

**Beiträge zur Chemie des penta- und hexakoordinierten
Siliciums: Synthese und Stereochemie von zwitterionischen
 $\lambda^5 Si$ -Silicaten und dianionischen $\lambda^6 Si$ -Silicaten**

DISSERTATION

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

**von
Diplom-Chemiker Andreas Biller
aus Würzburg**

Würzburg 2002

**Beiträge zur Chemie des penta- und hexakoordinierten
Siliciums: Synthese und Stereochemie von zwitterionischen
 $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten und dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten**

DISSERTATION

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

**von
Diplom-Chemiker Andreas Biller
aus Würzburg**

Würzburg 2002

Eingereicht bei der
Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg
am 21/11/2002

Dissertation:

- | | |
|--------------|---------------------|
| 1. Gutachter | Prof. Dr. R. Tacke |
| 2. Gutachter | PD Dr. C. Strohmann |

Mündliche Prüfung am 24/01/2003:

- | | |
|-----------|---------------------|
| 1. Prüfer | Prof. Dr. R. Tacke |
| 2. Prüfer | Prof. Dr. W. Kiefer |

S. s. d. g. A.

[frei nach Matthäus 5, 3 (Jesus)]

Abkürzungen und Bezeichnungen

Im vorliegenden Text werden folgende Abkürzungen verwendet:

Et	–	Ethyl
Me	–	Methyl
OEt	–	Ethoxy
OMe	–	Methoxy
Ph	–	Phenyl
QP	–	Quadratische Pyramide
TBP	–	Trigonale Bipyramide
BLYP	–	Becke-Lee-Yang-Parr-Funktional
DZVP	–	Double- ζ Valence Plus Polarization
GIAO	–	Gauge-Invariant Atomic Orbital
HF	–	Hartree-Fock
IGLO	–	Individual Gauge for Localized Orbitals
LMO	–	Localized Molecular Orbitals
MP2	–	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung
TZP	–	Triple- ζ Plus Polarization
TZVP	–	Triple- ζ Valence Plus Polarization
UDFT	–	Uncoupled Density Functional Theory
Ausb.	–	Ausbeute
Sdp.	–	Siedepunkt
Smp.	–	Schmelzpunkt
Zers.	–	Zersetzung
DMF	–	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	–	Dimethylsulfoxid
TMS	–	Tetramethylsilan
DEPT	–	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
VACP/MAS	–	Variable Amplitude Cross-Polarization / Magic Angle Spinning
VT	–	Variable Temperature
br.	–	breit
d	–	Dublett
m	–	Multipllett
q	–	Quartett

quint	–	Quintett
s	–	Singulett
t	–	Triplet

Die im vorliegenden Text auftretenden Verbindungen wurden wie folgt bezeichnet:
Erstmals dargestellte bzw. auf neuen Syntheserouten dargestellte Produkte erhielten die Verbindungsnummern **1–43**, eingesetzte Edukte die Verbindungsnummern **44–73** und Eduktvorstufen die Verbindungsnummern **74–92**. Theoretische Modellsysteme erhielten die Verbindungsnummern **93** und **94**.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	2
3	Allgemeine Bemerkungen zu Strukturen im Festkörper und in Lösung	7
4	Synthese und Charakterisierung.....	12
4.1	Synthese und Charakterisierung eines zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats.....	12
4.1.1	Synthese von Tetrafluoro[(1-methylmorpholinio)methyl]silicat (1)..	12
4.1.2	Kristallstruktur von 1	12
4.2	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Glycolato(2-)-Typ.....	14
4.2.1	Synthese von [(Dimethylammonio)methyl]bis[glycolato(2-)]-silicat (2).....	14
4.2.2	Synthese von [(Dimethylamino)methyl]phenylsilan (45) und [(Dimethylamino)methyl]diphenylsilan (46)	15
4.2.3	Synthese von [(Dimethylammonio)methyl]bis[2-methyl-lactato(2-)]silicat (3).....	16
4.2.4	Kristallstruktur von 3 ·2MeCN.....	16
4.2.5	VT- ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 3	17
4.2.6	Synthese von Bis[glycolato(2-)][(trimethylammonio)methyl]-silicat (4).....	20
4.2.7	Kristallstruktur von 4 ·MeCN.....	20
4.2.8	Synthese von Bis[2-methyl-lactato(2-)][(trimethylammonio)-methyl]silicat (5)	21
4.2.9	Kristallstruktur von 5 ·2MeCN.....	22
4.2.10	NMR-spektroskopische Untersuchungen an wässrigen Lösungen von 2 , 3 , 4 und 5	23
4.3	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ.....	24
4.3.1	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer monocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiF ₂ O ₂ C-Gerüst.....	24
4.3.1.1	Synthese von [Acetohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (6)	24
4.3.1.2	Kristallstruktur von 6	25

4.3.1.3	Synthese von [Acetohydroximato(2–)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Dichloroform (6•2CHCl ₃)	27
4.3.1.4	Kristallstruktur von 6•2CHCl ₃	27
4.3.1.5	Vergleich der Kristallstrukturen von 6 und 6•2CHCl ₃	29
4.3.1.6	Synthese von [Benzohydroximato(2–)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (7)	30
4.3.1.7	Kristallstruktur von 7•MeCN	30
4.3.2	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer λ ⁵ Si-Silicate mit SiO ₄ C-Gerüst	33
4.3.2.1	Synthese von Bis[acetohydroximato(2–)][(trimethylammonio)methyl]silicat (8)	33
4.3.2.2	Kristallstruktur von 8	33
4.3.2.3	VT- ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 8	34
4.3.2.4	Synthese von Bis[benzohydroximato(2–)][(trimethylammonio)methyl]silicat (9)	36
4.3.2.5	Synthese von Bis[benzohydroximato(2–)][2-(dimethylammonio)ethyl]silicat (10)	37
4.3.2.6	Synthese von [2-(Dimethylamino)ethyl]dimethoxy(phenyl)silan (54)	37
4.3.2.7	Synthese von Bis[benzohydroximato(2–)][3-(dimethylammonio)propyl]silicat (11)	38
4.3.2.8	Kristallstruktur von 11	38
4.3.2.9	Synthese von Bis[benzohydroximato(2–)][(cis-2,6-dimethylpiperidinio)methyl]silicat (12)	40
4.3.2.10	Kristallstruktur von 12	41
4.3.2.11	Synthese von Bis[benzohydroximato(2–)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (13)	43
4.3.2.12	Kristallstruktur von 13	46
4.3.2.13	Vergleich der Kristallstrukturen von 12 und 13	49
4.3.2.14	NMR-spektroskopische Untersuchungen an 13	49
4.4	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer λ ⁵ Si, λ ⁵ Si'-Silicate mit Liganden vom Dihydroximato(4–)-Typ	50

4.5	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Olatothiolato(2-)- bzw. Dithiolato(2-)-Typ	52
4.5.1	Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst.....	52
4.5.1.1	Synthese von [(Morpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (24)	52
4.5.1.2	Synthese von [(1-Methylmorpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (25)	52
4.5.2	Synthese und Charakterisierung eines zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats mit SiS_4C -Gerüst	53
4.5.2.1	Synthese von Bis[ethan-1,2-dithiolato(2-)] [morpholinio)methyl]silicat—Acetonitril (26 ·MeCN)	53
4.5.2.2	Kristallstruktur von 26 ·MeCN.....	53
4.5.2.3	<i>ab initio</i> -Studien an 26	55
4.5.2.4	Tensoranalyse von 26 ·MeCN.....	57
4.6	Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate und $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ.....	59
4.6.1	Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit SiO_6 -Gerüst.....	59
4.6.1.1	Synthese von Dimethylammonium- <i>fac</i> -tris[acetohydroximato(2-)]silicat (<i>fac</i> - 27)	59
4.6.1.2	Kristallstruktur von <i>fac</i> - 27	60
4.6.1.3	<i>ab initio</i> -Studien am Dianion von 27	62
4.6.1.4	Synthese von Dimethylammonium- <i>fac</i> -tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanol (<i>fac</i> - 28 ·MeOH)	64
4.6.1.5	Kristallstruktur von <i>fac</i> - 28 ·MeOH.....	64
4.6.1.6	Synthese von Pyrrolidinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanol (29 ·MeOH).....	66
4.6.1.7	Kristallstruktur von <i>mer</i> - 29 ·2.42MeOH	67
4.6.1.8	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylacetamidinium- <i>fac</i> -tris[benzohydroximato(2-)]silicat (<i>fac</i> - 30)	68
4.6.1.9	Kristallstruktur von <i>fac</i> - 31	69

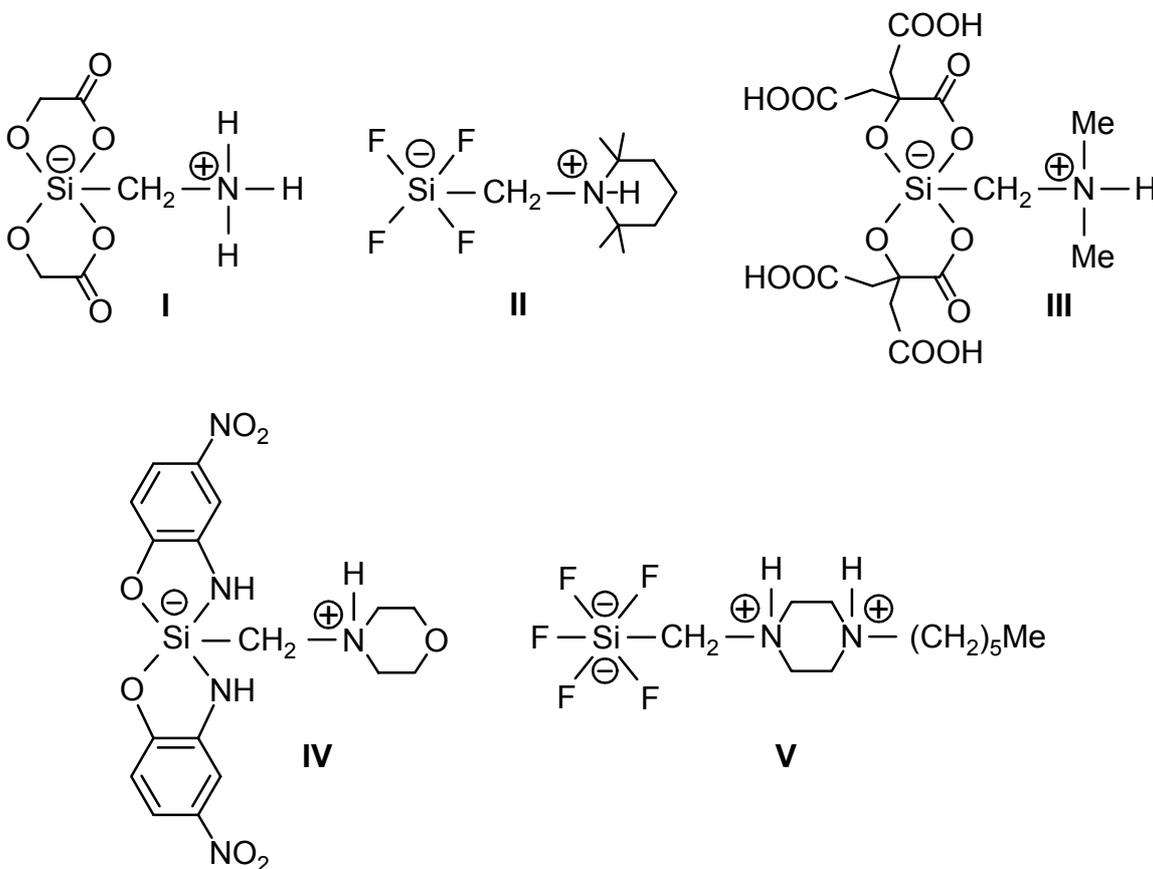
4.6.1.10	Synthese von Ethan-1,2-diammonium- <i>mer</i> -tris-[benzohydroximato(2-)]silicat—Dimethanol (<i>mer-31</i> ·2MeOH)....	71
4.6.1.11	Kristallstruktur von <i>mer-31</i> ·2MeOH	72
4.6.1.12	Vergleich der Strukturen der Dianionen von <i>fac-27</i> (experimentell und berechnet), <i>mer-27</i> (berechnet), <i>fac-28</i> ·MeOH, <i>mer-29</i> ·2.42MeOH, <i>fac-30</i> und <i>mer-31</i> ·2MeOH	75
4.6.1.13	Synthese der Ammonium-tris[benzohydroximato(2-)]silicate 32–42	75
4.6.2	Synthese und Charakterisierung eines dianionischen λ^6 Ge-Germanats mit GeO ₆ -Gerüst.....	76
4.6.2.1	Synthese von Dimethylammonium- <i>fac</i> -tris[benzohydroximato(2-)]germanat–Methanol (<i>fac-43</i> ·MeOH)	76
4.6.2.2	Kristallstruktur von <i>fac-43</i> ·MeOH.....	76
4.6.2.3	Vergleich der Kristallstrukturen von <i>fac-28</i> ·MeOH und <i>fac-43</i> ·MeOH	78
5	Zusammenfassung – Summary	79
5.1	Zusammenfassung	79
5.2	Summary	86
6	Experimenteller Teil	92
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	92
6.2	Arbeits- und Meßtechnik	92
6.3	Synthesen.....	94
7	Literatur.....	125
8	Anhang	134
9	Formelregister.....	162
10	Publikationen	167

1 Einleitung

Silicium ist als Element der 14. Gruppe in seinen Verbindungen meist vierbindig, besitzt aber als Element der dritten Periode die Fähigkeit, seine Koordinationszahl über vier hinaus zu erhöhen. Dies wird durch kleine, elektronegative Ligand-Atome wie z. B. Fluor-, Sauerstoff- oder auch Stickstoff-Atome begünstigt (Übersichtsartikel zu Verbindungen des höherkoordinierten Siliciums siehe Lit.^[1–21]).

Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums sind in den letzten Jahren vor allem in struktureller und mechanistischer Hinsicht intensiv untersucht worden. Dabei standen Untersuchungen zur Struktur im Festkörper und in Lösung im Vordergrund. Weitere Schwerpunkte sind inter- und intramolekulare Ligandenaustauschprozesse^[6,8,22–31], die hohe Reaktivität als Lewis-Säuren gegenüber Nucleophilen^[7,8,23,31,32] und die Natur der Bindungsverhältnisse.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden in unserem Arbeitskreis vor allem (zwitter)ionische (molekulare) $\lambda^5\text{Si}$ - und $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate^[12,14,17,18,21,27,28,32–110] wie z. B. **I**^[79], **II**^[27], **III**^[52], **IV**^[74] und **V**^[103] untersucht.



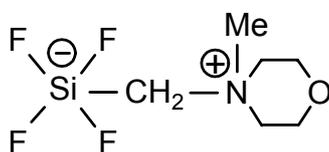
2 Zielsetzung

2.1 Allgemeine Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Beiträge zur Chemie des penta- und hexakoordinierten Siliciums geleistet werden. Die Substanzklassen der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicate, der mono- und spirocyclischen zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate sowie der dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate sollten systematisch untersucht und durch die Synthese neuer Vertreter erweitert werden. Bei diesen Studien stand neben neuen präparativen Aspekten die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{19}F - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie VT- ^1H -NMR-Experimente) im Vordergrund.

2.2 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicate

In Vervollständigung früherer Arbeiten^[21,56] sollte das zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicat **A** (die Verbindung wird in den folgenden Abschnitten mit der Nummer **1** bezeichnet) mit SiF_4C -Gerüst synthetisiert werden.

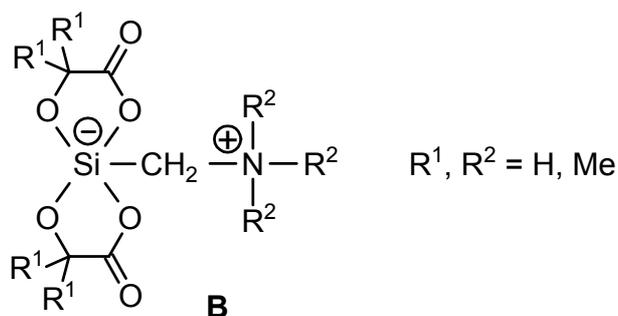


A

An dieser Verbindung sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie) durchgeführt werden.

2.3 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Glycolato(2-)-Typ

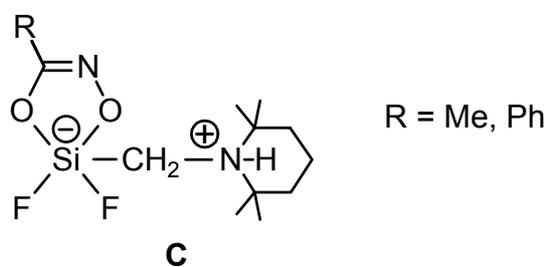
In Ergänzung bereits durchgeführter Arbeiten^[21,61,67,79] sollten zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate des Typs **B** mit SiO_4C -Gerüst synthetisiert werden. An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie ^1H -VT-NMR-Experimente) durchgeführt werden.



2.4 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ

2.4.1 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer monocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiF}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst

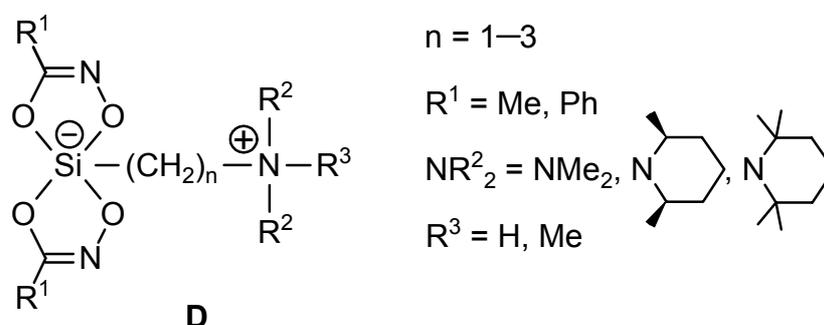
Zwitterionische Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums mit Fluor-Atomen in der Koordinationssphäre des Silicium-Atoms waren bisher nur in Form von acyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicaten mit SiF_4C -Gerüst, acyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Trifluorosilicaten mit SiF_3C_2 -Gerüst und monocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Monofluorosilicaten mit SiFO_2C_2 -Gerüst bekannt^[21,27,91,96]. Die Darstellung neuartiger $\lambda^5\text{Si}$ -Difluorosilicate des Typs **C** mit $\text{SiF}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst sollte durch Umsetzung geeigneter Tetrafluorosilicate mit Bis(trimethylsilyl)-Derivaten von Hydroximsäuren möglich sein.



An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N -, ^{19}F - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) und in Lösung (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie ^1H -VT-NMR-Experimente) durchgeführt werden.

2.4.2 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer λ^5 Si-Silicate mit SiO_4C -Gerüst

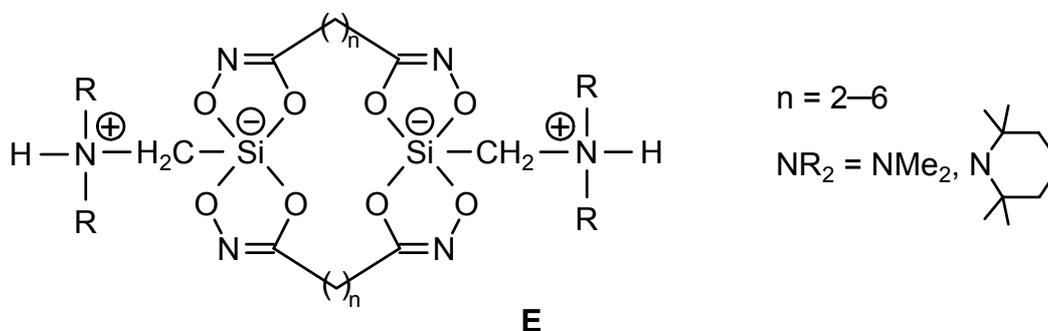
Wiederum in Ergänzung bereits durchgeführter Arbeiten^[21,61,67] sollten λ^5 Si-Silicate des Typs **D** mit SiO_4C -Gerüst synthetisiert werden. Der Schwerpunkt sollte hierbei auf variierenden Ammonioorganyl-Seitenketten (Kettenlänge, sterischer Anspruch, Ausbildung möglicher Wasserstoff-Brückenbindungen) liegen.



An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie ^1H -VT-NMR-Experimente) durchgeführt werden.

2.5 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit Liganden vom Dihydroximato(4-)-Typ

Zwitterionische Verbindungen mit zwei pentakoordinierten Silicium-Atomen waren bisher nur mit von Weinsäure abgeleiteten Ligandsystemen bekannt^[21,50,73,75]. Die Darstellung neuartiger $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Bis(ammonioorganyl)disilicate des Typs **E** mit $\text{SiO}_4\text{C}, \text{Si}'\text{O}_4\text{C}$ -Gerüst sollte durch Umsetzung entsprechender (Ammonioorganyl)silane mit geeigneten Dihydroxamsäuren möglich sein.

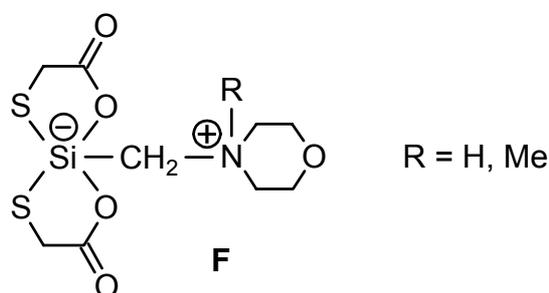


An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie) durchgeführt werden.

2.6 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Olatothiolato(2-)- bzw. Dithiolato(2-)-Typ

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

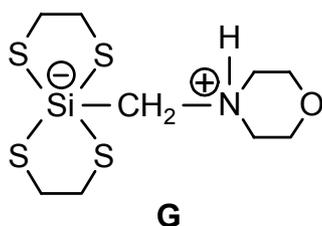
Waren bisher lediglich Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums mit Schwefel-Atomen in der Koordinationssphäre des Silicium-Atoms in Form einer Koordination bekannt, die formal zu einem "Sulfonium-Ion" führt^[111–114], so gelang in jüngster Vergangenheit die Synthese der ersten Vertreter zwitterionischer Bis[olatothiolato(2-)]-silicate^[97]. In Fortführung dieser Arbeit sollten weitere $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate des Typs **F** mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst synthetisiert werden.



An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie) durchgeführt werden.

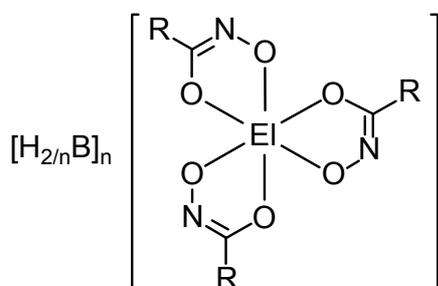
2.6.2 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiS_4C -Gerüst

Waren bislang lediglich Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums mit Schwefel-Atomen in der Koordinationssphäre des Silicium-Atoms in Form einer Koordination bekannt, die formal zu einem "Sulfonium-Ion" führt^[111–114], so gelang in jüngster Vergangenheit die Synthese der ersten Vertreter zwitterionischer Bis[dithiolato(2-)]-silicate.^[95] In Fortführung dieser Arbeit sollte das $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **G** mit SiS_4C -Gerüst synthetisiert werden. An dieser Verbindung sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) und in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie) durchgeführt werden.



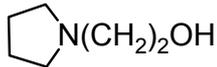
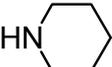
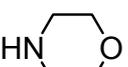
2.7 Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate und $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ

Verbindungen des hexakoordinierten Siliciums mit von Hydroxamsäuren abgeleiteten Liganden waren bisher nur in Form von kationischen Silicium(IV)-Komplexen bekannt^[13,115], solche des hexakoordinierten Germaniums dagegen bislang nicht. Die Darstellung neuartiger dianionischer $\lambda^6\text{EI}$ -Verbindungen des Typs **H** mit EIO_6 -Gerüst (EI = Si, Ge) sollte durch Umsetzung von Tetramethoxysilan bzw. Tetramethoxygerman mit den entsprechenden Hydroxamsäuren in Gegenwart von Aminen möglich sein. An diesen Verbindungen sollten strukturelle Untersuchungen im Festkörper (¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektroskopie; Kristallstrukturanalyse) durchgeführt werden.



