

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER
SILICIUMHALTIGER SYNTHESBAUSTEINE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Nadine Laskowski
aus Bad Mergentheim

Würzburg 2014

meinen Eltern

Eingereicht am: 18.11.2014

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhold Tacke

2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Reinhold Tacke

2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 18.12.2014

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Februar 2010 bis Mai 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Synthesis of Silicon-Functionalized (Silylmethyl)silanes and α,ω -Dichlorocarbosilanes Using the TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl) Protecting Group: (TMOP)Me₂SiCH₂Cl and (TMOP)₂MeSiCH₂Cl as Reagents to Introduce the ClMe₂SiCH₂, MeOMe₂SiCH₂, or Cl₂MeSiCH₂ Group by Nucleophilic Substitution at Silicon

N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Organometallics **2013**, 32, 3269–3278.

Bis[*N,N'*-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): Cycloaddition Reactions with Organic 1,3-Dienes and 1,2-Diketones

N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Organometallics **2014**, DOI: 10.1021/om500787k.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
<i>ca.</i>	circa
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
e.g.	exempli gratia
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
GUI	Graphical User Interface
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
<i>i</i> Pr	Isopropyl
KZ	Koordinationszahl
Lit.	Literatur
M	Molar(er)
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Methyl
min	Minute(n)
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<i>o</i>	ortho
OMe	Methoxy
<i>p</i>	para
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
Ph	Phenyl

<i>rac</i>	racemisch
ref	reference
RP	Reversed Phase
s	Sekunden
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperatur
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMOP	2,4,6-Trimethoxyphenyl
TMS	Tetramethylsilan
VACP	Variable Amplitude Cross Polarisation
vgl.	vergleiche
VT	Variable Temperature
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

Abkürzungen mit Bezug zu NMR-spezifischen Daten:

br.	breit(es)
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	parts per million
s	Singulett
sept	Septett

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
2.1	Synthese neuer linearer und verzweigter siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe	3
2.1.1	Silicium-funktionalisierte (Silylmethyl)silane	3
2.1.2	α,ω -Dichlorcarbosilane	4
2.1.3	TMOP-substituierte Siloxane	4
2.2	Synthese neuer cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung Donor-stabilsierter Silylene	5
2.2.1	Umsetzung mit 1,2-Diphenylethin	6
2.2.2	Umsetzung mit acyclischen 1,3-Dienen	6
2.2.3	Umsetzung mit cyclischen 1,3-Dienen und Cyclooctatetraen	7
2.2.4	Umsetzung mit 1,2-Diketonen	8
2.2.5	Umsetzung der Donor-stabilisierten Silylene H und I mit organischen Substraten zu siliciumhaltigen [1+4]-Cycloadditionsprodukten	8
3	Synthese linearer und verzweigter siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe	9
3.1	Synthese der Silicium-funktionalisierten (Silylmethyl)silane	9
3.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen: TMOP-substituierte (Chlormethyl)silane	9
3.1.1.1	Synthese von Verbindung 1	9
3.1.1.2	Synthese von Verbindung 2	9
3.1.2	Synthese der TMOP-substituierten (Silylmethyl)silane	10
3.1.3	Synthese der Chlor- bzw. Methoxysilane durch Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe	13
3.1.3.1	Abspaltung mit Chlorwasserstoff	13
3.1.3.2	Versuche zur Abspaltung mit Chlorwasserstoff	14
3.1.3.3	Abspaltung mit Methanol	15
3.2	Synthese der α,ω -Dichlorcarbosilane	15
3.3	Synthese der TMOP-substituierten Siloxane	17
3.3.1	Synthese der Ausgangsverbindungen: TMOP-substituierte Silanole	17

3.3.1.1	Synthese von Verbindung 24	17
3.3.1.2	Versuche zur Synthese von Verbindung 28	18
3.3.2	Synthese von Verbindung 29	19
3.3.3	Synthese von Verbindung 30	20
3.3.4	Versuche zur Synthese von Verbindung 31	20
3.3.5	Versuche zur Synthese von Verbindung 32	21
4	Synthese cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine	
	Beiträge zur Chemie Donor-stabilsierter Silylene	23
4.1	Synthese von siliciumhaltigen [1+2]- und [1+4]-Cycloadditionsprodukten durch Umsetzung von 33 mit ungesättigten organischen Substraten.....	23
4.1.1	Umsetzung von 33 mit 1,2-Diphenylethin — Synthese von Verbindung 34	23
4.1.2	Umsetzung von 33 mit 1,3-Dienen	24
4.1.2.1	Synthese von Verbindung 36	24
4.1.2.2	Versuche zur Synthese von Verbindung 37	25
4.1.2.3	Synthese von Verbindung 38 und Abspaltung von deren Amidinato-Liganden.....	26
4.1.2.4	Synthese von Verbindung 41	26
4.1.2.5	Synthese von Verbindung 42 und Versuche zur Abspaltung von deren Amidinato-Liganden.....	27
4.1.2.6	Synthese von Verbindung 45	28
4.1.3	Umsetzung von 33 mit cyclischen 1,3-Dienen und Cyclooctatetraen	29
4.1.3.1	Versuche zur Synthese von Verbindung 46	29
4.1.3.2	Synthese von Verbindung 48 und Versuche zur Abspaltung von deren Amidinato-Liganden	30
4.1.3.3	Synthese von Verbindung 52	31
4.1.3.4	Versuche zur Synthese von Verbindung 53	32
4.1.4	Umsetzung mit 1,2-Diketonen.....	32
4.1.4.1	Synthese von Verbindung 54	32
4.1.4.2	Synthese von Verbindung 55	33
4.2	Versuche zur Synthese von siliciumhaltigen [1+4]-Cycloadditionsprodukten durch Umsetzung der Donor-stabilisierten Silylene 56 und 57 mit 1,3-Dienen	33
4.2.1	Umsetzungen des Donor-stabilisierten Silylens 56	34

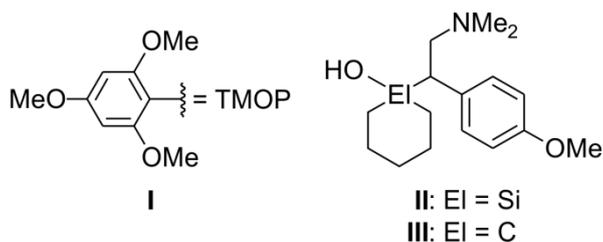
4.2.1.1	Versuche zur Synthese von Verbindung 58	34
4.2.1.2	Versuche zur Synthese von Verbindung 59	35
4.2.2	Umsetzungen des Donor-stabilisierten Silylens 57	35
4.2.2.1	Versuche zur Synthese von Verbindung 60	35
4.2.2.2	Versuche zur Synthese von Verbindung 61	36
5	NMR-Untersuchungen	37
5.1	NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 36, 41, 48 und 52·0.5n-C₆H₁₄ sowie von Verbindung 42	37
5.1.1	NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 36, 41, 48 und 52·0.5n-C₆H₁₄ sowie von Verbindung 42 im Festkörper.....	37
5.1.2	Untersuchungen zur Dynamik von 36, 41, 48 und 52 in Lösung.....	38
5.1.3	Untersuchungen zur Dynamik und Struktur von 42 in Lösung.....	41
5.1.4	Vergleich der ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 36, 41, 48 und 52·0.5n-C₆H₁₄ sowie von Verbindung 42 im Festkörper und in Lösung.....	43
5.2	NMR-Untersuchungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 34, 54 und 55	44
5.2.1	NMR-Untersuchungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 34, 54 und 55 im Festkörper.....	44
5.2.2	Untersuchungen zur Dynamik von 34, 54 und 55 in Lösung.....	45
5.2.3	Vergleich der ²⁹ Si-chemischen Verschiebungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 34, 54 und 55 im Festkörper und in Lösung.....	46
6	Kristallstrukturanalysen	47
6.1	Allgemeine Bemerkungen.....	47
6.2	Kristallstrukturen der (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane.....	47
6.2.1	Kristallstruktur von 1	48
6.2.2	Kristallstruktur von 2	48
6.2.3	Kristallstruktur von 3	49
6.2.4	Kristallstruktur von 4	50
6.2.5	Kristallstruktur von 5	51
6.2.6	Kristallstruktur von 6	52
6.2.7	Kristallstruktur von 9	53
6.2.8	Kristallstruktur von 18	54

6.2.9	Kristallstruktur von 25	55
6.2.10	Kristallstruktur von 29	56
6.3	Kristallstrukturen der [1+2]- und [1+4]-Cycloadditionsprodukte.....	57
6.3.1	Kristallstrukturen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen 36, 41, 48 und 52·0.5n-C₆H₁₄	57
6.3.1.1	Kristallstruktur von 36	57
6.3.1.2	Kristallstruktur von 41	58
6.3.1.3	Kristallstruktur von 48	59
6.3.1.4	Kristallstruktur von 52·0.5n-C₆H₁₄	60
6.3.2	Kristallstruktur von 42	62
6.3.3	Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe 34, 54 und 55	64
6.3.3.1	Kristallstruktur von 34	64
6.3.3.2	Kristallstruktur von 54	65
6.3.3.3	Kristallstruktur von 55	66
6.4	Vergleich der Molekülstrukturen	68
6.4.1	Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen	68
6.4.2	Vergleich der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe	69
7	Zusammenfassung	71
8	Summary	77
9	Experimenteller Teil	83
9.1	Arbeits- und Messtechniken.....	83
9.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	83
9.1.2	Messtechniken	84
9.2	Synthesen	87
	Literaturverzeichnis	117
	Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	125
	Anhang B: Formelregister	183
	Danksagung	187

1 Einleitung

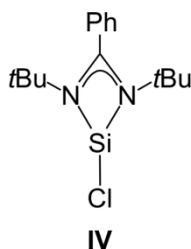
Mit der erfolgreichen Synthese von Tetraethylsilan legten Friedel und Crafts 1863 den Grundstein für die synthetische Organosilicium-Chemie,^[1] welche durch Müller und Rochow mit der Entwicklung der „Direktsynthese“ von Organochlorsilanen weiter revolutioniert wurde.^[2] Dieses Verfahren ermöglichte nun die großtechnische Herstellung von Organochlorsilanen für die Darstellung einer Vielzahl neuer Organosilicium-Verbindungen, die bis heute ihre Anwendung in den vielfältigsten Bereichen der chemischen Industrie finden. Angesichts der steigenden Nachfrage nach ökologisch und toxikologisch unbedenklichen Wirkstoffen hat die synthetische Organosilicium-Chemie auch in der Pharma- und Riechstoffindustrie zunehmend an Bedeutung gewonnen.^[3-6] Eine Möglichkeit zur Entwicklung neuer siliciumhaltiger Pharmaka^[3,4] und Duftstoffe^[5,6] stellt die sogenannte Sila-Substitution (C/Si-Austausch) dar. Diese basiert auf dem formalen Austausch geeigneter, meist quartärer Kohlenstoff-Atome bekannter Wirkstoffmoleküle durch Silicium-Atome. Die Unterschiede in den Kovalenzradien und Elektronegativitäten der Elemente Kohlenstoff und Silicium bewirken Veränderungen in Gestalt, Größe sowie Ladungsverteilung des entsprechenden Sila-Analogons. Auf diese Weise können die pharmakodynamischen und pharmakokinetischen Eigenschaften eines Pharmakons bzw. die olfaktorischen Eigenschaften eines Duftstoffes beeinflusst und im Idealfall verbessert werden. Eine direkte Übertragung der Synthese eines bekannten organischen Wirkstoffes auf die analoge Silicium-Verbindung ist jedoch in vielen Fällen nicht möglich. Vielmehr müssen neue Syntheserouten, ausgehend von mehrfach funktionalisierten siliciumhaltigen Synthesebausteinen, entwickelt werden.

In diesem Zusammenhang bietet sich der Einsatz von Schutzgruppen an,^[7] um den hohen Anforderungen der Synthesechemie gerecht zu werden. Als sehr effektiv hat sich zum Beispiel die 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Gruppe^[8] (TMOP-Gruppe) (**I**) in der Synthese von *rac*-Sila-venlafaxin (**II**), dem Sila-Analogon des Serotonin/Noradrenalin-Wiederaufnahmehemmers *rac*-Venlafaxin (**III**), erwiesen.



Die Vorteile dieser Schutzgruppe sind vor allem die problemlose Einführung in das zu schützende Molekül, die milden Reaktionsbedingungen ihrer Abspaltbarkeit in Anwesenheit anderer Si–C-Bindungen sowie die leichte spektroskopische Nachweisbarkeit.

Ein weiterer Ansatz für den Aufbau siliciumhaltiger Synthesebausteine bietet die aktuelle Forschung in der Silicium-Chemie, in deren Fokus seit vielen Jahren nicht nur tetra-koodinierte, sondern auch niedervalente Verbindungen des Siliciums stehen. Besonders Silicium-Verbindungen mit einer Koordinationszahl (KZ) kleiner als vier, speziell Silylene (KZ = 2, 3), sind Schwerpunkt aktueller Forschungsarbeiten.^[9,10] Die Klasse der Donor-stabilisierten Silylene,^[11,12] insbesondere höherkoordinierte Silicium(II)-Komplexe (KZ \geq 3) mit Amidinato-Liganden^[13,14] (z. B. **IV**^[13a]), bieten aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und Handhabung sowie ihrer vielfältigen Reaktivität großes Anwendungspotential. In diesem Zusammenhang machen Additionsreaktionen dieser Verbindungen mit α,γ -ungesättigten Substraten, die zur Bildung von [1+4]-Cycloadditionsprodukten führen,^[15–18] den Einsatz von stabilen Silylenen zum Aufbau cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine interessant.



In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an geeigneten, zuverlässigen und allgemein anwendbaren Synthesemethoden leistet die Entwicklung neuer siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung der TMOP-Schutzgruppe einen wichtigen Beitrag für die moderne Organosilicium-Chemie. Neue Forschungsarbeiten im Bereich der Chemie des niedervalenten Siliciums, speziell der Donor-stabilisierten Silylene, lassen ebenfalls auf ein breites Anwendungspotential hoffen. Beide Forschungsgebiete sind Gegenstand dieser Arbeit.

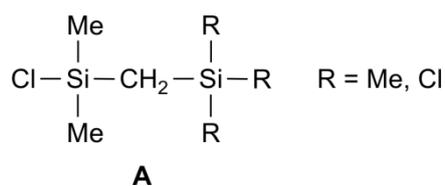
2 Zielsetzung

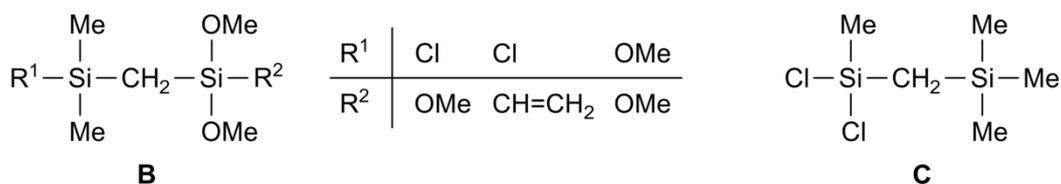
2.1 Synthese neuer linearer und verzweigter siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe

Aufbauend auf vorangegangene Forschungsarbeiten unserer Arbeitsgruppe zu (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silanen^[8] sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit das synthetische Anwendungspotential der TMOP-Schutzgruppe zur Darstellung neuer siliciumhaltiger Synthesebausteine weiter untersucht werden. Hierfür sollte die selektive Abspaltbarkeit der TMOP-Gruppe mit Chlorwasserstoff in Diethylether, und alternativ mit Methanol in Anwesenheit katalytischer Mengen von Trifluoressigsäure, zur Darstellung von Chlor- bzw. Methoxysilanen genutzt werden. Diese können sowohl als Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer siliciumhaltiger Pharmaka und Duftstoffe als auch für andere Bereiche in der organischen Silicium-Chemie verwendet werden.

2.1.1 Silicium-funktionalisierte (Silylmethyl)silane

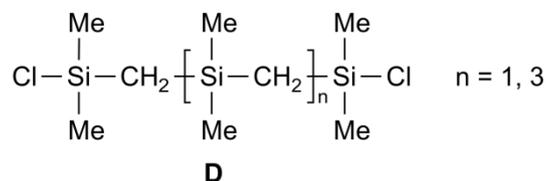
In Fortführung unserer Forschung zur systematischen Untersuchung der Chemie von (Chlormethyl)silanen^[19] war es ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, neue Synthesestrategien für die Darstellung der bereits literaturbekannten Si-funktionalisierten (Silylmethyl)silane des Typs **A**^[20-23] zu entwickeln. Aufbauend auf früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe sollten ebenfalls die Silicium-funktionalisierten (Silylmethyl)silane des Typs **B**^[24] und **C**^[25] synthetisiert und charakterisiert werden. Ziel der Entwicklung einer geeigneten Synthesestrategie war es, TMOP-substituierte Silane als Reagenzien zu verwenden, um eine $\text{XMe}_2\text{SiCH}_2$ - ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) bzw. eine $\text{Cl}_2\text{MeSiCH}_2$ -Gruppe durch nukleophile Substitution in ein bestimmtes Chlor- bzw. Methoxysilan einzubringen, wobei die selektive Abspaltbarkeit der TMOP-Schutzgruppe genutzt werden sollte, um im letzten Syntheseschritt schließlich die reaktiven Si-Cl- bzw. Si-OMe-Gruppen zu generieren.





2.1.2 α,ω -Dichlorcarbosilane

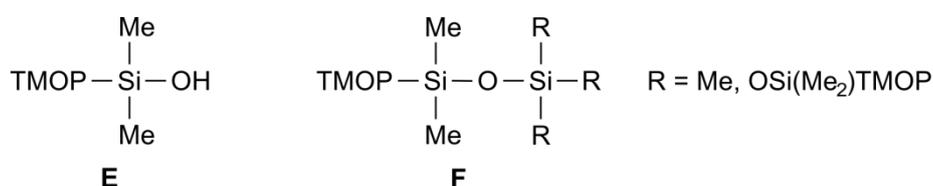
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine geeignete Synthesemethode zur Darstellung von α,ω -Dichlorcarbosilanen des Formeltyps **D**^[26] zu entwickeln. Dabei sollten $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2$ -Gruppen unter Verwendung der TMOP-Schutzgruppe in Dichlordimethylsilan als Ausgangsverbindung eingebracht werden und einen kontrollierten Kettenaufbau garantieren.



Mit ihren reaktiven terminalen Si-Cl-Funktionen erlauben diese oligomeren siliciumorganischen Verbindungen die Einführung weiterer funktioneller Gruppen. Sie sind daher besonders für die makromolekulare Chemie von Interesse, da sie prinzipiell eine Überführung in Polymere mit einem hohen Siliciumgehalt ermöglichen.^[27]

2.1.3 TMOP-substituierte Siloxane

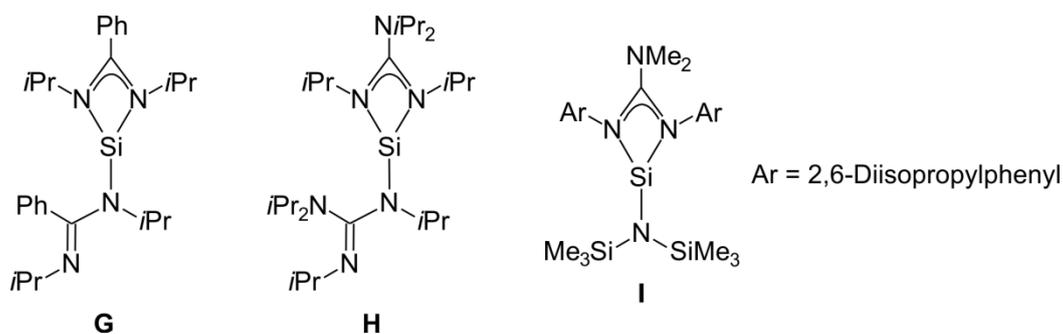
In Anknüpfung an frühere eigene Arbeiten^[28] sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit, ausgehend von dem Silanol **E**, TMOP-substituierte Siloxane des Typs **F** synthetisiert und charakterisiert werden. Mit dem Einsatz entsprechender Chlorsilane als Reaktionspartner sollten mit steigender Anzahl der Chlor-Atome zunächst lineare mono- und difunktionelle Siloxanketten und anschließend tri- und tetrafunktionelle verzweigte Siloxane dargestellt werden.



Die TMOP-Gruppe in endständiger Position bietet auch hier die Möglichkeit, durch eine selektive Abspaltung weitere funktionelle Gruppen einzubringen. Diese können wiederum durch Folgereaktionen zu einem gezielten strukturellen Aufbau von verzweigten und vernetzten Polysiloxanen führen. Deshalb könnten diese TMOP-substituierten Siloxane des Typs **F** für den gezielten Aufbau neuer Silicone von Interesse sein.

2.2 Synthese neuer cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung Donor-stabilsierter Silylene

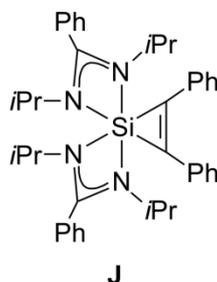
Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet unserer Arbeitsgruppe stellt die Untersuchung von Donor-stabilisierten Silylenen dar. In diesem Zusammenhang konnten das Donor-stabilisierte Silylen **G**^[14a] mit einem bidentaten und einem monodentaten Amidinato-Liganden sowie die Donor-stabilisierten Silylene **H**^[12a] und **I**^[12a] mit Guanidinato-Liganden synthetisiert und charakterisiert werden. In Reaktivitätsstudien bezüglich oxidativer Additionen konnte gezeigt werden, dass **G** formal als tetrakoordinierte Silicium(II)-Spezies reagiert und so die Bildung höherkoordinierter Silicium(IV)-Komplexe ermöglicht.^[14] Angesichts der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Amidinato- und Guanidinato-Liganden werden aktuell auch **H** und **I** bezüglich ihrer Reaktivität untersucht und lassen ebenfalls auf ein breites Anwendungsspektrum hoffen.^[12b]



Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, die Reaktivität von **G** hinsichtlich Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten organischen Substraten zum Aufbau cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine zu nutzen. Exemplarisch sollte untersucht werden, ob die entsprechenden Cycloadditionsprodukte durch Abspaltung der Amidinato-Liganden mittels Methanolyse in Silacyclen mit Si-OMe-Gruppen überführt werden können. Des Weiteren sollten erste vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen von **H** und **I** mit ungesättigten organischen Substraten durchgeführt werden.

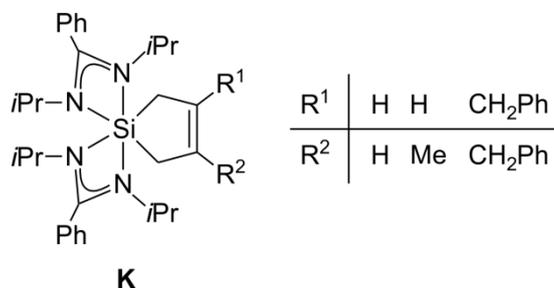
2.2.1 Umsetzung mit 1,2-Diphenylethin

In Anlehnung an bekannte Studien zu oxidativen Additionsreaktionen stabiler Donor-substituierter Silylene mit 1,2-Diphenylethin^[13k,17m,o] sollte das Donor-stabilisierte Silylen **G** mit diesem Reaktionspartner zu dem [1+2]-Cycloadditionsprodukt **J** umgesetzt werden.

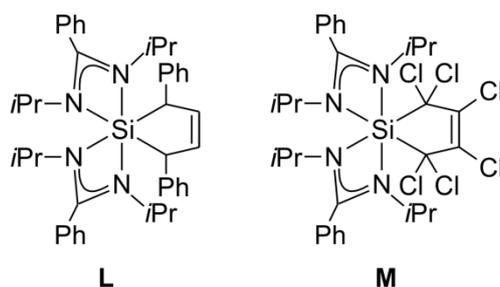


2.2.2 Umsetzung mit acyclischen 1,3-Dienen

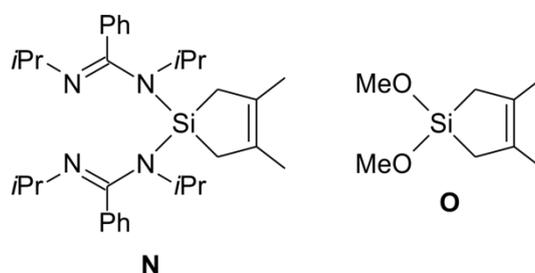
Des Weiteren sollten die [1+4]-Cycloadditionsprodukte des Typs **K** durch Reaktion des Donor-stabilisierten Silylens **G** mit einer Reihe unterschiedlich substituierter acyclischer 1,3-Diene dargestellt werden. Folgende Reaktanden sollten hierfür Verwendung finden: 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien und 2,3-Dibenzyl-1,3-butadien.



Durch Umsetzung von **G** mit (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien sollte untersucht werden, ob die beiden sterisch etwas anspruchsvolleren Phenyl-Substituenten des Diens eventuell die Bildung des entsprechenden [1+4]-Cycloadditionsproduktes **L** behindern bzw. dessen Struktur beeinflussen. Mit der Synthese des multifunktionellen [1+4]-Cycloadditionsproduktes **M** sollte ein Produkt dargestellt werden, welches die weitere Einführung unterschiedlicher Substituenten an verschiedenen Stellen des Chlor-substituierten Silacyclus erlaubt.



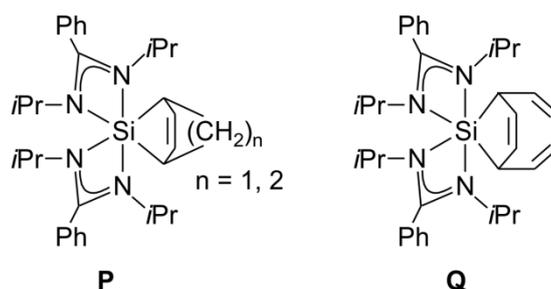
In einer vorangegangenen Arbeit^[18] wurde festgestellt, dass die Umsetzung von **G** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht wie erwartet zu dem hexakoordinierten [1+4]-Cycloadditionsprodukt, sondern zu der tetrakoordinierten Verbindung **N** (Struktur im Festkörper) führt. Es sollte nun versucht werden, durch Abspaltung der beiden Amidinato-Liganden von **N** mittels Methanolyse das 1-Sila-3-cyclopenten **O** mit zwei Si-OMe-Gruppen darzustellen.



Die Amidinato-Liganden sollten auch im Falle der oben genannten [1+4]-Cycloadditionsprodukten des Typs **K**, **L** und **M** durch Methanolyse abgespalten werden, um so zu weiter funktionalisierbaren Synthesebausteinen zu gelangen.

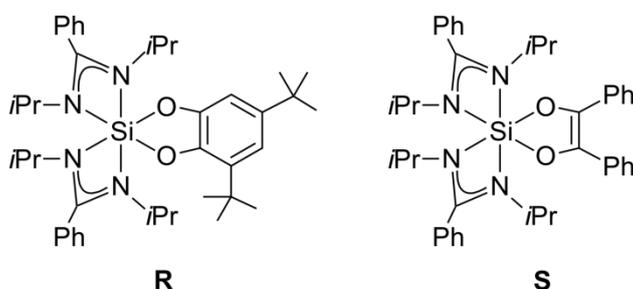
2.2.3 Umsetzung mit cyclischen 1,3-Dienen und Cyclooctatetraen

Weiterhin sollten die bicyclischen [1+4]-Cycloadditionsprodukte des Typs **P** und **Q** durch Umsetzung des Donor-stabilisierten Silylens **G** mit 1,3-Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien bzw. Cyclooctatetraen synthetisiert und charakterisiert werden.



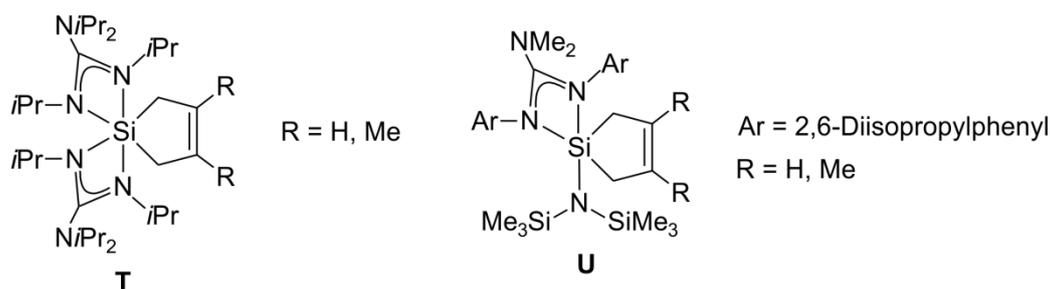
2.2.4 Umsetzung mit 1,2-Diketonen

Ergänzend zu der Umsetzung des Donor-stabilisierten Silylens **G** mit verschiedenen 1,3-Dienen sollten durch Reaktion mit den beiden 1,2-Diketonen 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon bzw. 1,2-Diphenylethan-1,2-dion die [1+4]-Cycloadditionsprodukte **R** und **S** synthetisiert und charakterisiert werden.



2.2.5 Umsetzung der Donor-stabilisierten Silylene **H** und **I** mit organischen Substraten zu siliciumhaltigen [1+4]-Cycloadditionsprodukten

Im Hinblick auf die unterschiedliche elektronische Struktur von Amidinato- und Guanidinato-Liganden sollten erste vergleichende Reaktivitätsstudien der Donor-stabilisierten Silylene **H** und **I** mit ungesättigten organischen Substraten durchgeführt werden. Hierzu sollten beide Silylene jeweils mit 1,3-Butadien bzw. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu den [1+4]-Cycloadditionsprodukten des Typs **T** und **U** umgesetzt und ihre Reaktivitäten mit der des Donor-stabilisierten Silylens **G** verglichen werden.



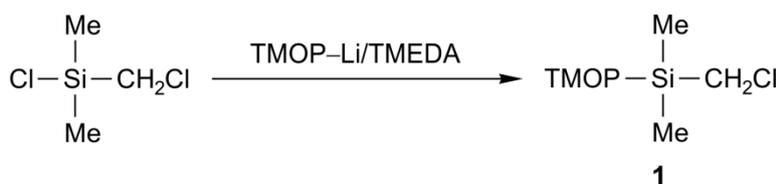
3 Synthese linearer und verzweigter siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe

3.1 Synthese der Silicium-funktionalisierten (Silylmethyl)silane

3.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen: TMOP-substituierte (Chlormethyl)silane

3.1.1.1 Synthese von Verbindung 1

Das literaturbekannte TMOP-substituierte (Chlormethyl)silan **1**^[19i] wurde gemäß *Schema 3-1* durch Umsetzung von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan mit einem Mol-Äquivalent (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium (erhalten aus der Reaktion von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)) in *n*-Pentan bei 0 °C dargestellt.

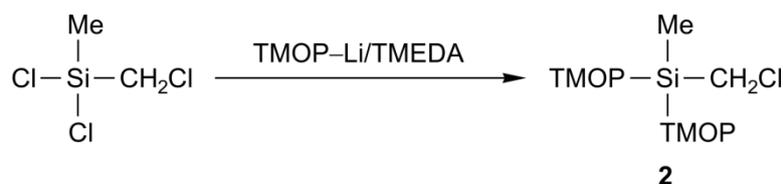


Schema 3-1

Durch Modifizierung der literaturbekannten Synthese, wie Veränderung der Reaktions-temperatur und des Lösungsmittels, wurde **1** nach Kristallisation aus Diethylether in einer Ausbeute von 82% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die erhaltenen analytischen Daten stimmten mit den in Lit. [19i] angegebenen Werten überein. Die Identität von **1** wurde zusätzlich durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.1.2 Synthese von Verbindung 2

Das zweifach TMOP-substituierte (Chlormethyl)silan **2**^[24] wurde gemäß *Schema 3-2* durch Umsetzung von Dichlor(chlormethyl)methylsilan mit zwei Mol-Äquivalenten (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium (erhalten aus der Reaktion von 1,3,5-Trimethoxybenzol mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA) in *n*-Pentan bei 0 °C dargestellt.



Schema 3-2

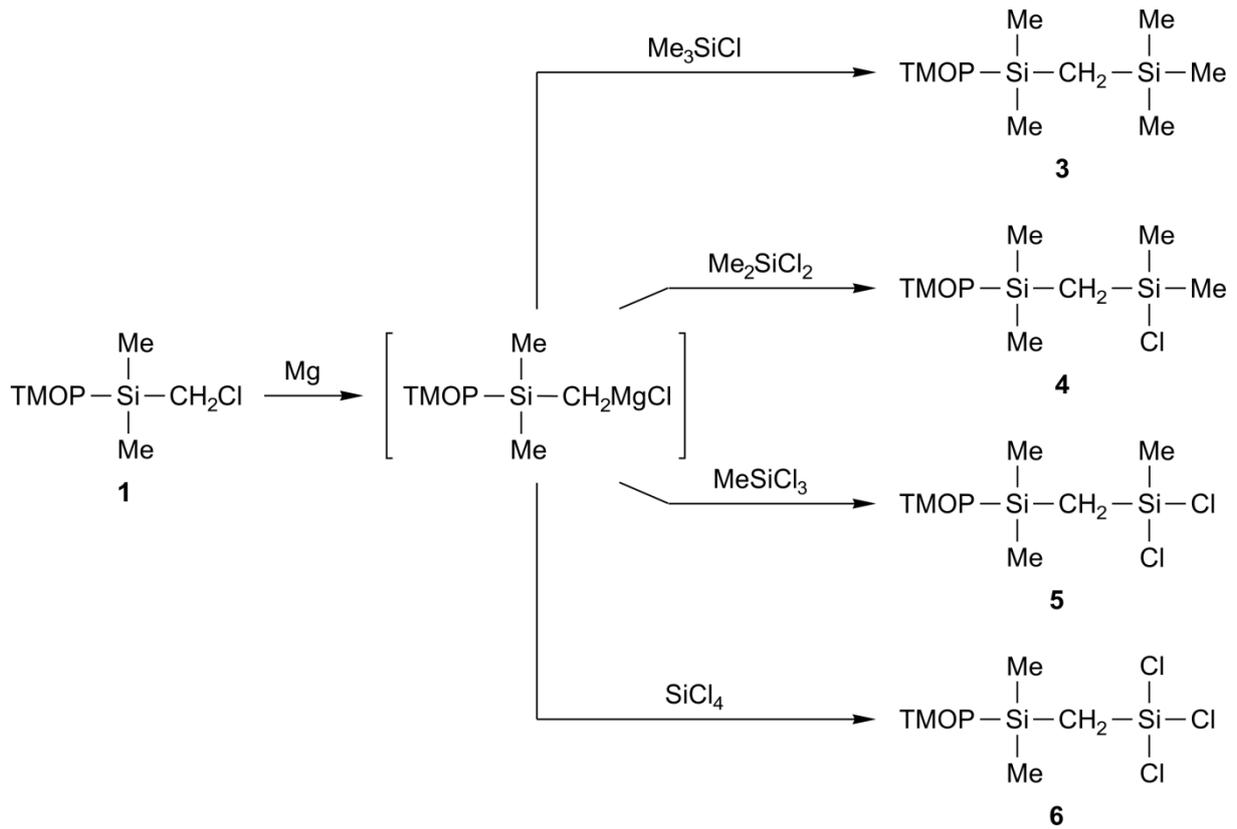
Das zur Synthese benötigte TMEDA wurde zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel im letzten Aufarbeitungsschritt durch Destillation im Vakuum entfernt. Das Silan **2** wurde dann nach Kristallisation aus Diethylether in einer Ausbeute von 80% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **2** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.2 Synthese der TMOP-substituierten (Silylmethyl)silane

Die TMOP-substituierten (Silylmethyl)silane **3**,^[24] **4**,^[24] **5** und **6** wurden gemäß *Schema 3-3* dargestellt. Verbindung **1** wurde zunächst durch Umsetzung mit einem Überschuss Magnesium^[29] in siedendem Tetrahydrofuran in das entsprechende Grignard-Reagenz (TMOP)Me₂SiCH₂MgCl überführt und dieses anschließend mit jeweils einem Mol-Äquivalent des entsprechenden Chlorsilans in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan bzw. Dichlordimethylsilan wurden **3** und **4** jeweils nach Kristallisation aus Diethylether in einer Ausbeute von 87% (**3**) bzw. 78% (**4**) als farblose kristalline Feststoffe isoliert. Nach Umsetzung des oben genannten Grignard-Reagenzes mit Trichlor(methyl)silan bzw. Tetrachlorsilan wurden **5** und **6** nach Kristallisation aus *n*-Pentan in einer Ausbeute von 71% (**5**) bzw. 64% (**6**) als farblose kristalline Feststoffe erhalten.

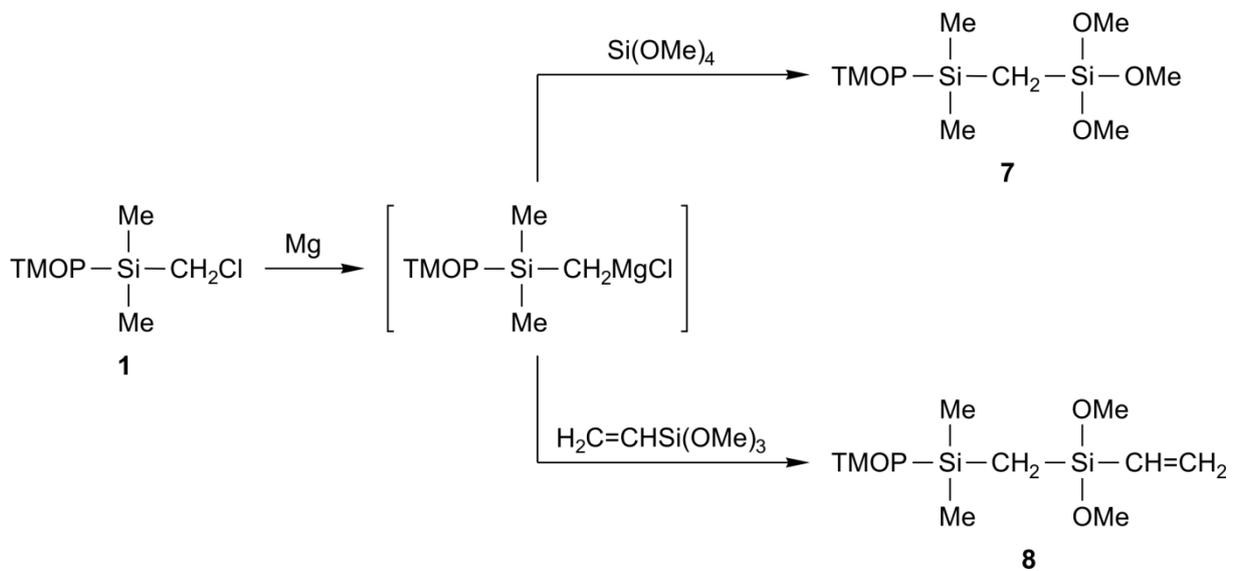
Die kontinuierliche Verringerung der Ausbeute mit steigender Anzahl der Chlor-Atome der Reaktanden lässt sich durch die steigende Reaktivität der gebildeten Produkte und die damit verbundenen Komplikationen bei der Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsgemische erklären.

Die Identitäten von **3–6** wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3-3

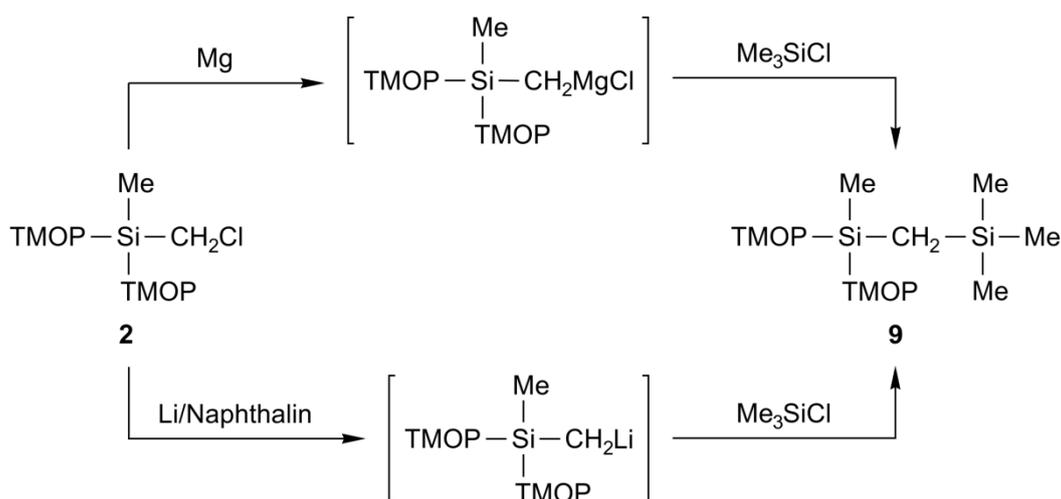
Die TMOP-substituierten (Silylmethyl)silane **7**^[24] und **8**^[24] wurden gemäß *Schema 3-4* dargestellt.



Schema 3-4

Durch Umsetzung mit einem Überschuss Magnesium^[29] in siedendem Tetrahydrofuran wurde Verbindung **1** in das entsprechende Grignard-Reagenz (TMOP)Me₂SiCH₂MgCl überführt und dieses anschließend mit einem Mol-Äquivalent Tetramethoxysilan in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde **7** in einer Ausbeute von 54% als farblose viskose Flüssigkeit isoliert. Durch Umsetzung des oben genannten Grignard-Reagenzes mit Trimethoxy(vinyl)silan in siedendem Tetrahydrofuran und anschließende destillative Aufreinigung wurde **8** in einer Ausbeute von 62% als farblose viskose Flüssigkeit erhalten. Die Identitäten von **7** und **8** wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

Das zweifach TMOP-substituierte (Silylmethyl)silan **9**^[24] wurde gemäß *Schema 3-5* über zwei verschiedene Synthesewege ausgehend von **2** dargestellt.



Schema 3-5

Methode A. In Analogie zur Synthese von Verbindung **3** (*Schema 3-3*) wurde zunächst Verbindung **2** durch Umsetzung mit einem Überschuss Magnesium^[29] in siedendem Tetrahydrofuran in das entsprechende Grignard-Reagenz (TMOP)₂MeSiCH₂MgCl überführt und dieses anschließend mit einem Mol-Äquivalent Chlortrimethylsilan in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan wurde **9** in einer Ausbeute von 18% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

Die geringe Ausbeute ließ sich mittels GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung erklären. Diese zeigte bei vollständigem Reaktionsumsatz lediglich 30% Produktbildung (**9**) und zusätzlich die Bildung eines komplexen Substanzgemisches an. Aus diesem Grund musste eine alternative Synthesemethode zur Darstellung von **9** ausgearbeitet werden.

Methode B. In Anlehnung an Lit. [6e] wurde Verbindung **2** zunächst durch Umsetzung mit zwei Mol-Äquivalenten Lithium in Gegenwart von zwei Mol-Äquivalenten Naphthalin in Tetrahydrofuran bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in das entsprechende Lithium-Reagenz $(\text{TMOP})_2\text{MeSiCH}_2\text{Li}$ überführt, welches dann mit einem Mol-Äquivalent Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt wurde. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan wurde **9** in einer Ausbeute von 56% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

Durch Verwendung des Lithium- statt des Grignard-Reagenzes konnte folglich die Ausbeute von **9** signifikant verbessert werden (18 \rightarrow 56%).

Die Identität von **9** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

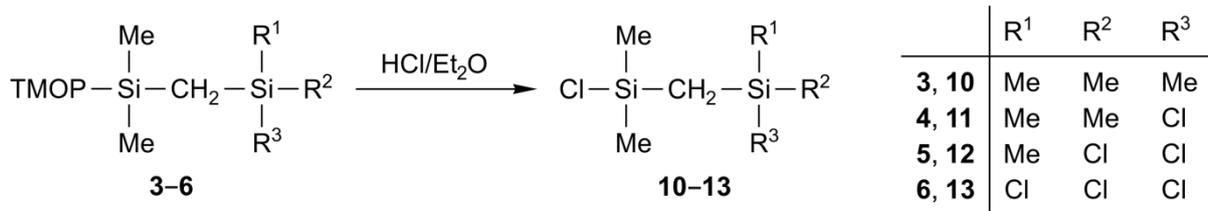
3.1.3 Synthese der Chlor- bzw. Methoxysilane durch Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe

3.1.3.1 Abspaltung mit Chlorwasserstoff

Wie bereits in früheren Studien gezeigt wurde,^[8] ist es möglich, die TMOP-Schutzgruppe selektiv mit Chlorwasserstoff in Diethylether und alternativ mit Methanol in Anwesenheit katalytischer Mengen von Trifluoressigsäure abzuspalten. Die Chlorsilane **10**,^[20] **11**,^[21] **12**^[22] und **13**^[23] wurden gemäß *Schema 3-6* ausgehend von den jeweiligen TMOP-substituierten (Silylmethyl)silanen **3–6** durch Umsetzung mit jeweils einem Mol-Äquivalent Chlorwasserstoff in Diethylether bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Nach Abtrennung des gebildeten 1,3,5-Trimethoxybenzols durch Kristallisation (nachgewiesen durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung (C_6D_6) sowie durch GC/MS-Analyse) und anschließender destillativer Aufarbeitung wurden **10–13** in einer Ausbeute von 75% (**10**), 68% (**11**), 61% (**12**) bzw. 56% (**13**) als farblose Flüssigkeiten isoliert. Die Identitäten von **10–13** wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

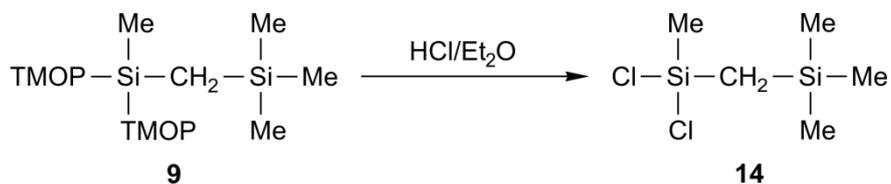
Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte bei allen Umsetzungen selektiv und nahezu quantitativ (gaschromatographische Reaktionskontrolle).

Die erforderliche vollständige Abtrennung des 1,3,5-Trimethoxybenzols durch eine Kombination aus Kristallisation und Destillation lässt aufgrund von Ausbeuteverlusten keine besseren Ausbeuten von **10–13** zu.



Schema 3-6

Das Dichlorsilan **14** wurde in analoger Weise gemäß *Schema 3-7* durch Umsetzung von **9** mit zwei Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C dargestellt.



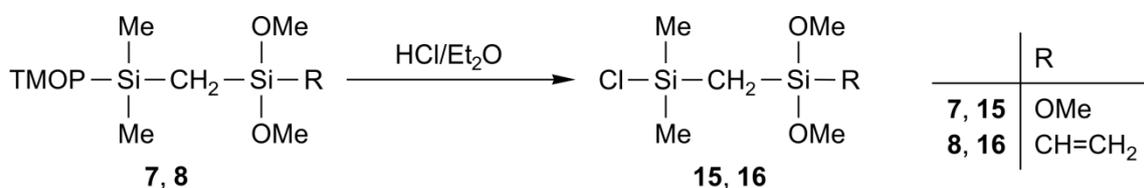
Schema 3-7

Nach vollständiger Abtrennung des gebildeten 1,3,5-Trimethoxybenzols durch Kristallisation (nachgewiesen durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung (C_6D_6) sowie durch GC/MS-Analyse) und anschließender destillativer Aufarbeitung wurde **14** in einer Ausbeute von 54% als farblose Flüssigkeit isoliert und dessen Identität durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppen erfolgte bei dieser Umsetzung ebenfalls selektiv und nahezu quantitativ (gaschromatographische Reaktionskontrolle).

3.1.3.2 Versuche zur Abspaltung mit Chlorwasserstoff

Die Chlorsilane **15**^[24] und **16**^[24] sollten gemäß *Schema 3-8*, in Analogie zu den in Kapitel 3.1.3.1 beschriebenen Synthesen, durch Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe von Verbindung **7** bzw. **8** mit jeweils einem Mol-Äquivalent Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C dargestellt werden.

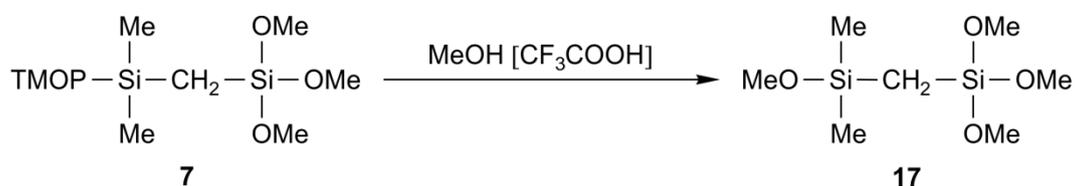


Schema 3-8

In beiden Fällen wurde durch GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung die Bildung der gewünschten Produkte zusammen mit anderen nicht näher bestimmbareren Nebenprodukten nachgewiesen. Durch die im sauren Milieu ebenfalls begünstigte Si–O-Bindungsspaltung war es nicht möglich **15** bzw. **16** in reiner Form zu isolieren. Beide Verbindungen konnten lediglich in einer Reinheit von *ca.* 80% als farblose Flüssigkeiten isoliert und durch GC/MS-Analyse sowie NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) nachgewiesen werden.

3.1.3.3 Abspaltung mit Methanol

Das Methoxysilan **17** wurde gemäß *Schema 3-9* durch Umsetzung von **7** mit einem Überschuss Methanol in Gegenwart von Trifluoressigsäure in Diethylether bei 0 °C dargestellt.



Schema 3-9

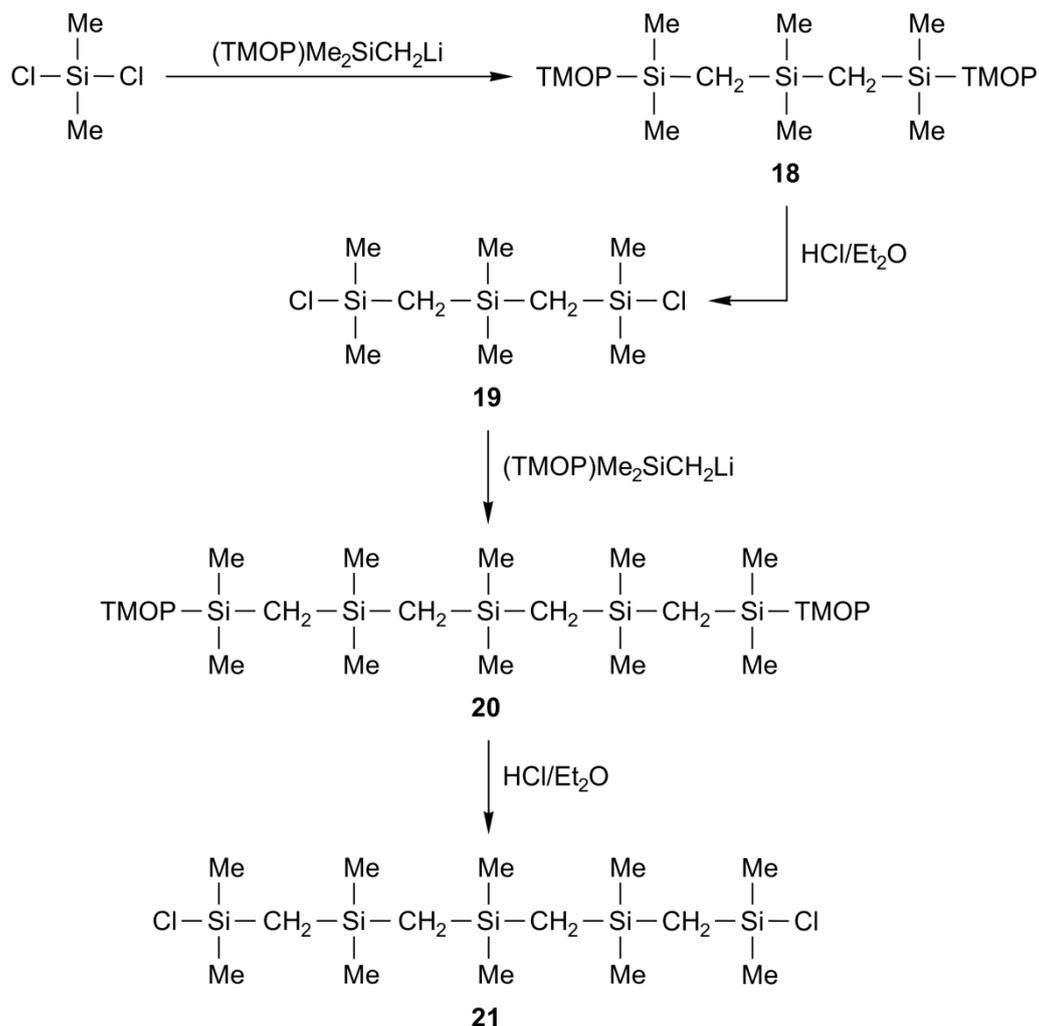
Nach vollständiger Abtrennung des gebildeten 1,3,5-Trimethoxybenzols durch Kristallisation (nachgewiesen durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung (C_6D_6) sowie durch GC/MS-Analyse) und anschließender destillativer Aufarbeitung wurde **17** in einer Ausbeute von 58% als farblose Flüssigkeit isoliert und die Identität durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte auch hier selektiv und nahezu quantitativ (gaschromatographische Reaktionskontrolle).

3.2 Synthese der α,ω -Dichlorcarbosilane

Das α,ω -Dichlorcarbosilan **21** wurde gemäß *Schema 3-10* ausgehend von Dichlordimethylsilan in einer vierstufigen Synthese dargestellt. Zunächst wurde Verbindung **1** durch Umsetzung mit einem Mol-Äquivalent Lithium^[30] in Gegenwart von einem Mol-Äquivalent Naphthalin in Tetrahydrofuran bei –30 °C in das entsprechende Lithium-Reagenz (TMOP) $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Li}$ überführt. Durch dessen Umsetzung mit 0.5 Mol-Äquivalenten Dichlordimethylsilan in Tetrahydrofuran bei –30 °C wurde das 1,5-Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)-carbosilan **18** dargestellt und nach Kristallisation aus *n*-Pentan in einer Ausbeute von 78% als

farblos kristalliner Feststoff isoliert. Nach weiterer Umsetzung von **18** mit zwei Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C und vollständiger Abtrennung des gebildeten 1,3,5-Trimethoxybenzols durch Kristallisation (nachgewiesen durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Lösung (C_6D_6) sowie durch GC/MS-Analyse) wurde das entsprechende 1,5-Dichlorcarbosilan **19** in einer Ausbeute von 48% als farblose Flüssigkeit erhalten. Im nachfolgenden Reaktionsschritt wurde **19** mit zwei Mol-Äquivalenten $(\text{TMOP})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Li}$ in Tetrahydrofuran bei -30 °C umgesetzt, um schließlich das 1,9-Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbosilan **20** darzustellen, welches in einer Ausbeute von 61% als farblose viskose Flüssigkeit erhalten wurde. Nach Umsetzung von **20** mit zwei Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C wurde im letzten Syntheseschritt das entsprechende 1,9-Dichlorcarbosilan **21** dargestellt und in einer Ausbeute von 62% als farblose Flüssigkeit isoliert. Die Identitäten von **18–21** wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) und, im Falle von **18**, zusätzlich durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 3-10

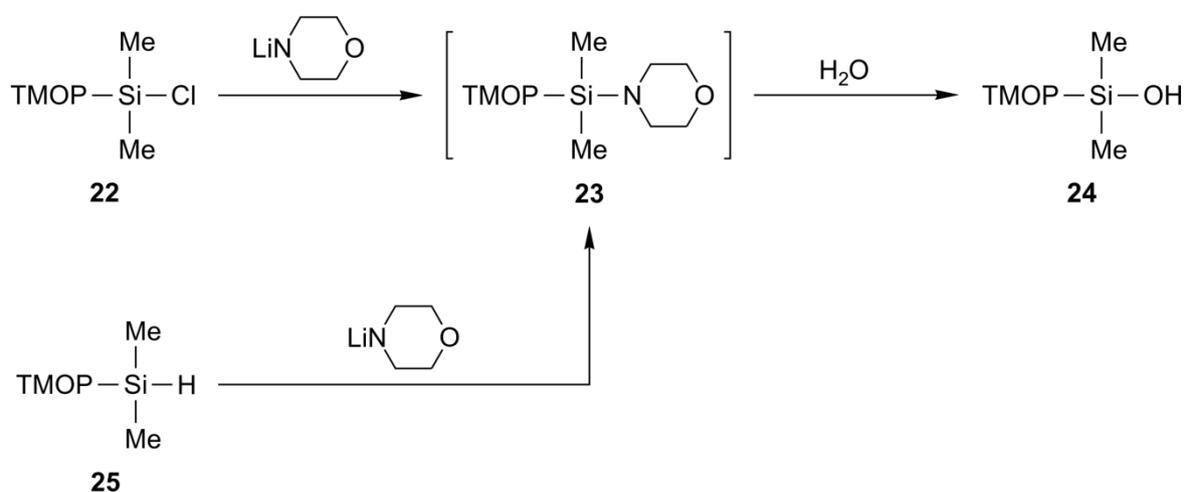
Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppen erfolgte bei den Reaktionen **18** → **19** und **20** → **21** selektiv und nahezu quantitativ (gaschromatographische Reaktionskontrolle).

3.3 Synthese der TMOP-substituierten Siloxane

3.3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen: TMOP-substituierte Silanole

3.3.1.1 Synthese von Verbindung **24**

Das TMOP-substituierte Silanol **24**^[28] wurde gemäß *Schema 3-11* über zwei verschiedene Synthesewege dargestellt.



