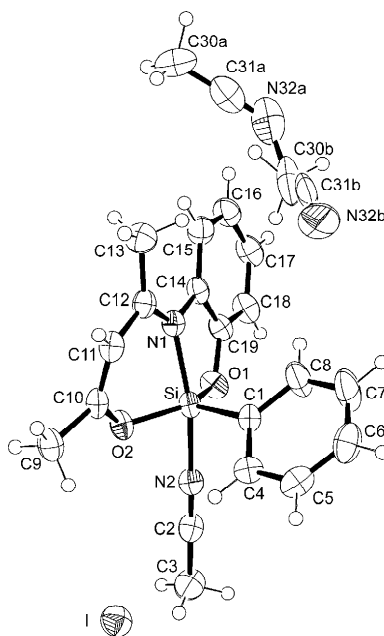
Verbindung **55**·CH₃CNAbb. A25: Struktur von **55**·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A79: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **55**·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	8137(2)	4664(2)	3715(1)	31(1)
C2	8703(2)	3037(2)	2499(2)	37(1)
C3	8643(3)	2205(3)	2258(2)	54(1)
C4	8209(2)	3987(2)	4155(1)	36(1)
C5	7618(2)	3878(2)	4632(2)	45(1)
C6	6948(2)	4427(3)	4676(2)	55(1)
C7	6868(3)	5112(3)	4252(2)	66(1)
C8	7464(2)	5223(3)	3776(2)	54(1)
C9	11045(2)	4221(2)	4267(2)	45(1)
C10	10368(2)	4788(2)	3927(1)	34(1)
C11	10227(2)	5557(2)	4154(1)	36(1)
C12	9731(2)	6157(2)	3748(1)	34(1)
C13	9848(3)	7035(2)	3958(2)	46(1)
C14	8777(2)	6404(2)	2652(1)	33(1)
C15	8757(2)	7249(2)	2541(2)	42(1)
C16	8264(2)	7558(2)	1948(2)	47(1)
C17	7800(3)	7041(2)	1481(2)	46(1)
C18	7836(2)	6196(2)	1572(2)	43(1)
C19	8324(2)	5890(2)	2156(1)	34(1)
I	9803(1)	1899(1)	4191(1)	46(1)
N1	9210(2)	5913(2)	3190(1)	31(1)
N2	8764(2)	3695(2)	2694(1)	36(1)
O1	8407(2)	5069(1)	2276(1)	37(1)
O2	9926(1)	4483(1)	3349(1)	36(1)
Si	8892(1)	4796(1)	3056(1)	29(1)
C30A	9466(6)	9430(4)	3986(5)	84(3)
C31A	8675(5)	9047(5)	3803(4)	71(2)
N32A	8036(5)	8729(6)	3622(4)	89(2)
N32B	7526(17)	7317(8)	4870(13)	100(7)
C31B	7629(6)	7728(8)	4478(7)	58(3)
C30B	7754(8)	7906(12)	3882(7)	77(4)

Tabelle A80: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **55**·CH₃CN.

C1–C8	1.394(4)	C10–C11	1.359(4)	C18–C19	1.383(4)
C1–C4	1.399(4)	C11–C12	1.421(4)	C19–O1	1.364(4)
C1–Si	1.857(3)	C12–N1	1.334(4)	N1–Si	1.897(3)
C2–N2	1.140(4)	C12–C13	1.497(5)	N2–Si	1.933(3)
C2–C3	1.438(5)	C14–C15	1.397(5)	O1–Si	1.680(2)
C4–C5	1.397(4)	C14–C19	1.402(4)	O2–Si	1.695(2)
C5–C6	1.374(6)	C14–N1	1.423(4)	C30A–C31A	1.371(11)
C6–C7	1.392(6)	C15–C16	1.402(5)	C31A–N32A	1.126(11)
C7–C8	1.400(5)	C16–C17	1.378(6)	N32B–C31B	1.049(18)
C9–C10	1.484(4)	C17–C18	1.390(5)	C31B–C30B	1.248(16)
C10–O2	1.345(3)				
C8–C1–C4	117.7(3)	C11–C12–C13	117.8(3)	C19–O1–Si	116.10(18)
C8–C1–Si	121.2(2)	C15–C14–C19	118.8(3)	C10–O2–Si	121.74(19)
C4–C1–Si	121.1(2)	C15–C14–N1	132.1(3)	O1–Si–O2	132.66(11)
N2–C2–C3	178.9(4)	C19–C14–N1	109.0(3)	O1–Si–C1	115.19(12)
C5–C4–C1	120.6(3)	C14–C15–C16	118.9(3)	O2–Si–C1	111.51(12)
C6–C5–C4	120.8(3)	C17–C16–C15	121.0(3)	O1–Si–N1	87.02(11)
C5–C6–C7	119.7(3)	C16–C17–C18	120.8(3)	O2–Si–N1	91.72(11)
C6–C7–C8	119.3(4)	C19–C18–C17	118.2(3)	C1–Si–N1	100.76(12)

C1–C8–C7	121.7(3)	O1–C19–C18	121.8(3)	O1–Si–N2	84.07(11)
O2–C10–C11	122.3(3)	O1–C19–C14	116.0(2)	O2–Si–N2	83.84(11)
O2–C10–C9	113.6(3)	C18–C19–C14	122.2(3)	C1–Si–N2	96.07(12)
C11–C10–C9	124.0(3)	C12–N1–C14	128.3(3)	N1–Si–N2	163.06(11)
C10–C11–C12	123.3(3)	C12–N1–Si	121.1(2)	N32A–C31A–C30A	176.7(10)
N1–C12–C11	118.7(3)	C14–N1–Si	110.45(19)	N32B–C31B–C30B	153.6(19)
N1–C12–C13	123.5(3)	C2–N2–Si	177.9(3)		

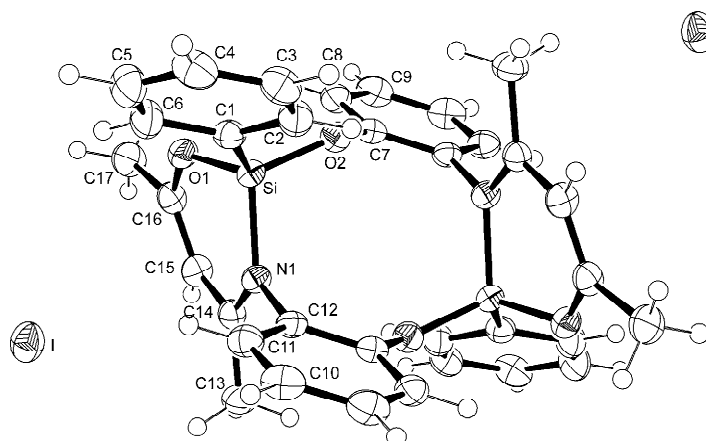
Verbindung **56**

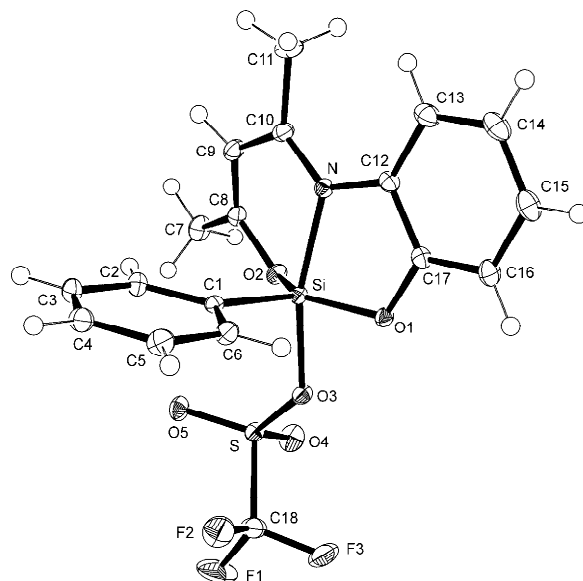
Abb. A26: Struktur von **56** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A81: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **56**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3713(3)	301(2)	7223(2)	27(1)
C2	4087(4)	–451(2)	7083(3)	33(1)
C3	5344(4)	–817(2)	7882(3)	37(1)
C4	6244(4)	–431(2)	8817(3)	40(1)
C5	5893(5)	313(2)	8965(3)	42(1)
C6	4621(4)	687(2)	8176(3)	35(1)
C7	1290(3)	587(2)	3877(2)	26(1)
C8	1553(4)	1286(2)	3459(3)	32(1)
C9	876(4)	1435(2)	2328(3)	37(1)
C10	21(4)	–886(2)	8381(3)	36(1)
C11	264(4)	–189(2)	7970(2)	31(1)
C12	–376(3)	–39(2)	6833(2)	24(1)
C13	–2873(4)	1125(2)	6260(3)	35(1)
C14	–1153(4)	1224(2)	6117(2)	26(1)
C15	–715(4)	1927(2)	5731(2)	30(1)
C16	880(4)	2152(2)	5790(2)	29(1)
C17	1350(5)	2920(2)	5522(3)	41(1)
I	277(1)	2057(1)	8937(1)	39(1)
N	–9(3)	672(1)	6384(2)	24(1)
O1	2220(3)	1690(1)	6142(2)	29(1)
O2	2013(3)	386(1)	4980(2)	28(1)
Si	2029(1)	767(1)	6171(1)	24(1)

Tabelle A82: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **56** (#1: -x, -y, -z+1).

C1–C2	1.394(4)	C7–C12#1	1.391(4)	C14–N	1.338(4)
C1–C6	1.397(4)	C8–C9	1.390(4)	C14–C15	1.420(4)
C1–Si	1.826(3)	C9–C10#1	1.387(5)	C15–C16	1.356(5)
C2–C3	1.387(4)	C10–C11	1.376(5)	C16–O1	1.350(4)
C3–C4	1.380(5)	C10–C9#1	1.387(5)	C16–C17	1.482(4)
C4–C5	1.377(5)	C11–C12	1.394(4)	N–Si	1.776(3)
C5–C6	1.394(4)	C12–C7#1	1.391(4)	O1–Si	1.650(2)
C7–O2	1.385(3)	C12–N	1.447(4)	O2–Si	1.626(2)
C7–C8	1.386(4)	C13–C14	1.485(4)		
C2–C1–C6	119.4(3)	C10#1–C9–C8	120.4(3)	C15–C16–C17	124.6(3)
C2–C1–Si	119.8(2)	C11–C10–C9#1	120.3(3)	C14–N–C12	122.0(2)
C6–C1–Si	120.8(2)	C10–C11–C12	119.8(3)	C14–N–Si	121.6(2)
C3–C2–C1	120.6(3)	C7#1–C12–C11	119.9(3)	C12–N–Si	116.43(18)
C4–C3–C2	119.7(3)	C71–C12–N	120.1(2)	C16–O1–Si	122.60(19)
C5–C4–C3	120.4(3)	C11–C12–N	119.8(3)	C7–O2–Si	133.54(19)
C4–C5–C6	120.6(3)	N–C14–C15	120.2(3)	O2–Si–O1	111.81(11)
C5–C6–C1	119.3(3)	N–C14–C13	120.9(3)	O2–Si–N	108.75(11)
O2–C7–C8	122.2(3)	C15–C14–C13	118.9(3)	O1–Si–N	101.39(12)
O2–C7–C12#1	117.4(3)	C16–C15–C14	125.0(3)	O2–Si–C1	106.22(13)
C8–C7–C12#1	120.3(3)	O1–C16–C15	122.1(3)	O1–Si–C1	114.16(12)
C7–C8–C9	119.3(3)	O1–C16–C17	113.2(3)	N–Si–C1	114.53(13)

Verbindung **57**Abb. A27: Struktur von **57** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A83: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **57**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	2895(1)	1008(1)	2357(1)	10(1)
C1	5125(1)	885(1)	2975(1)	11(1)
C2	6363(1)	1300(1)	2768(1)	15(1)
C3	8020(1)	1172(1)	3237(1)	17(1)

C4	8470(1)	630(1)	3948(1)	19(1)
C5	7261(1)	216(1)	4178(1)	19(1)
C6	5607(1)	339(1)	3687(1)	15(1)
C7	3021(2)	2645(1)	680(1)	19(1)
C8	3028(1)	1943(1)	728(1)	14(1)
C9	3592(1)	1563(1)	-95(1)	16(1)
C10	3326(1)	894(1)	-156(1)	14(1)
C11	3615(2)	560(1)	-1296(1)	20(1)
C12	2184(1)	-13(1)	789(1)	13(1)
C13	2025(1)	-511(1)	-70(1)	18(1)
C14	1364(2)	-1084(1)	222(1)	21(1)
C15	839(2)	-1166(1)	1338(1)	20(1)
C16	961(1)	-671(1)	2191(1)	17(1)
C17	1620(1)	-102(1)	1899(1)	12(1)
C18	2992(2)	1833(1)	5922(1)	20(1)
F1	3183(2)	2367(1)	6575(1)	42(1)
F2	4340(1)	1485(1)	6251(1)	32(1)
F3	1732(1)	1515(1)	6209(1)	28(1)
N	2791(1)	611(1)	759(1)	12(1)
O1	1744(1)	406(1)	2679(1)	12(1)
O2	2388(1)	1710(1)	1671(1)	13(1)
O3	2367(1)	1358(1)	3763(1)	13(1)
O4	1137(1)	2381(1)	4020(1)	21(1)
O5	4114(1)	2306(1)	4066(1)	18(1)
S	2622(1)	2021(1)	4261(1)	12(1)

Tabelle A84: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **57**.

Si-O1	1.6703(7)	C7-C8	1.4856(14)	C15-C16	1.3950(15)
Si-O2	1.6794(7)	C8-O2	1.3461(12)	C16-C17	1.3840(13)
Si-O3	1.8404(7)	C8-C9	1.3608(14)	C17-O1	1.3659(11)
Si-C1	1.8553(10)	C9-C10	1.4295(15)	C18-F2	1.3254(15)
Si-N	1.9316(8)	C10-N	1.3207(12)	C18-F1	1.3293(13)
C1-C2	1.4029(14)	C10-C11	1.4972(14)	C18-F3	1.3307(14)
C1-C6	1.4052(13)	C12-C13	1.4009(13)	C18-S	1.8321(11)
C2-C3	1.3935(14)	C12-C17	1.4024(13)	O3-S	1.5056(7)
C3-C4	1.3935(16)	C12-N	1.4149(12)	O4-S	1.4257(9)
C4-C5	1.3915(16)	C13-C14	1.3928(16)	O5-S	1.4290(8)
C5-C6	1.3941(15)	C14-C15	1.3910(17)		
O1-Si-O2	131.76(4)	O2-C8-C9	122.39(9)	F2-C18-F3	108.37(9)
O1-Si-O3	83.46(3)	O2-C8-C7	113.16(9)	F1-C18-F3	108.35(10)
O2-Si-O3	86.66(3)	C9-C8-C7	124.44(9)	F2-C18-S	110.81(8)
O1-Si-C1	112.63(4)	C8-C9-C10	123.00(9)	F1-C18-S	109.24(8)
O2-Si-C1	115.47(4)	N-C10-C9	119.01(9)	F3-C18-S	111.29(8)
O3-Si-C1	97.88(4)	N-C10-C11	123.75(10)	C10-N-C12	128.03(8)
O1-Si-N	86.41(4)	C9-C10-C11	117.19(9)	C10-N-Si	122.20(7)
O2-Si-N	90.87(4)	C13-C12-C17	118.78(9)	C12-N-Si	109.64(6)
O3-Si-N	163.96(4)	C13-C12-N	132.09(9)	C17-O1-Si	116.19(6)
C1-Si-N	97.49(4)	C17-C12-N	109.09(8)	C8-O2-Si	124.46(7)
C2-C1-C6	117.91(9)	C14-C13-C12	119.06(10)	S-O3-Si	129.69(5)
C2-C1-Si	124.05(7)	C15-C14-C13	121.28(10)	O4-S-O5	119.25(5)
C6-C1-Si	118.04(7)	C14-C15-C16	120.21(10)	O4-S-O3	112.13(5)
C3-C2-C1	121.12(9)	C17-C16-C15	118.39(10)	O5-S-O3	113.57(5)
C2-C3-C4	120.00(10)	O1-C17-C16	121.45(9)	O4-S-C18	105.48(6)
C5-C4-C3	119.85(10)	O1-C17-C12	116.31(8)	O5-S-C18	105.31(5)
C4-C5-C6	119.95(10)	C16-C17-C12	122.24(9)	O3-S-C18	98.15(5)
C5-C6-C1	121.14(10)	F2-C18-F1	108.70(11)		

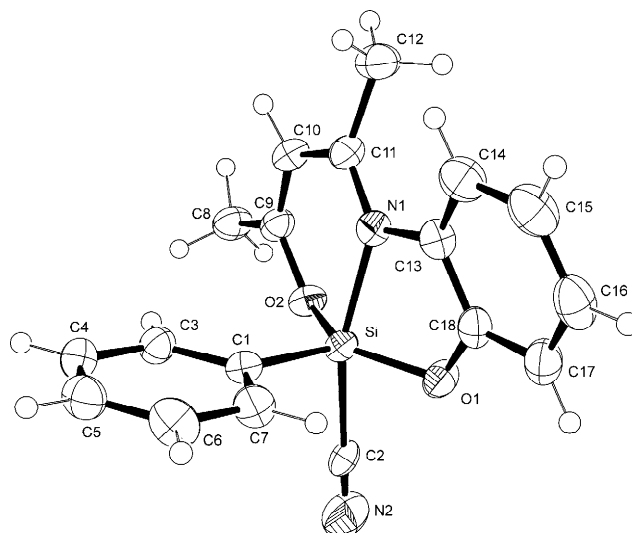
Verbindung **58**

Abb. A28: Struktur von **58** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A85: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **58**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	8197(2)	1162(1)	3999(2)	28(1)
C2	7690(1)	-472(1)	2726(2)	26(1)
C3	9392(2)	1249(1)	4976(2)	33(1)
C4	10116(2)	1893(1)	4809(2)	39(1)
C5	9659(2)	2462(1)	3645(2)	42(1)
C6	8483(2)	2382(1)	2644(3)	45(1)
C7	7754(2)	1741(1)	2821(2)	37(1)
C8	9290(2)	-666(1)	8319(2)	39(1)
C9	8287(2)	-138(1)	7432(2)	31(1)
C10	7721(2)	400(1)	8168(2)	35(1)
C11	6668(2)	842(1)	7342(2)	33(1)
C12	5932(2)	1236(1)	8379(2)	44(1)
C13	5310(2)	1238(1)	4737(2)	33(1)
C14	4636(2)	1884(1)	5048(2)	42(1)
C15	3662(2)	2157(1)	3806(3)	48(1)
C16	3369(2)	1799(1)	2287(3)	46(1)
C17	4064(2)	1176(1)	1943(2)	40(1)
C18	5038(2)	910(1)	3178(2)	33(1)
N1	6358(1)	855(1)	5735(2)	30(1)
N2	7930(2)	-868(1)	1924(2)	56(1)
O1	5814(1)	327(1)	2930(1)	34(1)
O2	7968(1)	-267(1)	5819(1)	32(1)
Si	7217(1)	312(1)	4274(1)	27(1)

Tabelle A86: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **58**.