R = Me, Ph

EI = Si, Ge

n	B	n	B
1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	2	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
2	H_3N	2	$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
2	H_2NMe	2	
2	HNMe_2	2	
2		2	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
2		2	$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
2			
2			
2			

3 Allgemeine Bemerkungen zu Strukturen im Festkörper und in Lösung

3.1 Strukturen von Verbindungen des penta- und hexakoordinierten Siliciums im Kristall

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

Durch die Strukturaufklärung von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums im Festkörper wird Aufschluß über die Geometrie des Koordinationspolyeders am Zentralatom erhalten. Diese Geometrie läßt sich bei pentakoordinierten Spezies häufig als Punkt auf der Berry-Pseudorotationskoordinate beim Übergang von der trigonalen Bipyramide (TBP, 0%) zur quadratischen Pyramide (QP, 100%) beschreiben (Abb. 1).

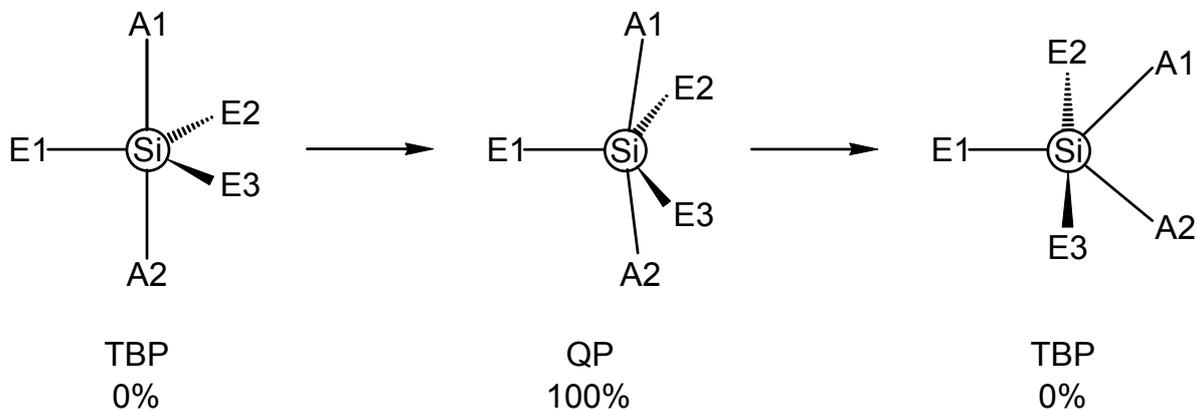


Abb. 1: Berry-Pseudorotation einer pentakoordinierten Silicium-Spezies.

Das äquatoriale Ligand-Atom E1, das sog. Pivot-Atom ("Fix"- oder "Angelpunkt"^[116]), behält während der Pseudorotation seine Position bei. Die beiden axialen Ligand-Atome A1 und A2 der TBP bewegen sich in der Ebene, die durch E1, A1 und A2 aufgespannt wird, von E1 weg. Gleichzeitig wird der Winkel zwischen den äquatorialen Atomen E2 und E3 der TBP aufgeweitet, bis die vier Atome A1, A2, E2 und E3 die quadratische Grundfläche einer QP bilden. Dabei müssen zwei Winkelkriterien erfüllt sein. Zum einen muß der Winkel $A1\text{-Si-A2} \leq 180^\circ$, zum anderen der Winkel $E2\text{-Si-E3} \geq 120^\circ$ betragen.

Die in dieser Arbeit angegebenen Werte zur Quantifizierung des Übergangs $TBP \rightarrow QP$ wurden anhand der in Lit.^[117] beschriebenen Methode unter Berücksichtigung der in Lit.^[118] angegebenen Bezugsgeometrie für die ideale QP ermittelt. Dabei mußten bestimmte Winkelkriterien erfüllt sein^[74], ansonsten wurde von einer Angabe des Verzerrungsgrades abgesehen. Eine Angabe von Verzerrungsgraden bezüglich des

Berry-Pseudorotationspfades bei Koordinationspolyedern mono- und spirocyclischer Systeme ist desweiteren nur dann sinnvoll, wenn das der Berechnung zugrundeliegende Pivot-Atom einem einzähnigen Liganden zugehörig ist. Andernfalls hätte im (fiktiven) weiteren Verlauf der Pseudorotation ein zweizähniger Ligand in der QP eine basal-apicale Position zu überspannen, was jedoch energetisch (Ringspannung) erheblich von Nachteil ist.

Für die in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums sind folgende Faktoren zu berücksichtigen, welche die Geometrie der Koordinationspolyeder um das zentrale Silicium-Atom mitbestimmen:

- Für alle aufgeführten Gerüsttypen repräsentiert die (leicht verzerrte) TBP das energetische Minimum. Die QP ist – abhängig von der Elektronegativität der Ligand-Atome – nur wenig oder aber erheblich gegenüber der TBP destabilisiert^[61,82].
- Die elektronegativeren Ligand-Atome besetzen bevorzugt die axialen, die weniger elektronegativen Ligand-Atome dagegen die äquatorialen Positionen^[82].
- Zweizählige Liganden, welche mit dem Zentralatom fünfgliedrige Ringe bilden, können aus geometrischen Gründen nur axial/äquatoriale Positionen einnehmen^[61].

Zudem kann die Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders der untersuchten Verbindungen durch Ausbildung intra- und/oder intermolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen beeinflusst werden, an denen Ligand-Atome des Koordinationspolyeders in Form von Akzeptor-Funktionen (Si–F, Si–O–R, Si–S–R) beteiligt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Berechnung von Verzerrungsgraden und die Analyse von Wasserstoff-Brückenbindungen mit Hilfe des Computerprogramms PLATON^[119] aus den jeweiligen Kristallstrukturdaten. In diesem Zusammenhang werden alle von PLATON ausgewiesenen N–H⋯F-, N–H⋯N-, N–H⋯O-, N–H⋯S-, O–H⋯N- sowie O–H⋯O-Wasserstoff-Brückenbindungen diskutiert^[120]; ebenfalls denkbare C–H⋯Akzeptor-Wechselwirkungen werden dagegen nicht berücksichtigt.

Alle mono- und spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate, deren Strukturen in dieser Arbeit diskutiert werden, sind chiral. Im Falle der monocyclischen Verbindungen wird die (C)/(A)-Nomenklatur angewendet, im Falle der spirocyclischen die (Δ)/(Δ)-Nomenklatur. Einzelheiten hierzu finden sich in Lit.^[121–123].

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie relevante Meßparameter sind jeweils der Legende der entsprechenden Molekülabbildung entnehmbar. Die vollstän-

dige Auflistung der Bindungslängen und -winkel sowie die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome sind, sofern nicht anders angegeben, dem Anhang zu entnehmen.

3.1.2 Dianionische $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate

Durch die Strukturaufklärung von Verbindungen des hexakoordinierten Siliciums im Festkörper wird Aufschluß über die Geometrie des Koordinationspolyeders am Zentralatom erhalten. Diese Geometrie läßt sich bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten hexakoordinierten Spezies als leicht verzerrtes Oktaeder beschreiben.

Alle $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate, deren Strukturen in dieser Arbeit diskutiert werden, besitzen asymmetrische zweizählige Liganden und sind chiral. Bei allen Verbindungen wird die *fac/mer*- sowie die (Δ)/(Δ)-Nomenklatur angewendet (Abb. 2). Einzelheiten hierzu finden sich in Lit.^[121–123].

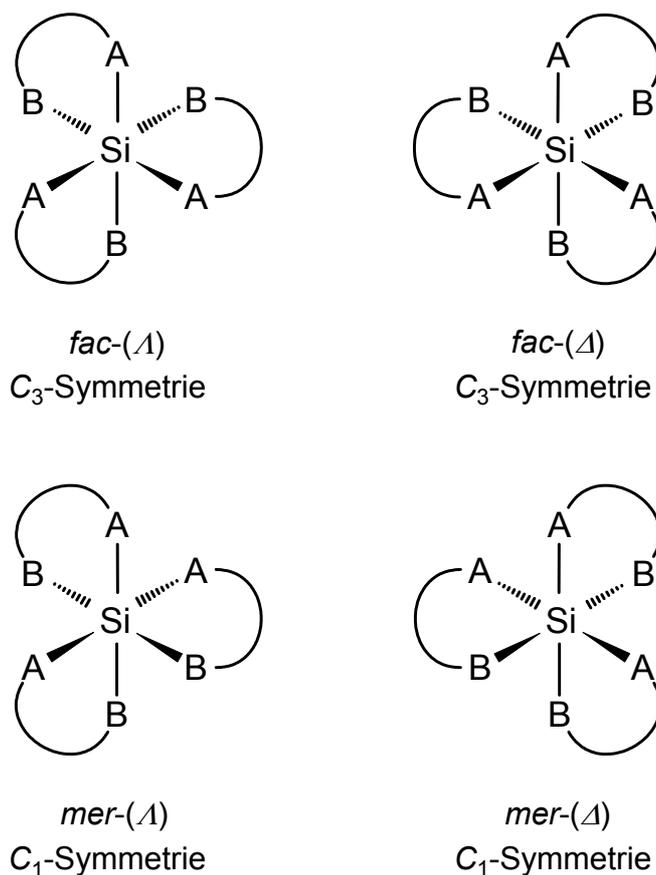


Abb. 2: *fac/mer*-Isomerie bei hexakoordinierten Silicium-Spezies mit asymmetrischen zweizähligen Liganden.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie relevante Meßparameter sind jeweils der Legende der entsprechenden Molekülabbildung entnehmbar. Die vollständige Auflistung der Bindungslängen und -winkel sowie die Atomkoordinaten und

äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome sind, sofern nicht anders angegeben, dem Anhang zu entnehmen.

3.2 Strukturen von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums in Lösung

- Alle in der vorliegenden Arbeit aufgeführten monocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate besitzen C_1 -Symmetrie und sind daher chiral [(C)/(A)-Enantiomerie]. Im Kristall liegen sie als Paare von (C)- und (A)-Enantiomeren vor. Bedingt durch die Chiralität des Si-Koordinationspolyeders sind die SiCH_2N -Protonen jeweils diastereotop, so daß das ^1H -NMR-Spektrum im allgemeinen ein AB-System aufweist. Dieses kann durch Kopplung mit Fluor-Atomen und/oder dem NH-Proton weiter zu ABX- oder ABMX-Systemen aufgespalten werden.
- Alle in der vorliegenden Arbeit aufgeführten spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate sind chiral [(Δ)/(Δ)-Enantiomerie]. Im Kristall liegen sie als Paare von (Δ)- und (Δ)-Enantiomeren vor. Bedingt durch die Chiralität des Si-Koordinationspolyeders sind die SiCH_2N -Protonen jeweils diastereotop, so daß das ^1H -NMR-Spektrum im allgemeinen ein AB-System aufweist. Dieses kann durch Kopplung mit dem NH-Proton weiter zu einem ABX-System aufgespalten werden.

Ist ein Isomerisierungsprozeß nicht zu schnell und reversibel und besitzen die ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Spezies charakteristische Gruppen mit ausreichend verschiedenen Absorptionsfrequenzen, so ist dieser Prozeß prinzipiell mit Hilfe der dynamischen ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtbar. Bei niedrigen Temperaturen verläuft der Isomerisierungsprozeß zwischen den unterscheidbaren Spezies langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Bei höheren Temperaturen wird die Umwandlung beschleunigt, so daß lediglich ein gemittelttes Signal detektiert werden kann. Dies liegt darin begründet, daß sich die bei niedriger Temperatur durch die magnetisch nicht äquivalenten Gruppen hervorgerufenen Signale durch Temperaturerhöhung zunehmend verbreitern und bei Erreichen der Koaleszenztemperatur schließlich zu einem Signal verschmelzen. Die Verschiebung entspricht dann dem gewichteten Mittel der Verschiebungen der diskreten Signale bei tiefer Temperatur. Bei Temperaturerhöhung über den Koaleszenzpunkt hinaus wird die Isomerisierung weiter beschleunigt, was ein Abnehmen der Signalbreite zur Folge hat. Beim Abkühlen der Probe werden die beschriebenen Effekte in umgekehrter Reihenfolge beobachtet, bis sich unterhalb des Koaleszenzpunktes erneut die Signalaufspaltung einstellt. Mit Hilfe der Linienformanalyse läßt sich aus den erhaltenen Daten die

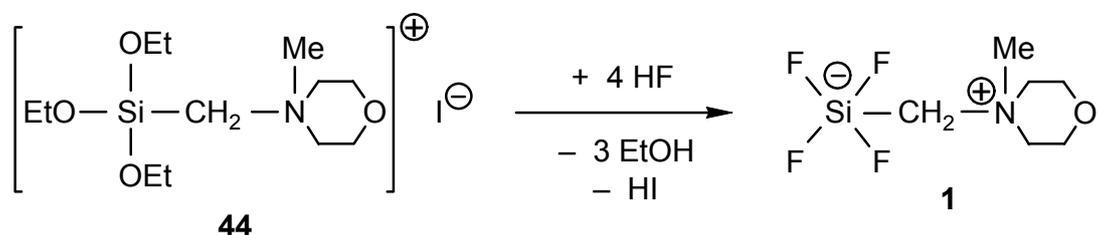
Geschwindigkeitskonstante und daraus wiederum – anhand der *Eyring*-Gleichung – die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger berechnen^[124,125].

4 Synthese und Charakterisierung

4.1 Synthese und Charakterisierung eines zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats

4.1.1 Synthese von Tetrafluoro[(1-methylmorpholinio)methyl]silicat (1)

Das acyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicat **1** wurde gemäß Schema 1 durch Umsetzung des Morpholiniumiodids **44** mit Fluorwasserstoff (Molverhältnis 1:4) in Ethanol/Wasser bei 0 °C dargestellt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril (Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung auf -26 °C) wurde **1** in 95%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.1.2).



Schema 1

4.1.2 Kristallstruktur von 1

Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit drei kristallographisch voneinander unabhängigen Zwitterionen (*Molekül 1*, *Molekül 2*, *Molekül 3*) in der asymmetrischen Einheit. Angaben in Klammern beziehen sich auf *Molekül 2* (erstgenannt) und *Molekül 3* (letztgenannt). Die Geometrien der Si-Koordinationspolyeder können als leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden [Übergang TBP → QP: 3.3% (7.5%, 7.1%); Pivot-Atom C1 (C1', C1'')], in der die axialen Positionen von den Fluor-Atomen F2 (F2', F2'') und F4 (F4', F4'') und die äquatorialen Positionen von den Fluor-Atomen F1 (F1', F1'') und F3 (F3', F3'') sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 (C1', C1'') eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicate bereits beschrieben wurde^[27,41,44,71], wobei die axialen Si-F-Bindungen erwartungsgemäß länger als die äquatorialen sind [Differenz 4.29–6.33 pm (3.52–6.33 pm, 3.10–6.96 pm)]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie der Si-Koordinationspolyeder gehen aus den in der Legende von Abb. 3 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

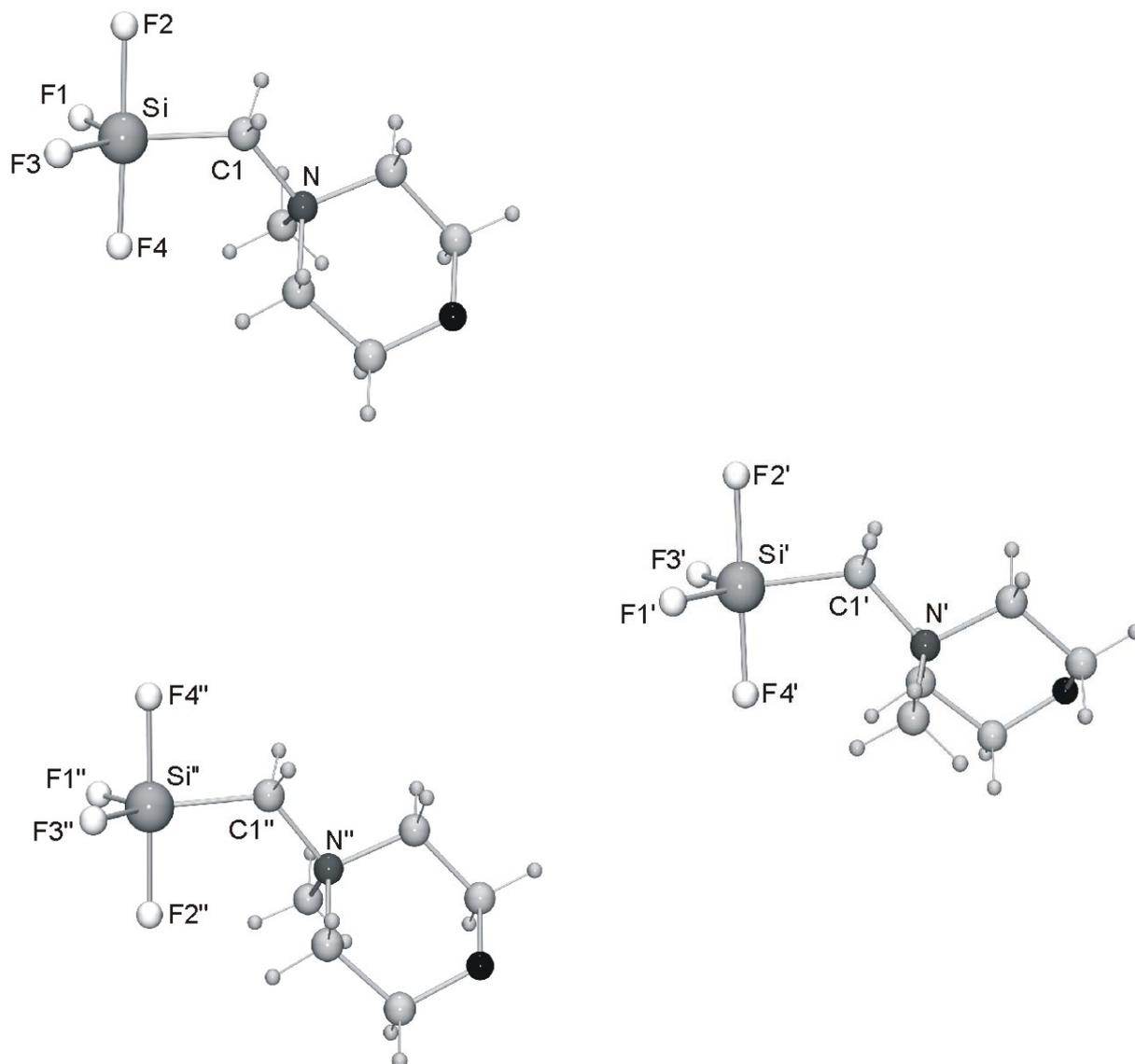


Abb. 3: Molekülstruktur von **1** [*Molekül 1* (oben), *Molekül 2* (Mitte), *Molekül 3* (unten)] im Kristall mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: *Molekül 1*: Si–F1, 161.44(13); Si–F2, 167.08(11); Si–F3, 160.75(12); Si–F4, 165.73(12); Si–C1, 190.36(18); F1–Si–F2, 89.14(7); F1–Si–F3, 117.82(7); F1–Si–F4, 90.17(7); F1–Si–C1, 121.67(8); F2–Si–F3, 89.42(7); F2–Si–F4, 178.64(6); F2–Si–C1, 85.97(7); F3–Si–F4, 89.86(7); F3–Si–C1, 120.20(8); F4–Si–C1, 95.39(7). — *Molekül 2*: Si'–F1', 160.34(12); Si'–F2', 166.73(12); Si'–F3', 161.72(13); Si'–F4', 165.24(12); Si'–C1', 190.71(17); F1'–Si'–F2', 90.17(7); F1'–Si'–F3', 114.89(7); F1'–Si'–F4', 91.14(7); F1'–Si'–C1', 122.38(8); F2'–Si'–F3', 89.21(7); F2'–Si'–F4', 178.51(8); F2'–Si'–C1', 84.39(7); F3'–Si'–F4', 89.60(7); F3'–Si'–C1', 122.31(8); F4'–Si'–C1', 95.50(7). — *Molekül 3*: Si''–F1'', 159.67(13); Si''–F2'', 165.16(12); Si''–F3'', 162.06(13); Si''–F4'', 166.63(12); Si''–C1'', 191.04(18); F1''–Si''–F2'', 91.27(8); F1''–Si''–F3'', 116.86(7); F1''–Si''–F4'', 90.90(7); F1''–Si''–C1'', 120.70(8); F2''–Si''–F3'', 88.76(8); F2''–Si''–F4'', 177.11(8); F2''–Si''–C1'', 95.39(7); F3''–Si''–F4'', 88.56(7); F3''–Si''–C1'', 122.12(8); F4''–Si''–C1'', 85.12(7). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 606.92(7) pm; b , 3543.1(6) pm; c , 1239.71(14) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0342. Weitere Angaben siehe Anhang.

Werden die Strukturen der *Moleküle 1, 2* und *3* überlagert, so zeigen sich bezüglich der Si-Koordinationspolyeder nur unwesentliche strukturelle Unterschiede. Dagegen

weichen die Lagen der aminierten Alkylseitenketten deutlich voneinander ab (Abb. 4).

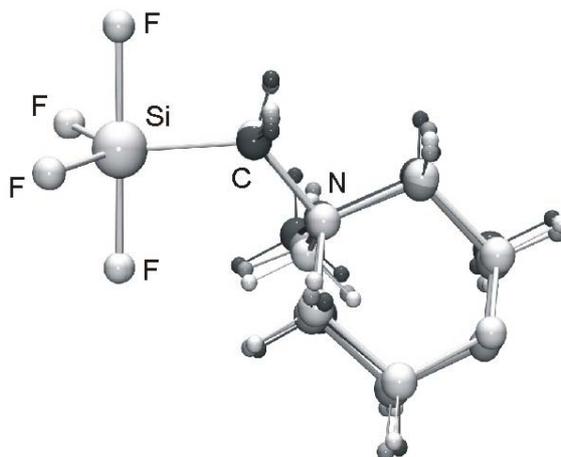
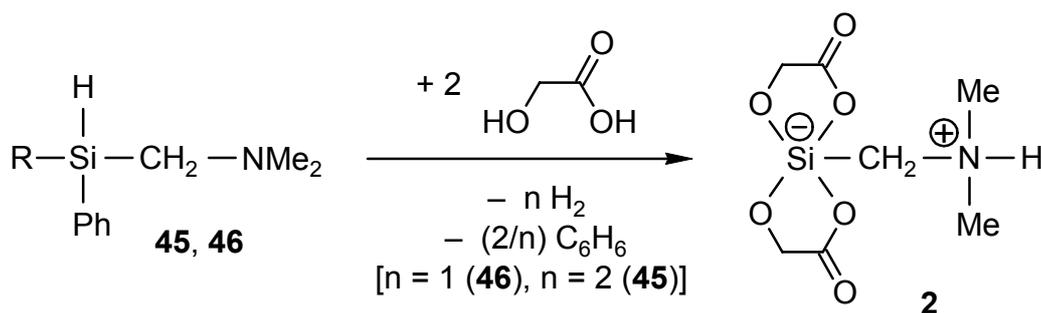


Abb. 4: Überlagerung der Strukturen von *Molekül 1*, *2* und *3* im Kristall von *1*.

4.2 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer λ^5 Si-Silicate mit Liganden vom Glycolato(2-)-Typ

4.2.1 Synthese von [(Dimethylammonio)methyl]bis[glycolato(2-)-O¹,O²]silicat (**2**)

Das spirocyclische zwitterionische λ^5 Si-Silicat **2** wurde gemäß Schema 2 durch Umsetzung der Hydrido(phenyl)silane **45** bzw. **46** mit Glycolsäure (Molverhältnis jeweils 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Die bereits literaturbekannte^[61,67,79], bisher jedoch auf anderem Wege dargestellte Verbindung **2** wurde in 83%iger bzw. 78%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert.