Schema 3-11

Methode A. In Anlehnung an frühere eigene Arbeiten^[28] wurde zunächst Morpholin mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in das entsprechende Lithiumamid überführt und dieses mit **22**^[28] in *n*-Pentan bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Das resultierende TMOP-Silan **23**^[28] (nachgewiesen durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie in Lösung (C_6D_6) sowie durch GC/MS-Analyse) wurde nicht isoliert, sondern durch anschließende wässrige Aufarbeitung direkt in **24** überführt. Nach Kristallisation aus *n*-Pentan wurde **24** in einer Ausbeute von 77% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

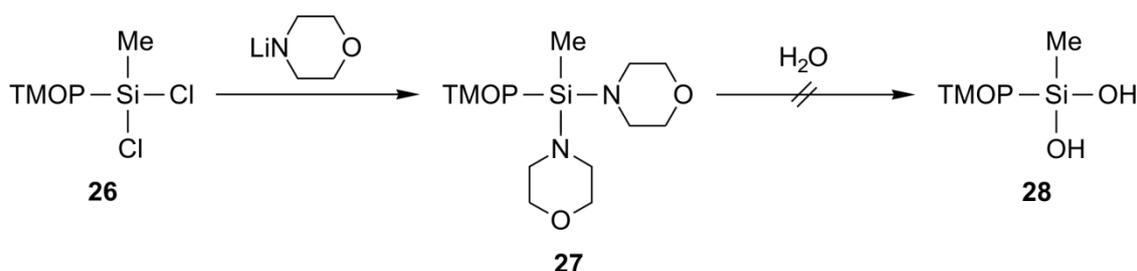
Methode B. Alternativ wurde **24** durch Umsetzung von **25**^[28] mit einem Mol-Äquivalent Lithiummorpholid (erhalten aus der Reaktion von Morpholin mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) in *n*-Pentan bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Nach anschließender wässriger Aufarbeitung und Kristallisation aus *n*-Pentan wurde schließlich **24** in einer Ausbeute von 84% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Auch bei dieser Synthese

wurde **23** (nachgewiesen durch GC/MS-Analyse) nicht isoliert. Die Identität von **24** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt. Die Umsetzung von **25** mit Morpholin führte nicht zum Zwischenprodukt **23** (kein Reaktionsumsatz auch bei längerer Reaktionszeit und höherer Reaktionstemperatur), weshalb schließlich Lithiummorpholid als Reaktionspartner verwendet wurde.

Verbindung **25** wurde unter deutlicher Optimierung der Ausbeute (84%) in Anlehnung an Lit. [28] dargestellt und die Identität zusätzlich durch Elementaranalyse (C, H) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.1.2 Versuche zur Synthese von Verbindung 28

Es wurde versucht, das TMOP-substituierte Silandiol **28** gemäß *Schema 3-12* in Analogie zu der Synthese von **24**, ausgehend von **26**,^[19i] in einer zweistufigen Synthese darzustellen.



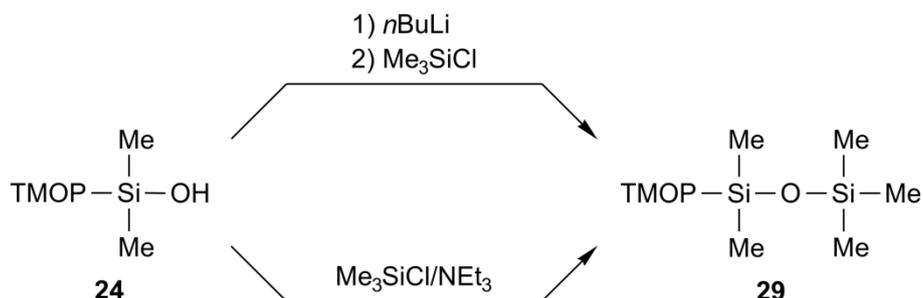
Schema 3-12

Im ersten Syntheseschritt wurde **26** mit zwei Mol-Äquivalenten Lithiummorpholid (erhalten aus der Reaktion von Morpholin mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$) in *n*-Pentan bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und **27** in einer Ausbeute von 72% als farbloser amorpher Feststoff erhalten. Die Identität von **27** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

Anschließend wurde versucht, Verbindung **27** durch Umsetzung mit zwei Mol-Äquivalenten Wasser in Diethylether bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in das entsprechende Silandiol **28** zu überführen. Bei dieser Temperatur konnte allerdings kein Reaktionsumsatz beobachtet werden (GC/MS-Analyse). Auch durch weitere Zugabe von zehn Mol-Äquivalenten Wasser konnte keine Reaktion nachgewiesen werden. Die Umsetzung von **27** mit zwei Mol-Äquivalenten Wasser in siedendem Diethylether führte ebenfalls nicht zur Bildung von **28**. GC/MS-Analysen der Reaktionsmischung zeigten bei dieser Reaktionsführung die Bildung von 1,3,5-Trimethoxybenzol, Morpholin und einem Gemisch aus nicht näher identifizierbaren Verbindungen.

3.3.2 Synthese von Verbindung 29

Das TMOP-substituierte Disiloxan **29**^[8c] wurde gemäß *Schema 3-13* ausgehend von **24** über zwei verschiedene Synthesewege dargestellt.



Schema 3-13

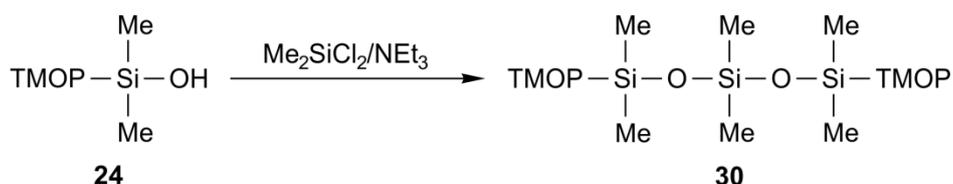
Methode A. Durch Umsetzung von **24** mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium in Diethylether bei 0 °C und anschließende Zugabe von einem Mol-Äquivalent Chlortrimethylsilan in Diethylether bei 0 °C wurde **29** dargestellt und nach Kristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 32% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

Die geringe Ausbeute ließ sich mittels GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung erklären. Diese zeigte bei vollständigem Reaktionsumsatz neben der Bildung von **29** (40%) zusätzlich die Bildung eines komplexen Substanzgemisches an, was zu einer deutlichen Erschwerung der Aufreinigung des Produktes führte. Aus diesem Grund wurde eine alternative Synthesemethode zur Darstellung von **29** erarbeitet.

Methode B. Verbindung **24** wurde durch Umsetzung mit einem Mol-Äquivalent Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin in einer Mischung aus *n*-Pentan und Diethylether (3:1 v/v) bei 20 °C in das gewünschte Produkt **29** überführt. GC/MS-Analysen der Reaktionsmischung zeigten bei dieser Reaktionsführung die Bildung von nur wenigen Nebenprodukten an. Das Siloxan **29** wurde nach Kristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 85% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **29** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.3 Synthese von Verbindung 30

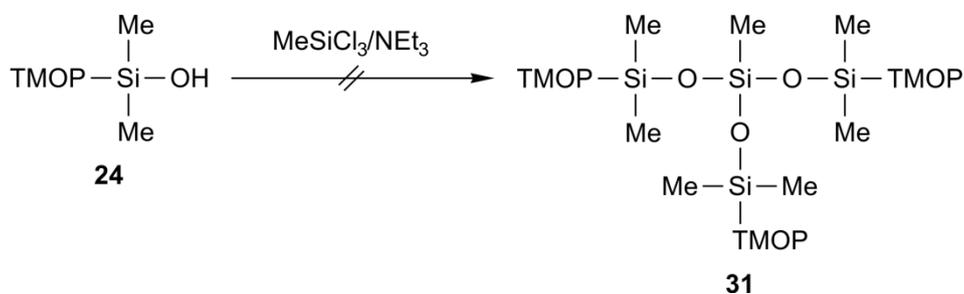
Das zweifach TMOP-substituierte Trisiloxan **30** wurde gemäß *Schema 3-14* in Analogie zu der Synthese von **29** durch Umsetzung von zwei Mol-Äquivalenten **24** mit einem Mol-Äquivalent Dichlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin in einer Mischung aus *n*-Pentan und Diethylether (2:1 v/v) bei 20 °C dargestellt und in einer Ausbeute von 59% als farblose viskose Flüssigkeit isoliert. Die Identität von **30** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.



Schema 3-14

3.3.4 Versuche zur Synthese von Verbindung 31

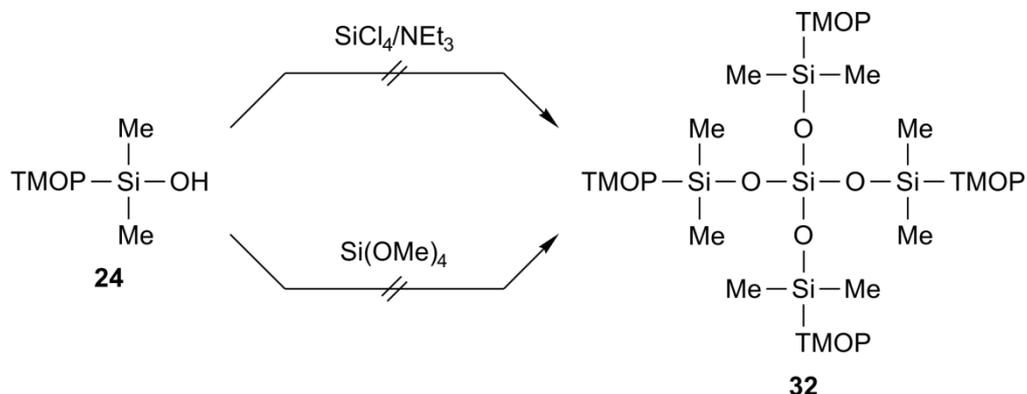
Es wurde versucht, das verzweigte dreifach TMOP-substituierte Tetrasiloxan **31** gemäß *Schema 3-15* in Analogie zu der Synthese von **30** durch Umsetzung von drei Mol-Äquivalenten **24** mit einem Mol-Äquivalent Trichlor(methyl)silan in Gegenwart von Triethylamin in einer Mischung aus *n*-Pentan und Diethylether (2:1 v/v) bei 20 °C darzustellen. Die Zielverbindung **31** konnte allerdings durch GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung nicht nachgewiesen werden. Es wurde lediglich die Bildung eines zweifach substituierten Produktes – neben einer Vielzahl anderer, nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte – detektiert. Auch die Umsetzung in siedendem Lösungsmittel führte nicht zur Bildung von **31**, stattdessen wurde dadurch die Anzahl der Nebenprodukte erhöht.



Schema 3-15

3.3.5 Versuche zur Synthese von Verbindung 32

Es wurde versucht, das verzweigte vierfach TMOP-substituierte Pentasiloxan **32** gemäß *Schema 3-16* ausgehend von **24** über zwei verschiedene Synthesewege darzustellen.



Schema 3-16

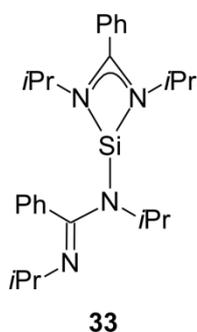
Methode A. In Analogie zu der Synthese von **30** wurde versucht, Verbindung **32** durch Umsetzung von vier Mol-Äquivalenten **24** mit einem Mol-Äquivalent Tetrachlorsilan in Gegenwart von Triethylamin in einer Mischung aus siedendem *n*-Pentan und Diethylether (2:1 v/v) darzustellen. GC/MS-Analysen der Reaktionsmischung lieferten allerdings keinen Hinweis auf die Bildung von **32**. Stattdessen wurde nur die Bildung eines zweifach substituierten Produktes neben einer Vielzahl anderer, nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte detektiert.

Methode B. Alternativ wurde versucht, Verbindung **32** durch Umsetzung von vier Mol-Äquivalenten **24** mit einem Mol-Äquivalent Tetramethoxysilan in siedendem Diethylether zu synthetisieren. Auch bei dieser Reaktionsführung konnte durch GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung lediglich das zweifach substituierte Produkt als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Dieses konnte allerdings aufgrund der vielen Nebenprodukte mit den verfügbaren Mitteln nicht isoliert werden.

4 Synthese cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine

Beiträge zur Chemie Donor-stabilsierter Silylene

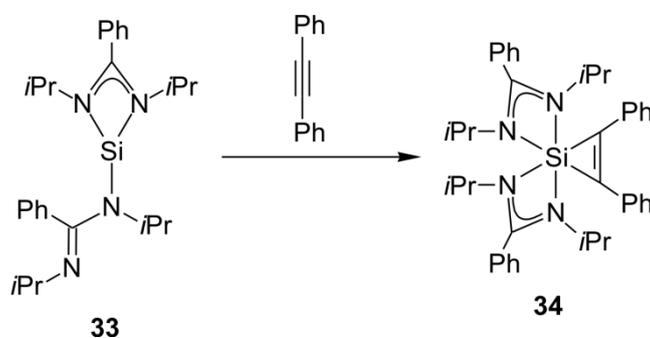
Die erfolgreiche Synthese des Donor-stabilisierten Silylens **33**^[14a] mit einem bidentaten und einem monodentaten Amidinato-Liganden (Struktur im Festkörper) ermöglicht den Zugang zu einem breiten Forschungsfeld. In dieser Arbeit steht die Reaktivität von **33** gegenüber organischen Alkinen, 1,3-Dienen und 1,2-Diketonen im Fokus. In den folgenden Kapiteln werden die untersuchten Cycloadditionsreaktionen mit den ungesättigten organischen Substraten vorgestellt. Die in den jeweiligen Schemata angegebenen Strukturen der Cycloadditionsprodukte beziehen sich auf die Strukturen im Festkörper.



4.1 Synthese von siliciumhaltigen [1+2]- und [1+4]-Cycloadditionsprodukten durch Umsetzung von **33** mit ungesättigten organischen Substraten

4.1.1 Umsetzung von **33** mit 1,2-Diphenylethin — Synthese von Verbindung **34**

Verbindung **34** wurde gemäß *Schema 4-1* durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 1,2-Diphenylethin in *n*-Pentan bei -30 °C dargestellt.



Schema 4-1

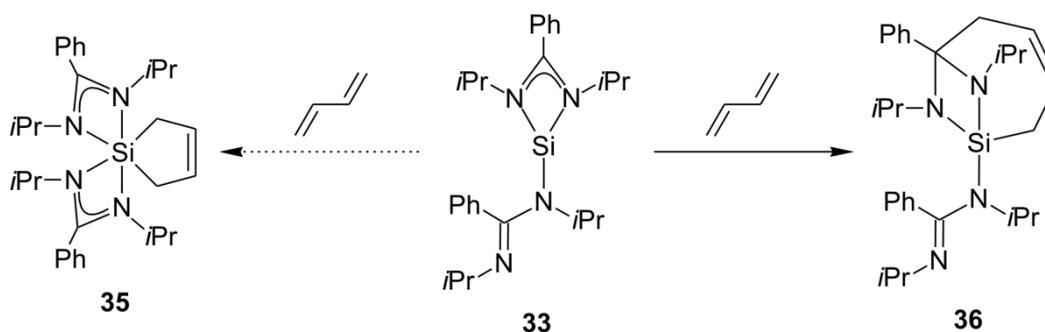
Nach Kristallisation aus Toluol wurde **34** in einer Ausbeute von 73% als gelber kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **34** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Besonders erwähnenswert ist die hohe Reaktivität des [1+2]-Cycloadditionsproduktes **34** in Lösung. Je nach verwendetem NMR-Lösungsmittel konnte ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von gelb zu grün (C_6D_6) bzw. rot ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$) beobachtet werden. Bereits vier Stunden nach der ersten NMR-spektroskopischen Messung konnten durch ^1H - und ^{29}Si -NMR-Analysen nur noch Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

4.1.2 Umsetzung von **33** mit 1,3-Dienen

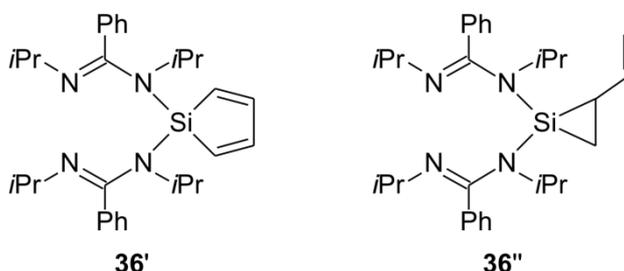
4.1.2.1 Synthese von Verbindung **36**

Durch Umsetzung von **33** mit *ca.* einem Mol-Äquivalent 1,3-Butadien in *n*-Hexan bei 0 °C wurde nicht wie erwartet der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **35** erhalten. Stattdessen bildete sich der bicyclische ungesättigte Silaheterocyclus **36**, welcher aus *n*-Hexan kristallisiert und in einer Ausbeute von 78% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde (Schema 4-2). Die Identität von **36** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 4-2

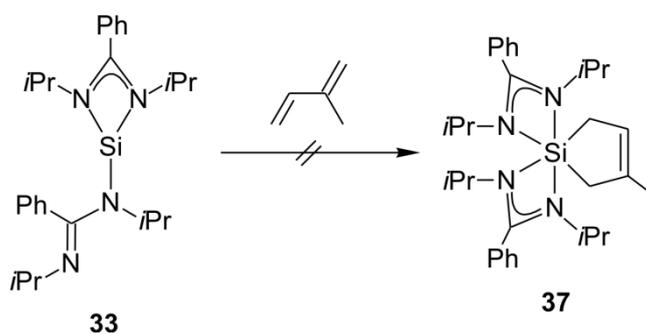
Denkbare Intermediate^[16i,k] bei der Bildung von **36** könnten die Verbindungen **36'** und/oder **36''** (Schema 4-3) bzw. die entsprechenden pentakoordinierten Spezies mit einem bidentaten und einem monodentaten Amidinato-Liganden sein. Für diese Annahme existiert allerdings kein experimenteller Beweis.



Schema 4-3

4.1.2.2 Versuche zur Synthese von Verbindung **37**

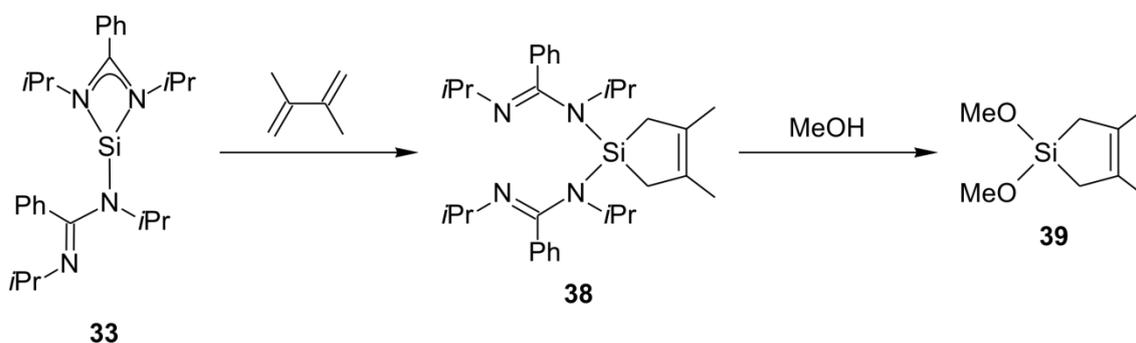
Verbindung **37** wurde versucht gemäß Schema 4-4 durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 2-Methyl-1,3-butadien in siedendem *n*-Hexan darzustellen. Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) konnte allerdings nur die Bildung eines komplexen Substanzgemisches beobachtet werden, aus dem sich die gewünschte Verbindung mittels Kristallisation (*n*-Hexan, *n*-Pentan, Toluol) nicht isolieren ließ. Auch die Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 2-Methyl-1,3-butadien in siedendem Toluol führte nicht zum Zielprodukt.



Schema 4-4

4.1.2.3 Synthese von Verbindung 38 und Abspaltung von deren Amidinato-Liganden

Verbindung **38** wurde gemäß Lit. [14g] durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in siedendem *n*-Hexan dargestellt (*Schema 4-5*). Nach Kristallisation aus Acetonitril wurde **38** in einer Ausbeute von 88% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.



Schema 4-5

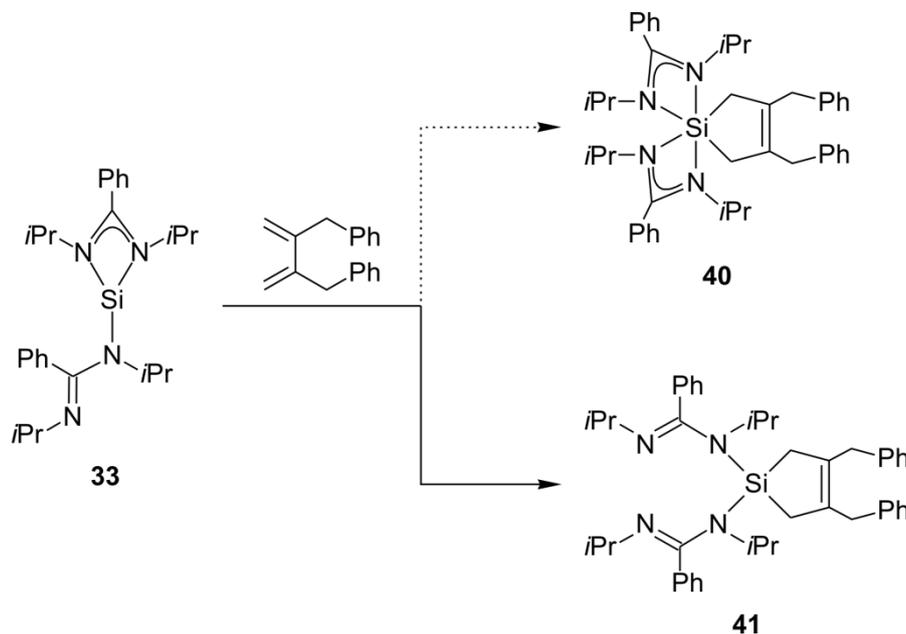
Um das Anwendungspotential der in diesem Kapitel diskutierten Cycloadditionsreaktionen für die synthetische Organosilicium-Chemie beispielhaft zu demonstrieren, wurde das 1,1-Dimethyl-1-sila-3-cyclopenten **39**^[16h] gemäß *Schema 4-5* durch Umsetzung von **38** mit zwei Mol-Äquivalenten Methanol in *n*-Pentan bei 20 °C dargestellt. Nach destillativer Abtrennung des gebildeten *N,N'*-Diisopropylbenzamidins (nachgewiesen durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie in Lösung (C₆D₆) sowie durch GC/MS-Analyse) wurde **39** in einer Ausbeute von 60% als farblose Flüssigkeit isoliert. Die Identität von **39** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

Die Abspaltung der beiden Amidinato-Liganden erfolgte bei dieser Reaktion selektiv und nahezu quantitativ (gaschromatographische Reaktionskontrolle).

4.1.2.4 Synthese von Verbindung 41

Durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 2,3-Dibenzyl-1,3-butadien in Toluol bei 20 °C wurde nicht wie erwartet der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **40** erhalten. Stattdessen bildete sich der Silacyclus **41**, welcher aus *n*-Hexan kristallisiert und in einer Ausbeute von 78% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde (*Schema 4-6*). Die Identität von **41** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und

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

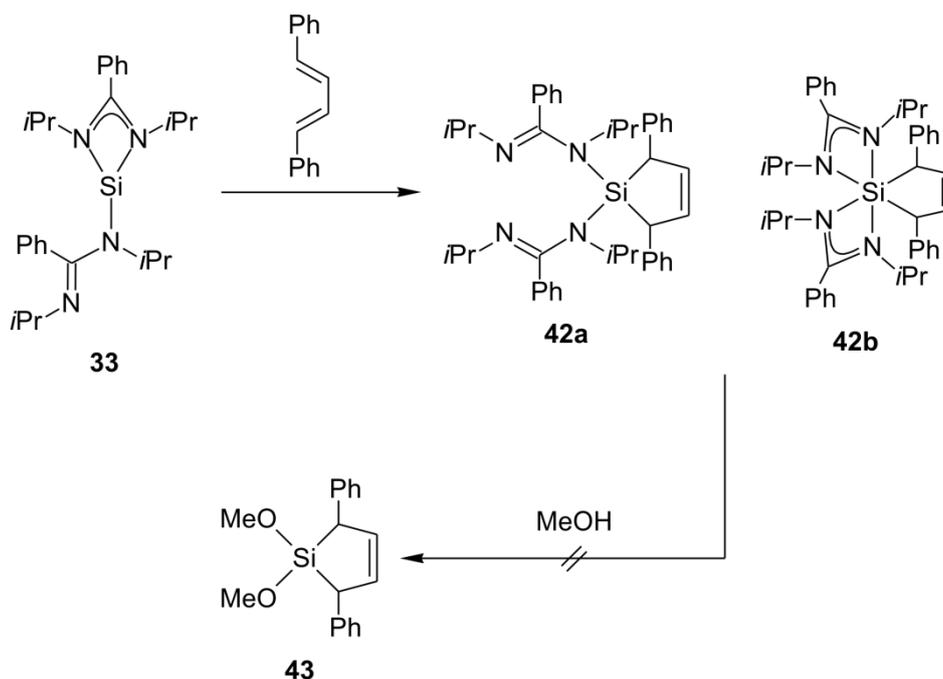


Schema 4-6

4.1.2.5 Synthese von Verbindung **42** und Versuche zur Abspaltung von deren Amidinato-Liganden

Nach Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien in Toluol bei 20 °C und Kristallisation aus *n*-Hexan wurde der Silacyclus **42** als Cokristallisat aus den isomeren tetra- und hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen **42a** und **42b** (Stoffmengenverhältnis 1:1) in einer Ausbeute von 85% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert (Schema 4-7). Die Identität von **42** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Die Bildung eines Cokristallisats aus isomere tetra- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Spezies stellt eine Besonderheit dar, welche bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde.

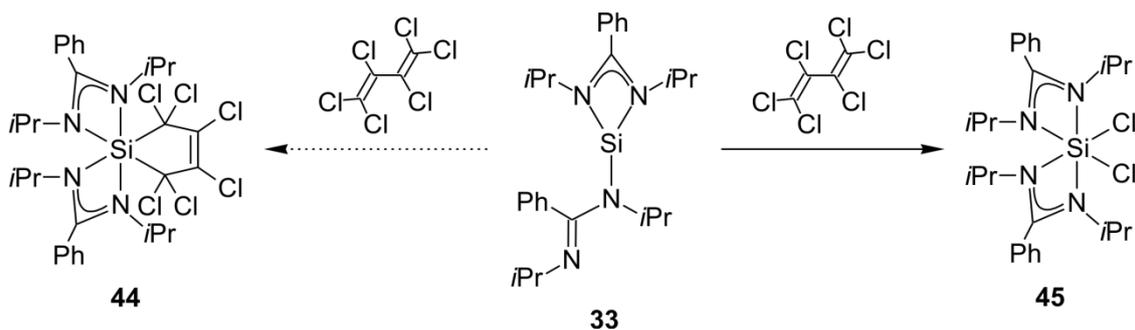


Schema 4-7

Im Anschluss wurde versucht, gemäß *Schema 4-7* durch Umsetzung von **42** mit zwei Mol-Äquivalenten Methanol in *n*-Pentan bei 20 °C das entsprechende 1,1-Dimethyl-1-sila-3-cyclopenten **43** darzustellen. Die Reaktionskontrolle mittels GC/MS-Analyse zeigte jedoch neben dem Spaltprodukt *N,N'*-Diisopropylbenzamidin auch die Bildung eines komplexen Substanzgemisches, aus welchem sich die gesuchte Verbindung nicht isolieren ließ.

4.1.2.6 Synthese von Verbindung 45

Durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent Hexachlor-1,3-butadien in Toluol bei –35 °C wurde nicht wie erwartet der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **44** erhalten. Stattdessen bildete sich die literaturbekannte Verbindung **45**,^[31] welche nach Kristallisation aus Toluol in einer Ausbeute von 81% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde (*Schema 4-8*). Die bei dieser Reaktion gebildeten Nebenprodukte wurden nicht identifiziert. Da **45** bereits literaturbekannt ist, wurde die Identität lediglich durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

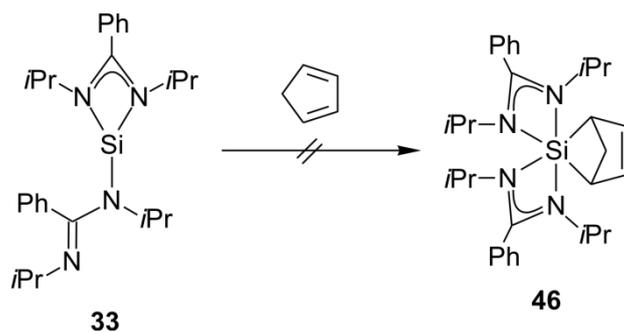


Schema 4-8

4.1.3 Umsetzung von 33 mit cyclischen 1,3-Dienen und Cyclooctatetraen

4.1.3.1 Versuche zur Synthese von Verbindung 46

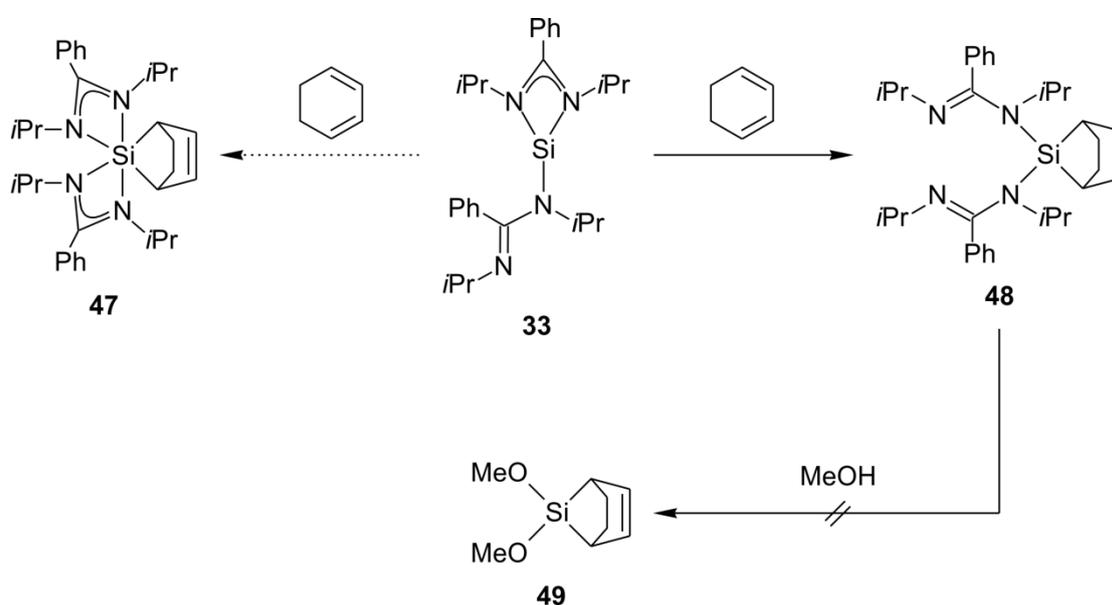
Es wurde versucht, Verbindung **46** gemäß *Schema 4-9* durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 1,3-Cyclopentadien (erhalten durch thermische Spaltung aus Dicyclopentadien (Retro-Diels-Alder-Reaktion)) in *n*-Hexan sowohl bei 20 °C als auch bei –30 °C darzustellen. Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) konnte allerdings nur die Bildung eines komplexen Substanzgemisches beobachtet werden, aus welchem sich die gesuchte Verbindung mittels Kristallisation (*n*-Hexan, Toluol) nicht isolieren ließ. Auch die Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 1,3-Cyclopentadien in Toluol sowohl bei 20 °C als auch bei –30 °C führte nicht zum Zielprodukt.



Schema 4-9

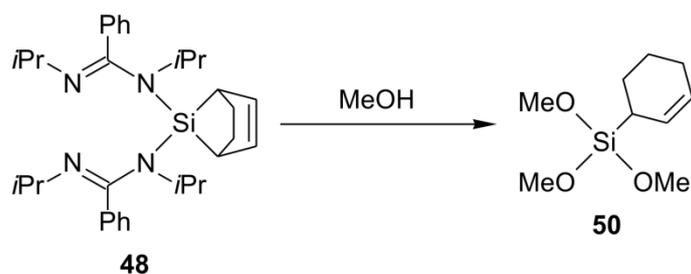
4.1.3.2 Synthese von Verbindung **48** und Versuche zur Abspaltung von deren Amidinato-Liganden

Durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 1,3-Cyclohexadien in siedendem *n*-Hexan wurde nicht wie erwartet der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **47** erhalten. Stattdessen bildete sich der Silabicyclus **48**, welcher nach Kristallisation aus *n*-Hexan in einer Ausbeute von 72% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde (*Schema 4-10*). Die Identität von **48** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 4-10

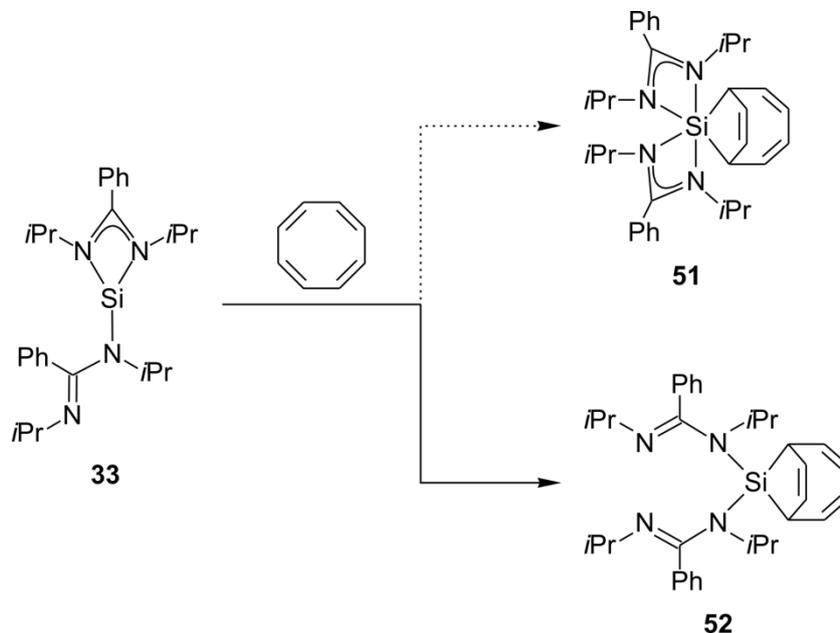
Im Anschluss wurde versucht, gemäß *Schema 4-10* durch Umsetzung von **48** mit zwei Mol-Äquivalenten Methanol in *n*-Hexan bei 20 °C das entsprechende 2,5-verbrückte 1,1-Dimethoxy-1-sila-3-cyclopenten **49** darzustellen. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht in der Reaktionsmischung detektiert werden. Stattdessen lässt die GC/MS-Analyse neben der Bildung des Spaltproduktes *N,N'*-Diisopropylbenzamidin auf die Bildung des Trimethoxysilans **50** in sehr geringen Mengen (10%) schließen (*Schema 4-11*), welches allerdings mit den vorhandenen Mitteln nicht isoliert werden konnte.



Schema 4-11

4.1.3.3 Synthese von Verbindung 52

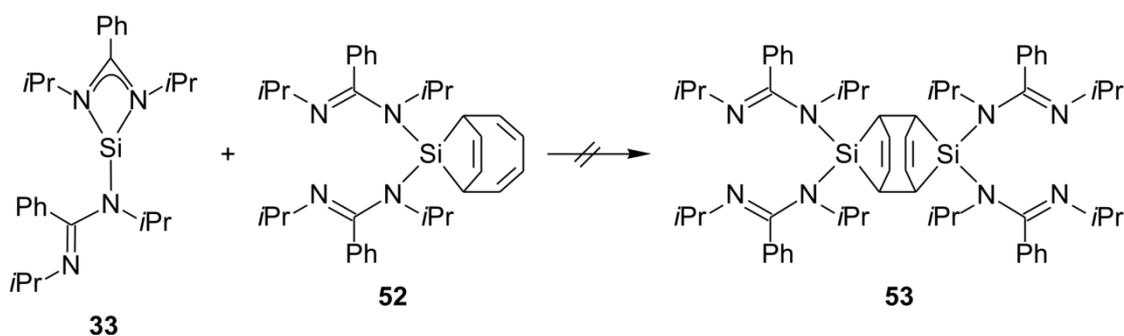
Durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent Cyclooctatetraen in Toluol bei 20 °C wurde nicht wie erwartet der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **51** erhalten. Stattdessen bildete sich der Silabicyclus **52**, welcher nach Kristallisation aus *n*-Hexan in einer Ausbeute von 82% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert wurde (Schema 4-12). Die Identität von **52** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 4-12

4.1.3.4 Versuche zur Synthese von Verbindung 53

Es wurde versucht, Verbindung **53** gemäß *Schema 4-13* durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent **52** in siedendem Toluol darzustellen. Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) konnte keine Reaktion festgestellt werden. Auch nach mehrtägigem Erhitzen in siedendem Toluol lagen beide Edukte unverändert vor.

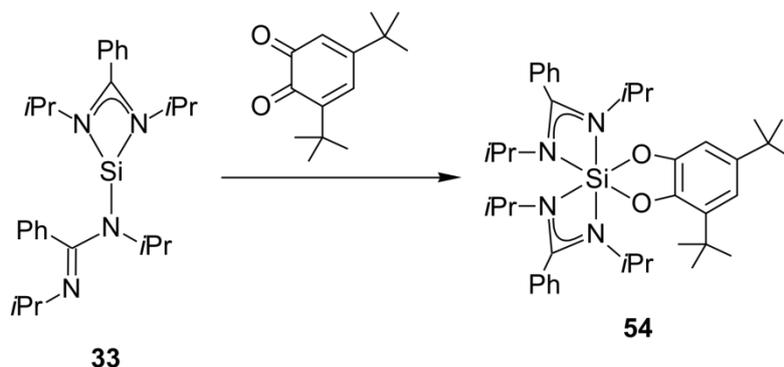


Schema 4-13

4.1.4 Umsetzung mit 1,2-Diketonen

4.1.4.1 Synthese von Verbindung 54

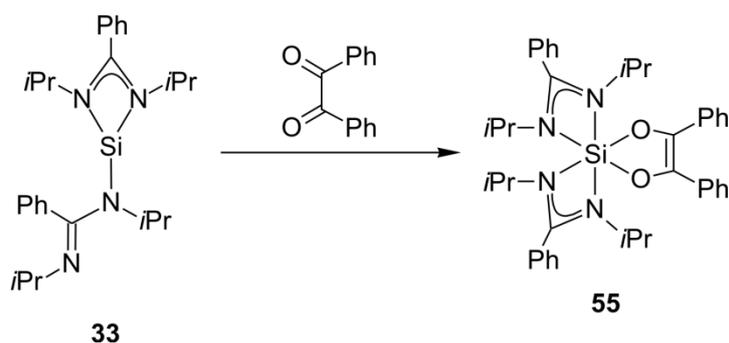
Verbindung **54** wurde gemäß *Schema 4-14* durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon in *n*-Hexan bei 20 °C dargestellt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan wurde **54** in einer Ausbeute von 81% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **54** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 4-14

4.1.4.2 Synthese von Verbindung 55

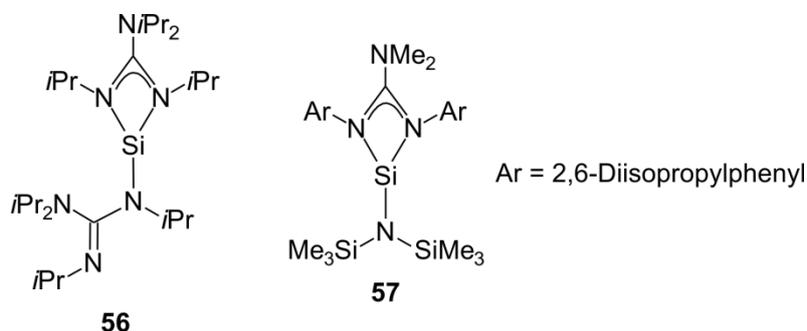
Verbindung **55** wurde gemäß *Schema 4-15* durch Umsetzung von **33** mit einem Mol-Äquivalent 1,2-Diphenylethan-1,2-dion in Toluol bei 20 °C dargestellt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan wurde **55** in einer Ausbeute von 78% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **55** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Kristallstrukturanalyse sichergestellt.



Schema 4-15

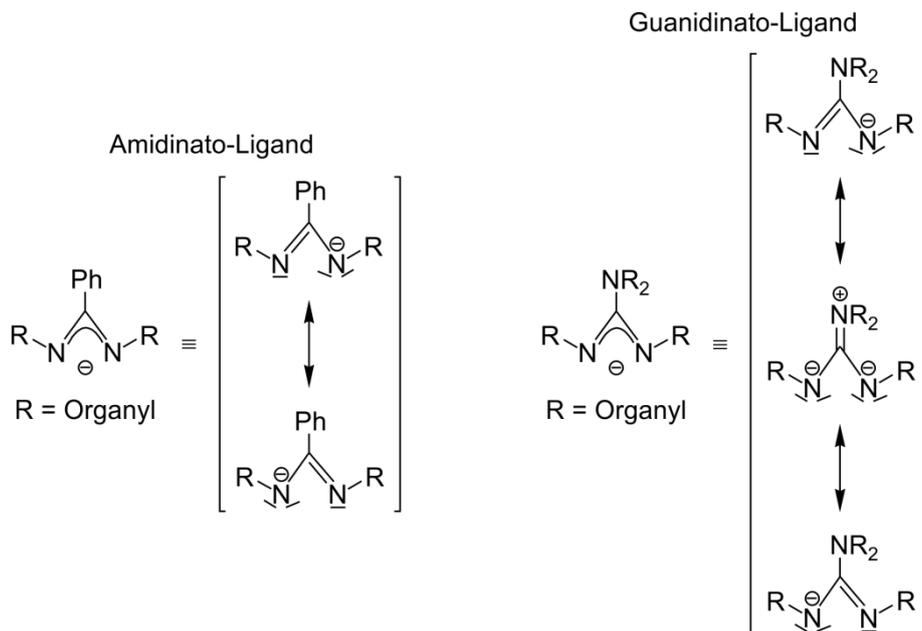
4.2 Versuche zur Synthese von siliciumhaltigen [1+4]-Cycloadditionsprodukten durch Umsetzung der Donor-stabilisierten Silylene **56** und **57** mit 1,3-Dienen

Im Rahmen der Forschungen unserer Arbeitsgruppe zur Chemie von stabilen Silicium(II)-Verbindungen konnten kürzlich zwei Donor-stabilisierte Silylene mit Guanidinato-Liganden (**56** und **57**) synthetisiert und charakterisiert werden.^[12a]



Die unterschiedliche elektronische Struktur von Amidinato- und Guanidinato-Liganden lässt auf ein differierendes Reaktivitätsprofil analoger Amidinato- und Guanidinosilicium(II)-Komplexe schließen. Durch die zusätzliche dritte Resonanzstruktur des Guanidinato-Liganden mit zwei Elektronenpaaren – und somit größerer Elektronendichte – an den beiden

Stickstoff-Ligandatomen zeichnet sich dieser Ligand im Vergleich zu dem Amidinato-Liganden als ein stärkerer Elektronen-Donor aus (Schema 4-16).



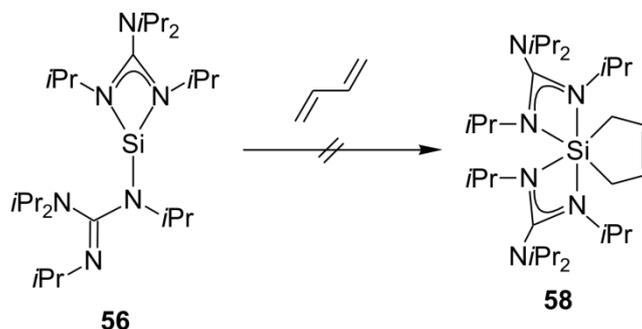
Schema 4-16

In den folgenden Kapiteln werden erste vergleichende Studien zur Reaktivität von **56** und **57** gegenüber 1,3-Dienen beschrieben. Beide Silylene wurden gemäß Lit. [12a] synthetisiert. Die erhaltenen analytischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4.2.1 Umsetzungen des Donor-stabilisierten Silylens **56**

4.2.1.1 Versuche zur Synthese von Verbindung **58**

Es wurde versucht, Verbindung **58** gemäß Schema 4-17 durch Umsetzung von **56** mit *ca.* einem Mol-Äquivalent 1,3-Butadien in siedendem Toluol darzustellen.

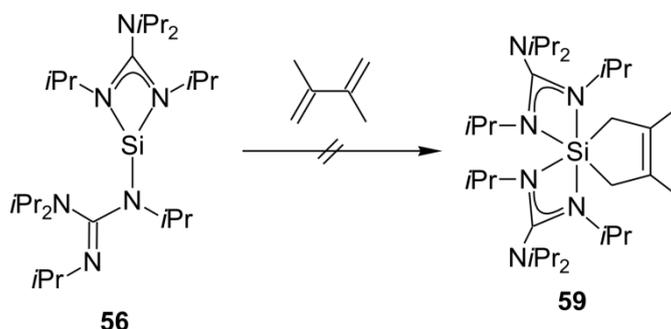


Schema 4-17

Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) konnte allerdings nur die Bildung eines komplexen Substanzgemisches beobachtet werden, aus welchem sich die gesuchte Verbindung mittels Kristallisation (*n*-Hexan, Toluol) nicht isolieren ließ. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer und die Umsetzung von **56** mit *ca.* einem Mol-Äquivalent 1,3-Butadien in Toluol bei 20 °C führten ebenfalls nicht zum Zielprodukt.

4.2.1.2 Versuche zur Synthese von Verbindung 59

Es wurde versucht, Verbindung **59** gemäß *Schema 4-18* durch Umsetzung von **56** mit einem Mol-Äquivalent 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in siedendem Toluol darzustellen.



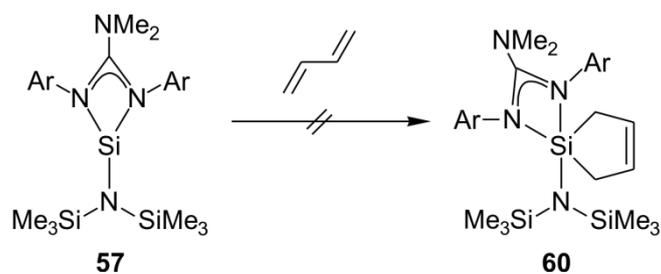
Schema 4-18

Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) konnte zunächst keine Reaktion festgestellt werden. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer führte schließlich zur Bildung eines komplexen Substanzgemisches (^1H - und ^{29}Si NMR-spektroskopische Untersuchungen), aus welchem sich die gesuchte Verbindung nicht isolieren ließ.

4.2.2 Umsetzungen des Donor-stabilisierten Silylens 57

4.2.2.1 Versuche zur Synthese von Verbindung 60

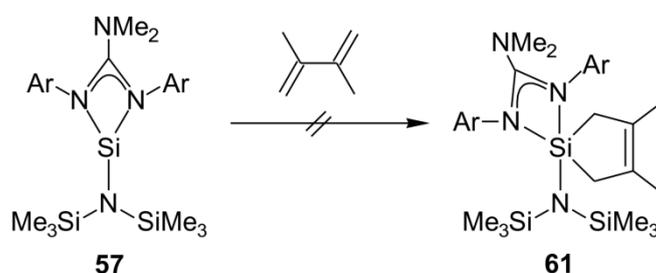
Es wurde versucht, Verbindung **60** gemäß *Schema 4-19* durch Umsetzung von **57** mit *ca.* einem Mol-Äquivalent 1,3-Butadien in Toluol bei 20 °C darzustellen. Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) konnte allerdings keine Reaktion festgestellt werden. Weder eine Verlängerung der Reaktionsdauer und die Umsetzung von **57** mit *ca.* einem Mol-Äquivalent 1,3-Butadien in *n*-Hexan bei 20 °C noch eine Reaktionsführung in siedendem Toluol führten zum Zielprodukt.



Schema 4-19

4.2.2.2 Versuche zur Synthese von Verbindung 61

Es wurde versucht, Verbindung **61** gemäß *Schema 4-20* durch Umsetzung von **57** mit einem Mol-Äquivalent 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in siedendem Toluol bzw. siedendem *n*-Hexan darzustellen.



Schema 4-20

Durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) konnte keine Reaktion festgestellt werden. Auch eine Verlängerung der Reaktionsdauer führte nicht zum Zielprodukt.

5 NMR-Untersuchungen

5.1 NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52·0.5n-C₆H₁₄** sowie von Verbindung **42**

Die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52·0.5n-C₆H₁₄** sowie auch Verbindung **42** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) untersucht.

5.1.1 NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52·0.5n-C₆H₁₄** sowie von Verbindung **42** im Festkörper

Die ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41** und **48** zeigen jeweils ein scharfes ²⁹Si-Signal, und in den ¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren werden jeweils vier ¹⁵N-Signale beobachtet (vgl. Tabelle 5-1). Die isotropen ¹⁵N-chemischen Verschiebungen von **36** im Bereich von –113.4 bis –299.4 ppm (*N*(imino)) weisen auf einen monodentaten Amidinato-Liganden und einen bidentaten *N,N*-Liganden im Molekül hin. Besonders interessant ist für Verbindung **42** das Auftreten zweier ²⁹Si-Signale mit sehr unterschiedlichen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen bei –7.7 und –131.0 ppm (vgl. Abbildung 5-1) bzw. von acht ¹⁵N-Signalen (–89.0 bis –267.0 ppm). Diese isotropen ²⁹Si- und ¹⁵N-chemischen Verschiebungen lassen auf das Vorliegen sowohl von einer tetra- als auch von einer hexakoordinierten Silicium(IV)-Spezies von **42** im Festkörper schließen (vgl. Kapitel 6.3.2).

Tabelle 5-1: Vergleich der isotropen ²⁹Si- und ¹⁵N-chemischen Verschiebungen [ppm] von **36**, **41**, **42**, **48** und **52·0.5n-C₆H₁₄** im Festkörper (*T* = 22 °C).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{15}\text{N}$
36	–32.7	–299.4, –295.1, –253.9, –113.4
41	0.6	–264.6, –258.4, –95.6, –86.0
42	–131.0 ^[a] –7.7 ^[b]	–222.4 ^[a] , –192.2 ^[a] , –191.4 ^[a] , –187.1 ^[a] –267.0 ^[b] , –259.7 ^[b] , –107.9 ^[b] , –89.0 ^[b]
48	4.2 ^[c]	–275.6, –264.0, –96.8, –92.7
52·0.5n-C₆H₁₄	–17.8 ^[d] –15.1 ^[d]	–274.2, –264.7, –107.1, –96.3 –272.3, –262.6, –100.7, –91.3

[a] Hexakoordiniertes Isomer. [b] Tetrakoordiniertes Isomer. [c] Die kristallographische Fehlordnung wurde nicht aufgelöst. [d] Das Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzsignale beträgt *ca.* 1:1 (kristallographische Fehlordnung; siehe Kapitel 6.3.1.4).

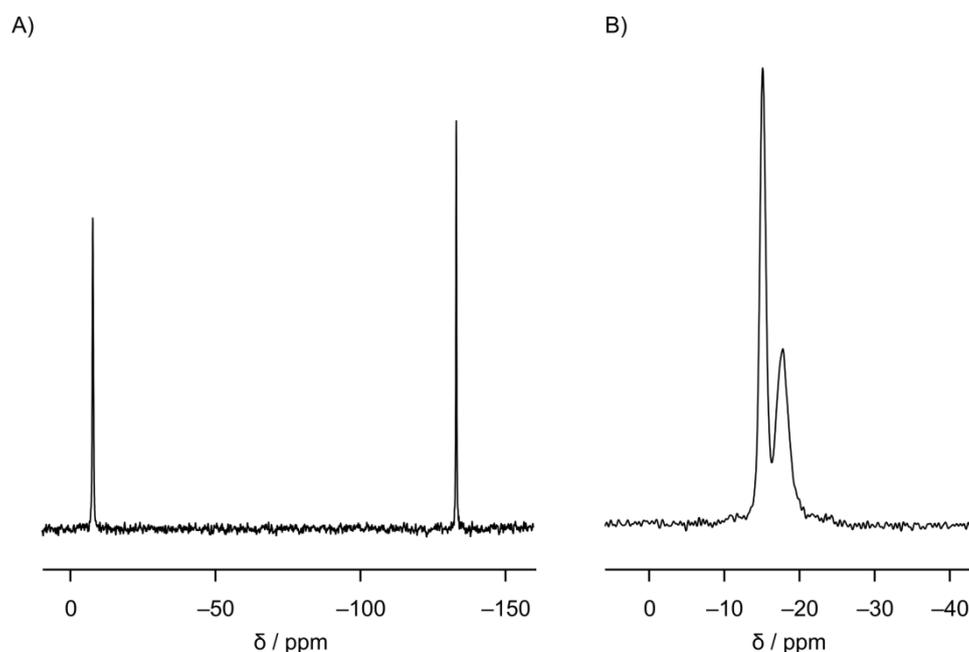


Abb. 5-1: ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum von A) **42** und von B) **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ ($T = 22\text{ °C}$).

Das in Abbildung 5-1 B) dargestellte ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ weist zwei sehr eng beieinander liegende ^{29}Si -Signale auf, was darauf schließen lässt, dass im Festkörper zwei kristallographisch verschiedene Spezies vorliegen (siehe Kapitel 6.3.1.4). Der Bereich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen spiegelt für beide Spezies eine Tetrakoordination des Si-Koordinationszentrums wieder. Entsprechend werden auch im ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum acht statt vier Signale für die Stickstoff-Atome erhalten. Die in Tabelle 5-1 aufgeführten Werte der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen für **41**, **48** und **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ entsprechen jeweils den Werten der monodentaten Amidinato-Liganden mit $\delta^{15}\text{N}(\text{imino})$ im Bereich von -86.0 bis -107.9 ppm und $\delta^{15}\text{N}(\text{amino})$ im Bereich von -258.4 bis -275.6 ppm.

5.1.2 Untersuchungen zur Dynamik von **36**, **41**, **48** und **52** in Lösung

Wie bereits bei anderen Silicium(IV)-Verbindungen mit zwei Amidinato-Liganden beobachtet wurde,^[14,18,31] zeigen auch die Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52** bei 23 °C dynamisches Verhalten in Lösung. Die Erwartung für die paarweise diastereotopen Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden wäre in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren das Auftreten von je vier Dubletts und zwei Septetts für die Protonen der Isopropyl-Gruppen. Entsprechend wären vier Resonanzsignale für die primären und zwei Resonanzsignale für die tertiären Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen in den ^{13}C -NMR-Spektren zu erwarten. Tatsächlich weisen die

hier diskutierten vier Verbindungen eine sehr unterschiedliche Anzahl an Dubletts bzw. Septetts sowie auch unterschiedlich scharfe bzw. äußerst verbreiterte Signale in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren auf (vgl. Tabelle 5-2 und Abbildung 5-2). So zeigt Verbindung **36** im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts und ein Septett für die Protonen der Isopropyl-Gruppen des bidentaten N,N -Liganden ($^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) sowie nur ein Dublett mit einer $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 6.8 Hz und ein stark verbreitertes Singulett für die Protonen der Isopropyl-Gruppen des monodentaten Amidinato-Liganden. Für die Kohlenstoff-Atome der Methyl-Gruppen des bidentaten N,N -Liganden werden zwei Resonanzsignale und für das tertiäre Kohlenstoff-Atom der Isopropyl-Gruppe ein Resonanzsignal erhalten. Dagegen findet man für den monodentaten Amidinato-Liganden jeweils ein ^{13}C -Resonanzsignal für die primären Kohlenstoff-Atome und eines für das tertiäre Kohlenstoff-Atom der Isopropyl-Gruppen (siehe Kapitel 9.2). Bei Verbindung **41** treten nur ein Dublett und ein Septett im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen und entsprechend zwei Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen auf. Besonders auffällig erscheint, dass die 2,5-verbrückten Silicium(IV)-Verbindungen **48** und **52** eine stärkere Dynamik in Lösung aufweisen als die unverbrückten Verbindungen **36** und **41**. Beide Verbindungen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum stark verbreiterte Resonanzsignale für die Protonen der Isopropyl-Gruppen. Entsprechend können im ^{13}C -NMR-Spektrum von **48** vier und von **52** sechs (CH verbreitert) Resonanzsignale für die Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen gefunden werden. Eine Erklärung für diese Beobachtungen kann ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum liefern (vgl. hierzu Lit. [14] und [18]).

Tabelle 5-2: Vergleich der ^1H -chemischen Verschiebungen [ppm] der Protonen der CH_3CHCH_3 -Gruppen der Amidinato-Liganden von **36**, **41**, **48** und **52** in Lösung (C_6D_6 ; $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$).

Verbindung	$\delta^1\text{H} (\text{CH}_3\text{CHCH}_3)$	$\delta^1\text{H} (\text{CH}_3\text{CHCH}_3)$
36	1.06 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 6 H; (N–C–N)), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 12 H; (N=C–N)), 1.46 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 6 H; (N–C–N))	3.19 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H; (N–C–N)), 4.22 (br. s, 2 H; (N=C–N))
41	1.20 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 24 H)	3.70 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 4 H)
48	1.28 (br. s, 6 H), 1.30 (br. s, 12 H), 1.31 (br. s, 6 H)	3.85 (br. sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H), 3.91 (br. sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, 2 H)
52	1.20 (br. s, 18 H), 1.38 (br. s, 6 H)	3.42 (br. s, 1 H), 3.80 (br. s, 2 H), 4.80 (br. s, 1 H)

Ebenfalls interessant ist bei **48** und **52** das Auftreten von jeweils zwei Resonanzsignalen für die NCN-Kohlenstoff-Atome in den jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren, was auf den zusätzlichen verbrückenden Fünf- bzw. Siebenring (Lage der Doppelbindung/en) zurückzuführen ist. Sie bewirken jeweils einen geringen Unterschied in der chemischen Umgebung für die beiden Kohlenstoff-Atome und somit auch das Auftreten von zwei Resonanzsignalen (siehe Kapitel 9.2).