C1–C3	1.399(2)	C8–C9	1.490(2)	C14–C15	1.397(3)
C1–C7	1.404(2)	C9–O2	1.3424(18)	C15–C16	1.388(3)
C1–Si	1.8656(17)	C9–C10	1.352(2)	C16–C17	1.387(3)
C2–N2	1.038(2)	C10–C11	1.430(3)	C17–C18	1.391(2)
C2–Si	2.0297(17)	C11–N1	1.319(2)	C18–O1	1.369(2)

C3–C4	1.392(2)	C11–C12	1.502(3)	N1–Si	1.9737(15)
C4–C5	1.388(3)	C13–C14	1.396(3)	O1–Si	1.7012(14)
C5–C6	1.388(3)	C13–C18	1.396(2)	O2–Si	1.6886(12)
C6–C7	1.393(3)	C13–N1	1.427(2)		
N2–C2–Si	179.32(16)	N1–C11–C12	123.49(16)	C13–N1–Si	107.49(10)
C3–C1–C7	117.78(15)	C10–C11–C12	117.05(15)	C9–O2–Si	130.62(11)
C3–C1–Si	121.05(11)	C14–C13–C18	119.38(16)	C18–O1–Si	115.29(10)
C7–C1–Si	121.16(13)	C14–C13–N1	130.85(16)	O2–Si–O1	136.96(7)
C4–C3–C1	121.40(16)	C18–C13–N1	109.55(15)	O2–Si–C1	110.66(7)
C5–C4–C3	119.94(18)	C13–C14–C15	118.63(19)	O1–Si–C1	112.38(7)
C4–C5–C6	119.68(17)	C16–C15–C14	121.04(19)	O2–Si–N1	90.86(6)
C5–C6–C7	120.36(17)	C17–C16–C15	120.83(18)	O1–Si–N1	84.18(6)
C6–C7–C1	120.84(17)	C16–C17–C18	117.95(18)	C1–Si–N1	96.11(7)
O2–C9–C10	122.77(15)	O1–C18–C17	122.17(16)	O2–Si–C2	87.52(6)
O2–C9–C8	113.29(15)	O1–C18–C13	115.77(15)	O1–Si–C2	85.61(6)
C10–C9–C8	123.91(14)	C17–C18–C13	122.03(17)	C1–Si–C2	100.11(7)
C9–C10–C11	123.79(15)	C11–N1–C13	126.08(15)	N1–Si–C2	163.19(6)
N1–C11–C10	119.37(16)	C11–N1–Si	126.38(12)		

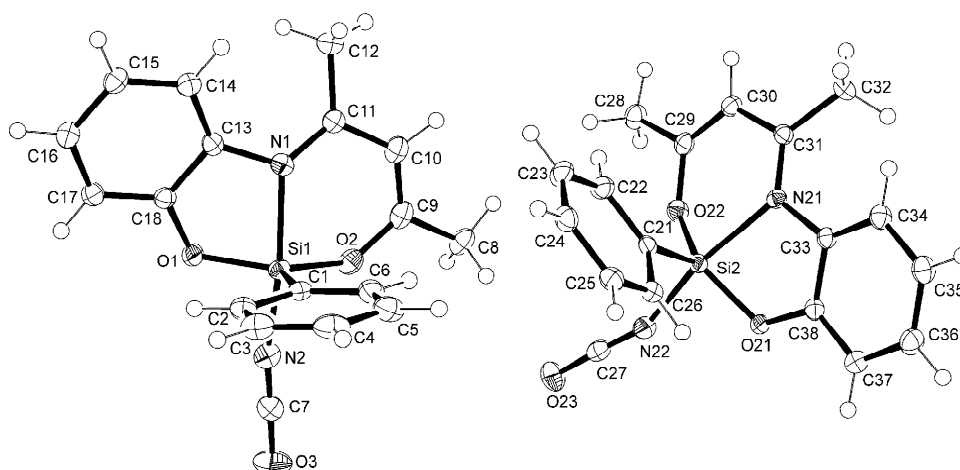
Verbindung **59**

Abb. A29: Struktur von **59** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A87: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **59**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	2840(1)	2743(1)	783(1)	17(1)
N2	3323(2)	1229(2)	1050(1)	26(1)
N1	2764(2)	4474(2)	311(1)	19(1)
O3	4228(2)	-450(2)	1555(1)	38(1)
O2	4570(2)	3732(1)	1290(1)	24(1)
O1	2377(2)	2072(1)	-77(1)	20(1)
C7	3772(2)	415(2)	1300(1)	24(1)
C1	997(2)	2462(2)	1238(1)	18(1)
C2	-502(2)	1523(2)	930(1)	22(1)
C3	-1891(2)	1288(2)	1267(1)	28(1)
C4	-1805(2)	2001(2)	1919(1)	29(1)
C5	-331(2)	2932(2)	2238(1)	29(1)

C6	1057(2)	3152(2)	1899(1)	23(1)
C8	6441(2)	5390(2)	2130(1)	26(1)
C9	5163(2)	5082(2)	1502(1)	22(1)
C10	4686(2)	6058(2)	1168(1)	23(1)
C11	3562(2)	5770(2)	524(1)	19(1)
C12	3426(2)	6987(2)	123(1)	24(1)
C13	1673(2)	4018(2)	-345(1)	18(1)
C14	750(2)	4643(2)	-755(1)	20(1)
C15	-292(2)	3898(2)	-1349(1)	21(1)
C16	-402(2)	2560(2)	-1539(1)	23(1)
C17	506(2)	1923(2)	-1131(1)	22(1)
C18	1517(2)	2656(2)	-531(1)	19(1)
Si2	7439(1)	7503(1)	4445(1)	15(1)
N22	7845(2)	5938(2)	4246(1)	22(1)
N21	7476(2)	9334(1)	4849(1)	15(1)
O23	8343(2)	4228(2)	3592(1)	30(1)
O22	8876(1)	8372(1)	3926(1)	19(1)
O21	7483(1)	7110(1)	5325(1)	17(1)
C27	8085(2)	5110(2)	3915(1)	20(1)
C21	5366(2)	7029(2)	3970(1)	16(1)
C22	5081(2)	7490(2)	3279(1)	21(1)
C23	3526(2)	7125(2)	2921(1)	24(1)
C24	2217(2)	6283(2)	3253(1)	22(1)
C25	2474(2)	5796(2)	3935(1)	20(1)
C26	4027(2)	6164(2)	4289(1)	18(1)
C28	10042(2)	9723(2)	2973(1)	23(1)
C29	9191(2)	9617(2)	3630(1)	18(1)
C30	8794(2)	10648(2)	3906(1)	18(1)
C31	8068(2)	10555(2)	4568(1)	16(1)
C32	8088(2)	11878(2)	4909(1)	20(1)
C33	6817(2)	9076(2)	5520(1)	16(1)
C34	6105(2)	9804(2)	5919(1)	19(1)
C35	5524(2)	9276(2)	6565(1)	23(1)
C36	5641(2)	8041(2)	6813(1)	24(1)
C37	6310(2)	7282(2)	6412(1)	22(1)
C38	6871(2)	7809(2)	5764(1)	17(1)

Tabelle A88: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **59**.

Si1-O1	1.6874(12)	C9-C10	1.357(3)	O22-C29	1.349(2)
Si1-O2	1.6950(13)	C10-C11	1.433(2)	O21-C38	1.3606(18)
Si1-N2	1.8216(17)	C11-C12	1.500(2)	C21-C22	1.400(2)
Si1-C1	1.8602(17)	C13-C14	1.388(2)	C21-C26	1.405(2)
Si1-N1	2.0159(15)	C13-C18	1.401(2)	C22-C23	1.393(2)
N2-C7	1.135(2)	C14-C15	1.392(2)	C23-C24	1.392(2)
N1-C11	1.308(2)	C15-C16	1.391(2)	C24-C25	1.392(2)
N1-C13	1.438(2)	C16-C17	1.386(2)	C25-C26	1.389(2)
O3-C7	1.187(2)	C17-C18	1.385(2)	C28-C29	1.489(2)
O2-C9	1.343(2)	Si2-O22	1.6835(13)	C29-C30	1.351(2)
O1-C18	1.364(2)	Si2-O21	1.6845(12)	C30-C31	1.437(2)
C1-C6	1.403(2)	Si2-N22	1.8210(16)	C31-C32	1.496(2)
C1-C2	1.403(2)	Si2-C21	1.8581(16)	C33-C34	1.397(2)
C2-C3	1.392(2)	Si2-N21	2.0180(14)	C33-C38	1.403(2)
C3-C4	1.395(3)	N22-C27	1.143(2)	C34-C35	1.393(2)
C4-C5	1.391(3)	N21-C31	1.315(2)	C35-C36	1.392(3)
C5-C6	1.396(2)	N21-C33	1.421(2)	C36-C37	1.395(2)
C8-C9	1.489(2)	O23-C27	1.190(2)	C37-C38	1.391(2)
O1-Si1-O2	134.44(7)	C9-C10-C11	123.43(17)	C29-O22-Si2	130.72(11)

O1–Si1–N2	88.65(7)	N1–C11–C10	118.41(16)	C38–O21–Si2	116.25(10)
O2–Si1–N2	87.83(7)	N1–C11–C12	124.19(15)	N22–C27–O23	177.82(19)
O1–Si1–C1	111.60(7)	C10–C11–C12	117.36(15)	C22–C21–C26	117.70(15)
O2–Si1–C1	113.64(7)	C14–C13–C18	119.45(15)	C22–C21–Si2	121.61(12)
N2–Si1–C1	101.10(7)	C14–C13–N1	131.73(15)	C26–C21–Si2	120.68(12)
O1–Si1–N1	83.22(6)	C18–C13–N1	108.66(14)	C23–C22–C21	121.52(16)
O2–Si1–N1	88.56(6)	C13–C14–C15	118.70(15)	C24–C23–C22	119.69(16)
N2–Si1–N1	164.59(7)	C16–C15–C14	121.22(15)	C25–C24–C23	119.76(15)
C1–Si1–N1	94.07(6)	C17–C16–C15	120.53(16)	C26–C25–C24	120.24(15)
C7–N2–Si1	169.53(16)	C18–C17–C16	118.11(16)	C25–C26–C21	121.07(15)
C11–N1–C13	125.09(14)	O1–C18–C17	121.61(15)	O22–C29–C30	123.58(14)
C11–N1–Si1	128.65(12)	O1–C18–C13	116.41(14)	O22–C29–C28	112.11(14)
C13–N1–Si1	106.23(10)	C17–C18–C13	121.95(15)	C30–C29–C28	124.31(15)
C9–O2–Si1	132.21(12)	O22–Si2–O21	133.28(6)	C29–C30–C31	123.27(15)
C18–O1–Si1	115.23(10)	O22–Si2–N22	88.61(6)	N21–C31–C30	118.75(14)
N2–C7–O3	179.1(2)	O21–Si2–N22	88.24(6)	N21–C31–C32	124.06(14)
C6–C1–C2	117.90(15)	O22–Si2–C21	112.88(7)	C30–C31–C32	117.16(14)
C6–C1–Si1	121.71(13)	O21–Si2–C21	113.54(7)	C34–C33–C38	119.29(15)
C2–C1–Si1	120.39(12)	N22–Si2–C21	100.23(7)	C34–C33–N21	131.68(15)
C3–C2–C1	121.18(17)	O22–Si2–N21	89.13(6)	C38–C33–N21	108.93(13)
C2–C3–C4	119.89(17)	O21–Si2–N21	83.09(5)	C35–C34–C33	118.92(16)
C5–C4–C3	120.06(17)	N22–Si2–N21	165.75(6)	C36–C35–C34	121.04(16)
C4–C5–C6	119.64(18)	C21–Si2–N21	93.60(6)	C35–C36–C37	120.83(16)
C5–C6–C1	121.32(17)	C27–N22–Si2	159.11(14)	C38–C37–C36	117.77(16)
O2–C9–C10	123.68(15)	C31–N21–C33	125.82(13)	O21–C38–C37	121.72(15)
O2–C9–C8	112.31(16)	C31–N21–Si2	127.09(11)	O21–C38–C33	116.22(14)
C10–C9–C8	123.98(17)	C33–N21–Si2	107.00(10)	C37–C38–C33	122.06(15)

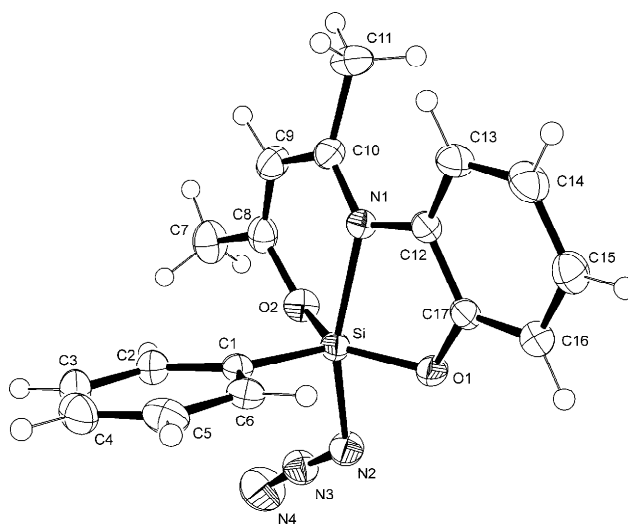
Verbindung **60**

Abb. A30: Struktur von **60** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A89: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **60**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	1061(1)	3567(1)	1102(1)	23(1)
C2	1308(1)	3393(1)	1825(1)	29(1)
C3	1862(1)	4287(2)	2277(1)	36(1)

C4	2180(1)	5368(2)	2017(1)	38(1)
C5	1938(1)	5570(1)	1304(1)	34(1)
C6	1380(1)	4681(1)	851(1)	27(1)
C7	538(1)	-498(2)	1868(1)	41(1)
C8	708(1)	106(1)	1256(1)	31(1)
C9	1352(1)	-257(1)	1034(1)	33(1)
C10	1500(1)	312(1)	438(1)	28(1)
C11	2101(1)	-427(1)	157(1)	38(1)
C12	1142(1)	2056(1)	-445(1)	24(1)
C13	1743(1)	1982(1)	-784(1)	31(1)
C14	1628(1)	2744(2)	-1380(1)	35(1)
C15	925(1)	3583(1)	-1634(1)	34(1)
C16	336(1)	3697(1)	-1290(1)	30(1)
C17	455(1)	2940(1)	-696(1)	24(1)
N1	1094(1)	1412(1)	162(1)	24(1)
N2	-736(1)	3082(1)	564(1)	31(1)
N3	-962(1)	2854(1)	1061(1)	33(1)
N4	-1226(1)	2681(2)	1504(1)	54(1)
O1	-86(1)	3010(1)	-322(1)	27(1)
O2	141(1)	1054(1)	940(1)	30(1)
Si	268(1)	2431(1)	499(1)	22(1)

Tabelle A90: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **60**.

C1-C6	1.4031(17)	C8-C9	1.345(2)	C15-C16	1.390(2)
C1-C2	1.4083(17)	C9-C10	1.4389(19)	C16-C17	1.3891(17)
C1-Si	1.8644(13)	C10-N1	1.3178(15)	C17-O1	1.3621(15)
C2-C3	1.3929(18)	C10-C11	1.5028(19)	N1-Si	2.0094(11)
C3-C4	1.387(2)	C12-C13	1.3963(19)	N2-N3	1.2182(16)
C4-C5	1.391(2)	C12-C17	1.4017(17)	N2-Si	1.8378(12)
C5-C6	1.3941(18)	C12-N1	1.4245(15)	N3-N4	1.1428(18)
C7-C8	1.4993(19)	C13-C14	1.3958(19)	O1-Si	1.6873(10)
C8-O2	1.3431(16)	C14-C15	1.393(2)	O2-Si	1.6999(10)
C6-C1-C2	117.91(11)	C9-C10-C11	116.84(12)	N3-N2-Si	122.25(10)
C6-C1-Si	120.96(9)	C13-C12-C17	118.87(11)	N4-N3-N2	175.33(16)
C2-C1-Si	120.94(10)	C13-C12-N1	131.76(11)	C8-O2-Si	129.61(9)
C3-C2-C1	121.05(13)	C17-C12-N1	109.33(11)	C17-O1-Si	117.63(8)
C4-C3-C2	119.97(13)	C14-C13-C12	119.44(12)	O1-Si-O2	138.03(5)
C3-C4-C5	120.06(12)	C15-C14-C13	120.71(13)	O1-Si-N2	85.67(5)
C4-C5-C6	120.03(13)	C16-C15-C14	120.49(12)	O2-Si-N2	88.50(5)
C5-C6-C1	120.96(12)	C17-C16-C15	118.52(12)	O1-Si-C1	112.61(6)
O2-C8-C9	122.74(12)	O1-C17-C16	122.18(11)	O2-Si-C1	109.30(5)
O2-C8-C7	112.94(13)	O1-C17-C12	115.93(11)	N2-Si-C1	101.38(6)
C9-C8-C7	124.32(13)	C16-C17-C12	121.90(12)	O1-Si-N1	83.43(5)
C8-C9-C10	123.91(12)	C10-N1-C12	125.67(11)	O2-Si-N1	89.36(5)
N1-C10-C9	119.09(12)	C10-N1-Si	126.18(9)	N2-Si-N1	161.14(5)
N1-C10-C11	124.05(12)	C12-N1-Si	108.11(8)	C1-Si-N1	97.01(5)
C6-C1-C2	117.91(11)	C9-C10-C11	116.84(12)		

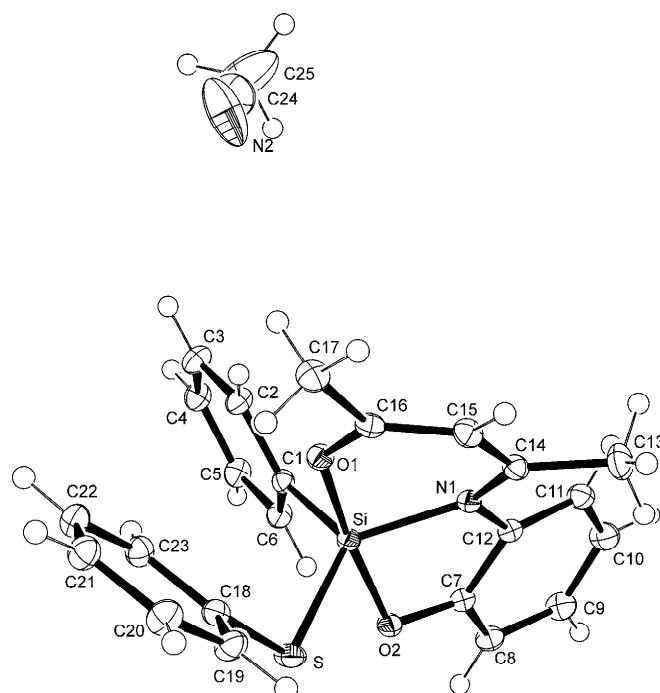
Verbindung **61**·CH₃CN

Abb. A31: Struktur von **61**·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A91: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **61**·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	7043(1)	1378(1)	1047(1)	14(1)
C2	6116(1)	1740(1)	1381(1)	17(1)
C3	5452(1)	2184(1)	455(1)	20(1)
C4	5704(1)	2279(1)	-844(1)	20(1)
C5	6633(1)	1935(1)	-1196(1)	19(1)
C6	7292(1)	1491(1)	-264(1)	17(1)
C7	8067(1)	80(1)	180(1)	15(1)
C8	8336(1)	-73(1)	-1081(1)	18(1)
C9	7524(1)	-479(1)	-2003(1)	21(1)
C10	6440(1)	-711(1)	-1699(1)	22(1)
C11	6178(1)	-562(1)	-426(1)	18(1)
C12	7027(1)	-182(1)	534(1)	14(1)
C13	6215(1)	-926(1)	2562(1)	23(1)
C14	6600(1)	-286(1)	2835(1)	16(1)
C15	6546(1)	-34(1)	4140(1)	17(1)
C16	6744(1)	562(1)	4435(1)	15(1)
C17	6524(1)	854(1)	5715(1)	20(1)
C18	9660(1)	1248(1)	5324(1)	16(1)
C19	10216(1)	984(1)	6664(1)	20(1)
C20	10203(1)	1278(1)	7916(1)	22(1)
C21	9615(1)	1834(1)	7837(1)	21(1)
C22	9032(1)	2092(1)	6500(1)	20(1)
C23	9069(1)	1805(1)	5252(1)	18(1)
C24	2472(1)	1927(1)	3158(1)	41(1)
C25	1738(2)	2034(1)	1670(2)	69(1)

N1	6983(1)	37(1)	1889(1)	13(1)
N2	3038(2)	1831(1)	4305(1)	57(1)
O1	7095(1)	921(1)	3566(1)	15(1)
O2	8758(1)	478(1)	1142(1)	15(1)
S	9808(1)	880(1)	3770(1)	19(1)
Si	7888(1)	757(1)	2271(1)	13(1)

Tabelle A92: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **61**·CH₃CN.