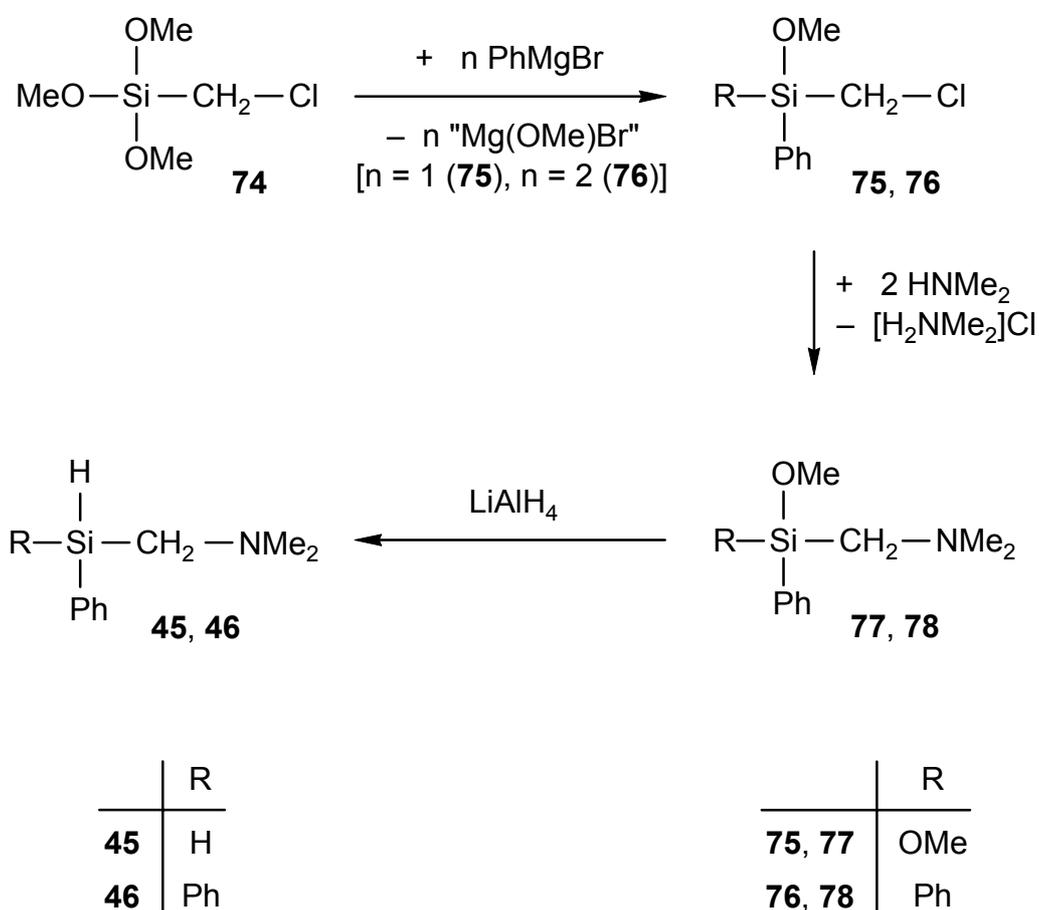
	R
45	H
46	Ph

Schema 2

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reaktion von Alkyl- bzw. Arylhydridosilanen mit hinreichend aciden 1,2-Diolen liegt in der Si–C-Bindungsspaltung. Folgerichtig konnte beobachtet werden, daß das Silan **46** mit zwei Si–C-Bindungen merklich langsamer als das Silan **45** mit lediglich einer Si–C-Bindung abreagierte (Bildung der ersten Kristalle nach 96 h bzw. 15 h).

4.2.2 Synthese von [(Dimethylamino)methyl]phenylsilan (**45**) und [(Dimethylamino)methyl]diphenylsilan (**46**)

Die als Edukte für die Synthese von **2** benötigten Hydrido(phenyl)silane **45** und **46** wurden gemäß Schema 3 in einer dreistufigen Reaktionsabfolge ausgehend von (Chlormethyl)trimethoxysilan (**74**) dargestellt.

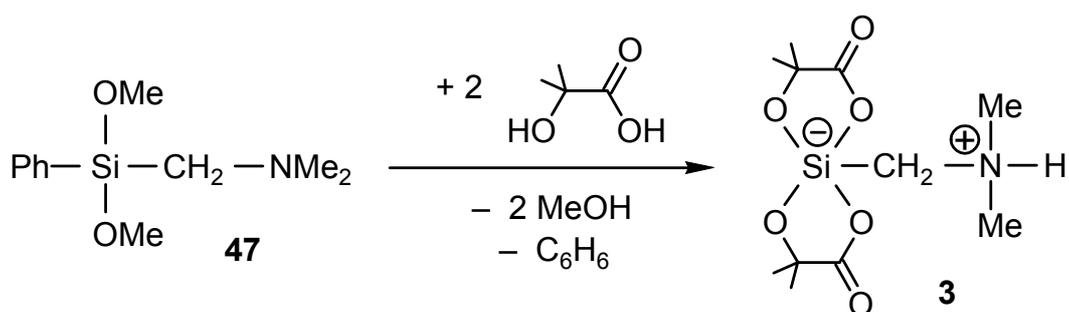


Schema 3

Verbindung **45** wurde in einer Ausbeute von 37% (bzgl. **74**) bzw. 68% (bzgl. **77**), Verbindung **46** in einer Ausbeute von 36% (bzgl. **74**) bzw. 71% (bzgl. **78**) als jeweils farblose Flüssigkeit erhalten. Die Identität der Produkte konnte durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Massenspektrometrie sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden.

4.2.3 Synthese von [(Dimethylammonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²]silicat (**3**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **3** wurde gemäß Schema 4 durch Umsetzung des Dimethoxy(phenyl)silans **47** mit 2-Methylmilchsäure (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Im Gegensatz zu einer Syntheser variante, welche vom entsprechenden Trimethoxysilan ausgeht und zu lösungsmittelfreiem **3** führt^[61], wurde hier zunächst das Diacetonitril-Solvat **3**·2MeCN erhalten. Dieses lag in der Reaktionslösung in Form farbloser Kristalle vor, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.2.4). Versuche, das Solvat zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. Schließlich wurde **3** nach Entfernen des Lösungsmittels in 92%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert.



Schema 4

4.2.4 Kristallstruktur von **3**·2MeCN

Verbindung **3**·2MeCN kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit einem Zwitterion und zwei Acetonitril-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders kann als leicht verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 5.1%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen wie erwartet von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatorialen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67], wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 11.8–14.0 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 5 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

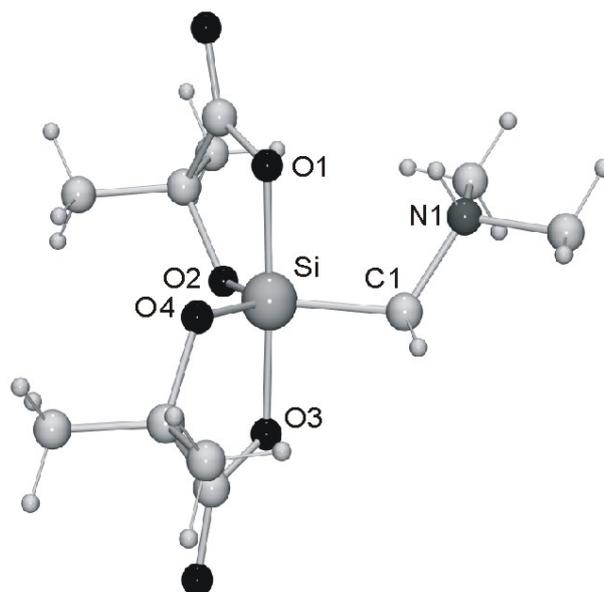


Abb. 5: Struktur von **3** im Kristall von **3**·2MeCN mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 180.60(12); Si–O2, 166.56(12); Si–O3, 179.30(12); Si–O4, 167.51(13); Si–C1, 189.6(2); O1–Si–O2, 89.03(6); O1–Si–O3, 177.51(6); O1–Si–O4, 88.59(6); O1–Si–C1, 93.92(6); O2–Si–O3, 90.63(6); O2–Si–O4, 120.98(6); O2–Si–C1, 122.26(7); O3–Si–O4, 89.47(6); O3–Si–C1, 88.34(6); O4–Si–C1, 116.74(7).

Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. R. Willeke, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, *Pbca*; a , 1320.7(3) pm; b , 1436.7(3) pm; c , 2109.7(4) pm; R_1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0431. Weitere Angaben siehe Anhang.

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die intra- und intermolekularen N1···O1-Abstände, der intermolekulare N1···O4-Abstand, die N1–H···O1/O4-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N1 weisen auf das Vorliegen einer dreifach gegabelten Wasserstoff-Brückenbindung hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere von **3** führt. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **3**·2MeCN gehen aus den in der Legende von Abb. 6 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

4.2.5 VT-¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **3**

Um experimentelle Werte der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Formeltyps zu erhalten, wurden auf der Basis bestehender Resultate^[61] VT-¹H-NMR-spektroskopische Studien an der bereits literaturbekannten Verbindung **3**^[61,67,79] durchgeführt und optimiert. Das spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **3** besitzt neben diastereotopen SiCH₂N-Protonen diastereotope Methylgruppen in den beiden 2-Methylactato(2–)-Liganden, welche ebenfalls eine

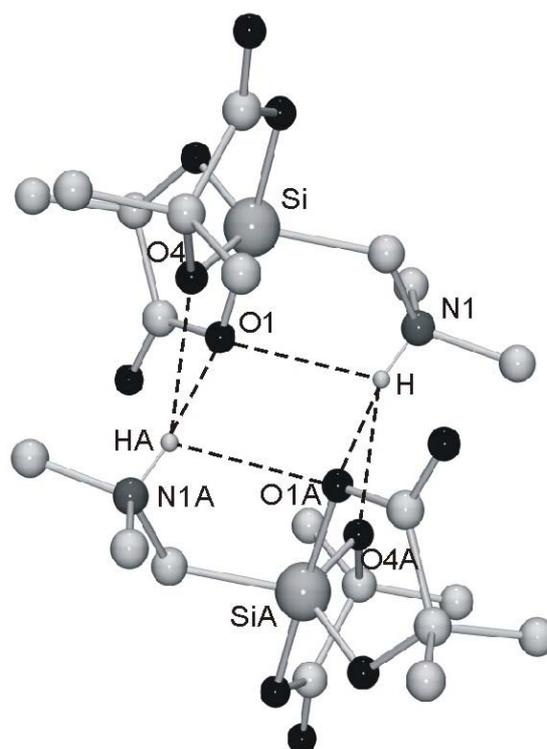


Abb. 6: Zentrosymmetrische Dimere von **3** im Kristall von **3**·2MeCN, die durch Ausbildung dreifach gegabelter Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 87(3); H···O1, 235(3); N1···O1, 281.3(3); N1–H···O1, 113(2); H···O1(\$1), 242(3); N1···O1(\$1), 305.5(3); N1–H···O1(\$1), 130(2); H···O4(\$1), 217(3); N1···O4(\$1), 295.0(3); N1–H···O4(\$1), 149(2); O1···H···O1(\$1), 79.9(8); O1···H···O4(\$1), 96.2(10); O1(\$1)···H···O4(\$1), 63.5(7). \$1: 1–x, –y, 1–z.

gute NMR-spektroskopische Sonde zur Untersuchung des (*Δ*)/(*Λ*)-Enantiomerisierungsprozesses darstellen.

Verbindung **3** wurde in Lösung bei 300.1 MHz in den Temperaturbereichen 294–391 K ([D₆]DMSO), 295–367 K (CD₃CN) und 297–356 K (CDCl₃) ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Konzentrationen der Lösungen von **3** betragen dabei 2.5 mmol/L, 25 mmol/L und 250 mmol/L ([D₆]DMSO), 5.0 mmol/L (CD₃CN) sowie 2.0 mmol/L (CDCl₃). In allen Fällen wurden bei Raumtemperatur zwei separate Singuletts für die diastereotopen Methylgruppen der 2-Methylactato(2–)-Liganden beobachtet, was ein Beleg dafür ist, daß (*Δ*)-**3** und (*Λ*)-**3** unter diesen Bedingungen auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil sind. Beim Erwärmen wurde Koaleszenz beobachtet, was ein dynamisches Verhalten der Enantiomere von **3** in Lösung anzeigt. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **3** ist dabei durch vollständige Reversibilität gekennzeichnet (Abb. 7).

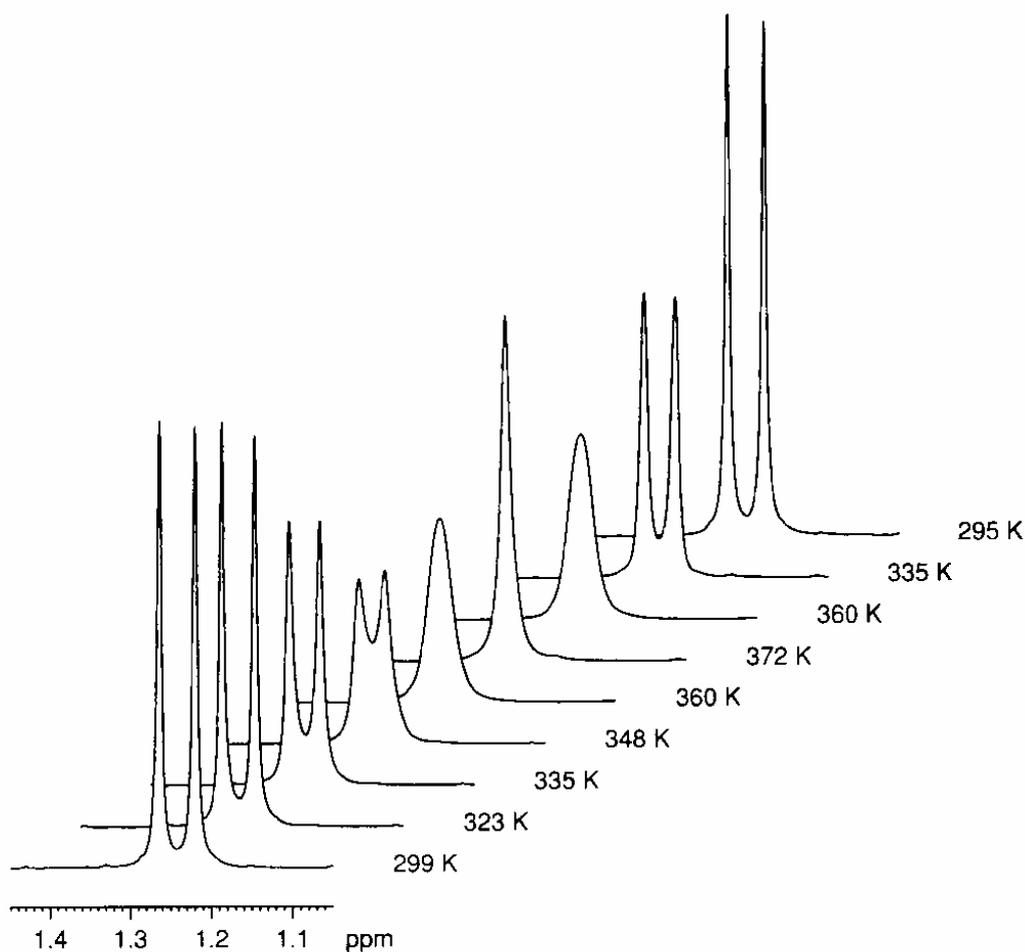
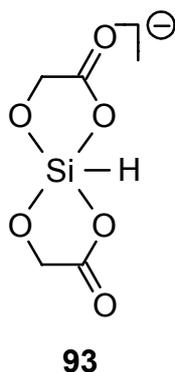


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $c = 250 \text{ mmol/L}$) für die beiden diastereotopen Methylgruppen der 2-Methylactato(2-)-Liganden von **3** beim Erwärmen von 299 K auf 372 K und anschließendem Abkühlen auf 295 K.

Bei allen Lösungen von **3** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($c = 2.5\text{--}250 \text{ mmol/L}$) wurde bei 349 K Koaleszenz beobachtet. Die mittels Linienformanalyse (siehe Abschnitt 3.2) berechnete Energiebarriere für die $(\Delta)/(\Delta)$ -Umwandlung der Enantiomere von **3** ineinander beträgt demnach $\Delta G^\ddagger = 76(1) \text{ kJ/mol}$ und ist konzentrationsunabhängig. Ein ähnlicher Wert für die freie Aktivierungsenthalpie ergab sich in CD_3CN ($\Delta G^\ddagger = 75(1) \text{ kJ/mol}$), ein etwas höherer in CDCl_3 ($\Delta G^\ddagger = 82(2) \text{ kJ/mol}$). Dabei betrug die Koaleszenztemperatur in CD_3CN 339 K, wohingegen in CDCl_3 unterhalb dessen Siedepunktes keine Koaleszenz auftrat. Daher wurde die Koaleszenztemperatur in diesem Fall durch Simulation bestimmt ($T_C \approx 363 \text{ K}$).

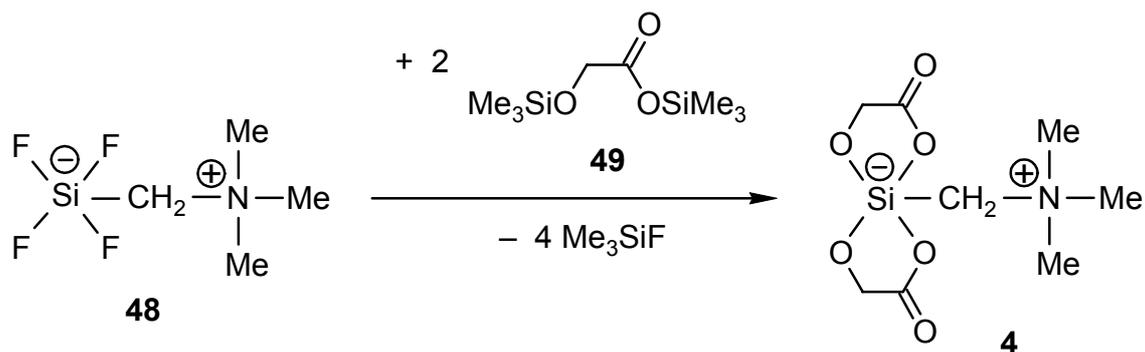
Aufgrund der festgestellten Konzentrationsunabhängigkeit der Koaleszenztemperatur kann eine Kinetik erster Ordnung für die $(\Delta)/(\Delta)$ -Isomerisierung angenommen werden, was den Vorschlag eines intramolekular ablaufenden Prozesses stützt. Dies befindet sich im Einklang mit den für die anionische Modellspezies **93** erhaltenen Er-

gebissen von *ab initio*-Studien, wonach sich die freie Aktivierungsenthalpie für die intramolekulare (Δ)/(Δ)-Isomerisierung zu $\Delta G^\ddagger \approx 71$ kJ/mol ergibt^[61,79].



4.2.6 Synthese von Bis[glycolato(2-)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat (**4**)

Das spirocyclische zwitterionische λ^5 Si-Silicat **4** wurde gemäß Schema 5 durch Umsetzung des λ^5 Si-Tetrafluorosilicats **48** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **49** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **4** wurde in 73%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert. Vor der Aufarbeitung lag **4** in der Reaktionslösung als Acetonitril-Solvat **4**·MeCN in Form farbloser Kristalle vor, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.2.7). Versuche, das Solvat zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt.



Schema 5

4.2.7 Kristallstruktur von **4**·MeCN

Verbindung **4**·MeCN kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Zwitterion und einem Acetonitril-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 18.3%, Pivot-Atom C1), in der analog zu **3**·2MeCN die axialen Positionen von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatori-

alen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67,79], wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 12.0–16.3 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 8 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

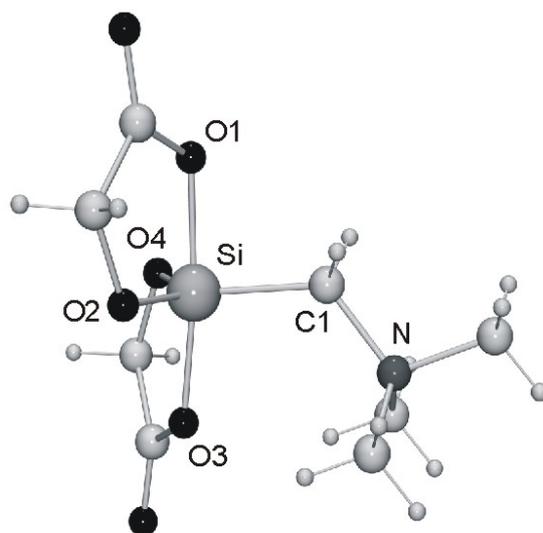
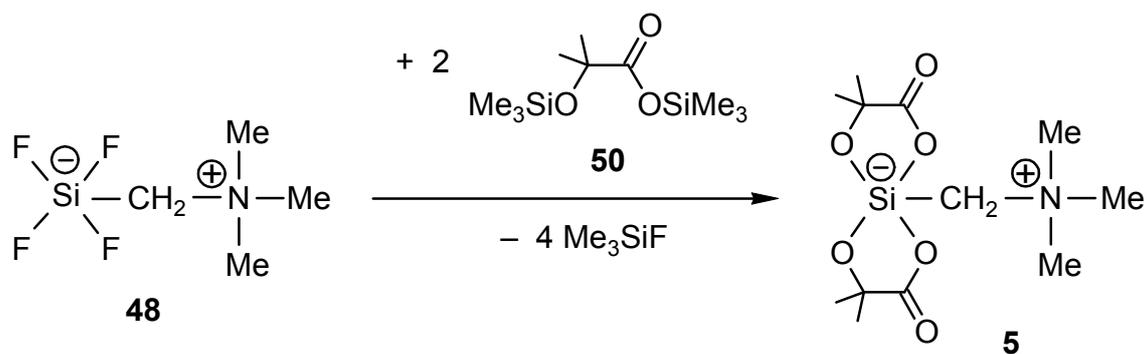


Abb. 8: Struktur von **4** im Kristall von **4·MeCN** mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 182.1(3); Si–O2, 165.8(4); Si–O3, 178.9(3); Si–O4, 166.9(4); Si–C1, 190.9(5); O1–Si–O2, 88.95(17); O1–Si–O3, 173.81(17); O1–Si–O4, 86.92(17); O1–Si–C1, 86.71(19); O2–Si–O3, 89.01(16); O2–Si–O4, 125.78(19); O2–Si–C1, 115.2(2); O3–Si–O4, 89.54(17); O3–Si–C1, 99.44(19); O4–Si–C1, 118.5(2). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 742.51(15) pm; b , 1696.6(3) pm; c , 1114.4(2) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0510. Weitere Angaben siehe Lit.^[109].

4.2.8 Synthese von Bis[2-methylactato(2–)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat (**5**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **5** wurde gemäß Schema 6 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **48** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **50** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **5** wurde in 73%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert. Vor der Aufarbeitung lag **5** in der Reaktionslösung als Diacetonitril-Solvat **5·2MeCN** in Form farbloser Kristalle vor, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.2.9). Versuche, das Solvat zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt.