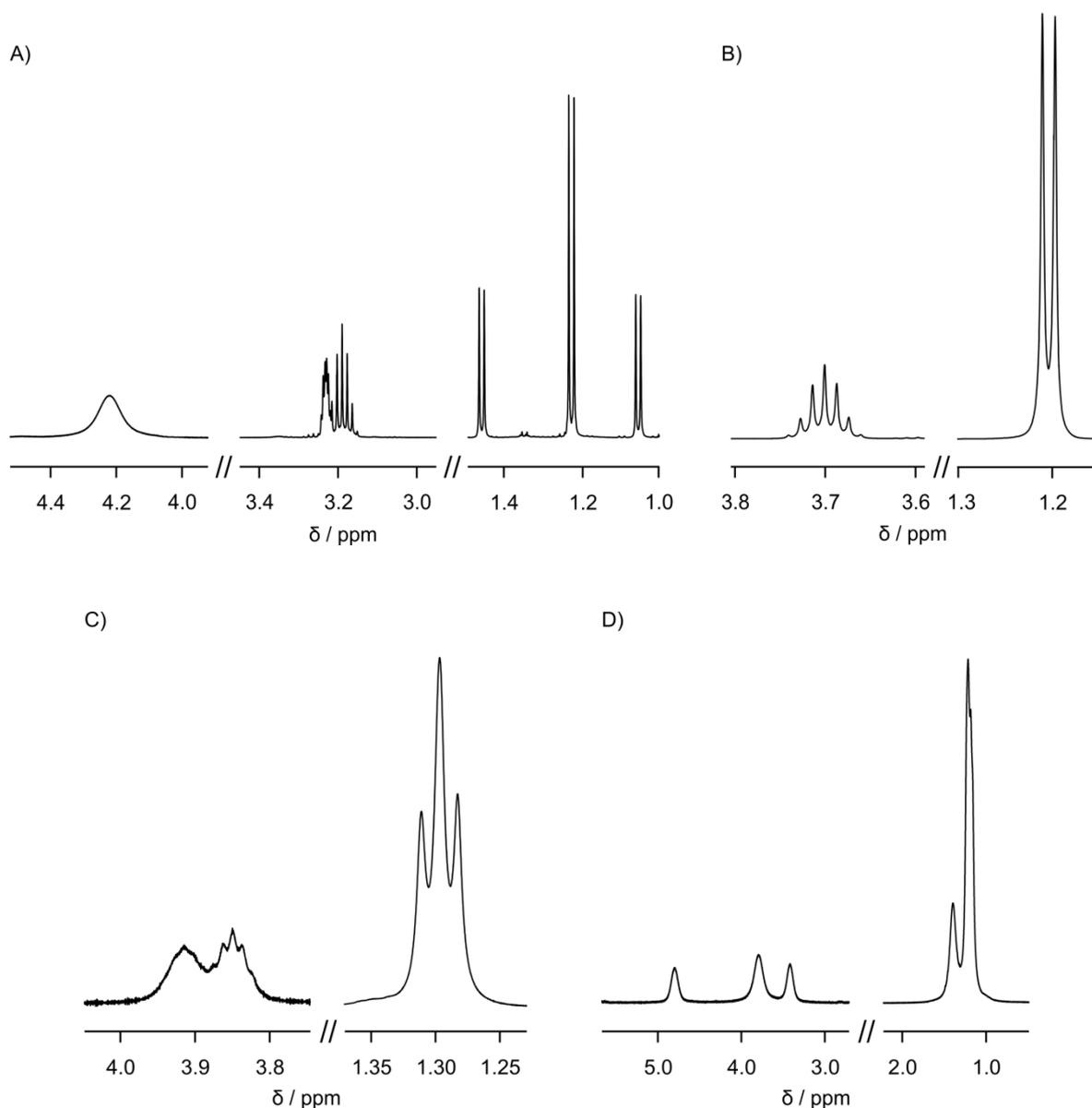


Abb. 5-2: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von A) **36**, B) **41**, C) **48** und D) **52** (C_6D_6 ; 500.1 MHz) bei 23 °C. Dargestellt sind jeweils die Resonanzsignale der CH_3CHCH_3 -Gruppen der Amidinato-Liganden. Die Skalierung der einzelnen Signale wurde individuell angepasst.

5.1.3 Untersuchungen zur Dynamik und Struktur von **42** in Lösung

Aufgrund des Vorliegens eines Cokristallisats aus tetra- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Verbindung im Festkörper von **42** wurden zur näheren Strukturaufklärung sowie zur genaueren Untersuchung der Dynamik in Lösung VT-NMR-Messungen bei -85 °C bis 72 °C durchgeführt. Durch VT- ^{29}Si -NMR-Messungen galt es herauszufinden, ob eine Veränderung der Temperatur die Koordination des Silicium-Atoms von **42** in Lösung beeinflusst. In allen ^{29}Si -NMR-Spektren lagen die Signale stark verbreitert vor. Bei 23 °C konnte das ^{29}Si -Signal in $[\text{D}_8]$ Toluol bei -83.7 ppm gefunden werden. Die Erhöhung der Temperatur auf 72 °C bewirkt eine Verschiebung des ^{29}Si -Signals in $[\text{D}_8]$ Toluol zu tieferem Feld (-68.8 ppm). Interessanterweise konnte weder bei -40 °C noch bei -85 °C ein ^{29}Si -Signal erhalten werden. Aufgrund der hohen Dynamik in diesem System selbst bei tiefen Temperaturen können keine Aussagen über die Koordination des Silicium-Atoms bei tiefen Temperaturen in Lösung getroffen werden.

Zur genaueren Untersuchung der Dynamik von **42** in Lösung wurden zunächst VT- ^1H -NMR-Messungen beim Erwärmen von 23 °C auf 72 °C in $[\text{D}_8]$ Toluol durchgeführt. Wie in Abbildung 5-3 ersichtlich ist, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **42** bei 23 °C in $[\text{D}_8]$ Toluol ein stark verbreitertes Singulett und ein Dublett für die Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden sowie ebenfalls ein stark verbreitertes Singulett und ein Septett für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden entsprechend zwei Resonanzsignale für die primären Kohlenstoff-Atome und eines für das tertiäre Kohlenstoff-Atom der Isopropyl-Gruppen erhalten. Durch Erwärmen auf 72 °C werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei scharfe Dubletts für die Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden und zwei Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen (das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt hierfür jeweils zwei Resonanzsignale) sichtbar. Bei tieferen Temperaturen (-40 °C) hingegen weist das ^1H -NMR-Spektrum von **42** vier stark verbreiterte Dubletts für die Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden sowie ein verbreitertes Singulett und zwei Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen auf. Entsprechend werden im ^{13}C -NMR-Spektrum bei dieser Temperatur vier sehr stark verbreiterte Resonanzsignale für die primären und ebenfalls vier verbreiterte Resonanzsignale für die tertiären Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen der Amidinato-Liganden gefunden. Bei -85 °C liegen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum lediglich sehr stark verbreiterte Signale für die Isopropyl-Gruppen der Amidinato-Liganden vor. Diese Verbreiterung der Signale bestätigt erneut die hohe Dynamik von **42**, welche selbst bei -85 °C nicht eingefroren werden kann.

Auch im Falle von **42** können diese Beobachtungen durch einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum erklärt werden (vgl. hierzu Lit. [14] und [18]).

Auffällig bei **42** ist ebenfalls das Auftreten von zwei Resonanzsignalen für die NCN-Kohlenstoff-Atome in allen ^{13}C -NMR-Spektren, was auf die *cis*-ständigen Phenyl-Gruppen zurückzuführen ist. Sie bewirken jeweils einen geringen Unterschied in der chemischen Umgebung für die beiden Kohlenstoff-Atome und somit auch das Auftreten von zwei Resonanzsignalen (siehe Kapitel 9.2).

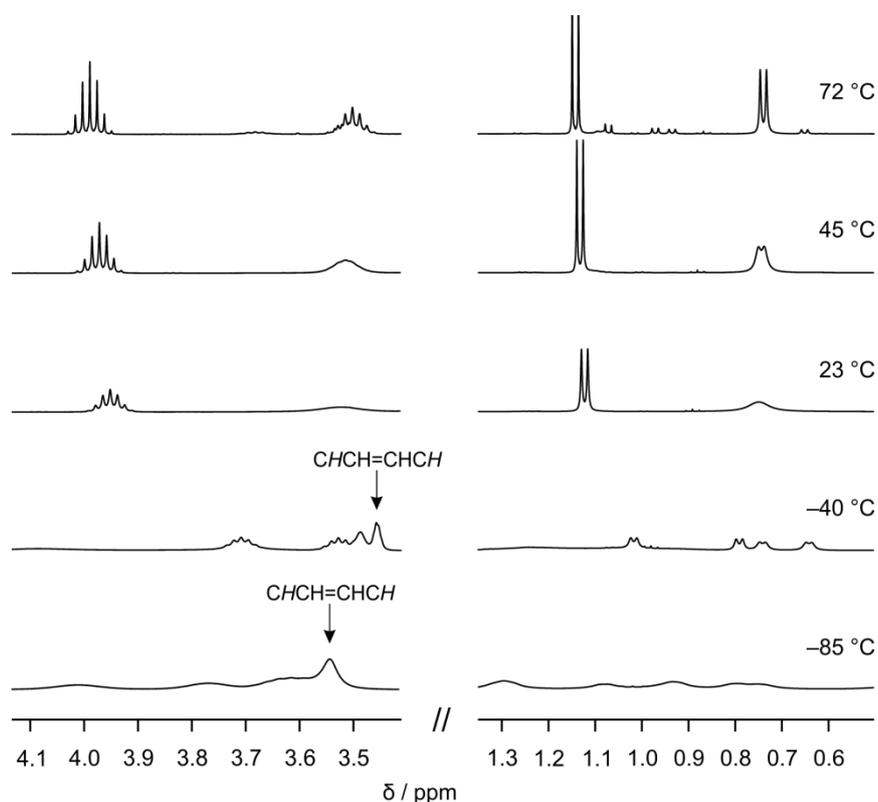


Abb. 5-3: Ausschnitte aus den VT- ^1H -NMR-Spektren von **42** ($[\text{D}_8]$ Toluol, 500.1 MHz) beim Abkühlen von 72 °C auf -85 °C. Dargestellt sind die Resonanzsignale der CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen (links) sowie die Resonanzsignale der Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden (rechts). In den Spektren bei -40 °C und -85 °C sind zusätzlich die $\text{CHCH}=\text{CHCH}$ -Protonen sichtbar. Die Veränderungen der ^1H -NMR-Spektren beim Abkühlen bzw. Erwärmen sind vollständig reversibel.

5.1.4 Vergleich der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52**· $0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ sowie von Verbindung **42** im Festkörper und in Lösung

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **36**, **48** und **52**· $0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ im Festkörper und in Lösung weisen jeweils große Ähnlichkeit auf, was auf eine ähnliche Struktur dieser Verbindungen in beiden Phasen hinweist (vgl. Tabelle 5-3). Der maximale Unterschied $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 7.6$ ppm (**36**) lässt kleinere strukturelle Unterschiede im Festkörper und in Lösung vermuten, welche sich jedoch nur auf die Konformation, nicht aber auf die Koordinationszahl des jeweiligen Silicium-Atoms beziehen dürften. Der Bereich der jeweiligen isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen spiegelt die Tetrakoordination des Si-Koordinationszentrums dieser Verbindungen wider. Signifikante Unterschiede in den isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen hingegen zeigen Verbindung **41** ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 78.0$ ppm) und **42** ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 46.5/76.8$ ppm). Der Bereich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung von **41** lässt auf eine tetrakoordinierte Spezies im Festkörper und auf eine pentakoordinierte Spezies in Lösung mit einem monodentat und einem bidentat gebundenen Amidinato-Liganden schließen. Verbindung **42** liegt im Festkörper als Cokristallat tetra- und hexakoordiniert, in Lösung dagegen pentakoordiniert vor.

Tabelle 5-3: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **36**, **41**, **42**, **48** und **52**· $0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ im Festkörper ($T = 22$ °C) und in Lösung (C_6D_6 ; $T = 23$ °C).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung)	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $
36	-32.7	-25.1	7.6
41	0.6	-77.4 (br.)	78.0
42	-131.0 ^[a] /-7.7 ^[b]	-84.5 (br.)	46.5/76.8
48	4.2 ^[c]	2.8	1.4
52 · $0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-17.8/-15.1 ^[d]	-18.6	0.8/3.5

[a] Hexakoordiniertes Isomer. [b] Tetrakoordiniertes Isomer. [c] Die kristallographische Fehlordnung wurde nicht aufgelöst. [d] Das Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzsignale beträgt *ca.* 1:1 (kristallographische Fehlordnung; siehe Kapitel 6.3.1.4).

5.2 NMR-Untersuchungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55**

Die hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. Da Verbindung **45**^[31] bereits literaturbekannt ist, wird in diesem Abschnitt bewusst auf eine nähere Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten von **45** verzichtet.

5.2.1 NMR-Untersuchungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55** im Festkörper

Die ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55** weisen jeweils ein scharfes ^{29}Si -Signal auf. Auffällig ist die im Vergleich zu den ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **54** und **55** (-147.3 bzw. -150.1 ppm) besonders starke Hochfeldverschiebung (-207.2 ppm) von **34**, welche durch das Vorliegen des Silacyclopropen-Rings verursacht wird (vgl. Tabelle 5-4) und typisch für diese Verbindungsklasse ist.^[17g,m,o] In den ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren werden für **34** und **55** erwartungsgemäß vier ^{15}N -Signale (Intensitätsverhältnis 1:1:1:1) erhalten. Dagegen weist Verbindung **54** nur zwei Signale (Intensitätsverhältnis *ca.* 3:1) im ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum auf (vgl. Abbildung 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich der isotropen ^{29}Si - und ^{15}N -chemischen Verschiebungen [ppm] von **34**, **54** und **55** im Festkörper ($T = 22$ °C).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{15}\text{N}$
34	-207.2	$-205.6, -201.1, -198.1, -188.7$
54	-147.3	-212.0 (1 N), -204.1 (3 N)
55	-150.1	$-213.3, -207.8, -199.0, -194.2$

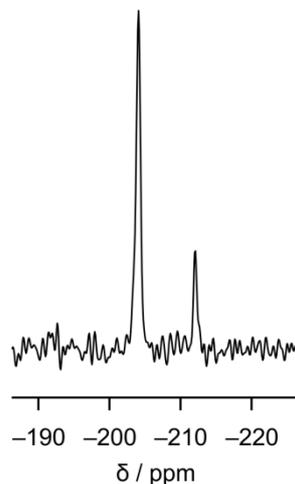


Abb. 5-4: Ausschnitt aus dem ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **54** ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

5.2.2 Untersuchungen zur Dynamik von **34**, **54** und **55** in Lösung

Vergleichbar mit den Beobachtungen für die zuvor beschriebenen tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen, zeigen auch die hexakoordinierten Verbindungen **34**, **54** und **55** dynamisches Verhalten bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung (vgl. Tabelle 5-5). So weist das ^1H -NMR-Spektrum von **34** ein Dublett für die Methyl-Gruppen des Amidinato-Liganden sowie ein Septett für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird jeweils ein Resonanzsignal für die primären und tertiären Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen gefunden. Im Gegensatz dazu zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **54** vier verbreiterte Dubletts und zwei breite Singuletts für die Methyl-Gruppen der Amidinato-Liganden sowie zwei ebenfalls verbreiterte Septetts für die CH_3CHCH_3 -Protonen der Isopropyl-Gruppen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen alle Resonanzsignale (insgesamt acht für die primären und zwei für die tertiären Kohlenstoff-Atome) der Isopropyl-Gruppen verbreitert vor (siehe Kapitel 9.2). Verbindung **55** wiederum weist je ein breites Singulett und ein Septett für die Protonen der Isopropyl-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum und zwei Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum für die entsprechenden Kohlenstoff-Atome auf. Diese Beobachtungen können durch den auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum erklärt werden (vgl. hierzu Lit. [14] und [18]).

Tabelle 5-5: Vergleich der ^1H -chemischen Verschiebungen [ppm] der CH_3CHCH_3 -Gruppen der Amidinato-Liganden von **34**, **54** und **55** in Lösung (C_6D_6 ; $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$).

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (CH_3CHCH_3)	$\delta^1\text{H}$ (CH_3CHCH_3)
34	1.34 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 24 H)	3.71 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H)
54	0.88 (br. d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H), 1.06 (br. d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H), 1.36 (br. d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H), 1.42 (br. d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 3 H), 1.45 (br. s, 9 H), 1.53 (br. s, 3 H)	3.65 (br. sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H), 3.71 (br. sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H)
55	1.45 (br. s, 24 H)	3.70 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H)

5.2.3 Vergleich der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55** im Festkörper und in Lösung

Wie aus Tabelle 5-6 ersichtlich ist, weisen die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **34**, **54** und **55** im Festkörper und in Lösung große Ähnlichkeiten auf (maximaler Unterschied $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 4.1\text{ ppm}$ (**34**)), was auf eine ähnliche Struktur dieser Verbindungen in beiden Phasen hinweist. Der Bereich der jeweiligen isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen spiegelt die Hexakoordination des Si-Koordinationszentrums dieser Verbindungen wider.

Tabelle 5-6: Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **34**, **54** und **55** im Festkörper ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$) und in Lösung (C_6D_6 ; $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung)	$ \Delta\delta^{29}\text{Si} $
34	-207.2	-203.1	4.1
54	-147.3	-149.1	1.8
55	-150.1	-149.8	0.3

6 Kristallstrukturanalysen^[a]

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Verbindungen **1–6**, **9**, **18**, **25**, **29**, **34**, **36**, **41**, **42**, **48**, **52·0.5n-C₆H₁₄**, **54** und **55** wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse wurden montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Messungen erfolgten mit einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (**1–3**, **6**, **9**, **18**, **25**, **36**, **41** und **48**; graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), des Typs Bruker Nonius KAPPA APEX II (**4**, **5** und **29**; Montel-Spiegel, Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder des Typs Bruker Nonius KAPPA APEX II (**34**, **42**, **52·0.5n-C₆H₁₄**, **54** und **55**; graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97 und SHELXS-2013^[32]). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 und SHELXL-2013.^[32] Bei der Verfeinerung der Strukturen wurde SHELXLE als GUI verwendet.^[33] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff-Atome wurde ein Reitermodell verwendet. In diesem Abschnitt sind unter den jeweiligen Strukturabbildungen lediglich ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Alle Bindungslängen und -winkel, die in diesem Kapitel nicht explizit diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und bedürfen daher keines weiteren Kommentars.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen mit Angabe der vollständigen Nummerierungsschemata, die Tabellen mit den kristallographischen Daten und den Angaben zu den Kristallstrukturanalysen, die Tabellen der Atomkoordinaten und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome sowie die Tabellen mit den Bindungslängen und -winkeln finden sich im Anhang A. Die zur Diskussion herangezogenen Kovalenzradien sind aus Lit. [34] entnommen.

6.2 Kristallstrukturen der (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane

Die Bindungslängen und -winkel der im Folgenden aufgeführten (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane **1–6**, **9**, **18**, **25** und **29** liegen alle im erwarteten Bereich und weisen keinerlei Besonderheiten auf. Sie bedürfen daher keiner ausführlichen Diskussion.

^[a] Alle in diesem Kapitel aufgeführten Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Christian Burschka bzw. Herrn Dipl.-Chem. Johannes A. Baus, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt.

6.2.1 Kristallstruktur von **1**^[b]

Geeignete Einkristalle von **1** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (Diethylether) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 6-1 gezeigt.

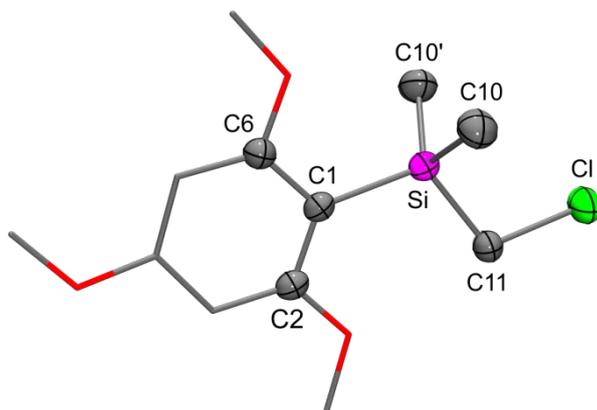


Abb. 6-1: Molekülstruktur von **1** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.891(2), Si–C10 1.861(2), Si–C10' 1.861(2), Si–C11 1.891(3), Cl–C11 1.819(2); C1–Si–C10 110.64(7), C1–Si–C10' 110.64(7), C1–Si–C11 110.03(11), C10–Si–C10' 110.17(14), C10–Si–C11 107.63(8), C10'–Si–C11 107.63(8), Si–C1–C2 126.58(16), Si–C1–C6 117.98(19), Si–C11–Cl 108.31(14).

6.2.2 Kristallstruktur von **2**^[c]

Geeignete Einkristalle von **2** wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (Diethylether) auf 20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **2a** und **2b** von **2** im Kristall sind in Abbildung 6-2 gezeigt.

^[b] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe *Pnma*; $a = 19.165(4)$ Å; $b = 7.1529(14)$ Å; $c = 10.601(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0364$.

^[c] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 11.083(2)$ Å; $b = 12.489(3)$ Å; $c = 17.159(4)$ Å; $\alpha = 71.17(3)^\circ$; $\beta = 73.89(3)^\circ$; $\gamma = 78.16(3)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0575$.

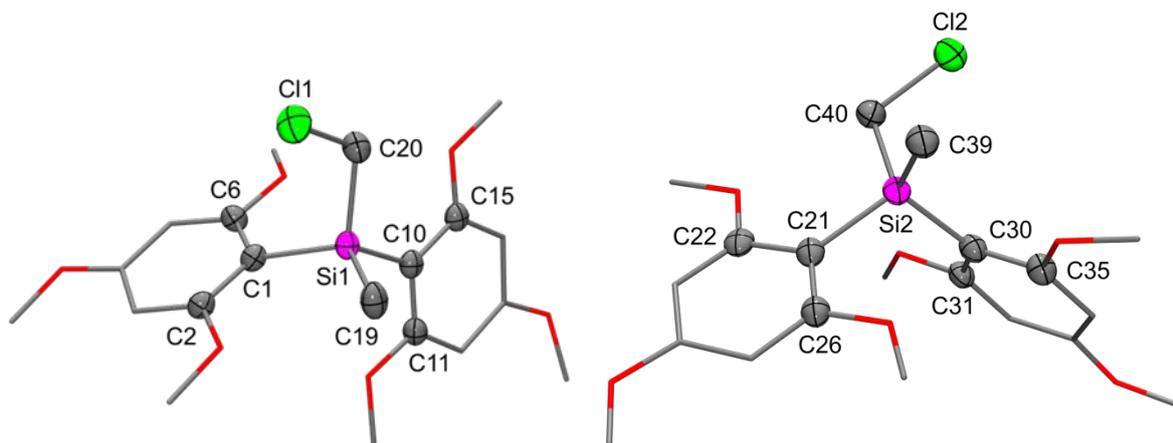


Abb. 6-2: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (**2a**: links; **2b**: rechts) von **2** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2a**: Si1–C1 1.887(3), Si1–C10 1.893(3), Si1–C19 1.870(3), Si1–C20 1.898(3), Cl1–C20 1.811(3); C1–Si1–C10 109.87(11), C1–Si1–C19 115.74(12), C1–Si1–C20 107.40(13), C10–Si1–C19 108.46(13), C10–Si1–C20 109.52(12), C19–Si1–C20 105.67(13), Si1–C1–C2 126.70(19), Si1–C1–C6 117.44(19), Si1–C10–C11 117.81(18), Si1–C10–C15 125.8(2), Si1–C20–C11 110.24(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2b**: Si2–C21 1.890(3), Si2–C30 1.886(3), Si2–C39 1.869(3), Si2–C40 1.893(3), Cl2–C40 1.820(3); C21–Si2–C30 109.45(11), C21–Si2–C39 107.11(13), C21–Si2–C40 109.93(12), C30–Si2–C39 115.54(12), C30–Si2–C40 109.73(13), C39–Si2–C40 104.91(13), Si2–C21–C22 126.1(2), Si2–C21–C26 117.74(19), Si2–C30–C31 119.31(19), Si2–C30–C35 125.1(2), Si2–C40–Cl2 109.55(14).

6.2.3 Kristallstruktur von **3**^[d]

Geeignete Einkristalle von **3** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (Diethylether) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 6-3 gezeigt.

^[d] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 193(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 8.8734(18)$ Å; $b = 25.995(5)$ Å; $c = 8.1597(16)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 96.78(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0448$.

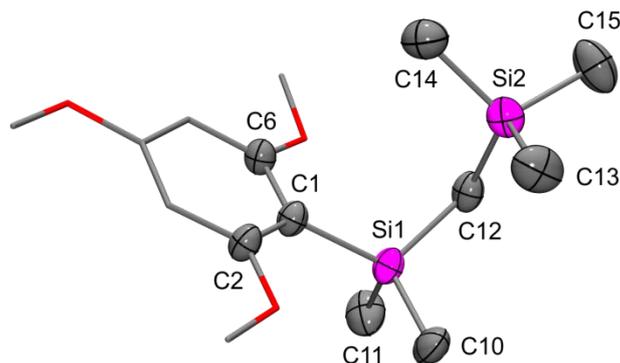


Abb. 6-3: Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.9002(14), Si1–C10 1.8745(19), Si1–C11 1.8846(19), Si1–C12 1.8769(17), Si2–C12 1.8734(18), Si2–C13 1.871(2), Si2–C14 1.874(2), Si2–C15 1.880(2); C1–Si1–C10 113.02(7), C1–Si1–C11 108.42(8), C1–Si1–C12 112.25(7), C10–Si1–C11 107.24(10), C10–Si1–C12 107.55(8), C11–Si1–C12 108.14(9), C12–Si2–C13 110.38(9), C12–Si2–C14 111.03(9), C12–Si2–C15 108.29(9), C13–Si2–C14 108.60(10), C13–Si2–C15 109.63(11), C14–Si2–C15 108.88(11), Si1–C1–C2 126.39(11), Si1–C1–C6 118.42(10), Si1–C12–Si2 122.58(8).

6.2.4 Kristallstruktur von **4**^[e]

Geeignete Einkristalle von **4** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (Diethylether) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **4** im Kristall ist in Abbildung 6-4 gezeigt.

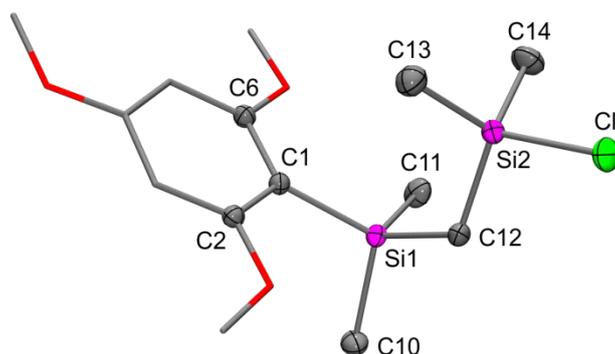


Abb. 6-4: Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8904(8), Si1–C10 1.8741(9), Si1–C11 1.8651(9), Si1–C12

^[e] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.2187(4)$ Å; $b = 9.2752(4)$ Å; $c = 12.1689(6)$ Å; $\alpha = 77.339(2)^\circ$; $\beta = 83.886(2)^\circ$; $\gamma = 81.017(2)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0258$.

1.8824(9), Si2–Cl 2.1004(3), Si2–C12 1.8492(9), Si2–C13 1.8506(10), Si2–C14 1.8529(10); C1–Si1–C10 109.75(4), C1–Si1–C11 113.53(4), C1–Si1–C12 110.58(4), C10–Si1–C11 106.13(5), C10–Si1–C12 107.31(4), C11–Si1–C12 109.27(4), Cl–Si2–C12 106.52(3), Cl–Si2–C13 105.72(4), Cl–Si2–C14 105.08(4), C12–Si2–C13 113.34(4), C12–Si2–C14 113.13(5), C13–Si2–C14 112.24(5), Si1–C1–C2 118.28(6), Si1–C1–C6 126.43(6), Si1–C12–Si2 119.26(5).

6.2.5 Kristallstruktur von **5**^[f]

Geeignete Einkristalle von **5** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (*n*-Pentan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **5** im Kristall ist in Abbildung 6-5 gezeigt.

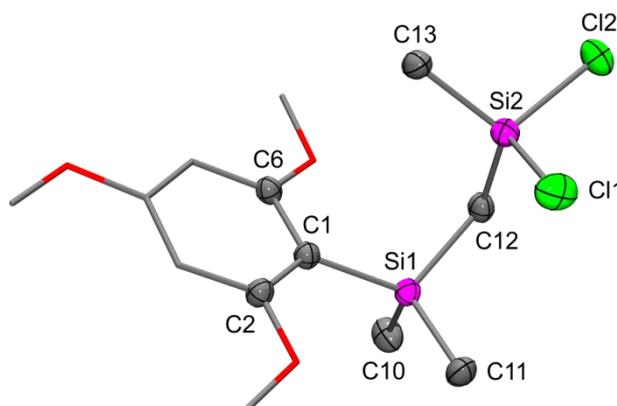


Abb. 6-5: Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8899(12), Si1–C10 1.8760(13), Si1–C11 1.8680(13), Si1–C12 1.8895(13), Si2–Cl1 2.0652(7), Si2–Cl2 2.0614(7), Si2–C12 1.8345(13), Si2–C13 1.8601(13); C1–Si1–C10 107.94(6), C1–Si1–C11 113.96(5), C1–Si1–C12 111.74(5), C10–Si1–C11 108.25(7), C10–Si1–C12 107.72(6), C11–Si1–C12 107.02(6), Cl1–Si2–C12 105.52(4), Cl1–Si2–C13 109.82(5), Cl1–Si2–C14 107.47(5), C12–Si2–C12 109.33(5), C12–Si2–C13 107.34(5), C12–Si2–C14 116.75(6), Si1–C1–C2 125.57(8), Si1–C1–C6 118.94(8), Si1–C12–Si2 120.49(6).

^[f] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.136(3)$ Å; $b = 8.797(3)$ Å; $c = 13.306(5)$ Å; $\alpha = 106.910(6)^\circ$; $\beta = 100.409(6)^\circ$; $\gamma = 97.462(6)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0275$.

6.2.6 Kristallstruktur von **6**^[g]

Geeignete Einkristalle von **6** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (*n*-Pentan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **6** im Kristall ist in Abbildung 6-6 gezeigt.

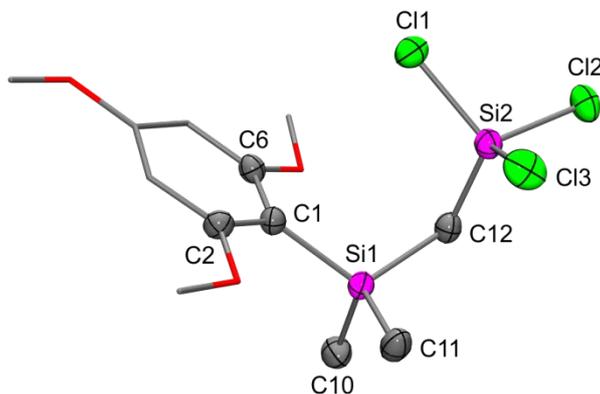


Abb. 6-6: Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8820(18), Si1–C10 1.8720(19), Si1–C11 1.8685(19), Si1–C12 1.9067(19), Si2–C11 2.0329(9), Si2–C12 2.0539(12), Si2–C13 2.0432(9), Si2–C12 1.8205(18); C1–Si1–C10 108.46(8), C1–Si1–C11 114.29(8), C1–Si1–C12 111.73(8), C10–Si1–C11 108.88(9), C10–Si1–C12 106.41(8), C11–Si1–C12 106.76(9), C11–Si2–C12 106.22(4), C11–Si2–C13 106.68(4), C11–Si2–C12 113.58(7), C12–Si2–C13 106.51(4), C12–Si2–C12 111.17(6), C13–Si2–C12 112.22(6), Si1–C1–C2 125.41(12), Si1–C1–C6 119.17(12), Si1–C12–Si2 121.41(9).

^[g] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.0947(16)$ Å; $b = 8.7859(18)$ Å; $c = 13.272(3)$ Å; $\alpha = 106.40(3)^\circ$; $\beta = 100.51(3)^\circ$; $\gamma = 97.40(3)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0291$.

6.2.7 Kristallstruktur von **9**^[h]

Geeignete Einkristalle von **9** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (*n*-Pentan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **9a** und **9b** von **9** im Kristall sind in Abbildung 6-7 gezeigt.

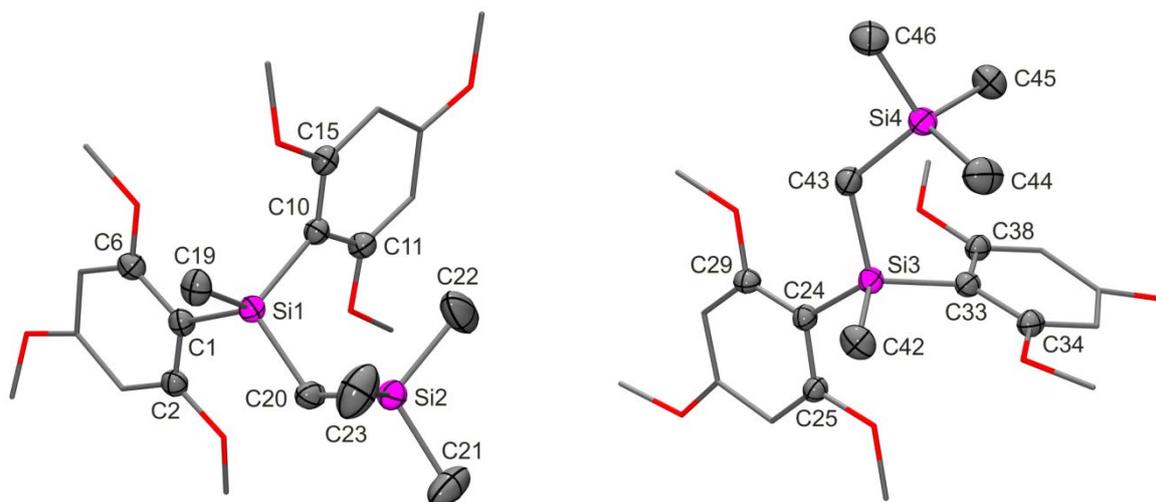


Abb. 6-7: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (**9a**: links; **9b**: rechts) von **9** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungselipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9a**: Si1–C1 1.905(2), Si1–C10 1.890(2), Si1–C19 1.871(3), Si1–C20 1.877(2), Si2–C20 1.876(2), Si2–C21 1.861(3), Si2–C22 1.861(3), Si2–C23 1.873(4); C1–Si1–C10 108.05(10), C1–Si1–C19 107.07(11), C1–Si1–C20 114.03(10), C10–Si1–C19 113.08(11), C10–Si1–C20 109.00(10), C19–Si1–C20 105.71(12), C20–Si2–C21 108.88(12), C20–Si2–C22 112.81(13), C20–Si2–C23 112.63(13), C21–Si2–C22 108.34(17), C21–Si2–C23 106.70(16), C22–Si2–C23 107.22(19), Si1–C1–C2 126.76(16), Si1–C1–C6 118.43(17), Si1–C10–C11 117.89(16), Si1–C10–C15 126.80(17), Si1–C20–Si2 120.91(13). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9b**: Si3–C24 1.892(2), Si3–C33 1.889(2), Si3–C42 1.873(3), Si3–C43 1.864(2), Si4–C43 1.870(2), Si4–C44 1.872(3), Si4–C45 1.864(3), Si4–C46 1.868(3); C24–Si3–C33 107.31(10), C24–Si3–C42 106.15(11), C24–Si3–C43 113.51(10), C33–Si3–C42 113.98(11), C33–Si3–C43 109.71(10), C42–Si3–C43 106.28(12), C43–Si4–C44 114.35(11), C43–Si4–C45 109.30(12), C43–Si4–C46 107.26(11), C44–Si4–C45 108.50(13), C44–Si4–C46 107.98(14), C45–Si4–C46 109.35(13), Si3–C24–C25 117.44(16), Si3–C24–C29 127.43(16), Si3–C33–C34 126.27(18), Si3–C33–C38 118.22(16), Si3–C43–Si4 119.87(12).

^[h] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.101(3)$ Å; $b = 15.026(3)$ Å; $c = 15.174(3)$ Å; $\alpha = 94.85(3)^\circ$; $\beta = 109.23(3)^\circ$; $\gamma = 96.25(3)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0431$.

6.2.8 Kristallstruktur von **18**^[i]

Geeignete Einkristalle von **18** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (*n*-Pentan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **18** im Kristall ist in Abbildung 6-8 gezeigt.

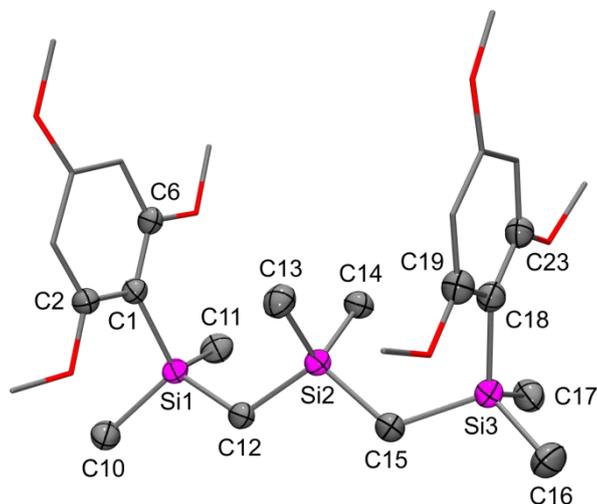


Abb. 6-8: Molekülstruktur von **18** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8981(16), Si1–C10 1.8770(18), Si1–C11 1.870(2), Si1–C12 1.8733(17), Si2–C12 1.8799(16), Si2–C13 1.8708(19), Si2–C14 1.873(2), Si2–C15 1.8816(17), Si3–C15 1.8788(16), Si3–C16 1.8767(19), Si3–C17 1.872(2), Si3–C18 1.8982(17); C1–Si1–C10 110.94(8), C1–Si1–C11 112.66(9), C1–Si1–C12 109.48(8), C10–Si1–C11 104.51(10), C10–Si1–C12 108.57(8), C11–Si1–C12 110.53(8), C12–Si2–C13 108.88(8), C12–Si2–C14 110.17(8), C12–Si2–C15 109.38(7), C13–Si2–C14 108.29(9), C13–Si2–C15 110.39(9), C14–Si2–C15 109.72(8), C15–Si3–C16 110.60(9), C15–Si3–C17 107.30(9), C15–Si3–C18 110.45(8), C16–Si3–C17 106.35(10), C16–Si3–C18 108.07(9), C17–Si3–C18 114.01(9), Si1–C1–C2 118.32(12), Si1–C1–C6 125.78(13), Si1–C12–Si2 120.56(9), Si2–C15–Si3 119.11(9), Si3–C18–C19 117.37(13), Si3–C18–C23 126.93(14).

^[i] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 11.164(2)$ Å; $b = 11.693(2)$ Å; $c = 11.975(2)$ Å; $\alpha = 80.67(3)^\circ$; $\beta = 75.67(3)^\circ$; $\gamma = 86.43(3)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0415$.

6.2.9 Kristallstruktur von **25**^[j]

Geeignete Einkristalle von **25** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (*n*-Pentan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Molekülstruktur von **25** im Kristall ist in Abbildung 6-9 gezeigt.

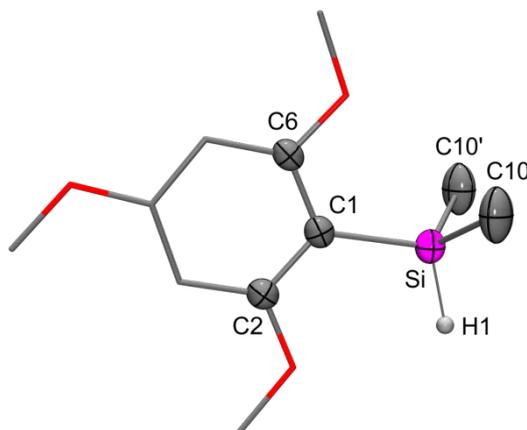


Abb. 6-9: Molekülstruktur von **25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8882(18), Si–C10 1.8714(17), Si–C10' 1.8714(17), Si–H1 1.39(3); C1–Si–C10 110.60(6), C1–Si–C10' 110.60(6), C1–Si–H1 109.8(12), C10–Si–C10' 109.17(12), C10–Si–H1 108.3(6), C10'–Si–H1 108.3(6), Si–C1–C2 123.80(13), Si–C1–C6 120.34(12).

^[j] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe *Pnma*; $a = 18.892(2)$ Å; $b = 7.1387(8)$ Å; $c = 9.1810(11)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0437$.

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

Geeignete Einkristalle von **29** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (Methanol) auf 4 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **29a** und **29b** von **29** im Kristall sind in Abbildung 6-10 gezeigt.

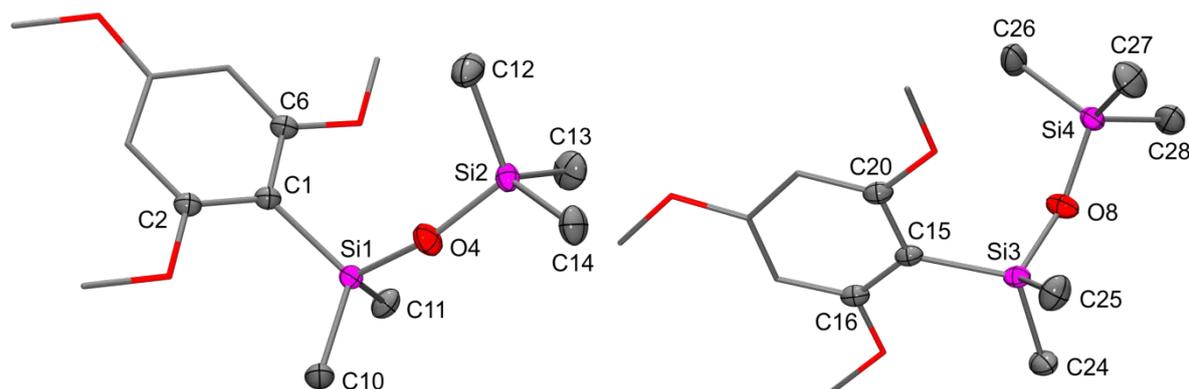


Abb. 6-10: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (**29a**: links; **29b**: rechts) von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **29a**: Si1–O4 1.6293(7), Si1–C1 1.8846(9), Si1–C10 1.8592(10), Si1–C11 1.8641(10), Si2–O4 1.6276(7), Si2–C12 1.8590(11), Si2–C13 1.8550(11), Si2–C14 1.8587(10); O4–Si1–C1 108.11(4), O4–Si1–C10 106.14(4), O4–Si1–C11 110.80(4), C1–Si1–C10 114.30(4), C1–Si1–C11 110.96(4), C10–Si1–C11 106.43(5), O4–Si2–C12 109.55(5), O4–Si2–C13 110.57(5), O4–Si2–C14 106.32(4), C12–Si2–C13 110.29(6), C12–Si2–C14 109.58(5), C13–Si2–C14 110.46(5), Si1–O4–Si2 156.46(5), Si1–C1–C2 125.54(6), Si1–C1–C6 119.02(7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **29b**: Si3–O8 1.6339(8), Si3–C15 1.8875(9), Si3–C24 1.8589(10), Si3–C25 1.8626(10), Si4–O8 1.6306(8), Si4–C26 1.8567(11), Si4–C27 1.8568(12), Si4–C28 1.8635(12); O8–Si3–C15 109.16(4), O8–Si3–C24 106.39(4), O8–Si3–C25 110.36(5), C15–Si3–C24 113.78(5), C15–Si3–C25 110.75(4), C24–Si3–C25 106.29(5), O8–Si4–C26 109.35(5), O8–Si4–C27 110.70(5), O8–Si4–C28 107.10(5), C26–Si4–C27 110.14(6), C26–Si4–C28 109.70(6), C27–Si4–C28 109.80(6), Si3–O8–Si4 152.79(5), Si3–C15–C16 125.79(6), Si3–C15–C20 118.97(7).

^[k] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 8.9285(5)$ Å; $b = 14.8969(7)$ Å; $c = 27.0224(14)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 91.945(2)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0298$.

6.3 Kristallstrukturen der [1+2]- und [1+4]-Cycloadditionsprodukte

6.3.1 Kristallstrukturen der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52·0.5*n*-C₆H₁₄**

6.3.1.1 Kristallstruktur von **36**^[1]

Geeignete Einkristalle von **36** wurden direkt aus der eingengten Reaktionslösung (*n*-Hexan) bei 20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **36** im Kristall ist in Abbildung 6-11 gezeigt.

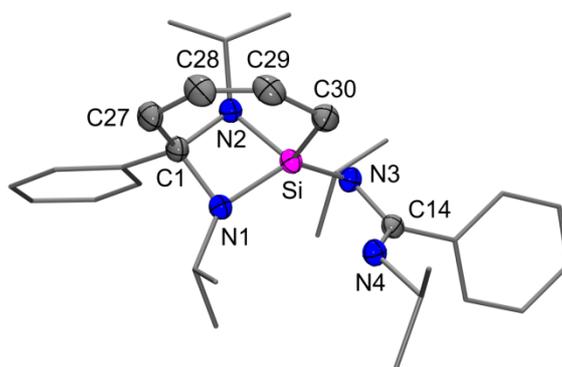


Abb. 6-11: Molekülstruktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.7085(11), Si–N2 1.7584(11), Si–N3 1.7574(10), Si–C30 1.8650(14), N1–C1 1.4841(16), N2–C1 1.4935(15), N3–C14 1.3919(16), N4–C14 1.2870(16), C1–C27 1.5357(18), C27–C28 1.512(2), C28–C29 1.337(2), C29–C30 1.5109(18); N1–Si–N2 78.10(5), N1–Si–N3 123.69(5), N1–Si–C30 115.69(6), N2–Si–N3 110.66(5), N2–Si–C30 107.11(6), N3–Si–C30 113.94(6), Si–N1–C1 92.34(7), Si–N2–C1 90.06(7), Si–N3–C14 108.42(8), N1–C1–N2 94.39(8), N1–C1–C27 112.04(11), N2–C1–C27 112.71(10), N3–C14–N4 113.79(10), C1–C27–C28 119.97(10), C27–C28–C29 136.16(13), C28–C29–C30 132.07(14).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3C -Gerüst) von **36** entspricht dem eines stark verzerrten Tetraeders mit einer maximalen Abweichung von den idealen 109.47° -Winkeln von $31.37(5)^\circ$. Diese starke Verzerrung resultiert aus der Spannung innerhalb des viergliedrigen SiN_2C -Rings (N–Si–N-Winkel: $78.10(5)^\circ$). Verbindung **36** besitzt einen monodentaten Amidinato-Liganden und einen bidentaten *N,N*-Liganden. Das Si-Koordinationszentrum ist zusätzlich über einen siebengliedrigen SiNC_5 -Ring mit dem Kohlenstoff-Atom des bidentaten

^[1] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.7041(15)$ Å; $b = 11.9861(16)$ Å; $c = 11.9883(19)$ Å; $\alpha = 108.743(17)^\circ$; $\beta = 95.330(18)^\circ$; $\gamma = 96.512(16)^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0344$.

N,N-Liganden verbunden. Die Si–N-Bindungslängen befinden sich im Bereich von 1.7085(11) bis 1.7584(11) Å. Alle N–C-Bindungslängen der an das Si-Koordinationszentrum gebundenen Stickstoff-Atome befinden sich mit 1.3919(16) bis 1.4935(15) Å im Bereich von N–C-Einfachbindungen. Die N–C-Bindungslänge des nicht an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atoms ist mit 1.2870(16) Å deutlich kürzer und deutet auf eine lokalisierte N=C-Doppelbindung hin. Die trigonal-planare Umgebung des an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atoms (Winkelsumme der umgebenden Winkel: 353.15°) spricht allerdings für eine Delokalisierung der Elektronen innerhalb des monodentaten Amidinato-Liganden. Die Si–C-Bindungslänge (1.8650(14) Å) wie auch die Länge der C=C-Doppelbindung (1.337(2) Å) innerhalb des siebengliedrigen Rings liegen im erwarteten Bereich.

6.3.1.2 Kristallstruktur von **41**^[m]

Geeignete Einkristalle von **41** wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **41** im Kristall ist in Abbildung 6-12 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_2C_2 -Gerüst) von **41** entspricht dem eines verzerrten Tetraeders mit einer maximalen Abweichung von den idealen 109.47°-Winkeln von 14.48(8)°. Diese Verzerrung wird durch den kleinen C–Si–C-Winkel (94.99(8)°) des fünfgliedrigen SiC_4 -Rings verursacht. Beide Amidinato-Liganden von **41** sind monodentat an das Silicium-Atom gebunden. Die Si–N-Bindungslängen betragen 1.7651(14) und 1.7569(14) Å und sind mit der Si–N-Bindungslänge des monodentat gebundenen Amidinato-Liganden von **36** vergleichbar. Die N–C-Bindungslängen der an das Si-Koordinationszentrum gebundenen Stickstoff-Atome (1.398(2) und 1.406(2) Å) sind auch bei dieser Verbindung deutlich größer als die N–C-Bindungslängen der nicht an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome (1.281(2) und 1.273(2) Å). Dieser Unterschied deutet auf das Vorliegen von zwei N–C-Einfachbindungen bzw. von zwei kürzeren lokalisierten N=C-Doppelbindungen hin. Allerdings spricht die trigonal-planare Umgebung der an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome (Winkelsumme der umgebenden Winkel: 356.25 bzw. 357.78°) für eine Delokalisierung der Elektronen innerhalb des monodentaten Amidinato-Liganden. Beide Si–C-Bindungslängen (1.8773(19) und 1.8699(18) Å) wie auch die Länge der C=C-Doppelbindung (1.335(3) Å) innerhalb des fünfgliedrigen Rings liegen im erwarteten Bereich.

^[m] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.224(2)$ Å; $b = 10.304(2)$ Å; $c = 20.956(4)$ Å; $\alpha = 85.02(2)^\circ$; $\beta = 79.32(2)^\circ$; $\gamma = 69.00(2)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0416$.

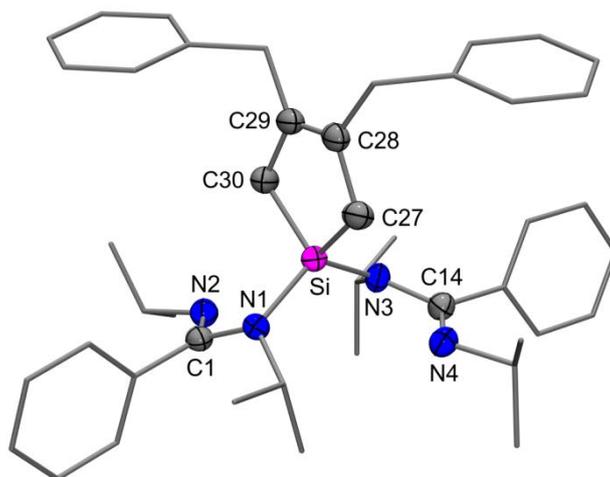


Abb. 6-12: Molekülstruktur von **41** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.7651(14), Si–N3 1.7569(14), Si–C27 1.8773(19), Si–C30 1.8699(18), N1–C1 1.398(2), N2–C1 1.281(2), N3–C14 1.406(2), N4–C14 1.273(2), C27–C28 1.518(2), C28–C29 1.335(3), C29–C30 1.520(2); N1–Si–N3 118.36(6), N1–Si–C27 110.26(8), N1–Si–C30 111.32(8), N3–Si–C27 109.40(8), N3–Si–C30 110.02(8), C27–Si–C30 94.99(8), Si–N1–C1 116.49(11), Si–N3–C14 118.19(11), N1–C1–N2 117.12(15), N3–C14–N4 117.91(15), Si–C27–C28 104.26(13), C27–C28–C29 117.85(15), C28–C29–C30 118.21(15), Si–C30–C29 104.19(13).

6.3.1.3 Kristallstruktur von **48**^[n]

Geeignete Einkristalle von **48** wurden direkt aus der eingengten Reaktionslösung (*n*-Hexan) durch langsames Abkühlen auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **48** im Kristall ist in Abbildung 6-13 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_2C_2 -Gerüst) von **48** entspricht dem eines stark verzerrten Tetraeders mit einer maximalen Abweichung von den idealen 109.47°-Winkeln von 27.67(7)°. Verursacht wird diese Verzerrung durch die Spannung innerhalb des 2,5-verbrückten 1-Sila-3-cyclopenten-Rings (C–Si–C-Winkel: 81.80(7)°). Beide Amidinato-Liganden von **48** sind monodentat an das Silicium-Atom gebunden. Die Si–N-Bindungslängen (1.7514(13) und 1.7564(14) Å) sind mit den Si–N-Bindungslängen von **41** vergleichbar. Auch bei dieser Verbindung unterscheiden sich die N–C-Bindungslängen innerhalb der N–C–N-Fragmente erheblich. Analog zu **41** deutet dies auf zwei N–C-Einfachbindungen (1.3949(18)

^[n] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.6898(18)$ Å; $b = 11.935(3)$ Å; $c = 15.258(4)$ Å; $\alpha = 87.52(3)^\circ$; $\beta = 85.38(3)^\circ$; $\gamma = 73.02(3)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0377$.

und 1.397(2) Å) sowie auf zwei lokalisierte N=C-Doppelbindungen (1.2749(19) und 1.280(2) Å) hin. Die trigonal-planare Umgebung der an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome (Winkelsumme der umgebenden Winkel: 358.27 bzw. 359.02°) spricht allerdings für eine Delokalisierung der Elektronen innerhalb der monodentaten Amidinato-Liganden. Die Si–C-Bindungslängen von 1.8947(16) und 1.8945(17) Å sowie die Länge der C=C-Doppelbindung (1.341(18) Å) innerhalb des sechsgliedrigen Rings liegen im erwarteten Bereich.

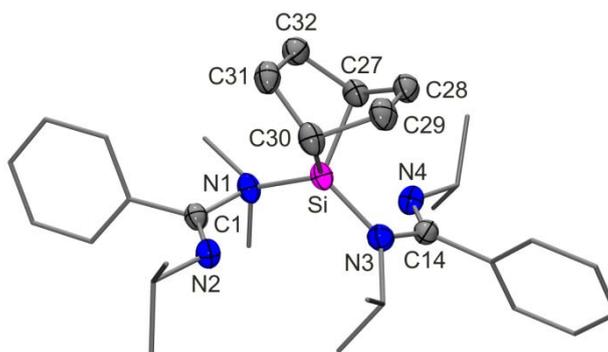


Abb. 6-13: Molekülstruktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.7514(13), Si–N3 1.7564(14), Si–C27 1.8947(16), Si–C30 1.8945(17), N1–C1 1.3949(18), N2–C1 1.2749(19), N3–C14 1.397(2), N4–C14 1.280(2), C27–C28 1.545(14), C27–C32 1.562(14), C28–C29 1.341(18), C29–C30 1.505(15), C30–C31 1.538(12), C31–C32 1.548(18); N1–Si–N3 117.37(7), N1–Si–C27 110.92(7), N1–Si–C30 114.08(6), N3–Si–C27 113.41(6), N3–Si–C30 114.03(7), C27–Si–C30 81.80(7), Si–N1–C1 118.55(10), Si–N3–C14 117.84(10), N1–C1–N2 117.31(12), N3–C14–N4 118.48(12), Si–C27–C28 97.4(5), Si–C27–C32 98.3(6), C27–C28–C29 113.2(10), C28–C29–C30 110.3(11), Si–C30–C29 98.5(6), Si–C30–C31 101.7(5), C29–C30–C31 107.3(7), C30–C31–C32 105.3(9). Die Struktur von **48** ist fehlgeordnet. Die Fehlordnung bezieht sich auf die Position der Doppelbindung zwischen C28–C29 und C31–C32 (Besetzungsfaktor der dargestellten Struktur: 57%).

6.3.1.4 Kristallstruktur von $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ^[o]

Geeignete Einkristalle des Hemi-*n*-hexan-Solvats $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **52** im Kristall von $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ist in Abbildung 6-14 gezeigt.

^[o] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.855(2)$ Å; $b = 11.276(3)$ Å; $c = 16.260(4)$ Å; $\alpha = 102.166(17)^\circ$; $\beta = 96.417(13)^\circ$; $\gamma = 97.500(11)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0465$.

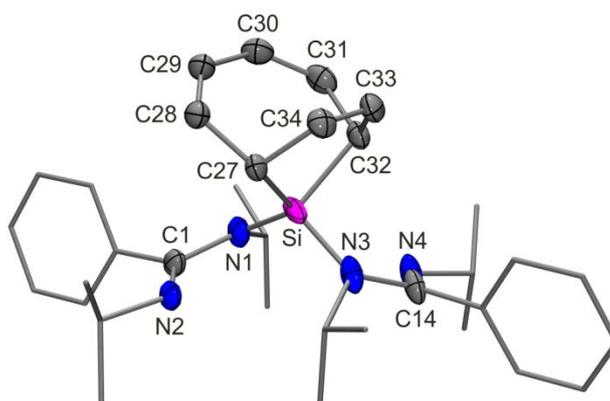


Abb. 6-14: Molekülstruktur von **52** im Kristall von $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.7329(17), Si–N3 1.7318(17), Si–C27 1.957(4), Si–C32 1.868(4), N1–C1 1.403(2), N2–C1 1.281(2), N3–C14 1.406(2), N4–C14 1.276(2), C27–C28 1.506(5), C27–C34 1.512(6), C28–C29 1.327(8), C29–C30 1.460(12), C30–C31 1.348(8), C31–C32 1.491(6), C32–C33 1.522(8), C33–C34 1.324(10); N1–Si–N3 119.91(7), N1–Si–C27 119.84(15), N1–Si–C32 121.42(17), N3–Si–C27 99.82(16), N3–Si–C32 100.03(17), C27–Si–C32 89.82(17), Si–N1–C1 116.78(12), Si–N3–C14 116.76(12), N1–C1–N2 116.50(16), N3–C14–N4 116.48(16), Si–C27–C28 108.0(3), Si–C27–C34 102.2(3), C28–C27–C34 107.8(4), C27–C28–C29 127.3(4), C28–C29–C30 132.4(5), C29–C30–C31 131.5(6), C30–C31–C32 127.7(5), Si–C32–C31 108.1(3), Si–C32–C33 104.1(3), C31–C32–C33 108.0(4), C32–C33–C34 117.0(4). Die Struktur von **52** ist fehlgeordnet. Die Fehlordnung bezieht sich auf die Position des Fünf- und Siebenrings (Besetzungsfaktor der dargestellten Struktur: 52%).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_2C_2 -Gerüst) von $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ entspricht dem eines verzerrten Tetraeders mit einer maximalen Abweichung von den idealen 109.47° -Winkeln von $19.65(17)^\circ$. Analog zu **48** wird diese Verzerrung durch die Spannung innerhalb des 2,5-verbrückten 1-Sila-3-cyclopenten-Rings (C–Si–C-Winkel: $89.82(17)^\circ$) verursacht. Beide Amidinato-Liganden von $52 \cdot 0.5n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ sind monodentat an das Silicium-Atom gebunden. Die Si–N-Bindungslängen mit 1.7329(17) und 1.7318(17) Å sind verglichen mit den Si–N-Bindungslängen von **41** und **48** leicht verkürzt. Wie alle in diesem Kapitel diskutierten tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen mit Amidinato-Liganden weisen auch hier die N–C-Bindungslängen der Amidinato-Liganden Unterschiede auf (1.276(2)–1.406(2) Å). Dies deutet wie schon bei **36**, **41** und **48** auf ein Vorliegen von N–C-Einfachbindungen für die an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome hin. Die trigonal-planare Umgebung dieser Stickstoff-Atome (Winkelsumme der umgebenden Winkel: 357.8 bzw. 357.76°) weist allerdings auf eine Delokalisation der Elektronen innerhalb des Amidinato-Ligandensystems hin. Die größere Si–C-Bindungslänge von 1.957(4) Å innerhalb des 1-Sila-3-cyclopenten-

Rings kann durch den sterischen Anspruch des Cyclooctatrien-Liganden am Silicium-Atom erklärt werden. Die Längen der C=C-Doppelbindungen innerhalb dieses achtegliedrigen Rings liegen mit 1.324(10) bis 1.348(8) Å im erwarteten Bereich.