C1–C2	1.4043(11)	C10–C11	1.3961(13)	C18–S	1.7762(9)
C1–C6	1.4082(11)	C11–C12	1.3907(12)	C19–C20	1.3939(13)
C1–Si	1.8838(8)	C12–N1	1.4254(10)	C20–C21	1.3911(13)
C2–C3	1.3913(12)	C13–C14	1.4993(12)	C21–C22	1.3947(13)
C3–C4	1.3905(12)	C14–N1	1.3347(10)	C22–C23	1.3887(12)
C4–C5	1.3908(13)	C14–C15	1.4109(12)	C24–N2	1.1236(19)
C5–C6	1.3931(12)	C15–C16	1.3736(12)	C24–C25	1.450(2)
C7–O2	1.3473(10)	C16–O1	1.3069(10)	N1–Si	1.8698(7)
C7–C8	1.3900(11)	C16–C17	1.4922(12)	O1–Si	1.7675(6)
C7–C12	1.4033(11)	C18–C19	1.3963(12)	O2–Si	1.7668(6)
C8–C9	1.3928(13)	C18–C23	1.3988(12)	S–Si	2.1694(3)
C9–C10	1.3948(13)				
C2–C1–C6	116.85(7)	C7–C12–N1	109.71(7)	C14–N1–C12	123.92(7)
C2–C1–Si	121.75(6)	N1–C14–C15	120.84(7)	C14–N1–Si	125.85(6)
C6–C1–Si	121.39(6)	N1–C14–C13	121.79(8)	C12–N1–Si	108.78(5)
C3–C2–C1	121.99(8)	C15–C14–C13	117.38(7)	C16–O1–Si	129.36(6)
C4–C3–C2	119.84(8)	C16–C15–C14	122.26(7)	C7–O2–Si	112.47(5)
C3–C4–C5	119.66(8)	O1–C16–C15	121.56(7)	C18–S–Si	108.70(3)
C4–C5–C6	120.15(8)	O1–C16–C17	115.01(7)	O2–Si–O1	170.13(3)
C5–C6–C1	121.50(8)	C15–C16–C17	123.38(7)	O2–Si–N1	85.06(3)
O2–C7–C8	124.14(7)	C19–C18–C23	119.26(8)	O1–Si–N1	89.12(3)
O2–C7–C12	115.13(7)	C19–C18–S	118.56(6)	O2–Si–C1	96.64(3)
C8–C7–C12	120.73(8)	C23–C18–S	122.10(7)	O1–Si–C1	92.96(3)
C7–C8–C9	118.36(8)	C20–C19–C18	120.29(8)	N1–Si–C1	112.82(3)
C8–C9–C10	120.97(8)	C21–C20–C19	120.13(8)	O2–Si–S	83.29(2)
C9–C10–C11	120.65(8)	C20–C21–C22	119.77(8)	O1–Si–S	93.71(2)
C12–C11–C10	118.42(8)	C23–C22–C21	120.15(8)	N1–Si–S	125.62(2)
C11–C12–C7	120.60(7)	C22–C23–C18	120.37(8)	C1–Si–S	121.21(3)
C11–C12–N1	129.55(7)	N2–C24–C25	178.43(19)		

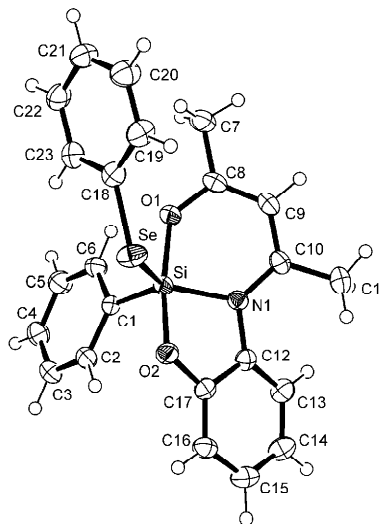
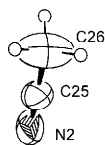
Verbindung **62**·CH₃CN

Abb. A32: Struktur von **62**·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A93: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **62**·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	7933(2)	1365(1)	8944(2)	24(1)
C2	7689(2)	1478(1)	10231(2)	32(1)
C3	8323(2)	1923(1)	11150(2)	36(1)
C4	9220(2)	2272(1)	10794(3)	36(1)
C5	9460(2)	2177(1)	9517(3)	36(1)
C6	8828(2)	1730(1)	8605(2)	31(1)
C7	8413(2)	854(1)	4289(3)	38(1)
C8	8214(2)	562(1)	5559(2)	28(1)
C9	8447(2)	-29(1)	5875(2)	31(1)
C10	8409(2)	-285(1)	7165(2)	29(1)
C11	8814(3)	-920(1)	7440(3)	45(1)
C12	7988(2)	-190(1)	9448(2)	26(1)
C13	8840(2)	-563(1)	10405(2)	33(1)
C14	8599(2)	-713(1)	11666(3)	38(1)
C15	7533(2)	-495(1)	11967(2)	37(1)
C16	6712(2)	-100(1)	11053(2)	31(1)
C17	6960(2)	59(1)	9810(2)	25(1)
C18	5273(2)	1270(1)	4535(2)	31(1)
C19	4742(2)	1010(1)	3215(3)	37(1)
C20	4775(2)	1297(1)	1981(3)	42(1)
C21	5370(2)	1846(1)	2064(3)	40(1)
C22	5929(2)	2102(1)	3386(3)	38(1)
C23	5876(2)	1819(1)	4616(3)	34(1)
N1	8020(1)	31(1)	8103(2)	24(1)
O1	7839(1)	915(1)	6410(2)	27(1)
O2	6261(1)	451(1)	8845(2)	28(1)
Se	5079(1)	881(1)	6195(1)	36(1)

Si	7100(1)	744(1)	7725(1)	23(1)
C26	6931(5)	7870(2)	1776(5)	117(2)
C25	7619(3)	8032(2)	3205(4)	66(1)
N2	8159(4)	8176(2)	4299(3)	97(1)

Tabelle A94: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **62**·CH₃CN.

C1–C2	1.400(3)	C10–C11	1.495(3)	C18–Se	1.926(2)
C1–C6	1.401(3)	C12–C13	1.394(3)	C19–C20	1.390(3)
C1–Si	1.893(2)	C12–C17	1.406(3)	C20–C21	1.389(3)
C2–C3	1.391(3)	C12–N1	1.429(3)	C21–C22	1.391(3)
C3–C4	1.389(3)	C13–C14	1.392(3)	C22–C23	1.388(3)
C4–C5	1.381(3)	C14–C15	1.387(3)	N1–Si	1.8738(17)
C5–C6	1.389(3)	C15–C16	1.392(3)	O1–Si	1.7718(15)
C7–C8	1.490(3)	C16–C17	1.383(3)	O2–Si	1.7699(15)
C8–O1	1.311(2)	C17–O2	1.356(2)	Se–Si	2.3097(7)
C8–C9	1.371(3)	C18–C19	1.387(3)	C26–C25	1.434(5)
C9–C10	1.411(3)	C18–C23	1.393(3)	C25–N2	1.114(4)
C10–N1	1.337(3)				
C2–C1–C6	116.92(19)	C17–C12–N1	110.16(17)	C10–N1–Si	125.80(14)
C2–C1–Si	121.50(15)	C14–C13–C12	118.8(2)	C12–N1–Si	108.65(12)
C6–C1–Si	121.58(16)	C15–C14–C13	120.6(2)	C8–O1–Si	129.95(14)
C3–C2–C1	121.8(2)	C14–C15–C16	121.1(2)	C17–O2–Si	112.73(12)
C4–C3–C2	119.9(2)	C17–C16–C15	118.5(2)	C18–Se–Si	106.57(6)
C5–C4–C3	119.4(2)	O2–C17–C16	124.65(19)	O2–Si–O1	169.22(7)
C4–C5–C6	120.5(2)	O2–C17–C12	114.43(18)	O2–Si–N1	84.96(7)
C5–C6–C1	121.5(2)	C16–C17–C12	120.91(19)	O1–Si–N1	89.44(7)
O1–C8–C9	121.0(2)	C19–C18–C23	119.1(2)	O2–Si–C1	97.03(8)
O1–C8–C7	115.33(19)	C19–C18–Se	119.01(16)	O1–Si–C1	93.60(8)
C9–C8–C7	123.6(2)	C23–C18–Se	121.79(17)	N1–Si–C1	111.95(8)
C8–C9–C10	123.1(2)	C18–C19–C20	120.9(2)	O2–Si–Se	82.79(5)
N1–C10–C9	120.75(19)	C21–C20–C19	119.8(2)	O1–Si–Se	93.36(5)
N1–C10–C11	121.5(2)	C20–C21–C22	119.5(2)	N1–Si–Se	127.20(5)
C9–C10–C11	117.72(19)	C23–C22–C21	120.5(2)	C1–Si–Se	120.44(6)
C13–C12–C17	119.9(2)	C22–C23–C18	120.1(2)	N2–C25–C26	177.7(5)
C13–C12–N1	129.75(19)	C10–N1–C12	124.15(17)		

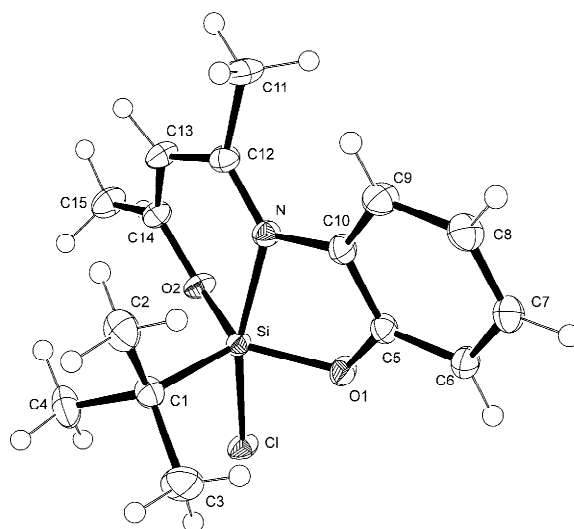
Verbindung **63**Abb. A33: Struktur von **63** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A95: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **63**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3156(2)	781(1)	2626(1)	22(1)
C2	2258(2)	-26(2)	1863(2)	32(1)
C3	4997(2)	427(2)	2093(2)	36(1)
C4	2922(2)	225(2)	4187(2)	34(1)
C5	3039(2)	3569(1)	-289(1)	20(1)
C6	4058(2)	3906(2)	-1475(1)	23(1)
C7	3618(2)	3744(2)	-2746(1)	26(1)
C8	2215(2)	3238(2)	-2809(1)	27(1)
C9	1180(2)	2924(2)	-1615(1)	26(1)
C10	1579(2)	3119(1)	-334(1)	20(1)
C11	-1951(2)	2829(2)	367(2)	28(1)
C12	-771(2)	2822(1)	1384(1)	21(1)
C13	-1426(2)	2770(2)	2808(1)	24(1)
C14	-660(2)	3126(1)	3785(1)	21(1)
C15	-1459(2)	3329(2)	5210(2)	29(1)
Cl	4077(1)	3330(1)	3635(1)	22(1)
N	781(1)	2903(1)	1035(1)	18(1)
O1	3402(1)	3670(1)	998(1)	21(1)
O2	860(1)	3391(1)	3546(1)	22(1)
Si	2413(1)	2779(1)	2357(1)	16(1)

Tabelle A96: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **63**.

C1–C3	1.542(2)	C7–C8	1.391(2)	C13–C14	1.3606(18)
C1–C2	1.5457(19)	C8–C9	1.399(2)	C14–O2	1.3423(15)
C1–C4	1.5502(19)	C9–C10	1.4044(17)	C14–C15	1.4943(18)
C1–Si	1.9092(14)	C10–N	1.4271(16)	Cl–Si	2.2124(6)
C5–O1	1.3705(14)	C11–C12	1.5047(18)	N–Si	1.9929(11)
C5–C6	1.3909(18)	C12–N	1.3185(17)	O1–Si	1.7011(10)
C5–C10	1.4036(18)	C12–C13	1.4318(18)	O2–Si	1.6987(11)
C6–C7	1.3992(18)				
C3–C1–C2	107.39(13)	C5–C10–C9	118.82(12)	C5–O1–Si	116.35(8)
C3–C1–C4	109.34(13)	C5–C10–N	109.22(10)	C14–O2–Si	128.21(8)
C2–C1–C4	107.51(11)	C9–C10–N	131.94(12)	O2–Si–O1	130.03(6)
C3–C1–Si	108.56(10)	N–C12–C13	119.40(11)	O2–Si–C1	113.91(6)
C2–C1–Si	114.50(10)	N–C12–C11	124.05(12)	O1–Si–C1	116.05(6)
C4–C1–Si	109.43(10)	C13–C12–C11	116.52(12)	O2–Si–N	89.68(5)
O1–C5–C6	121.60(11)	C14–C13–C12	122.82(12)	O1–Si–N	83.85(5)
O1–C5–C10	116.04(11)	O2–C14–C13	123.29(12)	C1–Si–N	98.46(6)
C6–C5–C10	122.36(11)	O2–C14–C15	113.29(11)	O2–Si–Cl	86.40(4)
C5–C6–C7	118.00(12)	C13–C14–C15	123.36(13)	O1–Si–Cl	85.89(4)
C8–C7–C6	120.55(13)	C12–N–C10	126.66(11)	C1–Si–Cl	98.42(5)
C7–C8–C9	121.18(12)	C12–N–Si	125.15(9)	N–Si–Cl	162.82(4)
C8–C9–C10	118.99(13)	C10–N–Si	108.18(8)		

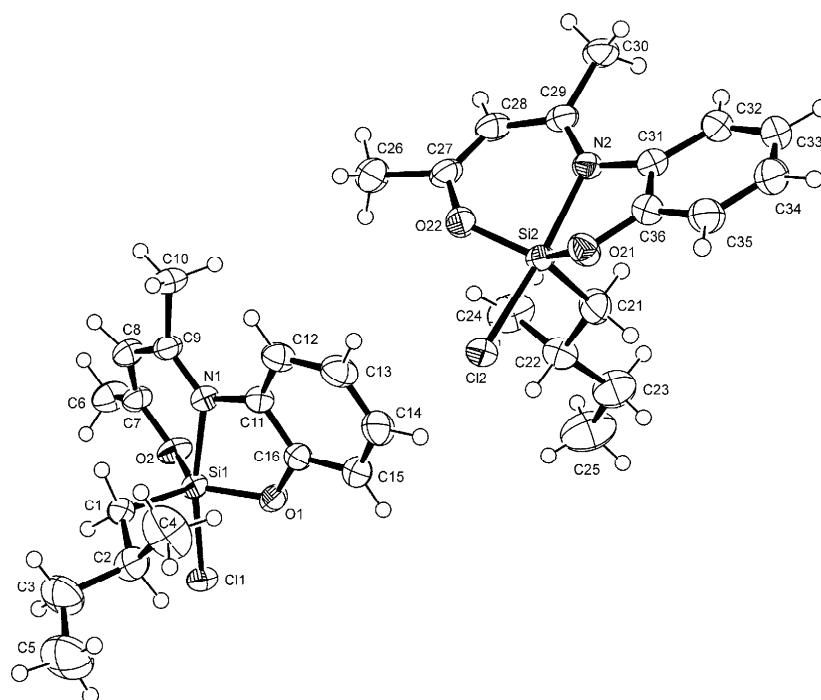
Verbindung **65**

Abb. A34: Struktur von **65** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A97: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **65**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C11	5134(1)	728(1)	2239(1)	36(1)
N1	5589(2)	2255(2)	5148(1)	31(1)
O1	4164(1)	1129(2)	3923(1)	37(1)
O2	6683(1)	905(2)	4029(1)	40(1)
Si1	5442(1)	1687(1)	3732(1)	29(1)
C1	5617(2)	3226(2)	3186(2)	36(1)
C2	4528(2)	3855(2)	2600(2)	45(1)
C3	4869(3)	4899(4)	1949(3)	70(1)
C4	3773(4)	4344(4)	3332(4)	87(1)
C5	3882(4)	5448(4)	1228(3)	92(1)
C6	8691(2)	653(3)	4454(2)	50(1)
C7	7634(2)	1301(2)	4651(2)	37(1)
C8	7617(2)	2136(2)	5397(2)	39(1)
C9	6583(2)	2508(2)	5728(2)	34(1)
C10	6692(2)	3093(3)	6761(2)	43(1)
C11	4480(2)	2303(2)	5426(2)	32(1)
C12	4058(2)	2916(2)	6196(2)	40(1)
C13	2898(2)	2789(3)	6281(2)	49(1)
C14	2177(2)	2067(3)	5603(2)	53(1)
C15	2579(2)	1466(3)	4806(2)	46(1)
C16	3722(2)	1611(2)	4725(2)	35(1)
C12	83(1)	3499(1)	7265(1)	35(1)
N2	569(2)	1980(2)	10182(1)	33(1)
O21	-771(1)	3325(2)	9058(1)	38(1)
O22	1723(1)	3034(2)	8921(1)	39(1)
Si2	355(1)	2534(1)	8746(1)	29(1)
C21	-84(2)	978(2)	8244(2)	47(1)

C22	468(2)	412(2)	7398(2)	41(1)
C23	-106(3)	-806(3)	7063(3)	63(1)
C24	1768(3)	244(3)	7734(3)	66(1)
C25	381(4)	-1499(4)	6271(3)	86(1)
C26	3752(2)	2937(3)	9197(2)	57(1)
C27	2652(2)	2574(2)	9524(2)	41(1)
C28	2590(2)	1894(2)	10357(2)	41(1)
C29	1549(2)	1692(2)	10750(2)	35(1)
C30	1657(2)	1207(3)	11815(2)	46(1)
C31	-535(2)	2018(2)	10470(2)	36(1)
C32	-982(2)	1359(3)	11222(2)	44(1)
C33	-2110(2)	1575(3)	11332(2)	51(1)
C34	-2791(2)	2431(3)	10727(2)	52(1)
C35	-2366(2)	3062(3)	9970(2)	46(1)
C36	-1244(2)	2820(2)	9829(2)	37(1)

Tabelle A98: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **65**.