Schema 6

4.2.9 Kristallstruktur von 5·2MeCN

Verbindung 5·2MeCN kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Zwitterion und zwei Acetonitril-Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

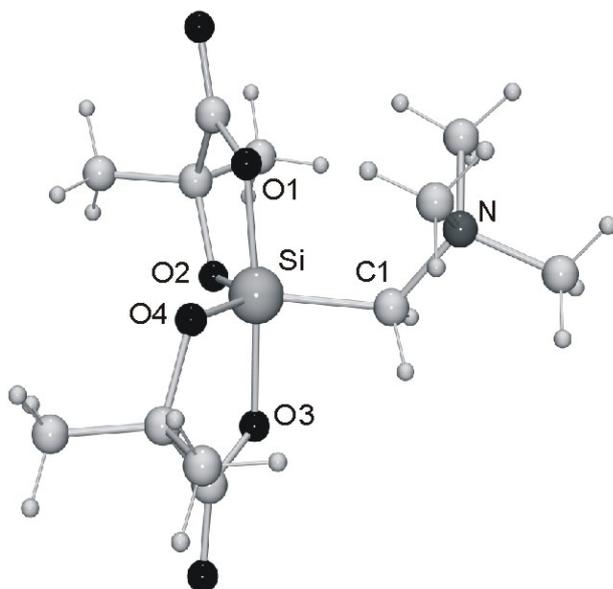


Abb. 9: Struktur von **5** im Kristall von 5·2MeCN mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 178.29(9); Si–O2, 166.27(9); Si–O3, 181.24(9); Si–O4, 165.72(10); Si–C1, 191.50(12); O1–Si–O2, 89.52(5); O1–Si–O3, 174.70(4); O1–Si–O4, 89.29(5); O1–Si–C1, 98.46(5); O2–Si–O3, 87.42(5); O2–Si–O4, 125.18(5); O2–Si–C1, 116.62(5); O3–Si–O4, 88.95(5); O3–Si–C1, 86.78(5); O4–Si–C1, 117.74(5). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 1322.0(3) pm; b , 1272.2(3) pm; c , 1366.0(3) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0321. Weitere Angaben siehe Anhang.

Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 15.5%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von den Carboxylatsauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatorialen Positionen von den Alkoholatsauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen

in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67,79], wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 12.0–15.5 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 9 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

4.2.10 NMR-spektroskopische Untersuchungen an wässrigen Lösungen von **2**, **3**, **4** und **5**

Die Verbindungen **2–5** wurden in D_2O ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei ergaben sich für **2** und **4** im ^{29}Si -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale, hervorgerufen durch tetrakoordinierte Silicium-Spezies (**2**: $\delta^{29}\text{Si} = -61.2$ und -52.1 ppm; **4**: $\delta^{29}\text{Si} = -63.2$ und -54.1 ppm). Daher kann die Bildung je zweier tetrakoordinierter Spezies durch jeweils eine Si–O-Bindungsspaltung in **2** und **4** angenommen werden, zumal freie Glycolsäure nicht beobachtet werden konnte. Für **3** und **5** wurde jeweils ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem jeweiligen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat und zwei tetrakoordinierten Silicium-Spezies (reversible Si–O-Bindungsspaltung) ermittelt (**3**: $\delta^{29}\text{Si} = -98.9, -61.2$ und -52.1 ppm; **5**: $\delta^{29}\text{Si} = -100.9, -63.4$ und -54.2 ppm). Freie 2-Methylmilchsäure wurde nicht beobachtet. Darüber hinaus wurden an den Verbindungen **2–5** bei verschiedenen pH-Werten ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen in D_2O vorgenommen. Ausgehend von der jeweils gesättigten Lösung (**2**: pH = 3.7; **3**: pH = 4.0; **4**: pH = 3.8; **5**: pH = 4.0; die pH-Werte der entsprechenden Lösungen in H_2O weichen um ca. 0.1 von diesen ab) wurde der pH-Wert in Schritten von ca. 1.0 durch Zugabe von gesättigter wässriger NaOH-Lösung erhöht. Nach Erreichen von pH 11 wurden die Proben durch Zugabe von konz. Salzsäure wieder auf den Ausgangswert gebracht. Dabei ergab sich aus den erhaltenen Spektren für alle Verbindungen Reversibilität der ablaufenden Prozesse. Jedoch wurde für keine der untersuchten Verbindungen ein pH-Wert gefunden, bei dem ausschließlich Pentakoordination vorlag. Im Falle von **3** und **5** wurden mit saurer werdender Lösung neben zwei tetrakoordinierten Spezies zunehmende Mengen des entsprechenden $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats beobachtet. Dies steht im Einklang mit den in reinem D_2O erhaltenen Spektren. Dagegen wiesen die ^{29}Si -NMR-Spektren für **2** und **4** unabhängig vom pH-Wert je zwei Signale im Bereich tetrakoordinierter Silicium-Spezies auf. Auch dies steht im Einklang mit den in reinem D_2O erhaltenen Ergebnissen. Die Verbindungen **2–5** wurden zudem in gesättigter NaOH/ D_2O -Lösung untersucht. Lediglich Verbindung **2** zersetzte sich nicht unter diesen Bedingungen;

die isotrope chemische ^{29}Si -Verschiebung konnte eindeutig der pentakoordinierten spirocyclischen Struktur zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu wurden für **3–5** nur Signale im Bereich der Tetrakoordination beobachtet. Freies Diol konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Dies kann durchaus als Hinweis auf eine Struktur angesehen werden, bei der einer der fünfgliedrigen Ringe unter Si–O-Bindungsspaltung geöffnet wurde.

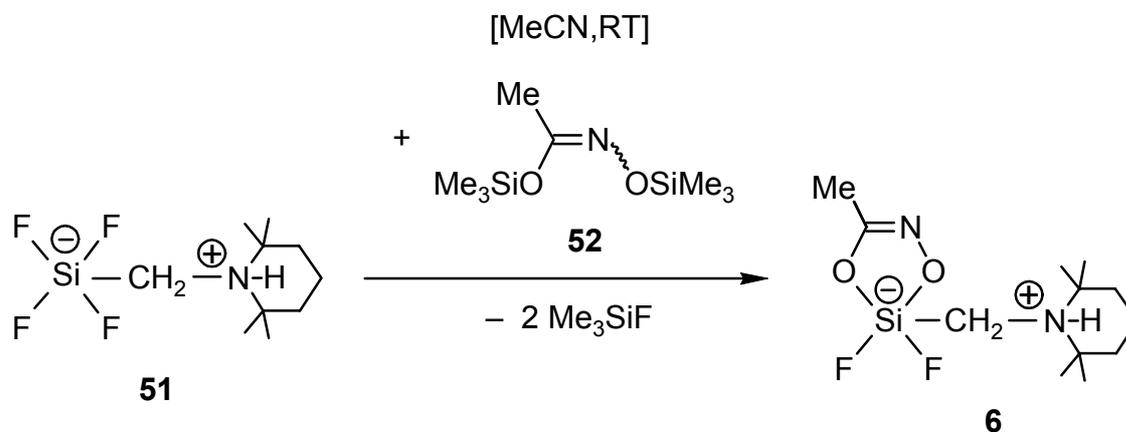
Versuche zur Umkristallisation von **2–5** aus Wasser führten in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem definierten Hydrat $\mathbf{3}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. zu **5**, im Falle von **2** und **4** wurde dagegen Zersetzung beobachtet.

4.3 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ

4.3.1 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer monocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiF}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst

4.3.1.1 Synthese von [Acetohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**6**)

Das monocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **6** wurde gemäß Schema 7 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **51** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **52** (Molverhältnis 1:1) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **6** wurde in 76%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.1.2). NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ergaben keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse.



Schema 7

4.3.1.2 Kristallstruktur von 6

Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Zwitterion in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 15.0%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von dem an das Kohlenstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O1 und dem Fluor-Atom F1 und die äquatorialen Positionen von dem an das Stickstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O2, dem Fluor-Atom F2 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Längen der Si–O-, der axialen Si–F- und der äquatorialen Si–C-Bindungen sowie der zugehörigen Winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche monocyclische λ^5 Si-Silicate mit SiFO_2C_2 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[96], wobei die axialen Si–O- bzw. Si–F-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 11.1 pm bzw. 7.9 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 10 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

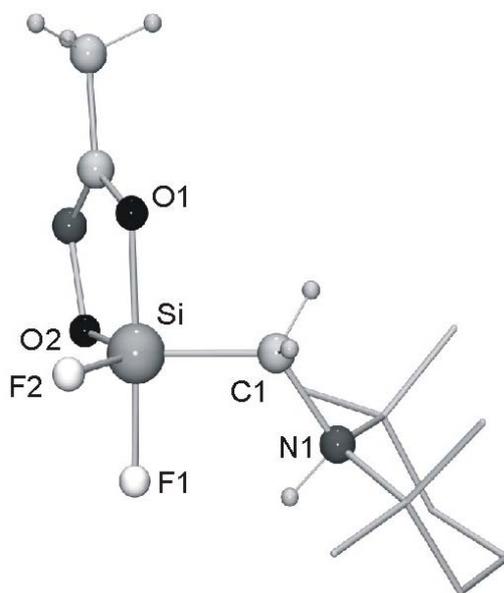


Abb. 10: Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragment als Stabmodell ohne CH-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 178.77(18); Si–O2, 167.65(19); Si–F1, 167.93(16); Si–F2, 160.01(17); Si–C1, 190.3(3); O1–Si–O2, 87.37(8); O1–Si–F1, 175.61(9); O1–Si–F2, 90.46(10); O1–Si–C1, 89.88(10); O2–Si–F1, 88.30(9); O2–Si–F2, 122.02(10); O2–Si–C1, 126.07(11); F1–Si–F2, 91.26(9); F1–Si–C1, 93.23(10); F2–Si–C1, 111.84(11). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. R. Willeke, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 814.00(16) pm; b , 1427.2(3) pm; c , 1288.5(3) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0472. Weitere Angaben siehe Lit.^[101].

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen *NH*-Wasserstoff-Atoms, die intra- und intermolekularen N1...F1-Abstände, die N1–H...F1-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N1 weisen auf das Vorliegen einer gegabelten Wasserstoff-Brückenbindung hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere führt. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **6** gehen aus den in der Legende von Abb. 11 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

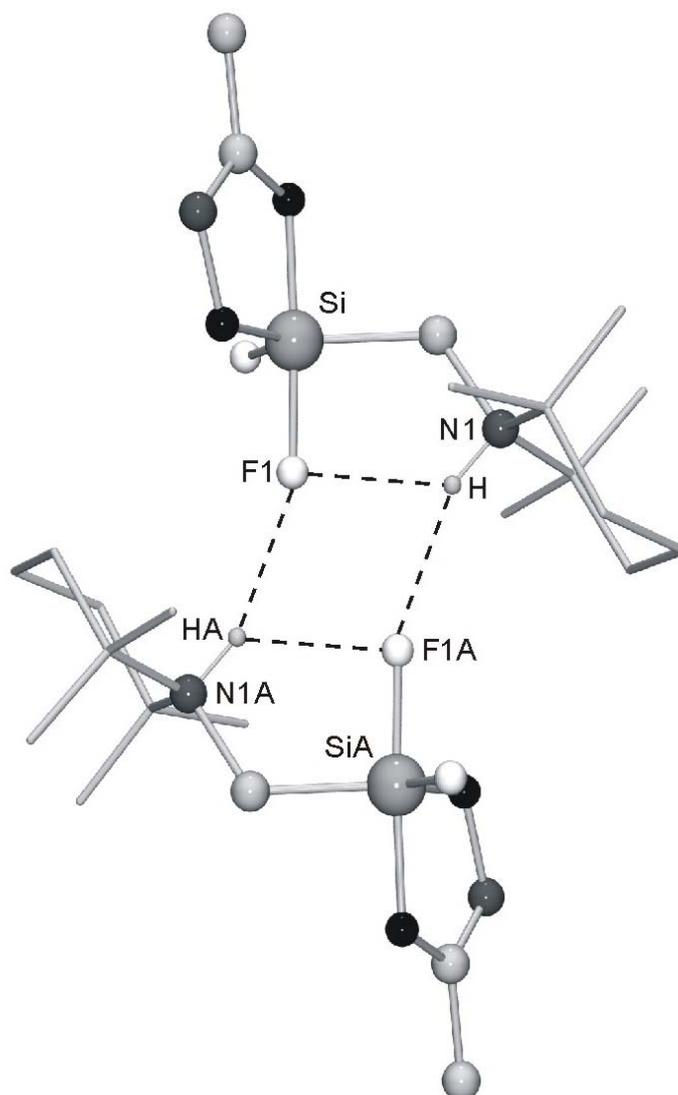
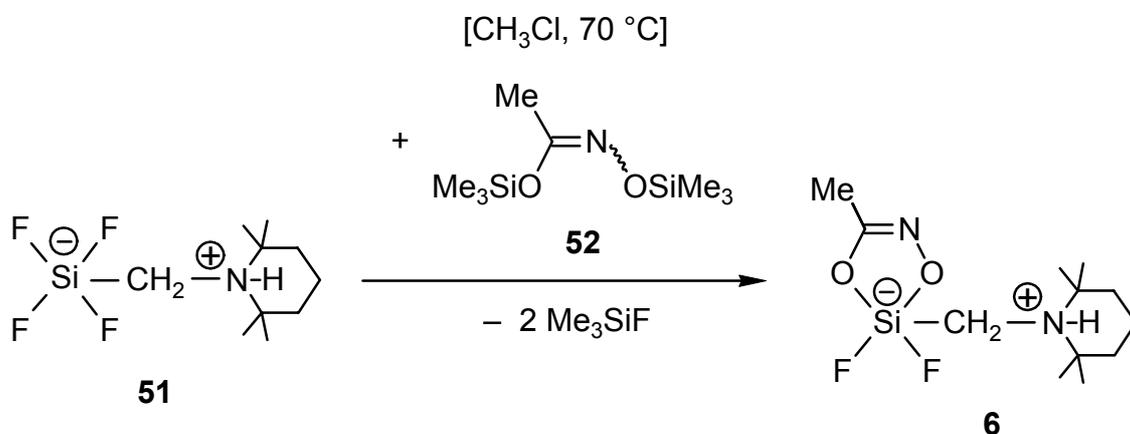


Abb. 11: Zentrosymmetrische Dimere im Kristall von **6**, die durch Ausbildung gegabelter Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer *NH* weggelassen sowie die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne *CH*-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 95(3); H...F1, 211(3); N1...F1, 279.1(3); N1–H...F1, 128(2); H...F1(\$1), 223(3); N1...F1(\$1), 311.5(3); N1–H...F1(\$1), 155(3); F1...H...F1(\$1), 76.4(9). \$1: $-x, 1-y, 1-z$.

4.3.1.3 Synthese von [Acetohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Dichloroform (6·2CHCl₃)

Das monocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **6**·2CHCl₃ wurde gemäß Schema 8 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **51** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **52** (Molverhältnis 1:1) in Chloroform unter Rückflußbedingungen dargestellt. Verbindung **6**·2CHCl₃ lag in der Reaktionslösung in Form farbloser Kristalle vor, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.1.4). NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung und im Festkörper ergaben jedoch trotz variiertes Reaktionsparameter weiterhin das Vorliegen von nicht umgesetztem **51**, welches vom Produkt nicht ohne den Verlust der beiden Solvens-Moleküle abgetrennt werden konnte.



Schema 8

4.3.1.4 Kristallstruktur von 6·2CHCl₃

Verbindung **6**·2CHCl₃ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Zwitterion und zwei Chloroform-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP → QP: 18.6%, Pivot-Atom C1), in der analog zu **6** die axialen Positionen von dem an das Kohlenstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O1 und dem Fluor-Atom F1 und die äquatorialen Positionen von dem an das Stickstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O2, dem Fluor-Atom F2 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Längen der Si–O-, der axialen Si–F- und der äquatorialen Si–C-Bindungen sowie der zugehörigen Winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche monocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiFO₂C₂-Gerüst bereits beschrieben wurde^[96], wobei die axialen Si–O- bzw. Si–F-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 12.0 pm bzw. 6.3 pm). Weitere Einzelheiten zur

Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 12 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

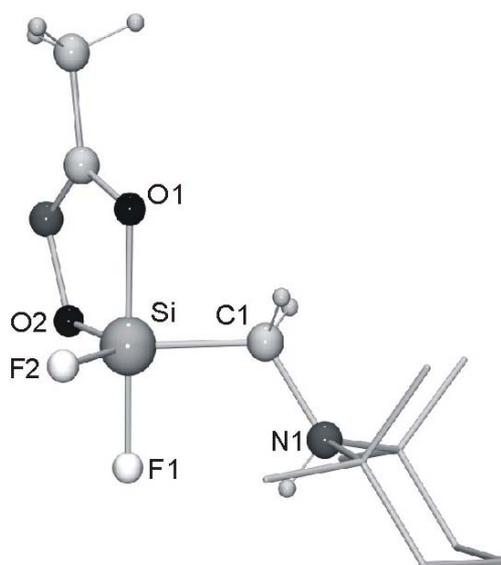


Abb. 12: Molekülstruktur von **6** im Kristall von **6**·2CHCl₃ mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Fragment als Stabmodell ohne CH-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 179.8(2); Si–O2, 167.8(2); Si–F1, 166.84(18); Si–F2, 160.5(2); Si–C1, 189.6(3); O1–Si–O2, 86.60(10); O1–Si–F1, 173.94(10); O1–Si–F2, 92.05(10); O1–Si–C1, 86.51(11); O2–Si–F1, 88.53(10); O2–Si–F2, 117.38(11); O2–Si–C1, 126.77(12); F1–Si–F2, 93.39(10); F1–Si–C1, 93.55(11); F2–Si–C1, 115.57(12). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1304.2(3) pm; b , 1646.9(3) pm; c , 1197.7(2) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0632. Weitere Angaben siehe Anhang.

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die intra- und intermolekularen N1...F1-Abstände, die N1–H...F1-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N1 weisen auf das Vorliegen einer gebelten Wasserstoff-Brückenbindung hin, die wie auch im Kristall von **6** zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere von **6** führt. Die beiden Chloroform-Moleküle sind nicht unmittelbar an Wasserstoffbrücken-Bindungen beteiligt. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **6**·2CHCl₃ gehen aus den in der Legende von Abb. 13 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

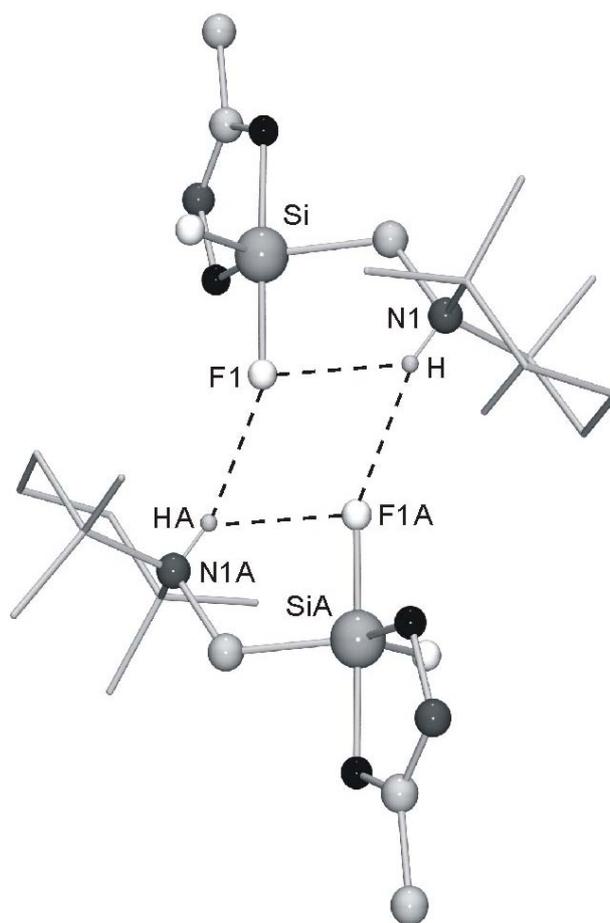


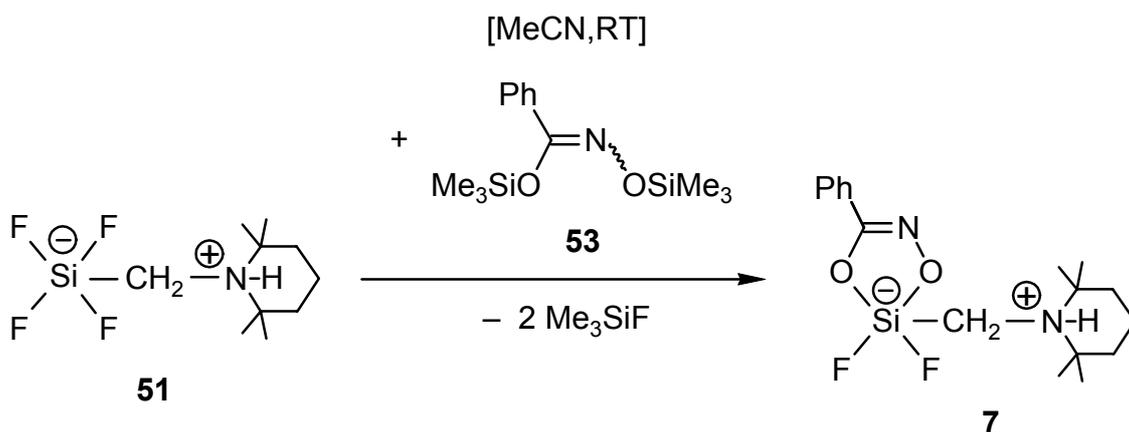
Abb. 13: Zentrosymmetrische Dimere von **6** im Kristall von **6·2CHCl₃**, die durch Ausbildung gegabelter Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen sowie die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 83(3); H···F1, 231(4); N1···F1, 284.9(3); N1–H···F1, 123(3); H···F1(\$1), 220(3); N1···F1(\$1), 299.4(3); N1–H···F1(\$1), 163(3); F1···H···F1(\$1), 73.3(11). \$1: 1–x, 1–y, 2–z.

4.3.1.5 Vergleich der Kristallstrukturen von **6** und **6·2CHCl₃**

Der O2–Si–F2-Winkel von Verbindung **6** ist um 4.6° größer als in Verbindung **6·2CHCl₃**, der F2–Si–C1-Winkel dagegen bei etwa gleichem O2–Si–C1-Winkel um 3.7° kleiner. Im Bereich der Bindungslängen weist das Si-Koordinationspolyeder im Kristall von **6** einen um 1.0 pm kürzeren Si–O1- und einen um 1.1 pm längeren Si–F1-Abstand auf als jenes im Dichloroform-Solvat **6·2CHCl₃**. Dies setzt sich in den Wasserstoff-Brückenbindungssystemen in Form von teilweise deutlichen Unterschieden der relevanten Werte fort. So wurde im Kristall von **6** eine um 12.0 pm längere N1–H-Bindung als in **6·2CHCl₃** beobachtet; die intramolekularen N1–F1-Abstände von **6** sind um 5.8 pm kürzer, die intermolekularen dagegen um 12.1 pm länger als in **6·2CHCl₃**. Daraus resultieren für Verbindung **6** um 5.0° größere intramolekulare sowie um 8.0° kleinere intermolekulare N1–H···F1-Winkel.

4.3.1.6 Synthese von [Benzohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (**7**)

Das monocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **7** wurde gemäß Schema 9 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **51** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **53** (Molverhältnis 1:1) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **7** wurde in 63%iger Ausbeute in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes isoliert. Vor der Aufarbeitung lag **7** in der Reaktionslösung als Acetonitril-Solvat **7**·MeCN in Form farbloser Kristalle vor, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.1.7). Versuche, das Solvat zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ergaben aufgrund von Zersetzung keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse.