6.3.2 Kristallstruktur von **42**^[P]

Geeignete Einkristalle von **42** (Cokristallisat, bestehend aus dem tetra- (**42a**) und dem hexakoordinierten (**42b**) Isomer) wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstrukturen der beiden Isomere **42a** und **42b** von **42** im Kristall sind in Abbildung 6-15 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_2C_2 -Gerüst) von **42a** entspricht dem eines verzerrten Tetraeders mit einer maximalen Abweichung von den idealen 109.47°-Winkeln von 14.29(11)°. Verursacht wird diese Verzerrung durch die Spannung innerhalb des fünfgliedrigen SiC_4 -Rings (C–Si–C-Winkel: 95.18(11)°). Beide Amidinato-Liganden von **42a** sind monodentat an das Silicium-Atom gebunden. Die Si–N-Bindungslängen sind mit 1.754(2) und 1.756(2) Å mit den Si–N-Bindungslängen der zuvor beschriebenen tetrakoordinierten Verbindungen mit Amidinato-Liganden vergleichbar. Die N–C-Bindungslängen der an das Si-Koordinationszentrum gebundenen Stickstoff-Atome (1.398(3) und 1.403(3) Å) sind mit den N–C-Bindungslängen von **41**, **48** und **52** vergleichbar und auch bei dieser Verbindung deutlich größer als die N–C-Bindungslängen der nicht an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome (1.280(3) und 1.281(3) Å). Dieser Unterschied deutet ebenfalls auf das Vorliegen von zwei N–C-Einfachbindungen sowie durch die trigonal-planare Umgebung der an das Silicium-Atom gebundenen Stickstoff-Atome (Winkelsumme der umgebenden Winkel: 357.8 bzw. 359.33°) auf eine Delokalisierung der Elektronen innerhalb des monodentaten Amidinato-Liganden hin. Die Si–C-Bindungslängen sind mit 1.902(3) und 1.928(3) Å länger als diejenigen von **41** und **42**, was auf den sterischen Anspruch der Phenyl-Gruppen zurückzuführen ist. Die Länge der C=C-Doppelbindung (1.328(4) Å) innerhalb des fünfgliedrigen Rings liegt im erwarteten Bereich.

^[P] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 9.509(4)$ Å; $b = 18.006(8)$ Å; $c = 42.43(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0388$.

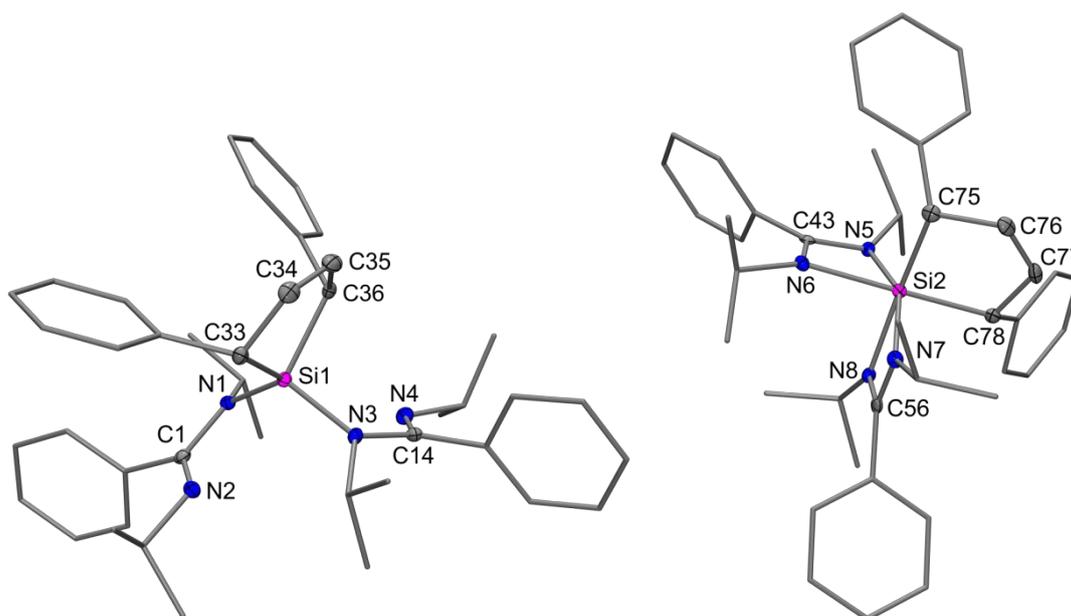


Abb. 6-15: Molekülstrukturen der beiden Isomere (**42a**: links; **42b**: rechts) von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **42a**: Si1–N1 1.754(2), Si1–N3 1.756(2), Si1–C33 1.902(3), Si1–C36 1.928(3), N1–C1 1.398(3), N2–C1 1.280(3), N3–C14 1.403(3), N4–C14 1.281(3), C33–C34 1.520(4), C34–C35 1.328(4), C35–C36 1.517(4); N1–Si1–N3 118.59(11), N1–Si1–C33 116.05(11), N1–Si1–C36 114.72(11), N3–Si1–C33 105.62(11), N3–Si1–C36 103.54(11), C33–Si1–C36 95.18(11), Si1–N1–C1 114.91(17), Si1–N3–C14 119.24(17), N1–C1–N2 115.7(2), N3–C14–N4 118.2(2), Si1–C33–C34 100.28(17), C33–C34–C35 119.2(2), C34–C35–C36 120.1(2), Si1–C36–C35 99.06(17). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **42b**: Si2–N5 1.870(2), Si2–N6 2.036(2), Si2–N7 1.981(2), Si2–N8 1.943(2), Si2–C75 1.983(3), Si2–C78 1.996(3), N5–C43 1.344(3), N6–C43 1.324(3), N7–C56 1.333(3), N8–C56 1.320(3), C75–C76 1.506(4), C76–C77 1.329(4), C77–C78 1.505(3); N5–Si2–N6 67.25(9), N5–Si2–N7 153.83(10), N5–Si2–N8 93.11(9), N5–Si2–C75 100.72(10), N5–Si2–C78 106.47(10), N6–Si2–N7 94.75(9), N6–Si2–N8 88.19(10), N6–Si2–C75 92.29(10), N6–Si2–C78 173.51(10), N7–Si2–N8 66.47(9), N7–Si2–C75 98.76(10), N7–Si2–C78 90.61(10), N8–Si2–C75 165.19(10), N8–Si2–C78 90.61(10), C75–Si2–C78 90.49(11), N5–C43–N6 108.7(2), N7–C56–N8 108.3(2), Si2–C75–C76 103.77(18), C75–C76–C77 120.0(2), C76–C77–C78 119.5(2), Si2–C78–C77 104.07(17).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4C_2 -Gerüst) von **42b** entspricht dem eines stark verzerrten Oktaeders mit maximalen Abweichungen von den idealen $90/180^\circ$ -Winkeln von $23.53(9)/26.17(10)^\circ$. Diese Verzerrung wird durch die sehr kleinen N–Si–N-Winkel ($67.25(9)$ und $66.47(9)^\circ$) innerhalb der gespannten viergliedrigen SiN_2C -Ringe verursacht. Beide Amidinato-Liganden von **42b** sind bidentat an das Silicium-Atom gebunden. Der C–Si–C-Winkel von **42b** ($90.49(11)^\circ$) ist deutlich kleiner als der des tetrakoordinierten Isomers **42a** ($95.18(11)^\circ$). Die Si–N- ($1.870(2)$ – $2.036(2)$ Å) und Si–C-Bindungslängen von **42b** ($1.983(3)$ und $1.996(3)$ Å) sind dagegen deutlich länger als diejenigen von **42a**, was durch den

sterischen Anspruch der beiden bidentaten Amidinato-Liganden am Silicium-Atom erklärt werden kann. Die Länge der C=C-Doppelbindung innerhalb des fünfgliedrigen Rings von **42b** ist mit 1.329(4) Å nahezu identisch zu der C=C-Doppelbindungslänge des tetrakoordinierten Isomers **42a** und liegt somit ebenfalls im erwarteten Bereich.

Die Bildung des 1-Sila-3-cyclopenten-Rings von **42** verläuft stereoselektiv mit beiden Phenyl-Gruppen in *cis*-Position.

6.3.3 Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55**

6.3.3.1 Kristallstruktur von **34**^[9]

Geeignete Einkristalle von **34** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von 20 °C (Toluol) auf –20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **34** im Kristall ist in Abbildung 6-16 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4C_2 -Gerüst) von **34** entspricht dem eines stark verzerrten Oktaeders mit maximalen Abweichungen von den idealen 90/180°-Winkeln von 46.97(11)/27.41(11)°. Diese enorme Verzerrung wird durch den kleinen C–Si–C-Winkel von 43.03(11)° innerhalb des äußerst gespannten dreigliedrigen SiC_2 -Rings verursacht. Die N–Si–N-Winkel innerhalb der SiN_2C -Vierringe betragen 67.62(9) und 67.68(9)°. Beide Amidinato-Liganden von **34** sind bidentat an das Silicium-Atom gebunden. Die Si–N-Bindungslängen (1.901(2)–1.966(2) Å) sind mit den Längen der Si–N-Bindungen von **42b** vergleichbar. Die Si–C-Bindungslängen von 1.857(3) und 1.853(3) Å liegen im erwarteten Bereich. Die C=C-Doppelbindungslänge innerhalb des dreigliedrigen Rings von 1.361(4) Å ist mit der C=C-Doppelbindungslänge des bereits literaturbekannten Silacyclopropens mit Amidinato-Liganden (1.348(3) Å) vergleichbar und liegt somit ebenfalls im erwarteten Bereich.^[13k,17o]

^[9] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10.892(3)$ Å; $b = 19.038(5)$ Å; $c = 17.851(5)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 105.179(8)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0635$.

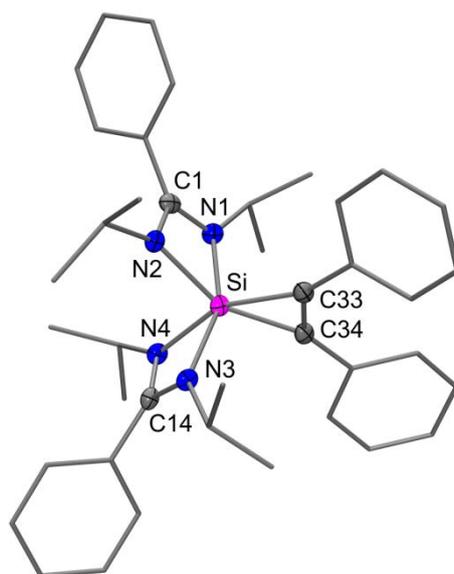


Abb. 6-16: Molekülstruktur von **34** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.910(2), Si–N2 1.966(2), Si–N3 1.934(2), Si–N4 1.901(2), Si–C33 1.857(3), Si–C34 1.853(3), N1–C1 1.329(3), N2–C1 1.332(3), N3–C14 1.331(3), N4–C14 1.338(3), C33–C34 1.361(4); N1–Si–N2 67.62(9), N1–Si–N3 155.68(10), N1–Si–N4 94.10(9), N1–Si–C33 101.31(10), N1–Si–C34 102.45(10), N2–Si–N3 96.61(9), N2–Si–N4 93.88(9), N2–Si–C33 111.84(11), N2–Si–C34 152.59(11), N3–Si–N4 67.68(9), N3–Si–C33 101.81(10), N3–Si–C34 99.56(10), N4–Si–C33 153.51(11), N4–Si–C34 112.70(11), C33–Si–C34 43.03(11), N1–C1–N2 108.3(2), N3–C14–N4 106.3(2), Si–C33–C34 68.32(16).

6.3.3.2 Kristallstruktur von **54**^[r]

Geeignete Einkristalle von **54** wurden direkt aus der eingedampften Reaktionslösung (*n*-Hexan) durch langsames Abkühlen auf -20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **54** im Kristall ist in Abbildung 6-17 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4O_2 -Gerüst) von **54** entspricht dem eines stark verzerrten Oktaeders mit maximalen Abweichungen von den idealen $90/180^\circ$ -Winkeln von $22.21(7)/19.59(6)^\circ$. Diese Verzerrung wird durch die N–Si–N-Winkel ($68.13(7)$ und $67.79(7)^\circ$) innerhalb der gespannten viergliedrigen SiN_2C -Ringe verursacht. Beide Amidinato-Liganden von **54** sind bidentat an das Silicium-Atom gebunden, welches zusätzlich Bestandteil eines SiO_2C_2 -Fünfrings ist. Der O–Si–O-Winkel von $90.87(6)^\circ$ weicht

^[r] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 18.552(5)\text{ Å}$; $b = 11.089(9)\text{ Å}$; $c = 18.878(13)\text{ Å}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95.23(4)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0412$.

nur minimal vom idealen 90° -Winkel ab. Die Si–N-Bindungslängen (1.8951(19)–1.9357(19) Å) sind mit den Längen der Si–N-Bindungen von **34** und **42b** vergleichbar. Die Si–O-Bindungslängen betragen 1.7441(16) und 1.7410(14) Å und sind somit deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.83 Å).

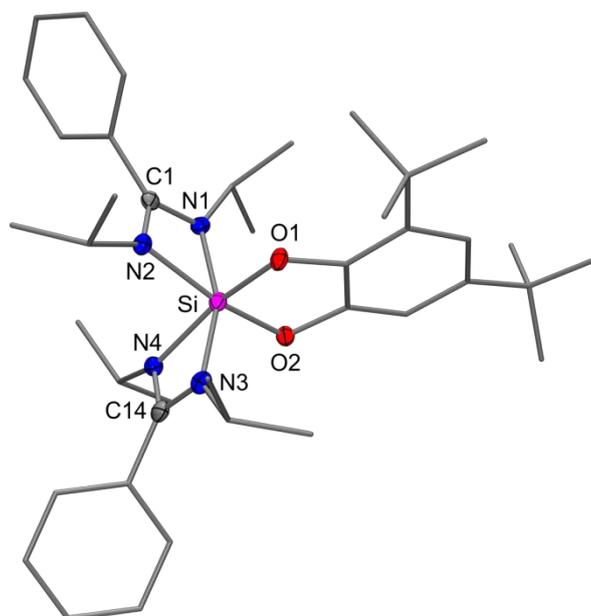


Abb. 6-17: Molekülstruktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7441(16), Si–O2 1.7410(14), Si–N1 1.9195(16), Si–N2 1.8951(19), Si–N3 1.9011(15), Si–N4 1.9357(19), N1–C1 1.329(2), N2–C1 1.324(2), N3–C14 1.325(2), N4–C14 1.320(2); O1–Si–O2 90.87(6), O1–Si–N1 97.22(6), O1–Si–N2 91.02(6), O1–Si–N3 96.58(7), O1–Si–N4 164.35(6), O2–Si–N1 96.02(7), O2–Si–N2 164.15(6), O2–Si–N3 97.60(7), O2–Si–N4 90.38(6), N1–Si–N2 68.13(7), N1–Si–N3 160.41(6), N1–Si–N4 98.16(7), N2–Si–N3 97.81(7), N2–Si–N4 92.03(6), N3–Si–N4 67.79(7), N1–C1–N2 107.33(14), N3–C14–N4 107.98(14).

6.3.3.3 Kristallstruktur von **55**^[s]

Geeignete Einkristalle von **55** wurden durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf -20°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur von **55** im Kristall ist in Abbildung 6-18 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4O_2 -Gerüst) von **55** entspricht dem eines stark verzerrten Oktaeders mit maximalen Abweichungen von den idealen $90/180^\circ$ -Winkeln von

^[s] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1$; $a = 13.256(2)$ Å; $b = 9.9817(19)$ Å; $c = 13.766(2)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95.724(12)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0337$.

22.38(9)/20.48(9)°. Diese Verzerrung wird durch die N–Si–N-Winkel (67.62(9) und 67.90(8)°) innerhalb der gespannten viergliedrigen SiN₂C-Ringe verursacht. Beide Amidinato-Liganden von **55** sind bidentat an das Silicium-Atom gebunden, welches zusätzlich Bestandteil eines SiO₂C₂-Fünfrings ist. Der O–Si–O-Winkel von 89.67(8)° weicht analog zu **54** nur minimal vom idealen 90°-Winkel im Oktaeder ab. Die Si–N-Bindungslängen (1.896(2)–1.944(2) Å) sind sehr ähnlich zu den Längen der Si–N-Bindungen von **54** und ebenfalls mit denjenigen von **34** und **42b** vergleichbar. Auch die Si–O-Bindungslängen von 1.7362(16) und 1.7475(16) Å ähneln denen der Si–O-Bindungen von **54** stark und sind somit auch bei dieser Verbindung deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.83 Å).

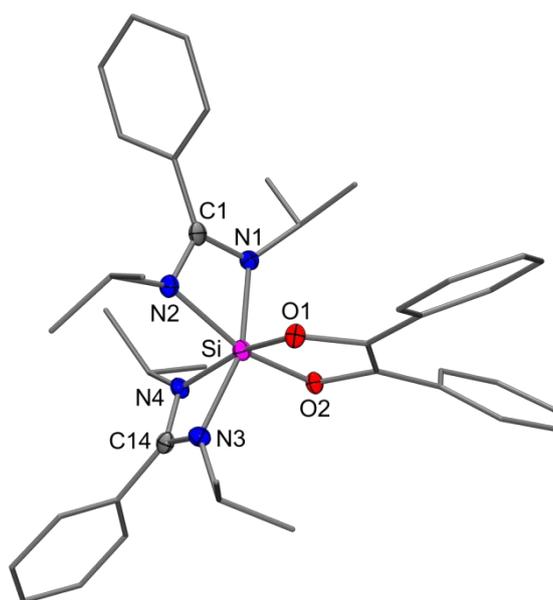


Abb. 6-18: Molekülstruktur von **55** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%) ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.7362(16), Si–O2 1.7475(16), Si–N1 1.896(2), Si–N2 1.941(2), Si–N3 1.898(2), Si–N4 1.944(2), N1–C1 1.332(3), N2–C1 1.319(3), N3–C14 1.338(3), N4–C14 1.320(3); O1–Si–O2 89.67(8), O1–Si–N1 97.46(8), O1–Si–N2 90.30(8), O1–Si–N3 96.96(8), O1–Si–N4 164.80(9), O2–Si–N1 95.07(8), O2–Si–N2 162.52(9), O2–Si–N3 99.50(9), O2–Si–N4 91.53(8), N1–Si–N2 67.62(9), N1–Si–N3 159.52(9), N1–Si–N4 97.53(9), N2–Si–N3 97.85(9), N2–Si–N4 93.06(9), N3–Si–N4 67.90(8), N1–C1–N2 107.3(2), N3–C14–N4 107.7(2).

6.4 Vergleich der Molekülstrukturen

6.4.1 Vergleich der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen

In diesem Abschnitt wird aus Gründen der Vergleichbarkeit die Molekülstruktur von **36** nicht mit einbezogen. Als einzige tetrakoordinierte Verbindung besitzt diese sowohl einen monodentaten Amidinato-Liganden als auch einen bidentaten *N,N*-Liganden.

Die Si-Koordinationszentren der tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **41**, **42a**, **48** und **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ werden jeweils von zwei monodentaten Amidinato-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben und bilden zusätzlich einen 1-Sila-3-cyclopenten-Ring aus. Die maximalen Abweichungen von den idealen 109.47°-Winkeln betragen 14.48(8) (**41**), 14.29(11) (**42a**), 27.67(7) (**48**) und 19.65(17)° (**52**·0.5*n*-C₆H₁₄) und werden durch den kleinen C–Si–C-Winkel des fünfgliedrigen SiC₄-Rings verursacht. Auffallend hierbei ist, dass dieser C–Si–C-Winkel im Falle der 2,5-verbrückten 1-Sila-3-cyclopenten-Ringe von **48** und **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ deutlich kleiner und somit die Abweichung von den idealen Tetraederwinkeln größer ist, als bei den unverbrückten 1-Sila-3-cyclopenten-Ringen von **41** und **42a**.

Wie aus Tabelle 6-1 ersichtlich ist, sind die Si–N-Bindungslängen innerhalb einer Verbindung nahezu identisch. Auch zwischen den tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen unterscheiden sich die Längen der Si–N-Bindungen kaum und befinden sich im Bereich von 1.7318(17)–1.7651(14) Å. Die Si–C-Bindungslängen der aufgeführten Verbindungen liegen im Bereich von 1.868(4)–1.957(4) Å und zeigen ebenfalls untereinander nur geringe Unterschiede. Interessant ist allerdings, dass sowohl die kürzeste (1.868(4) Å) als auch die längste (1.957(4) Å) aller Si–C-Bindungslängen in Verbindung **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ vorliegt. Der sterische Anspruch der Phenyl-Gruppen bewirkt auch bei **42a** einen leicht vergrößerten Si–C-Abstand (1.902(3) und 1.928(3) Å). Insgesamt sind sich die tetrakoordinierten [1+4]-Cycloadditionsprodukte in ihrer Struktur sehr ähnlich.

Tabelle 6-1: Vergleich der Si–N- und Si–C-Bindungslängen [Å] von **41**, **42a**, **48** und **52**·0.5*n*-C₆H₁₄.

Verbindung	Si–N	Si–C
41	1.7651(14)/1.7569(14)	1.8773(19)/1.8699(18)
42a	1.754(2)/1.756(2)	1.902(3)/1.928(3)
48	1.7514(13)/1.7564(14)	1.8947(16)/1.8945(17)
52 ·0.5 <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1.7329(17)/1.7318(17)	1.957(4)/1.868(4)

6.4.2 Vergleich der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe

Die Si-Koordinationszentren der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **42b**, **54** und **55** werden jeweils von zwei bidentaten Amidinato-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben und besitzen zusätzlich einen SiC₂-Dreiring (**34**), einen SiC₄-Fünfring (**42b**) bzw. einen SiO₂C₂-Fünfring (**54** und **55**). Beide Amidinato-Liganden sind jeweils in *cis*-Position angeordnet. Ein Stickstoff-Atom steht somit *trans* zu einem weiteren Stickstoff-Atom der Amidinato-Liganden. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90/180°-Winkeln betragen 46.97(11)/27.41(11) (**34**), 23.53(9)/26.17(10) (**42b**), 22.21(7)/19.59(6) (**54**) und 22.38(9)/20.48(9)° (**55**). Aus Tabelle 6-2 ist ersichtlich, dass die größte Abweichung bei Verbindung **34** durch den stark gespannten SiC₂-Dreiring mit einem C–Si–C-Winkel von 43.03(11)° verursacht wird. Die N–Si–N-Winkel aller hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe innerhalb der SiN₂C₂-Vierringe sind untereinander vergleichbar und liegen im Bereich von 66.47(9)–68.13(7)°. Die O–Si–O-Winkel von **54** und **55** bzw. der C–Si–C-Winkel von **42b** unterscheiden sich nur minimal von dem idealen 90°-Winkel im Oktaeder.

Tabelle 6-2: Vergleich der O–Si–O-, N–Si–N- bzw. C–Si–C-Winkel [°] innerhalb der SiO₂C₂-, SiN₂C₂-, SiC₂- bzw. SiC₄-Ringe von **34**, **42b**, **54** und **55**.

Verbindung	O–Si–O	N–Si–N	C–Si–C	Anzahl der Ringatome
34	—	67.62(9)/67.68(9)	43.03(11)	3
42b	—	67.25(9)/66.47(9)	90.49(11)	5
54	90.87(6)	68.13(7)/67.79(7)	—	5
55	89.67(8)	67.62(9)/67.90(8)	—	5

Aus Tabelle 6-3 kann entnommen werden, dass sich alle Si–N-Bindungslängen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe in einem Bereich von 1.870(2)–2.036(2) Å befinden. Interessant dabei ist, dass sowohl die kürzeste als auch die längste Si–N-Bindungslänge für **42b** gefunden wird, wobei hierfür nicht das entstandene Fünfringsystem, sondern vielmehr die räumliche Nähe der sterisch anspruchsvollen Phenyl-Gruppen verantwortlich ist. Die Si–C-Bindungslängen von **34** sind mit 1.853(3) und 1.857(3) Å deutlich kürzer als diejenigen von **42b** (1.983(3) und 1.996(3) Å), was durch den stark gespannten dreigliedrigen SiC₂-Ring und die an der C=C-Doppelbindung gebundenen sterisch anspruchsvollen Phenyl-Gruppen verursacht wird. Die Si–O-Bindungslängen von **54** und **55** liegen im Bereich von 1.7362(16)–1.7475(16) Å und sind somit vergleichbar. Sie sind damit auch deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.83 Å).

Tabelle 6-3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **34**, **42b**, **54** und **55**.

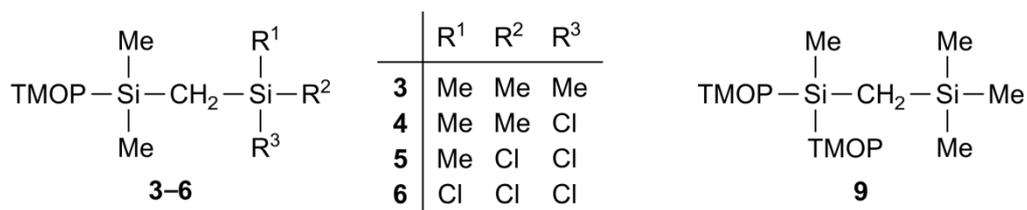
Verbindung	Si–O	Si–N	Si–N _{trans}	Si–C
34	—	1.966(2)/1.901(2)	1.910(2)/1.934(2)	1.857(3)/1.853(3)
42b	—	2.036(2)/1.943(2)	1.870(2)/1.981(2)	1.983(3)/1.996(3)
54	1.7441(16)/1.7410(14)	1.8951(19)/1.9357(19)	1.9195(16)/1.9011(15)	—
55	1.7362(16)/1.7475(16)	1.941(2)/1.944(2)	1.896(2)/1.898(2)	—

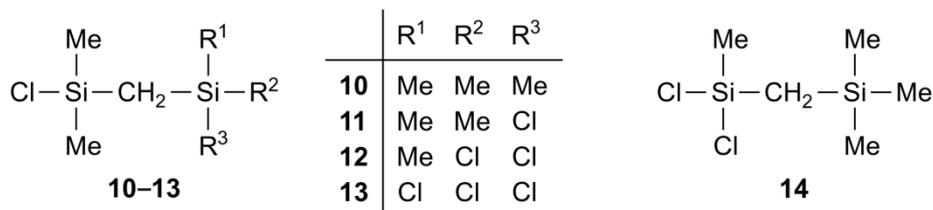
7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von linearen und verzweigten funktionalisierten siliciumhaltigen Synthesebausteinen unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe sowie die Synthese cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine unter Verwendung eines Donor-stabilisierten Silylens. Diese Forschungsarbeit leistet daher sowohl einen Beitrag zur Schutzgruppenchemie des Siliciums als auch zur Chemie des nieder- bzw. höhervalenten Siliciums. Alle Zielverbindungen sowie die entsprechenden isolierten Vorstufen wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalysen (C, H, N; außer **15** und **16**) charakterisiert. Die Verbindungen **34**, **36**, **41**, **42**, **45**, **48**, **52**, **54** und **55** wurden zusätzlich durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) untersucht, und die Verbindungen **1–6**, **9**, **18**, **25**, **29**, **34**, **36**, **41**, **42**, **45**, **48**, **52**, **54** und **55** wurden außerdem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

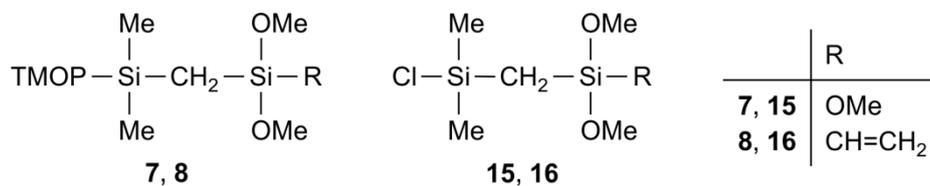
Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe

Die bereits literaturbekannten Si-funktionalisierten (Silylmethyl)silane **10–14** wurden über einen neuen dreistufigen Syntheseweg unter Verwendung der TMOP-Schutzgruppe dargestellt. Im ersten Schritt wurden die TMOP-substituierten (Chlormethyl)silane (TMOP) $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (**1**) bzw. (TMOP) $_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$ (**2**) durch Umsetzung mit Magnesium bzw. Lithium in die entsprechenden Grignard- bzw. Lithiumverbindungen überführt. Die weitere Reaktion dieser Nukleophile mit verschiedenen Chlorsilanen führte im zweiten Schritt zur Bildung der entsprechenden TMOP-Silane **3–6** und **9**. Schließlich wurden durch selektive Abspaltung der Schutzgruppe mit Chlorwasserstoff in Diethylether die Zielverbindungen **10–14** erhalten.

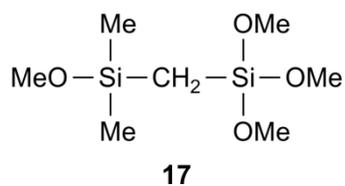




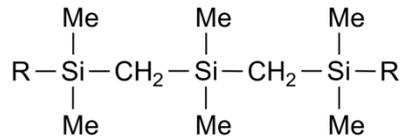
Des Weiteren wurde versucht, die Chlorsilane **15** und **16** über eine analoge Synthesestrategie darzustellen. Allerdings war es durch die im sauren Milieu ebenfalls begünstigte Si–O-Bindungsspaltung nicht möglich, beide Verbindungen in reiner Form zu isolieren. Sie konnten lediglich in einer Reinheit von *ca.* 80% erhalten werden. Die als Vorstufen eingesetzten TMOP-Silane **7** und **8** konnten unter deutlicher Optimierung der Ausbeute in Anlehnung an eine literaturbekannte Methode synthetisiert werden.



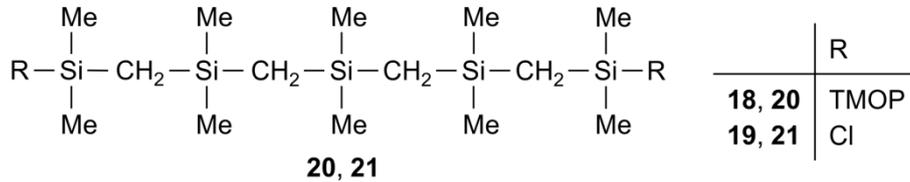
Durch selektive Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe von **7** mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen an Trifluoressigsäure wurde das entsprechende Methoxysilan **17** dargestellt.



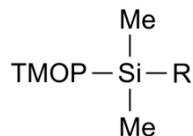
Weiterhin wurde eine neue Synthesemethode zur Darstellung der α,ω -Dichlorcarbosilane **19** und **21** entwickelt. Dabei wurden ClMe₂SiCH₂-Gruppen in die Ausgangsverbindung Dichlordimethylsilan unter Verwendung der TMOP-Gruppe eingebracht (Synthese der bisher unbekanntenen Zwischenstufen **18** und **20**). Auch in diesem Fall wurde die selektive Abspaltbarkeit dieser Schutzgruppe genutzt, um reaktive Si–Cl-Funktionen in endständiger Position zu generieren, welche einen weiteren kontrollierten Aufbau von Carbosilan-Ketten ermöglichen.



18, 19



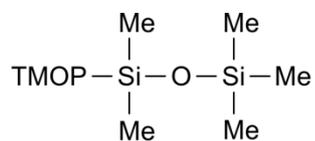
In Fortführung früherer eigener Arbeiten wurde außerdem das bereits bekannte TMOP-substituierte Silanol **24** unter deutlicher Optimierung der Ausbeute über zwei neue Synthesewege dargestellt. Auch die ebenfalls bekannte Vorstufe **25** konnte dabei unter deutlicher Optimierung der Ausbeute synthetisiert und ihre Identität zusätzlich durch Elementaranalyse (C, H) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt werden.



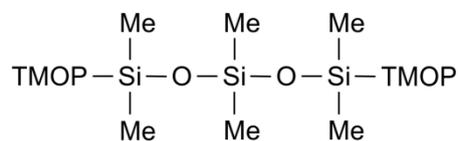
24: R = OH

25: R = H

Ausgehend von **24** wurde anschließend durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (nach vorangegangener Lithiierung von **24** oder in Gegenwart von Triethylamin) das TMOP-substituierte Disiloxan **29** dargestellt. Analog wurde das zweifach TMOP-substituierte Trisiloxan **30** ausgehend von **24** durch Reaktion mit Dichlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin erstmals synthetisiert.



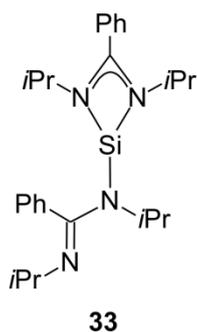
29



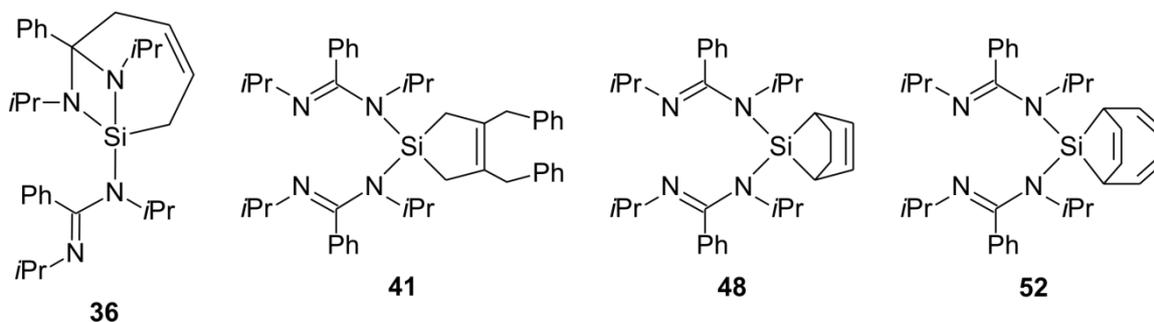
30

Synthese cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine:**Beiträge zur Chemie Donor-stabilsierter Silylene**

Ein weiterer Schwerpunkt in dieser Arbeit war die Synthese neuer cyclischer Siliciumverbindungen durch Cycloadditionsreaktionen des literaturbekannten Donor-stabilisierten Silylens **33** mit verschiedenen ungesättigten organischen Substraten. Die im Folgenden angegebenen Strukturen der dargestellten Verbindungen beziehen sich auf die Struktur im Festkörper.



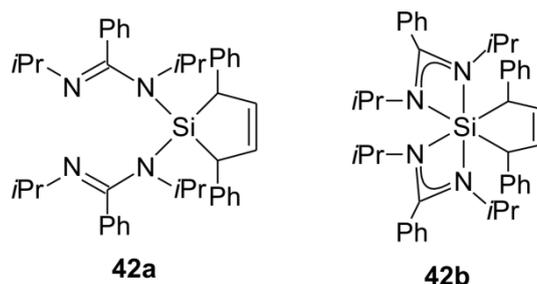
Die tetrakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52** wurden jeweils durch Reaktion von **33** mit 1,3-Butadien, 2,3-Dibenzyl-1,3-butadien, 1,3-Cyclohexadien bzw. Cyclooctatetraen synthetisiert.



Die Si-Koordinationspolyeder von **36**, **41**, **48** und **52** im Kristall werden am besten als stark verzerrte Tetraeder beschrieben. Verbindung **36** besitzt einen stark gespannten SiN₂C-Vierring. Der Amidinato-Ligand ist monodentat an das Silicium-Atom gebunden, welches zusätzlich Bestandteil eines SiNC₅-Siebenrings ist. Die Verbindungen **41**, **48** und **52** besitzen dagegen jeweils zwei monodentate Amidinato-Liganden und einen 1-Sila-3-cyclopenten-Ring, der im Falle von **48** und **52** zusätzlich über die Positionen 2 und 5 verbrückt ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass **36**, **48** und **52** auch in Lösung tetrakoordiniert vorliegen, **41** dagegen in Lösung pentakoordiniert ist. Die Verbindungen **36**, **41**, **48** und **52** zeigen

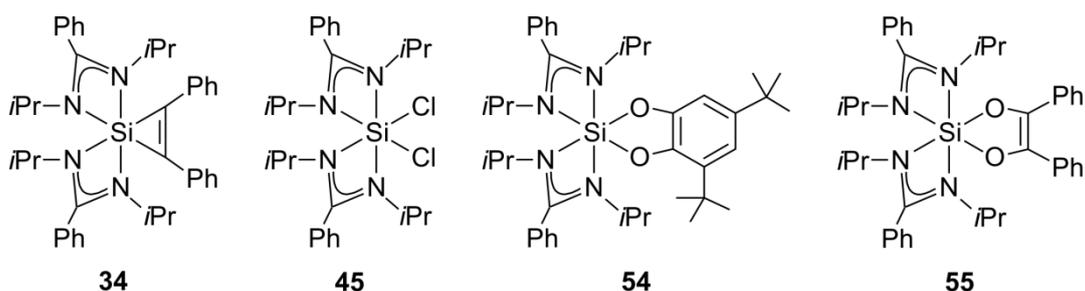
dynamisches Verhalten in Lösung, was durch den auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum erklärt werden kann.

Die Umsetzung von **33** mit (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien lieferte Verbindung **42** als ein Cokristallat aus dem tetra- und hexakoordinierten Isomer **42a** und **42b** im Stoffmengenverhältnis von 1:1.



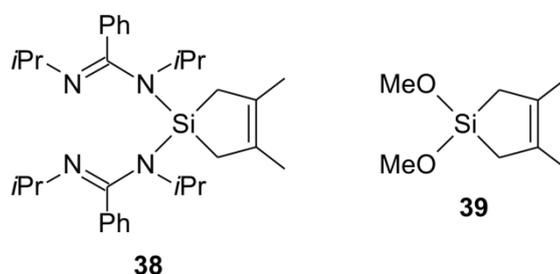
Das Si-Koordinationspolyeder von **42a** im Kristall von **42** wird am besten als verzerrter Tetraeder, das von **42b** als stark verzerrter Oktaeder beschrieben. Beide Amidinato-Liganden sind monodentat (**42a**) bzw. bidentat (**42b**) an das Silicium-Atom gebunden. Beide Verbindungen besitzen einen 1-Sila-3-cyclopenten-Ring, dessen Bildung stereoselektiv mit beiden Phenyl-Gruppen in *cis*-Position verläuft. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten signifikante Unterschiede der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **42** im Festkörper (Tetra- und Hexakoordination des Si-Koordinationszentrums) und in Lösung (Pentakoordination des Si-Atoms).

Die hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **34**, **54** und **55** wurden jeweils durch Reaktion von **33** mit 1,2-Diphenylethin, 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon bzw. 1,2-Diphenylethan-1,2-dion synthetisiert. Durch Umsetzung von **33** mit Hexachlor-1,3-butadien wurde nicht das erwartete [1+4]-Cycloadditionsprodukt, sondern die bereits literaturbekannte Silicium(IV)-Verbindung **45** isoliert.



Die Si-Koordinationspolyeder von **34**, **54** und **55** im Kristall werden am besten als stark verzerrte Oktaeder beschrieben. In allen hier betrachteten Verbindungen sind beide Amidinato-Liganden bidentat an das Silicium-Atom gebunden, welches zusätzlich Bestandteil eines SiC₂-Dreirings (**34**) bzw. SiO₂C₂-Fünfrings ist (**54** und **55**). Die isotropen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen dieser hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe weisen im Festkörper und in Lösung große Ähnlichkeiten auf, was auf eine ähnliche Struktur dieser Verbindungen in beiden Phasen hinweist. Wie bereits bei den tetrakoordinierten Silicium-Verbindungen **36**, **41**, **42a**, **48** und **52** beobachtet, zeigen auch die hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **34**, **54** und **55** dynamisches Verhalten in Lösung. Diese Beobachtungen können ebenfalls durch den auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Stickstoff-Bindungspositionen am Si-Koordinationszentrum erklärt werden.

Durch die Umsetzung des Cycloadditionsproduktes **38** mit Methanol war es möglich, beide Amidinato-Liganden selektiv und nahezu quantitativ abzuspalten und auf diese Weise das Methoxy-funktionalisierte 1-Sila-3-cyclopenten **39** darzustellen. Diese Synthese unterstreicht exemplarisch das Anwendungspotential der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Cycloadditionsreaktionen für die synthetische Organosilicium-Chemie.

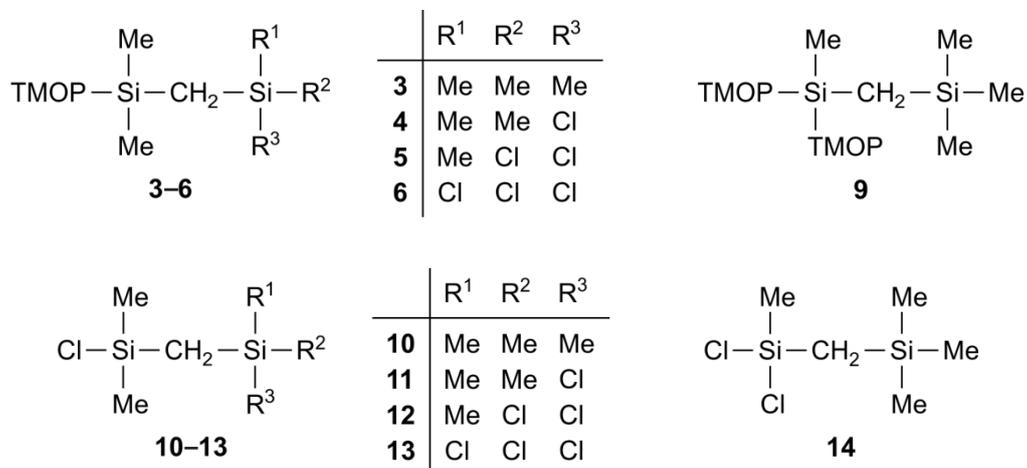


8 Summary

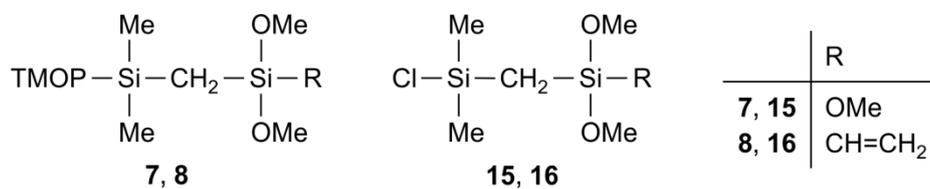
This thesis describes the synthesis of linear and branched Si-functionalized building blocks by using the 2,4,6-trimethoxyphenyl protecting group as well as the synthesis of cyclic silicon-containing building blocks by using a donor-stabilized silylene. Thus, this research project contributes to both the chemistry of silicon protecting groups and the chemistry of high/low-valent silicon. The identities of all target compounds and their isolated precursors were established by NMR spectroscopic studies in solution (^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR) and elemental analyses (C, H, N; except **15** and **16**). In addition, compounds **34**, **36**, **41**, **42**, **45**, **48**, **52**, **54**, and **55** were studied by NMR spectroscopy in the solid state (^{13}C , ^{15}N , and ^{29}Si VACP/MAS NMR), and compounds **1–6**, **9**, **18**, **25**, **29**, **34**, **36**, **41**, **42**, **45**, **48**, **52**, **54**, and **55** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

Use of the 2,4,6-trimethoxyphenyl protecting group

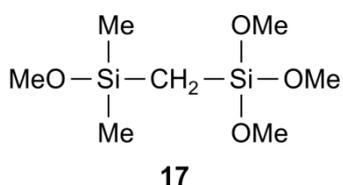
The Si-functionalized (silylmethyl)silanes **10–14**, which have already been described in the literature, were synthesized by a novel three-step synthetic method based on the use of the TMOP protecting group. In the first step, the TMOP-substituted (chloromethyl)silanes (TMOP)Me₂SiCH₂Cl (**1**) and (TMOP)₂MeSiCH₂Cl (**2**) were transformed into the corresponding Grignard or lithium reagent by reaction with magnesium and lithium, respectively. In the second step, treatment of these nucleophiles with various chlorosilanes furnished the corresponding TMOP-silanes **3–6** and **9**. Finally, the TMOP protecting group was cleaved selectively with hydrogen chloride in diethyl ether to give the target compounds **10–14**.



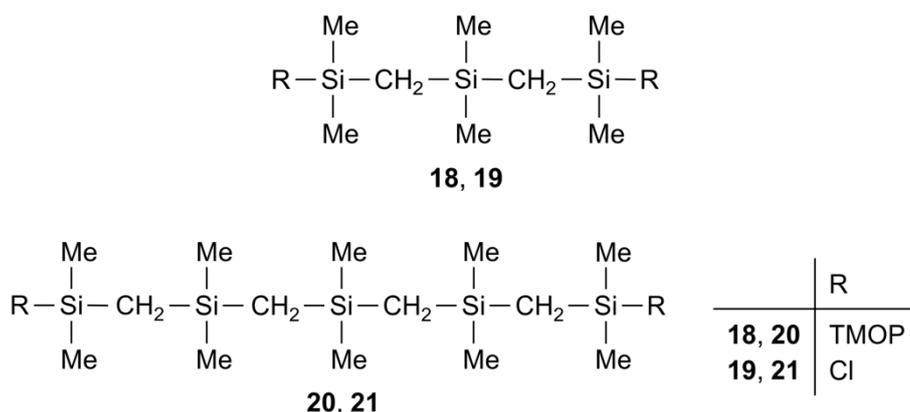
Attempts to prepare the chlorosilanes **15** and **16** by using an analogous synthetic method failed. Due to additional Si–O cleavage reactions under the acidic reaction conditions, both compounds could be only isolated with a purity of *ca.* 80%.



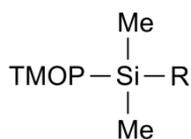
Selective cleavage of the TMOP protecting group of **7** with methanol, in the presence of catalytic amounts of trifluoroacetic acid, afforded the corresponding methoxysilane **17**.



Furthermore, a novel synthetic method for the preparation of the α,ω -dichlorocarbosilanes **19** and **21** was developed. Starting from dichlorodimethylsilane, the TMOP group was used to introduce ClMe₂SiCH₂ moieties (synthesis of the new precursors **18** and **20**). In this case, the selective cleavage of the protecting group was also used to generate reactive Si–Cl functions in terminal positions, which allow a further controlled construction of carbosilane chains.



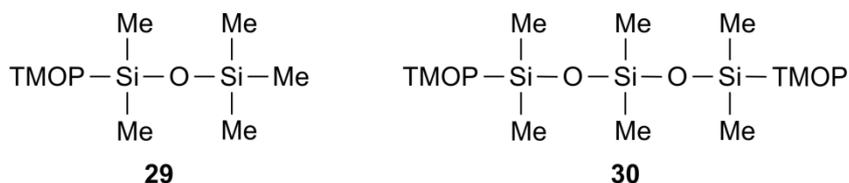
In continuation of own previous work on TMOP-substituted silanes, two novel synthetic methods for the preparation of the already known TMOP-silanol **24** were developed. In these studies, silanol **24** and its known precursor **25** could be prepared with significantly optimized yields. Compound **25** was additionally characterized by elemental analysis (C, H) and single-crystal X-ray diffraction.



24: R = OH

25: R = H

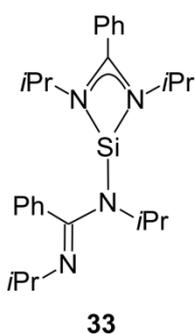
Treatment of **24** with chlorotrimethylsilane, after lithiation of **24** or in the presence of triethylamine, afforded the TMOP-substituted disiloxane **29**. Analogously, the previously unknown twofold TMOP-substituted trisiloxane **30** was prepared by reaction of **24** with dichlorodimethylsilane in the presence of triethylamine.



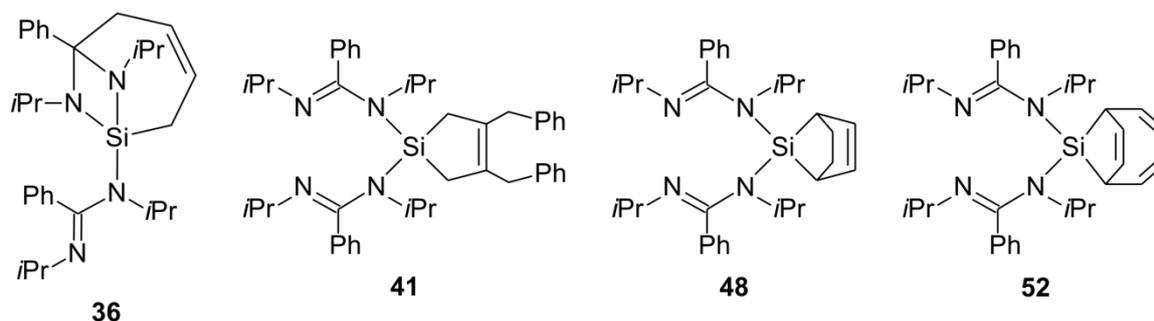
Synthesis of cyclic silicon-containing building blocks:

Contributions to the chemistry of donor-stabilized silylenes

Another focus of this thesis was the synthesis of new cyclic silicon compounds obtained by cycloaddition reactions of the known donor-stabilized silylene **33** with various unsaturated organic substrates. The chemical structures of the compounds synthesized given below refer their structures in the solid state.

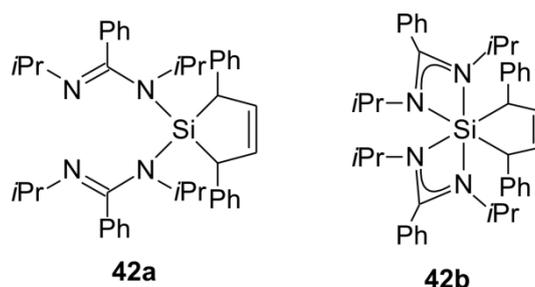


The four-coordinate silicon(IV) compounds **36**, **41**, **48**, and **52** were obtained by reaction of **33** with 1,3-butadiene, 2,3-dibenzyl-1,3-butadiene, 1,3-cyclohexadiene, and cyclooctatetraene, respectively.



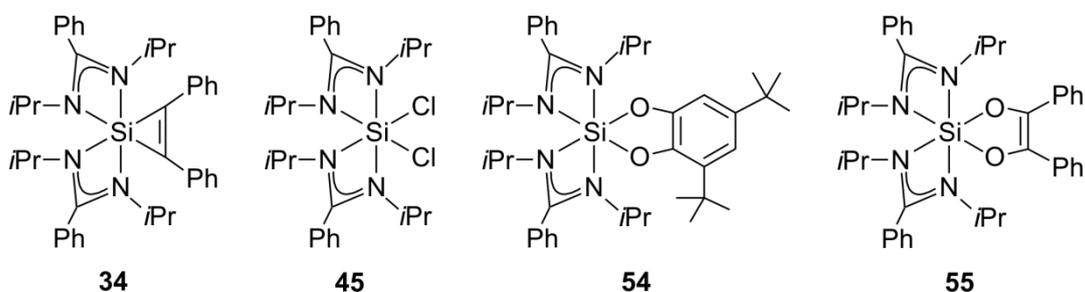
The Si-coordination polyhedra of **36**, **41**, **48**, and **52** in the crystal are best described as strongly distorted tetrahedra. Compound **36** with its monodentate amidinato ligand contains a strongly distorted four-membered SiN₂C ring. In addition, the silicon atom is part of a seven-membered SiNC₅ ring. In contrast, compounds **41**, **48**, and **52** each contain two monodentate amidinato ligands and a 1-sila-3-cyclopentene ring. In the case of **48** and **52**, this 1-sila-3-cyclopentene ring is bridged in 2,5-position. As shown by NMR spectroscopic studies, compounds **36**, **48**, and **52** are also four-coordinate in solution, whereas **41** is five-coordinate in solution. Compounds **36**, **41**, **48**, and **52** show a dynamic behavior in solution, which can be explained by a rapid exchange of the nitrogen binding sites at the silicon coordination center on the NMR time scale.

Treatment of **33** with (*E,E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene afforded compound **42** as a cocrystallize of the four- and six-coordinate isomers **42a** and **42b** (molar ratio 1:1).



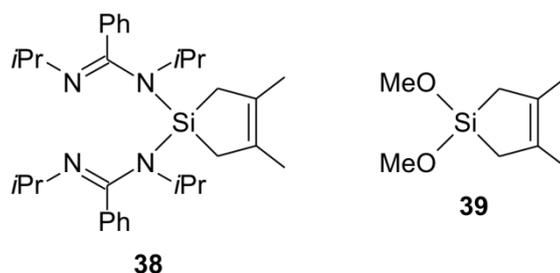
The Si-coordination polyhedra of **42a** and **42b** in the crystal of **42** are best described as a distorted tetrahedron, and a strongly distorted octahedron, respectively, with two monodentate (**42a**) or two bidentate amidinato ligands (**42b**). Both compounds contain a 1-sila-3-cyclopentene ring, the formation of which proceeds stereoselectively, with the two phenyl groups in *cis* positions. NMR spectroscopic studies revealed significant differences in the isotropic ²⁹Si chemical shifts in the solid state (four- and six-coordination of the Si-coordination center) and in solution (five-coordination of the silicon atom).

The six-coordinate silicon(IV) complexes **34**, **54**, and **55** were obtained by reaction of **33** with 1,2-diphenylethyne, 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone, and 1,2-diphenylethane-1,2-dione, respectively. Treatment of **33** with hexachloro-1,3-butadiene did not lead to the formation of the corresponding [1+4] cycloaddition product, instead the known silicon(IV) complex **45** was obtained.



The Si-coordination polyhedra of **34**, **54**, and **55** in the crystal are best described as strongly distorted octahedra, with two bidentate amidinato ligands at the silicon coordination center, which is part of a three-membered SiC₂ ring (**34**) or a five-membered SiO₂C₂ ring (**54** and **55**). The isotropic ²⁹Si chemical shifts of these six-coordinate silicon(IV) complexes in the solid state and in solution are very similar, suggesting that these compounds have similar structures in the solid state and in solution. As already observed for the four-coordinate silicon compounds **36**, **41**, **42a**, **48**, and **52**, the six-coordinate silicon(IV) complexes **34**, **54**, and **55** also show a dynamic behavior in solution, which can be explained by a rapid exchange of the nitrogen binding sites at the silicon coordination center on the NMR time scale.

Treatment of the cycloaddition product **38** with methanol resulted in a selective and almost quantitative cleavage of the two amidinato ligands to give the methoxy-functionalized 1-sila-3-cyclopentene **39**. This synthesis exemplarily demonstrates the synthetic potential of the cycloaddition reactions described in this work for synthetic organosilicon chemistry.



9 Experimenteller Teil

9.1 Arbeits- und Messtechniken

9.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemische Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Phosphorpentoxid/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Extraktion und zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Das verwendete Wasser war entionisiert. Das verwendete Trockenmittel Natriumsulfat lag in der Qualität „reinst“ vor. Die verwendeten Silane Tetramethoxysilan und Trimethoxy(vinyl)silan wurden vor dem Gebrauch frisch destilliert. Alle anderen kommerziellen Chemikalien besaßen, soweit nicht anders erwähnt, 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.

Säulenchromatographie

Kieselgel (Merck 109385, 40–63 μm). Das Kieselgel wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung (28 Gew.-% der Kieselgelmenge) behandelt und die resultierende Mischung so lange geschüttelt, bis ein homogenes Pulver erhalten wurde.

Präparative Flüssigkeitschromatographie (MPLC)

Druck 16 bar; Säulendimensionen 50 \times 2.5 cm; RP-18 Kieselgel (YMC ODS-A, 15 μm); Detektor des Typs Knauer Variable Wavelength Monitor; Messwellenlänge 235 nm. Verbindung **29** wurde im Laufmittel gelöst und über die Probenschleife auf die MPLC-Säule aufgetragen.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer des Typs Glass Oven B-580 mit Glasrohröfen der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

9.1.2 Messtechniken

¹H-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (300.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$ ppm), CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$ ppm), [D₈]Toluol (interner Standard [D₇]Toluol, $\delta = 2.09$ ppm); Messtemperatur *ca.* 23 °C. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹H-NOESY, ¹³C,¹H-HMQC bzw. -HMBC, ²⁹Si,¹H-COSY) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der Spinsysteme erfolgte mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.05^[35] der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (75.5 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$ ppm), CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$ ppm), [D₈]Toluol (interner Standard [D₈]Toluol, $\delta = 20.4$ ppm); Messtemperatur *ca.* 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente (¹³C,¹H-HMQC bzw. -HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, CDCl₃, [D₈]Toluol (externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur *ca.* 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt (HMQC); die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (100.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit *ca.* 50 (4 mm) bzw. 100 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 2 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin, $\delta = -342.0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit *ca.* 50 (4 mm) bzw. 100 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3–5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 4 bzw. 7 mm) mit *ca.* 50 (4 mm) bzw. 100 mg (7 mm) Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 2.6 (4 mm) bzw. 3.6 μ s (7 mm); Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

VT-NMR-Spektren

Die Thermoelemente, welche in den Probenköpfen für die VT-NMR-Messungen verwendet wurden, wurden für höhere und tiefere Temperaturen gemäß Lit. [36] mit einer Lösung von Ethan-1,2-diol in [D₆]DMSO (80%) bzw. einer Lösung von MeOH in [D₄]MeOH (4%), welche Spuren von HCl enthielt, kalibriert.

Gaschromatographie

Gaschromatograph des Typs GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (Länge 15 m; Innendurchmesser 0.32 mm) des Typs Zebron ZB-1 der Firma Phenomenex; Flussrate 0.67 ml min⁻¹; Injektor, Split (30 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:10, 200 °C; Detektor (FID), 320 °C; Trägergas N₂. Temperaturprogramme: (A) 40 °C (2 min) – 280 °C (5 min) mit 20 °C min⁻¹; (B) 80 °C (2 min) – 280 °C (5 min) mit 20 °C min⁻¹.

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.