C11-Si1	2.2240(9)	C8-C9	1.429(3)	O21-C36	1.367(3)
N1-C9	1.325(3)	C9-C10	1.503(3)	O21-Si2	1.7022(18)
N1-C11	1.425(3)	C11-C12	1.389(3)	Si2-C21	1.879(2)
N1-Si1	1.965(2)	C11-C16	1.405(3)	C21-C22	1.527(3)
O2-C7	1.353(3)	C12-C13	1.405(4)	C22-C23	1.535(4)
O2-Si1	1.6927(16)	C13-C14	1.385(4)	C22-C24	1.541(4)
O1-C16	1.372(3)	C14-C15	1.399(4)	C23-C25	1.493(5)
O1-Si1	1.6927(17)	C15-C16	1.385(3)	C26-C27	1.497(4)
Si1-C1	1.868(2)	Cl2-Si2	2.2141(9)	C27-C28	1.349(4)
C1-C2	1.554(3)	N2-C29	1.314(3)	C28-C29	1.435(4)
C2-C4	1.527(5)	N2-C31	1.424(3)	C29-C30	1.499(3)
C2-C3	1.533(4)	N2-Si2	1.9812(19)	C31-C36	1.405(3)
C3-C5	1.510(5)	O22-C27	1.348(3)	C31-C32	1.409(4)
C6-C7	1.503(3)	O22-Si2	1.6904(17)	C32-C33	1.390(4)
C7-C8	1.356(4)				
C9-N1-C11	127.6(2)	N1-C9-C10	123.7(2)	C21-Si2-Cl2	97.48(9)
C9-N1-Si1	123.55(16)	C8-C9-C10	117.17(19)	N2-Si2-Cl2	169.13(7)
C11-N1-Si1	108.85(13)	C12-C11-C16	119.0(2)	C22-C21-Si2	120.44(18)
C7-O2-Si1	125.53(15)	C12-C11-N1	132.2(2)	C21-C22-C23	110.3(2)
C16-O1-Si1	116.39(14)	C16-C11-N1	108.82(19)	C21-C22-C24	111.5(2)
O1-Si1-O2	123.02(10)	C11-C12-C13	119.3(2)	C23-C22-C24	110.7(2)
O1-Si1-C1	123.20(10)	C14-C13-C12	120.6(3)	C25-C23-C22	116.5(3)
O2-Si1-C1	113.78(10)	C13-C14-C15	120.9(2)	O22-C27-C28	123.1(2)
O1-Si1-N1	84.80(8)	C16-C15-C14	117.8(2)	O22-C27-C26	113.0(2)
O2-Si1-N1	90.22(8)	O1-C16-C15	121.5(2)	C28-C27-C26	123.9(2)
C1-Si1-N1	94.92(9)	O1-C16-C11	116.16(19)	C27-C28-C29	123.6(2)
O1-Si1-Cl1	86.82(7)	C15-C16-C11	122.3(2)	N2-C29-C28	119.0(2)
O2-Si1-Cl1	88.52(7)	C29-N2-C31	128.0(2)	N2-C29-C30	123.8(2)
C1-Si1-Cl1	95.49(7)	C29-N2-Si2	125.92(17)	C28-C29-C30	117.17(19)
N1-Si1-Cl1	169.10(7)	C31-N2-Si2	105.99(14)	C36-C31-C32	119.8(2)
C2-C1-Si1	117.52(15)	C27-O22-Si2	128.93(16)	C36-C31-N2	109.8(2)
C4-C2-C3	109.5(3)	C36-O21-Si2	114.34(14)	C32-C31-N2	130.3(2)
C4-C2-C1	111.3(2)	O21-Si2-O22	124.96(10)	C33-C32-C31	118.0(3)
C3-C2-C1	110.0(2)	O22-Si2-C21	123.18(11)	C32-C33-C34	121.6(3)
C5-C3-C2	114.2(3)	O21-Si2-C21	111.77(11)	C35-C34-C33	120.6(3)
O2-C7-C8	123.6(2)	O22-Si2-N2	90.16(9)	C34-C35-C36	118.2(3)
O2-C7-C6	112.0(2)	O21-Si2-N2	84.32(9)	O21-C36-C35	122.8(2)
C8-C7-C6	124.38(19)	C21-Si2-N2	92.61(10)	O21-C36-C31	115.6(2)
C7-C8-C9	122.6(2)	O22-Si2-Cl2	87.69(7)	C35-C36-C31	121.5(2)
N1-C9-C8	119.0(2)	O21-Si2-Cl2	88.19(6)		

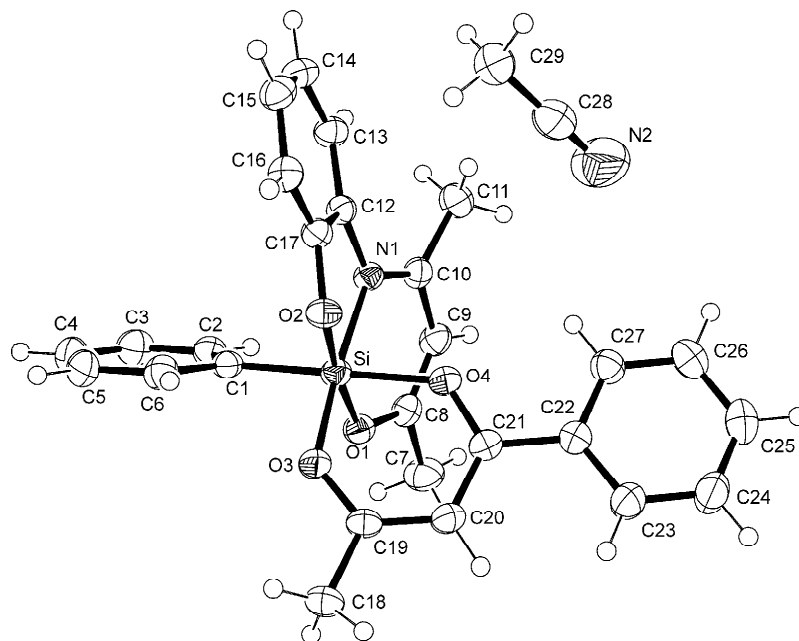
Verbindung **67**·CH₃CN

Abb. A35: Struktur von **67**·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A99: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **67**·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	-1204(2)	7594(2)	1932(1)	28(1)
C2	-730(2)	8163(2)	1010(1)	34(1)
C3	-1677(2)	9251(2)	466(1)	42(1)
C4	-3148(2)	9818(2)	839(2)	44(1)
C5	-3653(2)	9288(2)	1756(1)	41(1)
C6	-2696(2)	8187(2)	2286(1)	34(1)
C7	4121(2)	7131(2)	1756(2)	47(1)
C8	2953(2)	6370(2)	1785(1)	32(1)
C9	3218(2)	5264(2)	1323(1)	34(1)
C10	2134(2)	4542(2)	1267(1)	29(1)
C11	2659(2)	3340(2)	726(1)	40(1)
C12	-456(2)	4341(1)	1668(1)	27(1)
C13	-742(2)	3753(2)	944(1)	31(1)
C14	-2032(2)	3277(2)	1060(1)	35(1)
C15	-3025(2)	3389(2)	1887(1)	36(1)
C16	-2780(2)	4014(2)	2602(1)	32(1)
C17	-1506(2)	4514(1)	2487(1)	27(1)
C18	-208(2)	7956(2)	5029(1)	38(1)
C19	402(2)	6880(2)	4390(1)	29(1)
C20	1698(2)	5836(2)	4571(1)	34(1)
C21	2196(2)	4732(2)	4055(1)	28(1)
C22	3510(2)	3537(2)	4304(1)	29(1)
C23	4235(2)	3408(2)	5106(1)	39(1)
C24	5476(2)	2294(2)	5310(2)	46(1)
C25	5995(2)	1306(2)	4719(2)	45(1)
C26	5281(2)	1413(2)	3919(1)	43(1)
C27	4042(2)	2524(2)	3712(1)	35(1)

N1	751(1)	4930(1)	1700(1)	26(1)
O1	1665(1)	6882(1)	2281(1)	31(1)
O2	-1212(1)	5168(1)	3132(1)	30(1)
O3	-368(1)	6999(1)	3692(1)	31(1)
O4	1520(1)	4670(1)	3358(1)	32(1)
Si	141(1)	6101(1)	2682(1)	27(1)
N2	2448(3)	293(3)	2939(2)	98(1)
C28	1269(2)	325(2)	2805(2)	53(1)
C29	-233(3)	367(2)	2645(2)	57(1)

Tabelle A100: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **67**·CH₃CN.

C1–C2	1.400(2)	C12–C17	1.414(2)	C22–C23	1.391(2)
C1–C6	1.403(2)	C12–N1	1.4268(17)	C22–C27	1.398(2)
C1–Si	1.9316(18)	C13–C14	1.396(2)	C23–C24	1.389(3)
C2–C3	1.391(2)	C14–C15	1.392(2)	C24–C25	1.377(3)
C3–C4	1.391(3)	C15–C16	1.388(2)	C25–C26	1.387(3)
C4–C5	1.389(3)	C16–C17	1.3945(19)	C26–C27	1.387(2)
C5–C6	1.392(3)	C17–O2	1.3418(18)	N1–Si	1.9394(15)
C7–C8	1.498(2)	C18–C19	1.498(2)	O1–Si	1.7873(11)
C8–O1	1.318(2)	C19–O3	1.2885(19)	O2–Si	1.7627(11)
C8–C9	1.361(2)	C19–C20	1.381(2)	O3–Si	1.7961(13)
C9–C10	1.428(2)	C20–C21	1.397(2)	O4–Si	1.8654(14)
C10–N1	1.3250(19)	C21–O4	1.2822(19)	N2–C28	1.133(3)
C10–C11	1.502(2)	C21–C22	1.489(2)	C28–C29	1.437(3)
C12–C13	1.391(2)				
C2–C1–C6	116.30(15)	C15–C16–C17	119.01(14)	C12–N1–Si	107.84(10)
C2–C1–Si	121.59(12)	O2–C17–C16	122.66(14)	C8–O1–Si	127.76(10)
C6–C1–Si	122.10(13)	O2–C17–C12	117.05(12)	C17–O2–Si	113.30(9)
C3–C2–C1	122.36(16)	C16–C17–C12	120.29(14)	C19–O3–Si	128.62(10)
C4–C3–C2	119.85(17)	O3–C19–C20	124.00(14)	C21–O4–Si	127.88(10)
C5–C4–C3	119.36(17)	O3–C19–C18	115.62(14)	O2–Si–O1	173.65(6)
C4–C5–C6	120.00(16)	C20–C19–C18	120.38(15)	O2–Si–O3	90.35(6)
C5–C6–C1	122.12(16)	C19–C20–C21	121.52(15)	O1–Si–O3	90.67(6)
O1–C8–C9	124.11(13)	O4–C21–C20	121.92(14)	O2–Si–O4	87.26(5)
O1–C8–C7	113.91(15)	O4–C21–C22	116.24(13)	O1–Si–O4	86.47(5)
C9–C8–C7	121.97(15)	C20–C21–C22	121.81(14)	O3–Si–O4	90.28(6)
C8–C9–C10	125.19(15)	C23–C22–C27	118.95(15)	O2–Si–C1	95.11(6)
N1–C10–C9	119.75(14)	C23–C22–C21	121.73(15)	O1–Si–C1	91.12(6)
N1–C10–C11	123.41(13)	C27–C22–C21	119.31(14)	O3–Si–C1	91.37(7)
C9–C10–C11	116.82(13)	C24–C23–C22	120.35(17)	O4–Si–C1	177.10(6)
C13–C12–C17	119.98(13)	C25–C24–C23	120.19(18)	O2–Si–N1	86.19(5)
C13–C12–N1	129.17(14)	C24–C25–C26	120.26(17)	O1–Si–N1	92.14(6)
C17–C12–N1	110.68(13)	C25–C26–C27	119.82(17)	O3–Si–N1	173.16(6)
C12–C13–C14	119.14(15)	C26–C27–C22	120.43(17)	O4–Si–N1	83.67(6)
C15–C14–C13	120.61(15)	C10–N1–C12	125.52(13)	C1–Si–N1	94.80(7)
C16–C15–C14	120.84(14)	C10–N1–Si	125.53(10)	N2–C28–C29	179.4(3)

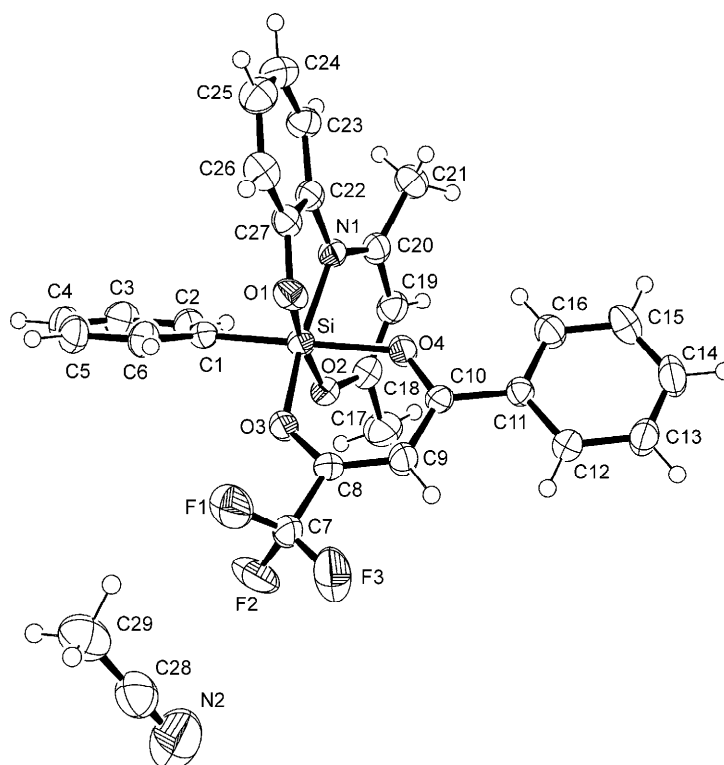
Verbindung **68**·CH₃CN

Abb. A36: Struktur von **68**·CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A101: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **68**·CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	2917(2)	9066(1)	5894(2)	30(1)
C2	3346(2)	9494(1)	5531(2)	38(1)
C3	4308(2)	9757(1)	6575(3)	48(1)
C4	4890(2)	9590(1)	8008(3)	50(1)
C5	4507(2)	9165(1)	8410(2)	49(1)
C6	3525(2)	8909(1)	7362(2)	40(1)
C7	3387(2)	7448(1)	4927(2)	38(1)
C8	2309(2)	7798(1)	4164(2)	30(1)
C9	1235(2)	7667(1)	3008(2)	36(1)
C10	212(2)	7991(1)	2322(2)	29(1)
C11	-925(2)	7875(1)	986(2)	29(1)
C12	-1024(2)	7445(1)	279(2)	36(1)
C13	-2098(2)	7347(1)	-984(2)	44(1)
C14	-3074(2)	7677(1)	-1552(2)	50(1)
C15	-2989(2)	8104(1)	-858(3)	51(1)
C16	-1923(2)	8205(1)	410(2)	39(1)
C17	2364(2)	9133(1)	602(3)	59(1)
C18	1634(2)	9129(1)	1756(2)	42(1)
C19	493(2)	9376(1)	1577(2)	42(1)
C20	-208(2)	9410(1)	2657(2)	35(1)
C21	-1463(2)	9697(1)	2206(2)	46(1)
C22	-361(2)	9203(1)	5148(2)	32(1)
C23	-1124(2)	9548(1)	5535(2)	37(1)

C24	-1598(2)	9482(1)	6760(3)	45(1)
C25	-1301(2)	9080(1)	7612(3)	46(1)
C26	-503(2)	8742(1)	7271(2)	42(1)
C27	-20(2)	8806(1)	6063(2)	34(1)
F1	3592(1)	7433(1)	6399(2)	65(1)
F2	4557(1)	7563(1)	4769(2)	68(1)
F3	3116(2)	7030(1)	4377(2)	102(1)
N1	235(1)	9193(1)	3968(2)	31(1)
O1	2209(1)	8875(1)	2952(2)	41(1)
O2	781(1)	8496(1)	5681(2)	37(1)
O3	2592(1)	8202(1)	4760(2)	41(1)
O4	245(1)	8393(1)	2852(2)	44(1)
Si	1581(1)	8715(1)	4431(1)	33(1)
C28	5978(2)	6245(1)	8425(4)	63(1)
C29	5748(2)	6353(1)	9838(4)	72(1)
N2	6177(3)	6162(1)	7326(4)	104(1)

Tabelle A102: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **68**·CH₃CN.

C1–C6	1.397(3)	C10–C11	1.480(2)	C22–C27	1.413(2)
C1–C2	1.398(2)	C11–C12	1.400(2)	C22–N1	1.423(2)
C1–Si	1.9235(18)	C11–C16	1.401(2)	C23–C24	1.392(3)
C2–C3	1.397(3)	C12–C13	1.391(3)	C24–C25	1.390(3)
C3–C4	1.376(3)	C13–C14	1.384(3)	C25–C26	1.390(3)
C4–C5	1.383(3)	C14–C15	1.386(3)	C26–C27	1.382(3)
C5–C6	1.399(3)	C15–C16	1.391(3)	C27–O2	1.352(2)
C7–F3	1.312(2)	C17–C18	1.500(3)	N1–Si	1.9342(14)
C7–F1	1.322(2)	C18–O1	1.318(2)	O1–Si	1.7621(15)
C7–F2	1.329(2)	C18–C19	1.367(3)	O2–Si	1.7519(14)
C7–C8	1.527(2)	C19–C20	1.421(3)	O3–Si	1.7997(12)
C8–O3	1.2907(19)	C20–N1	1.325(2)	O4–Si	1.9380(14)
C8–C9	1.357(2)	C20–C21	1.510(2)	C28–N2	1.132(4)
C9–C10	1.425(2)	C22–C23	1.397(2)	C28–C29	1.442(4)
C10–O4	1.2588(19)				
C6–C1–C2	116.07(16)	C16–C11–C10	119.25(14)	C20–N1–C22	125.95(14)
C6–C1–Si	122.70(13)	C13–C12–C11	120.20(16)	C20–N1–Si	125.00(12)
C2–C1–Si	121.23(14)	C14–C13–C12	120.18(18)	C22–N1–Si	108.02(11)
C3–C2–C1	122.38(19)	C13–C14–C15	120.09(18)	C18–O1–Si	128.46(12)
C4–C3–C2	119.90(18)	C14–C15–C16	120.36(18)	C27–O2–Si	113.58(10)
C3–C4–C5	119.62(18)	C15–C16–C11	119.94(17)	C8–O3–Si	128.96(11)
C4–C5–C6	119.9(2)	O1–C18–C19	123.79(18)	C10–O4–Si	132.04(11)
C1–C6–C5	122.08(18)	O1–C18–C17	113.95(17)	O2–Si–O1	170.51(6)
F3–C7–F1	108.77(18)	C19–C18–C17	122.25(19)	O2–Si–O3	88.11(6)
F3–C7–F2	106.71(17)	C18–C19–C20	125.34(18)	O1–Si–O3	90.35(7)
F1–C7–F2	105.01(15)	N1–C20–C19	120.39(15)	O2–Si–C1	96.72(7)
F3–C7–C8	112.90(15)	N1–C20–C21	123.41(17)	O1–Si–C1	92.70(7)
F1–C7–C8	111.55(15)	C19–C20–C21	116.20(17)	O3–Si–C1	92.72(7)
F2–C7–C8	111.49(15)	C23–C22–C27	119.23(17)	O2–Si–N1	86.49(6)
O3–C8–C9	128.41(15)	C23–C22–N1	129.69(16)	O1–Si–N1	93.59(7)
O3–C8–C7	111.15(14)	C27–C22–N1	110.96(14)	O3–Si–N1	169.99(6)
C9–C8–C7	120.44(14)	C24–C23–C22	119.45(17)	C1–Si–N1	96.28(7)
C8–C9–C10	120.43(15)	C25–C24–C23	120.64(17)	O2–Si–O4	86.78(7)
O4–C10–C9	120.34(15)	C24–C25–C26	120.41(19)	O1–Si–O4	83.84(7)
O4–C10–C11	117.25(14)	C27–C26–C25	119.43(17)	O3–Si–O4	89.22(6)
C9–C10–C11	122.40(14)	O2–C27–C26	122.73(15)	C1–Si–O4	176.04(8)
C12–C11–C16	119.22(16)	O2–C27–C22	116.55(16)	N1–Si–O4	82.07(6)
C12–C11–C10	121.53(14)	C26–C27–C22	120.72(16)	N2–C28–C29	179.0(3)