Schema 9

4.3.1.7 Kristallstruktur von **7**·MeCN

Verbindung **7**·MeCN kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Zwitterion und einem Acetonitril-Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei letzteres auf zwei Positionen fehlgeordnet ist (Besetzungsgrade 0.77 und 0.23; Summe 1.00). Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 12.0%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von dem an das Kohlenstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O1 und dem Fluor-Atom F1 und die äquatorialen Positionen von dem an das Stickstoff-Atom gebundenen Sauerstoff-Atom O2, dem Fluor-Atom F2 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Längen der Si–O-, der axialen Si–F- und der äquatorialen Si–C-Bindungen sowie der zugehörigen Winkel liegen in

einem Bereich, wie er für ähnliche monocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiFO_2C_2 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[96], wobei die axialen Si–O- bzw. Si–F-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 11.1 pm bzw. 6.1 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 14 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

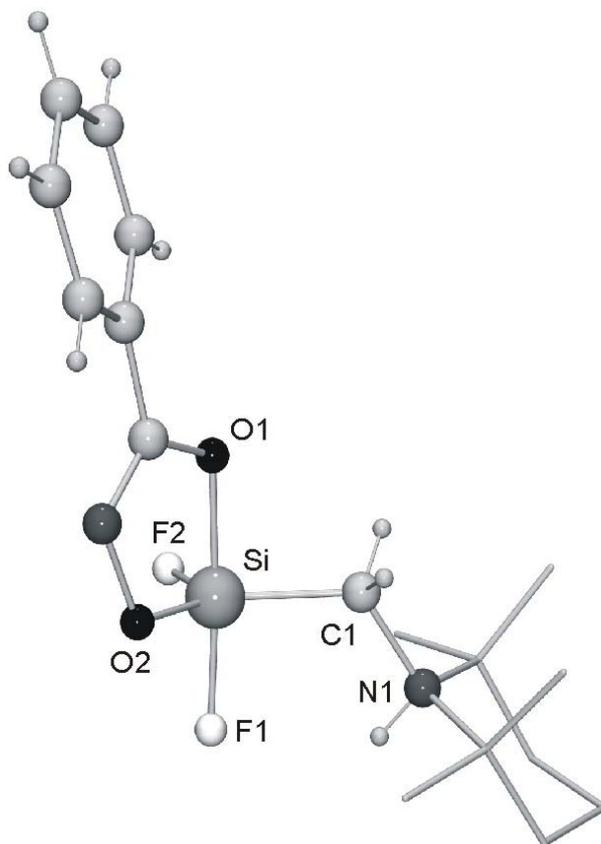


Abb. 14: Molekülstruktur von **7** im Kristall von **7**·MeCN mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragment als Stabmodell ohne CH-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 179.18(10); Si–O2, 168.13(9); Si–F1, 166.92(9); Si–F2, 160.80(9); Si–C1, 189.01(12); O1–Si–O2, 86.85(4); O1–Si–F1, 175.09(4); O1–Si–F2, 90.81(5); O1–Si–C1, 88.77(5); O2–Si–F1, 88.25(4); O2–Si–F2, 121.53(5); O2–Si–C1, 123.98(5); F1–Si–F2, 91.52(4); F1–Si–C1, 94.20(5); F2–Si–C1, 114.35(5). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 1320.5(3) pm; b , 1010.6(2) pm; c , 1629.2(3) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0311. Weitere Angaben siehe Anhang.

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die intra- und intermolekularen N1···F1-Abstände, die N1–H···F1-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N1 weisen auf das Vorliegen einer gegabelten Wasserstoff-Brückenbindung hin, die analog zu den Kristallen von **6** und **6**·2CHCl₃ zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere von **7** führt. Weitere Einzel-

heiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **7**·MeCN gehen aus den in der Legende von Abb. 15 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

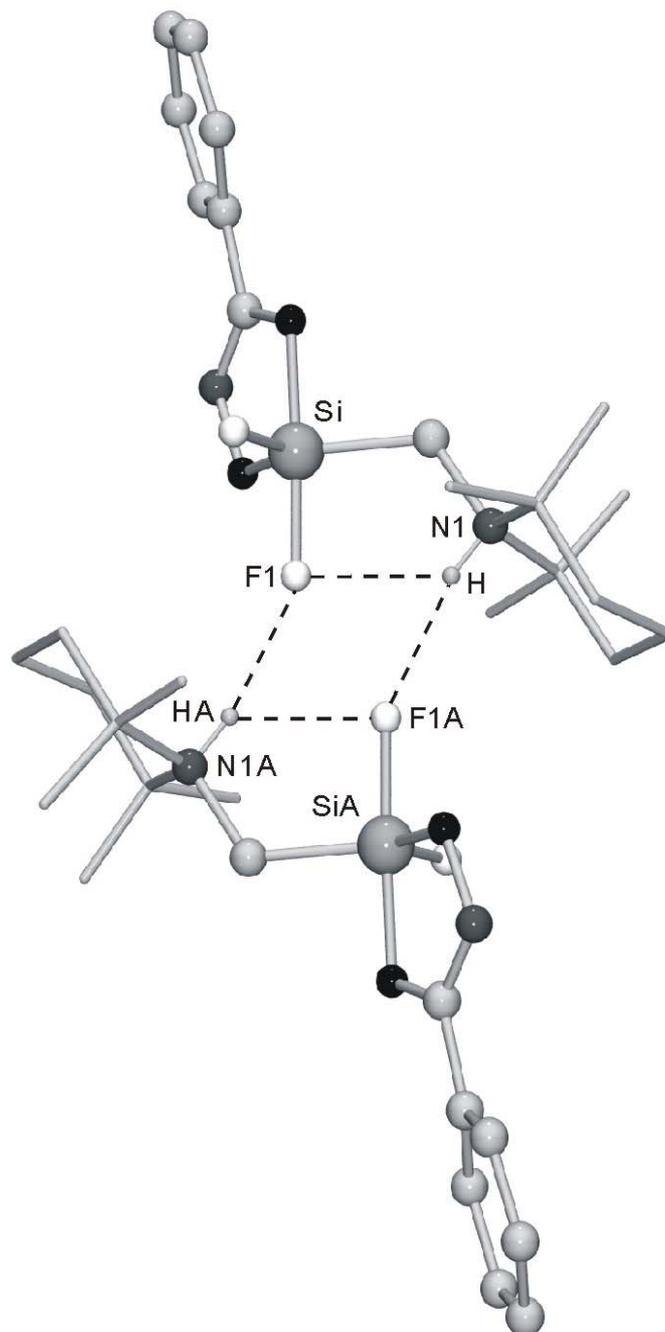
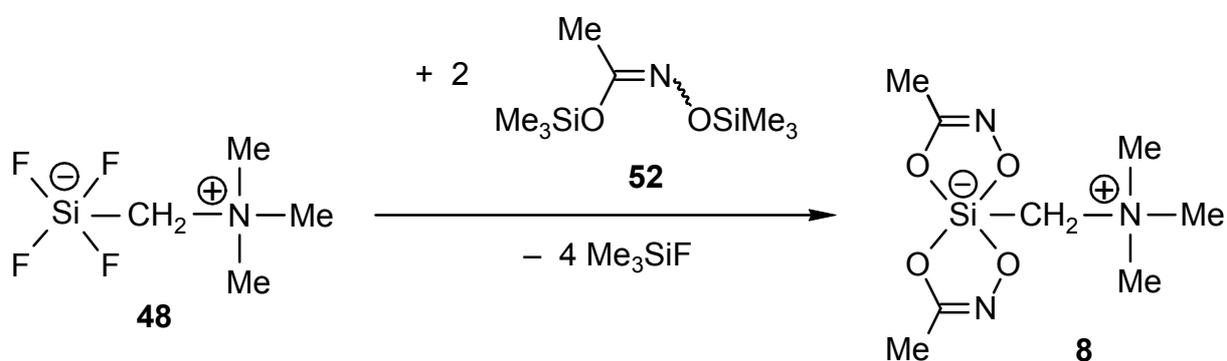


Abb. 15: Zentrosymmetrische Dimere von **7** im Kristall von **7**·MeCN, die durch Ausbildung gegabelter Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen sowie die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 86.6(15); H···F1, 223.6(13); N1···F1, 280.89(13); N1–H···F1, 123.6(12); H···F1(\$1), 220.5(15); N1···F1(\$1), 304.31(14); N1–H···F1(\$1), 162.8(13); F1···H···F1(\$1), 73.2(4). \$1: $-x, 2-y, -z$.

4.3.2 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiO_4C -Gerüst

4.3.2.1 Synthese von Bis[acetohydroximato(2-)][(trimethylammonio)methyl]-silicat (**8**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **8** wurde gemäß Schema 10 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **48** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **52** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **8** wurde in 98%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.2.2).



4.3.2.2 Kristallstruktur von **8**

Verbindung **8** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Zwitterion in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si -Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 29.4%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von den an die Kohlenstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatorialen Positionen von den an die Stickstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67], wobei die axialen $\text{Si}-\text{O}$ -Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 7.6–9.1 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si -Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 16 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

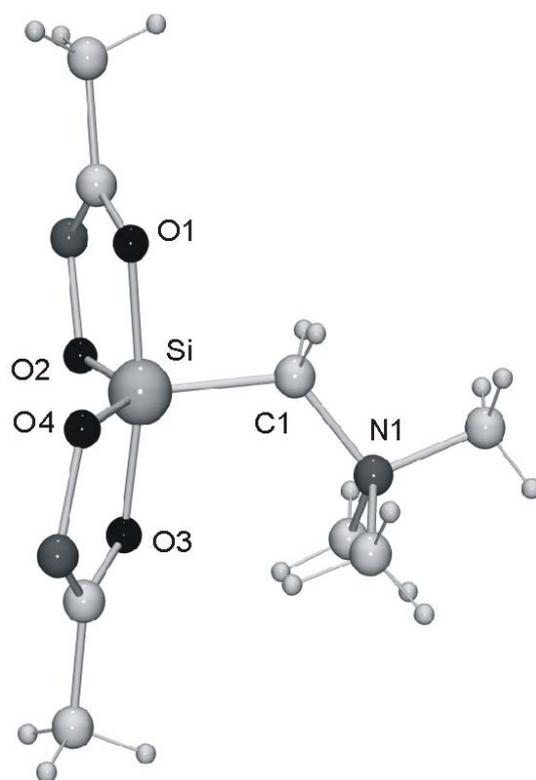


Abb. 16: Struktur von **8** im Kristall mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 176.62(15); Si–O2, 168.64(18); Si–O3, 177.72(15); Si–O4, 169.01(17); Si–C1, 191.1(2); O1–Si–O2, 87.61(8); O1–Si–O3, 169.81(8); O1–Si–O4, 87.60(8); O1–Si–C1, 101.00(9); O2–Si–O3, 88.70(8); O2–Si–O4, 129.32(9); O2–Si–C1, 118.02(10); O3–Si–O4, 87.40(8); O3–Si–C1, 89.11(9); O4–Si–C1, 112.42(10). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. R. Willeke, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/n$; a , 840.00(17) pm; b , 1575.7(3) pm; c , 900.22(18) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0385. Weitere Angaben siehe Lit.^[101].

4.3.2.3 VT-¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **8**

Um experimentelle Werte der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate des in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Formeltyps zu erhalten, wurden VT-¹H-NMR-spektroskopische Studien an Verbindung **8** durchgeführt. Das spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **8** besitzt diastereotope SiCH_2N -Protonen, welche eine gute NMR-spektroskopische Sonde zur Untersuchung des (Δ)/(Δ)-Enantiomerisierungsprozesses darstellen.

Verbindung **8** wurde in Lösung bei 300.1 MHz in den Temperaturbereichen 295–370 K ($[\text{D}_6]$ DMSO) und 297–360 K ($[\text{D}_7]$ DMF) ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Konzentrationen der Lösungen von **8** betragen dabei 1.2 mmol/L, 10 mmol/L und 97 mmol/L ($[\text{D}_6]$ DMSO) sowie 10 mmol/L ($[\text{D}_7]$ DMF). In allen Fällen wurde bei Raumtemperatur ein AB-Spinsystem für die diastereotopen SiCH_2N -Protonen beo-

bachtet, was ein Beleg dafür ist, daß (*A*)-**8** und (*Δ*)-**8** unter diesen Bedingungen auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil sind. Beim Erwärmen wurde Koaleszenz beobachtet, was ein dynamisches Verhalten der Enantiomere von **8** in Lösung anzeigt. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **8** ist dabei durch vollständige Reversibilität gekennzeichnet (Abb. 17).

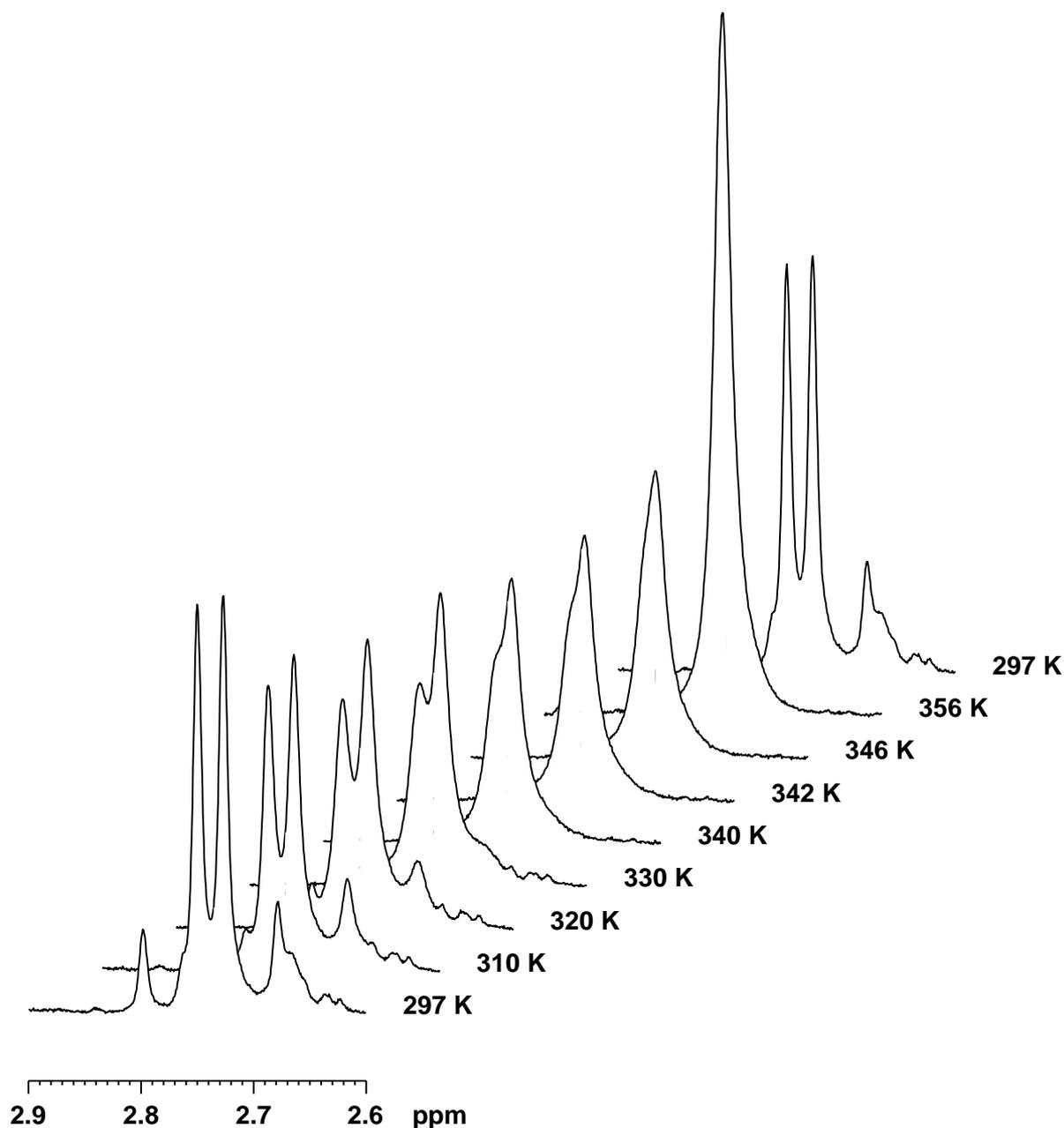
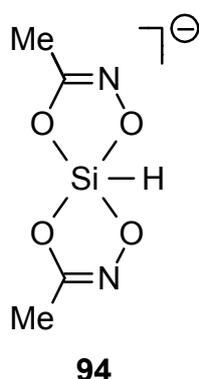


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der Signale im ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz, [D₆]DMSO, *c* = 97 mmol/L) für die diastereotopen SiCH₂N-Protonen von **8** beim Erwärmen von 297 K auf 356 K und anschließendem Abkühlen auf 297 K.

Bei allen Lösungen von **8** in [D₆]DMSO (*c* = 1.2–97 mmol/L) wurde bei 342 K Koaleszenz beobachtet. Die mittels Linienformanalyse (siehe Abschnitt 3.2) berechnete Energiebarriere für die (*A*)/(*Δ*)-Umwandlung der Enantiomere von **8** ineinander be-

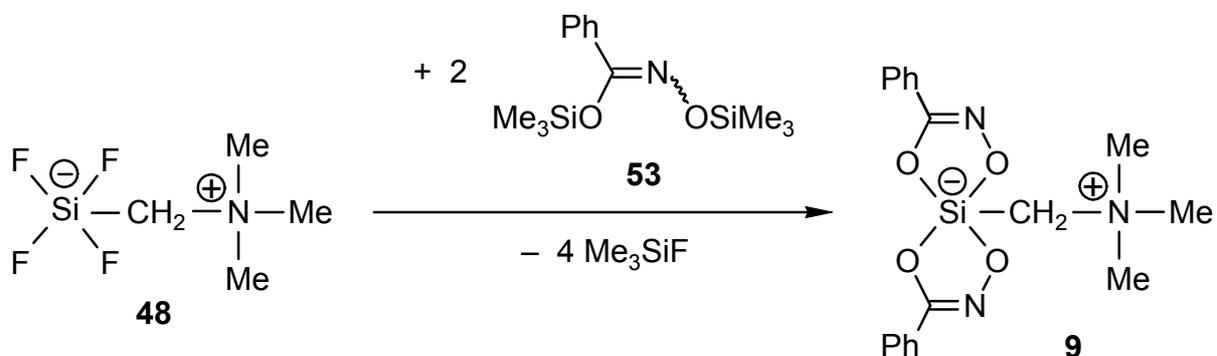
trägt demnach $\Delta G^\ddagger = 72.8(3)$ kJ/mol und ist konzentrationsunabhängig. Ein ähnlicher Wert für die freie Aktivierungsenthalpie ergab sich in $[D_7]DMF$ ($\Delta G^\ddagger = 72.3(5)$ kJ/mol), wobei die Koaleszenztemperatur ebenfalls 342 K betrug.

Aufgrund der festgestellten Konzentrationsunabhängigkeit der Koaleszenztemperatur kann eine Kinetik erster Ordnung für die (Δ)/(Δ)-Isomerisierung angenommen werden, was den Vorschlag eines intramolekular ablaufenden Prozesses stützt. Dies befindet sich im Einklang mit den für die anionische Modellspezies **94** erhaltenen Ergebnissen von *ab initio*-Studien, wonach sich die freie Aktivierungsenthalpie für die intramolekulare (Δ)/(Δ)-Isomerisierung zu $\Delta G^\ddagger = 66.0$ kJ/mol ergibt^[90,109].



4.3.2.4 Synthese von Bis[benzohydroximato(2-)][(trimethylammonio)methyl]silicat (**9**)

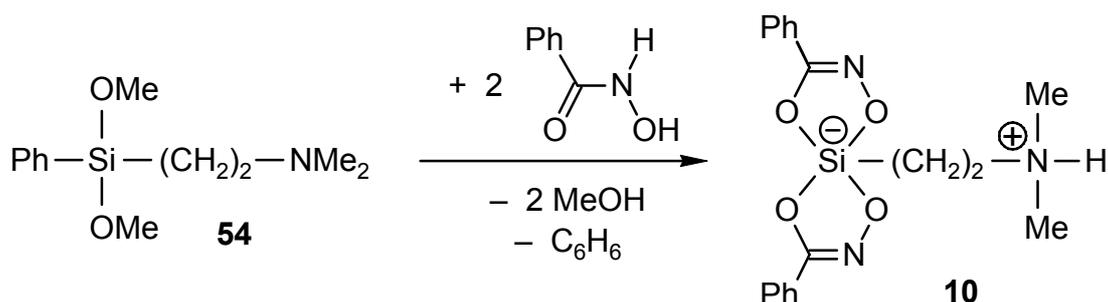
Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5 Si$ -Silicat **9** wurde gemäß Schema 11 durch Umsetzung des $\lambda^5 Si$ -Tetrafluorosilicats **48** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **53** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **9** wurde in 82%iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs isoliert. Die Identität des Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie in Lösung (1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden.



Schema 11

4.3.2.5 Synthese von Bis[benzohydroximato(2-)][2-(dimethylammonio)ethyl]-silicat (10)

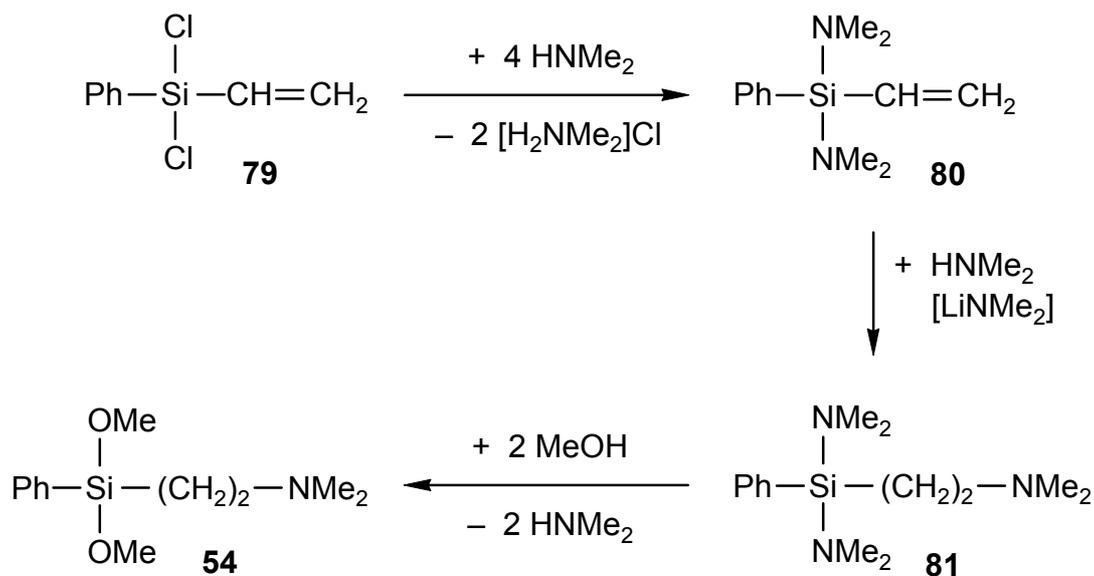
Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **10** wurde gemäß Schema 12 durch Umsetzung des Dimethoxy(phenyl)silans **54** mit Benzohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **10** wurde in 79%iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs isoliert. Die Identität des Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden.



Schema 12

4.3.2.6 Synthese von [2-(Dimethylamino)ethyl]dimethoxy(phenyl)silan (54)

Das als Edukt für die Synthese von **10** benötigte Dimethoxy(phenyl)silan **54** wurde gemäß Schema 13 in einer dreistufigen Reaktionsabfolge ausgehend von Dichlor(phenyl)vinylsilan (**79**) dargestellt. Verbindung **54** wurde in einer Ausbeute von 72%

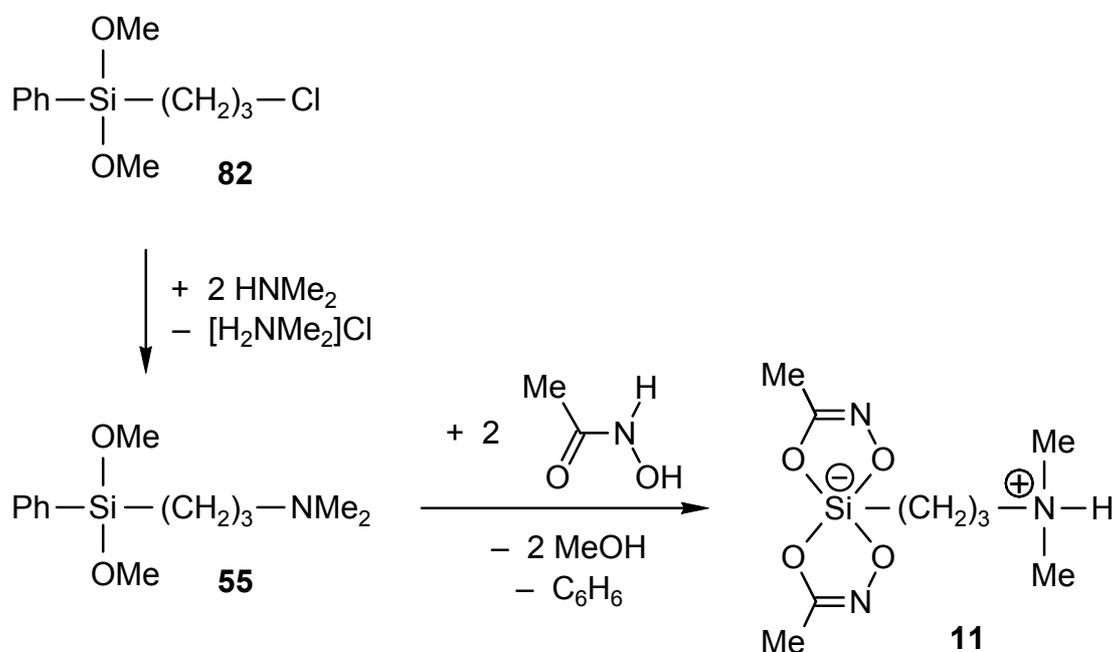


Schema 13

(bzgl. **79**) bzw. 86% (bzgl. **81**) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Identität des Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Massenspektrometrie sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden.