9.2 Synthesen

Verbindung 1

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [19i] dargestellt. Zu einer Mischung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (10.0 g, 59.5 mmol), TMEDA (6.95 g, 59.8 mmol) und *n*-Pentan (60 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (24.0 ml, 60.0 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt, bei dieser Temperatur weitere 3 h gerührt und anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von Chlor(chlormethyl)-dimethylsilan (8.36 g, 58.4 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 30 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (100 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 120 °C, 0.02 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in Diethylether (40 ml) gelöst. Diese Lösung wurde auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 16 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 13.1 g (47.7 mmol, 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [19i] angegebenen Werten überein.

Verbindung 2

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Mischung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (10.0 g, 59.5 mmol), TMEDA (6.97 g, 60.0 mmol) und *n*-Pentan (60 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (24.0 ml, 60.0 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt, bei dieser Temperatur weitere 3 h gerührt und anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (4.78 g, 29.2 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Nach der Zugabe von Diethylether (200 ml) und Wasser (100 ml) wurde die organische Phase

abgetrennt, mit Wasser (2 × 70 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Zu dem verbliebenen Rückstand wurde Diethylether (100 ml) gegeben und die resultierende Suspension so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 18 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 9.93 g (23.3 mmol, 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 124–126 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.33 (s, 3 H; SiCH₃), 3.37 (s, 12 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.47 (s, 6 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.98 (s, 2 H; SiCH₂Cl), 6.15 ppm (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.01 (SiCH₃), 35.2 (SiCH₂Cl), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.0 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.6 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.6 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -14.3 ppm.

C ₂₀ H ₂₇ ClO ₆ Si (426.97)	Ber.	C 56.26	H 6.37
	Gef.	C 56.3	H 6.6

Verbindung 3

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (753 mg, 31.0 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 10 min eine Lösung von **1** (7.74 g, 28.2 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Chlortrimethylsilan (3.06 g, 28.2 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingeengt. Nach der Zugabe von Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 20 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.02 mbar) gereinigt und das erhaltene

Produkt anschließend in Diethylether (20 ml) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 17 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 7.67 g (24.5 mmol, 87%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. $22\text{--}24\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 2 H; SiCH_2Si), 0.76 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.41 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.48 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.15 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.4$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.9 (SiCH_2Si), 54.56 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.61 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.7 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 106.4 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 163.7 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.8$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.2 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$ (312.56)	Ber.	C 57.64	H 9.03
	Gef.	C 57.8	H 9.1

Verbindung 4

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (832 mg, 34.2 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 min eine Lösung von **1** (8.55 g, 31.1 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 20 min zu einer Lösung von Dichlordimethylsilan (3.81 g, 29.5 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (150 ml) wurde die entstandene Suspension 20 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3×30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.03 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in Diethylether (35 ml) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 17 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 7.66 g (23.0 mmol, 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. $53\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.47$ (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 0.71 (s, 6 H;

Si(CH₃)₂), 0.78 (s, 2 H; SiCH₂Si), 3.36 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.46 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.11 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 3.2 (Si(CH₃)₂), 4.4 (Si(CH₃)₂Cl), 8.8 (SiCH₂Si), 54.5 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.0 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.0 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -8.0 (Si(CH₃)₂), 30.8 ppm (Si(CH₃)₂Cl).

C ₁₄ H ₂₅ ClO ₃ Si ₂ (332.97)	Ber.	C 50.50	H 7.57
	Gef.	C 50.8	H 7.8

Verbindung 5

Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (237 mg, 9.75 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (5 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min eine Lösung von **1** (2.43 g, 8.84 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Trichlor(methyl)silan (1.30 g, 8.70 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 5 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (100 ml) wurde die entstandene Suspension 20 min bei 20 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 0.03 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in *n*-Pentan (15 ml) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 2.18 g (6.17 mmol, 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 38–40 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.67 (s, 3 H; SiCH₃), 0.71 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 1.06 (s, 2 H; SiCH₂Si), 3.34 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.45 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.09 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 2.7 (Si(CH₃)₂), 7.6 (SiCH₃), 12.3 (SiCH₂Si), 54.56 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.64 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 104.1 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.2 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -8.3 (Si(CH₃)₂), 32.0 ppm (SiCH₃Cl₂).

C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₃ Si ₂ (353.39)	Ber.	C 44.18	H 6.27
	Gef.	C 44.5	H 6.5

Verbindung 6

Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (477 mg, 19.6 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 10 min eine Lösung von **1** (4.90 g, 17.8 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 15 min zu einer Lösung von Tetrachlorsilan (3.03 g, 17.8 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 15 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (200 ml) wurde die entstandene Suspension 30 min bei 20 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 152 °C, 0.05 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in *n*-Pentan (15 ml) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 18 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.02 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 4.26 g (11.4 mmol, 64%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 33–36 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.71 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 1.27 (s, 2 H; SiCH₂Si), 3.35 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.45 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.09 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 2.3 (Si(CH₃)₂), 15.2 (SiCH₂Si), 54.57 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.64 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 103.2 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.3 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –8.2 (*Si*(CH₃)₂), 11.4 ppm (*Si*Cl₃).

C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₃ Si ₂ (373.81)	Ber.	C 38.56	H 5.12
	Gef.	C 38.9	H 5.3

Verbindung 7

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (427 mg, 17.6 mmol)^[29] in

Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 10 min eine Lösung von **1** (4.39 g, 16.0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (2.43 g, 16.0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (150 ml) wurde die entstandene Suspension 20 min bei 20 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 v/v)) gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand im Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 3.12 g (8.65 mmol, 54%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.61 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.87 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 3.44 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.51 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.59 (s, 9 H; Si(OCH₃)₃), 6.17 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.3 (SiCH₂Si), 2.7 (Si(CH₃)₂), 50.1 (Si(OCH₃)₃), 54.65 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.71 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 106.4 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.7 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.7 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -39.8 (Si(OCH₃)₃), -6.6 ppm (Si(CH₃)₂).

C ₁₅ H ₂₈ O ₆ Si ₂ (360.55)	Ber.	C 49.97	H 7.83
	Gef.	C 49.9	H 7.8

Verbindung 8

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (491 mg, 20.2 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 10 min eine Lösung von **1** (5.03 g, 18.3 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 20 min zu einer Lösung von Trimethoxy(vinyl)silan (2.71 g, 18.3 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 18 h unter Rückfluss

erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (100 ml) wurde die entstandene Suspension 20 min bei 20 °C gerührt und der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 145 °C, 0.01 mbar) gereinigt. Ausbeute: 4.06 g (11.4 mmol, 62%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.69 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.85 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 3.42 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.49 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.56 (s, 6 H; Si(OCH₃)₂), 6.09 (δ_A), 6.13 (δ_B) und 6.17 ppm (δ_C) (ABC-System, ³J(A,B) = 20.5 Hz, ²J(A,C) = 4.14 Hz, ³J(B,C) = 15.0 Hz, 3 H; Si(CH_B=CH_AH_C)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.2 (SiCH₂Si), 3.1 (Si(CH₃)₂), 50.0 (Si(OCH₃)₂), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.7 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.8 (C-3/C-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 106.4 (C-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 134.3 (SiCH=CH₂), 135.0 (SiCH=CH₂), 163.7 (C-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.7 ppm (C-2/C-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -16.3 (Si(OCH₃)₂), -7.0 ppm (Si(CH₃)₂).

C ₁₆ H ₂₈ O ₅ Si ₂ (356.57)	Ber.	C 53.90	H 7.92
	Gef.	C 53.9	H 8.0

Verbindung 9

Methode A. Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (143 mg, 5.88 mmol)^[29] in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min eine Lösung von **2** (2.29 g, 5.36 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, mit einer Spritze von überschüssigen Magnesium-Spänen abgetrennt und unter Rühren bei dieser Temperatur innerhalb von 10 min zu einer Lösung von Chlortrimethylsilan (582 mg, 5.36 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft. Die resultierende Mischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von *n*-Pentan (100 ml) wurde die entstandene Suspension 20 min bei 20 °C gerührt und der ausgefallene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: *n*-Pentan/Ethylacetat (10:1 v/v)) gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand im

Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 448 mg (964 μ mol, 18%) eines farblosen Feststoffes. Smp. 79–81 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (s, 2 H; SiCH_2Si), 1.20 (s, 3 H; SiCH_3), 3.43 (s, 12 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.50 (s, 6 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.20 ppm (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 1.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.6 (SiCH_3), 5.5 (SiCH_2Si), 54.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.9 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 91.1 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 109.7 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 162.9 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.3 ppm (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = -14.4 (SiCH_3), 0.1 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_2$ (464.71)	Ber.	C 59.45	H 7.81
	Gef.	C 59.5	H 7.8

Methode B. Verbindung **9** wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Suspension von Lithium-Pulver (153 mg, 22.0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Naphthalin (2.82 g, 22.0 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf -30 °C abgekühlt, zu dieser innerhalb von 10 min bei -30 °C eine Lösung von **2** (4.64 g, 10.9 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft und die Reaktionsmischung dann 1 h bei -30 °C gerührt. Zu dieser Mischung wurde bei -30 °C tropfenweise unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von Chlortrimethylsilan (1.18 g, 10.9 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) gegeben, und die resultierende Mischung wurde dann 1 h bei -30 °C gerührt und anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach der Zugabe von Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 \times 30 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 \times 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: *n*-Pentan/Ethylacetat (10:1 v/v)) gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Produkt in *n*-Pentan (20 ml) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 18 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 2.84 g (6.11 mmol, 56%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter *Methode A* angegebenen Werten überein.

Verbindung 10

Zu einer Lösung von **3** (2.00 g, 6.40 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (3.20 ml, 6.40 mmol HCl) gegeben und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und die Lösung 3 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 868 mg (4.80 mmol, 75%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 115–118 °C, 35 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.03 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.15 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.40 ppm (s, 6 H; Si(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (SiCH₂Si), 4.6 (Si(CH₃)₂), 7.6 ppm (Si(CH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –0.5 (Si(CH₃)₃), 29.8 ppm (Si(CH₃)₂).

C ₆ H ₁₇ ClSi ₂ (180.82)	Ber.	C 39.85	H 9.48
	Gef.	C 39.8	H 9.5

Verbindung 11

Zu einer Lösung von **4** (1.74 g, 5.23 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (2.62 ml, 5.24 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 1.5 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 716 mg (3.56 mmol, 68%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 96 °C, 10 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, 12 H; Si(CH₃)₂), 0.56 ppm (s, 2 H; SiCH₂Si). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 4.4 (Si(CH₃)₂), 11.0 ppm (SiCH₂Si). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 28.6 ppm.

C ₅ H ₁₄ Cl ₂ Si ₂ (201.24)	Ber.	C 29.84	H 7.01
	Gef.	C 30.1	H 7.2

Verbindung 12

Zu einer Lösung von **5** (5.20 g, 14.7 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (7.50 ml, 15.0 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 30 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 1.5 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (10 ml) gelöst und die Lösung 3 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 1.99 g (8.98 mmol, 61%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 57 °C, 4 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.52 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.61 ppm (s, 3 H; SiCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 3.8 (Si(CH₃)₂), 7.5 (SiCH₃), 13.8 ppm (SiCH₂Si). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 26.5 (Si(CH₃)₂), 28.4 ppm (SiCH₃).

C ₄ H ₁₁ Cl ₃ Si ₂ (221.66)	Ber.	C 21.67	H 5.00
	Gef.	C 21.9	H 5.1

Verbindung 13

Zu einer Lösung von **6** (2.20 g, 5.89 mmol) in Diethylether (12 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (3.00 ml, 6.00 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 1.5 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (12 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde durch

Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 40 °C, 1.5 mbar) gereinigt. Ausbeute: 798 mg (3.30 mmol, 56%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.69 ppm (s, 2 H; SiCH₂Si). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 3.5 (Si(CH₃)₂), 16.5 ppm (SiCH₂Si). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 7.9 (SiCl₃), 25.1 ppm (SiCH₃).

C ₃ H ₈ Cl ₄ Si ₂ (242.08)	Ber.	C 14.88	H 3.33
	Gef.	C 15.0	H 3.3

Verbindung 14

Zu einer Lösung von **9** (5.26 g, 11.3 mmol) in Diethylether (25 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (11.3 ml, 22.6 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 30 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (20 ml) gelöst und die Lösung 3 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 125 °C, 100 mbar) gereinigt. Ausbeute: 1.23 g (6.11 mmol, 54%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.24 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.59 ppm (s, 3 H; SiCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.6 (Si(CH₃)₃), 7.9 (SiCH₃), 10.8 ppm (SiCH₂Si). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –0.5 (Si(CH₃)₃), 31.0 ppm (SiCH₃).

C ₅ H ₁₄ Cl ₂ Si ₂ (201.24)	Ber.	C 29.84	H 7.01
	Gef.	C 29.9	H 7.0

Verbindung 15

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Lösung von **7** (1.21 g, 3.36 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (1.70 ml, 3.40 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 30 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 1.5 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-

Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und die Lösung 3 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Durch die im sauren Milieu ebenfalls begünstigte Si–O-Bindungsspaltung war es nicht möglich, Verbindung **15** in reiner Form zu isolieren. Ausbeute: 431 mg (Reinheit *ca.* 80%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.33$ (s, 2 H; SiCH_2Si), 0.58 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.46 ppm (s, 9 H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.1$ (SiCH_2Si), 3.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 50.2 ppm ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -44.0$ (SiOCH_3), 29.6 ppm (SiCH_3).

Verbindung 16

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [24] dargestellt. Zu einer Lösung von **8** (1.64 g, 4.60 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 min eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (2.30 ml, 4.60 mmol HCl) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt und anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Durch die im sauren Milieu ebenfalls begünstigte Si–O-Bindungsspaltung war es nicht möglich, Verbindung **16** in reiner Form zu isolieren. Ausbeute: 522 mg (Reinheit *ca.* 80%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 2 H; SiCH_2Si), 0.55 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.42 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$), 6.00–6.13 ppm (m, 3 H; $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.2$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.4 (SiCH_2Si), 50.2 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$), 133.2 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 135.8 ppm ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.8$ (SiOCH_3), 29.3 ppm (SiCH_3).

Verbindung 17

Zu einer Mischung von **7** (3.30 g, 9.15 mmol), Methanol (1.60 g, 49.9 mmol) und Diethylether (7 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion Trifluoressigsäure (73 mg, 640 µmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 30 min gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C, 1 mbar) gereinigt. Ausbeute: 1.19 g (5.30 mmol, 58%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 2 H; SiCH₂Si), 0.39 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 3.44 (s, 3 H; SiOCH₃), 3.55 ppm (s, 9 H; Si(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.9 (SiCH₂Si), –0.4 (Si(CH₃)₂), 49.9 (SiOCH₃), 50.2 ppm (Si(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –41.4 (Si(OCH₃)₃), 16.5 ppm (SiOCH₃).

C ₇ H ₂₀ O ₄ Si ₂ (224.40)	Ber.	C 37.47	H 8.98
	Gef.	C 37.3	H 9.0

Verbindung 18

Zu einer Suspension von Lithium-Pulver (248 mg, 35.7 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Naphthalin (4.58 g, 35.7 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur weitere 16 h gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf –30 °C abgekühlt, zu dieser innerhalb von 10 min bei –30 °C eine Lösung von **1** (4.68 g, 17.0 mmol) in Tetrahydrofuran (6 ml) getropft und die Reaktionsmischung dann 2 h bei –30 °C gerührt. Zu dieser Mischung wurde bei –30 °C in einer Portion unter Rühren Dichlordimethylsilan (1.10 g, 8.52 mmol) gegeben, und die resultierende Mischung wurde 1 h bei –30 °C gerührt und anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach der Zugabe von Diethylether (60 ml) und Wasser (60 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 30 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 160 °C, 0.01 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in

n-Pentan (15 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 18 h ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.001 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 3.57 g (6.65 mmol, 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. $68\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.48 (s, 4 H; SiCH_2Si), 0.78 (s, 12 H; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 3.44 (s, 12 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.49 (s, 6 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.16 ppm (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.2$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.8 ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 6.4 (SiCH_2Si), 54.5 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.7 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 106.9 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 163.6 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.8$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si})_2$), 0.8 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si})_2$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{Si}_3$ (536.89)	Ber.	C 58.17	H 8.26
	Gef.	C 58.0	H 8.4

Verbindung 19

Zu einer Lösung von **18** (4.05 g, 7.54 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (7.60 ml, 15.2 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt, anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 3 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (15 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde erneut in *n*-Pentan (6 ml) gelöst. Die Lösung wurde 1 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt (Kristallisation des verbliebenen Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol), die überstehende Lösung mit einer Spritze abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 mbar) gereinigt. Ausbeute: 990 mg (3.62 mmol, 48%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.12$ (s, 4 H; SiCH_2Si), 0.24 (s, 6 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.41 ppm (s, 12 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 8.5 ppm (SiCH_2Si). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.5$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si})_2$), 29.5 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{Si})_2$).

C ₈ H ₂₂ Cl ₂ Si ₃ (273.42)	Ber.	C 35.14	H 8.11
	Gef.	C 35.1	H 8.2

Verbindung 20

Zu einer Suspension von Lithium-Pulver (104 mg, 15.0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Naphthalin (1.92 g, 15.0 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Die resultierende Suspension wurde auf –30 °C abgekühlt, zu dieser innerhalb von 2 min bei –30 °C eine Lösung von **1** (2.00 g, 7.28 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) getropft und die Reaktionsmischung dann 1 h bei –30 °C gerührt. Zu dieser Mischung wurde bei –30 °C in einer Portion unter Rühren Verbindung **19** (995 mg, 3.64 mmol) gegeben, und die resultierende Mischung wurde 1 h bei –30 °C gerührt und anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach der Zugabe von Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 20 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde zunächst durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 220 °C, 0.3 mbar) und anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: *n*-Pentan/Ethylacetat (10:1 v/v)) gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 1.51 g (2.22 mmol, 61%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.00 (s, 4 H; Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.32 (s, 18 H; Si(CH₃)₂(CH₂Si(CH₃)₂CH₂Si)₂), 0.46 (s, 4 H; Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.79 (s, 12 H; Si(CH₂Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₂)₂), 3.46 (s, 12 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.50 (s, 6 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.17 ppm (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 2.7 (Si(CH₂Si(CH₃)₂CH₂Si)₂), 2.9 (Si(CH₃)₂(CH₂SiCH₂Si)₂), 3.9 (Si(CH₂SiCH₂Si(CH₃)₂)₂), 6.5 (SiCH₂SiCH₂Si), 7.4 (SiCH₂SiCH₂Si), 54.6 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.7 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 106.5 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.7 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –6.9 (Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.2 (Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.5 ppm (Si(CH₂SiCH₂Si)₂).

C ₃₂ H ₆₀ O ₆ Si ₅ (681.25)	Ber.	C 56.42	H 8.88
	Gef.	C 56.3	H 9.2

Verbindung 21

Zu einer Lösung von **20** (1.95 g, 2.86 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion eine 1.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (5.80 ml, 5.80 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 20 min gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, der verbliebene Rückstand in *n*-Pentan (8 ml) gelöst und die Lösung 2 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol). Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgetrennt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der verbliebene Rückstand wurde erneut in *n*-Pentan (6 ml) gelöst. Die Lösung wurde 1 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (Kristallisation des verbliebenen Nebenproduktes 1,3,5-Trimethoxybenzol), die überstehende Lösung mit einer Spritze abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, 0.02 mbar) gereinigt. Ausbeute: 735 mg (1.76 mmol, 62%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = –0.05 (s, 4 H; Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.16 (s, 4 H; Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.25 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.27 (s, 12 H; Si(CH₂Si(CH₃)₂)₂), 0.46 ppm (s, 12 H; Si(CH₃)₂Cl). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 2.4 (Si(CH₂Si(CH₃)₂)₂), 2.7 (SiCH₃)₂, 4.8 (Si(CH₃)₂Cl), 7.0 (Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 9.3 ppm (Si(CH₂SiCH₂Si)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –0.2 (Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 0.2 (Si(CH₂SiCH₂Si)₂), 29.7 ppm (Si(CH₂SiCH₂Si)₂).

C₁₄H₃₈Cl₂Si₅ (417.79) Ber. C 40.25 H 9.17
 Gef. C 40.5 H 9.1

Verbindung 22

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [28] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Verbindung 24

Methode A. Verbindung **24** wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an Lit. [28] dargestellt. Zu einer Lösung von Morpholin (1.37 g, 15.7 mmol) in Tetrahydrofuran (30 ml) wurde unter Rühren bei –20 °C innerhalb von 15 min eine 2.5 M

Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (6.3 ml, 15.8 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **22** (4.09 g, 15.7 mmol) in *n*-Pentan (50 ml) getropft, und das resultierende Gemisch wurde innerhalb von 20 min auf 20 °C erwärmt, bei dieser Temperatur weitere 18 h gerührt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von Diethylether (30 ml) und Wasser (30 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 15 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 15 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde in *n*-Pentan (5 ml) gelöst, die Lösung auf 4 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 2.93 g (12.1 mmol, 77%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 45–46 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.82 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 3.25 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.46 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.97 (br. s, 1 H; OH), 6.10 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 3.0 (Si(CH₃)₂), 54.7 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.8 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.1 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.9 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.9 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.2 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 7.2 ppm.

C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Si (242.35)	Ber.	C 54.52	H 7.49
	Gef.	C 54.1	H 7.4

Methode B. Zu einer Lösung von Morpholin (2.27 g, 26.1 mmol) in Tetrahydrofuran (30 ml) wurde unter Rühren bei –20 °C innerhalb von 20 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (10.5 ml, 26.3 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 15 min auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 20 min zu einer Lösung von **25** (5.91 g, 26.1 mmol) in *n*-Pentan (30 ml) getropft, und das resultierende Gemisch bei dieser Temperatur weitere 18 h gerührt und anschließend unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 15 ml eingengt. Nach der Zugabe von Diethylether (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 20 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem

Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde in *n*-Pentan (8 ml) gelöst, und die Lösung auf 4 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.02 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 5.30 g (21.9 mmol, 84%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter *Methode A* angegebenen Werten überein.

Verbindung 25

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Ausbeute in Anlehnung an Lit. [28] dargestellt. Zu einer Mischung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (5.06 g, 30.1 mmol), TMEDA (3.50 g, 30.1 mmol) und *n*-Hexan (30 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 20 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (12.1 ml, 30.3 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde 18 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 45 min zu einer Lösung von Chlordimethylsilan (2.85 g, 30.1 mmol) in *n*-Hexan (40 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (4 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde in *n*-Pentan (9 ml) gelöst, und die Lösung wurde auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 5.71 g (25.2 mmol, 84%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 36–37 °C. — Die NMR-spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [28] angegebenen Werten überein.

C ₁₁ H ₁₈ O ₃ Si (226.35)	Ber.	C 58.37	H 8.02
	Gef.	C 58.2	H 8.2

Verbindung 26

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [19i] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Verbindung 27

Zu einer Lösung von Morpholin (2.92 g, 33.5 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) wurde unter Rühren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (13.4 ml, 33.5 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension wurde innerhalb von 15 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 20 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 20 min zu einer Suspension von **26** (4.72 g, 16.8 mmol) in *n*-Pentan (30 ml) getropft und das resultierende Gemisch 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan ($3 \times 20\text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar) gereinigt und in Diethylether (9 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.001 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 4.63 g (12.1 mmol, 72%) eines farblosen amorphen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.60$ (s, 3 H; SiCH_3), 2.98–3.14 (m, 8 H; NCH_2), 3.42 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.51 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.70–3.73 (m, 8 H; OCH_2), 6.13 ppm (s, 2 H; *H-3/H-5*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.3$ (SiCH_3), 46.1 (NCH_2), 54.7 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.8 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 68.9 (OCH_2), 90.4 (*C-3/C-5*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 103.4 (*C-1*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.2 (*C-4*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.9 ppm (*C-2/C-6*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.1$ ppm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ (382.53)	Ber.	C 56.52	H 7.90	N 7.32
	Gef.	C 56.4	H 7.9	N 7.0

Verbindung 29^[8c]

Methode A. Zu einer Lösung von **24** (2.38 g, 9.82 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 min eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.0 ml, 10.0 mmol *n*-BuLi) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 2 h gerührt, auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 17 h gerührt. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 25 min zu einer Lösung von Chlortrimethylsilan (1.07 g, 9.85 mmol) in Diethylether (15 ml) getropft, und das resultierende Gemisch wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt, auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 16 h gerührt. Anschließend wurde mit *n*-Pentan (10 ml) versetzt und der entstandene Feststoff durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan ($3 \times 10\text{ ml}$) gewaschen

und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.03 mbar) gereinigt und das Destillat durch RP-MPLC an Kieselgel (Eluens: Methanol/Wasser (8:2 v/v); Flussrate, 18 ml min⁻¹; Detektion 235 nm) weiter gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand in Methanol (3 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf 4 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 988 mg (3.14 mmol, 32%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 33–34 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.80 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 3.42 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.48 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.15 ppm (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 2.0 (Si(CH₃)₃), 4.5 (Si(CH₃)₂), 54.5 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.5 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.6 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 106.2 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.9 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.7 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.7 (Si(CH₃)₂), 5.8 ppm (Si(CH₃)₃).

C ₁₄ H ₂₆ O ₄ Si ₂ (314.53)	Ber.	C 53.46	H 8.33
	Gef.	C 53.5	H 8.3

Methode B. Zu einer Mischung von **24** (1.62 g, 6.68 mmol), Triethylamin (1.35 g, 13.3 mmol), *n*-Pentan (15 ml) und Diethylether (5 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 2 min Chlortrimethylsilan (726 mg, 6.68 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde anschließend durch Filtration entfernt, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.02 mbar) gereinigt und das erhaltene Produkt anschließend in Methanol (5 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf 4 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 3 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 1.78 g (5.66 mmol, 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter *Methode A* angegebenen Werten überein.

Verbindung 30

Zu einer Mischung von **24** (2.08 g, 8.58 mmol), Triethylamin (2.60 g, 25.7 mmol), *n*-Pentan (20 ml) und Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 1 min Dichlordimethylsilan (554 mg, 4.29 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 15 ml eingengt. Nach der Zugabe von Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 × 20 ml) gewaschen, und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 220 °C, 0.01 mbar) gereinigt. Ausbeute: 1.37 g (2.53 mmol, 59%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.82 (s, 12 H; Si(CH₃)₂C₆H₂(OCH₃)₃), 3.47 (s, 12 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.50 (s, 6 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.14 ppm (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.6 (Si(CH₃)₂), 4.4 (Si(CH₃)₂C₆H₂(OCH₃)₃), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.7 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 106.4 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.9 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.9 ppm (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -23.1 (Si(CH₃)₂), -5.6 ppm (Si(CH₃)₂C₆H₂(OCH₃)₃).

C ₂₄ H ₄₀ O ₈ Si ₃ (540.83)	Ber.	C 53.30	H 7.45
	Gef.	C 53.2	H 7.6

Verbindung 33

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14a] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Verbindung 34

Zu einer Mischung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) und 1,2-Diphenylethin (205 mg, 1.15 mmol) wurde unter Rühren bei -30 °C in einer Portion *n*-Pentan (20 ml) gegeben und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3 × 2 ml) gewaschen und in Toluol (4 ml) gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 1 ml)

gewaschen und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 515 mg (840 μ mol, 73%) eines gelben kristallinen Feststoffes. Smp. >90 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 24 H; CH_3CHCH_3), 3.71 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H; CH_3CHCH_3), 7.17–7.25, 7.45–7.48, 7.52–7.55 und 7.98–8.00 ppm (m, 20 H; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5$ (CH_3CHCH_3), 46.5 (CH_3CHCH_3), 125.0 (C-4, C_6H_5 (C=C)), 127.5 (C-2/C-6, C_6H_5 (C=C)), 127.6 (C-2/C-6, C_6H_5 (N–C–N)), 128.4 (C-3/C-5, C_6H_5 (C=C)), 128.6 (C-3/C-5, C_6H_5 (N–C–N)), 129.3 (C-4, C_6H_5 (N–C–N)), 132.9 (C-1, C_6H_5 (C=C)), 141.5 (C-1, C_6H_5 (N–C–N)), 169.5 (NCN), 178.9 ppm (C=C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -203.1$ ppm. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 22.6, 23.8, 24.3, 25.2$ (4 C), 26.9 (CH_3), 46.6 (4 C; CH), 125.7 (2 C), 126.1 (3 C), 126.6 (2 C), 127.0 (2 C), 128.0 (6 C), 129.1 (3 C), 130.0 (2 C), 132.1 (2 C), 140.5, 141.1 (C_6H_5), 170.0 (2 C; NCN), 178.9, 181.1 ppm (C=C). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -205.6, -201.1, -198.1, -188.7$ ppm. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -207.2$ ppm.

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}$ (612.93)	Ber.	C 78.38	H 7.89	N 9.14
	Gef.	C 78.2	H 8.0	N 9.2

Verbindung 36

Durch eine Lösung von **33** (2.00 g, 4.60 mmol) in *n*-Hexan (40 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 min 1,3-Butadien (ca. 250 mg) geleitet. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 10 min gerührt, auf 20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeeengt und bei 20 °C 1 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 1.75 g (3.58 mmol, 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 152–155 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 1.23 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 12 H; CH_3CHCH_3 (N=C–N)), 1.46 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 2.30 (δ_A), 3.23 (δ_M), 5.70 (δ_X) und 6.02 (δ_Y) ($\text{A}_2\text{M}_2\text{XY}$ -System, $^3J(\text{A}, \text{Y}) = 4.7$ Hz, $^3J(\text{M}, \text{X}) = 4.2$ Hz, $^3J(\text{X}, \text{Y}) = 12.8$ Hz, $^4J(\text{A}, \text{X}) = 2.1$ Hz, $^4J(\text{M}, \text{Y}) = 2.2$ Hz, $^5J(\text{A}, \text{M}) = 2.6$ Hz, 6 H; $\text{C}(\text{H}_A)_2\text{CH}_Y=\text{CH}_X\text{C}(\text{H}_M)_2$), 3.19 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2 H; CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 4.22 (br. s, 2 H; CH_3CHCH_3 (N=C–N)), 7.17–7.28, 7.40–7.43 und 7.89–8.00 ppm (m, 10 H; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.9$ (SiCH_2), 24.3 (CH_3CHCH_3 (N=C–N)), 24.9 (CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 26.1 (CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 36.1 (CCH₂), 43.9 (CH_3CHCH_3 (N–C–N)), 48.0 (br. CH_3CHCH_3 (N=C–N)), 77.8 (N–C–N), 125.2 (CCH₂CH=CH), 126.8 (C-2/C-6, C_6H_5 (N–C–N)), 126.9 (CCH₂CH=CH), 127.4 (C-3/C-5,

C₆H₅ (N–C–N)), 127.4 (C-4, C₆H₅ (N–C–N)), 128.1 (C-3/C-5), 128.7 (C-2/C-6) und 128.8 (C-4) (C₆H₅ (N=C–N); partielle Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal), 136.7 (C-1, C₆H₅ (N=C–N)), 149.2 (C-1, C₆H₅ (N–C–N)), 163.3 ppm (N=C–N). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -25.1$ ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 22.7$ (SiCH₂), 23.8 (2 C), 24.7, 25.8, 26.7 (3 C), 27.4 (CH₃), 36.1 (CCH₂), 41.9, 44.8, 45.2, 50.2 (CH), 77.1 (N–C–N), 125.2, 125.6, 126.4, 127.5 (2 C), 128.7 (2 C), 129.1 (2 C), 129.8 (2 C), 130.5 (CCH₂CH=CH, C₆H₅), 134.9 (C-1, C₆H₅ (N=C–N)), 150.1 (C-1, C₆H₅ (N–C–N)), 166.2 ppm (N=C–N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -299.4, -295.1, -253.9, -113.4$ ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -32.7$ ppm.

C ₃₀ H ₄₄ N ₄ Si (488.79)	Ber.	C 73.72	H 9.07	N 11.46
	Gef.	C 73.3	H 9.2	N 11.4

Verbindung 38

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14g] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Verbindung 39

Zu einer Lösung von **38** (1.30 g, 2.52 mmol) in *n*-Pentan (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Methanol (163 mg, 5.09 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 16 h gerührt. Die Abspaltung der Amidinato-Liganden erfolgte nahezu quantitativ und selektiv (gaschromatographische Reaktionskontrolle). Nach vollständigem Reaktionsumsatz wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der verbliebene Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 95 °C, 10 mbar) gereinigt. Ausbeute: 261 mg (1.51 mmol, 60%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.44\text{--}1.46$ ($\delta_A, \delta_{A'}, \delta_B, \delta_{B'}$) (m, 4 H; CH₂) und 1.77–1.78 ($\delta_{M_3}, \delta_{M_3'}$) (AA'BB'M₃M_{3'}-System;^[37] m, 6 H; CCH₃), 3.51 ppm (s, 6 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 19.3$ (CH₃), 19.8 (CH₂), 50.4 (OCH₃), 130.1 ppm (C=C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.7$ ppm.

C ₈ H ₁₆ O ₂ Si (172.30)	Ber.	C 55.77	H 9.36
	Gef.	C 55.8	H 9.4

Verbindung 41

Zu einer Mischung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) und 2,3-Dibenzyl-1,3-butadien (269 mg, 1.15 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 ml) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand mit *n*-Pentan (5 ml) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet und mit *n*-Hexan (4 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche anschließend langsam auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 600 mg (897 µmol, 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 137–139 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.20 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 24 H; CH₃CHCH₃), 1.79 (br. s, 4 H; SiCH₂), 3.70 (sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 4 H; CH₃CHCH₃), 3.96 (br. s, 4 H; CCH₂), 7.14–7.26, 7.36–7.39 und 7.54–7.55 ppm (m, 20 H; C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 24.5 (CH₃CHCH₃), 30.3 (SiCH₂), 40.4 (CCH₂), 47.2 (CH₃CHCH₃), 125.8 (C-4, CH₂C₆H₅), 128.1 (br., C-3/C-4/C-5, NCC₆H₅), 128.3 (br., C-3/C-5, CH₂C₆H₅), 128.5 (br., C-2/C-6, NCC₆H₅), 129.6 (C-2/C-6, CH₂C₆H₅), 135.8 (C-1, NCC₆H₅), 142.1 (C-1, CH₂C₆H₅) (C₆H₅; partielle Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal), 136.8 (C=C), 164.3 ppm (NCN). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –77.4 ppm (br.). — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 24.0 (3 C), 25.6 (5 C) (CH₃), 40.0 (2 C), 40.5 (2 C) (CH₂), 46.1, 46.6, 48.9, 49.5 (CH), 125.9 (2 C), 126.7 (2 C), 127.8 (8 C), 129.3 (8 C), 133.9, 137.5 (2 C), 138.8, 140.7, 142.3 (C=C, C₆H₅), 161.0, 162.0 ppm (NCN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –264.6, –258.4, –95.6, –86.0 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = 0.6 ppm.

C ₄₄ H ₅₆ N ₄ Si (669.04)	Ber.	C 78.99	H 8.44	N 8.37
	Gef.	C 78.9	H 8.4	N 8.3

Verbindung 42

Zu einer Mischung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) und (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (237 mg, 1.15 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (10 ml) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand mit *n*-Pentan (6 ml) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet und mit *n*-Hexan (3 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche anschließend

langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 627 mg (978 μmol , 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 118–122 $^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.97$ (br. s, 12 H; CH_3CHCH_3), 1.31 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 12 H; CH_3CHCH_3), 3.63 (s, 2 H; $\text{CHCH}=\text{CHCH}$), 3.75 (br. s, 2 H; CH_3CHCH_3), 4.15 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH_3CHCH_3), 6.63–6.68 (m, 2 H; $\text{CHCH}=\text{CHCH}$), 7.14–7.17, 7.25–7.37, 7.47–7.50, 7.61–7.63 und 7.85–7.87 ppm (m, 20 H; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6$ (CH_3CHCH_3), 24.9 (CH_3CHCH_3), 45.6 (br., $\text{CHCH}=\text{CHCH}$), 47.6 (CH_3CHCH_3), 124.0, 126.8, 127.6 (br.), 128.7 (br.), 128.9 (br.), 129.0 (br.), 129.1 (br.), 129.6 (br.), 133.2, 136.2, 137.8 und 148.1 (br.) (C_6H_5 ; eine nähere Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale war aufgrund von Überlagerungen nicht möglich), 136.8 (br., $\text{C}=\text{C}$), 165.4 (NCN), 165.5 ppm (NCN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -84.5$ ppm (br.). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 23.7$ (2 C), 24.2 (3 C), 25.3 (4 C), 25.9 (2 C), 26.4, 26.7, 27.4, 27.8, 30.6 (CH_3), 39.1, 39.7 ($\text{CHCH}=\text{CHCH}$), 46.7, 47.2 (3 C), 47.9 (3 C), 49.4, 51.1 (2 C) ($\text{CHCH}=\text{CHCH}$, CH), 123.2, 124.0, 124.8, 125.4, 125.9, 126.3 (2 C), 127.0 (4 C), 127.6 (8 C), 127.8 (12 C), 129.9 (8 C), 131.4, 133.2, 133.7, 135.2, 137.3 (2 C), 137.7, 138.6, 141.5, 142.3, 143.0, 149.6, 150.7 ($\text{C}=\text{C}$, C_6H_5), 163.3, 164.3, 166.0, 167.9 ppm (NCN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -267.0$ (**42a**), -259.7 (**42a**), -222.4 (**42b**), -192.2 (**42b**), -191.4 (**42b**), -187.1 (**42b**), -107.9 (**42a**), -89.0 ppm (**42a**). — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -131.0$ (**42b**), -7.7 ppm (**42a**).

$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}$ (640.99)	Ber.	C 78.70	H 8.18	N 8.74
	Gef.	C 79.0	H 8.3	N 8.7

Verbindung **45**^[31]

Zu einer Lösung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) in Toluol (20 ml) wurde unter Rühren bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion Hexachlor-1,3-butadien (300 mg, 1.15 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 1 h gerührt, anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 5 ml eingengt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche anschließend langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2×2 ml) gewaschen und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 471 mg (932 μmol , 81%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [31] angegebenen Werten überein.

Verbindung 48

Zu einer Lösung von **33** (1.00 g, 2.30 mmol) in *n*-Hexan (40 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion 1,3-Cyclohexadien (184 mg, 2.30 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 3 ml eingengt. Die resultierende Lösung wurde langsam auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 853 mg (1.66 mmol, 72%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 167–169 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.28 (br. s, 6 H; CH₃CHCH₃), 1.30 (br. s, 12 H; CH₃CHCH₃), 1.31 (br. s, 6 H; CH₃CHCH₃), 1.69–1.72 und 2.54–2.56 (m, 4 H; CH₂), 2.57–2.58 (m, 2 H; CHCH=CHCH), 3.85 (br. sept, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2 H; CH₃CHCH₃), 3.91 (br. sept, ³J(¹H,¹H) nicht aufgelöst, 2 H; CH₃CHCH₃), 6.74–6.76 (m, 2 H; CHCH=CHCH), 7.18–7.28 und 7.37–7.39 ppm (m, 10 H; C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 24.3 (CH₃CHCH₃), 24.6 (CH₃CHCH₃), 25.5 (CH₂), 34.5 (CHCH=CHCH), 48.8 (CH₃CHCH₃), 48.9 (CH₃CHCH₃), 128.1 (br., C-3/C-4/C-5, C₆H₅), 128.3 (br., C-3/C-4/C-5, C₆H₅), 128.5 (br., C-2/C-6, C₆H₅) (C₆H₅; partielle Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal), 134.0 (CHCH=CHCH), 137.2 (C-1, C₆H₅), 137.6 (C-1, C₆H₅), 162.3 (NCN), 164.0 ppm (NCN). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 2.8 ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 20.2, 22.3, 24.4 (4 C) (CH₃), 25.5 (4 C; CH₃, CH₂), 33.8 (2 C; CHCH=CHCH), 46.3, 50.4 (3 C) (CH₃CHCH₃), 128.5 (br., 10 C), 133.3 (br., 2 C), 138.4 (br., 2 C) (C=C, C₆H₅), 161.2, 163.1 ppm (NCN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –275.6, –264.0, –96.8, –92.7 ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = 4.2 ppm.

C ₃₂ H ₄₆ N ₄ Si (514.83)	Ber.	C 74.66	H 9.01	N 10.88
	Gef.	C 74.7	H 9.1	N 10.8

Verbindung 52

Zu einer Lösung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) in Toluol (15 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Cyclooctatetraen (120 mg, 1.15 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand mit *n*-Pentan (5 ml) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet und mit *n*-Hexan (5 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche anschließend langsam auf –20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene

Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 508 mg (943 μ mol, 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 163–165 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (br. s, 18 H; CH_3CHCH_3), 1.38 (br. s, 6 H; CH_3CHCH_3), 2.58–2.59 und 2.60–2.61 (m, 2 H; SiCH), 3.42 (br. s, 1 H; CH_3CHCH_3), 3.80 (br. s, 2 H; CH_3CHCH_3), 4.80 (br. s, 1 H; CH_3CHCH_3), 5.87–5.91 (m, 2 H; CCH=CHCH=CHC, Siebenring), 6.11–6.16 (m, 4 H; CH=CHC, Fünfring und CCH=CHCH=CHC, Siebenring), 7.18–7.27, 7.37–7.39 und 7.58–7.82 ppm (m, 10 H; C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.9$ (CH_3CHCH_3), 24.9 (CH_3CHCH_3), 25.3 (CH_3CHCH_3), 32.5 (SiCH), 47.0 (br., CH_3CHCH_3), 48.5 (br., CH_3CHCH_3), 50.2 (br., CH_3CHCH_3), 125.6 (CCH=CHCH=CHC, Siebenring), 127.8 (C-3/C-5, C_6H_5), 128.2 (C-4, C_6H_5 ; partielle Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal), 128.3 (br.) und 136.5 (br.) (CH=CHC, Fünfring und CCH=CHCH=CHC, Siebenring), 129.2 (br., C-2/C-6, C_6H_5), 137.8 (C-1, C_6H_5), 138.6 (C-1, C_6H_5), 163.3 (NCN), 163.5 ppm (NCN). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.6$ ppm. — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = 22.6$, 24.4 (6 C), 25.0 (6 C), 26.1 (3 C) (CH_3), 32.4 (4 C; SiCH), 47.3 (4 C), 49.7 (4 C) (CH_3CHCH_3), 124.7, 125.7 (4 C), 127.1 (6 C), 127.8 (10 C), 128.8 (6 C), 130.0 (4 C), 136.9 (2 C), 137.7 (2 C), 139.3 (CH=CH, C_6H_5), 161.7 (2 C), 162.9 ppm (2 C) (NCN). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -274.2$, -272.3 , -264.7 , -262.6 , -107.1 , -100.7 , -96.3 , -91.3 ppm. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -17.8$ – -15.1 ppm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}$ (538.85)	Ber.	C 75.79	H 8.60	N 10.40
	Gef.	C 75.7	H 8.7	N 10.4

Verbindung 54

Zu einer Mischung von **33** (356 mg, 819 μ mol) und 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (181 mg, 822 μ mol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion *n*-Hexan (20 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur 18 h gerührt und anschließend unter vermindertem Druck auf ein Volumen von *ca.* 5 ml eingengt. Die resultierende Lösung wurde langsam auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 433 mg (661 μ mol, 81%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 207–209 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3CHCH_3), 1.06 (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3CHCH_3), 1.36 (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3CHCH_3), 1.42 (br. d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_3CHCH_3), 1.45 (br. s, 9 H; CH_3CHCH_3), 1.53 (br. s, 3 H; CH_3CHCH_3), 1.55 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.95 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.65 (br. sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H; CH_3CHCH_3), 3.71 (br. sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 2 H;

CH₃CHCH₃), 7.13 (d, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.3$ Hz, 1 H; CH, Benzoldiolato), 7.31 (d, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.3$ Hz, 1 H; CH, Benzoldiolato), 7.16–7.22 und 7.31–7.59 ppm (m, 10 H; C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 23.0$ (br., CH₃CHCH₃), 23.4 (br., CH₃CHCH₃), 23.6 (br., CH₃CHCH₃), 23.9 (br., CH₃CHCH₃), 24.0 (br., CH₃CHCH₃), 24.2 (br., CH₃CHCH₃), 24.3 (br., CH₃CHCH₃), 24.6 (br., CH₃CHCH₃), 30.3 (C(CH₃)₃), 32.4 (C(CH₃)₃), 34.7 (C(CH₃)₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 46.5 (br., CH₃CHCH₃), 46.8 (br., CH₃CHCH₃), 107.8 (C-6, Benzoldiolato), 111.2 (C-4, Benzoldiolato), 126.8 (br., C-2/C-6, C₆H₅), 128.7 (br., C-3/C-4/C-5, C₆H₅), 129.6 (br., C-3/C-4/C-5, C₆H₅), 131.1 (C-3, Benzoldiolato), 131.6 (br., C-1, C₆H₅), 132.0 (br., C-1, C₆H₅), 139.7 (C-5, Benzoldiolato), 147.9 (C-2, Benzoldiolato), 151.8 (C-1, Benzoldiolato), 169.4 (br., NCN), 170.1 ppm (br., NCN). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -149.1$ ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 22.8, 23.9$ (5 C), 25.7 (2 C) (CH₃), 30.6 (3 C), 33.1 (3 C) (C(CH₃)₃), 34.7 (2 C; C(CH₃)₃), 46.4 (2 C), 47.0 (2 C) (CH), 109.3 (C-6, Benzoldiolato), 110.7 (C-4, Benzoldiolato), 124.8, 127.1 (2 C), 128.6 (3 C), 129.3, 130.0 (C₆H₅), 131.0 (3 C; C-3, Benzoldiolato, C₆H₅), 131.7 (2 C; C₆H₅), 138.7 (C-5, Benzoldiolato), 148.8 (C-2, Benzoldiolato), 150.9 (C-1, Benzoldiolato), 169.9 ppm (2 C; NCN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -212.0$ (1 N), -204.1 (3 N) ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -147.3$ ppm.

C ₄₀ H ₅₈ N ₄ O ₂ Si (655.01)	Ber.	C 73.35	H 8.93	N 8.55
	Gef.	C 73.2	H 9.0	N 8.6

Verbindung 55

Zu einer Mischung von **33** (500 mg, 1.15 mmol) und 1,2-Diphenylethan-1,2-dion (242 mg, 1.15 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (20 ml) gegeben und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand mit *n*-Pentan (10 ml) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration isoliert, im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wurde so lange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche anschließend langsam auf -20 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1 d ungestört aufbewahrt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 579 mg (898 μmol , 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffes. Smp. 187–189 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.45$ (br. s, 24 H; CH₃CHCH₃), 3.70 (sept, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H; CH₃CHCH₃), 7.14–7.18, 7.32–7.38 und 8.17–8.19 ppm (m, 20 H; C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 23.7$ (br., CH₃CHCH₃), 46.7 (CH₃CHCH₃), 125.8 (br., C-4, C₆H₅ (C=C)), 126.9 (br., C-2/C-6, C₆H₅ (N–C–N)), 127.3 (C-2/C-6, C₆H₅ (C=C)), 128.1

(C-2/C-6, C₆H₅ (N–C–N); C-3/C-5, C₆H₅ (C=C); partielle Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal), 128.6 (br., C-3/C-5, C₆H₅ (N–C–N)), 129.4 (C-4, C₆H₅ (N–C–N)), 131.8 (C-1, C₆H₅ (N–C–N)), 137.7 (C=C), 138.3 (C-1, C₆H₅ (C=C)), 169.7 ppm (NCN). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -149.8$ ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 21.7, 22.8, 23.5$ (4 C), 24.9 (2 C) (CH₃), 45.5 (br., 2 C), 47.2 (br., 2 C) (CH), 123.6, 125.1 (2 C), 126.5 (2 C), 127.8 (6 C), 128.2 (4 C), 129.3 (3 C), 130.0, 130.7, 132.4 (2 C), 136.6, 137.0, 137.4, 137.9 (C=C, C₆H₅), 168.7, 169.7 ppm (NCN). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: $\delta = -213.3, -207.8, -199.0, -194.2$ ppm. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -150.1$ ppm.

C ₄₀ H ₄₈ N ₄ O ₂ Si (644.93)	Ber.	C 74.49	H 7.50	N 8.69
	Gef.	C 74.1	H 7.5	N 8.8

Verbindung 56

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [12a] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Verbindung 57

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [12a] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Friedel, J. M. Crafts, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28–32.
- [2] a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963–965. b) E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**, S. 1–181. c) G. Koerner, M. Schulze, J. Weis in: *Silicone – Chemie und Technologie*, Vulkan-Verlag, Essen, **1989**, S. 1–132.
- [3] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Pharmaka: a) R. Tacke, H. Linoh in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, U. K., **1989**, S. 1143–1206. b) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, 6, 526–543. c) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, 8, 551–556. d) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2004**, 13, 1149–1157. e) P. Englebienne, A. van Hoonacker, C. V. Herst, *Drug Des. Rev-Online* **2005**, 2, 467–483. f) P. K. Pooni, G. A. Showell, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, 6, 1169–1177. g) S. McN. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311–322. h) A. K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, 10, 654–671. i) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 2529–2591. j) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 388–405.
- [4] Ausgewählte Publikationen über siliciumhaltige Pharmaka: a) W. P. Lippert, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, D. Ivanova, C. Gaudon, Y. Sato, P. Antony, N. Rochel, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemMedChem* **2009**, 4, 1143–1152. b) R. Tacke, V. Müller, M. W. Büttner, W. P. Lippert, R. Bertermann, J. O. Daiss, H. Khanwalkar, A. Furst, C. Gaudon, H. Gronemeyer, *ChemMedChem* **2009**, 4, 1797–1802. c) T. Johansson, L. Weidolf, F. Popp, R. Tacke, U. Jurva, *Drug Metab. Dispos.* **2010**, 38, 73–83. d) R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dörrich, M. Fischer, B. Müller, G. Meyerhans, D. Schepmann, B. Wunsch, I. Arnason, R. Bjornsson, *ChemMedChem* **2012**, 7, 523–532.
- [5] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Duftstoffe: R. Tacke, S. Metz, *Chem. Biodiversity* **2008**, 5, 920–941.
- [6] Ausgewählte Publikationen über siliciumhaltige Duftstoffe: a) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, 22, 4343–4346. b) L. Doszczak, P. Kraft, H.-P. Weber, R. Bertermann, A. Triller, H. Hatt, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3431–3436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3367–3371. c) M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, 8, 1447–1454. d) M. W. Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, 26, 1295–1298. e) M. W. Büttner, S. Metz, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**,

- 26, 3925–3929. f) S. Metz, J. B. Nätscher, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 4700–4712. g) J. B. Nätscher, N. Laskowski, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2010**, *11*, 315–319. h) A. Sunderkötter, S. Lorenzen, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7404–7421. i) P. Kraft, A. Sunderkötter, R. Tacke (Erfinder; Givaudan Schweiz AG), PCT Int. Pat. Appl. WO 2010/121979 A1, 28. Oktober **2010**. j) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2010**, *29*, 5897–5903. k) M. Geyer, J. Bauer, C. Burschka, P. Kraft, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2769–2776. l) S. Dörrich, J. B. Bauer, S. Lorenzen, C. Mahler, S. Schweetberg, C. Burschka, J. A. Baus, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11396–11408. m) B. Förster, R. Bertermann, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 338–346. n) J. Friedrich, S. Dörrich, A. Berkefeld, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 796–803.
- [7] a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups, 3rd Edition*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, S. 2. b) P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, Fourth Edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **2007**, S. 1.
- [8] Publikationen über (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane und ihre Verwendung in der Synthese: a) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994. b) J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 5193–5197. c) F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6014–6028. d) R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wunsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 152–164. e) D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2756–2761. f) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, *29*, 1652–1660. g) S. Vigo, R. Andrés, P. Gómez-Sal, J. de la Mata, E. de Jesús, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 88–98. h) N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2013**, *32*, 3269–3278. i) M. Fischer, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 1020–1029.
- [9] Ausgewählte Übersichtsartikel über stabile Silicium(II)-Komplexe: a) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492. b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511. c) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396. d) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767. e) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.*

- 2012**, 3, 659–682. f) M. Driess, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 525–526. g) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 444–456. h) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 40–62.
- [10] Ausgewählte Publikationen über stabile zweifach koordinierte Silicium(II)-Verbindungen: a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691–2692. b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932. c) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 211–220. d) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 541–545. e) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714–12719. f) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722–9723. g) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628–9629. h) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 398–408. i) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3316–3320. j) A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6500–6503. k) B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6504–6507. l) T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20029–20032.
- [11] Ausgewählte Publikationen über stabile höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen: a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 164. b) H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 297–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 295–296. c) P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, 15, 753–759. d) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammer, *Science* **2004**, 305, 849–851. e) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4159–4162. f) P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2634–2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2596–2599. g) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686. h) A. C. Filippou,

- O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690. i) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563. j) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85–88. k) Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063–3065. l) J. Li, S. Merkel, J. Henn, K. Meindl, A. Döring, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 775–777. m) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046. n) A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872. o) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11694–11697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492–11495. p) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691–3694. q) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788.
- [12] Publikationen unserer Arbeitsgruppe über stabile höherkoordinierte Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen mit Guanidinato-Liganden: a) F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825. b) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9620–9626.
- [13] Ausgewählte Publikationen anderer Arbeitsgruppen über stabile höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit Amidinato-Liganden: a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950. b) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054. c) W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060. d) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126. e) G. Tavčar, S. S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199–10202. f) S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12311–12316. g) A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463. h) R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5039–5043. i) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2423–2428. j) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563. k) R. Azhakar,

- H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9601–9603. l) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12096–12100. m) P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054. n) R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590. o) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. A. Mata, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3715–3720. p) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1841–1843. q) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703–6713. r) G. Tan, B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 363–369.
- [14] Ausgewählte Publikationen unserer Arbeitsgruppe über stabile höherkoordinierte Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen mit Amidinato-Liganden: a) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126–7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023. b) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, D. Auerhammer, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16288–16291. c) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11593–11599. d) K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319–9329. e) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411–12415. f) K. Junold, F. Mück, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12781–12785. g) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, DOI: 10.1021/om500787k.
- [15] Übersichtsartikel über Cycloadditionsreaktionen kurzlebiger Silylene: P. P. Gaspar, R. West in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, U. K., **1998**, S. 2463–2568.
- [16] Ausgewählte Publikationen über Cycloadditionsreaktionen kurzlebiger Silylene, die zur Bildung von [1+4]-Cycloadditionsprodukten führen: a) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3438–3443. b) Y.-N. Tang, G. P. Gennaro, Y.-Y. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4355–4357. c) G. P. Gennaro, Y.-Y. Su, O. F. Zeck, S. H. Daniel, Y.-N. Tang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 637–638. d) P. P. Gaspar, R.-J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6198–6199. e) P. P. Gaspar, R.-J. Hwang, W. C. Eckelman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *7*, 242–243. f) R. L. Jenkins, R. A. Kedrowski, L. E. Elliott, D. C. Tappen, D. J. Schlyer, M. A. Ring,

- J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 347–357. g) H. Appler, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 261–271. h) G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25–38. i) D. Lei, Y.-S. Chen, B. H. Boo, J. Frueh, D. L. Svoboda, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1992**, *11*, 559–563. j) J. Heinicke, B. Gehrhus, S. Meinel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 71–82. k) K. L. Bobbitt, P. P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 17–26. l) S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955–9956. m) J. Heinicke, S. Meinel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 121–129. n) N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 57–64.
- [17] Ausgewählte Publikationen über Cycloadditionsreaktionen stabiler Silylene, die zur Bildung von [1+2]- bzw. [1+4]-Cycloadditionsprodukten führen: a) P. Jutzi, D. Eikenberg, E.-A. Bunte, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1930–1934. b) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788. c) S. B. Clendenning, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, 2451–2452. d) S. B. Clendenning, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, D. F. Moser, J. F. Nixon, R. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 484–490. e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5545–5551. f) R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4044–4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952–3955. g) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12841–12843. h) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2010**, *29*, 987–990. i) G. Tavčar, S. S. Sen, H. W. Roesky, J. Hey, D. Kratzert, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 3930–3935. j) S. Khan, S. S. Sen, D. Kratzert, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4283–4290. k) S. S. Sen, S. Khan, D. Kratzert, H. W. Roesky, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1370–1373. l) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 3853–3858. m) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7270–7273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158–7161. n) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2777–2781. o) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 934–938.
- [18] K. Junold, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2014**.
- [19] Ausgewählte Publikationen über (Chlormethyl)silane und ihre Verwendung in der Synthese: a) R. Ilg, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*,

- 548–551. b) T. M. Klapötke, B. Krumm, R. Ilg, D. Troegel, R. Tacke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6908–6915. c) D. Troegel, F. Möller, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 5765–5770. d) S. Falgner, C. Burschka, S. Wagner, A. Böhm, J. O. Daiss, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 6059–6066. e) T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walter, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19609–19617. f) C. Evangelisti, T. M. Klapötke, B. Krumm, A. Nieder, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, D. Troegel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4865–4880. g) U.-P. Apfel, D. Troegel, Y. Halpin, S. Tschierlei, U. Uhlemann, H. Görls, M. Schmitt, J. Popp, P. Dunne, M. Venkatesan, M. Coey, M. Rudolph, J. G. Vos, R. Tacke, W. Weigand, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10117–10132. h) D. Troegel, W. P. Lippert, F. Möller, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1700–1707. i) A. Berkefeld, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2010**, *29*, 4548–4554. j) T. M. Klapötke, B. Krumm, A. Nieder, O. Richter, D. Troegel, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1075–1079.
- [20] Für alternative Methoden zur Synthese von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ siehe: a) M. Kumada, J.-I. Nakajima, M. Ishikawa, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 292–295. b) G. Fritz, D. Ksinsik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *322*, 46–57. c) G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4478–4479. d) R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 25–35.
- [21] Für alternative Methoden zur Synthese von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ siehe: a) G. Greber, G. Degler, *Makromol. Chem.* **1962**, *52*, 174–183. b) H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *45*, 5493–5497. c) M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 63–69. d) U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 133–143.
- [22] Für eine alternative Methode zur Synthese von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMeCl}_2$ siehe: D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5837–5841.
- [23] Für alternative Methoden zur Synthese von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ siehe: a) I. N. Jung, G.-H. Lee, S.-H. Yeon, M.-Y. Suk, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 445–449. b) I. N. Jung, S.-H. Yeon, J. S. Han, *Organometallics* **1993**, *12*, 2360–2362. c) S.-H. Kang, J. S. Han, B. R. Yoo, M. E. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 529–534.
- [24] E.-M. Reis, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2008**.
- [25] Für alternative Methoden zur Synthese von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMeCl}_2$ siehe: a) L. H. Sommer,

- R. M. Murch, F. A. Mitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1619–1621. b) W. Uhlig, P. Scheer, U. Thust, A. Tzschach (Erfinder; VEB Chemiekombinat Bitterfeld), DD 289766 A5, 8. Mai **1991**. c) K. M. Lewis, J. D. Neely (Erfinder; Momentive Performance Materials Inc.), PCT Int. Appl. WO 2013/101619 A1, 4. Juli **2013**. d) K. M. Lewis, J. D. Neely, U.S Pat. Appl. Publ. US 2013/0172593 A1, 4. Juli **2013**.
- [26] Für alternative Methoden zur Synthese der dargestellten α,ω -Dichlorcarbosilane mit $n = 1$ bzw. 3 siehe: a) Y. S. Cho, B. R. Yoo, S. Ahn, I. N. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 427–430. b) G. Greber, G. Degler, DE 1257434, 28. Dezember, **1967**.
- [27] Ausgewählte Übersichtsartikel über Carbosilane: a) G. Fritz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 657–663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 677–683. b) G. Fritz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1150–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1111–1132. c) M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443–1477.
- [28] N. Laskowski, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2009**.
- [29] Die Magnesium-Späne wurden vor der Reaktion mit 0.01 Mol-Äquivalenten Iod aktiviert (80 °C, 30 min).
- [30] Bei der Verwendung von (TMOP)Me₂SiCH₂MgCl statt (TMOP)Me₂SiCH₂Li konnte Verbindung **18** nicht erhalten werden.
- [31] K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9401–9413.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [33] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [34] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 2002–2005.
- [35] a) Programm WIN-DAISY 4.05; Bruker-Franzen GmbH, Bremen, Deutschland, **1998**. b) U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 46–49.
- [36] S. Braun, S. Berger, *200 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, **2004**, S. 141–148.
- [37] Aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstanten konnte das Spinsystem nicht im Detail analysiert werden.