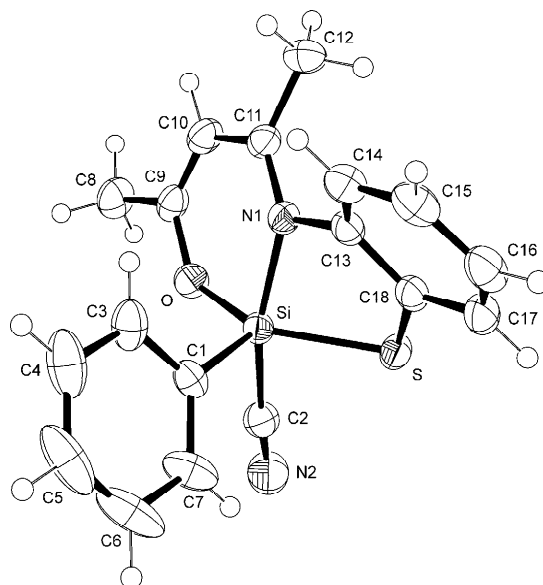
Verbindung **71**

Abb. A37: Struktur von **71** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

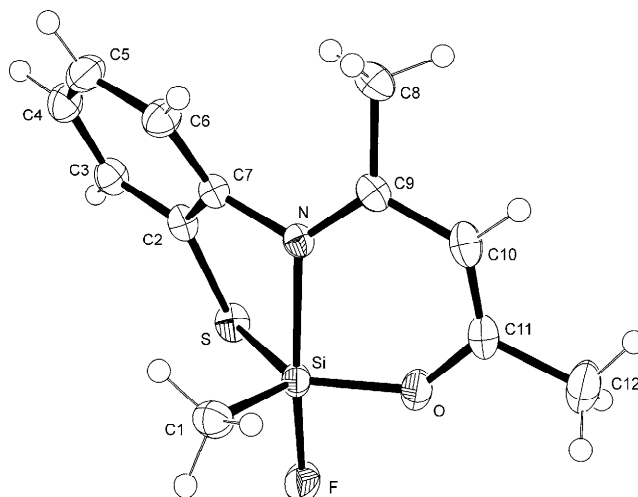
Tabelle A103: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **71**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	2747(1)	2283(1)	10765(1)	31(1)
C3	2106(1)	1329(1)	10135(1)	41(1)
C4	1429(1)	442(2)	10474(2)	59(1)
C5	1365(2)	512(2)	11444(2)	69(1)
C6	1976(2)	1444(3)	12068(2)	70(1)
C7	2672(1)	2324(2)	11736(1)	50(1)
C8	5656(1)	1062(2)	9047(1)	44(1)
C9	4686(1)	1978(1)	9004(1)	33(1)
C10	3977(1)	2429(1)	8168(1)	36(1)
C11	3051(1)	3299(1)	8147(1)	30(1)
C12	2435(1)	3835(2)	7158(1)	38(1)
C13	1876(1)	4489(1)	8983(1)	30(1)
C14	769(1)	4303(1)	8434(1)	37(1)
C15	-59(1)	5189(2)	8553(1)	42(1)
C16	213(1)	6240(2)	9204(1)	44(1)
C17	1308(1)	6401(1)	9778(1)	39(1)
C18	2143(1)	5506(1)	9682(1)	31(1)
N1	2798(1)	3619(1)	8974(1)	28(1)
N2	5632(1)	3734(1)	12235(1)	50(1)
C2	4953(1)	3542(1)	11513(1)	36(1)
O	4606(1)	2322(1)	9897(1)	33(1)
S	3510(1)	5482(1)	10479(1)	32(1)
Si	3738(1)	3355(1)	10306(1)	26(1)

Tabelle A104: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **71**.

C1–C7	1.3952(19)	C9–C10	1.347(2)	C16–C17	1.387(2)
C1–C3	1.402(2)	C10–C11	1.4326(18)	C17–C18	1.4003(17)
C1–Si	1.8681(12)	C11–N1	1.3235(16)	C18–S	1.7614(15)
C3–C4	1.391(2)	C11–C12	1.499(2)	N1–Si	1.9451(13)

C4–C5	1.390(3)	C13–C14	1.391(2)	N2–C2	1.150(2)
C5–C6	1.368(4)	C13–C18	1.3986(18)	C2–Si	1.9563(16)
C6–C7	1.397(2)	C13–N1	1.4384(15)	O–Si	1.6979(9)
C8–C9	1.4994(18)	C14–C15	1.399(2)	S–Si	2.1834(6)
C9–O	1.3326(15)	C15–C16	1.383(2)		
C7–C1–C3	117.98(13)	C10–C11–C12	116.45(11)	N2–C2–Si	175.22(13)
C7–C1–Si	122.66(11)	C14–C13–C18	120.29(11)	C9–O–Si	133.56(9)
C3–C1–Si	119.20(10)	C14–C13–N1	124.98(12)	C18–S–Si	94.12(4)
C4–C3–C1	120.78(16)	C18–C13–N1	114.41(11)	O–Si–C1	106.87(5)
C5–C4–C3	119.96(19)	C13–C14–C15	119.09(14)	O–Si–N1	91.43(5)
C6–C5–C4	120.10(15)	C16–C15–C14	120.74(14)	C1–Si–N1	97.78(5)
C5–C6–C7	120.24(18)	C15–C16–C17	120.26(12)	O–Si–C2	87.01(5)
C1–C7–C6	120.91(18)	C16–C17–C18	119.67(13)	C1–Si–C2	100.09(6)
O–C9–C10	123.04(11)	C13–C18–C17	119.78(13)	N1–Si–C2	161.73(5)
O–C9–C8	112.26(13)	C13–C18–S	116.49(9)	O–Si–S	138.61(4)
C10–C9–C8	124.69(12)	C17–C18–S	123.46(11)	C1–Si–S	114.48(4)
C9–C10–C11	123.62(12)	C11–N1–C13	121.76(11)	N1–Si–S	84.96(3)
N1–C11–C10	120.12(12)	C11–N1–Si	126.67(9)	C2–Si–S	84.24(4)
N1–C11–C12	123.41(12)	C13–N1–Si	110.23(8)		

Verbindung **73**Abb. A38: Struktur von **73** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A105: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **73**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	12093(2)	6831(2)	2680(1)	30(1)
C2	10734(2)	9392(2)	1083(1)	23(1)
C3	10844(2)	9628(2)	179(1)	28(1)
C4	9878(2)	8929(2)	-396(1)	33(1)
C5	8855(2)	7953(2)	-83(1)	32(1)
C6	8705(2)	7723(2)	815(1)	28(1)
C7	9585(2)	8500(2)	1402(1)	22(1)
C8	6555(2)	8374(2)	2292(1)	33(1)
C9	8123(2)	8414(2)	2745(1)	23(1)
C10	8061(2)	8508(2)	3686(1)	29(1)

C11	9313(2)	8808(2)	4190(1)	31(1)
C12	9208(3)	9045(3)	5160(1)	51(1)
F	13321(1)	9090(1)	3340(1)	36(1)
N	9489(2)	8439(1)	2336(1)	20(1)
O	10765(2)	8974(2)	3875(1)	37(1)
S	12074(1)	10062(1)	1848(1)	27(1)
Si	11617(1)	8622(1)	2894(1)	22(1)

Tabelle A106: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **73**.

C1–Si	1.8620(18)	C6–C7	1.401(2)	C11–O	1.335(2)
C2–C3	1.401(2)	C7–N	1.4278(18)	C11–C12	1.502(2)
C2–C7	1.409(2)	C8–C9	1.502(2)	F–Si	1.6673(12)
C2–S	1.7627(17)	C9–N	1.3187(19)	N–Si	2.0069(13)
C3–C4	1.390(3)	C9–C10	1.438(2)	O–Si	1.6987(13)
C4–C5	1.391(3)	C10–C11	1.346(3)	S–Si	2.1816(6)
C5–C6	1.394(2)				
C3–C2–C7	119.54(15)	N–C9–C8	124.40(14)	F–Si–O	87.35(6)
C3–C2–S	122.93(13)	C10–C9–C8	115.37(14)	F–Si–C1	98.69(8)
C7–C2–S	117.35(11)	C11–C10–C9	123.71(15)	O–Si–C1	116.42(8)
C4–C3–C2	119.77(16)	O–C11–C10	123.60(15)	F–Si–N	168.97(6)
C3–C4–C5	120.30(15)	O–C11–C12	112.93(17)	O–Si–N	90.43(6)
C4–C5–C6	120.66(16)	C10–C11–C12	123.43(17)	C1–Si–N	91.98(7)
C5–C6–C7	119.22(16)	C9–N–C7	121.49(13)	F–Si–S	87.64(5)
C6–C7–C2	119.92(14)	C9–N–Si	126.55(11)	O–Si–S	125.73(6)
C6–C7–N	125.75(15)	C7–N–Si	111.56(10)	C1–Si–S	117.76(6)
C2–C7–N	114.26(14)	C11–O–Si	133.27(12)	N–Si–S	84.89(4)
N–C9–C10	120.13(15)	C2–S–Si	96.81(5)		

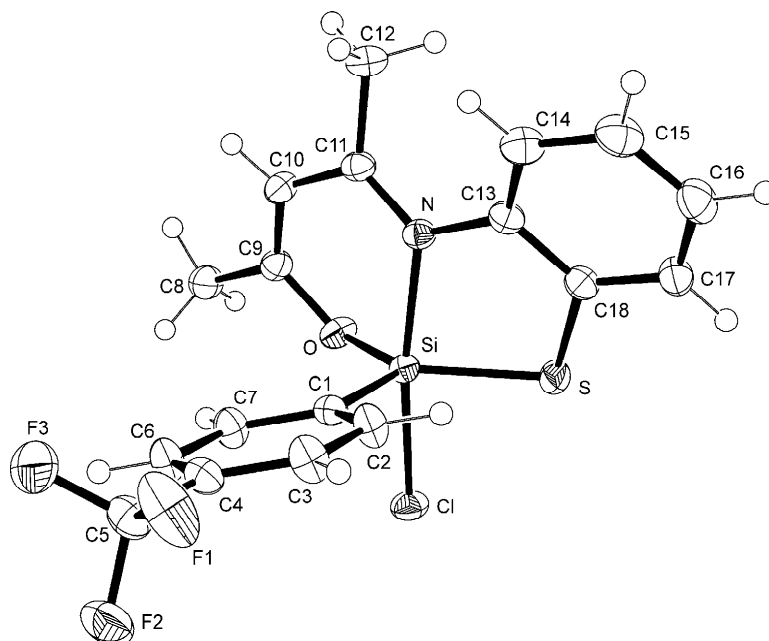
Verbindung **75**Abb. A39: Struktur von **75** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A107: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **75**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	3414(1)	8452(1)	9202(1)	19(1)
N	5113(2)	8478(1)	10226(1)	20(1)
O	4786(1)	8724(1)	8467(1)	25(1)
S	2028(1)	9375(1)	9955(1)	24(1)
Cl	1474(1)	8683(1)	8098(1)	27(1)
F1	2101(2)	3960(1)	10194(1)	56(1)
F2	1322(1)	3979(1)	8799(1)	41(1)
F3	3863(2)	3804(1)	9198(1)	47(1)
C1	3109(2)	7185(1)	9276(1)	21(1)
C2	2332(2)	6780(1)	9978(1)	28(1)
C3	2143(2)	5834(1)	10028(1)	30(1)
C4	2745(2)	5282(1)	9370(1)	25(1)
C5	2517(2)	4263(1)	9396(1)	31(1)
C6	3515(2)	5668(1)	8660(1)	29(1)
C7	3692(2)	6613(1)	8617(1)	27(1)
C8	6969(2)	8428(1)	7556(1)	29(1)
C9	6356(2)	8463(1)	8474(1)	23(1)
C10	7268(2)	8271(1)	9241(1)	26(1)
C11	6688(2)	8380(1)	10123(1)	22(1)
C12	8013(2)	8408(1)	10874(1)	28(1)
C13	4451(2)	8648(1)	11074(1)	22(1)
C14	5080(2)	8334(1)	11915(1)	29(1)
C15	4303(2)	8572(1)	12681(1)	34(1)
C16	2882(2)	9093(1)	12627(1)	34(1)
C17	2188(2)	9363(1)	11793(1)	29(1)
C18	2971(2)	9133(1)	11023(1)	24(1)

Tabelle A108: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **75**.

Si–O	1.6728(11)	F2–C5	1.3461(18)	C9–C10	1.357(2)
Si–C1	1.8780(14)	F3–C5	1.341(2)	C10–C11	1.443(2)
Si–N	2.0022(12)	C1–C2	1.3973(19)	C11–C12	1.5107(19)
Si–S	2.1359(6)	C1–C7	1.4027(19)	C13–C18	1.402(2)
Si–Cl	2.2413(6)	C2–C3	1.397(2)	C13–C14	1.4071(18)
N–C11	1.317(2)	C3–C4	1.391(2)	C14–C15	1.394(2)
N–C13	1.4353(18)	C4–C6	1.393(2)	C15–C16	1.390(3)
O–C9	1.3412(18)	C4–C5	1.504(2)	C16–C17	1.395(2)
S–C18	1.7662(14)	C6–C7	1.3944(19)	C17–C18	1.398(2)
F1–C5	1.3412(19)	C8–C9	1.497(2)		
O–Si–C1	111.88(6)	C2–C1–Si	122.23(10)	O–C9–C8	112.48(12)
O–Si–N	92.17(5)	C7–C1–Si	119.72(10)	C10–C9–C8	124.86(14)
C1–Si–N	93.52(5)	C3–C2–C1	121.23(13)	C9–C10–C11	123.78(14)
O–Si–S	126.96(4)	C4–C3–C2	119.60(13)	N–C11–C10	120.33(12)
C1–Si–S	121.11(5)	C3–C4–C6	120.35(13)	N–C11–C12	124.70(13)
N–Si–S	87.11(4)	C3–C4–C5	120.58(13)	C10–C11–C12	114.93(13)
O–Si–Cl	87.28(4)	C6–C4–C5	119.04(13)	C18–C13–C14	118.53(13)
C1–Si–Cl	95.86(4)	F1–C5–F3	107.01(14)	C18–C13–N	114.61(12)
N–Si–Cl	170.10(4)	F1–C5–F2	105.83(14)	C14–C13–N	126.74(13)
S–Si–Cl	85.33(2)	F3–C5–F2	105.67(13)	C15–C14–C13	119.76(15)
C11–N–C13	123.64(12)	F1–C5–C4	113.00(12)	C16–C15–C14	121.07(14)
C11–N–Si	122.90(10)	F3–C5–C4	112.75(14)	C15–C16–C17	119.81(15)
C13–N–Si	113.41(9)	F2–C5–C4	112.03(13)	C16–C17–C18	119.28(15)
C9–O–Si	127.74(9)	C4–C6–C7	119.46(13)	C17–C18–C13	121.33(13)

C18–S–Si	97.81(5)	C6–C7–C1	121.33(13)	C17–C18–S	120.15(12)
C2–C1–C7	118.03(12)	O–C9–C10	122.65(13)	C13–C18–S	118.35(10)

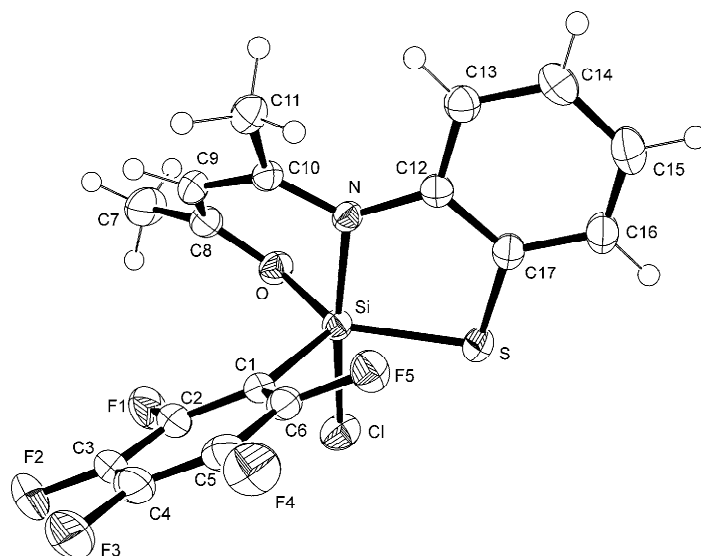
Verbindung **76**

Abb. A40: Struktur von **76** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A109: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **76**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3587(2)	3224(1)	2547(2)	25(1)
C2	2353(2)	3118(2)	2549(2)	32(1)
C3	1736(2)	2501(2)	3285(2)	38(1)
C4	2371(2)	1942(2)	4041(2)	40(1)
C5	3606(2)	2013(2)	4071(2)	33(1)
C6	4188(2)	2651(1)	3330(2)	26(1)
C7	1968(2)	6378(2)	1569(2)	44(1)
C8	2993(2)	5734(2)	1982(2)	30(1)
C9	3314(2)	5717(2)	3012(2)	29(1)
C10	4477(2)	5402(1)	3350(2)	24(1)
C11	4797(2)	5640(2)	4481(2)	30(1)
C12	6475(2)	4876(1)	2750(2)	22(1)
C13	7201(2)	5502(2)	3414(2)	29(1)
C14	8437(2)	5399(2)	3371(2)	34(1)
C15	8974(2)	4692(2)	2668(2)	36(1)
C16	8279(2)	4112(2)	1975(2)	33(1)
C17	7037(2)	4209(2)	2003(2)	26(1)
Cl	3707(1)	3285(1)	148(1)	34(1)
F1	1683(1)	3648(1)	1835(1)	41(1)
F2	544(1)	2435(1)	3252(2)	56(1)
F3	1787(2)	1347(1)	4747(1)	57(1)
F4	4228(2)	1485(1)	4806(1)	48(1)
F5	5387(1)	2712(1)	3416(1)	32(1)
N	5208(2)	4932(1)	2658(1)	22(1)
O	3592(1)	5194(1)	1240(1)	28(1)
S	6137(1)	3562(1)	1060(1)	27(1)
Si	4432(1)	4104(1)	1568(1)	22(1)

Tabelle A110: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **76**.