4.3.2.7 Synthese von Bis[acetohydroximato(2-)][3-(dimethylammonio)propyl]silicat (**11**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **11** wurde gemäß Schema 14 durch Umsetzung des durch Aminierung von (3-Chlorpropyl)dimethoxy(phenyl)silan (**82**) erhaltenen Silans **55** mit Acetohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **11** wurde in 80%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.2.8).



Schema 14

4.3.2.8 Kristallstruktur von **11**

Verbindung **11** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Zwitterion in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 21.0%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von den an die Kohlenstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatorialen Positionen von den an die Stickstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in

einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67], wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 8.2–9.8 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 18 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

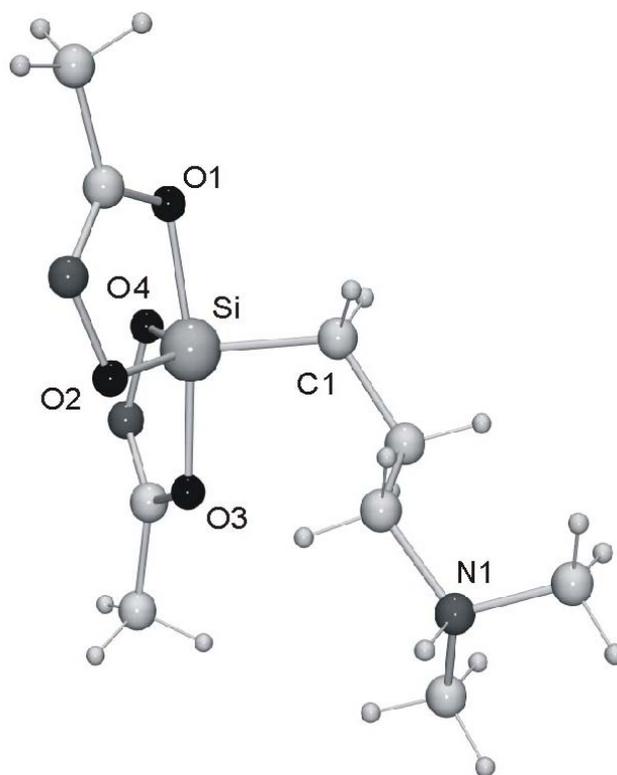


Abb. 18: Struktur von **11** im Kristall mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 179.6(3); Si–O2, 169.8(3); Si–O3, 178.1(3); Si–O4, 169.9(3); Si–C1, 187.5(4); O1–Si–O2, 87.32(13); O1–Si–O3, 169.88(14); O1–Si–O4, 87.54(14); O1–Si–C1, 92.91(16); O2–Si–O3, 88.55(13); O2–Si–O4, 124.79(14); O2–Si–C1, 117.64(17); O3–Si–O4, 87.24(14); O3–Si–C1, 97.19(16); O4–Si–C1, 117.51(16). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. R. Willeke, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 818.00(16) pm; b , 863.91(17) pm; c , 961.85(19) pm; R_1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0589. Weitere Angaben siehe Lit.^[101].

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, der intermolekulare N2···N1-Abstand, der N2–H···N1-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N2 weisen auf das Vorliegen einer Wasserstoff-Brückenbindung hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere von **11** führt. Obwohl die Sauerstoff-Atome die stärkeren Akzeptoren darstellen, wurden aus geometrischen Gründen keine N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **11**

gehen aus den in der Legende von Abb. 19 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

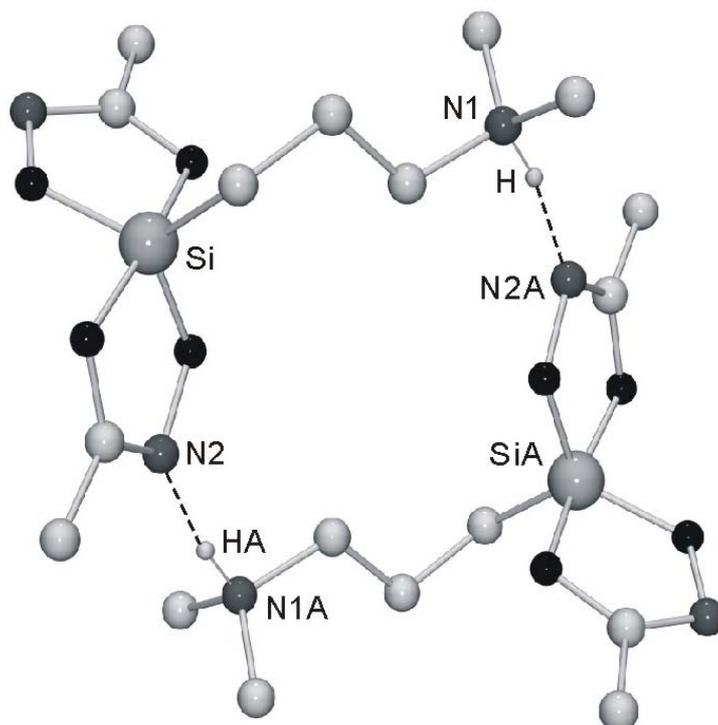
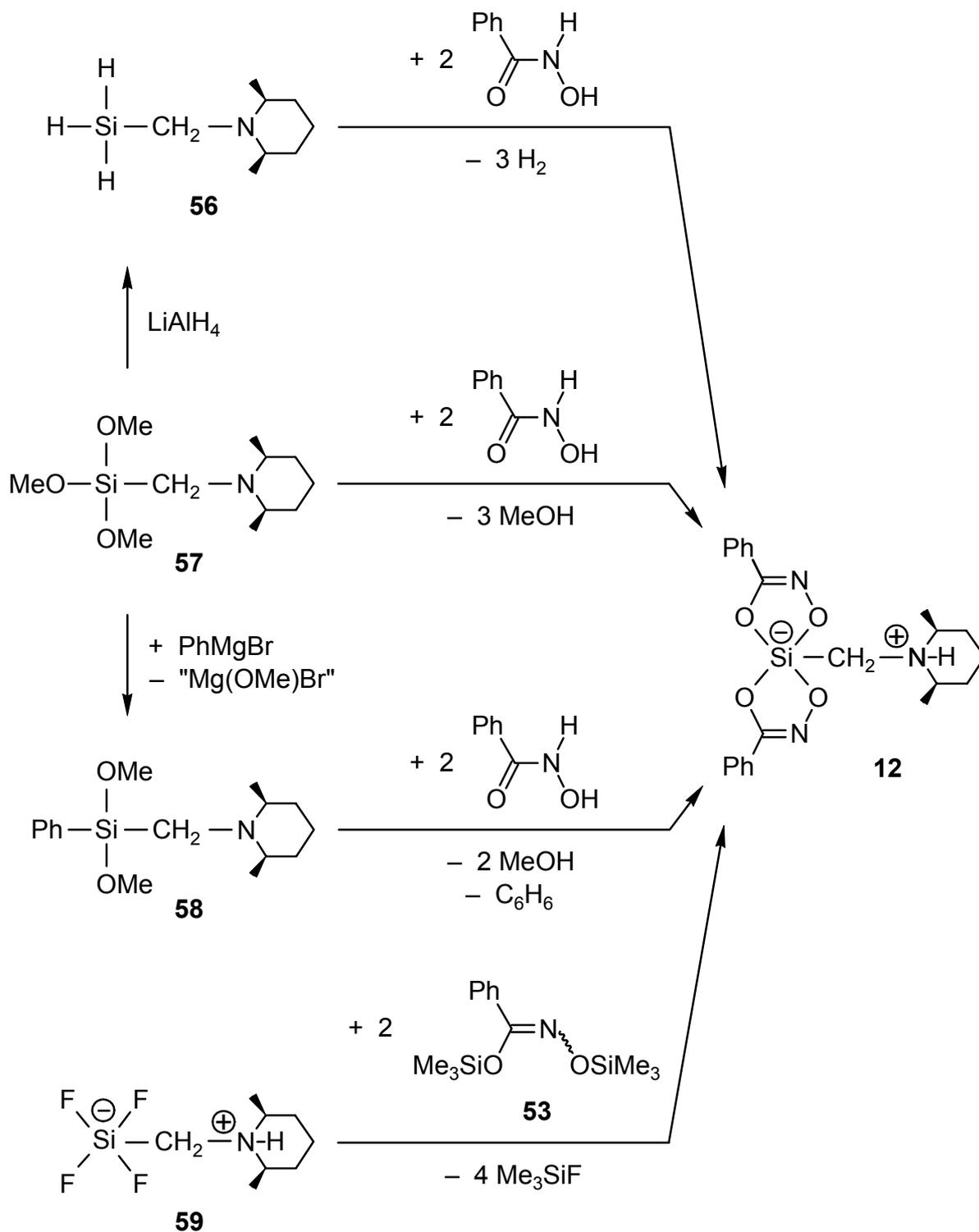


Abb. 19: Zentrosymmetrische Dimere im Kristall von **11**, die durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N2–H, 94(5); H···N1(\$1), 181(5); N2···N1(\$1), 273.9(4); N2–H···N1(\$1), 170(4). \$1: $-x, 1-y, 1-z$.

4.3.2.9 Synthese von Bis[benzohydroximato(2-)][(*cis*-2,6-dimethylpiperidino)methyl]silicat (**12**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **12** wurde gemäß Schema 15 auf vier verschiedenen Syntheserouten dargestellt. Die Umsetzung des aus dem Trimethoxysilan **57** erhaltenen Trihydridosilan **56** (Ausbeute 66%) mit Benzohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) ergab **12** in 88%iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs. Durch Reaktion der Alkoxysilane **57** bzw. **58** (durch Grignard-Arylierung des Trimethoxysilans **57** in 55%iger Ausbeute erhalten) mit Benzohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) wurde **12** in 80%- bzw. 91%iger Ausbeute ebenfalls in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Dessen Identität konnte jeweils durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden. Durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **59** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **53** (Molverhältnis 1:2) konnte **12** in 90%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle dargestellt werden, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe

Abschnitt 4.3.2.10). Alle Synthesen von **12** wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt.



Schema 15

4.3.2.10 Kristallstruktur von **12**

Verbindung **12** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Zwitterion in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als

verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP → QP: 18.6%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von den an die Kohlenstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O1 und O3 und die äquatorialen Positionen von den an die Stickstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O2 und O4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67,90],

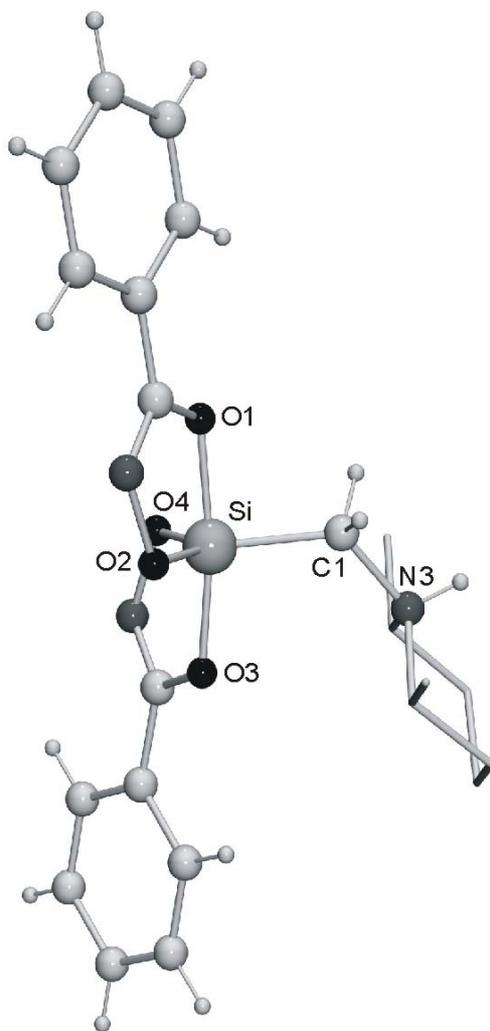


Abb. 20: Struktur von **12** im Kristall mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das 2,6-Dimethylpiperidinio-Fragment als Stabmodell ohne *CH*-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 177.85(13); Si–O2, 170.25(13); Si–O3, 177.12(13); Si–O4, 168.69(12); Si–C1, 189.54(18); O1–Si–O2, 86.71(6); O1–Si–O3, 171.68(6); O1–Si–O4, 89.63(6); O1–Si–C1, 88.55(7); O2–Si–O3, 88.24(6); O2–Si–O4, 124.81(7); O2–Si–C1, 115.84(7); O3–Si–O4, 87.84(6); O3–Si–C1, 99.60(7); O4–Si–C1, 119.09(8). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; *T*, 173(2) K; Raumgruppe, $P2_12_12_1$; *a*, 997.04(8) pm; *b*, 1166.01(10) pm; *c*, 1933.5(2) pm; *R*1 [*I* > 2 σ (*I*)], 0.0335. Weitere Angaben siehe Anhang.

wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind (Differenz 6.9–9.1 pm). Weitere Einzelheiten zur Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders ge-

hen aus den in der Legende von Abb. 20 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, der intermolekulare N3···O2-Abstand, der N3–H···O2-Winkel sowie die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N3 weisen auf das Vorliegen einer Wasserstoff-Brückenbindung hin, die zur Ausbildung unendlicher Ketten führt. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **12** gehen aus den in der Legende von Abb. 21 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

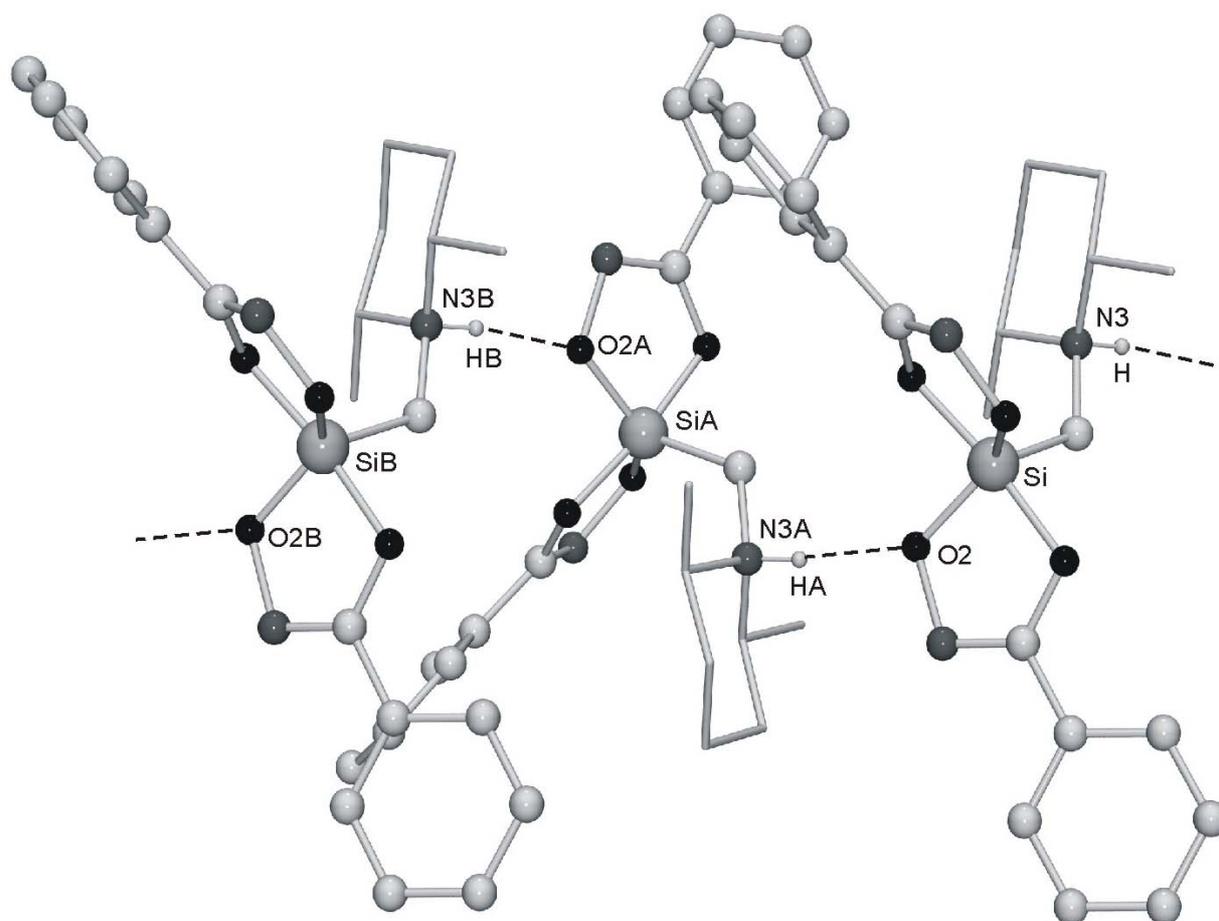
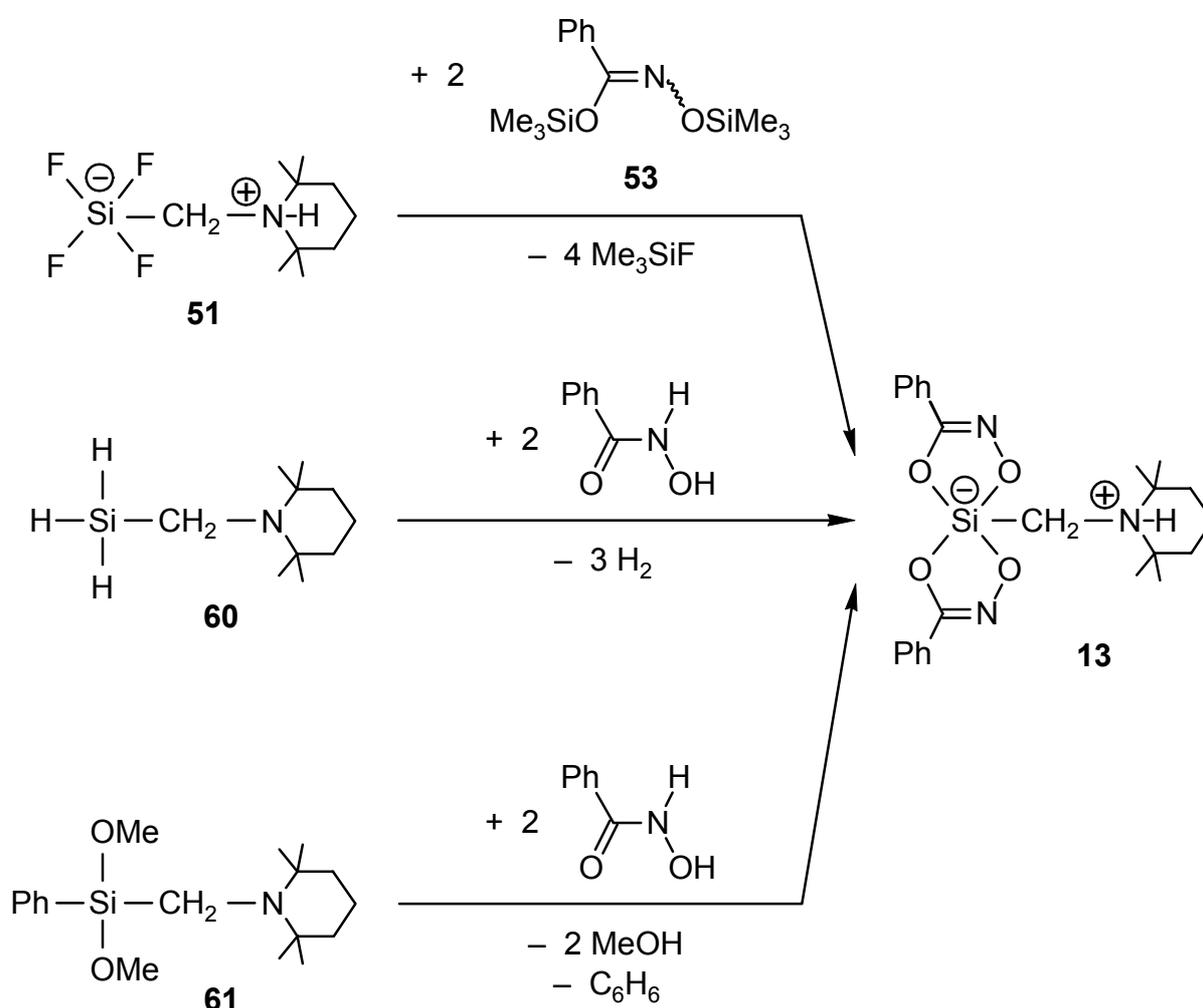


Abb. 21: Unendliche Ketten entlang des Basisvektors [1 0 0] im Kristall von **12**, die durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen sowie die 2,6-Dimethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N3–H, 84.57; H···O2(\$1), 196.51; N3···O2(\$1), 280.40; N3–H···O2(\$1), 171.26. \$1: $-0.5+x, 1.5-y, -z$.

4.3.2.11 Synthese von Bis[benzohydroximato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silicat (**13**)

Das spirocyclische zwitterionische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **13** wurde gemäß Schema 16 auf drei verschiedenen Syntheserouten dargestellt. Durch Reaktion des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosili-

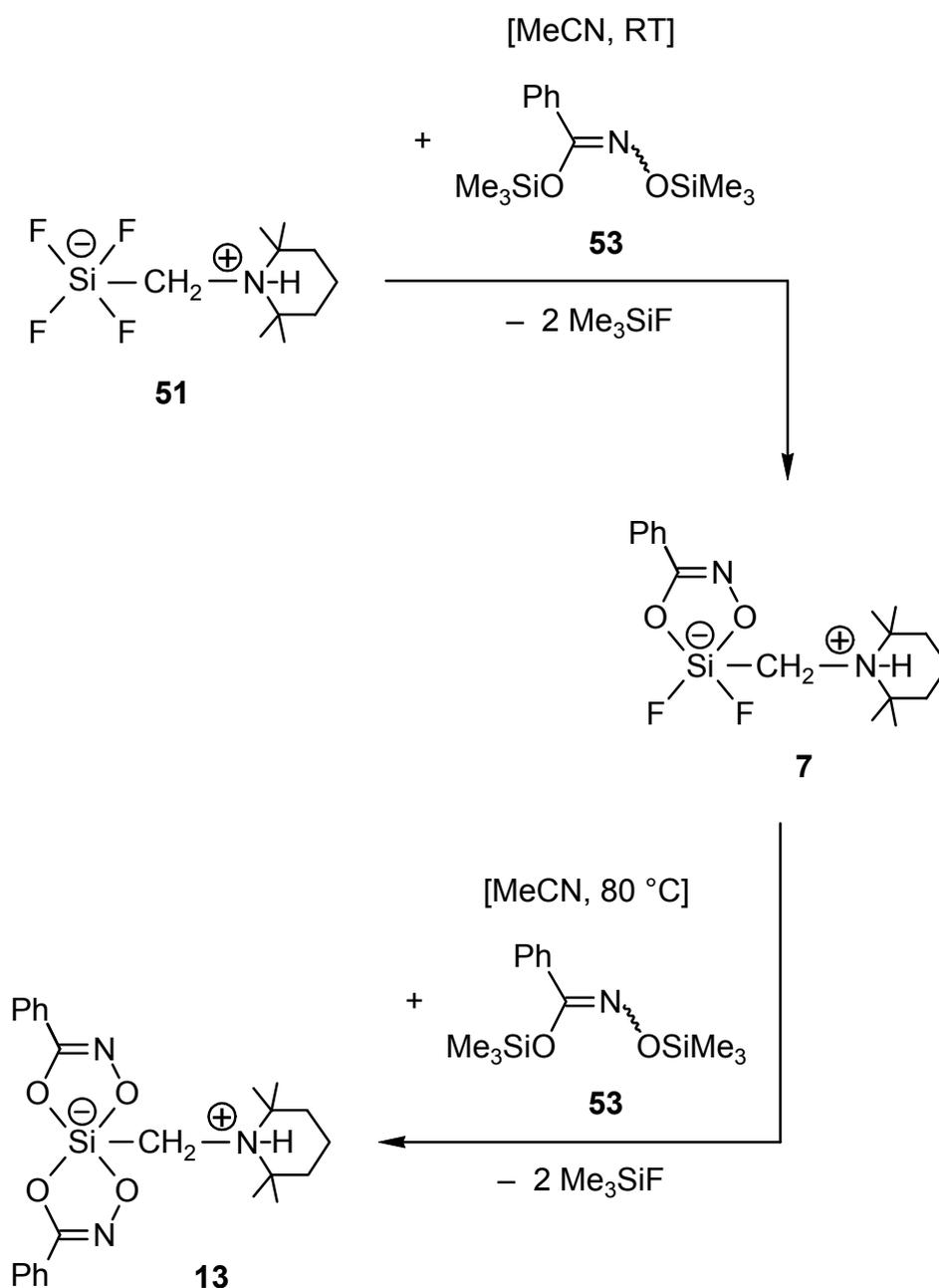
cats **51** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **53** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei 80 °C wurde **13** in 91%iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Umsetzung des Trihydridosilans **60** mit Benzohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur ergab **13** in 79%iger Ausbeute ebenfalls in Form eines farblosen Feststoffs. Die Identität des jeweiligen Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden. Schließlich wurde **13** durch Umsetzung des Dimethoxy(phenyl)silans **61** mit Benzohydroxamsäure (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei 80 °C in 62%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.3.2.12).