Anhang A: Daten zu den KristallstrukturanalysenTabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **1**, **2** und **3**.

	1	2	3
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₉ ClO ₃ Si	C ₂₀ H ₂₇ ClO ₆ Si	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ Si ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	274.81	426.96	312.55
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	19.165(4)	11.083(2)	8.8734(18)
<i>b</i> [Å]	7.1529(14)	12.489(3)	25.995(5)
<i>c</i> [Å]	10.601(2)	17.159(4)	8.1597(16)
α [°]	90	71.17(3)	90
β [°]	90	73.89(3)	96.78(3)
γ [°]	90	78.16(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	1453.3(5)	2142.2(9)	1869.0(6)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.256	1.324	1.111
μ (mm ⁻¹)	0.340	0.267	0.194
<i>F</i> (000)	584	904	680
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.25 × 0.25	0.5 × 0.35 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.5
Messbereich 2 θ [°]	5.74–53.46	4.88–52.04	7.80–55.78
Index-Breite	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gemessene Reflexe	16324	31271	20439
unabhängige Reflexe	1652	7902	4188
<i>R</i> _{int}	0.0626	0.0667	0.0683
verfeinerte Parameter	101	519	189
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	0.997	1.078	1.073
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0682/0.0015	0.1069/0.3423	0.0674/0.4976
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0364	0.0575	0.0448
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1042	0.1694	0.1279
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.293/-0.277	+0.840/-0.542	+0.365/-0.330

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **4**, **5** und **6**.

	4	5	6
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₅ ClO ₃ Si ₂	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ O ₃ Si ₂	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₃ Si ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	332.97	353.39	373.80
Messtemperatur [K]	100(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	8.2187(4)	8.136(3)	8.0947(16)
<i>b</i> [Å]	9.2752(4)	8.797(3)	8.7859(18)
<i>c</i> [Å]	12.1689(6)	13.306(5)	13.272(3)
α [°]	77.339(2)	106.910(6)	106.40(3)
β [°]	83.886(2)	100.409(6)	100.51(3)
γ [°]	81.017(2)	97.462(6)	97.40(3)
<i>V</i> [Å ³]	891.46(7)	879.1(6)	873.9(3)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.240	1.335	1.421
μ (mm ⁻¹)	0.353	0.509	0.664
<i>F</i> (000)	356	372	388
Kristalldimensionen [mm]	0.50 × 0.40 × 0.14	0.3 × 0.3 × 0.05	0.35 × 0.35 × 0.05
Messbereich 2 θ [°]	3.44–62.66	3.28–60.20	5.22–52.04
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	33338	38749	9489
unabhängige Reflexe	5369	5169	3208
<i>R</i> _{int}	0.0240	0.0219	0.0338
verfeinerte Parameter	188	187	186
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.059	1.061	1.070
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0363/0.2628	0.0404/0.3084	0.0453/0.2455
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0258	0.0275	0.0291
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0733	0.0814	0.0804
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.499/-0.180	+0.541/-0.354	+0.346/-0.229

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **9**, **18** und **25**.

	9	18	25
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₆ O ₆ Si ₂	C ₂₆ H ₄₄ O ₆ Si ₃	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	464.70	536.88	226.34
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>Pnma</i> (62)
<i>a</i> [Å]	12.101(3)	11.164(2)	18.892(2)
<i>b</i> [Å]	15.026(3)	11.693(2)	7.1387(8)
<i>c</i> [Å]	15.174(3)	11.975(2)	9.1810(11)
α [°]	94.85(3)	80.67(3)	90
β [°]	109.23(3)	75.67(3)	90
γ [°]	96.25(3)	86.43(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	2568.2(10)	1494.1(5)	1238.2(3)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.202	1.193	1.214
μ (mm ⁻¹)	0.172	0.194	0.176
<i>F</i> (000)	1000	580	488
Kristalldimensionen [mm]	0.55 × 0.5 × 0.45	0.5 × 0.3 × 0.25	0.5 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	5.316–52.044	5.32–58.26	7.54–58.34
Index-Breite	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gemessene Reflexe	28006	21730	9366
unabhängige Reflexe	9447	7360	1775
<i>R</i> _{int}	0.0425	0.0538	0.0393
verfeinerte Parameter	579	328	92
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.087	0.962	1.079
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0651/1.9900	0.0673/0.0000	0.0725/0.2985
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0431	0.0415	0.0437
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1387	0.1121	0.1270
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.454/–0.313	+0.334/–0.319	+0.402/–0.346

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **29**, **34** und **36**.

	29	34	36
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ Si ₂	C ₄₀ H ₄₈ N ₄ Si	C ₃₀ H ₄₄ N ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	314.53	612.91	488.78
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	8.9285(5)	10.892(3)	10.7041(15)
<i>b</i> [Å]	14.8969(7)	19.038(5)	11.9861(16)
<i>c</i> [Å]	27.0224(14)	17.851(5)	11.9883(19)
α [°]	90	90	108.743(17)
β [°]	91.945(2)	105.179(8)	95.330(18)
γ [°]	90	90	96.512(16)
<i>V</i> [Å ³]	3592.1(3)	3572.7(16)	1433.4(4)
<i>Z</i>	8	4	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.163	1.139	1.132
μ (mm ⁻¹)	0.207	0.098	0.106
<i>F</i> (000)	1360	1320	532
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.4 × 0.15	0.608 × 0.468 × 0.186	0.5 × 0.25 × 0.25
Messbereich 2 θ [°]	3.016–60.370	6.378–52.042	5.70–52.04
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gemessene Reflexe	115387	40056	15649
unabhängige Reflexe	10639	7016	5277
<i>R</i> _{int}	0.0312	0.1125	0.0345
verfeinerte Parameter	377	414	324
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.066	1.025	1.034
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0489/0.8810	0.1034/0.0000	0.0537/0.1789
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0298	0.0635	0.0344
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0925	0.1860	0.0932
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.447/-0.232	+0.702/-0.629	+0.238/-0.261

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A5: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **41**, **42** und **48**.

	41	42	48
Empirische Formel	C ₄₄ H ₅₆ N ₄ Si	C ₄₂ H ₅₂ N ₄ Si	C ₃₂ H ₄₆ N ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	669.01	640.96	514.82
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	10.224(2)	9.509(4)	8.6898(18)
<i>b</i> [Å]	10.304(2)	18.006(8)	11.935(3)
<i>c</i> [Å]	20.956(4)	42.43(2)	15.258(4)
α [°]	85.02(2)	90	87.52(3)
β [°]	79.32(2)	90	85.38(3)
γ [°]	69.00(2)	90	73.02(3)
<i>V</i> [Å ³]	2024.7(8)	7264(6)	1508.2(6)
<i>Z</i>	2	8	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.097	1.172	1.134
μ (mm ⁻¹)	0.092	0.100	0.104
<i>F</i> (000)	724	2768	560
Kristalldimensionen [mm]	0.7 × 0.5 × 0.3	0.522 × 0.303 × 0.240	0.6 × 0.3 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	4.956–52.044	1.920–52.034	4.914–52.042
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -52 ≤ <i>l</i> ≤ 52	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gemessene Reflexe	20489	71205	16531
unabhängige Reflexe	7475	14171	5570
<i>R</i> _{int}	0.0473	0.0693	0.0392
verfeinerte Parameter	509	863	372
Restraints	0	0	13
<i>S</i> ^{a)}	1.023	1.055	1.021
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0562/0.3179	0.0366/0.0000	0.0500/0.2763
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0416	0.0388	0.0377
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1167	0.0818	0.1002
abs. Strukturparameter		0.02(5)	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.327/-0.298	+0.193/-0.284	+0.247/-0.194

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A6: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **52**·0.5*n*-C₆H₁₄, **54** und **55**.

	52 ·0.5 <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	54	55
Empirische Formel	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ Si·0.5 <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	C ₄₀ H ₅₈ N ₄ O ₂ Si	C ₄₀ H ₄₈ N ₄ O ₂ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	581.92	654.99	644.91
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	9.855(2)	18.552(5)	13.256(2)
<i>b</i> [Å]	11.276(3)	11.089(9)	9.9817(19)
<i>c</i> [Å]	16.260(4)	18.878(13)	13.766(2)
α [°]	102.166(17)	90	90
β [°]	96.417(13)	95.23(4)	95.724(12)
γ [°]	97.500(11)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1733.0(7)	3868(4)	1812.3(6)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.115	1.125	1.182
μ (mm ⁻¹)	0.098	0.098	0.104
<i>F</i> (000)	634	1424	692
Kristalldimensionen [mm]	0.452 × 0.408 × 0.322	0.48 × 0.40 × 0.37	0.501 × 0.431 × 0.302
Messbereich 2 θ [°]	5.014–52.042	2.94–52.04	7.12–52.04
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	18200	49208	25475
unabhängige Reflexe	6757	7614	7119
<i>R</i> _{int}	0.0317	0.0518	0.0364
verfeinerte Parameter	490	438	432
Restraints	36	0	1
<i>S</i> ^{a)}	1.031	1.018	1.034
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0503/0.5533	0.0389/2.2422	0.0319/0.2236
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0465	0.0412	0.0337
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1196	0.1031	0.0724
abs. Strukturparameter			0.04(4)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.410/-0.253	+0.662/-0.327	+0.165/-0.188

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

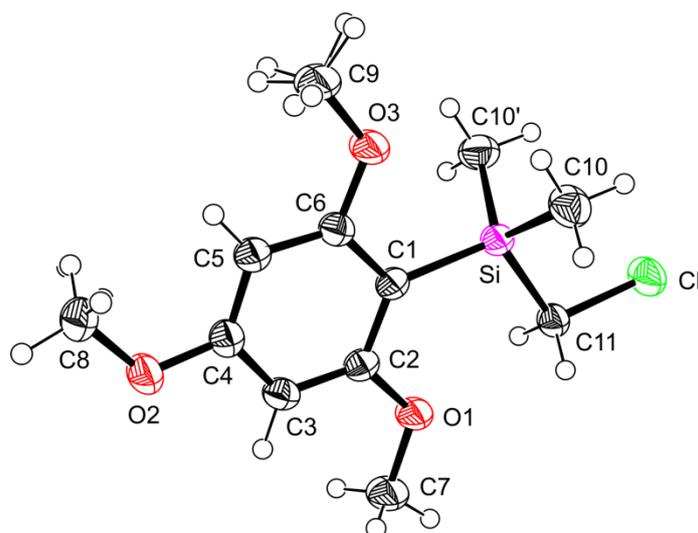
Verbindung **1**

Abb. A1: Struktur von **1** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **1**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	1118(1)	2500	8207(1)	30(1)
Cl	1017(1)	2500	11038(1)	49(1)
O1	2750(1)	2500	8053(2)	39(1)
O2	3012(1)	2500	3611(2)	45(1)
O3	728(1)	2500	5579(2)	46(1)
C1	1734(1)	2500	6814(2)	28(1)
C2	2466(1)	2500	6862(2)	30(1)
C3	2882(1)	2500	5786(2)	32(1)
C4	2556(1)	2500	4610(2)	33(1)
C5	1842(1)	2500	4488(2)	32(1)
C6	1443(1)	2500	5595(2)	32(1)
C7	3488(2)	2500	8172(3)	47(1)
C8	2723(2)	2500	2363(2)	42(1)
C9	379(2)	2500	4415(3)	58(1)
C10	562(1)	366(3)	8196(2)	45(1)
C11	1631(1)	2500	9730(2)	32(1)

Tabelle A8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**.

Si–C1	1.891(2)	O1–C7	1.419(3)	C1–C6	1.408(3)
Si–C10	1.861(2)	O2–C4	1.373(3)	C2–C3	1.391(3)
Si–C10'	1.861(2)	O2–C8	1.434(3)	C3–C4	1.395(3)
Si–C11	1.891(3)	O3–C6	1.370(3)	C4–C5	1.374(4)
Cl–C11	1.819(2)	O3–C9	1.404(3)	C5–C6	1.401(3)
O1–C2	1.375(3)	C1–C2	1.403(3)		
C10'–Si–C10	110.17(14)	C6–O3–C9	119.2(2)	O2–C4–C5	124.2(2)
C10'–Si–C1	110.64(7)	C2–C1–C6	115.4(2)	O2–C4–C3	113.8(2)
C10–Si–C1	110.64(7)	C2–C1–Si	126.58(16)	C5–C4–C3	122.0(2)
C10'–Si–C11	107.63(8)	C6–C1–Si	117.98(19)	C4–C5–C6	117.7(2)
C10–Si–C11	107.63(8)	O1–C2–C3	121.8(2)	O3–C6–C5	122.4(2)
C1–Si–C11	110.03(11)	O1–C2–C1	115.4(2)	O3–C6–C1	114.1(2)
C2–O1–C7	118.41(19)	C3–C2–C1	122.9(2)	C5–C6–C1	123.5(2)
C4–O2–C8	117.8(2)	C2–C3–C4	118.4(2)	Cl–C11–Si	108.31(14)

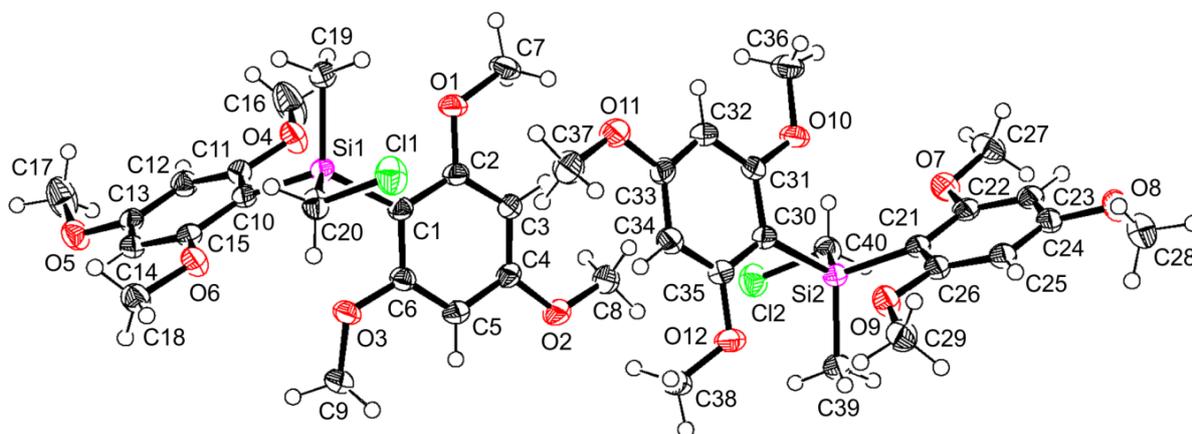
Verbindung **2**Abb. A2: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **2** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

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

	x	y	z	U_{eq}
Si1	5703(1)	3894(1)	2621(1)	25(1)
Cl1	5385(1)	2093(1)	4329(1)	43(1)
O1	5453(2)	2117(2)	1757(1)	36(1)
O2	881(2)	2928(2)	2102(1)	37(1)
O3	3115(2)	4903(2)	3063(1)	33(1)
O4	6163(2)	4990(2)	833(1)	36(1)
O5	6437(2)	8848(2)	796(1)	37(1)
O6	5437(2)	5941(2)	3359(1)	32(1)
C1	4282(2)	3501(2)	2422(2)	25(1)
C2	4285(3)	2683(2)	2023(2)	26(1)
C3	3181(3)	2452(2)	1894(2)	27(1)
C4	2035(3)	3065(2)	2180(2)	27(1)
C5	1977(3)	3887(2)	2576(2)	30(1)
C6	3095(3)	4091(2)	2689(2)	26(1)
C7	5547(3)	1304(3)	1314(2)	39(1)
C8	851(3)	2240(3)	1588(2)	37(1)
C9	2001(3)	5713(2)	3156(2)	34(1)
C10	5838(2)	5461(2)	2087(2)	25(1)
C11	6117(3)	5827(2)	1202(2)	27(1)
C12	6329(3)	6950(2)	730(2)	29(1)
C13	6258(3)	7723(2)	1177(2)	28(1)
C14	5970(3)	7413(2)	2051(2)	28(1)
C15	5750(2)	6294(2)	2497(2)	26(1)
C16	6618(5)	5204(3)	-47(2)	64(1)
C17	7069(4)	9174(3)	-62(2)	53(1)
C18	5432(3)	6725(2)	3810(2)	34(1)
C19	7255(3)	3055(2)	2281(2)	34(1)
C20	5449(3)	3600(2)	3808(2)	31(1)
Si2	-921(1)	-1220(1)	2537(1)	27(1)
Cl2	-817(1)	724(1)	918(1)	42(1)
O7	-640(2)	-3184(2)	1707(1)	37(1)
O8	-1649(2)	-6206(2)	4197(1)	38(1)
O9	-1209(2)	-2457(2)	4296(1)	35(1)
O10	1751(2)	-1828(2)	1775(1)	33(1)
O11	3861(2)	-353(2)	3185(1)	40(1)
O12	-709(2)	201(2)	3670(2)	44(1)

Fortsetzung von Tabelle A9:

C21	-1001(2)	-2802(2)	3010(2)	27(1)
C22	-945(2)	-3590(2)	2563(2)	29(1)
C23	-1177(3)	-4720(2)	2979(2)	31(1)
C24	-1439(3)	-5088(2)	3853(2)	30(1)
C25	-1457(3)	-4364(2)	4333(2)	30(1)
C26	-1228(3)	-3234(2)	3890(2)	29(1)
C27	-512(3)	-3942(3)	1214(2)	43(1)
C28	-1973(3)	-6637(3)	5094(2)	44(1)
C29	-1606(3)	-2729(3)	5190(2)	42(1)
C30	507(3)	-843(2)	2737(2)	27(1)
C31	1730(3)	-1243(2)	2332(2)	27(1)
C32	2836(3)	-1065(2)	2484(2)	32(1)
C33	2731(3)	-467(2)	3060(2)	30(1)
C34	1559(3)	-27(2)	3465(2)	31(1)
C35	468(3)	-220(2)	3293(2)	30(1)
C36	2954(3)	-2282(3)	1342(2)	39(1)
C37	3838(3)	246(3)	3773(2)	41(1)
C38	-834(3)	1120(3)	4015(2)	39(1)
C39	-2481(3)	-473(2)	2975(2)	35(1)
C40	-807(3)	-812(2)	1358(2)	33(1)

Tabelle A10: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2**.

Si1-C1	1.887(3)	C3-C4	1.392(4)	O10-C31	1.372(3)
Si1-C10	1.893(3)	C4-C5	1.385(4)	O10-C36	1.436(3)
Si1-C19	1.870(3)	C5-C6	1.390(4)	O11-C33	1.369(3)
Si1-C20	1.898(3)	C10-C11	1.400(4)	O11-C37	1.430(3)
Cl1-C20	1.811(3)	C10-C15	1.407(3)	O12-C35	1.366(3)
O1-C2	1.375(3)	C11-C12	1.405(4)	O12-C38	1.420(3)
O1-C7	1.425(3)	C12-C13	1.393(4)	C21-C22	1.413(4)
O2-C4	1.372(3)	C13-C14	1.382(4)	C21-C26	1.398(4)
O2-C8	1.427(3)	C14-C15	1.395(4)	C22-C23	1.401(4)
O3-C6	1.371(3)	Si2-C21	1.890(3)	C23-C24	1.384(4)
O3-C9	1.433(3)	Si2-C30	1.886(3)	C24-C25	1.400(4)
O4-C11	1.372(3)	Si2-C39	1.869(3)	C25-C26	1.406(4)
O4-C16	1.407(4)	Si2-C40	1.893(3)	C30-C31	1.412(4)
O5-C13	1.375(3)	Cl2-C40	1.820(3)	C30-C35	1.399(4)
O5-C17	1.408(4)	O7-C22	1.359(3)	C31-C32	1.395(4)
O6-C15	1.363(3)	O7-C27	1.424(3)	C32-C33	1.387(4)

Fortsetzung von Tabelle A10:

O6-C18	1.431(3)	O8-C24	1.371(3)	C33-C34	1.387(4)
C1-C2	1.402(4)	O8-C28	1.423(4)	C34-C35	1.405(4)
C1-C6	1.403(4)	O9-C26	1.371(3)		
C2-C3	1.401(4)	O9-C29	1.419(4)		
C19-Si1-C1	115.74(12)	C15-C10-Si1	125.8(2)	O7-C22-C23	122.3(2)
C19-Si1-C10	108.46(13)	O4-C11-C10	114.0(2)	O7-C22-C21	115.7(2)
C1-Si1-C10	109.87(11)	O4-C11-C12	122.7(2)	C23-C22-C21	122.0(3)
C19-Si1-C20	105.67(13)	C10-C11-C12	123.3(2)	C24-C23-C22	119.3(2)
C1-Si1-C20	107.40(13)	C13-C12-C11	117.4(2)	O8-C24-C23	114.7(2)
C10-Si1-C20	109.52(12)	O5-C13-C14	114.6(2)	O8-C24-C25	123.7(3)
C2-O1-C7	119.1(2)	O5-C13-C12	123.5(2)	C23-C24-C25	121.6(3)
C4-O2-C8	118.5(2)	C14-C13-C12	121.9(2)	C24-C25-C26	117.2(3)
C6-O3-C9	117.0(2)	C13-C14-C15	119.1(2)	O9-C26-C21	114.1(2)
C11-O4-C16	119.2(2)	O6-C15-C14	121.9(2)	O9-C26-C25	122.1(2)
C13-O5-C17	118.7(2)	O6-C15-C10	116.0(2)	C21-C26-C25	123.8(2)
C15-O6-C18	118.4(2)	C14-C15-C10	122.1(2)	C35-C30-C31	115.5(2)
C2-C1-C6	115.9(2)	C11-C20-Si1	110.24(14)	C35-C30-Si2	125.1(2)
C2-C1-Si1	126.70(19)	C39-Si2-C30	115.54(12)	C31-C30-Si2	119.31(19)
C6-C1-Si1	117.44(19)	C39-Si2-C21	107.11(13)	O10-C31-C32	122.2(2)
O1-C2-C3	121.6(2)	C30-Si2-C21	109.45(11)	O10-C31-C30	114.7(2)
O1-C2-C1	115.4(2)	C39-Si2-C40	104.91(13)	C32-C31-C30	123.1(2)
C3-C2-C1	122.9(2)	C30-Si2-C40	109.73(13)	C33-C32-C31	118.5(2)
C4-C3-C2	118.1(2)	C21-Si2-C40	109.93(12)	O11-C33-C34	123.9(2)
O2-C4-C5	114.0(2)	C22-O7-C27	118.8(2)	O11-C33-C32	114.7(2)
O2-C4-C3	124.6(2)	C24-O8-C28	118.0(2)	C34-C33-C32	121.3(3)
C5-C4-C3	121.4(2)	C26-O9-C29	119.9(2)	C33-C34-C35	118.4(2)
C4-C5-C6	118.6(2)	C31-O10-C36	118.6(2)	O12-C35-C30	116.1(2)
O3-C6-C5	121.9(2)	C33-O11-C37	118.4(2)	O12-C35-C34	120.8(2)
O3-C6-C1	115.0(2)	C35-O12-C38	119.2(2)	C30-C35-C34	123.1(2)
C5-C6-C1	123.1(2)	C26-C21-C22	116.0(2)	C12-C40-Si2	109.55(14)
C11-C10-C15	116.3(2)	C26-C21-Si2	117.74(19)		
C11-C10-Si1	117.81(18)	C22-C21-Si2	126.1(2)		

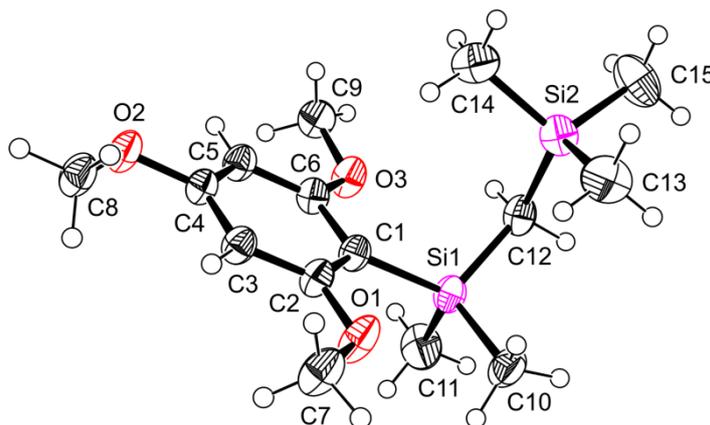
Verbindung **3**

Abb. A3: Struktur von **3** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

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

	x	y	z	U_{eq}
Si1	3325(1)	6627(1)	839(1)	35(1)
Si2	6305(1)	6569(1)	3642(1)	39(1)
O1	3423(2)	5580(1)	-1085(2)	47(1)
O2	792(1)	4546(1)	2615(1)	40(1)
O3	1828(1)	6320(1)	3663(1)	41(1)
C1	2644(2)	5955(1)	1303(2)	32(1)
C2	2730(2)	5515(1)	315(2)	33(1)
C3	2140(2)	5035(1)	708(2)	33(1)
C4	1438(2)	4992(1)	2130(2)	32(1)
C5	1312(2)	5414(1)	3166(2)	35(1)
C6	1918(2)	5882(1)	2728(2)	33(1)
C7	3540(2)	5147(1)	-2139(2)	48(1)
C8	906(2)	4104(1)	1585(2)	42(1)
C9	1248(2)	6272(1)	5206(2)	44(1)
C10	4395(2)	6648(1)	-1008(2)	47(1)
C11	1616(2)	7056(1)	385(3)	56(1)
C12	4582(2)	6909(1)	2625(2)	37(1)
C13	7544(2)	6359(1)	2064(3)	57(1)
C14	5763(3)	5988(1)	4800(2)	54(1)
C15	7380(3)	7027(1)	5135(3)	64(1)

Tabelle A12: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3**.

Si1–C1	1.9002(14)	Si2–C15	1.880(2)	C1–C2	1.4070(19)
Si1–C10	1.8745(19)	O1–C2	1.3701(18)	C1–C6	1.407(2)
Si1–C11	1.8846(19)	O1–C7	1.4284(18)	C2–C3	1.4030(19)
Si1–C12	1.8769(17)	O2–C4	1.3733(17)	C3–C4	1.385(2)
Si2–C12	1.8734(18)	O2–C8	1.4341(18)	C4–C5	1.397(2)
Si2–C13	1.871(2)	O3–C6	1.3781(17)	C5–C6	1.392(2)
Si2–C14	1.874(2)	O3–C9	1.421(2)		
C10–Si1–C12	107.55(8)	C12–Si2–C15	108.29(9)	C3–C2–C1	122.99(14)
C10–Si1–C11	107.24(10)	C14–Si2–C15	108.88(11)	C4–C3–C2	118.69(13)
C12–Si1–C11	108.14(9)	C2–O1–C7	118.43(12)	O2–C4–C3	123.62(13)
C10–Si1–C1	113.02(7)	C4–O2–C8	116.62(12)	O2–C4–C5	115.08(13)
C12–Si1–C1	112.25(7)	C6–O3–C9	117.99(12)	C3–C4–C5	121.28(13)
C11–Si1–C1	108.42(8)	C2–C1–C6	115.13(12)	C6–C5–C4	118.01(14)
C13–Si2–C12	110.38(9)	C2–C1–Si1	126.39(11)	O3–C6–C5	122.02(14)
C13–Si2–C14	108.60(10)	C6–C1–Si1	118.42(10)	O3–C6–C1	114.07(12)
C12–Si2–C14	111.03(9)	O1–C2–C3	121.11(13)	C5–C6–C1	123.89(13)
C13–Si2–C15	109.63(11)	O1–C2–C1	115.90(12)	Si2–C12–Si1	122.58(8)

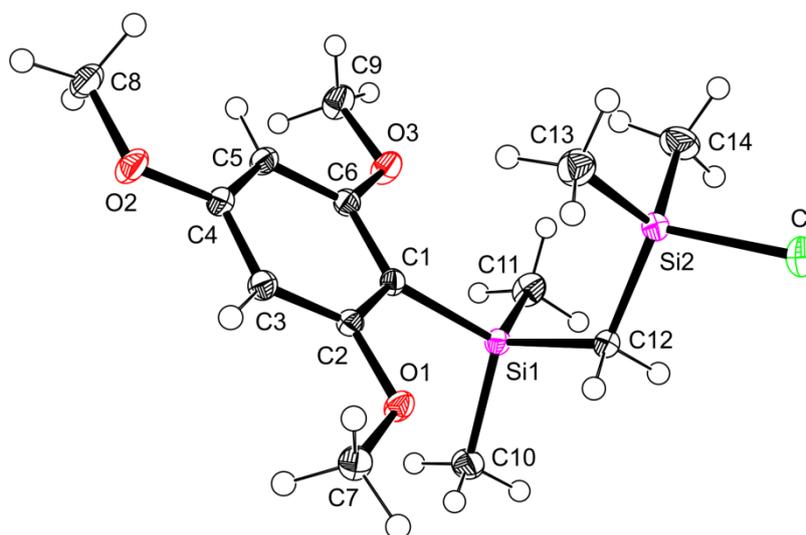
Verbindung **4**Abb. A4: Struktur von **4** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

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

	x	y	z	U_{eq}
Si1	1699(1)	8280(1)	7611(1)	15(1)
Si2	3061(1)	7791(1)	10069(1)	17(1)
Cl	3028(1)	9066(1)	11303(1)	32(1)
O1	4765(1)	9411(1)	6682(1)	17(1)
O2	8061(1)	5174(1)	5664(1)	24(1)
O3	2535(1)	4908(1)	7462(1)	23(1)
C1	3629(1)	7177(1)	7064(1)	14(1)
C2	4994(1)	7933(1)	6621(1)	14(1)
C3	6448(1)	7260(1)	6151(1)	16(1)
C4	6586(1)	5750(1)	6133(1)	17(1)
C5	5301(1)	4927(1)	6568(1)	17(1)
C6	3846(1)	5657(1)	7023(1)	16(1)
C7	6057(1)	10270(1)	6196(1)	19(1)
C8	8305(1)	3622(1)	5630(1)	25(1)
C9	2583(1)	3425(1)	7295(1)	25(1)
C10	965(1)	9895(1)	6474(1)	22(1)
C11	-63(1)	7180(1)	8049(1)	24(1)
C12	2142(1)	9066(1)	8832(1)	17(1)
C13	5258(1)	7064(1)	9784(1)	25(1)
C14	1811(1)	6286(1)	10733(1)	29(1)

Tabelle A14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **4**.

Si1–C1	1.8904(8)	Si2–C14	1.8529(10)	C1–C2	1.4118(11)
Si1–C10	1.8741(9)	O1–C2	1.3711(10)	C1–C6	1.4044(11)
Si1–C11	1.8651(9)	O1–C7	1.4272(10)	C2–C3	1.3865(11)
Si1–C12	1.8824(9)	O2–C4	1.3664(10)	C3–C4	1.3920(12)
Si2–Cl	2.1004(3)	O2–C8	1.4303(11)	C4–C5	1.3904(12)
Si2–C12	1.8492(9)	O3–C6	1.3703(10)	C5–C6	1.4020(11)
Si2–C13	1.8506(10)	O3–C9	1.4278(11)		
C11–Si1–C10	106.13(5)	C13–Si2–Cl	105.72(4)	C3–C2–C1	123.56(8)
C11–Si1–C12	109.27(4)	C14–Si2–Cl	105.08(4)	C2–C3–C4	118.38(8)
C10–Si1–C12	107.31(4)	C2–O1–C7	117.63(7)	O2–C4–C5	124.05(8)
C11–Si1–C1	113.53(4)	C4–O2–C8	117.92(7)	O2–C4–C3	114.62(7)

Fortsetzung von Tabelle A14:

C10–Si1–C1	109.75(4)	C6–O3–C9	118.28(7)	C5–C4–C3	121.33(8)
C12–Si1–C1	110.58(4)	C6–C1–C2	115.27(7)	C4–C5–C6	118.35(8)
C12–Si2–C13	113.34(4)	C6–C1–Si1	126.43(6)	O3–C6–C5	121.14(7)
C12–Si2–C14	113.13(5)	C2–C1–Si1	118.28(6)	O3–C6–C1	115.78(7)
C13–Si2–C14	112.24(5)	O1–C2–C3	122.08(7)	C5–C6–C1	123.08(8)
C12–Si2–Cl	106.52(3)	O1–C2–C1	114.36(7)	Si2–C12–Si1	119.26(5)

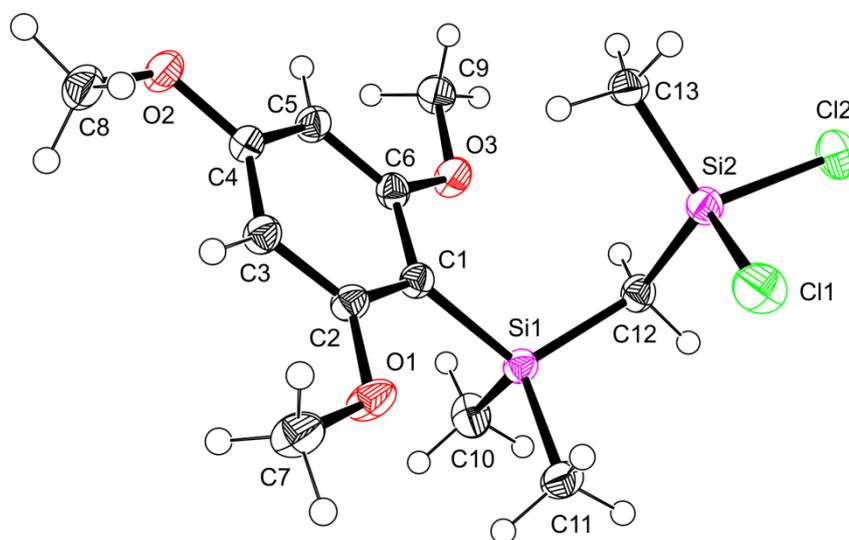
Verbindung **5**Abb. A5: Struktur von **5** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **5**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	7009(1)	10093(1)	3313(1)	22(1)
Si2	9973(1)	12815(1)	3188(1)	24(1)
Cl1	8246(1)	14157(1)	2736(1)	39(1)
Cl2	12078(1)	14487(1)	4186(1)	39(1)
O1	4313(1)	9016(1)	1133(1)	32(1)
O2	7276(1)	5326(1)	-973(1)	28(1)
O3	9668(1)	8320(1)	2718(1)	28(1)
C1	7014(1)	8708(1)	1930(1)	21(1)
C2	5683(1)	8284(1)	1008(1)	22(1)

Fortsetzung von Tabelle A15:

C3	5711(1)	7169(1)	19(1)	23(1)
C4	7120(1)	6438(1)	-51(1)	22(1)
C5	8479(1)	6796(1)	835(1)	24(1)
C6	8399(1)	7909(1)	1802(1)	22(1)
C7	2916(2)	8614(2)	223(1)	34(1)
C8	5904(2)	4921(2)	-1901(1)	30(1)
C9	11146(2)	7619(2)	2652(1)	29(1)
C10	6755(2)	8812(2)	4203(1)	33(1)
C11	5262(2)	11278(2)	3322(1)	31(1)
C12	9082(1)	11602(1)	3944(1)	24(1)
C13	10624(2)	11693(1)	1953(1)	27(1)

Tabelle A16: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **5**.

Si1-C1	1.8899(12)	Si2-C13	1.8601(13)	C1-C2	1.4017(15)
Si1-C10	1.8760(13)	O1-C2	1.3694(13)	C1-C6	1.4130(15)
Si1-C11	1.8680(13)	O1-C7	1.4262(14)	C2-C3	1.4003(15)
Si1-C12	1.8895(13)	O2-C4	1.3668(13)	C3-C4	1.3900(15)
Si2-C11	2.0652(7)	O2-C8	1.4286(15)	C4-C5	1.3907(16)
Si2-C12	2.0614(7)	O3-C6	1.3697(13)	C5-C6	1.3897(16)
Si2-C12	1.8345(13)	O3-C9	1.4256(14)		
C11-Si1-C10	108.25(7)	C13-Si2-C11	107.47(5)	C3-C2-C1	123.14(10)
C11-Si1-C12	107.02(6)	C12-Si2-C11	105.52(4)	C4-C3-C2	118.46(10)
C10-Si1-C12	107.72(6)	C2-O1-C7	117.97(9)	O2-C4-C3	123.41(10)
C11-Si1-C1	113.96(5)	C4-O2-C8	117.06(9)	O2-C4-C5	115.30(10)
C10-Si1-C1	107.94(6)	C6-O3-C9	117.97(9)	C3-C4-C5	121.29(10)
C12-Si1-C1	111.74(5)	C2-C1-C6	115.30(9)	C6-C5-C4	118.37(10)
C12-Si2-C13	116.75(6)	C2-C1-Si1	125.57(8)	O3-C6-C5	122.38(10)
C12-Si2-C12	109.33(5)	C6-C1-Si1	118.94(8)	O3-C6-C1	114.18(9)
C13-Si2-C12	107.34(5)	O1-C2-C3	121.11(10)	C5-C6-C1	123.44(10)
C12-Si2-C11	109.82(5)	O1-C2-C1	115.74(9)	Si2-C12-Si1	120.49(6)

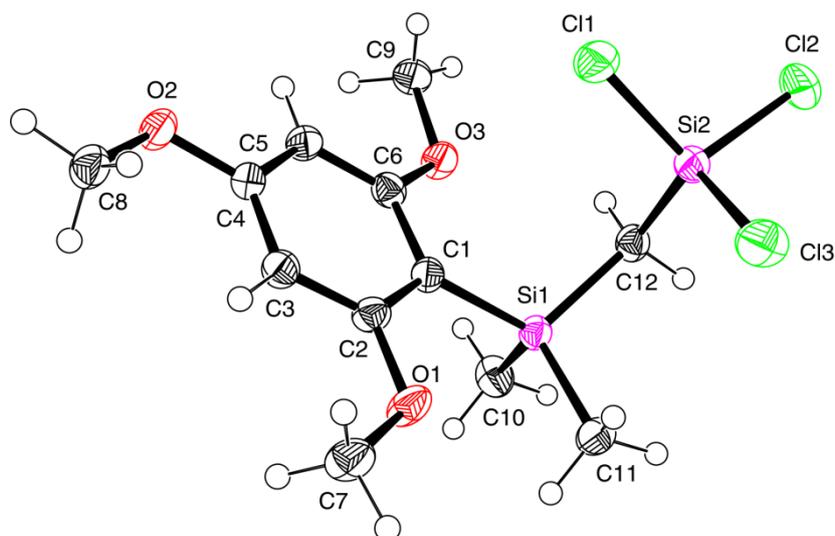
Verbindung **6**

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

Tabelle A17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **6**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	1977(1)	5095(1)	8285(1)	24(1)
Si2	4993(1)	7895(1)	8253(1)	27(1)
Cl1	5677(1)	6682(1)	6892(1)	39(1)
Cl2	7164(1)	9470(1)	9234(1)	41(1)
Cl3	3330(1)	9280(1)	7809(1)	43(1)
O1	-710(2)	4023(2)	6108(1)	34(1)
O2	2277(2)	309(2)	4047(1)	31(1)
O3	4666(1)	3301(2)	7734(1)	30(1)
C1	2005(2)	3711(2)	6919(1)	23(1)
C2	669(2)	3277(2)	5990(1)	25(1)
C3	704(2)	2175(2)	5014(1)	25(1)
C4	2121(2)	1432(2)	4957(1)	25(1)
C5	3485(2)	1796(2)	5849(1)	27(1)
C6	3399(2)	2900(2)	6806(1)	25(1)
C7	-2129(2)	3611(3)	5192(1)	36(1)
C8	912(2)	-72(2)	3110(1)	32(1)
C9	6199(2)	2667(2)	7661(2)	32(1)
C10	1699(2)	3843(2)	9195(1)	34(1)

Fortsetzung von Tabelle A17:

C11	258(2)	6324(2)	8270(2)	34(1)
C12	4094(2)	6581(2)	8939(1)	27(1)

Tabelle A18: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **6**.

Si1–C1	1.8820(18)	Si2–C12	1.8205(18)	C1–C2	1.406(2)
Si1–C10	1.8720(19)	O1–C2	1.3764(19)	C1–C6	1.418(2)
Si1–C11	1.8685(19)	O1–C7	1.437(2)	C2–C3	1.389(2)
Si1–C12	1.9067(19)	O2–C4	1.365(2)	C3–C4	1.394(2)
Si2–C11	2.0329(9)	O2–C8	1.431(2)	C4–C5	1.394(2)
Si2–C12	2.0539(12)	O3–C6	1.376(2)	C5–C6	1.383(2)
Si2–C13	2.0432(9)	O3–C9	1.433(2)		
C11–Si1–C10	108.88(9)	C11–Si2–C12	106.22(4)	C3–C2–C1	123.45(15)
C11–Si1–C1	114.29(8)	C13–Si2–C12	106.51(4)	C2–C3–C4	118.36(15)
C10–Si1–C1	108.46(8)	C2–O1–C7	117.96(13)	O2–C4–C5	115.44(14)
C11–Si1–C12	106.76(9)	C4–O2–C8	116.84(13)	O2–C4–C3	123.39(15)
C10–Si1–C12	106.41(8)	C6–O3–C9	117.73(13)	C5–C4–C3	121.17(15)
C1–Si1–C12	111.73(8)	C2–C1–C6	115.17(15)	C6–C5–C4	118.63(15)
C12–Si2–C11	113.58(7)	C2–C1–Si1	125.41(12)	O3–C6–C5	122.57(14)
C12–Si2–C13	112.22(6)	C6–C1–Si1	119.17(12)	O3–C6–C1	114.24(14)
C11–Si2–C13	106.68(4)	O1–C2–C3	121.25(14)	C5–C6–C1	123.19(15)
C12–Si2–C12	111.17(6)	O1–C2–C1	115.30(15)	Si2–C12–Si1	121.41(9)

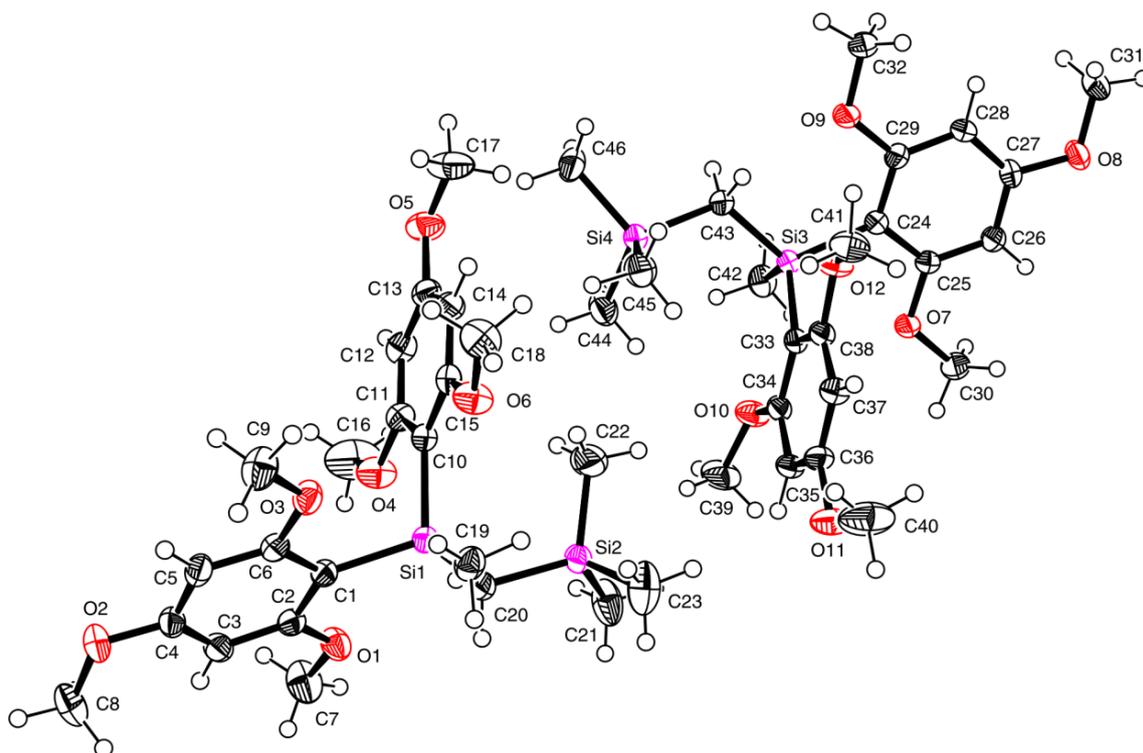
Verbindung **9**

Abb. A7: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **9** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **9**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	12432(1)	1586(1)	2736(1)	24(1)
Si2	12677(1)	3742(1)	2552(1)	31(1)
O1	13371(2)	1029(1)	1086(1)	36(1)
O2	13416(2)	-2123(1)	1493(1)	41(1)
O3	12078(2)	-162(1)	3405(1)	33(1)
O4	10639(2)	1384(1)	911(1)	40(1)
O5	7112(2)	1495(1)	1615(1)	42(1)
O6	10908(2)	1604(1)	4065(1)	37(1)
C1	12730(2)	456(1)	2261(2)	26(1)
C2	13185(2)	298(2)	1529(2)	28(1)
C3	13438(2)	-544(2)	1252(2)	31(1)
C4	13208(2)	-1266(2)	1702(2)	31(1)
C5	12720(2)	-1167(2)	2410(2)	31(1)

Fortsetzung von Tabelle A19:

C6	12509(2)	-314(2)	2685(2)	27(1)
C7	13650(3)	890(2)	248(2)	52(1)
C8	14110(3)	-2242(2)	901(2)	48(1)
C9	11870(3)	-905(2)	3890(2)	44(1)
C10	10784(2)	1515(1)	2481(2)	24(1)
C11	10047(2)	1450(2)	1538(2)	28(1)
C12	8836(2)	1447(2)	1258(2)	32(1)
C13	8316(2)	1505(2)	1946(2)	31(1)
C14	8981(2)	1554(2)	2892(2)	29(1)
C15	10206(2)	1555(1)	3144(2)	25(1)
C16	10012(3)	1328(4)	-60(2)	76(1)
C17	6526(2)	1547(2)	2299(2)	52(1)
C18	10378(3)	1405(2)	4751(2)	44(1)
C19	13312(2)	1793(2)	4023(2)	34(1)
C20	12944(2)	2575(2)	2219(2)	31(1)
C21	13064(4)	4506(2)	1761(2)	55(1)
C22	11111(3)	3793(2)	2452(3)	66(1)
C23	13621(4)	4224(2)	3783(2)	61(1)
S13	7661(1)	6584(1)	2021(1)	23(1)
S14	7214(1)	4402(1)	1743(1)	28(1)
O7	8735(2)	8431(1)	2196(1)	32(1)
O8	6645(2)	10044(1)	3790(1)	35(1)
O9	5799(2)	6799(1)	3043(2)	40(1)
O10	9835(2)	6552(1)	1335(1)	37(1)
O11	12835(2)	6562(1)	4275(1)	45(1)
O12	8706(2)	6403(1)	3991(1)	34(1)
C24	7264(2)	7604(1)	2606(2)	24(1)
C25	7880(2)	8454(1)	2604(2)	24(1)
C26	7653(2)	9258(2)	2986(2)	28(1)
C27	6789(2)	9224(1)	3400(2)	26(1)
C28	6148(2)	8414(2)	3429(2)	26(1)
C29	6402(2)	7620(1)	3034(2)	26(1)
C30	9370(2)	9264(2)	2155(2)	37(1)
C31	5649(2)	10079(2)	4082(2)	40(1)
C32	4887(2)	6766(2)	3444(2)	36(1)
C33	9270(2)	6520(1)	2675(2)	24(1)
C34	10180(2)	6538(1)	2288(2)	26(1)
C35	11354(2)	6537(2)	2833(2)	30(1)
C36	11645(2)	6521(2)	3791(2)	31(1)
C37	10789(2)	6465(2)	4216(2)	30(1)

Fortsetzung von Tabelle A19:

C38	9620(2)	6464(1)	3642(2)	26(1)
C39	10650(3)	6358(2)	872(2)	51(1)
C40	13203(3)	6597(3)	5264(2)	68(1)
C41	8909(3)	6163(2)	4914(2)	42(1)
C42	7333(2)	6759(2)	758(2)	36(1)
C43	6738(2)	5504(1)	2017(2)	30(1)
C44	7895(3)	4386(2)	799(2)	44(1)
C45	8301(2)	4107(2)	2832(2)	40(1)
C46	5867(2)	3530(2)	1339(2)	45(1)

Tabelle A20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9**.

Si1–C1	1.905(2)	C2–C3	1.396(3)	O9–C29	1.366(3)
Si1–C10	1.890(2)	C3–C4	1.382(3)	O9–C32	1.423(3)
Si1–C19	1.871(3)	C4–C5	1.391(4)	O10–C34	1.368(3)
Si1–C20	1.877(2)	C5–C6	1.390(3)	O10–C39	1.427(3)
Si2–C20	1.876(2)	C10–C11	1.403(3)	O11–C36	1.375(3)
Si2–C21	1.861(3)	C10–C15	1.402(3)	O11–C40	1.412(4)
Si2–C22	1.861(3)	C11–C12	1.384(3)	O12–C38	1.372(3)
Si2–C23	1.873(4)	C12–C13	1.387(4)	O12–C41	1.424(3)
O1–C2	1.371(3)	C13–C14	1.387(3)	C24–C25	1.408(3)
O1–C7	1.424(3)	C14–C15	1.404(3)	C24–C29	1.400(3)
O2–C4	1.370(3)	Si3–C24	1.892(2)	C25–C26	1.389(3)
O2–C8	1.429(3)	Si3–C33	1.889(2)	C26–C27	1.384(3)
O3–C6	1.371(3)	Si3–C42	1.873(3)	C27–C28	1.382(3)
O3–C9	1.432(3)	Si3–C43	1.864(2)	C28–C29	1.399(3)
O4–C11	1.370(3)	Si4–C43	1.870(2)	C33–C34	1.408(3)
O4–C16	1.408(4)	Si4–C44	1.872(3)	C33–C38	1.399(3)
O5–C13	1.374(3)	Si4–C45	1.864(3)	C34–C35	1.390(3)
O5–C17	1.437(4)	Si4–C46	1.868(3)	C35–C36	1.381(4)
O6–C15	1.367(3)	O7–C25	1.373(3)	C36–C37	1.388(3)
O6–C18	1.427(3)	O7–C30	1.413(3)	C37–C38	1.396(3)
C1–C2	1.407(3)	O8–C27	1.376(3)		
C1–C6	1.414(3)	O8–C31	1.419(3)		
C19–Si1–C20	105.71(12)	C15–C10–C11	115.3(2)	C38–O12–C41	119.24(19)
C19–Si1–C10	113.08(11)	C15–C10–Si1	126.80(17)	C29–C24–C25	115.11(19)
C20–Si1–C10	109.00(10)	C11–C10–Si1	117.89(16)	C29–C24–Si3	127.43(16)
C19–Si1–C1	107.07(11)	O4–C11–C12	122.6(2)	C25–C24–Si3	117.44(16)

Fortsetzung von Tabelle A20:

C20–Si1–C1	114.03(10)	O4–C11–C10	113.6(2)	O7–C25–C26	122.03(19)
C10–Si1–C1	108.05(10)	C12–C11–C10	123.8(2)	O7–C25–C24	114.68(19)
C22–Si2–C21	108.34(17)	C11–C12–C13	118.4(2)	C26–C25–C24	123.3(2)
C22–Si2–C23	107.22(19)	O5–C13–C14	123.6(2)	C27–C26–C25	118.5(2)
C21–Si2–C23	106.70(16)	O5–C13–C12	115.1(2)	O8–C27–C28	123.4(2)
C22–Si2–C20	112.81(13)	C14–C13–C12	121.3(2)	O8–C27–C26	115.04(19)
C21–Si2–C20	108.88(12)	C13–C14–C15	118.3(2)	C28–C27–C26	121.5(2)
C23–Si2–C20	112.63(13)	O6–C15–C10	116.0(2)	C27–C28–C29	118.1(2)
C2–O1–C7	118.84(19)	O6–C15–C14	121.0(2)	O9–C29–C28	120.86(19)
C4–O2–C8	117.7(2)	C10–C15–C14	122.9(2)	O9–C29–C24	115.73(19)
C6–O3–C9	118.20(19)	Si2–C20–Si1	120.91(13)	C28–C29–C24	123.41(19)
C11–O4–C16	119.7(2)	C43–Si3–C42	106.28(12)	C38–C33–C34	115.5(2)
C13–O5–C17	117.4(2)	C43–Si3–C33	109.71(10)	C38–C33–Si3	118.22(16)
C15–O6–C18	119.3(2)	C42–Si3–C33	113.98(11)	C34–C33–Si3	126.27(18)
C2–C1–C6	114.8(2)	C43–Si3–C24	113.51(10)	O10–C34–C35	121.9(2)
C2–C1–Si1	126.76(16)	C42–Si3–C24	106.15(11)	O10–C34–C33	115.8(2)
C6–C1–Si1	118.43(17)	C33–Si3–C24	107.31(10)	C35–C34–C33	122.4(2)
O1–C2–C3	120.7(2)	C45–Si4–C46	109.35(13)	C36–C35–C34	119.1(2)
O1–C2–C1	115.90(19)	C45–Si4–C43	109.30(12)	O11–C36–C35	114.7(2)
C3–C2–C1	123.4(2)	C46–Si4–C43	107.26(11)	O11–C36–C37	123.6(2)
C4–C3–C2	118.7(2)	C45–Si4–C44	108.50(13)	C35–C36–C37	121.7(2)
O2–C4–C3	124.1(2)	C46–Si4–C44	107.98(14)	C36–C37–C38	117.3(2)
O2–C4–C5	114.8(2)	C43–Si4–C44	114.35(11)	O12–C38–C37	121.9(2)
C3–C4–C5	121.1(2)	C25–O7–C30	117.48(18)	O12–C38–C33	114.2(2)
C6–C5–C4	118.7(2)	C27–O8–C31	117.83(19)	C37–C38–C33	123.9(2)
O3–C6–C5	121.7(2)	C29–O9–C32	118.79(18)	Si3–C43–Si4	119.87(12)
O3–C6–C1	115.03(19)	C34–O10–C39	118.2(2)		
C5–C6–C1	123.3(2)	C36–O11–C40	117.7(2)		

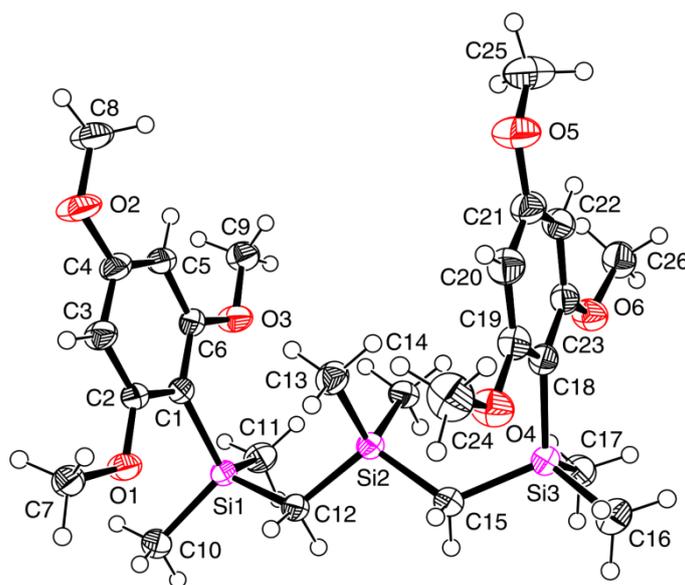
Verbindung **18**

Abb. A8: Struktur von **18** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **18**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	8664(1)	8345(1)	6978(1)	28(1)
Si2	7479(1)	8240(1)	4768(1)	28(1)
Si3	6812(1)	9023(1)	2264(1)	32(1)
O1	6489(1)	7352(1)	8665(1)	36(1)
O2	7259(1)	3321(1)	8743(1)	53(1)
O3	10194(1)	6120(1)	6313(1)	41(1)
O4	4779(1)	7518(1)	3411(1)	44(1)
O5	6265(2)	3870(1)	2342(1)	53(1)
O6	8716(1)	7320(1)	909(1)	40(1)
C1	8349(2)	6747(1)	7505(1)	27(1)
C2	7229(2)	6440(1)	8310(1)	28(1)
C3	6881(2)	5297(1)	8712(1)	34(1)
C4	7681(2)	4419(1)	8290(1)	35(1)
C5	8792(2)	4655(1)	7494(1)	32(1)
C6	9112(2)	5822(1)	7115(1)	28(1)
C7	5400(2)	7116(2)	9573(1)	36(1)
C8	7994(2)	2356(2)	8348(2)	50(1)

Fortsetzung von Tabelle A21:

C9	11064(2)	5234(2)	5950(2)	39(1)
C10	8401(2)	9172(2)	8239(2)	40(1)
C11	10311(2)	8616(2)	6184(2)	39(1)
C12	7599(2)	8958(1)	6031(1)	29(1)
C13	6646(2)	6847(2)	5345(2)	38(1)
C14	9059(2)	7901(1)	3889(1)	34(1)
C15	6615(2)	9236(1)	3822(1)	34(1)
C16	5548(2)	9811(2)	1646(2)	49(1)
C17	8291(2)	9718(2)	1404(2)	42(1)
C18	6745(2)	7426(1)	2164(1)	31(1)
C19	5670(2)	6835(2)	2808(1)	35(1)
C20	5522(2)	5658(2)	2847(2)	39(1)
C21	6477(2)	5038(2)	2227(2)	39(1)
C22	7547(2)	5564(2)	1548(2)	36(1)
C23	7665(2)	6755(1)	1533(1)	31(1)
C24	3720(2)	6973(2)	4183(2)	55(1)
C25	7259(2)	3155(2)	1841(2)	60(1)
C26	9619(2)	6726(2)	136(2)	44(1)

Tabelle A22: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **18**.