C1–C2	1.387(3)	C5–C6	1.395(3)	C12–N	1.424(3)
C1–C6	1.399(3)	C6–F5	1.348(2)	C13–C14	1.390(3)
C1–Si	1.912(2)	C7–C8	1.497(3)	C14–C15	1.393(3)
C2–F1	1.352(3)	C8–O	1.340(3)	C15–C16	1.382(3)
C2–C3	1.396(3)	C8–C9	1.360(3)	C16–C17	1.395(3)
C3–F2	1.337(3)	C9–C10	1.426(3)	C17–S	1.763(2)
C3–C4	1.384(4)	C10–N	1.338(2)	Cl–Si	2.2288(7)
C4–F3	1.337(3)	C10–C11	1.513(3)	N–Si	1.9374(17)
C4–C5	1.385(4)	C12–C13	1.409(3)	O–Si	1.7056(14)
C5–F4	1.341(3)	C12–C17	1.412(3)	S–Si	2.1251(7)
C2–C1–C6	115.35(18)	C5–C6–C1	123.3(2)	C12–C17–S	118.29(15)
C2–C1–Si	123.23(16)	O–C8–C9	122.66(18)	C10–N–C12	125.24(17)
C6–C1–Si	121.40(15)	O–C8–C7	114.0(2)	C10–N–Si	115.58(13)
F1–C2–C1	120.28(19)	C9–C8–C7	123.3(2)	C12–N–Si	118.58(12)
F1–C2–C3	116.6(2)	C8–C9–C10	122.41(19)	C8–O–Si	120.34(13)
C1–C2–C3	123.1(2)	N–C10–C9	118.71(17)	C17–S–Si	99.22(7)
F2–C3–C4	120.1(2)	N–C10–C11	124.59(18)	O–Si–C1	110.23(8)
F2–C3–C2	120.4(2)	C9–C10–C11	116.69(17)	O–Si–N	89.77(7)
C4–C3–C2	119.4(2)	C13–C12–C17	118.30(18)	C1–Si–N	93.52(8)
F3–C4–C3	119.8(2)	C13–C12–N	126.56(17)	O–Si–S	132.39(6)
F3–C4–C5	120.3(2)	C17–C12–N	114.70(17)	C1–Si–S	117.35(6)
C3–C4–C5	119.9(2)	C14–C13–C12	119.9(2)	N–Si–S	89.16(5)
F4–C5–C4	120.4(2)	C13–C14–C15	120.9(2)	O–Si–Cl	88.13(6)
F4–C5–C6	120.7(2)	C16–C15–C14	120.0(2)	C1–Si–Cl	94.88(6)
C4–C5–C6	118.9(2)	C15–C16–C17	119.9(2)	N–Si–Cl	171.56(6)
F5–C6–C5	116.26(18)	C16–C17–C12	120.8(2)	S–Si–Cl	86.22(3)
F5–C6–C1	120.44(17)	C16–C17–S	120.79(16)		

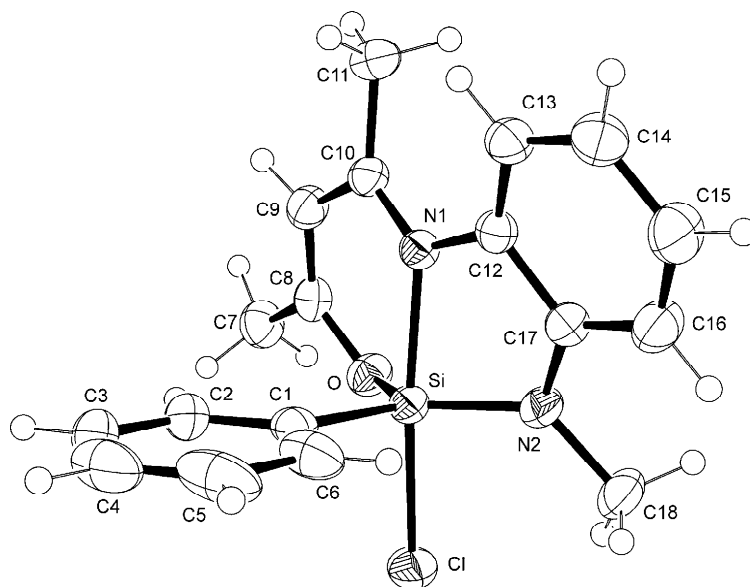
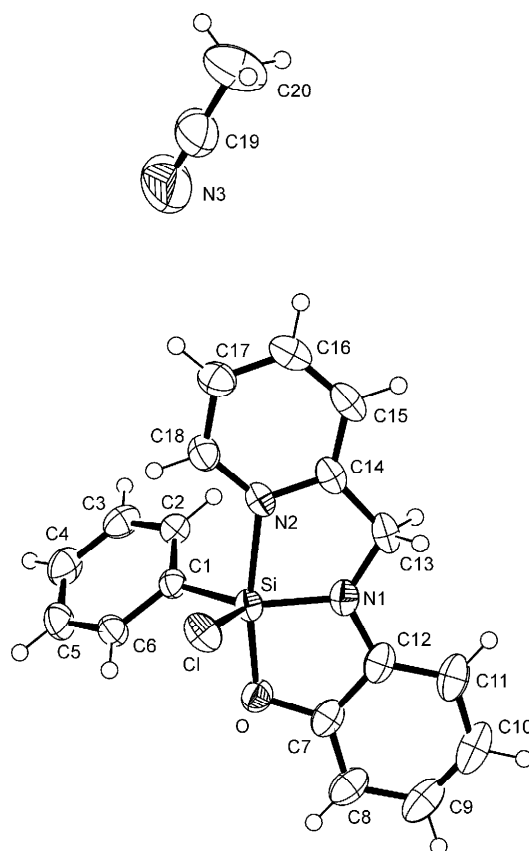
Verbindung **79**Abb. A41: Struktur von **79** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A111: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **79**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3794(2)	1465(1)	2098(2)	35(1)
C2	3750(3)	2080(1)	1325(2)	49(1)
C3	5090(4)	2470(2)	1338(3)	74(1)
C4	6487(4)	2257(2)	2131(3)	79(1)
C5	6558(3)	1650(2)	2907(3)	68(1)
C6	5220(2)	1256(1)	2880(2)	47(1)
C7	-1042(2)	1967(1)	-638(2)	43(1)
C8	103(2)	1387(1)	-209(2)	33(1)
C9	786(2)	1002(1)	-1025(2)	35(1)
C10	1786(2)	406(1)	-612(2)	30(1)
C11	2089(2)	-76(1)	-1685(2)	37(1)
C12	3242(2)	-298(1)	1234(2)	29(1)
C13	4198(2)	-752(1)	712(2)	35(1)
C14	4992(2)	-1302(1)	1482(2)	43(1)
C15	4831(3)	-1398(1)	2763(2)	49(1)
C16	3910(3)	-941(1)	3311(2)	44(1)
C17	3123(2)	-381(1)	2561(2)	32(1)
C18	1903(3)	-6(1)	4316(2)	45(1)
Cl	1362(1)	1572(1)	3692(1)	42(1)
N1	2342(2)	297(1)	656(1)	28(1)
N2	2220(2)	134(1)	3015(1)	33(1)
O	403(2)	1268(1)	1098(1)	36(1)
Si	2004(1)	936(1)	2109(1)	28(1)

Tabelle A112: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **79**.

C1–C6	1.398(3)	C8–C9	1.356(2)	C15–C16	1.393(3)
C1–C2	1.401(3)	C9–C10	1.432(3)	C16–C17	1.398(3)
C1–Si	1.8762(18)	C10–N1	1.317(2)	C17–N2	1.403(2)
C2–C3	1.394(3)	C10–C11	1.507(2)	C18–N2	1.467(2)
C3–C4	1.385(5)	C12–C13	1.396(2)	Cl–Si	2.2098(6)
C4–C5	1.388(5)	C12–C17	1.417(2)	N1–Si	2.0044(14)
C5–C6	1.395(3)	C12–N1	1.424(2)	N2–Si	1.7626(15)
C7–C8	1.487(3)	C13–C14	1.395(3)	O–Si	1.6858(14)
C8–O	1.345(2)	C14–C15	1.385(3)		
C6–C1–C2	117.97(19)	C9–C10–C11	116.64(15)	C17–N2–C18	115.54(15)
C6–C1–Si	120.39(15)	C13–C12–C17	119.84(16)	C17–N2–Si	114.10(11)
C2–C1–Si	121.64(16)	C13–C12–N1	130.27(15)	C18–N2–Si	128.72(12)
C3–C2–C1	120.8(3)	C17–C12–N1	109.83(14)	C8–O–Si	129.77(11)
C4–C3–C2	120.2(3)	C14–C13–C12	120.00(16)	O–Si–N2	128.57(7)
C3–C4–C5	120.0(2)	C15–C14–C13	120.10(18)	O–Si–C1	113.47(8)
C4–C5–C6	119.7(3)	C14–C15–C16	120.73(18)	N2–Si–C1	117.64(8)
C5–C6–C1	121.3(2)	C15–C16–C17	119.99(17)	O–Si–N1	89.90(6)
O–C8–C9	122.02(16)	C16–C17–N2	125.45(16)	N2–Si–N1	82.90(6)
O–C8–C7	113.03(15)	C16–C17–C12	119.27(16)	C1–Si–N1	92.30(6)
C9–C8–C7	124.95(17)	N2–C17–C12	115.27(15)	O–Si–Cl	86.74(5)
C8–C9–C10	124.16(16)	C10–N1–C12	126.37(13)	N2–Si–Cl	94.44(5)
N1–C10–C9	119.30(15)	C10–N1–Si	125.23(12)	C1–Si–Cl	94.64(5)
N1–C10–C11	124.03(16)	C12–N1–Si	108.37(10)	N1–Si–Cl	173.04(5)

Verbindung **81**·1/2CH₃CNAbb. A42: Struktur von **81**·1/2CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).Tabelle A113: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **81**·1/2CH₃CN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3881(1)	1593(1)	5632(1)	29(1)
C2	3182(1)	1826(1)	6157(1)	35(1)
C3	3093(2)	1267(1)	6717(1)	46(1)
C4	3712(2)	480(1)	6765(1)	52(1)
C5	4422(2)	237(1)	6254(1)	49(1)
C6	4498(2)	784(1)	5694(1)	37(1)
C7	2981(2)	1446(1)	3816(1)	39(1)
C8	2699(2)	830(2)	3324(1)	49(1)
C9	1967(2)	1118(2)	2823(1)	58(1)
C10	1552(2)	1989(2)	2822(1)	61(1)
C11	1846(2)	2622(2)	3319(1)	50(1)
C12	2564(2)	2342(1)	3815(1)	39(1)
C13	2760(2)	3789(1)	4434(1)	42(1)
C14	3413(1)	4104(1)	5021(1)	37(1)
C15	3389(2)	4979(1)	5288(1)	46(1)
C16	4047(2)	5172(1)	5832(1)	48(1)
C17	4711(2)	4493(1)	6100(1)	44(1)
C18	4700(2)	3638(1)	5815(1)	39(1)
C19	5000	6799(3)	7500	80(1)
C20	5000	7769(2)	7500	88(1)

Cl	5637(1)	2340(1)	4538(1)	43(1)
N1	2985(1)	2830(1)	4354(1)	36(1)
N2	4056(1)	3446(1)	5285(1)	34(1)
N3	5000	6024(3)	7500	150(2)
O	3672(1)	1267(1)	4334(1)	39(1)
Si	3961(1)	2234(1)	4824(1)	30(1)

Tabelle A114: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **81**·1/2CH₃CN.

C1–C2	1.397(2)	C8–C9	1.408(3)	C16–C17	1.390(3)
C1–C6	1.410(2)	C9–C10	1.373(4)	C17–C18	1.380(3)
C1–Si	1.8782(16)	C10–C11	1.411(3)	C18–N2	1.351(2)
C2–C3	1.397(2)	C11–C12	1.386(3)	C19–N3	1.137(5)
C3–C4	1.382(3)	C12–N1	1.396(2)	C19–C20	1.424(5)
C4–C5	1.386(3)	C13–N1	1.444(2)	Cl–Si	2.1207(7)
C5–C6	1.386(3)	C13–C14	1.494(3)	N1–Si	1.7494(15)
C7–O	1.362(2)	C14–N2	1.349(2)	N2–Si	2.0089(15)
C7–C8	1.382(3)	C14–C15	1.392(3)	O–Si	1.7633(13)
C7–C12	1.409(3)	C15–C16	1.384(3)		
C2–C1–C6	117.49(15)	C11–C12–N1	129.48(19)	C14–N2–C18	119.71(15)
C2–C1–Si	124.18(12)	C11–C12–C7	120.30(18)	C14–N2–Si	114.77(12)
C6–C1–Si	118.12(13)	N1–C12–C7	110.22(15)	C18–N2–Si	125.52(11)
C3–C2–C1	120.83(16)	N1–C13–C14	106.82(14)	C7–O–Si	113.27(11)
C4–C3–C2	120.31(18)	N2–C14–C15	121.36(18)	N1–Si–O	87.99(7)
C3–C4–C5	120.10(17)	N2–C14–C13	113.32(15)	N1–Si–C1	132.97(7)
C6–C5–C4	119.58(18)	C15–C14–C13	125.32(16)	O–Si–C1	93.97(6)
C5–C6–C1	121.67(18)	C16–C15–C14	118.80(17)	N1–Si–N2	81.11(7)
O–C7–C8	124.98(18)	C15–C16–C17	119.57(18)	O–Si–N2	169.07(6)
O–C7–C12	113.70(16)	C18–C17–C16	119.06(19)	C1–Si–N2	92.77(7)
C8–C7–C12	121.31(17)	N2–C18–C17	121.49(17)	N1–Si–Cl	117.86(5)
C7–C8–C9	118.1(2)	N3–C19–C20	180.000(2)	O–Si–Cl	95.66(5)
C10–C9–C8	120.8(2)	C12–N1–C13	121.18(15)	C1–Si–Cl	108.70(5)
C9–C10–C11	121.3(2)	C12–N1–Si	114.29(12)	N2–Si–Cl	90.32(5)
C12–C11–C10	118.2(2)	C13–N1–Si	123.70(12)		

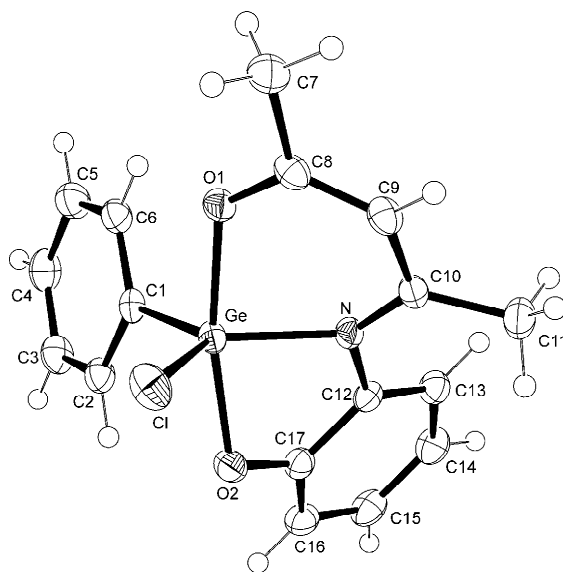
Verbindung **83**Abb. A43: Struktur von **83** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A115: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **83**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	1498(3)	6100(2)	1963(1)	21(1)
C2	1897(3)	6953(2)	2502(1)	26(1)
C3	625(3)	7408(2)	2964(1)	31(1)
C4	-1029(3)	7025(2)	2899(1)	33(1)
C5	-1433(3)	6161(2)	2376(1)	33(1)
C6	-169(3)	5702(2)	1911(1)	27(1)
C7	1511(3)	2758(2)	14(1)	32(1)
C8	2225(3)	3950(2)	138(1)	23(1)
C9	3084(3)	4531(2)	-422(1)	25(1)
C10	3519(2)	5722(2)	-392(1)	22(1)
C11	4156(3)	6291(2)	-1103(1)	30(1)
C12	3586(3)	7539(2)	346(1)	20(1)
C13	2995(3)	8426(2)	-123(1)	25(1)
C14	3185(3)	9572(2)	117(1)	30(1)
C15	3908(3)	9818(2)	815(2)	32(1)
C16	4486(3)	8936(2)	1290(2)	28(1)
C17	4321(3)	7784(2)	1054(1)	22(1)
Cl	5180(1)	4342(1)	1556(1)	32(1)
Ge	3248(1)	5621(1)	1248(1)	19(1)
N	3340(3)	6321(1)	246(1)	20(1)
O1	1907(2)	4384(1)	810(1)	24(1)
O2	4788(2)	6858(1)	1480(1)	24(1)

Tabelle A116: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **83**.

C1–C6	1.393(3)	C8–C9	1.370(3)	C14–C15	1.385(4)
C1–C2	1.402(3)	C9–C10	1.416(3)	C15–C16	1.394(4)
C1–Ge	1.948(2)	C10–N	1.327(2)	C16–C17	1.399(3)
C2–C3	1.393(3)	C10–C11	1.501(3)	C17–O2	1.356(3)
C3–C4	1.379(4)	C12–C13	1.394(3)	Cl–Ge	2.1874(6)
C4–C5	1.396(3)	C12–C17	1.405(3)	Ge–O2	1.9164(15)
C5–C6	1.393(3)	C12–N	1.430(2)	Ge–O1	1.9351(15)
C7–C8	1.502(3)	C13–C14	1.397(3)	Ge–N	1.9439(16)
C8–O1	1.311(3)				
C6–C1–C2	119.1(2)	C9–C10–C11	118.32(18)	O1–Ge–N	87.90(7)
C6–C1–Ge	121.98(15)	C13–C12–C17	121.12(19)	O2–Ge–C1	95.56(8)
C2–C1–Ge	118.69(17)	C13–C12–N	127.05(19)	O1–Ge–C1	94.73(8)
C3–C2–C1	120.0(2)	C17–C12–N	111.26(17)	N–Ge–C1	119.82(8)
C4–C3–C2	120.6(2)	C12–C13–C14	118.6(2)	O2–Ge–Cl	90.55(5)
C3–C4–C5	119.9(2)	C15–C14–C13	120.5(2)	O1–Ge–Cl	88.93(5)
C6–C5–C4	119.8(2)	C14–C15–C16	121.2(2)	N–Ge–Cl	118.72(6)
C5–C6–C1	120.6(2)	C15–C16–C17	119.0(2)	C1–Ge–Cl	121.43(6)
O1–C8–C9	123.96(19)	O2–C17–C16	123.9(2)	C10–N–C12	126.99(17)
O1–C8–C7	114.2(2)	O2–C17–C12	116.52(18)	C10–N–Ge	123.93(13)
C9–C8–C7	121.8(2)	C16–C17–C12	119.6(2)	C12–N–Ge	107.52(12)
C8–C9–C10	124.50(19)	O2–Ge–O1	168.24(6)	C8–O1–Ge	122.55(14)
N–C10–C9	120.68(18)	O2–Ge–N	82.05(7)	C17–O2–Ge	107.23(12)
N–C10–C11	120.99(19)				

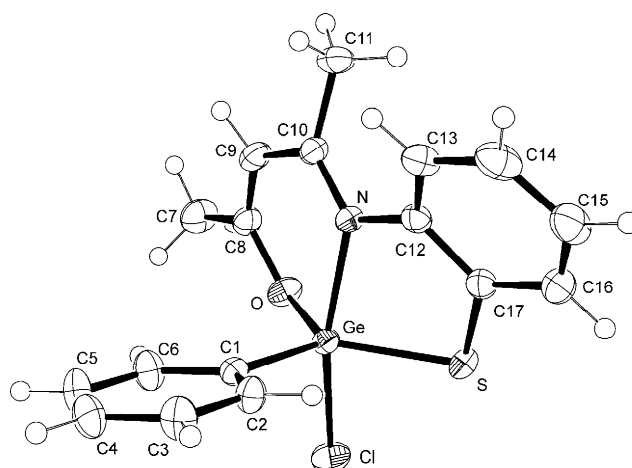
Verbindung **84**

Abb. A44: Struktur von **84** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A117: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **84**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Cl	8656(1)	1060(1)	371(1)	31(1)
Ge	7381(1)	2717(1)	926(1)	19(1)
N	5902(1)	4146(2)	1171(1)	21(1)
O	7832(1)	4140(1)	223(1)	26(1)
S	5948(1)	926(1)	723(1)	27(1)
C1	8245(1)	3018(2)	1932(1)	20(1)
C2	7843(2)	2334(2)	2595(1)	26(1)
C3	8454(2)	2557(2)	3319(1)	32(1)
C4	9481(2)	3488(2)	3390(1)	34(1)
C5	9886(2)	4179(3)	2732(1)	36(1)
C6	9278(2)	3951(2)	2006(1)	29(1)
C7	8523(2)	6528(2)	-222(1)	37(1)
C8	7667(2)	5656(2)	250(1)	25(1)
C9	6783(2)	6368(2)	624(1)	28(1)
C10	5825(2)	5611(2)	989(1)	23(1)
C11	4731(2)	6599(2)	1098(1)	31(1)
C12	4954(1)	3316(2)	1494(1)	22(1)
C13	4206(2)	3889(2)	2049(1)	29(1)
C14	3268(2)	2995(3)	2298(1)	38(1)
C15	3071(2)	1519(3)	2008(1)	40(1)
C16	3864(2)	898(2)	1504(1)	34(1)
C17	4827(2)	1770(2)	1263(1)	25(1)

Tabelle A118: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **84**.