Schema 16

Bei der Umsetzung von **51** mit zwei Moläquivalenten **53** bei Raumtemperatur wurde zunächst die monocyclische Verbindung **7** erhalten. Diese Beobachtung führt zu dem Schluß, daß es sich bei der Bildung der spirocyclischen Verbindung **13** um einen zweistufigen Mechanismus handelt, wobei die Substitution der beiden Fluor-Atome

von **7** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Der spontan einsetzenden Entwicklung von Me_3SiF nach zu urteilen erfolgt die Spaltung der ersten beiden Si–F-Bindungen vergleichsweise bereitwillig. Der Austausch zweier stark elektronegativer Fluor-Atome durch zwei weniger elektronegative Sauerstoff-Atome erhöht die Elektronendichte am Silicium-Zentrum, was eine merkliche Stabilisierung der beiden übrigen Si–F-Bindungen gegenüber dem Angriff des zweiten Moläquivalentes von **53** nach sich zieht. Die Einführung des zweiten Liganden (**7** \rightarrow **13**) gelingt erst bei erhöhter Temperatur (Schema 17).



Schema 17

4.3.2.12 Kristallstruktur von 13

Verbindung **13** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Zwitterionen (*Molekül 1*, *Molekül 2*) in der asymmetri-

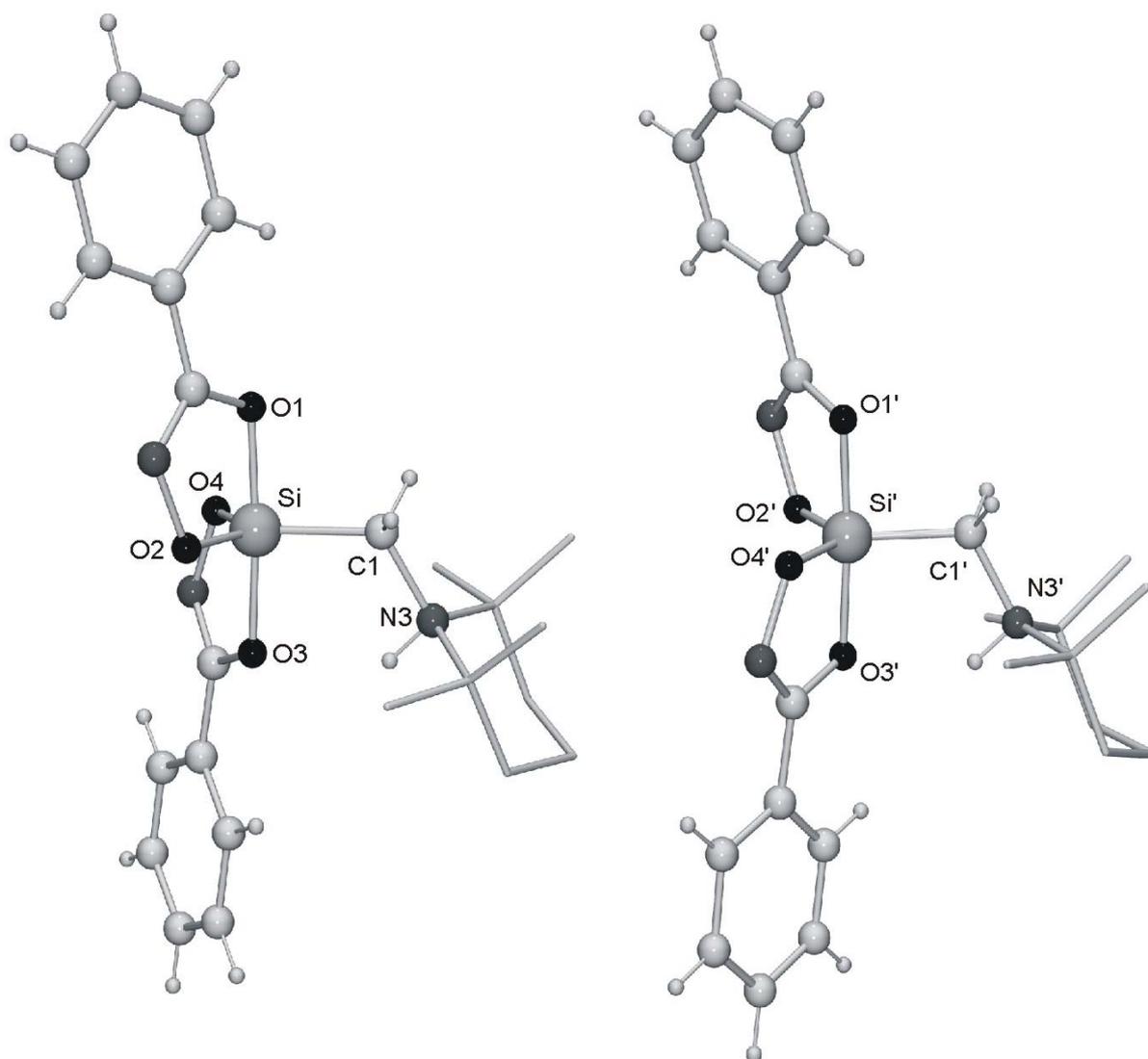


Abb. 22: Struktur von **13** [*Molekül 1* (links) und *Molekül 2* (rechts)] im Kristall mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: *Molekül 1*: Si–O1, 176.4(3); Si–O2, 168.6(3); Si–O3, 179.9(2); Si–O4, 169.2(3); Si–C1, 190.8(4); O1–Si–O2, 88.64(12); O1–Si–O3, 175.98(14); O1–Si–O4, 89.99(14); O1–Si–C1, 90.45(15); O2–Si–O3, 90.71(12); O2–Si–O4, 122.51(15); O2–Si–C1, 114.31(16); O3–Si–O4, 87.01(12); O3–Si–C1, 93.43(14); O4–Si–C1, 123.18(17). — *Molekül 2*: Si'–O1', 176.9(2); Si'–O2', 168.8(3); Si'–O3', 179.8(2); Si'–O4', 169.4(3); Si'–C1', 189.9(4); O1'–Si'–O2', 88.56(12); O1'–Si'–O3', 175.55(14); O1'–Si'–O4', 89.68(13); O1'–Si'–C1', 90.11(14); O2'–Si'–O3', 91.12(12); O2'–Si'–O4', 121.12(14); O2'–Si'–C1', 116.50(17); O3'–Si'–O4', 86.69(12); O3'–Si'–C1', 94.01(14); O4'–Si'–C1', 122.35(17). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1$; a , 884.50(18) pm; b , 2435.0(5) pm; c , 1138.5(2) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0488. Weitere Angaben siehe Anhang.

schen Einheit. Angaben in Klammern beziehen sich auf *Molekül 2*. Die Geometrien der *Si*-Koordinationspolyeder können als leicht verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden [Übergang TBP → QP: 10.7% (8.3%), Pivot-Atom C1 (C1')], in der die axialen Positionen von den an die Kohlenstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O1 (O1') und O3 (O3') und die äquatorialen Positionen von den an die Stickstoff-Atome gebundenen Sauerstoff-Atomen O2 (O2') und O4 (O4') sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 (C1') eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel

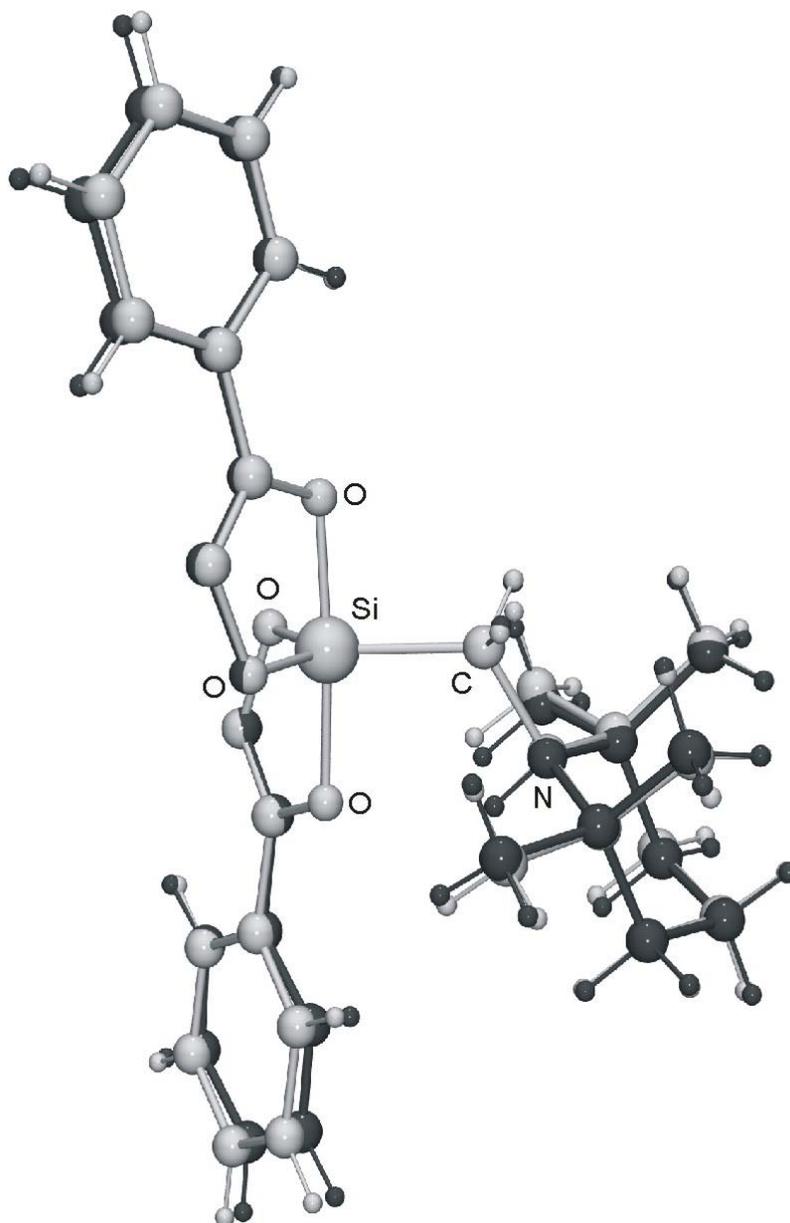


Abb. 23: Überlagerung der Strukturen von *Molekül 1* und *2* im Kristall von **13**.

liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[61,67,90], wobei die axialen Si–O-Bindungen deutlich länger als die äquatorialen sind [Differenz 7.2–11.3 pm (7.5–11.0 pm)]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie der *Si*-

Koordinationspolyeder gehen aus den in der Legende von Abb. 22 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Werden die Strukturen der *Moleküle 1* und *2* überlagert, so zeigen sich bezüglich der *Si*-Koordinationspolyeder keinerlei signifikante Unterschiede. Lediglich die Lagen der Phenyl-Ringe der Liganden sowie der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente in den Seitenketten weichen geringfügig voneinander ab (Abb. 23).

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen *NH*-Wasserstoff-Atome, die intramolekularen $N3\cdots O3(N3'\cdots O3')$ -Abstände, die $N3-H\cdots O3(N3'-H'\cdots O3')$ -Winkel sowie die Bindungsgeometrien am Stickstoff-Atom $N3$ ($N3'$) weisen auf das Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung hin. Weitere Einzelheiten zu dem Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **13** gehen aus den in der Legende von Abb. 24 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

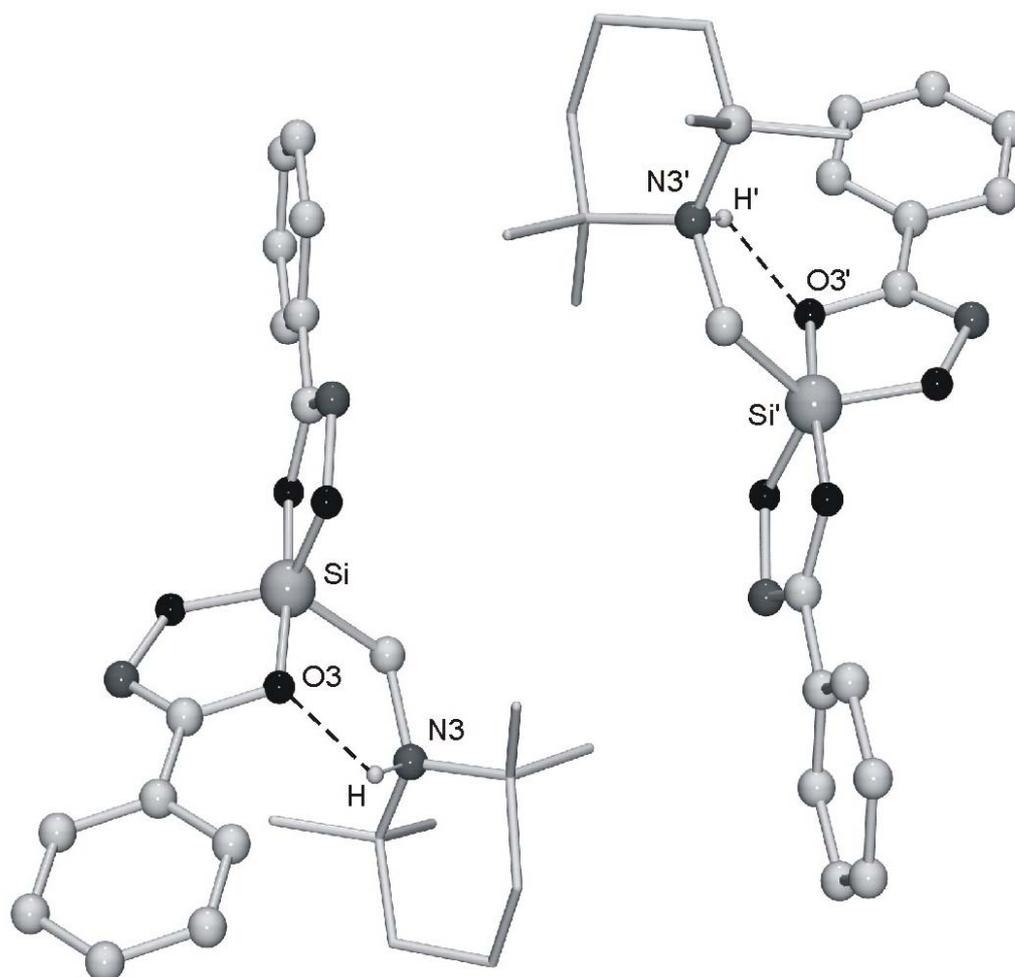


Abb. 24: Intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen in *Molekül 1* (links) und *Molekül 2* (rechts) im Kristall von **13**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer *NH* weggelassen sowie die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio-Fragmente als Stabmodelle ohne *CH*-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: *Molekül 1*: $N3-H$, 90.03; $H\cdots O3$, 205.61; $N3\cdots O3$, 275.50; $N3-H\cdots O3$, 133.58. — *Molekül 2*: $N3'-H'$, 87.68; $H'\cdots O3'$, 205.22; $N3'\cdots O3'$, 275.18; $N3'-H'\cdots O3'$, 136.08.

4.3.2.13 Vergleich der Kristallstrukturen von **12** und **13**

Der Austausch des (2,6-Dimethylpiperidinio)methyl- gegen das (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinio)methyl-Fragment – bei ansonsten identischem Molekülaufbau – bewirkt aus sterischen Gründen den Wegfall intermolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen im Kristall von **13**. Dies schlägt sich deutlich in den Verzerrungsgraden nieder: der Übergang TBP → QP beträgt für **12** 18.6%, für **13** dagegen 10.7% (*Molekül 1*) bzw. 8.3% (*Molekül 2*). Die an den Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten Sauerstoff-Atome weisen im Vergleich beider Verbindungen jeweils längere Bindungen zum Silicium-Zentralatom auf: die Si–O2-Bindung ist in **12** um 1.7 bzw. 1.5 pm länger, die Si–O3-Bindung dagegen um 2.8 bzw. 2.7 pm kürzer als in **13**.

4.3.2.14 NMR-spektroskopische Untersuchungen an **13**

NMR-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) ergaben für das aus **61** erhaltene Produkt – den Gegebenheiten im Kristall entsprechend – zwei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 1:1. Demgegenüber steht jeweils ein Signalsatz für die aus **51** bzw. **60** dargestellten Chargen an **13**. Den Linienbreiten konnte hierbei entnommen werden, daß es sich bei beiden letztgenannten Feststoffen um feinkristallines Material handelte. Verbindung **13** kristallisiert also je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Phasen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD_2Cl_2 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) ergaben hingegen sowohl für das aus **51** bzw. **60** als auch für das aus **61** erhaltene Produkt zwei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 1:1.6. Aus der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung ist ersichtlich, daß beide Spezies im Verschiebungsbereich pentakoordinierter $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ anzusiedeln sind ($\delta^{29}\text{Si} = -82.6$ und -84.2 ppm). Der in Lösung dominanten Spezies konnte anhand des detektierten ABX-Systems, hervorgerufen durch die SiCH_2NH -Protonen, eindeutig die in der Kristallstruktur von **13** gefundene Geometrie zugeordnet werden (TBP mit den beiden an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff-Atomen in axialer Position, siehe Abb. 25), da aus energetischen Gründen ein oder beide an Stickstoff gebundene Sauerstoff-Atome in axialer Position ausgeschlossen werden können. Dagegen konnten mit den zur Verfügung stehenden Methoden keine gesicherten Hinweise auf die Struktur der zweiten Spezies erhalten werden. Aufschluß könnte hier der Einsatz ^{15}N -markierter Liganden als Träger einer charakteristischen NMR-

Sonde in unmittelbarer Nähe zum *Si*-Koordinationspolyeder bringen, was jedoch aus Kostengründen zunächst nicht erfolgte.

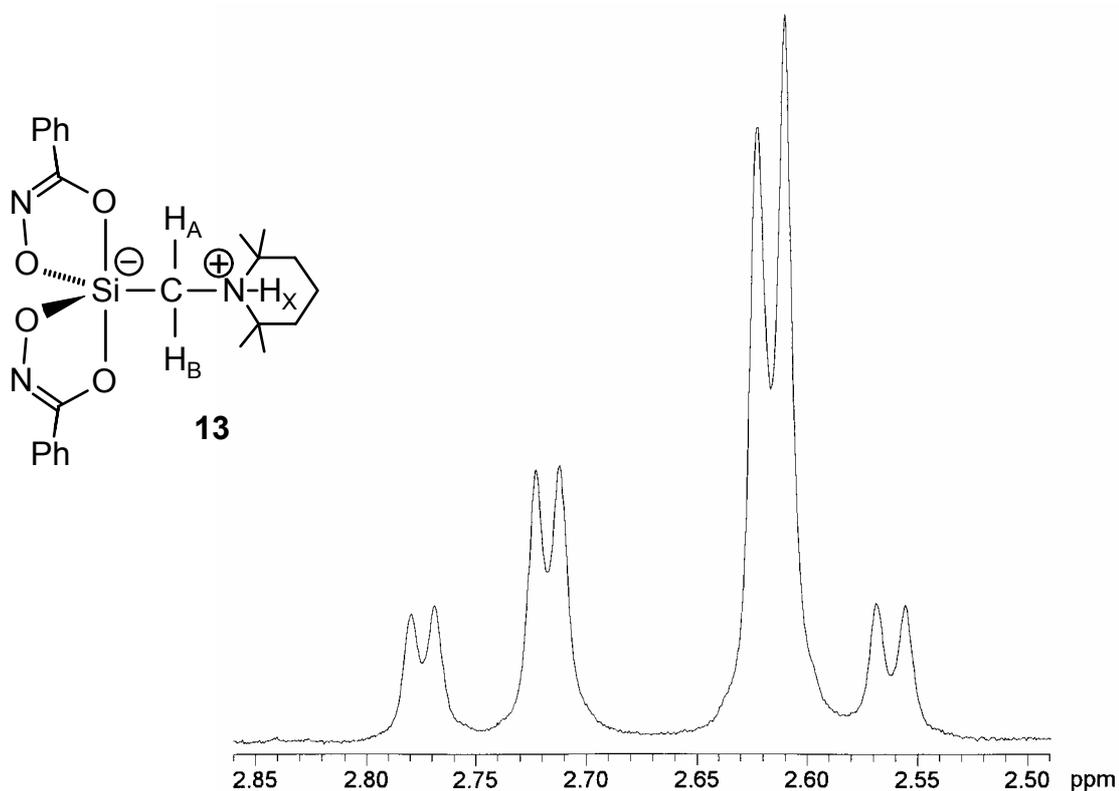


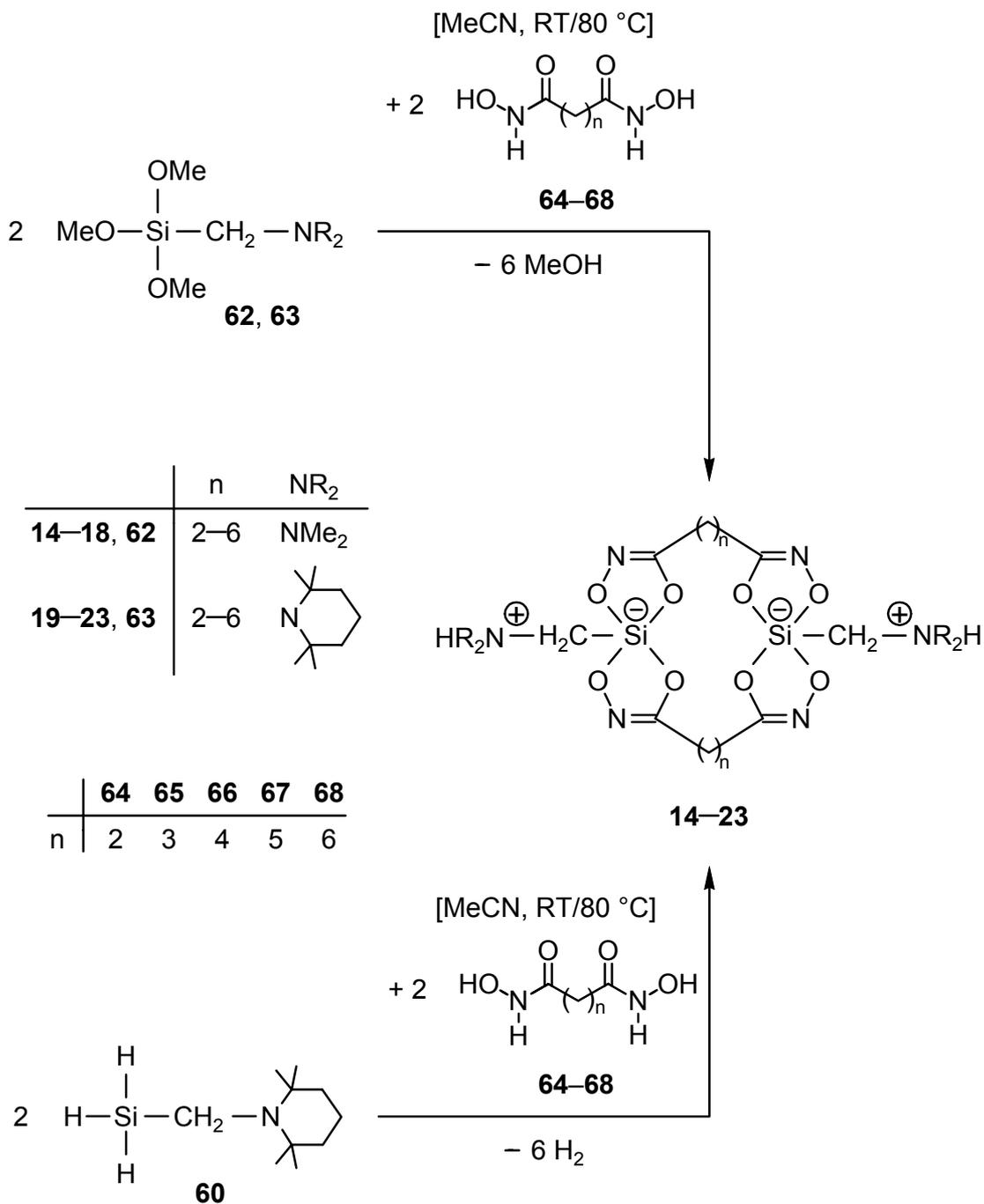
Abb. 25: AB-Teil des ABX-Systems der SiCH_2NH -Protonen von **13**, überlagert von (einem) Signal(en) der Spezies noch unbekannter Struktur (Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 300.1 MHz, 295 K).