Si1–C1	1.8981(16)	O1–C2	1.3655(19)	C1–C2	1.403(2)
Si1–C10	1.8770(18)	O1–C7	1.423(2)	C1–C6	1.402(2)
Si1–C11	1.870(2)	O2–C4	1.373(2)	C2–C3	1.390(2)
Si1–C12	1.8733(17)	O2–C8	1.427(2)	C3–C4	1.392(2)
Si2–C12	1.8799(16)	O3–C6	1.368(2)	C4–C5	1.377(3)
Si2–C13	1.8708(19)	O3–C9	1.420(2)	C5–C6	1.405(2)
Si2–C14	1.873(2)	O4–C19	1.372(2)	C18–C19	1.409(3)
Si2–C15	1.8816(17)	O4–C24	1.421(3)	C18–C23	1.395(2)
Si3–C15	1.8788(16)	O5–C21	1.379(2)	C19–C20	1.389(2)
Si3–C16	1.8767(19)	O5–C25	1.417(3)	C20–C21	1.378(3)
Si3–C17	1.872(2)	O6–C23	1.369(2)	C21–C22	1.384(3)
Si3–C18	1.8982(17)	O6–C26	1.420(2)	C22–C23	1.405(2)
C11–Si1–C12	110.53(8)	C2–O1–C7	118.36(13)	O3–C6–C5	121.13(15)
C11–Si1–C10	104.51(10)	C4–O2–C8	118.62(16)	C1–C6–C5	122.94(16)
C12–Si1–C10	108.57(8)	C6–O3–C9	119.24(13)	Si1–C12–Si2	120.56(9)
C11–Si1–C1	112.66(9)	C19–O4–C24	118.15(16)	Si3–C15–Si2	119.11(9)
C12–Si1–C1	109.48(8)	C21–O5–C25	117.48(17)	C23–C18–C19	115.68(15)

Fortsetzung von Tabelle A22:

C10–Si1–C1	110.94(8)	C23–O6–C26	118.80(15)	C23–C18–Si3	126.93(14)
C13–Si2–C14	108.29(9)	C6–C1–C2	115.80(14)	C19–C18–Si3	117.37(13)
C13–Si2–C12	108.88(8)	C6–C1–Si1	125.78(13)	O4–C19–C20	122.43(17)
C14–Si2–C12	110.17(8)	C2–C1–Si1	118.32(12)	O4–C19–C18	114.36(15)
C13–Si2–C15	110.39(9)	O1–C2–C3	122.01(16)	C20–C19–C18	123.21(17)
C14–Si2–C15	109.72(8)	O1–C2–C1	114.94(13)	C21–C20–C19	118.28(18)
C12–Si2–C15	109.38(7)	C3–C2–C1	123.04(15)	C20–C21–O5	114.34(17)
C17–Si3–C16	106.35(10)	C2–C3–C4	118.30(17)	C20–C21–C22	121.84(17)
C17–Si3–C15	107.30(9)	O2–C4–C5	124.19(16)	O5–C21–C22	123.82(18)
C16–Si3–C15	110.60(9)	O2–C4–C3	113.95(16)	C21–C22–C23	118.24(17)
C17–Si3–C18	114.01(9)	C5–C4–C3	121.86(15)	O6–C23–C18	116.12(15)
C16–Si3–C18	108.07(9)	C4–C5–C6	118.06(15)	O6–C23–C22	121.17(16)
C15–Si3–C18	110.45(8)	O3–C6–C1	115.91(14)	C18–C23–C22	122.71(17)

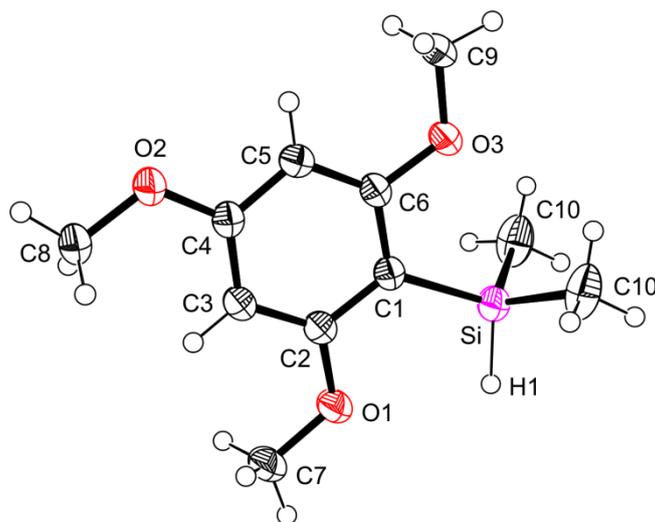
Verbindung **25**

Abb. A9: Struktur von **25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **25**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	1848(1)	7500	6682(1)	34(1)
O1	1463(1)	7500	9926(1)	42(1)
O2	-1085(1)	7500	9382(2)	41(1)
O3	447(1)	7500	5278(1)	34(1)
C1	952(1)	7500	7597(2)	28(1)
C2	857(1)	7500	9112(2)	30(1)
C3	185(1)	7500	9762(2)	31(1)
C4	-408(1)	7500	8871(2)	30(1)
C5	-347(1)	7500	7355(2)	31(1)
C6	330(1)	7500	6757(2)	28(1)
C7	1401(1)	7500	11475(2)	46(1)
C8	-1186(1)	7500	10924(2)	38(1)
C9	-155(1)	7500	4338(2)	39(1)
C10	1957(1)	5364(2)	5523(2)	52(1)

Tabelle A24: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **25**.

Si-C1	1.8882(18)	O2-C4	1.363(2)	C2-C3	1.402(2)
Si-C10	1.8714(17)	O2-C8	1.429(2)	C3-C4	1.388(2)
Si-C10'	1.8714(17)	O3-C6	1.3758(19)	C4-C5	1.397(2)
Si-H1	1.39(3)	O3-C9	1.426(2)	C5-C6	1.391(2)
O1-C2	1.367(2)	C1-C2	1.403(2)		
O1-C7	1.427(2)	C1-C6	1.406(2)		
H1-Si-C10	108.3(6)	C6-O3-C9	118.02(14)	O2-C4-C3	123.75(16)
H1-Si-C10'	108.3(6)	C2-C1-C6	115.86(15)	O2-C4-C5	114.86(15)
C10-Si-C10'	109.17(12)	C2-C1-Si	123.80(13)	C3-C4-C5	121.39(16)
H1-Si-C1	109.8(12)	C6-C1-Si	120.34(12)	C6-C5-C4	117.97(15)
C10-Si-C1	110.60(6)	O1-C2-C3	121.67(15)	O3-C6-C5	122.43(15)
C10'-Si-C1	110.60(6)	O1-C2-C1	115.73(15)	O3-C6-C1	114.06(14)
C2-O1-C7	118.44(15)	C3-C2-C1	122.61(15)	C5-C6-C1	123.51(15)
C4-O2-C8	117.75(14)	C4-C3-C2	118.65(15)		

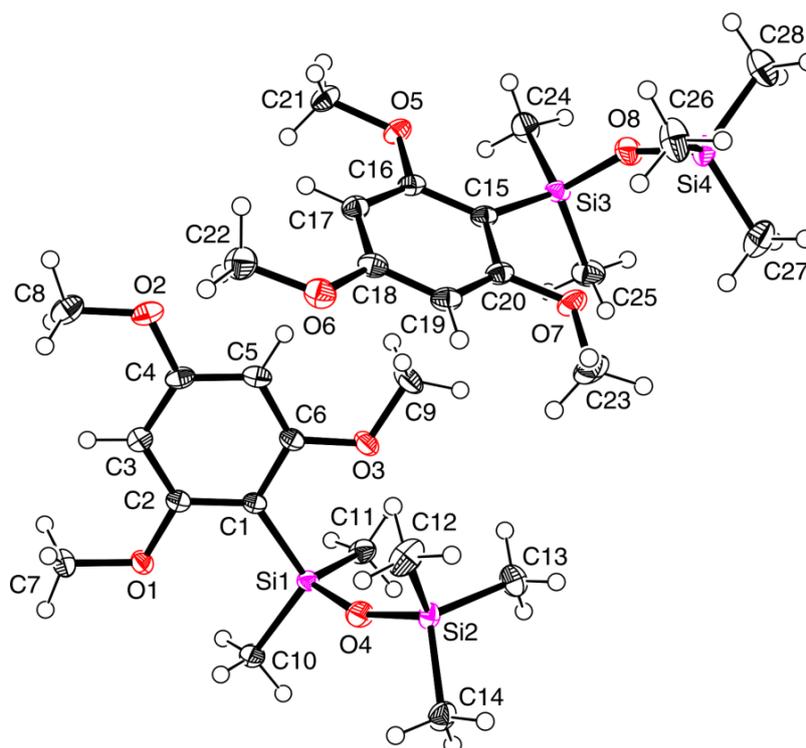
Verbindung **29**

Abb. A10: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **29** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **29**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	2208(1)	3658(1)	992(1)	16(1)
Si2	5683(1)	3234(1)	886(1)	18(1)
O1	465(1)	3439(1)	1962(1)	21(1)
O2	2268(1)	6134(1)	2780(1)	26(1)
O3	3886(1)	5309(1)	1183(1)	23(1)
O4	3882(1)	3230(1)	960(1)	26(1)
C1	2163(1)	4377(1)	1565(1)	16(1)
C2	1310(1)	4204(1)	1980(1)	17(1)
C3	1299(1)	4774(1)	2394(1)	20(1)
C4	2188(1)	5538(1)	2393(1)	20(1)
C5	3077(1)	5745(1)	1995(1)	21(1)
C6	3050(1)	5161(1)	1592(1)	18(1)
C7	-396(1)	3231(1)	2384(1)	23(1)

Fortsetzung von Tabelle A25:

C8	1268(1)	5992(1)	3175(1)	31(1)
C9	4730(1)	6120(1)	1164(1)	31(1)
C10	891(1)	2691(1)	990(1)	25(1)
C11	1722(1)	4329(1)	427(1)	25(1)
C12	6655(1)	3667(1)	1457(1)	35(1)
C13	6155(1)	3934(1)	345(1)	34(1)
C14	6232(1)	2047(1)	784(1)	27(1)
Si3	7348(1)	8574(1)	937(1)	19(1)
Si4	10820(1)	8929(1)	815(1)	22(1)
O5	5606(1)	8839(1)	1909(1)	23(1)
O6	7321(1)	6141(1)	2744(1)	27(1)
O7	8967(1)	6914(1)	1144(1)	25(1)
O8	9022(1)	9004(1)	895(1)	28(1)
C15	7281(1)	7875(1)	1518(1)	18(1)
C16	6428(1)	8066(1)	1932(1)	19(1)
C17	6396(1)	7505(1)	2348(1)	21(1)
C18	7263(1)	6730(1)	2355(1)	21(1)
C19	8148(1)	6506(1)	1959(1)	22(1)
C20	8137(1)	7079(1)	1552(1)	20(1)
C21	4729(1)	9056(1)	2325(1)	25(1)
C22	6350(1)	6314(1)	3145(1)	31(1)
C23	9710(1)	6070(1)	1116(1)	35(1)
C24	6018(1)	9534(1)	923(1)	29(1)
C25	6868(1)	7882(1)	380(1)	30(1)
C26	11779(1)	8590(1)	1406(1)	37(1)
C27	11216(2)	8104(1)	321(1)	40(1)
C28	11477(1)	10065(1)	630(1)	35(1)

Tabelle A26: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **29**.

Si1–O4	1.6293(7)	C1–C2	1.4018(12)	O5–C16	1.3657(10)
Si1–C1	1.8846(9)	C1–C6	1.4121(12)	O5–C21	1.4283(12)
Si1–C10	1.8592(10)	C2–C3	1.4020(12)	O6–C18	1.3691(12)
Si1–C11	1.8641(10)	C3–C4	1.3879(13)	O6–C22	1.4338(13)
Si2–O4	1.6276(7)	C4–C5	1.3910(14)	O7–C20	1.3712(11)
Si2–C12	1.8590(11)	C5–C6	1.3939(12)	O7–C23	1.4240(11)
Si2–C13	1.8550(11)	Si3–O8	1.6339(8)	C15–C16	1.4038(13)
Si2–C14	1.8587(10)	Si3–C15	1.8875(9)	C15–C20	1.4113(12)
O1–C2	1.3671(10)	Si3–C24	1.8589(10)	C16–C17	1.4020(13)

Fortsetzung von Tabelle A26:

O1–C7	1.4293(11)	Si3–C25	1.8626(10)	C17–C18	1.3893(12)
O2–C4	1.3720(11)	Si4–O8	1.6306(8)	C18–C19	1.3924(14)
O2–C8	1.4312(14)	Si4–C26	1.8567(11)	C19–C20	1.3922(13)
O3–C6	1.3722(11)	Si4–C27	1.8568(12)		
O3–C9	1.4260(11)	Si4–C28	1.8635(12)		
O4–Si1–C10	106.14(4)	O1–C2–C3	120.96(8)	C26–Si4–C28	109.70(6)
O4–Si1–C11	110.80(4)	C1–C2–C3	123.05(8)	C27–Si4–C28	109.80(6)
C10–Si1–C11	106.43(5)	C4–C3–C2	118.38(8)	C16–O5–C21	117.56(8)
O4–Si1–C1	108.11(4)	O2–C4–C3	123.00(9)	C18–O6–C22	117.22(8)
C10–Si1–C1	114.30(4)	O2–C4–C5	115.37(8)	C20–O7–C23	117.84(8)
C11–Si1–C1	110.96(4)	C3–C4–C5	121.63(8)	Si4–O8–Si3	152.79(5)
O4–Si2–C13	110.57(5)	C4–C5–C6	118.05(8)	C16–C15–C20	115.23(8)
O4–Si2–C14	106.32(4)	O3–C6–C5	122.33(8)	C16–C15–Si3	125.79(6)
C13–Si2–C14	110.46(5)	O3–C6–C1	114.23(8)	C20–C15–Si3	118.97(7)
O4–Si2–C12	109.55(5)	C5–C6–C1	123.44(8)	O5–C16–C17	120.94(8)
C13–Si2–C12	110.29(6)	O8–Si3–C24	106.39(4)	O5–C16–C15	116.07(8)
C14–Si2–C12	109.58(5)	O8–Si3–C25	110.36(5)	C17–C16–C15	122.99(8)
C2–O1–C7	117.62(7)	C24–Si3–C25	106.29(5)	C18–C17–C16	118.64(9)
C4–O2–C8	117.12(8)	O8–Si3–C15	109.16(4)	O6–C18–C17	123.27(9)
C6–O3–C9	117.87(8)	C24–Si3–C15	113.78(5)	O6–C18–C19	115.45(8)
Si2–O4–Si1	156.46(5)	C25–Si3–C15	110.75(4)	C17–C18–C19	121.28(9)
C2–C1–C6	115.44(8)	O8–Si4–C26	109.35(5)	C20–C19–C18	118.14(8)
C2–C1–Si1	125.54(6)	O8–Si4–C27	110.70(5)	O7–C20–C19	122.35(8)
C6–C1–Si1	119.02(7)	C26–Si4–C27	110.14(6)	O7–C20–C15	113.94(8)
O1–C2–C1	115.99(7)	O8–Si4–C28	107.10(5)	C19–C20–C15	123.71(9)

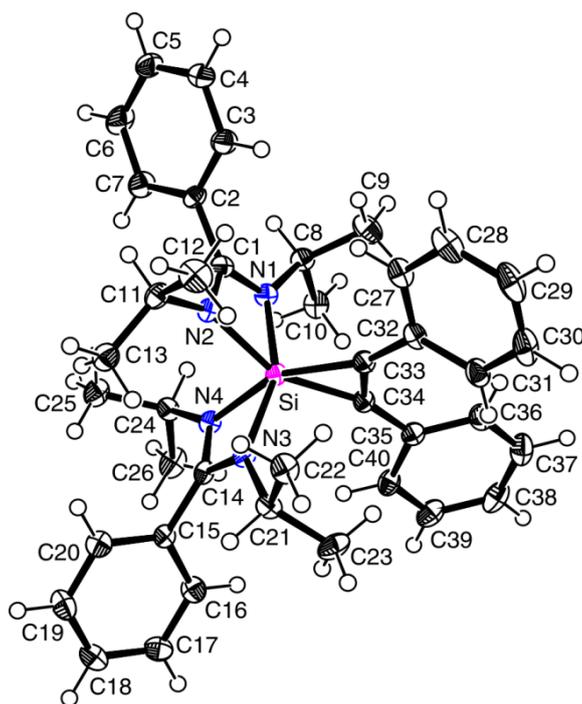
Verbindung **34**

Abb. A11: Struktur von **34** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **34**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	1813(1)	2363(1)	3092(1)	16(1)
N1	2732(2)	1682(1)	3809(1)	19(1)
N2	684(2)	1684(1)	3409(1)	17(1)
N3	539(2)	3079(1)	2720(1)	17(1)
N4	1731(2)	3022(1)	3878(1)	17(1)
C1	1684(2)	1337(1)	3837(1)	19(1)
C2	1665(2)	661(1)	4256(2)	18(1)
C3	1572(3)	27(1)	3859(2)	26(1)
C4	1613(3)	-607(2)	4248(2)	30(1)
C5	1754(3)	-616(2)	5042(2)	29(1)
C6	1829(3)	15(2)	5442(2)	33(1)
C7	1784(3)	652(2)	5059(2)	27(1)
C8	4029(2)	1392(1)	4068(2)	21(1)
C9	4377(3)	973(2)	3421(2)	32(1)
C10	4987(2)	1976(1)	4357(2)	26(1)

Fortsetzung von Tabelle A27:

C11	-643(2)	1461(1)	3320(2)	22(1)
C12	-1176(3)	1107(2)	2535(2)	32(1)
C13	-1478(2)	2070(1)	3444(2)	26(1)
C14	837(2)	3411(1)	3400(1)	16(1)
C15	299(2)	4096(1)	3562(1)	16(1)
C16	946(2)	4716(1)	3496(2)	24(1)
C17	452(3)	5359(1)	3634(2)	26(1)
C18	-689(3)	5390(2)	3834(2)	26(1)
C19	-1340(3)	4778(2)	3895(2)	30(1)
C20	-854(3)	4133(1)	3758(2)	25(1)
C21	-136(2)	3419(1)	1984(1)	20(1)
C22	-865(3)	2864(1)	1423(2)	25(1)
C23	765(3)	3827(2)	1617(2)	30(1)
C24	2195(2)	3066(1)	4730(1)	19(1)
C25	1166(3)	2898(2)	5139(2)	27(1)
C26	2872(3)	3763(2)	5007(2)	29(1)
C27	1453(2)	1010(1)	1429(2)	24(1)
C28	1178(3)	610(2)	750(2)	33(1)
C29	1413(3)	887(2)	87(2)	35(1)
C30	1914(3)	1552(2)	90(2)	34(1)
C31	2210(3)	1950(2)	772(2)	27(1)
C32	1983(2)	1682(1)	1458(2)	20(1)
C33	2204(2)	2091(1)	2183(2)	19(1)
C34	2980(2)	2616(1)	2549(1)	19(1)
C35	4073(2)	3020(1)	2443(2)	21(1)
C36	4884(3)	2801(2)	1995(2)	26(1)
C37	5911(3)	3211(2)	1938(2)	33(1)
C38	6166(3)	3844(2)	2333(2)	32(1)
C39	5392(3)	4064(2)	2791(2)	29(1)
C40	4368(3)	3657(1)	2854(2)	24(1)

Tabelle A28: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **34**.

Si-N1	1.910(2)	C2-C7	1.404(4)	C24-C25	1.522(4)
Si-N2	1.966(2)	C3-C4	1.387(4)	C24-C26	1.535(4)
Si-N3	1.934(2)	C4-C5	1.386(4)	C27-C28	1.395(4)
Si-N4	1.901(2)	C5-C6	1.388(4)	C27-C32	1.400(4)
Si-C1	2.388(3)	C6-C7	1.387(4)	C28-C29	1.380(4)
Si-C14	2.392(3)	C8-C9	1.530(4)	C29-C30	1.379(4)

Fortsetzung von Tabelle A28:

Si-C33	1.857(3)	C8-C10	1.521(4)	C30-C31	1.398(4)
Si-C34	1.853(3)	C11-C12	1.525(4)	C31-C32	1.406(4)
N1-C1	1.329(3)	C11-C13	1.525(4)	C32-C33	1.475(3)
N1-C8	1.474(3)	C14-C15	1.488(3)	C33-C34	1.361(4)
N2-C1	1.332(3)	C15-C16	1.396(4)	C34-C35	1.471(4)
N2-C11	1.475(3)	C15-C20	1.391(4)	C35-C36	1.401(4)
N3-C14	1.331(3)	C16-C17	1.384(4)	C35-C40	1.411(4)
N3-C21	1.477(3)	C17-C18	1.381(4)	C36-C37	1.390(4)
N4-C14	1.338(3)	C18-C19	1.383(4)	C37-C38	1.387(4)
N4-C24	1.474(3)	C19-C20	1.385(4)	C38-C39	1.384(4)
C1-C2	1.491(3)	C21-C22	1.528(3)	C39-C40	1.386(4)
C2-C3	1.390(4)	C21-C23	1.527(4)		
C34-Si-C33	43.03(11)	C14-N3-C21	123.2(2)	C16-C15-C14	119.5(2)
C34-Si-N4	112.70(11)	C14-N3-Si	92.32(15)	C17-C16-C15	120.3(3)
C33-Si-N4	153.51(11)	C21-N3-Si	139.44(17)	C18-C17-C16	120.1(3)
C34-Si-N1	102.45(10)	C14-N4-C24	128.4(2)	C17-C18-C19	119.9(3)
C33-Si-N1	101.31(10)	C14-N4-Si	93.57(15)	C18-C19-C20	120.4(3)
N4-Si-N1	94.10(9)	C24-N4-Si	136.83(16)	C19-C20-C15	120.1(3)
C34-Si-N3	99.56(10)	N1-C1-N2	108.3(2)	N3-C21-C23	112.3(2)
C33-Si-N3	101.81(10)	N1-C1-C2	124.8(2)	N3-C21-C22	109.4(2)
N4-Si-N3	67.68(9)	N2-C1-C2	126.9(2)	C23-C21-C22	110.7(2)
N1-Si-N3	155.68(10)	N1-C1-Si	53.01(13)	N4-C24-C25	112.7(2)
C34-Si-N2	152.59(11)	N2-C1-Si	55.42(13)	N4-C24-C26	112.8(2)
C33-Si-N2	111.84(11)	C2-C1-Si	174.84(19)	C25-C24-C26	112.3(2)
N4-Si-N2	93.88(9)	C3-C2-C7	118.9(2)	C28-C27-C32	121.5(3)
N1-Si-N2	67.62(9)	C3-C2-C1	120.1(2)	C29-C28-C27	119.4(3)
N3-Si-N2	96.61(9)	C7-C2-C1	120.9(2)	C30-C29-C28	120.6(3)
C34-Si-C1	130.69(10)	C4-C3-C2	120.8(3)	C29-C30-C31	120.2(3)
C33-Si-C1	108.56(10)	C5-C4-C3	120.1(3)	C30-C31-C32	120.6(3)
N4-Si-C1	96.24(9)	C4-C5-C6	119.5(3)	C27-C32-C31	117.7(3)
N1-Si-C1	33.78(8)	C7-C6-C5	120.8(3)	C27-C32-C33	119.0(2)
N3-Si-C1	128.79(9)	C6-C7-C2	119.8(3)	C31-C32-C33	123.2(2)
N2-Si-C1	33.90(8)	N1-C8-C10	110.3(2)	C34-C33-C32	138.4(2)
C34-Si-C14	108.11(10)	N1-C8-C9	111.4(2)	C34-C33-Si	68.32(16)
C33-Si-C14	130.64(10)	C9-C8-C10	110.7(2)	C32-C33-Si	153.2(2)
N4-Si-C14	33.94(8)	N2-C11-C13	111.7(2)	C33-C34-C35	138.1(2)
N1-Si-C14	126.80(9)	N2-C11-C12	110.7(2)	C33-C34-Si	68.65(16)
N3-Si-C14	33.79(8)	C13-C11-C12	111.7(2)	C35-C34-Si	153.2(2)
N2-Si-C14	97.63(9)	N3-C14-N4	106.3(2)	C36-C35-C40	117.4(2)

Fortsetzung von Tabelle A28:

C1–Si–C14	117.43(9)	N3–C14–C15	125.4(2)	C36–C35–C34	124.8(2)
C1–N1–C8	124.3(2)	N4–C14–C15	128.3(2)	C40–C35–C34	117.7(2)
C1–N1–Si	93.21(15)	N3–C14–Si	53.89(12)	C37–C36–C35	121.0(3)
C8–N1–Si	139.11(17)	N4–C14–Si	52.49(12)	C38–C37–C36	120.6(3)
C1–N2–C11	123.3(2)	C15–C14–Si	175.32(18)	C39–C38–C37	119.5(3)
C1–N2–Si	90.68(15)	C20–C15–C16	119.2(2)	C38–C39–C40	120.4(3)
C11–N2–Si	145.91(17)	C20–C15–C14	121.3(2)	C39–C40–C35	121.1(3)

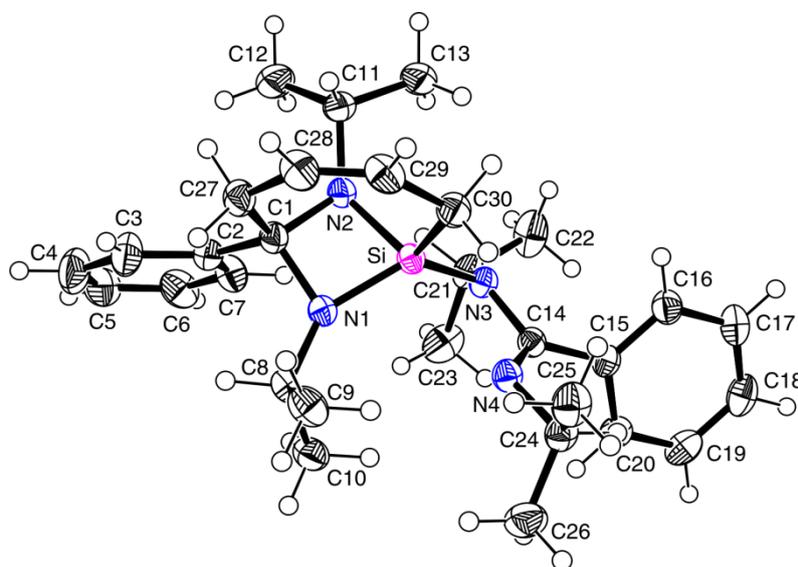
Verbindung **36**Abb. A12: Struktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A29: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **36**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	1618(1)	2440(1)	1840(1)	24(1)
N1	2803(1)	3557(1)	2674(1)	26(1)
N2	1952(1)	3198(1)	841(1)	27(1)
N3	18(1)	2407(1)	2067(1)	25(1)
N4	879(1)	1809(1)	3518(1)	27(1)
C1	3176(1)	3814(1)	1609(1)	28(1)
C2	3400(1)	5166(1)	1839(1)	31(1)

Fortsetzung von Tabelle A29:

C3	4581(2)	5819(1)	1911(2)	45(1)
C4	4726(2)	7045(2)	2140(2)	54(1)
C5	3697(2)	7637(1)	2297(2)	49(1)
C6	2515(2)	7001(1)	2250(1)	45(1)
C7	2373(1)	5784(1)	2026(1)	38(1)
C8	3609(1)	4016(1)	3821(1)	29(1)
C9	4250(1)	3055(1)	4116(1)	39(1)
C10	2850(1)	4631(1)	4791(1)	36(1)
C11	1871(1)	2794(1)	-454(1)	31(1)
C12	2072(2)	3840(2)	-917(1)	47(1)
C13	576(1)	2051(2)	-995(1)	42(1)
C14	-161(1)	1933(1)	2970(1)	25(1)
C15	-1468(1)	1539(1)	3183(1)	26(1)
C16	-2246(1)	581(1)	2318(1)	33(1)
C17	-3442(1)	179(1)	2525(1)	40(1)
C18	-3864(1)	730(1)	3591(1)	40(1)
C19	-3101(1)	1684(1)	4454(1)	37(1)
C20	-1901(1)	2086(1)	4258(1)	30(1)
C21	-754(1)	3275(1)	1814(1)	31(1)
C22	-2067(1)	2712(2)	1117(2)	49(1)
C23	-812(2)	4310(2)	2941(2)	48(1)
C24	872(1)	1109(1)	4331(1)	32(1)
C25	1699(1)	144(1)	3941(1)	41(1)
C26	1338(2)	1925(2)	5601(1)	45(1)
C27	4317(1)	3217(1)	1168(1)	33(1)
C28	4251(1)	1882(1)	844(1)	38(1)
C29	3404(1)	978(1)	858(1)	36(1)
C30	2095(1)	935(1)	1233(1)	32(1)

Tabelle A30: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36**.

Si-N1	1.7085(11)	C1-C2	1.5398(18)	C15-C16	1.3946(18)
Si-N2	1.7584(11)	C1-C27	1.5357(18)	C15-C20	1.3930(19)
Si-N3	1.7574(10)	C2-C3	1.3896(18)	C16-C17	1.3898(18)
Si-C1	2.3083(12)	C2-C7	1.390(2)	C17-C18	1.380(2)
Si-C30	1.8650(14)	C3-C4	1.393(2)	C18-C19	1.384(2)
N1-C1	1.4841(16)	C4-C5	1.372(3)	C19-C20	1.3877(18)
N1-C8	1.4579(16)	C5-C6	1.388(2)	C21-C22	1.5276(19)
N2-C1	1.4935(15)	C6-C7	1.383(2)	C21-C23	1.524(2)

Fortsetzung von Tabelle A30:

N2-C11	1.4620(16)	C8-C9	1.522(2)	C24-C25	1.516(2)
N3-C14	1.3919(16)	C8-C10	1.5216(19)	C24-C26	1.522(2)
N3-C21	1.4865(17)	C11-C12	1.528(2)	C27-C28	1.512(2)
N4-C14	1.2870(16)	C11-C13	1.5223(18)	C28-C29	1.337(2)
N4-C24	1.4768(16)	C14-C15	1.4971(16)	C29-C30	1.5109(18)
N1-Si-N3	123.69(5)	N2-C1-C27	112.71(10)	N4-C14-N3	113.79(10)
N1-Si-N2	78.10(5)	N1-C1-C2	110.99(10)	N4-C14-C15	125.24(11)
N3-Si-N2	110.66(5)	N2-C1-C2	113.17(11)	N3-C14-C15	120.83(11)
N1-Si-C30	115.69(6)	C27-C1-C2	112.32(10)	C20-C15-C16	119.37(11)
N3-Si-C30	113.94(6)	N1-C1-Si	47.69(5)	C20-C15-C14	120.80(11)
N2-Si-C30	107.11(6)	N2-C1-Si	49.62(5)	C16-C15-C14	119.77(11)
N1-Si-C1	39.97(5)	C27-C1-Si	110.49(9)	C17-C16-C15	120.24(13)
N3-Si-C1	135.72(5)	C2-C1-Si	137.09(9)	C18-C17-C16	119.93(13)
N2-Si-C1	40.32(4)	C3-C2-C7	117.59(13)	C17-C18-C19	120.25(12)
C30-Si-C1	107.88(5)	C3-C2-C1	123.90(13)	C18-C19-C20	120.20(13)
C8-N1-C1	122.30(9)	C7-C2-C1	118.47(11)	C19-C20-C15	120.00(13)
C8-N1-Si	142.81(9)	C2-C3-C4	121.22(16)	N3-C21-C23	111.41(12)
C1-N1-Si	92.34(7)	C5-C4-C3	120.42(15)	N3-C21-C22	114.02(12)
C11-N2-C1	120.66(9)	C4-C5-C6	119.07(15)	C23-C21-C22	112.42(13)
C11-N2-Si	132.21(9)	C7-C6-C5	120.43(16)	N4-C24-C25	109.50(11)
C1-N2-Si	90.06(7)	C6-C7-C2	121.25(13)	N4-C24-C26	110.01(11)
C14-N3-C21	123.17(10)	N1-C8-C9	112.39(11)	C25-C24-C26	110.96(12)
C14-N3-Si	108.42(8)	N1-C8-C10	110.07(10)	C28-C27-C1	119.97(10)
C21-N3-Si	121.56(8)	C9-C8-C10	111.82(12)	C29-C28-C27	136.16(13)
C14-N4-C24	121.27(10)	N2-C11-C13	108.93(10)	C28-C29-C30	132.07(14)
N1-C1-N2	94.39(8)	N2-C11-C12	111.70(11)	C29-C30-Si	112.98(9)
N1-C1-C27	112.04(11)	C13-C11-C12	109.88(12)		

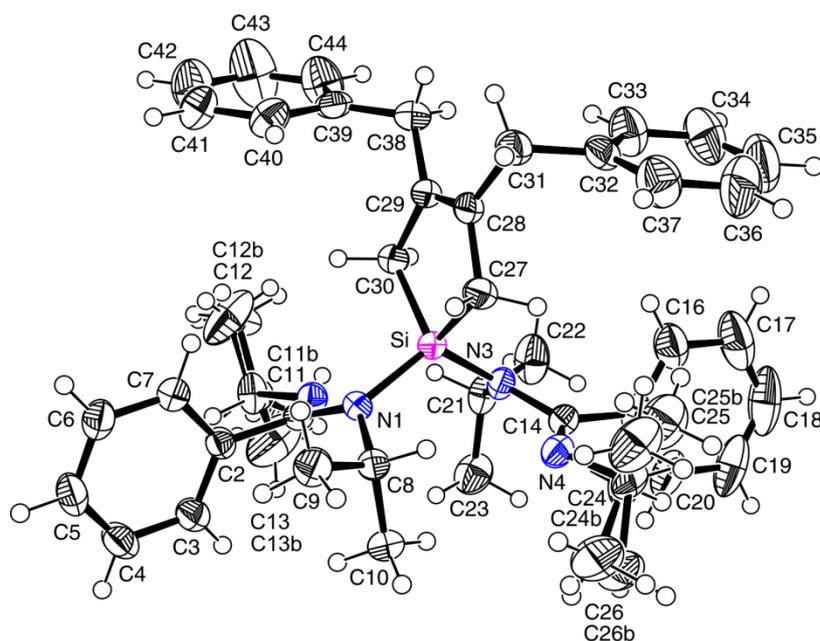
Verbindung **41**

Abb. A13: Struktur von **41** 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 **41**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	4895(1)	3992(1)	2321(1)	29(1)
N1	4907(2)	3158(1)	1618(1)	29(1)
N2	7285(2)	2007(1)	1602(1)	34(1)
N3	5000(2)	3032(1)	3057(1)	32(1)
N4	2715(2)	3076(2)	3131(1)	36(1)
C1	6239(2)	2353(2)	1291(1)	30(1)
C2	6374(2)	2058(2)	585(1)	31(1)
C3	6660(2)	714(2)	382(1)	39(1)
C4	6728(2)	474(2)	-268(1)	46(1)
C5	6536(2)	1557(2)	-721(1)	46(1)
C6	6295(2)	2887(2)	-528(1)	42(1)
C7	6217(2)	3138(2)	121(1)	36(1)
C8	3593(2)	2918(2)	1540(1)	32(1)
C9	3077(2)	3405(2)	893(1)	42(1)
C10	3715(2)	1405(2)	1707(1)	42(1)
C11	8779(12)	1399(12)	1253(8)	35(4)

Fortsetzung von Tabelle A31:

C11b	8730(20)	1388(15)	1296(11)	50(5)
C12	9369(15)	2545(13)	1089(7)	91(4)
C12b	9507(15)	2415(11)	1197(7)	74(4)
C13	9633(10)	423(9)	1767(4)	52(2)
C13b	9439(13)	40(13)	1589(8)	97(5)
C14	3737(2)	2946(2)	3428(1)	34(1)
C15	3620(2)	2878(2)	4157(1)	41(1)
C16	3535(3)	4032(3)	4477(1)	59(1)
C17	3389(3)	4001(4)	5154(1)	85(1)
C18	3337(3)	2811(4)	5504(1)	91(1)
C19	3416(3)	1673(3)	5191(1)	77(1)
C20	3545(2)	1695(2)	4522(1)	55(1)
C21	6403(2)	2029(2)	3183(1)	41(1)
C22	6858(3)	2251(3)	3802(1)	63(1)
C23	6483(3)	523(2)	3135(1)	55(1)
C24	1254(17)	3260(17)	3502(8)	42(4)
C24b	1350(20)	3150(20)	3469(9)	47(5)
C25	192(7)	4557(8)	3260(5)	72(2)
C25b	421(9)	4689(9)	3587(6)	72(2)
C26	983(7)	1942(7)	3386(5)	69(2)
C26b	653(8)	2486(11)	3064(5)	72(2)
C27	3322(2)	5651(2)	2439(1)	36(1)
C28	3969(2)	6769(2)	2433(1)	35(1)
C29	5382(2)	6386(2)	2308(1)	37(1)
C30	6247(2)	4863(2)	2177(1)	36(1)
C31	2925(2)	8208(2)	2617(1)	43(1)
C32	2301(2)	8251(2)	3333(1)	40(1)
C33	3139(3)	8133(2)	3797(1)	61(1)
C34	2608(4)	8151(3)	4452(1)	80(1)
C35	1237(4)	8270(3)	4662(1)	86(1)
C36	384(4)	8367(3)	4217(2)	94(1)
C37	912(3)	8367(3)	3545(1)	67(1)
C38	6222(2)	7343(2)	2313(1)	51(1)
C39	7468(2)	7105(2)	1763(1)	40(1)
C40	7314(2)	7070(2)	1122(1)	48(1)
C41	8459(2)	6844(2)	620(1)	54(1)
C42	9775(3)	6642(3)	748(1)	74(1)
C43	9945(3)	6675(4)	1375(2)	102(1)
C44	8807(3)	6903(3)	1880(1)	71(1)

Tabelle A32: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **41**.

Si–N1	1.7651(14)	C6–C7	1.389(2)	C27–C28	1.518(2)
Si–N3	1.7569(14)	C8–C9	1.525(2)	C28–C29	1.335(3)
Si–C27	1.8773(19)	C8–C10	1.532(2)	C28–C31	1.516(2)
Si–C30	1.8699(18)	C11–C12	1.496(18)	C29–C30	1.520(2)
N1–C1	1.398(2)	C11b–C12b	1.52(2)	C29–C38	1.523(2)
N1–C8	1.489(2)	C11–C13	1.571(12)	C31–C32	1.516(3)
N2–C1	1.281(2)	C11b–C13b	1.459(17)	C32–C33	1.381(3)
N2–C11	1.497(15)	C14–C15	1.509(2)	C32–C37	1.372(3)
N2–C11b	1.43(2)	C15–C16	1.383(3)	C33–C34	1.378(3)
N3–C14	1.406(2)	C15–C20	1.400(3)	C34–C35	1.353(4)
N3–C21	1.491(2)	C16–C17	1.397(3)	C35–C36	1.364(5)
N4–C14	1.273(2)	C17–C18	1.385(4)	C36–C37	1.412(4)
N4–C24	1.504(16)	C18–C19	1.363(4)	C38–C39	1.514(3)
N4–C24b	1.42(2)	C19–C20	1.382(3)	C39–C40	1.387(3)
C1–C2	1.508(2)	C21–C22	1.517(3)	C39–C44	1.374(3)
C2–C3	1.396(2)	C21–C23	1.535(3)	C40–C41	1.385(3)
C2–C7	1.397(2)	C24–C25	1.507(17)	C41–C42	1.360(3)
C3–C4	1.389(3)	C24b–C25b	1.54(2)	C42–C43	1.362(4)
C4–C5	1.384(3)	C24–C26	1.528(14)	C43–C44	1.385(4)
C5–C6	1.385(3)	C24b–C26b	1.54(2)		
N3–Si–N1	118.36(6)	N1–C8–C10	111.18(14)	C28–C27–Si	104.26(13)
N3–Si–C30	110.02(8)	C9–C8–C10	111.85(14)	C29–C28–C31	126.35(16)
N1–Si–C30	111.32(8)	C12–C11–N2	108.5(9)	C29–C28–C27	117.85(15)
N3–Si–C27	109.40(8)	C12–C11–C13	106.6(9)	C31–C28–C27	115.66(17)
N1–Si–C27	110.26(8)	N2–C11–C13	105.3(11)	C28–C29–C30	118.21(15)
C30–Si–C27	94.99(8)	N2–C11b–C13b	112.2(15)	C28–C29–C38	125.41(17)
C1–N1–C8	121.19(13)	N2–C11b–C12b	112.0(12)	C30–C29–C38	116.33(17)
C1–N1–Si	116.49(11)	C13b–C11b–C12b	116.7(12)	C29–C30–Si	104.19(13)
C8–N1–Si	118.57(11)	N4–C14–N3	117.91(15)	C32–C31–C28	110.96(14)
C1–N2–C11b	122.7(7)	N4–C14–C15	124.00(17)	C37–C32–C33	117.7(2)
C1–N2–C11	120.4(5)	N3–C14–C15	117.68(15)	C37–C32–C31	121.86(19)
C14–N3–C21	120.08(13)	C16–C15–C20	119.03(19)	C33–C32–C31	120.4(2)
C14–N3–Si	118.19(11)	C16–C15–C14	119.13(17)	C34–C33–C32	121.8(3)
C21–N3–Si	119.51(11)	C20–C15–C14	121.80(18)	C35–C34–C33	120.6(3)
C14–N4–C24b	122.1(7)	C15–C16–C17	119.9(2)	C34–C35–C36	119.2(3)
C14–N4–C24	120.8(6)	C18–C17–C16	120.0(3)	C35–C36–C37	120.7(3)
N2–C1–N1	117.12(15)	C19–C18–C17	120.3(2)	C32–C37–C36	120.0(3)
N2–C1–C2	124.39(16)	C18–C19–C20	120.4(2)	C39–C38–C29	113.95(15)

Fortsetzung von Tabelle A32:

N1–C1–C2	118.28(14)	C19–C20–C15	120.4(2)	C44–C39–C40	117.1(2)
C3–C2–C7	118.87(15)	N3–C21–C22	115.53(17)	C44–C39–C38	121.24(19)
C3–C2–C1	121.19(14)	N3–C21–C23	110.92(15)	C40–C39–C38	121.67(18)
C7–C2–C1	119.94(14)	C22–C21–C23	111.80(17)	C41–C40–C39	121.47(19)
C4–C3–C2	120.21(16)	N4–C24–C25	109.5(9)	C42–C41–C40	120.4(2)
C5–C4–C3	120.46(16)	N4–C24–C26	105.3(12)	C41–C42–C43	118.9(3)
C4–C5–C6	119.77(17)	C25–C24–C26	112.7(8)	C42–C43–C44	121.1(3)
C5–C6–C7	120.15(16)	N4–C24b–C25b	109.1(11)	C39–C44–C43	121.0(2)
C6–C7–C2	120.48(16)	N4–C24b–C26b	109.7(15)		
N1–C8–C9	115.72(13)	C25b–C24b–C26b	109.9(12)		

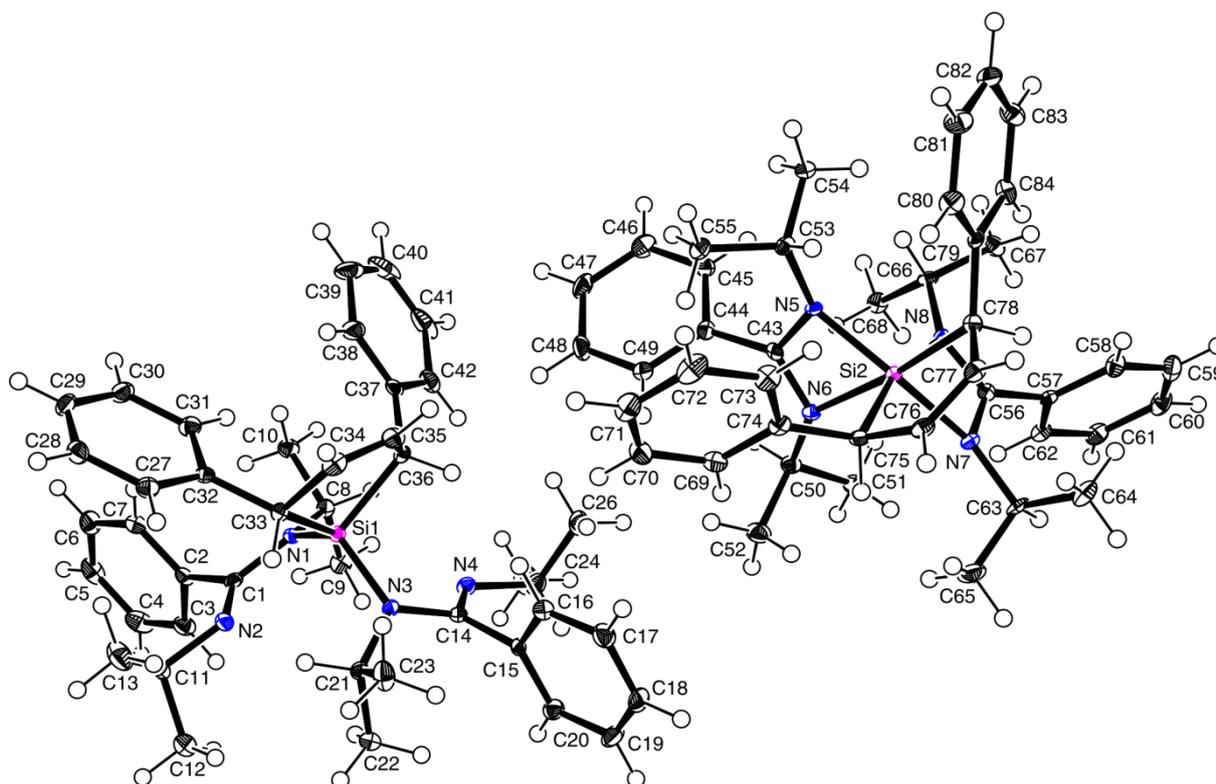
Verbindung **42**

Abb. A14: Struktur von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **42**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	2891(1)	5530(1)	6002(1)	9(1)
N1	1477(2)	5798(1)	6241(1)	10(1)
N2	2789(2)	5321(1)	6639(1)	13(1)
N3	3211(2)	4579(1)	5946(1)	10(1)
N4	1137(2)	4410(1)	5675(1)	13(1)
C1	1683(3)	5685(1)	6564(1)	12(1)
C2	692(3)	6022(1)	6801(1)	13(1)
C3	-269(3)	5586(2)	6964(1)	18(1)
C4	-1148(3)	5900(2)	7190(1)	22(1)
C5	-1057(3)	6649(2)	7259(1)	23(1)
C6	-81(3)	7084(2)	7102(1)	22(1)
C7	785(3)	6776(2)	6874(1)	17(1)
C8	62(2)	5925(1)	6098(1)	12(1)
C9	-1035(3)	5353(2)	6204(1)	18(1)
C10	-461(3)	6723(1)	6130(1)	16(1)
C11	3210(3)	5214(2)	6970(1)	14(1)
C12	3122(3)	4396(2)	7048(1)	23(1)
C13	4705(3)	5495(2)	7014(1)	26(1)
C14	2389(3)	4182(1)	5729(1)	12(1)
C15	3116(3)	3579(1)	5545(1)	11(1)
C16	4186(3)	3783(2)	5339(1)	15(1)
C17	4854(3)	3263(2)	5152(1)	19(1)
C18	4456(3)	2524(2)	5170(1)	21(1)
C19	3400(3)	2311(2)	5372(1)	21(1)
C20	2721(3)	2833(2)	5560(1)	16(1)
C21	4191(3)	4168(2)	6162(1)	13(1)
C22	3497(3)	3485(2)	6305(1)	21(1)
C23	5633(3)	3993(2)	6022(1)	22(1)
C24	303(3)	4067(2)	5418(1)	16(1)
C25	-1243(3)	4171(2)	5490(1)	27(1)
C26	685(3)	4412(2)	5099(1)	20(1)
C27	5990(3)	6770(2)	6483(1)	15(1)
C28	6180(3)	7411(2)	6658(1)	18(1)
C29	5164(3)	7957(2)	6655(1)	17(1)
C30	3962(3)	7864(2)	6473(1)	18(1)
C31	3779(3)	7221(2)	6297(1)	15(1)

Fortsetzung von Tabelle A33:

C32	4786(3)	6659(1)	6300(1)	12(1)
C33	4667(2)	5956(1)	6102(1)	11(1)
C34	5254(3)	6078(1)	5773(1)	15(1)
C35	4391(3)	6047(1)	5528(1)	16(1)
C36	2830(3)	5918(1)	5578(1)	12(1)
C37	1984(3)	6602(2)	5486(1)	14(1)
C38	2567(3)	7312(2)	5500(1)	24(1)
C39	1805(4)	7930(2)	5406(1)	35(1)
C40	442(4)	7853(2)	5298(1)	42(1)
C41	-153(3)	7153(2)	5279(1)	32(1)
C42	615(3)	6538(2)	5370(1)	20(1)
Si2	4358(1)	4109(1)	3546(1)	9(1)
N5	4223(2)	5081(1)	3698(1)	9(1)
N6	3074(2)	4195(1)	3929(1)	10(1)
N7	3570(2)	3147(1)	3404(1)	11(1)
N8	2703(2)	4212(1)	3281(1)	10(1)
C43	3336(2)	4917(1)	3934(1)	10(1)
C44	2684(3)	5474(1)	4148(1)	12(1)
C45	1949(3)	6071(1)	4018(1)	14(1)
C46	1375(3)	6615(2)	4210(1)	19(1)
C47	1520(3)	6564(2)	4533(1)	21(1)
C48	2232(3)	5972(2)	4665(1)	21(1)
C49	2807(3)	5427(2)	4476(1)	15(1)
C50	1984(3)	3834(1)	4124(1)	13(1)
C51	1035(3)	3324(2)	3930(1)	16(1)
C52	2630(3)	3385(2)	4393(1)	19(1)
C53	5153(3)	5740(1)	3672(1)	11(1)
C54	4597(3)	6315(1)	3438(1)	15(1)
C55	5524(3)	6116(1)	3984(1)	15(1)
C56	2600(2)	3491(1)	3230(1)	10(1)
C57	1648(3)	3118(1)	2998(1)	11(1)
C58	2066(3)	3075(1)	2683(1)	16(1)
C59	1198(3)	2752(2)	2460(1)	20(1)
C60	-93(3)	2465(2)	2550(1)	20(1)
C61	-513(3)	2498(2)	2862(1)	17(1)
C62	359(3)	2825(1)	3086(1)	14(1)
C63	3829(3)	2342(1)	3371(1)	14(1)
C64	4889(3)	2160(2)	3111(1)	21(1)
C65	4296(3)	2000(2)	3682(1)	22(1)
C66	1742(3)	4819(1)	3194(1)	11(1)

Fortsetzung von Tabelle A33:

C67	1131(3)	4785(2)	2862(1)	15(1)
C68	532(3)	4882(2)	3430(1)	14(1)
C69	6064(3)	4217(2)	4366(1)	16(1)
C70	6689(3)	4641(2)	4603(1)	21(1)
C71	7884(3)	5055(2)	4539(1)	22(1)
C72	8429(3)	5054(2)	4237(1)	23(1)
C73	7783(3)	4643(2)	4000(1)	17(1)
C74	6590(3)	4210(1)	4059(1)	12(1)
C75	5938(3)	3727(1)	3805(1)	12(1)
C76	7032(3)	3512(1)	3565(1)	13(1)
C77	6907(3)	3740(1)	3268(1)	14(1)
C78	5602(3)	4149(1)	3168(1)	11(1)
C79	5903(3)	4850(1)	2986(1)	11(1)
C80	7166(3)	5234(2)	3015(1)	16(1)
C81	7454(3)	5859(2)	2836(1)	20(1)
C82	6485(3)	6122(2)	2621(1)	18(1)
C83	5216(3)	5750(2)	2589(1)	18(1)
C84	4942(3)	5123(2)	2768(1)	15(1)

Tabelle A34: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **42**.