Cl–Ge	2.2810(5)	C1–C2	1.393(2)	C9–C10	1.436(2)
Ge–O	1.8301(12)	C1–C6	1.401(2)	C10–C11	1.510(2)
Ge–C1	1.9308(17)	C2–C3	1.387(3)	C12–C13	1.406(2)
Ge–N	2.1261(13)	C3–C4	1.394(3)	C12–C17	1.407(2)
Ge–S	2.2335(5)	C4–C5	1.388(3)	C13–C14	1.393(3)
N–C10	1.315(2)	C5–C6	1.389(3)	C14–C15	1.390(3)
N–C12	1.423(2)	C7–C8	1.502(2)	C15–C16	1.393(3)
O–C8	1.334(2)	C8–C9	1.363(2)	C16–C17	1.399(2)
S–C17	1.7681(18)				

O–Ge–C1	111.17(6)	C17–S–Ge	98.43(6)	N–C10–C9	120.96(14)
O–Ge–N	89.42(5)	C2–C1–C6	118.99(16)	N–C10–C11	124.10(15)
C1–Ge–N	94.47(6)	C2–C1–Ge	120.72(12)	C9–C10–C11	114.86(14)
O–Ge–S	126.63(5)	C6–C1–Ge	120.28(13)	C13–C12–C17	118.74(15)
C1–Ge–S	122.10(5)	C3–C2–C1	120.93(16)	C13–C12–N	125.31(15)
N–Ge–S	83.71(4)	C2–C3–C4	119.82(17)	C17–C12–N	115.82(14)
O–Ge–Cl	86.56(4)	C5–C4–C3	119.65(18)	C14–C13–C12	120.36(18)
C1–Ge–Cl	100.55(5)	C4–C5–C6	120.58(17)	C15–C14–C13	120.38(18)
N–Ge–Cl	164.91(4)	C5–C6–C1	120.03(16)	C14–C15–C16	119.64(17)
S–Ge–Cl	87.03(2)	O–C8–C9	124.87(15)	C15–C16–C17	120.50(18)
C10–N–C12	123.40(13)	O–C8–C7	112.80(15)	C16–C17–C12	119.77(16)
C10–N–Ge	123.83(11)	C9–C8–C7	122.24(16)	C16–C17–S	120.89(14)
C12–N–Ge	112.57(10)	C8–C9–C10	125.54(15)	C12–C17–S	119.21(12)
C8–O–Ge	127.00(11)				

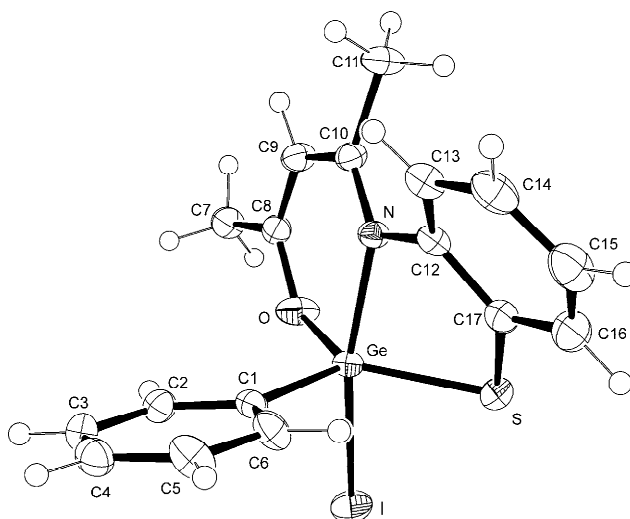
Verbindung **85**

Abb. A45: Struktur von **85** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A119: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **85**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	10948(2)	1625(2)	2861(1)	20(1)
C2	11357(2)	580(2)	3333(1)	24(1)
C3	11228(2)	572(2)	4211(2)	30(1)
C4	10685(2)	1596(3)	4615(2)	30(1)
C5	10300(2)	2650(3)	4150(2)	33(1)
C6	10433(2)	2674(2)	3270(2)	28(1)
C7	11144(2)	-2195(2)	946(2)	27(1)
C8	10501(2)	-946(2)	1072(1)	22(1)
C9	9211(2)	-792(2)	969(2)	25(1)
C10	8533(2)	370(2)	1068(1)	22(1)
C11	7139(2)	358(2)	784(2)	31(1)
C12	8495(2)	2576(2)	1460(1)	22(1)
C13	7287(2)	2751(2)	1808(2)	26(1)

C14	6772(2)	3958(3)	1862(2)	33(1)
C15	7457(3)	4990(3)	1591(2)	38(1)
C16	8699(3)	4845(2)	1295(2)	35(1)
C17	9230(2)	3634(2)	1238(1)	26(1)
Ge	11060(1)	1576(1)	1638(1)	19(1)
I	13658(1)	1763(1)	1485(1)	30(1)
N	9111(2)	1387(2)	1370(1)	20(1)
O	11329(2)	-42(2)	1277(1)	30(1)
S	10848(1)	3417(1)	946(1)	27(1)

Tabelle A120: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **85**.

C1–C2	1.397(3)	C8–C9	1.360(3)	C14–C15	1.383(4)
C1–C6	1.401(3)	C9–C10	1.432(3)	C15–C16	1.396(4)
C1–Ge	1.935(2)	C10–N	1.319(3)	C16–C17	1.404(3)
C2–C3	1.394(3)	C10–C11	1.509(3)	C17–S	1.775(2)
C3–C4	1.389(4)	C12–C13	1.399(3)	Ge–O	1.8337(17)
C4–C5	1.390(4)	C12–C17	1.409(3)	Ge–N	2.0740(18)
C5–C6	1.397(3)	C12–N	1.425(3)	Ge–S	2.2458(6)
C7–C8	1.503(3)	C13–C14	1.393(3)	Ge–I	2.7323(4)
C8–O	1.326(3)				
C2–C1–C6	120.1(2)	C9–C10–C11	115.73(19)	C1–Ge–N	96.92(8)
C2–C1–Ge	118.91(16)	C13–C12–C17	119.5(2)	O–Ge–S	132.79(6)
C6–C1–Ge	120.95(16)	C13–C12–N	124.7(2)	C1–Ge–S	116.89(7)
C3–C2–C1	119.8(2)	C17–C12–N	115.62(19)	N–Ge–S	84.41(5)
C4–C3–C2	120.1(2)	C14–C13–C12	119.9(2)	O–Ge–I	83.14(5)
C3–C4–C5	120.3(2)	C15–C14–C13	120.5(2)	C1–Ge–I	99.89(6)
C4–C5–C6	120.2(2)	C14–C15–C16	120.4(2)	N–Ge–I	163.17(5)
C5–C6–C1	119.5(2)	C15–C16–C17	119.6(2)	S–Ge–I	88.812(18)
O–C8–C9	125.3(2)	C16–C17–C12	119.8(2)	C10–N–C12	123.93(18)
O–C8–C7	112.45(19)	C16–C17–S	120.98(19)	C10–N–Ge	126.03(15)
C9–C8–C7	122.3(2)	C12–C17–S	119.16(18)	C12–N–Ge	109.61(13)
C8–C9–C10	125.4(2)	O–Ge–C1	110.32(9)	C8–O–Ge	130.56(14)
N–C10–C9	121.51(19)	O–Ge–N	90.19(7)	C17–S–Ge	93.97(8)
N–C10–C11	122.7(2)				

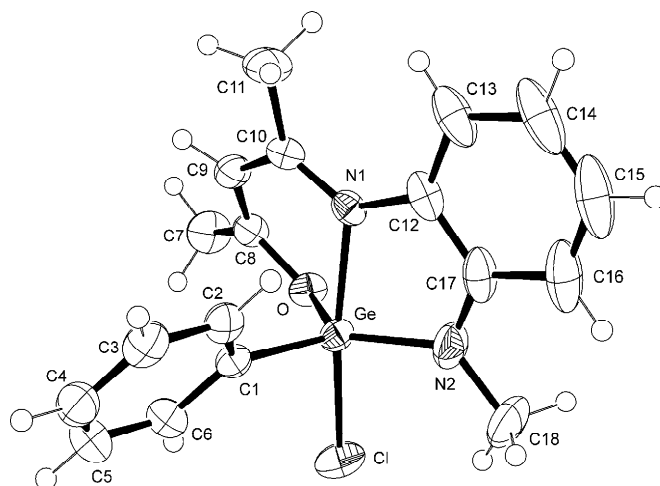
Verbindung **86**Abb. A46: Struktur von **86** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

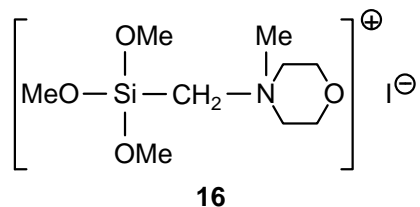
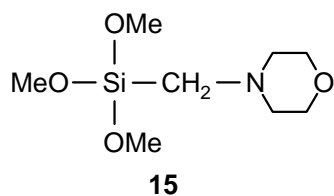
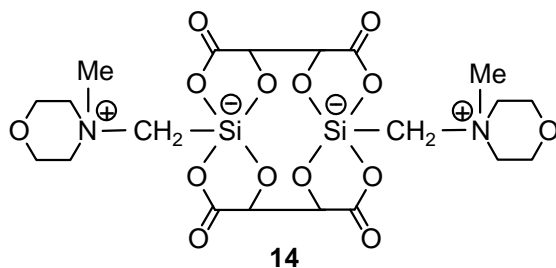
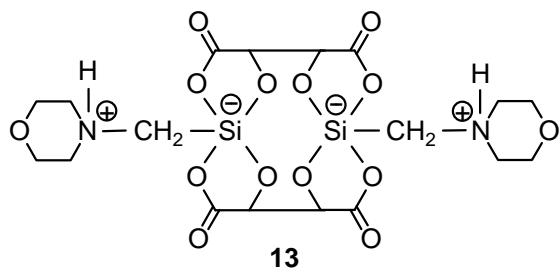
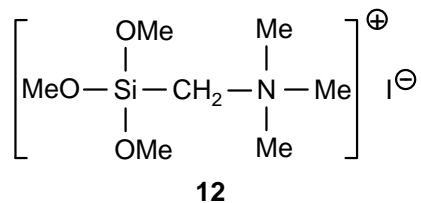
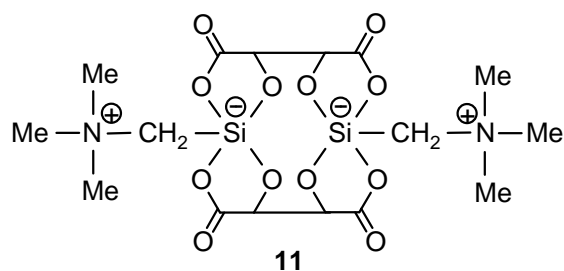
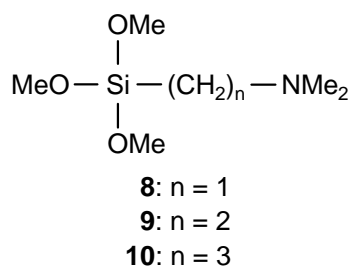
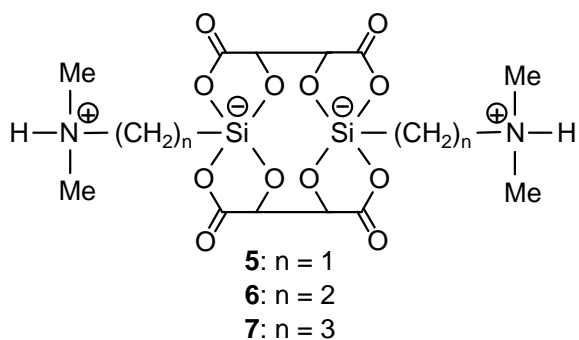
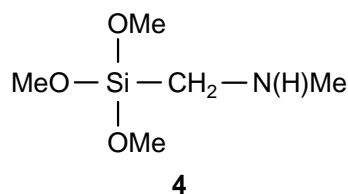
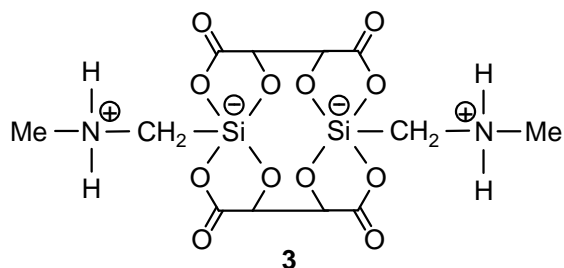
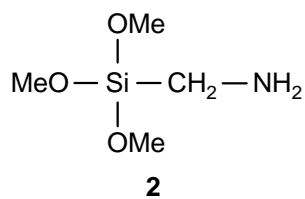
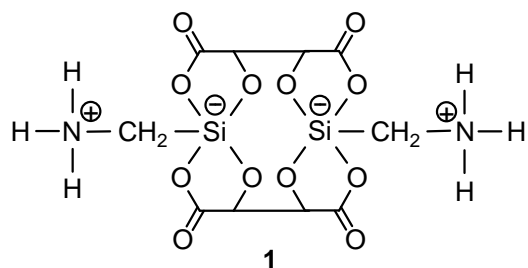
Tabelle A121: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **86**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

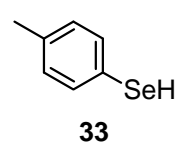
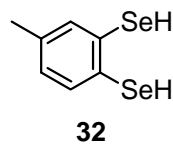
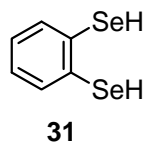
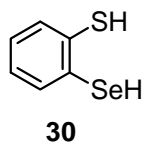
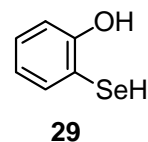
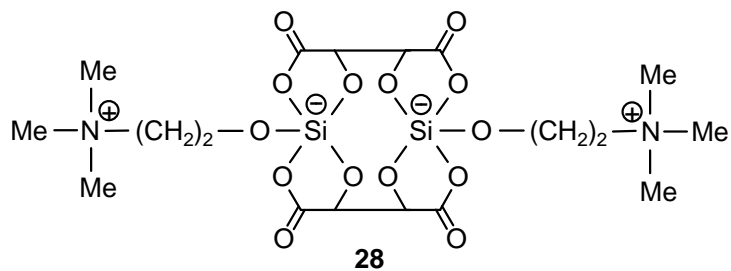
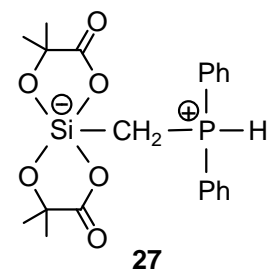
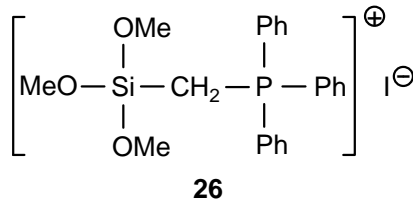
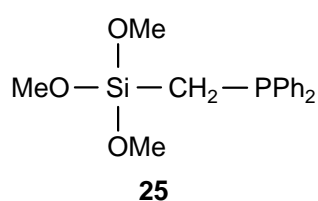
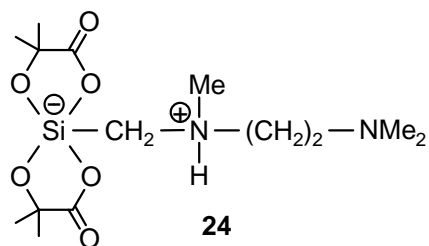
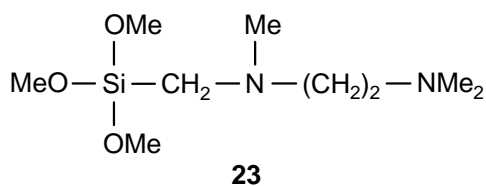
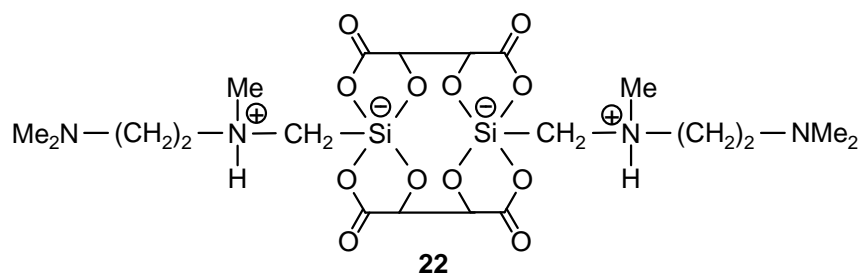
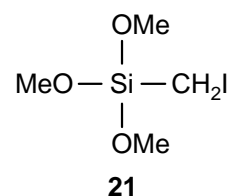
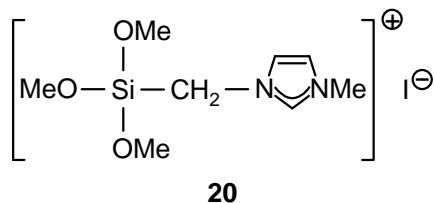
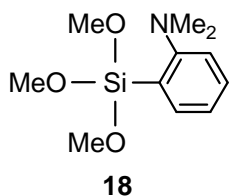
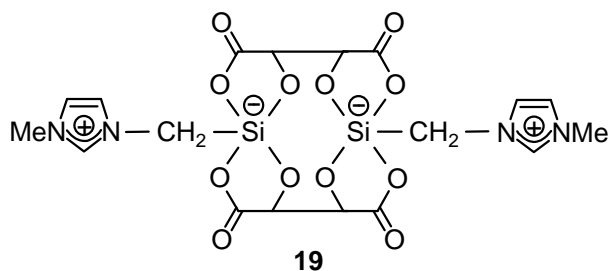
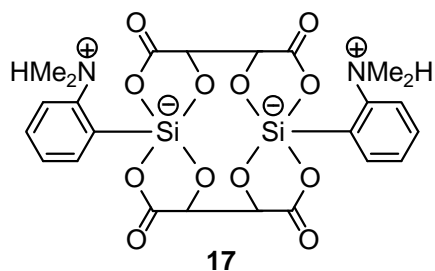
	x	y	z	U_{eq}
C1	1741(2)	7751(2)	1232(1)	29(1)
C2	2073(2)	6695(2)	1816(1)	33(1)
C3	1396(2)	6490(3)	2372(1)	42(1)
C4	365(3)	7327(3)	2341(2)	50(1)
C5	11(3)	8367(3)	1761(2)	54(1)
C6	695(2)	8587(3)	1211(2)	43(1)
C7	-170(2)	7424(3)	-1654(2)	48(1)
C8	925(2)	7012(2)	-902(1)	32(1)
C9	1012(2)	5750(2)	-556(1)	34(1)
C10	2150(2)	5210(2)	34(1)	31(1)
C11	2172(3)	3692(3)	188(2)	48(1)
C12	4409(2)	5706(3)	853(1)	36(1)
C13	4993(3)	4427(3)	994(2)	51(1)
C14	6313(3)	4336(4)	1451(2)	69(1)
C15	7017(3)	5500(5)	1742(2)	74(1)
C16	6460(2)	6778(4)	1588(2)	62(1)
C17	5145(2)	6908(3)	1134(1)	42(1)
C18	5311(3)	9394(4)	1158(2)	67(1)
Cl	2456(1)	10369(1)	341(1)	49(1)
Ge	2754(1)	8062(1)	490(1)	28(1)
N1	3116(2)	6031(2)	393(1)	28(1)
N2	4533(2)	8156(2)	930(1)	44(1)
O	1788(2)	8001(1)	-632(1)	32(1)