Si1–N1	1.754(2)	C28–C29	1.379(4)	C47–C48	1.380(4)
Si1–N3	1.756(2)	C29–C30	1.389(4)	C48–C49	1.383(4)
Si1–C33	1.902(3)	C30–C31	1.390(4)	C50–C51	1.527(4)
Si1–C36	1.928(3)	C31–C32	1.393(4)	C50–C52	1.528(4)
N1–C1	1.398(3)	C32–C33	1.524(4)	C53–C54	1.531(4)
N1–C8	1.494(3)	C33–C34	1.520(4)	C53–C55	1.527(4)
N2–C1	1.280(3)	C34–C35	1.328(4)	C56–C57	1.497(3)
N2–C11	1.472(3)	C35–C36	1.517(4)	C57–C58	1.396(4)
N3–C14	1.403(3)	C36–C37	1.523(4)	C57–C62	1.386(3)
N3–C21	1.500(3)	C37–C38	1.395(4)	C58–C59	1.383(4)
N4–C14	1.281(3)	C37–C42	1.397(4)	C59–C60	1.385(4)
N4–C24	1.484(3)	C38–C39	1.386(4)	C60–C61	1.384(4)
C1–C2	1.504(3)	C39–C40	1.381(5)	C61–C62	1.392(4)
C2–C3	1.390(4)	C40–C41	1.385(5)	C63–C64	1.530(4)
C2–C7	1.395(4)	C41–C42	1.381(4)	C63–C65	1.520(4)
C3–C4	1.391(4)	Si2–N5	1.870(2)	C66–C67	1.523(4)
C4–C5	1.383(4)	Si2–N6	2.036(2)	C66–C68	1.531(4)
C5–C6	1.385(4)	Si2–N7	1.981(2)	C69–C70	1.394(4)

Fortsetzung von Tabelle A34:

C6–C7	1.387(4)	Si2–N8	1.943(2)	C69–C74	1.398(4)
C8–C9	1.532(4)	Si2–C43	2.403(3)	C70–C71	1.385(4)
C8–C10	1.527(4)	Si2–C56	2.415(3)	C71–C72	1.385(4)
C11–C12	1.510(4)	Si2–C75	1.983(3)	C72–C73	1.389(4)
C11–C13	1.521(4)	Si2–C78	1.996(3)	C73–C74	1.399(4)
C14–C15	1.504(4)	N5–C43	1.344(3)	C74–C75	1.516(4)
C15–C16	1.391(4)	N5–C53	1.484(3)	C75–C76	1.506(4)
C15–C20	1.397(4)	N6–C43	1.324(3)	C76–C77	1.329(4)
C16–C17	1.383(4)	N6–C50	1.478(3)	C77–C78	1.505(3)
C17–C18	1.385(4)	N7–C56	1.333(3)	C78–C79	1.507(3)
C18–C19	1.376(4)	N7–C63	1.476(3)	C79–C80	1.391(4)
C19–C20	1.390(4)	N8–C56	1.320(3)	C79–C84	1.392(4)
C21–C22	1.522(4)	N8–C66	1.472(3)	C80–C81	1.385(4)
C21–C23	1.526(4)	C43–C44	1.487(4)	C81–C82	1.381(4)
C24–C25	1.513(4)	C44–C45	1.396(4)	C82–C83	1.387(4)
C24–C26	1.533(4)	C44–C49	1.397(4)	C83–C84	1.384(4)
C27–C28	1.383(4)	C45–C46	1.385(4)		
C27–C32	1.398(4)	C46–C47	1.384(4)		
N1–Si1–N3	118.59(11)	C35–C34–C33	119.2(2)	C45–C44–C49	118.8(2)
N1–Si1–C33	116.05(11)	C34–C35–C36	120.1(2)	C45–C44–C43	119.2(2)
N3–Si1–C33	105.62(11)	C35–C36–C37	110.9(2)	C49–C44–C43	122.0(2)
N1–Si1–C36	114.72(11)	C35–C36–Si1	99.06(17)	C46–C45–C44	120.7(3)
N3–Si1–C36	103.54(11)	C37–C36–Si1	123.30(18)	C47–C46–C45	119.7(3)
C33–Si1–C36	95.18(11)	C38–C37–C42	117.5(3)	C48–C47–C46	120.2(3)
C1–N1–C8	123.1(2)	C38–C37–C36	121.3(3)	C47–C48–C49	120.4(3)
C1–N1–Si1	114.91(17)	C42–C37–C36	121.1(2)	C48–C49–C44	120.2(3)
C8–N1–Si1	119.79(17)	C39–C38–C37	121.0(3)	N6–C50–C51	112.1(2)
C1–N2–C11	121.9(2)	C40–C39–C38	120.4(3)	N6–C50–C52	111.7(2)
C14–N3–C21	119.6(2)	C39–C40–C41	119.6(3)	C51–C50–C52	108.8(2)
C14–N3–Si1	119.24(17)	C42–C41–C40	119.8(3)	N5–C53–C55	115.4(2)
C21–N3–Si1	120.49(17)	C41–C42–C37	121.7(3)	N5–C53–C54	112.5(2)
C14–N4–C24	119.7(2)	N5–Si2–N8	93.11(9)	C55–C53–C54	110.0(2)
N2–C1–N1	115.7(2)	N5–Si2–N7	153.83(10)	N8–C56–N7	108.3(2)
N2–C1–C2	123.7(2)	N8–Si2–N7	66.47(9)	N8–C56–C57	126.4(2)
N1–C1–C2	120.5(2)	N5–Si2–C75	100.72(10)	N7–C56–C57	125.1(2)
C3–C2–C7	118.7(2)	N8–Si2–C75	165.19(10)	N8–C56–Si2	53.42(12)
C3–C2–C1	121.1(2)	N7–Si2–C75	98.76(10)	N7–C56–Si2	55.11(13)
C7–C2–C1	120.1(2)	N5–Si2–C78	106.47(10)	C57–C56–Si2	172.23(18)
C2–C3–C4	120.6(3)	N8–Si2–C78	90.61(10)	C62–C57–C58	119.3(2)

Fortsetzung von Tabelle A34:

C5–C4–C3	120.3(3)	N7–Si2–C78	90.61(10)	C62–C57–C56	121.8(2)
C4–C5–C6	119.4(3)	C75–Si2–C78	90.49(11)	C58–C57–C56	118.9(2)
C5–C6–C7	120.5(3)	N5–Si2–N6	67.25(9)	C59–C58–C57	120.5(3)
C6–C7–C2	120.4(3)	N8–Si2–N6	88.19(10)	C58–C59–C60	119.8(3)
N1–C8–C10	113.7(2)	N7–Si2–N6	94.75(9)	C61–C60–C59	120.2(3)
N1–C8–C9	113.1(2)	C75–Si2–N6	92.29(10)	C60–C61–C62	120.0(3)
C10–C8–C9	112.7(2)	C78–Si2–N6	173.51(10)	C57–C62–C61	120.1(3)
N2–C11–C12	108.7(2)	N5–Si2–C43	33.83(9)	N7–C63–C65	111.4(2)
N2–C11–C13	109.1(2)	N8–Si2–C43	90.65(9)	N7–C63–C64	112.8(2)
C12–C11–C13	110.5(2)	N7–Si2–C43	125.83(9)	C65–C63–C64	110.2(2)
N4–C14–N3	118.2(2)	C75–Si2–C43	97.89(10)	N8–C66–C67	116.1(2)
N4–C14–C15	124.4(2)	C78–Si2–C43	140.27(10)	N8–C66–C68	110.9(2)
N3–C14–C15	116.9(2)	N6–Si2–C43	33.42(8)	C67–C66–C68	108.7(2)
C16–C15–C20	118.5(2)	N5–Si2–C56	125.12(9)	C70–C69–C74	121.7(3)
C16–C15–C14	118.2(2)	N8–Si2–C56	33.06(9)	C71–C70–C69	120.3(3)
C20–C15–C14	123.2(2)	N7–Si2–C56	33.50(8)	C72–C71–C70	119.1(3)
C17–C16–C15	121.3(3)	C75–Si2–C56	132.22(10)	C71–C72–C73	120.3(3)
C16–C17–C18	119.5(3)	C78–Si2–C56	88.85(10)	C72–C73–C74	121.8(3)
C19–C18–C17	120.2(3)	N6–Si2–C56	93.60(9)	C69–C74–C73	116.8(2)
C18–C19–C20	120.4(3)	C43–Si2–C56	112.32(9)	C69–C74–C75	121.5(2)
C19–C20–C15	120.1(3)	C43–N5–C53	127.2(2)	C73–C74–C75	121.7(2)
N3–C21–C22	111.8(2)	C43–N5–Si2	95.41(16)	C76–C75–C74	110.2(2)
N3–C21–C23	115.0(2)	C53–N5–Si2	133.03(17)	C76–C75–Si2	103.77(18)
C22–C21–C23	112.2(2)	C43–N6–C50	123.6(2)	C74–C75–Si2	120.25(17)
N4–C24–C25	108.6(2)	C43–N6–Si2	88.68(15)	C77–C76–C75	120.0(2)
N4–C24–C26	110.7(2)	C50–N6–Si2	146.51(17)	C76–C77–C78	119.5(2)
C25–C24–C26	111.0(2)	C56–N7–C63	121.3(2)	C77–C78–C79	113.5(2)
C28–C27–C32	121.6(3)	C56–N7–Si2	91.39(16)	C77–C78–Si2	104.07(17)
C29–C28–C27	119.9(3)	C63–N7–Si2	145.44(17)	C79–C78–Si2	123.70(18)
C28–C29–C30	119.7(3)	C56–N8–C66	130.0(2)	C80–C79–C84	116.8(2)
C29–C30–C31	120.1(3)	C56–N8–Si2	93.52(15)	C80–C79–C78	122.3(2)
C30–C31–C32	120.9(3)	C66–N8–Si2	136.00(17)	C84–C79–C78	120.8(2)
C31–C32–C27	117.7(2)	N6–C43–N5	108.7(2)	C81–C80–C79	121.7(3)
C31–C32–C33	123.2(2)	N6–C43–C44	126.6(2)	C82–C81–C80	120.6(3)
C27–C32–C33	119.1(2)	N5–C43–C44	124.6(2)	C81–C82–C83	118.7(3)
C34–C33–C32	111.0(2)	N6–C43–Si2	57.90(13)	C84–C83–C82	120.3(3)
C34–C33–Si1	100.28(17)	N5–C43–Si2	50.76(13)	C83–C84–C79	122.0(2)
C32–C33–Si1	121.64(17)	C44–C43–Si2	174.07(19)		

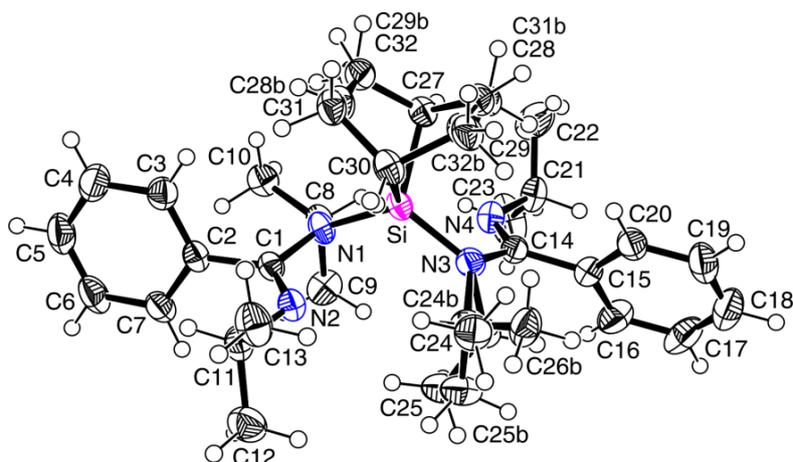
Verbindung **48**

Abb. A15: Struktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **48**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	8240(1)	4131(1)	2026(1)	28(1)
N1	10095(1)	3041(1)	1923(1)	31(1)
N2	9023(2)	1739(1)	2703(1)	33(1)
N3	7730(2)	4877(1)	3024(1)	34(1)
N4	9298(2)	6081(1)	2578(1)	35(1)
C1	10138(2)	1889(1)	2156(1)	29(1)
C2	11419(2)	919(1)	1689(1)	32(1)
C3	11295(2)	747(1)	803(1)	39(1)
C4	12462(2)	-130(2)	350(1)	51(1)
C5	13763(2)	-829(2)	772(1)	55(1)
C6	13888(2)	-672(1)	1651(1)	51(1)
C7	12707(2)	192(1)	2116(1)	39(1)
C8	11590(2)	3420(1)	1805(1)	33(1)
C9	12456(2)	3226(2)	2647(1)	46(1)
C10	12732(2)	2926(1)	1008(1)	40(1)
C11	8840(2)	569(1)	2903(1)	38(1)
C12	9228(2)	252(2)	3855(1)	52(1)
C13	7124(2)	595(2)	2752(1)	50(1)
C14	8124(2)	5924(1)	3081(1)	33(1)
C15	7041(2)	6832(1)	3692(1)	36(1)

Fortsetzung von Tabelle A35:

C16	7643(2)	7238(2)	4391(1)	50(1)
C17	6622(3)	8087(2)	4935(1)	59(1)
C18	5025(3)	8547(2)	4777(1)	57(1)
C19	4426(2)	8160(1)	4083(1)	51(1)
C20	5420(2)	7297(1)	3541(1)	39(1)
C21	9620(2)	7225(1)	2498(1)	40(1)
C22	9318(3)	7720(2)	1574(1)	70(1)
C23	11338(3)	7058(2)	2712(2)	81(1)
C24	7185(5)	4467(3)	3902(2)	34(1)
C24b	6997(12)	4152(7)	3711(5)	34(1)
C25	8597(6)	3704(5)	4379(4)	51(1)
C25b	8055(13)	3888(13)	4480(9)	51(1)
C26	5871(4)	3882(3)	3801(2)	44(1)
C26b	5235(7)	4652(6)	3968(4)	47(2)
C27	7956(2)	5143(1)	1022(1)	33(1)
C27b	6514(2)	3714(1)	1581(1)	35(1)
C28	6115(16)	5697(11)	1180(8)	36(1)
C28b	7270(20)	3510(14)	633(11)	38(1)
C29	5348(19)	4923(13)	1496(10)	39(1)
C29b	8040(20)	4279(18)	326(14)	38(1)
C30	6514(2)	3714(1)	1581(1)	35(1)
C30b	7956(2)	5143(1)	1022(1)	33(1)
C31	7214(16)	3319(10)	645(8)	38(1)
C31b	6200(20)	5864(15)	1214(12)	36(1)
C32	8138(18)	4201(13)	308(10)	38(1)
C32b	5290(30)	4973(17)	1540(13)	39(1)

Tabelle A36: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **48**.

Si–N1	1.7514(13)	C2–C7	1.389(2)	C21–C23	1.508(3)
Si–N3	1.7564(14)	C3–C4	1.389(2)	C24–C25	1.515(7)
Si–C27	1.8947(16)	C4–C5	1.381(3)	C24b–C25b	1.514(17)
Si–C27b	1.8945(17)	C5–C6	1.379(3)	C24–C26	1.524(5)
Si–C30	1.8945(17)	C6–C7	1.395(2)	C24b–C26b	1.498(12)
Si–C30b	1.8947(16)	C8–C9	1.517(2)	C27–C28	1.545(14)
N1–C1	1.3949(18)	C8–C10	1.528(2)	C27b–C28b	1.539(17)
N1–C8	1.4918(19)	C11–C12	1.524(3)	C27–C32	1.562(14)
N2–C1	1.2749(19)	C11–C13	1.517(3)	C27b–C32b	1.57(2)
N2–C11	1.4679(19)	C14–C15	1.5091(19)	C28–C29	1.341(18)

Fortsetzung von Tabelle A36:

N3–C14	1.397(2)	C15–C16	1.390(2)	C28b–C29b	1.33(2)
N3–C24	1.496(3)	C15–C20	1.389(2)	C29–C30	1.505(15)
N3–C24b	1.546(8)	C16–C17	1.389(2)	C29b–C30b	1.50(2)
N4–C14	1.280(2)	C17–C18	1.373(3)	C30–C31	1.538(12)
N4–C21	1.470(2)	C18–C19	1.370(3)	C30b–C31b	1.529(16)
C1–C2	1.5096(19)	C19–C20	1.389(2)	C31–C32	1.548(18)
C2–C3	1.394(2)	C21–C22	1.518(3)	C31b–C32b	1.55(2)
N1–Si–N3	117.37(7)	C3–C2–C1	118.66(14)	N3–C24–C25	111.4(3)
N1–Si–C27b	114.08(6)	C4–C3–C2	120.18(17)	N3–C24–C26	110.0(3)
N3–Si–C27b	114.03(7)	C5–C4–C3	120.31(17)	C25–C24–C26	113.6(3)
N1–Si–C30b	110.92(7)	C6–C5–C4	119.89(15)	C26b–C24b–C25b	114.1(7)
N3–Si–C30b	113.41(6)	C5–C6–C7	120.27(17)	C26b–C24b–N3	115.8(6)
C27b–Si–C30b	81.80(7)	C2–C7–C6	120.09(16)	C25b–C24b–N3	107.5(7)
N1–Si–C27	110.92(7)	N1–C8–C9	110.81(13)	C28–C27–C32	104.4(8)
N3–Si–C27	113.41(6)	N1–C8–C10	115.65(13)	C28–C27–Si	97.4(5)
N1–Si–C30	114.08(6)	C9–C8–C10	111.96(13)	C32–C27–Si	98.3(6)
N3–Si–C30	114.03(7)	N2–C11–C13	108.60(13)	C28b–C27b–C33b	104.1(9)
C27–Si–C30	81.80(7)	N2–C11–C12	108.13(14)	C28b–C27b–Si	95.9(7)
C1–N1–C8	121.92(12)	C13–C11–C12	111.73(14)	C32b–C27b–Si	98.0(8)
C1–N1–Si	118.55(10)	N4–C14–N3	118.48(12)	C29–C28–C27	113.2(10)
C8–N1–Si	117.80(9)	N4–C14–C15	124.55(14)	C29b–C28b–C27b	115.1(15)
C1–N2–C11	121.44(12)	N3–C14–C15	116.80(13)	C28–C29–C30	110.3(11)
C14–N3–C24	111.72(18)	C20–C15–C16	119.08(15)	C28b–C29b–C30b	109.5(16)
C14–N3–C24b	132.1(3)	C20–C15–C14	119.69(14)	C29–C30–C31	107.3(7)
C14–N3–Si	117.84(10)	C16–C15–C14	121.21(15)	C29–C30–Si	98.5(6)
C24–N3–Si	129.46(16)	C17–C16–C15	119.96(18)	C31–C30–Si	101.7(5)
C24b–N3–Si	109.9(3)	C18–C17–C16	120.51(18)	C29b–C30b–C31b	109.0(10)
C14–N4–C21	121.51(12)	C19–C18–C17	119.85(16)	C29b–C30b–Si	99.9(8)
N2–C1–N1	117.31(12)	C18–C19–C20	120.52(18)	C31b–C30b–Si	100.1(7)
N2–C1–C2	124.95(12)	C15–C20–C19	120.06(17)	C30–C31–C32	105.3(9)
N1–C1–C2	117.56(12)	N4–C21–C23	108.29(15)	C30b–C31b–C32b	105.8(12)
C7–C2–C3	119.22(14)	N4–C21–C22	109.21(14)	C31–C32–C27	108.7(10)
C7–C2–C1	122.11(14)	C23–C21–C22	111.88(19)	C31b–C32b–C27b	109.3(14)

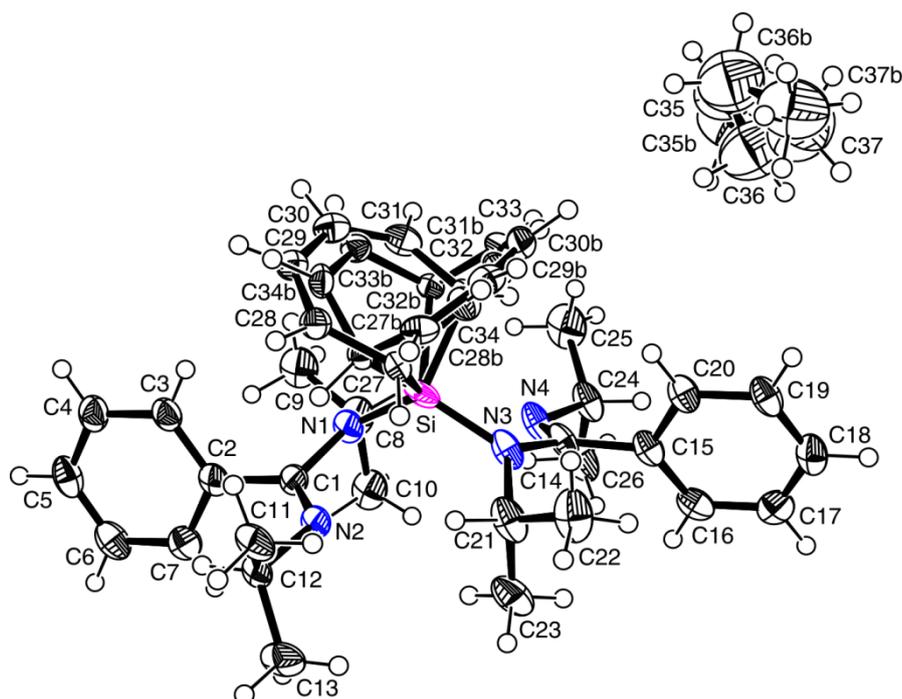
Verbindung **52**·0.5*n*-C₆H₁₄

Abb. A16: Struktur von **52**·0.5*n*-C₆H₁₄ im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **52**·0.5*n*-C₆H₁₄. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	3062(1)	1334(1)	2193(1)	32(1)
N1	4683(2)	960(1)	2449(1)	31(1)
N2	3697(2)	-408(1)	3148(1)	28(1)
N3	2284(2)	2173(1)	2974(1)	32(1)
N4	3896(2)	3854(1)	3047(1)	33(1)
C1	4729(2)	-82(1)	2787(1)	28(1)
C2	5894(2)	-790(1)	2628(1)	29(1)
C3	6018(2)	-1355(2)	1800(1)	32(1)
C4	7078(2)	-2030(2)	1634(1)	37(1)
C5	8020(2)	-2143(2)	2294(1)	39(1)
C6	7901(2)	-1596(2)	3118(1)	39(1)
C7	6837(2)	-931(2)	3288(1)	34(1)
C8	5943(2)	1892(2)	2533(1)	41(1)
C9	6919(2)	1557(2)	1903(2)	47(1)
C10	6611(2)	2323(2)	3450(1)	43(1)

Fortsetzung von Tabelle A37:

C11	3495(2)	-1605(1)	3380(1)	28(1)
C12	2130(2)	-2326(2)	2894(1)	37(1)
C13	3477(2)	-1403(2)	4325(1)	46(1)
C14	2682(2)	3456(1)	3173(1)	30(1)
C15	1621(2)	4242(1)	3426(1)	28(1)
C16	1790(2)	5069(2)	4210(1)	32(1)
C17	804(2)	5809(2)	4410(1)	36(1)
C18	-352(2)	5740(2)	3832(1)	37(1)
C19	-521(2)	4943(2)	3050(1)	34(1)
C20	455(2)	4187(2)	2846(1)	31(1)
C21	1558(2)	1553(2)	3563(1)	41(1)
C22	44(2)	1646(2)	3527(2)	51(1)
C23	2348(2)	1924(2)	4452(1)	49(1)
C24	4349(2)	5168(2)	3102(1)	35(1)
C25	4839(2)	5308(2)	2273(2)	54(1)
C26	5521(2)	5633(2)	3832(2)	53(1)
C27	1512(5)	32(3)	1655(3)	22(1)
C27b	2160(5)	-159(4)	1490(3)	22(1)
C28	2036(4)	-899(3)	1009(2)	29(1)
C28b	670(5)	-37(5)	1285(3)	28(1)
C29	2829(7)	-679(5)	433(4)	31(1)
C29b	147(7)	858(8)	986(5)	31(2)
C30	3471(10)	459(8)	247(4)	34(2)
C30b	824(7)	1990(6)	804(4)	31(1)
C31	3462(4)	1647(5)	614(3)	34(1)
C31b	2140(4)	2491(3)	891(2)	28(1)
C32	2702(5)	2143(4)	1320(3)	28(1)
C32b	3390(5)	1969(4)	1181(3)	22(1)
C33	1160(7)	1739(5)	1013(4)	31(1)
C33b	3435(9)	800(8)	532(5)	26(2)
C34	581(7)	703(7)	1177(5)	29(1)
C34b	2822(7)	-240(5)	686(4)	28(1)
C35	-776(11)	4877(10)	-133(7)	93(3)
C35b	-581(12)	4965(11)	223(7)	95(3)
C36	-1687(10)	4505(8)	453(6)	107(3)
C36b	-1862(9)	4152(8)	-307(6)	111(4)
C37	-3060(30)	4323(19)	259(13)	126(7)
C37b	-3250(20)	4084(16)	44(12)	101(4)

Tabelle A38: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **52·0.5n**-C₆H₁₄.

Si–N1	1.7329(17)	C5–C6	1.377(3)	C27–C34	1.512(6)
Si–N3	1.7318(17)	C6–C7	1.386(3)	C27b–C34b	1.516(8)
Si–C27	1.957(4)	C8–C9	1.507(3)	C28–C29	1.327(8)
Si–C27b	1.871(4)	C8–C10	1.511(3)	C28b–C29b	1.345(8)
Si–C32	1.868(4)	C11–C12	1.517(3)	C29–C30	1.460(12)
Si–C32b	1.970(5)	C11–C13	1.508(3)	C29b–C30b	1.463(11)
N1–C1	1.403(2)	C14–C15	1.494(3)	C30–C31	1.348(8)
N1–C8	1.491(2)	C15–C16	1.391(3)	C30b–C31b	1.324(8)
N2–C1	1.281(2)	C15–C20	1.389(2)	C31–C32	1.491(6)
N2–C11	1.4717(19)	C16–C17	1.383(3)	C31b–C32b	1.504(6)
N3–C14	1.406(2)	C17–C18	1.377(3)	C32–C33	1.522(8)
N3–C21	1.491(2)	C18–C19	1.373(3)	C32b–C33b	1.515(7)
N4–C14	1.276(2)	C19–C20	1.388(3)	C33–C34	1.324(10)
N4–C24	1.472(2)	C21–C22	1.505(3)	C33b–C34b	1.332(12)
C1–C2	1.496(3)	C21–C23	1.509(3)	C35–C36	1.467(15)
C2–C3	1.389(3)	C24–C25	1.513(3)	C35b–C36b	1.516(16)
C2–C7	1.389(3)	C24–C26	1.514(3)	C36–C37	1.33(2)
C3–C4	1.388(3)	C27–C28	1.506(5)	C36b–C37b	1.54(2)
C4–C5	1.377(3)	C27b–C28b	1.500(6)		
N3–Si–N1	119.91(7)	C6–C5–C4	119.92(19)	C28–C27–Si	108.0(3)
N3–Si–C32	100.03(17)	C5–C6–C7	120.36(19)	C34–C27–Si	102.2(3)
N1–Si–C32	121.42(17)	C6–C7–C2	120.39(19)	C28b–C27b–C34b	108.5(4)
N3–Si–C27b	121.96(17)	N1–C8–C9	115.04(16)	C28b–C27b–Si	107.5(3)
N1–Si–C27b	100.56(17)	N1–C8–C10	110.93(15)	C34b–C27b–Si	103.6(3)
N3–Si–C27	99.82(16)	C9–C8–C10	115.14(18)	C29–C28–C27	127.3(4)
N1–Si–C27	119.84(15)	N2–C11–C13	109.26(14)	C29b–C28b–C27b	128.2(4)
C32–Si–C27	89.82(17)	N2–C11–C12	107.94(14)	C28–C29–C30	132.4(5)
N3–Si–C32b	119.46(16)	C13–C11–C12	110.66(16)	C28b–C29b–C30b	131.3(5)
N1–Si–C32b	98.96(16)	N4–C14–N3	116.48(16)	C31–C30–C29	131.5(6)
C27b–Si–C32b	89.88(18)	N4–C14–C15	125.06(15)	C31b–C30b–C29b	132.5(5)
C1–N1–C8	121.17(16)	N3–C14–C15	118.14(15)	C30–C31–C32	127.7(5)
C1–N1–Si	116.78(12)	C20–C15–C16	118.68(17)	C30b–C31b–C32b	127.6(4)
C8–N1–Si	119.85(12)	C20–C15–C14	119.08(17)	C31–C32–C33	108.0(4)
C1–N2–C11	121.40(15)	C16–C15–C14	122.17(16)	C31b–C32b–C33b	107.7(5)
C14–N3–C21	120.75(16)	C17–C16–C15	120.45(18)	C31–C32–Si	108.1(3)
C14–N3–Si	116.76(12)	C18–C17–C16	120.31(18)	C33–C32–Si	104.1(3)
C21–N3–Si	120.25(12)	C19–C18–C17	119.86(18)	C31b–C32b–Si	108.8(4)
C14–N4–C24	121.33(15)	C18–C19–C20	120.26(18)	C33b–C32b–Si	101.7(4)

Fortsetzung von Tabelle A38:

N2–C1–N1	116.50(16)	C19–C20–C15	120.42(18)	C34–C33–C32	117.0(4)
N2–C1–C2	125.15(14)	N3–C21–C22	114.64(16)	C34b–C33b–C32b	116.3(6)
N1–C1–C2	118.08(14)	N3–C21–C23	110.99(15)	C33–C34–C27	116.9(5)
C7–C2–C3	118.66(17)	C22–C21–C23	113.66(19)	C33b–C34b–C27b	117.9(5)
C7–C2–C1	121.90(17)	N4–C24–C25	108.56(16)	C37–C36–C35	121.7(13)
C3–C2–C1	119.41(16)	N4–C24–C26	108.14(14)	C35b–C36b–C37b	120.3(10)
C4–C3–C2	120.72(18)	C25–C24–C26	110.37(18)		
C5–C4–C3	119.93(19)	C28–C27–C34	107.8(4)		

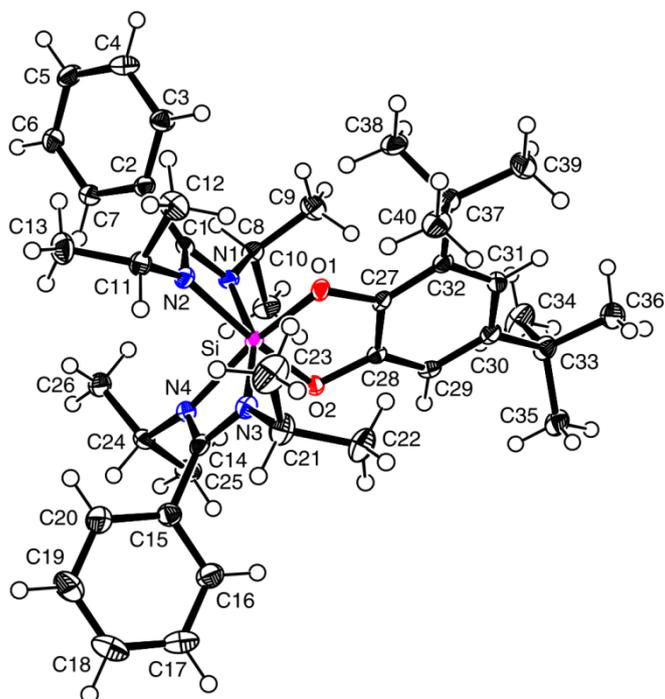
Verbindung **54**

Abb. A17: Struktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **54**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	2645(1)	7807(1)	146(1)	14(1)
O1	2628(1)	7906(1)	-778(1)	16(1)
O2	2047(1)	6594(1)	71(1)	16(1)
N1	1926(1)	9017(1)	266(1)	15(1)

Fortsetzung von Tabelle A39:

N2	3057(1)	9368(1)	252(1)	16(1)
N3	3517(1)	6904(1)	292(1)	18(1)
N4	2894(1)	7432(1)	1140(1)	16(1)
C1	2420(1)	9887(1)	293(1)	16(1)
C2	2262(1)	11197(2)	363(1)	17(1)
C3	2264(1)	11952(2)	-222(1)	21(1)
C4	2120(1)	13174(2)	-154(1)	25(1)
C5	1973(1)	13646(2)	494(1)	24(1)
C6	1955(1)	12889(2)	1076(1)	25(1)
C7	2097(1)	11668(2)	1012(1)	22(1)
C8	1141(1)	9255(2)	144(1)	18(1)
C9	892(1)	9327(2)	-646(1)	24(1)
C10	715(1)	8315(2)	517(1)	25(1)
C11	3782(1)	9902(2)	296(1)	20(1)
C12	3965(1)	10341(2)	-429(1)	27(1)
C13	3918(1)	10855(2)	870(1)	30(1)
C14	3462(1)	6802(1)	984(1)	17(1)
C15	3947(1)	6087(2)	1497(1)	20(1)
C16	3892(1)	4835(2)	1518(1)	26(1)
C17	4340(1)	4179(2)	2005(1)	33(1)
C18	4845(1)	4759(2)	2468(1)	36(1)
C19	4902(1)	6001(2)	2449(1)	39(1)
C20	4457(1)	6663(2)	1965(1)	32(1)
C21	4046(1)	6261(2)	-103(1)	26(1)
C22	3676(1)	5313(2)	-589(1)	31(1)
C23	4495(1)	7110(2)	-496(1)	40(1)
C24	2621(1)	7452(2)	1844(1)	18(1)
C25	2003(1)	6556(2)	1877(1)	25(1)
C26	2393(1)	8724(2)	2029(1)	24(1)
C27	2104(1)	7178(1)	-1102(1)	15(1)
C28	1770(1)	6452(1)	-618(1)	15(1)
C29	1197(1)	5712(1)	-833(1)	16(1)
C30	954(1)	5651(1)	-1556(1)	17(1)
C31	1301(1)	6362(2)	-2031(1)	17(1)
C32	1876(1)	7152(1)	-1822(1)	16(1)
C33	286(1)	4886(2)	-1788(1)	22(1)
C34	-379(1)	5528(2)	-1536(1)	38(1)
C35	350(1)	3623(2)	-1453(1)	27(1)
C36	171(1)	4717(2)	-2594(1)	30(1)
C37	2225(1)	7971(2)	-2354(1)	20(1)

Fortsetzung von Tabelle A39:

C38	2117(1)	9305(2)	-2161(1)	25(1)
C39	1890(1)	7779(2)	-3117(1)	30(1)
C40	3040(1)	7715(2)	-2332(1)	26(1)

Tabelle A40: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54**.

Si-O1	1.7441(16)	C1-C2	1.489(3)	C21-C22	1.517(3)
Si-O2	1.7410(14)	C2-C3	1.386(2)	C21-C23	1.498(3)
Si-N1	1.9195(16)	C2-C7	1.393(2)	C24-C25	1.523(2)
Si-N2	1.8951(19)	C3-C4	1.389(3)	C24-C26	1.521(3)
Si-N3	1.9011(15)	C4-C5	1.381(3)	C27-C28	1.404(2)
Si-N4	1.9357(19)	C5-C6	1.387(3)	C27-C32	1.386(2)
Si-C1	2.365(2)	C6-C7	1.386(3)	C28-C29	1.375(2)
Si-C14	2.368(2)	C8-C9	1.524(3)	C29-C30	1.400(2)
O1-C27	1.3664(19)	C8-C10	1.520(2)	C30-C31	1.394(2)
O2-C28	1.363(2)	C11-C12	1.520(3)	C30-C33	1.534(2)
N1-C1	1.329(2)	C11-C13	1.518(3)	C31-C32	1.409(2)
N1-C8	1.476(2)	C14-C15	1.490(2)	C32-C37	1.540(2)
N2-C1	1.324(2)	C15-C16	1.392(3)	C33-C34	1.537(3)
N2-C11	1.465(2)	C15-C20	1.389(3)	C33-C35	1.537(3)
N3-C14	1.325(2)	C16-C17	1.389(3)	C33-C36	1.529(3)
N3-C21	1.470(2)	C17-C18	1.381(3)	C37-C38	1.541(3)
N4-C14	1.320(2)	C18-C19	1.382(3)	C37-C39	1.530(3)
N4-C24	1.466(2)	C19-C20	1.385(3)	C37-C40	1.535(2)
O2-Si-O1	90.87(6)	C14-N3-C21	125.01(15)	C18-C17-C16	120.39(19)
O2-Si-N2	164.15(6)	C14-N3-Si	92.70(11)	C17-C18-C19	119.84(18)
O1-Si-N2	91.02(6)	C21-N3-Si	141.32(12)	C18-C19-C20	120.12(19)
O2-Si-N3	97.60(7)	C14-N4-C24	123.97(14)	C19-C20-C15	120.45(19)
O1-Si-N3	96.58(7)	C14-N4-Si	91.31(11)	N3-C21-C23	111.94(16)
N2-Si-N3	97.81(7)	C24-N4-Si	143.56(11)	N3-C21-C22	110.93(15)
O2-Si-N1	96.02(7)	N2-C1-N1	107.33(14)	C23-C21-C22	112.20(17)
O1-Si-N1	97.22(6)	N2-C1-C2	127.80(14)	N4-C24-C26	110.33(13)
N2-Si-N1	68.13(7)	N1-C1-C2	124.87(15)	N4-C24-C25	110.49(14)
N3-Si-N1	160.41(6)	N2-C1-Si	53.16(8)	C26-C24-C25	111.77(15)
O2-Si-N4	90.38(6)	N1-C1-Si	54.22(9)	O1-C27-C32	126.38(14)
O1-Si-N4	164.35(6)	C2-C1-Si	178.10(12)	O1-C27-C28	112.64(14)
N2-Si-N4	92.03(6)	C3-C2-C7	119.43(16)	C32-C27-C28	120.93(15)
N3-Si-N4	67.79(7)	C3-C2-C1	120.25(15)	O2-C28-C29	124.41(14)

Fortsetzung von Tabelle A40:

N1-Si-N4	98.16(7)	C7-C2-C1	120.31(15)	O2-C28-C27	113.94(14)
O2-Si-C1	130.17(7)	C2-C3-C4	120.13(17)	C29-C28-C27	121.59(15)
O1-Si-C1	93.93(6)	C5-C4-C3	120.45(16)	C28-C29-C30	119.30(15)
N2-Si-C1	33.99(6)	C4-C5-C6	119.57(17)	C31-C30-C29	118.24(15)
N3-Si-C1	130.83(6)	C7-C6-C5	120.26(17)	C31-C30-C33	122.58(15)
N1-Si-C1	34.17(6)	C6-C7-C2	120.12(16)	C29-C30-C33	119.01(15)
N4-Si-C1	97.16(6)	N1-C8-C10	110.55(14)	C30-C31-C32	123.57(15)
O2-Si-C14	93.15(7)	N1-C8-C9	111.74(14)	C27-C32-C31	116.32(14)
O1-Si-C14	130.47(6)	C10-C8-C9	111.41(14)	C27-C32-C37	121.25(14)
N2-Si-C14	97.56(7)	N2-C11-C13	114.49(15)	C31-C32-C37	122.42(15)
N3-Si-C14	33.98(6)	N2-C11-C12	110.97(14)	C36-C33-C30	112.76(15)
N1-Si-C14	131.23(7)	C13-C11-C12	112.49(16)	C36-C33-C35	107.28(15)
N4-Si-C14	33.88(6)	N4-C14-N3	107.98(14)	C30-C33-C35	110.88(14)
C1-Si-C14	119.33(6)	N4-C14-C15	125.78(15)	C36-C33-C34	108.78(16)
C27-O1-Si	110.95(10)	N3-C14-C15	126.23(15)	C30-C33-C34	107.84(14)
C28-O2-Si	110.37(9)	N4-C14-Si	54.81(9)	C35-C33-C34	109.23(16)
C1-N1-C8	122.81(14)	N3-C14-Si	53.32(9)	C39-C37-C40	108.30(15)
C1-N1-Si	91.61(11)	C15-C14-Si	175.82(12)	C39-C37-C32	111.88(14)
C8-N1-Si	142.40(11)	C20-C15-C16	119.24(17)	C40-C37-C32	110.16(14)
C1-N2-C11	129.86(14)	C20-C15-C14	120.31(16)	C39-C37-C38	107.85(14)
C1-N2-Si	92.85(10)	C16-C15-C14	120.45(16)	C40-C37-C38	108.63(14)
C11-N2-Si	137.28(11)	C17-C16-C15	119.96(18)	C32-C37-C38	109.93(14)

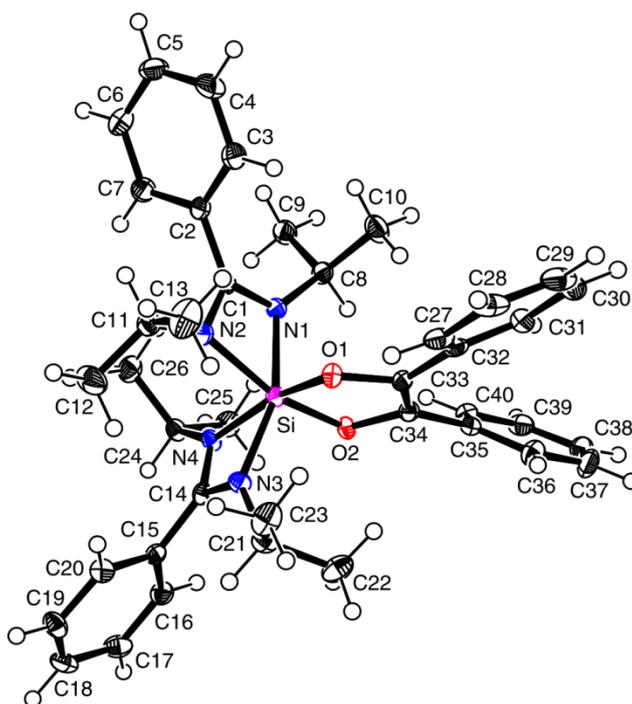
Verbindung **55**

Abb. A18: Struktur von **55** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **55**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	7431(1)	4571(1)	7701(1)	15(1)
O1	8741(1)	4732(2)	7796(1)	17(1)
O2	7340(1)	5585(2)	6662(1)	16(1)
N1	7168(1)	5972(2)	8572(1)	16(1)
N2	7500(2)	3969(2)	9047(1)	17(1)
N3	7361(1)	2861(2)	7095(1)	16(1)
N4	6041(1)	3961(2)	7411(1)	15(1)
C1	7356(2)	5198(2)	9358(2)	17(1)
C2	7404(2)	5619(2)	10406(2)	18(1)
C3	8309(2)	6110(3)	10879(2)	25(1)
C4	8345(2)	6530(3)	11841(2)	32(1)
C5	7495(2)	6468(3)	12346(2)	28(1)
C6	6603(2)	5956(3)	11884(2)	27(1)
C7	6560(2)	5526(3)	10924(2)	23(1)
C8	7078(2)	7435(2)	8513(2)	19(1)

Fortsetzung von Tabelle A41:

C9	6261(2)	8009(3)	9108(2)	24(1)
C10	8092(2)	8148(3)	8769(2)	28(1)
C11	7820(2)	2862(3)	9710(2)	23(1)
C12	7189(2)	1633(3)	9444(2)	36(1)
C13	8952(2)	2604(3)	9726(2)	37(1)
C14	6346(2)	2848(2)	7012(2)	15(1)
C15	5695(2)	1729(2)	6597(2)	16(1)
C16	4907(2)	1925(3)	5858(2)	21(1)
C17	4305(2)	866(3)	5510(2)	25(1)
C18	4466(2)	-405(3)	5908(2)	24(1)
C19	5248(2)	-611(3)	6642(2)	23(1)
C20	5868(2)	446(2)	6973(2)	19(1)
C21	7957(2)	2088(3)	6443(2)	21(1)
C22	8143(2)	2896(3)	5539(2)	28(1)
C23	8940(2)	1593(3)	6982(2)	30(1)
C24	4985(2)	4286(2)	7557(2)	17(1)
C25	4697(2)	5601(3)	7040(2)	24(1)
C26	4826(2)	4346(3)	8636(2)	25(1)
C27	10792(2)	5247(3)	7856(2)	23(1)
C28	11806(2)	5591(3)	8068(2)	32(1)
C29	12139(2)	6856(3)	7829(2)	37(1)
C30	11458(2)	7767(3)	7382(2)	35(1)
C31	10444(2)	7424(3)	7161(2)	26(1)
C32	10096(2)	6144(2)	7382(2)	19(1)
C33	9029(2)	5725(2)	7185(2)	16(1)
C34	8264(2)	6173(2)	6545(2)	16(1)
C35	8246(2)	7205(2)	5777(2)	17(1)
C36	9010(2)	7335(3)	5149(2)	24(1)
C37	8968(2)	8353(3)	4461(2)	29(1)
C38	8162(2)	9247(3)	4365(2)	26(1)
C39	7383(2)	9098(3)	4957(2)	23(1)
C40	7427(2)	8091(2)	5656(2)	19(1)

Tabelle A42: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **55**.

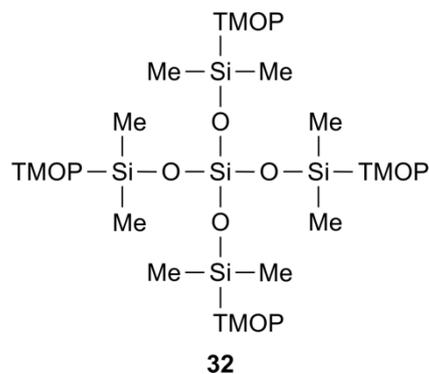
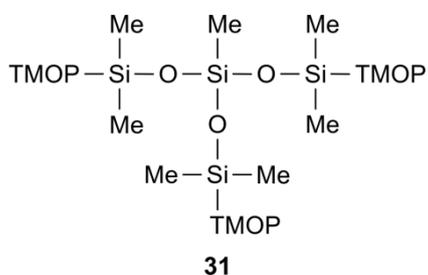
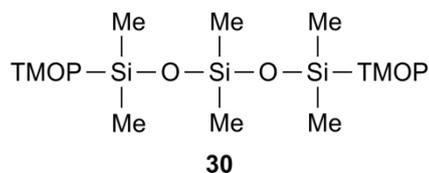
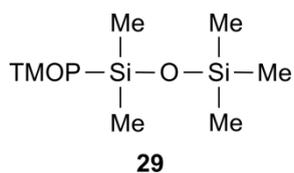
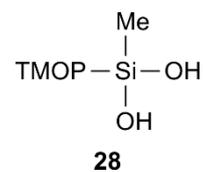
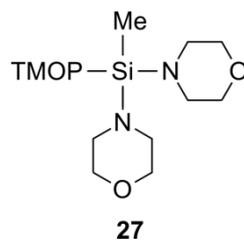
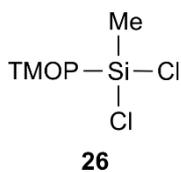
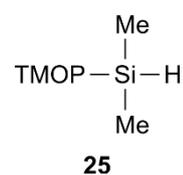
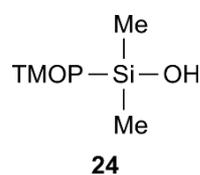
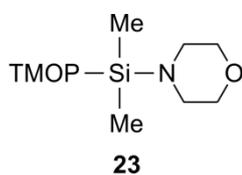
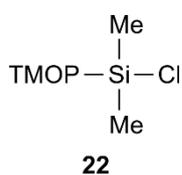
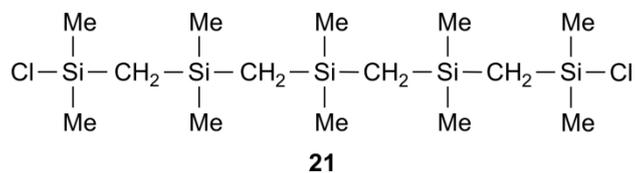
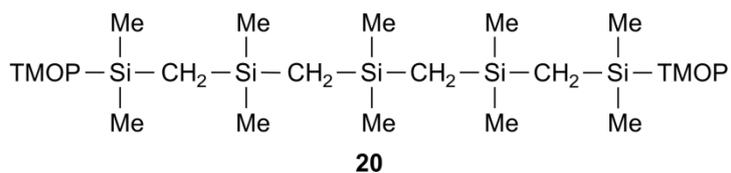
Si-O1	1.7362(16)	C2-C3	1.394(3)	C24-C25	1.523(3)
Si-O2	1.7475(16)	C2-C7	1.390(3)	C24-C26	1.522(3)
Si-N1	1.896(2)	C3-C4	1.385(4)	C27-C28	1.390(3)
Si-N2	1.941(2)	C4-C5	1.383(4)	C27-C32	1.399(3)

Fortsetzung von Tabelle A42:

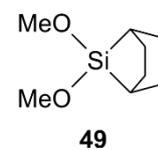
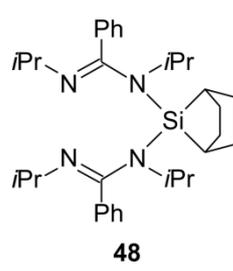
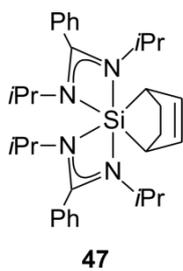
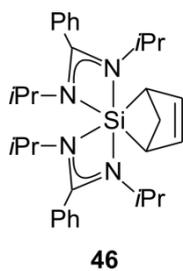
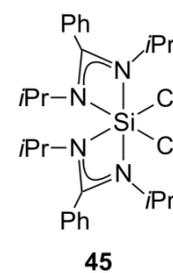
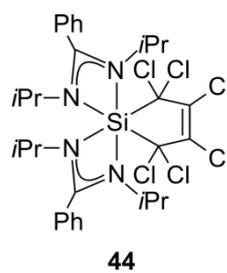
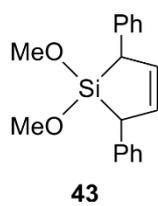
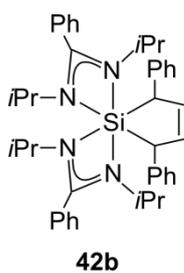
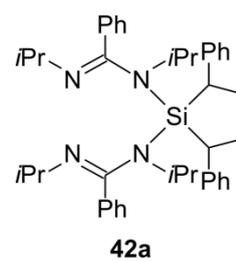
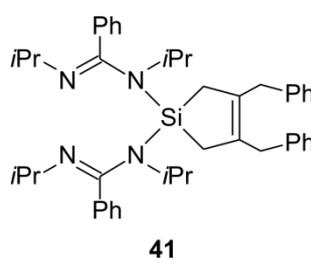
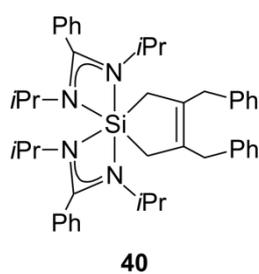
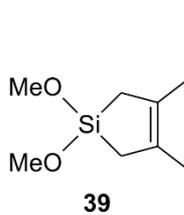
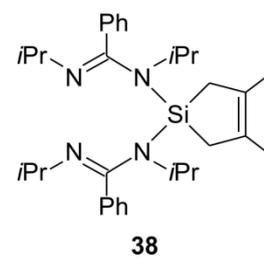
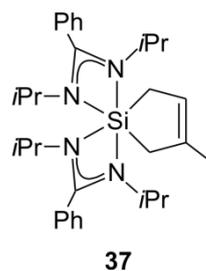
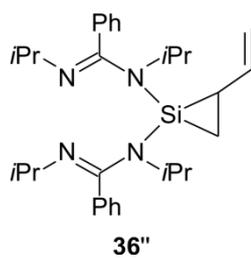
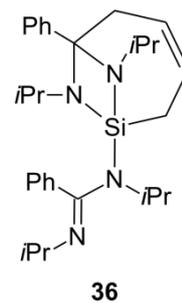
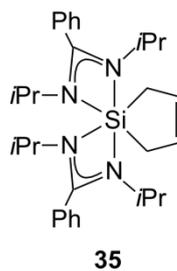
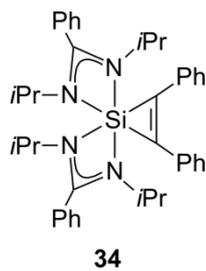
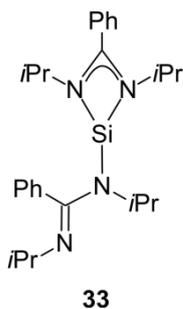
Si–N3	1.898(2)	C5–C6	1.384(4)	C28–C29	1.389(4)
Si–N4	1.944(2)	C6–C7	1.384(3)	C29–C30	1.382(4)
Si–C1	2.376(2)	C8–C9	1.534(3)	C30–C31	1.391(4)
Si–C14	2.377(2)	C8–C10	1.530(3)	C31–C32	1.402(3)
O1–C33	1.378(3)	C11–C12	1.509(4)	C32–C33	1.475(3)
O2–C34	1.381(3)	C11–C13	1.521(4)	C33–C34	1.352(3)
N1–C1	1.332(3)	C14–C15	1.490(3)	C34–C35	1.474(3)
N1–C8	1.467(3)	C15–C16	1.397(3)	C35–C36	1.402(3)
N2–C1	1.319(3)	C15–C20	1.392(3)	C35–C40	1.397(3)
N2–C11	1.468(3)	C16–C17	1.382(3)	C36–C37	1.386(4)
N3–C14	1.338(3)	C17–C18	1.390(4)	C37–C38	1.389(4)
N3–C21	1.473(3)	C18–C19	1.388(3)	C38–C39	1.386(4)
N4–C14	1.320(3)	C19–C20	1.387(3)	C39–C40	1.389(3)
N4–C24	1.470(3)	C21–C22	1.524(3)		
C1–C2	1.498(3)	C21–C23	1.517(3)		
O1–Si–O2	89.67(8)	C11–N2–Si	144.03(17)	C16–C15–C14	122.5(2)
O1–Si–N1	97.46(8)	C14–N3–C21	122.6(2)	C17–C16–C15	120.7(2)
O2–Si–N1	95.07(8)	C14–N3–Si	92.92(14)	C16–C17–C18	120.0(2)
O1–Si–N3	96.96(8)	C21–N3–Si	137.19(16)	C19–C18–C17	119.8(2)
O2–Si–N3	99.50(9)	C14–N4–C24	125.36(19)	C20–C19–C18	120.1(2)
N1–Si–N3	159.52(9)	C14–N4–Si	91.45(14)	C19–C20–C15	120.5(2)
O1–Si–N2	90.30(8)	C24–N4–Si	142.97(15)	N3–C21–C23	111.1(2)
O2–Si–N2	162.52(9)	N2–C1–N1	107.3(2)	N3–C21–C22	111.2(2)
N1–Si–N2	67.62(9)	N2–C1–C2	125.4(2)	C23–C21–C22	111.8(2)
N3–Si–N2	97.85(9)	N1–C1–C2	127.3(2)	N4–C24–C26	111.69(18)
O1–Si–N4	164.80(9)	N2–C1–Si	54.75(12)	N4–C24–C25	108.86(18)
O2–Si–N4	91.53(8)	N1–C1–Si	52.84(11)	C26–C24–C25	111.7(2)
N1–Si–N4	97.53(9)	C2–C1–Si	175.07(16)	C28–C27–C32	121.2(3)
N3–Si–N4	67.90(8)	C7–C2–C3	118.9(2)	C29–C28–C27	119.9(3)
N2–Si–N4	93.06(9)	C7–C2–C1	121.1(2)	C30–C29–C28	119.7(3)
O1–Si–C1	92.33(8)	C3–C2–C1	120.0(2)	C29–C30–C31	120.6(3)
O2–Si–C1	128.85(9)	C4–C3–C2	119.8(2)	C30–C31–C32	120.6(3)
N1–Si–C1	34.05(8)	C5–C4–C3	121.0(2)	C27–C32–C31	118.0(2)
N3–Si–C1	130.82(9)	C4–C5–C6	119.1(2)	C27–C32–C33	118.7(2)
N2–Si–C1	33.71(8)	C5–C6–C7	120.3(2)	C31–C32–C33	123.3(2)
N4–Si–C1	98.67(8)	C6–C7–C2	120.7(2)	C34–C33–O1	113.6(2)
O1–Si–C14	131.11(8)	N1–C8–C10	112.7(2)	C34–C33–C32	132.1(2)
O2–Si–C14	95.91(8)	N1–C8–C9	113.6(2)	O1–C33–C32	114.25(19)
N1–Si–C14	130.07(8)	C10–C8–C9	110.7(2)	C33–C34–O2	113.6(2)

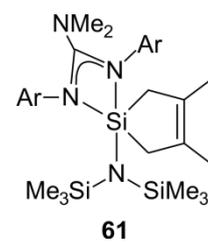
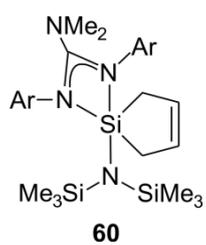
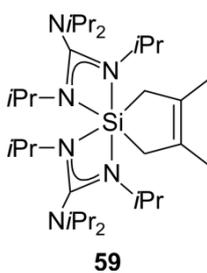
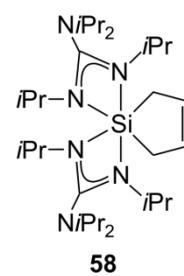
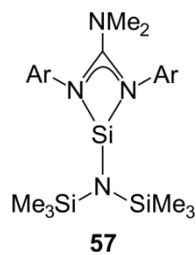
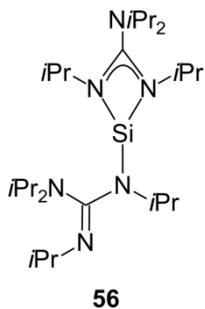
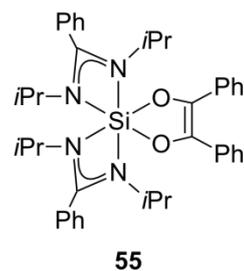
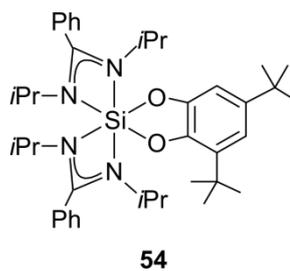
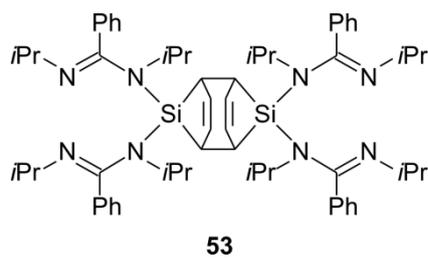
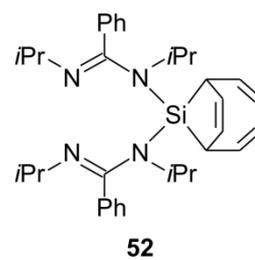
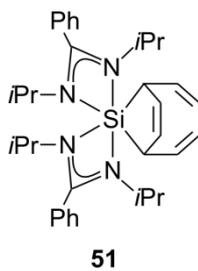
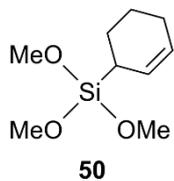
Fortsetzung von Tabelle A42:

N3-Si-C14	34.20(8)	N2-C11-C12	110.0(2)	C33-C34-C35	131.0(2)
N2-Si-C14	97.26(8)	N2-C11-C13	111.1(2)	O2-C34-C35	115.41(19)
N4-Si-C14	33.72(8)	C12-C11-C13	112.8(2)	C40-C35-C36	118.0(2)
C1-Si-C14	119.48(8)	N4-C14-N3	107.7(2)	C40-C35-C34	118.9(2)
C33-O1-Si	110.91(14)	N4-C14-C15	126.8(2)	C36-C35-C34	123.1(2)
C34-O2-Si	110.61(13)	N3-C14-C15	125.4(2)	C37-C36-C35	120.5(2)
C1-N1-C8	129.0(2)	N4-C14-Si	54.83(12)	C36-C37-C38	121.0(2)
C1-N1-Si	93.11(15)	N3-C14-Si	52.89(11)	C39-C38-C37	119.0(2)
C8-N1-Si	135.88(16)	C15-C14-Si	177.80(17)	C38-C39-C40	120.3(2)
C1-N2-C11	122.7(2)	C20-C15-C16	118.9(2)	C39-C40-C35	121.2(2)
C1-N2-Si	91.54(14)	C20-C15-C14	118.6(2)		



TMOP = 2,4,6-Trimethoxyphenyl





Ar = 2,6-Diisopropylphenyl

Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei *Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke* für die nette Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die interessanten Themenstellungen und die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Anleitung ausführen zu können, bedanken. Für den stets freundlichen Umgang und die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Tagungen sei an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön gesagt.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren bedanke ich mich sehr bei *Herrn Dr. Rüdiger Bertermann* und *Frau Marie-Luise Schäfer*. Besonders für die Hilfe bei komplexen Fragestellungen oder der Auswertung von komplizierten Spinsystemen möchte ich mich bei *Herrn Dr. Rüdiger Bertermann* bedanken. Für die Aufnahme einiger Festkörper-NMR-Spektren danke ich zudem *Herrn Dipl.-Chem. Konstantin Junold*.

Ebenso möchte ich mich bei *Herrn Dr. Stefan Wagner*, *Frau Sabine Lorenzen* und *Herrn Christoph Mahler* für die Durchführung und Auswertung der zahllosen GC/MS-Messungen bedanken, gerade dann, wenn es äußerst schnell gehen musste.

Ein herzliches Dankeschön geht an *Herrn Dr. Christian Burschka* und *Herrn Dipl.-Chem. Johannes Baus* für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Für die stets rasche Durchführung der Elementaranalysen danke ich *Frau Liselotte Michels* und *Frau Sabine Timmroth*.

Für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten bedanke ich mich sehr herzlich bei *Frau Loretta Tietze* und *Frau Cornelia Walter*. Besonders *Frau Loretta Tietze* möchte ich zusätzlich für die Unterstützung bei der Einreichung der Publikationen danken.

Ferner möchte ich mich bei *Herrn Berthold Fertig* für die schnelle Erledigung anfallender Reparaturen und die Anfertigung diverser neuer Glasgeräte bedanken. *Herrn Alfred Schertzer* sowie den *Herren Manfred Reinhart*, *Wolfgang Obert* und *Alois Ruf* von der Zentralwerkstatt Chemie danke ich für die kompetente Unterstützung und große Hilfsbereitschaft.

Meiner Forschungspraktikantin *Lisa Kötzner* möchte ich für die tatkräftige und engagierte Unterstützung bei einigen Synthesen in der TMOP-Chemie danken.

Für die rasche und gründliche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bei *Herrn Dipl.-Chem. Konstantin Junold*, *Herrn Dipl.-Chem. Marcel Geyer* und *Herrn Dr. Jörg Weiß* bedanken.

Meinen Kollegen in unserer Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, für stets offene Ohren für die verschiedensten chemischen Fragestellungen und die Hilfsbereitschaft in jeglichen Situationen. Ganz besonders aber möchte ich mich bei *Claudia Kobelt*, *Bettina Förster* und *Julia Ehbets* für die schönen „Mädelsabende“ bedanken, die

immer genau zum richtigen Zeitpunkt stattfanden.

Meinem Laborkollegen *Marco Nutz* möchte ich für die heiteren und musikalischen Tage im Labor danken, auch wenn sie nur von kurzer Dauer waren.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie und meinem Freund *Martin Leimbach*. Während meiner gesamten Promotionszeit war *Martin* stets an meiner Seite und hat mich immer mit ganzer Kraft unterstützt. Vor allem für seine unendliche Geduld und seine einfühlsame Art in der letzten Phase dieser Dissertation möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern *Gertrud* und *Ernst Laskowski*. Sie haben mir eine hervorragende Ausbildung ermöglicht und damit die Grundlage für meine Dissertation geschaffen. In allen schwierigen Momenten haben sie mich mit ihrer liebevollen Art aufgeheitert und ermuntert niemals aufzugeben. Auch bei meiner Schwester *Yvonne Laskowski* möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Durch ihr positives Wesen lässt sie immer wieder die Sonne für mich scheinen. Vielen Dank!