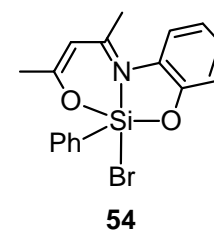
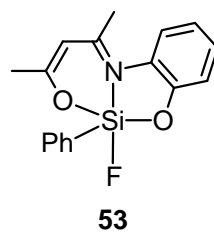
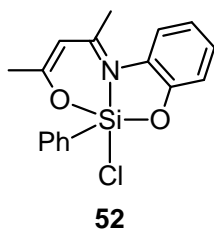
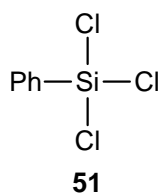
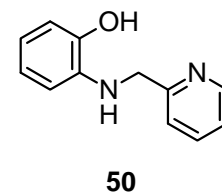
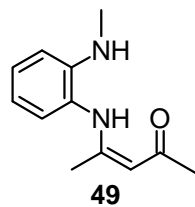
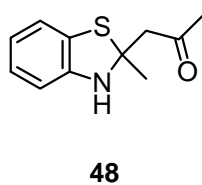
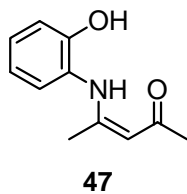
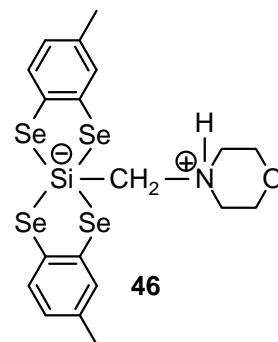
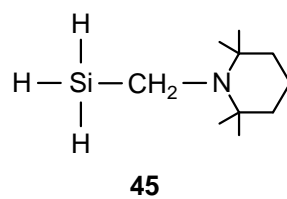
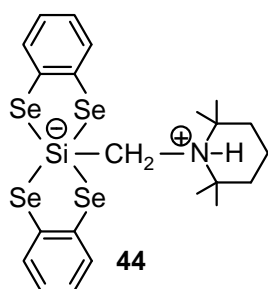
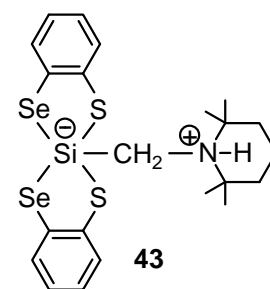
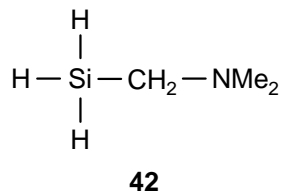
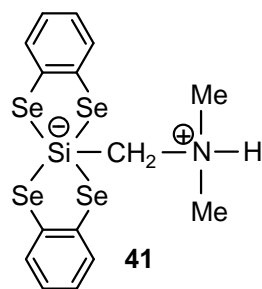
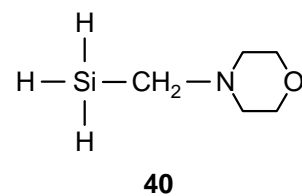
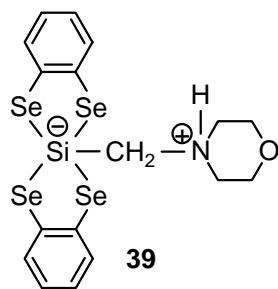
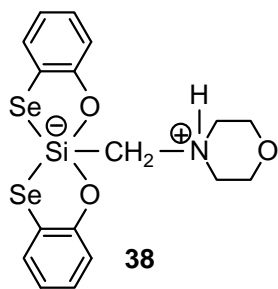
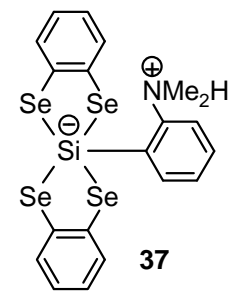
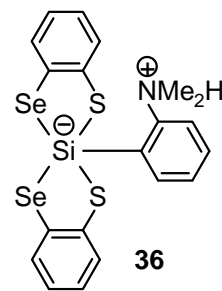
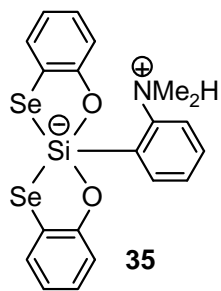
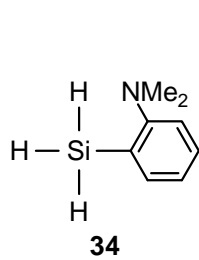
Tabelle A122: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **86**.

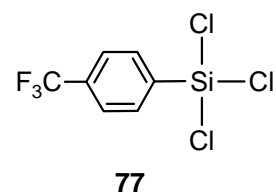
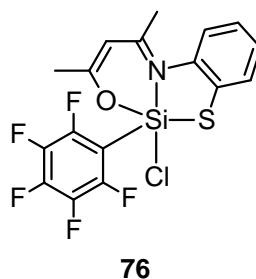
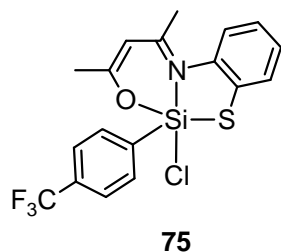
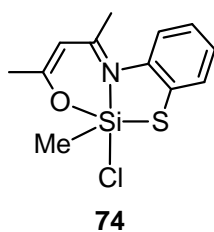
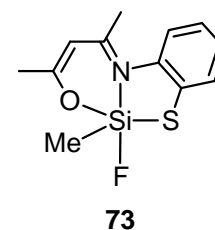
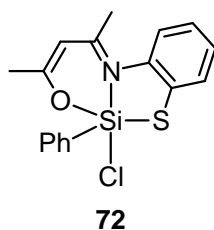
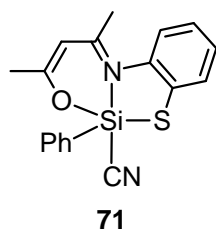
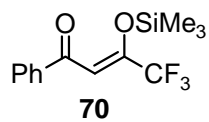
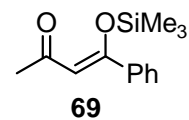
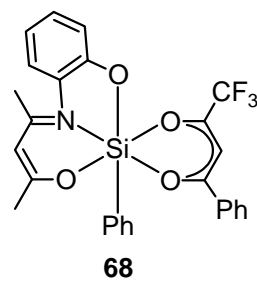
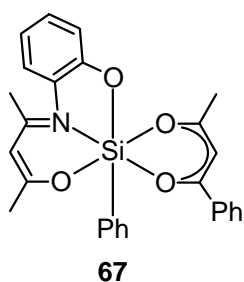
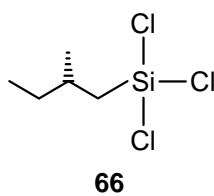
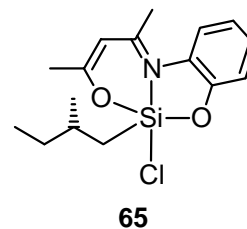
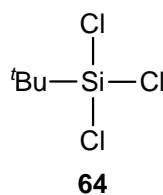
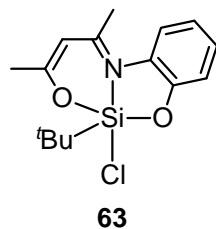
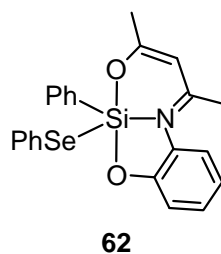
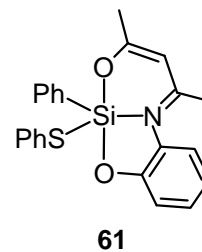
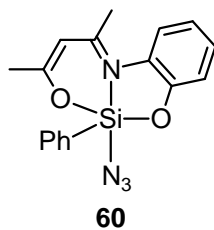
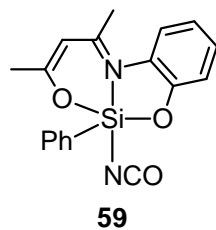
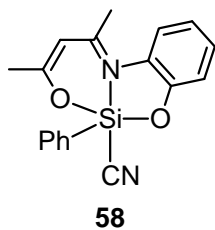
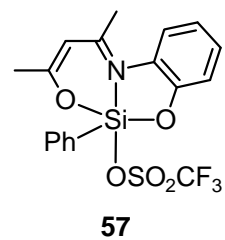
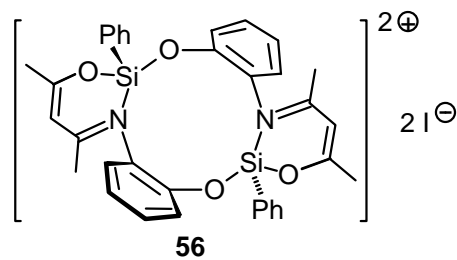
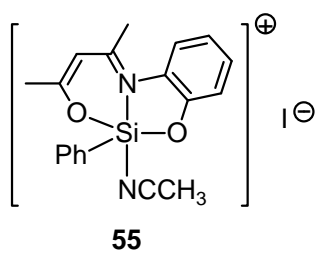
C1–C2	1.398(3)	C8–C9	1.359(3)	C15–C16	1.381(5)
C1–C6	1.402(3)	C9–C10	1.430(3)	C16–C17	1.408(3)
C1–Ge	1.957(2)	C10–N1	1.315(3)	C17–N2	1.385(3)
C2–C3	1.392(3)	C10–C11	1.509(3)	C18–N2	1.462(3)
C3–C4	1.385(4)	C12–C13	1.393(3)	Cl–Ge	2.2857(7)
C4–C5	1.384(4)	C12–N1	1.420(3)	Ge–N2	1.857(2)
C5–C6	1.391(4)	C12–C17	1.422(4)	Ge–O	1.8605(16)
C7–C8	1.501(3)	C13–C14	1.411(4)	Ge–N1	2.0462(18)
C8–O	1.330(3)	C14–C15	1.377(6)		
C2–C1–C6	118.4(2)	C9–C10–C11	116.6(2)	N2–Ge–N1	82.77(9)
C2–C1–Ge	120.02(16)	C13–C12–N1	128.4(2)	O–Ge–N1	87.02(6)
C6–C1–Ge	121.61(17)	C13–C12–C17	120.4(2)	C1–Ge–N1	93.77(8)
C3–C2–C1	120.9(2)	N1–C12–C17	111.1(2)	N2–Ge–Cl	95.20(7)
C4–C3–C2	119.8(2)	C12–C13–C14	119.1(3)	O–Ge–Cl	84.50(5)
C5–C4–C3	120.1(2)	C15–C14–C13	120.4(3)	C1–Ge–Cl	97.70(6)
C4–C5–C6	120.3(3)	C14–C15–C16	121.2(3)	N1–Ge–Cl	167.76(5)
C5–C6–C1	120.5(3)	C15–C16–C17	120.0(3)	C10–N1–C12	129.3(2)
O–C8–C9	124.72(19)	N2–C17–C16	123.2(3)	C10–N1–Ge	118.91(14)
O–C8–C7	112.7(2)	N2–C17–C12	118.0(2)	C12–N1–Ge	111.09(15)
C9–C8–C7	122.6(2)	C16–C17–C12	118.8(3)	C17–N2–C18	118.0(2)
C8–C9–C10	124.4(2)	N2–Ge–O	126.47(9)	C17–N2–Ge	114.86(16)
N1–C10–C9	119.5(2)	N2–Ge–Cl	119.43(9)	C18–N2–Ge	126.7(2)
N1–C10–C11	123.8(2)	O–Ge–Cl	113.58(8)	C8–O–Ge	119.10(13)

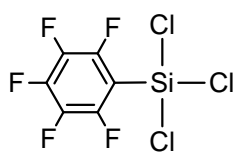
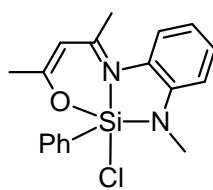
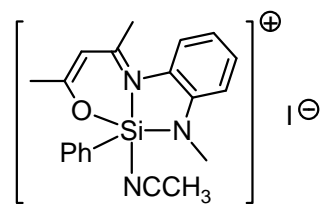
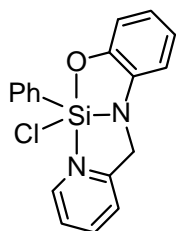
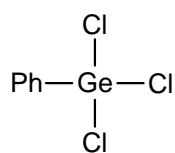
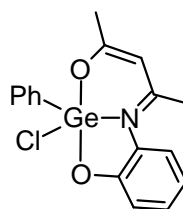
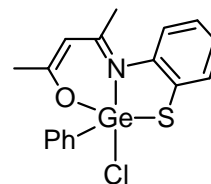
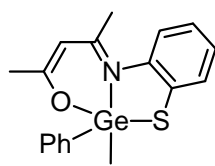
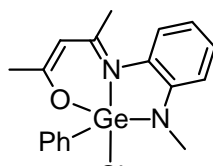
Anhang B: Formelregister









**78****79****80****81****82****83****84****85****86**

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Reinhold Tacke* für das interessante Thema sowie die sehr gute Betreuung meiner Doktorarbeit, die ich in seinem Arbeitskreis unter idealen Bedingungen anfertigen durfte. Ich weiß das mir entgegengebrachte Vertrauen und die zahlreichen wissenschaftlichen Freiheiten in der Themengestaltung und in der Endphase des Schreibens dieser Arbeit sehr zu schätzen. Ich möchte mich recht herzlich für die vielfältigen Möglichkeiten, meine Ergebnisse aktiv auf einer Reihe internationaler Fachtagungen präsentieren zu dürfen, bedanken. Neben zahlreichen interessanten wissenschaftlichen Aspekten hat dies auch dazu beigetragen, erste wichtige Auslandserfahrungen zu sammeln. Durch viel konstruktive fachliche Diskussionen und seine Erfahrungen hat *Prof. Dr. Reinhold Tacke* diese Arbeit immer wieder vorangetrieben, wobei er es auch stets verstanden hat, mich bei Misserfolgen mit freundlichen und ermutigenden Worten wieder neu zu motivieren.

Herrn *Dr. Rüdiger Bertermann* und Frau *Marie-Luise Schäfer* danke ich für die Aufnahme und das Ausarbeiten zahlreicher NMR-Spektren mit unendlich viel Messzeit und hunderten von Sonderwünschen. Obwohl ich sicherlich zu den „anstrengenden Kunden“ gezählt habe, fanden sie immer Zeit für nette Unterhaltungen abseits von Shim, Peak, Rauschen und Co. Für das Einprogrammieren in letzter Minute sei Herrn *Peter Lippert* und Herrn *Konstantin Junold* recht herzlich gedankt. Für die Aufnahme der vielen Festkörper-NMR-Spektren danke ich Herrn *Dr. Rüdiger Bertermann* und Herrn *Konstantin Junold*.

Mein Dank gilt ebenso Herrn *Dr. Stephan Wagner* und Frau *Sabine Lorenzen* für die GC/MS-Messungen sowie Herrn *Dr. Michael Büchner* und Herrn *Wolfgang Hümmer* für die Durchführung der ESI-MS-Messungen. Ferner bedanke ich mich bei Frau *Sabine Timmroth* und Frau *Liselotte Michels* für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn *Dr. Christian Burschka* gilt mein besonderer Dank für die Durchführung der vielen Kristallstrukturanalysen und das Einarbeiten in die große Welt der praktischen Kristallographie. Er hat es verstanden, mir in zahlreichen Stunden vor dem Computer und am Diffraktometer wichtige Dinge beizubringen und ist dabei stets ruhig und gelassen geblieben, auch wenn ich mal wieder etwas länger gebraucht habe oder am Freitag Nachmittag den Glasfaden abgebrochen habe. Vielen Dank dafür!

Für die Anfertigung und Reparatur von diversen Glasgeräten möchte ich Herrn *Berthold Fertig* danken. Ferner bedanke ich mich bei Herrn *Alfred Schertzer* und den Mitarbeitern der Werkstatt für ihre große Hilfsbereitschaft.

Für ihre Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten möchte ich mich bei Herrn *Dr. Stephan Wagner*, Frau *Irmgard Pross*, Frau *Loretta Tietze* und Frau *Cornelia Walter* bedanken.

Meinen F-Praktikanten *Kerstin Obel* und *Stefan Maisch* danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung.

Unserem Laboranten Herrn *Christoph Mahler* danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und das große Engagement bei der Synthese einiger Verbindungen.

Bei meiner langjährigen Labornachbarin *Jennifer Nätscher* möchte ich mich für die schöne Zeit auf der sonst verlassenen hinteren Nordseite und das unkomplizierte „Ausleihen“ von verschiedensten Geräten und Chemikalien recht herzlich bedanken.

Für die zahlreichen Tricks mit den neutralen „Pentas“ möchte ich mich bei *Dr. Stefan Metz* recht herzlich bedanken.

Mein Dank gilt ebenso *Dr. Friedrich Popp* für die zahlreichen Diskussionen fernab der Chemie und für die Situationen, bei denen ein „native Speaker“ unersetzlich ist.

Den verbleibenden „Höherkoordinatoren“ des Arbeitskreises wünsche ich weiterhin viel Spaß mit der Chemie und hoffe, dass all die „vererbten Ideen“ auch gelingen.

Für die Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich bei meiner *Frau Katja*, *Jennifer Nätscher* und *Dr. Stefan Metz* herzlich bedanken.

Großen Dank schulde ich vor allem allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises für die großartige Arbeitsatmosphäre, die stetige Hilfsbereitschaft und die vielen interessanten Diskussionen. Allen voran seinen an dieser Stelle *Jennifer Nätscher*, *Astrid Jahnke*, *Smaranda Cota*, *Dr. Dennis Troegel*, *Dr. Stefan Metz*, *Dr. Friedrich Popp*, *Dr. Binh Nguyen*, *Peter Lippert*, *Markus Fischer* und *Steffen Falgner* genannt, die mich von Anfang an begleitet haben und durch die die Arbeitstage mit kollegialer Atmosphäre und guter Laune und wie im Flug vergangen sind.

Ein besonderer Dank gilt meinen *Großeltern Hedwig und Markus Theis*, die mich während meines Studiums immer finanziell unterstützt haben.

Vor allem danke ich besonders meinen *Eltern*, die mich während meiner ganzen Ausbildung stets gefördert, fortwährend unterstützt und den Glauben an mich nie verloren haben. Das Interesse an meiner Arbeit, die finanzielle Unterstützung und all die Hilfen im täglichen Leben haben das Gelingen dieser Arbeit um Einiges erleichtert.

Meiner *Frau Katja* danke ich für ihr Verständnis, wenn ich wieder länger als geplant mit der Chemie gekämpfte habe. Umso mehr danke ich ihr dafür, dass sie mich am Ende des Tages, egal welche Laune ich mit nach Hause brachte, immer wieder mit vielen lieben und aufmunternden Worten und einem guten Essen aufgepeppelt hat. *Vielen lieben Dank!*