4.4 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$, $\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate mit Liganden vom Dihydroximato(4-)-Typ

Versuche zur Darstellung der spirocyclischen zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$, $\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate **14–23** wurden gemäß Schema 18 durch Umsetzung der Trimethoxysilane **62** bzw. **63** sowie des Trihydridosilans **60** mit den Dihydroxamsäuren **64–68** (Molverhältnis 2:1) unternommen, wobei sämtliche Reaktionen in Acetonitril sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückflußbedingungen durchgeführt wurden.

Sämtliche Umsetzungen bei Raumtemperatur schlugen fehl, im Falle des Einsatzes des Trihydridosilans **60** auch jene unter Rückflußbedingungen. In den übrigen Fällen konnten meist farblose Feststoffe erhalten werden (Ausnahmen bei **14**, **20**, **22** und **23**: Öle), welche jedoch mit den gängigen analytischen Methoden nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. So ergaben massenspektrometrische Untersuchungen und Elementaranalysen durchweg keine zufriedenstellenden Resultate, IR-Spektren erlaubten ebenfalls keine eindeutigen Zuordnungen. NMR-spektroskopische Experimente im Festkörper hingegen lieferten durchaus Hinweise auf das tat-

sächliche Vorliegen zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$, $\lambda^5\text{Si}'$ -Disilicate (Signale im Bereich von Ammoniumfunktionen und pentakoordiniertem Silicium). Der eindeutige Beweis für die Existenz von **14–23** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelang jedoch mangels geeigneter Einkristalle bislang nicht^[126].



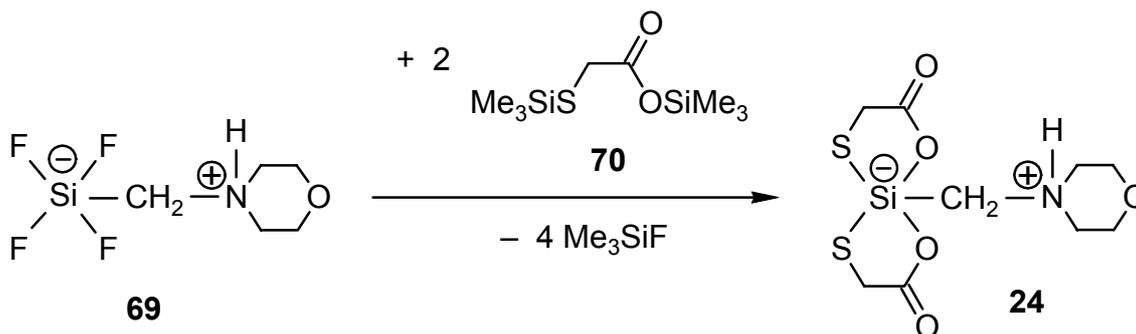
Schema 18

4.5 Synthese und Charakterisierung zwitterionischer spirocyclischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit Liganden vom Olatothiolato(2-)- bzw. Dithiolato(2-)-Typ

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

4.5.1.1 Synthese von [(Morpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (24)

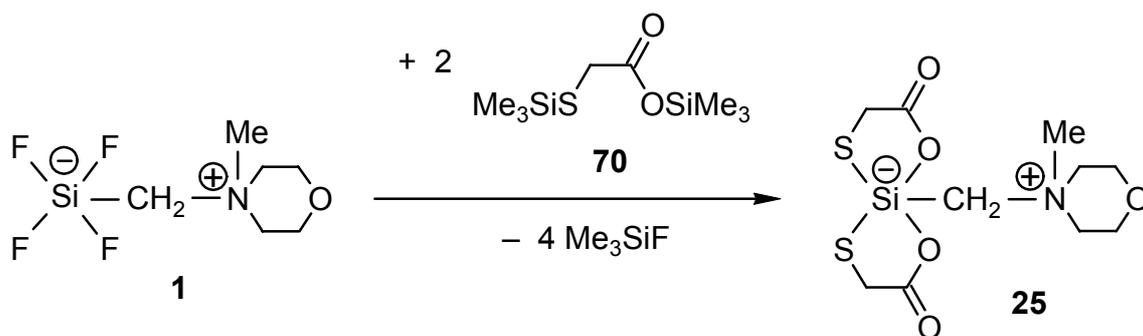
Das zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **24** wurde gemäß Schema 19 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **69** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **70** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **24** wurde in 68%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert. Die Identität des Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N, S) zweifelsfrei belegt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ergaben aufgrund von Zersetzung keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse.



Schema 19

4.5.1.2 Synthese von [(1-Methylmorpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (25)

Das zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **25** wurde gemäß Schema 20 durch Umsetzung des $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **1** mit dem Bis(trimethylsilyl)ester **70** (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung **25** wurde in 75%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert. Die Identität des Produktes konnte durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N, S) zweifelsfrei belegt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ergaben aufgrund von Zersetzung keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse.

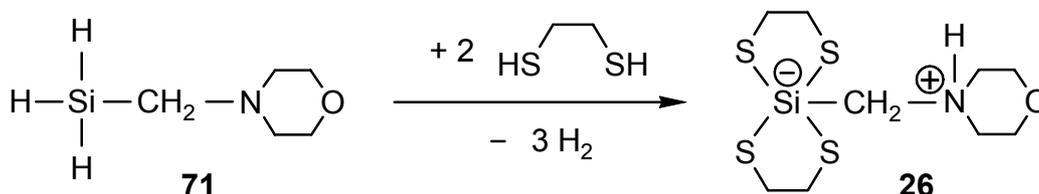


Schema 20

4.5.2 Synthese und Charakterisierung eines zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats mit SiS_4C -Gerüst

4.5.2.1 Synthese von Bis[ethan-1,2-dithiolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicat—Acetonitril (**26**·MeCN)

Das zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat **26** wurde gemäß Schema 21 durch Umsetzung des Trihydridosilans **71** mit Ethan-1,2-dithiol (Molverhältnis 1:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt und als Acetonitril-Solvat **26**·MeCN in 86%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.5.2.2). NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ergaben aufgrund von Zersetzung keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse.



Schema 21

4.5.2.2 Kristallstruktur von **26**·MeCN

Verbindung **26**·MeCN kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Zwitterion und einem Acetonitril-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si -Koordinationspolyeders kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden (Übergang TBP \rightarrow QP: 19.6%, Pivot-Atom C1), in der die axialen Positionen von den Schwefel-Atomen S1 und S3 und die äquatorialen Positionen von den Schwefel-Atomen S2 und S4 sowie dem Kohlenstoff-Atom C1 eingenommen werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate bereits beschrieben wurde^[95], wobei die axialen Si–S-Bindungen deutlich länger als

die äquatorialen sind (Differenz 12.0–17.5 pm). Letztere sind dabei wiederum etwas länger als vergleichbare Si–S-Bindungen in Silanen.^[127] Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 26 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

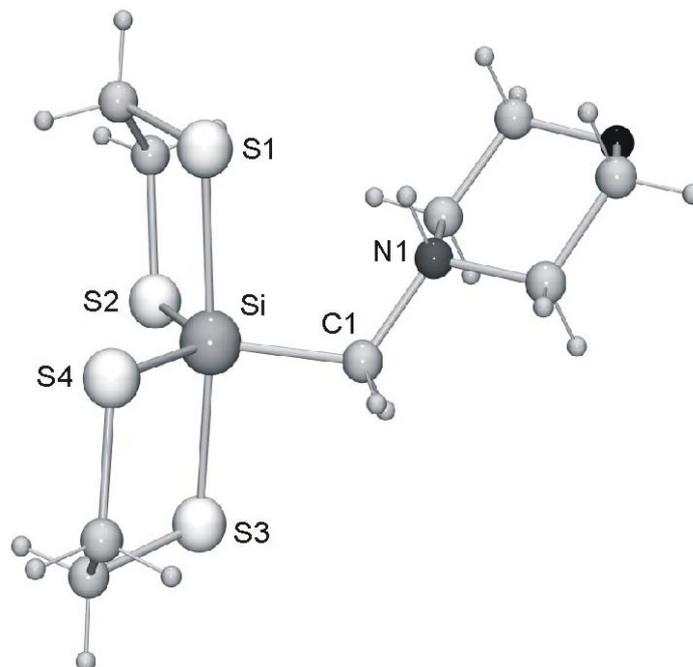


Abb. 26: Struktur von **26** im Kristall von **26**·MeCN mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–S1, 234.75(8); Si–S2, 217.28(9); Si–S3, 229.26(8); Si–S4, 217.25(9); Si–C1, 192.7(2); S1–Si–S2, 90.16(3); S1–Si–S3, 174.44(3); S1–Si–S4, 86.76(3); S1–Si–C1, 96.03(6); S2–Si–S3, 86.47(3); S2–Si–S4, 127.27(4); S2–Si–C1, 118.80(8); S3–Si–S4, 91.75(3); S3–Si–C1, 89.48(6); S4–Si–C1, 113.87(8). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 811.59(16) pm; b , 1078.5(2) pm; c , 1909.0(4) pm; $R1 [I > 2\sigma(I)]$, 0.0326. Weitere Angaben siehe Lit.^[109].

Die Lage des in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die intra- und intermolekularen N1···S1-Abstände, die N1–H···S-Winkel, die Bindungsgeometrie am Stickstoff-Atom N1 sowie die gegenüber der Si–S3-Bindung um 5.5 pm verlängerte Si–S1-Bindung weisen auf das Vorliegen einer gegabelten Wasserstoff-Brückenbindung hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere von **26** führt. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **26**·MeCN gehen aus den in der Legende von Abb. 27 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

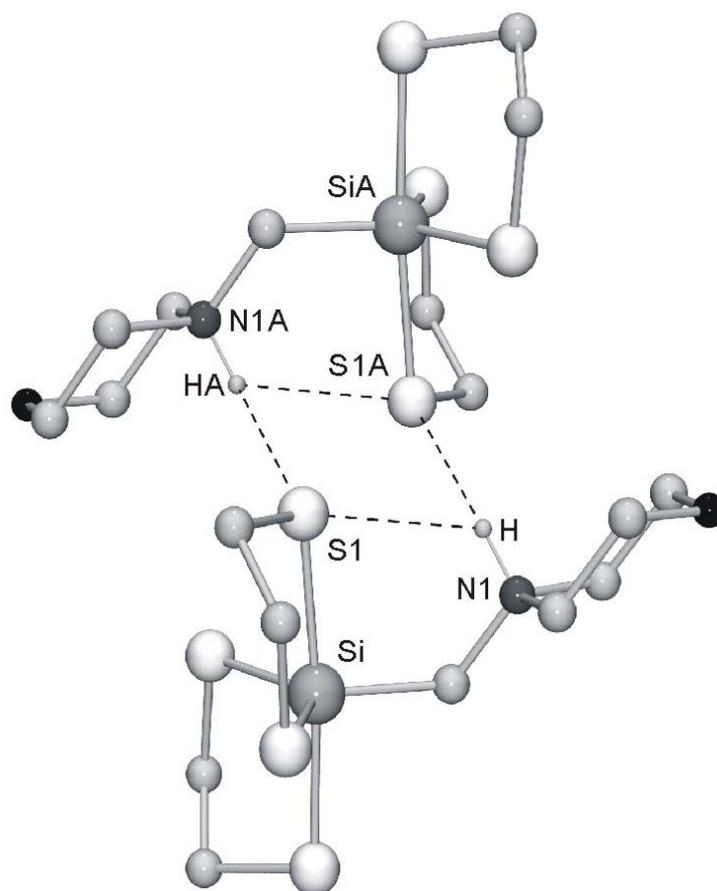


Abb. 27: Zentrosymmetrische Dimere von **26** im Kristall von **26**·MeCN, die durch Ausbildung von gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH weggelassen. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 96(2); H···S1, 255(2); N1···S1, 314.71(19); N1–H···S1, 120.5(18); H···S1(\$1), 256(2); N1···S1(\$1), 335.25(18); N1–H···S1(\$1), 139.8(19); S1···H···S1(\$1), 80.0(7). \$1: 1–x, 1–y, –z.

4.5.2.3 *ab initio*-Studien an **26**

Geometrieoptimierungen von **26** wurden auf RI-MP2-Niveau^[128,129] mit Hilfe des Computerprogrammsystems TURBOMOLE^[130] durchgeführt. Dabei gelangten ein TZP-Basissatz^[131] sowie eine TZVP-Hilfsbasis^[132] zur Anwendung. Als Ausgangspunkt wurde die Struktur von **26** im Kristall von **26**·MeCN gewählt. Die optimierte Struktur von **26** wurde durch Analyse der harmonischen Schwingungsfrequenzen als Minimum auf der Potentialhyperfläche ausgemacht. Der berechnete Energiewert von **26** beinhaltet die RI-MP2- sowie die durch HF-Rechnungen ermittelte Nullpunktschwingungsenergie (C_1 -Symmetrie, –2362.5439151 Hartree).

Die berechnete Geometrie von **26** und die experimentell bestimmte Struktur von **26** im Kristall von **26**·MeCN sind sich weitgehend ähnlich, aber dennoch mit Abweichungen behaftet. Dies kann hauptsächlich mit den unterschiedlichen Wasserstoff-Brückenbindungssystemen in Theorie (nur intramolekular) und Realität (intra- und

intermolekular) erklärt werden. Durch das Nichtvorhandensein einer intermolekularen Wasserstoff-Brücke wird der N1...S1-Abstand in der intramolekularen N1–H...S1-Wechselwirkung in der Berechnung unterbewertet. Dies zieht eine merkliche Schwächung und damit eine Verlängerung der Si–S1- und eine leichte Verkürzung der Si–S3-Bindung nach sich, während die äquatorialen Si–S-Bindungsängen nahezu mit den im Kristall von **26**·MeCN gefundenen übereinstimmen. Die Abschwächung der Si–S1-Bindung durch die Beteiligung am Wasserstoff-Brückenbindungssystem tritt bei einer künstlichen Verkürzung auf 221 pm (gleichzeitig Reoptimierung aller übrigen Freiheitsgrade) ebenfalls deutlich in Erscheinung: der Energiezuwachs beträgt lediglich 15 kJ/mol⁻¹.

Die Struktur des berechneten energetischen Minimums von **26** ist aus Abb. 29 ersichtlich, ebenso relevante Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 26).

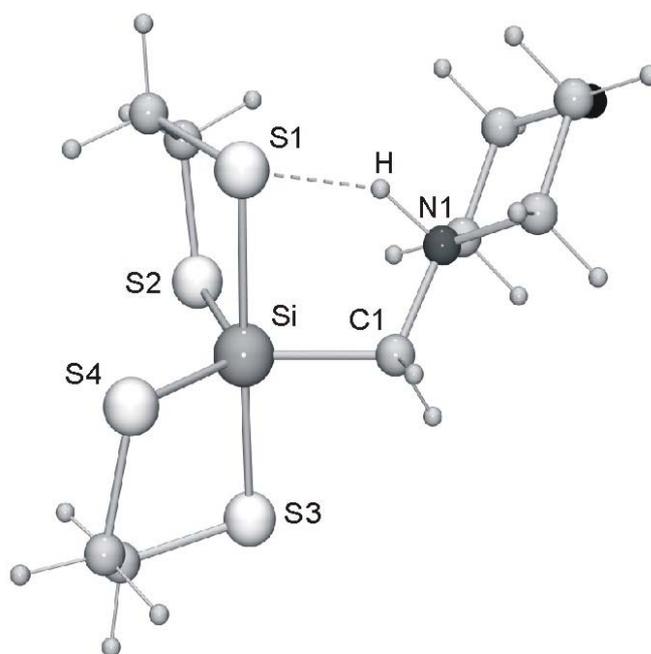


Abb. 29: Berechnete Struktur von **26** mit intramolekularer Wasserstoff-Brückenbindung. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–S1, 243.8; Si–S2, 219.0; Si–S3, 224.4; Si–S4, 216.7; Si–C1, 195.4; S1–Si–S2, 90.3; S1–Si–S3, 177.5; S1–Si–S4, 84.9; S1–Si–C1, 86.8; S2–Si–S3, 92.0; S2–Si–S4, 123.6; S2–Si–C1, 114.1; S3–Si–S4, 84.4; S3–Si–C1, 91.5; S4–Si–C1, 121.6. N1–H, 107.59; H...S1, 197.90; N1...S1, 292.65; N1–H...S1, 145.06. — Die *ab initio*-Berechnungen wurden von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Verwendete TZP-Basisätze für **26**: Si, (12s9p1d)/[7s5p1d]; O, C und N, (10s6p1d)/[6s3p1d]; H, (5s1p)/[3s1p]. Weitere Angaben siehe Lit.^[109].

Bezieht man die experimentell gefundenen intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen in die Geometrieoptimierung mit ein, so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Struktur im Kristall. Nicht berücksichtigte schwache Packungseffekte können als Erklärung für eine nicht perfekte Übereinstimmung heran-

gezogen werden. Die Struktur des berechneten energetischen Minimums des zentrosymmetrischen Dimers von **26** (C_i -Symmetrie, -4725.1259586 Hartree) ist aus Abb. 30 ersichtlich, ebenso relevante Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 27).

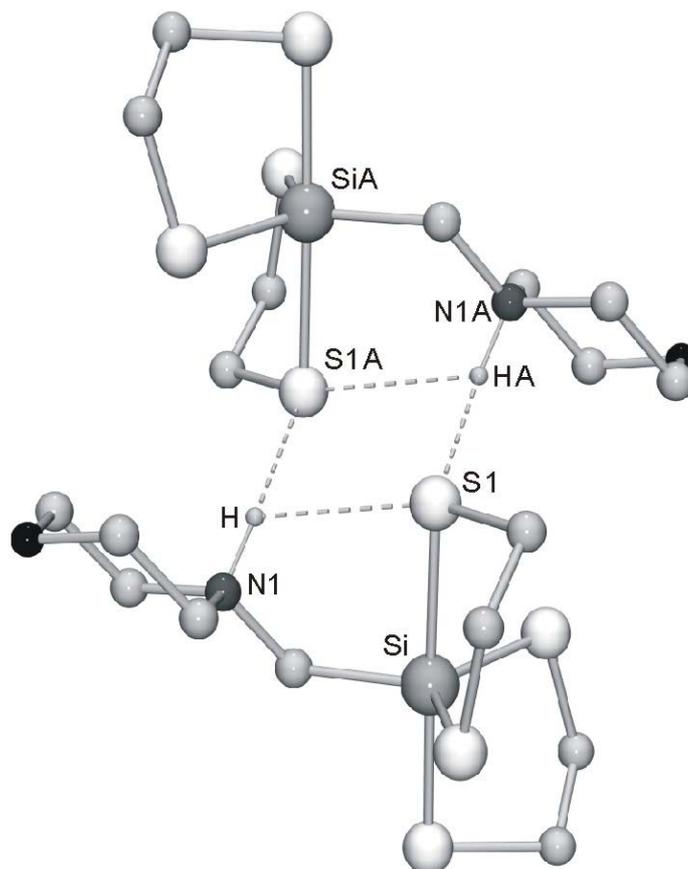


Abb. 30: Berechnete Struktur des zentrosymmetrischen Dimers von **26** mit inter- und intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–H, 104.27; H···S1, 255.80; N1···S1, 312.61; N1–H···S1, 113.67; H···S1A, 226.19; N1···S1A, 318.59; N1–H···S1A, 146.78; S1···H···S1A, 85.13. — Die *ab initio*-Berechnungen wurden von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Verwendete TZP-Basissätze für **26**: Si, (12s9p1d)/[7s5p1d]; O, C und N, (10s6p1d)/[6s3p1d]; H, (5s1p)/[3s1p]. Weitere Angaben siehe Lit.^[109].

4.5.2.4 Tensoranalyse von **26**·MeCN

Die Anisotropie der ^{29}Si -chemischen Verschiebung reagiert besonders empfindlich auf elektronisch bedingte Veränderungen in Struktur und Bindungssituation. Im vorliegenden Fall konnte eine Korrelation der Tensorkomponenten der anisotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebung mit der Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders (TBP) erwartet werden. Die Qualität des bei einer Rotationsfrequenz von 702 Hz aufgenommenen ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrums (Abb. 31) war hinreichend gut, um die Tensorkomponenten durch Simulation des Rotationsseitenbandenmusters zu ermitteln (in diesem Zusammenhang siehe Lit.^[133–135]). Die Ergebnisse dieser

Simulation sind im folgenden aufgeführt. Isotrope Verschiebung: $\delta_{\text{iso}} = -64.2$ ppm (experimentell ermittelt: $\delta^{29}\text{Si} = -64.1$ ppm); anisotrope Abschirmungstensoren: $\delta_{11} = -125.7$ ppm, $\delta_{22} = -117.7$ ppm, $\delta_{33} = +50.9$ ppm; Anisotropieparameter: $\Delta\delta = \delta_{33} - \delta_{\text{iso}} = +115.1$ ppm; Asymmetrieparameter: $\eta = (\delta_{22} - \delta_{11}) / (\Delta\delta) = 0.07$. Der kleine η -Wert weist auf einen annähernd axialsymmetrischen Abschirmungstensor hin ($\delta_{22} \approx \delta_{11}$). Dies befindet sich im Einklang mit dem theoretisch berechneten chemischen Verschiebungstensor des Si-Koordinationspolyeders von **26**. Hierbei darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß die experimentelle Tensoranalyse im Bereich axialer oder annähernd axialer Symmetrie – durchgeführt auf der Grundlage der in Lit.^[134] beschriebenen Methodik – mit Ungenauigkeiten behaftet ist. Andererseits stimmt das Ergebnis der Simulation gut mit dem experimentell ermittelten Rotationsseitenbandenmuster des ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrums bei 702 Hz überein und zeigt sich verträglich mit der erhaltenen Kristallstruktur.

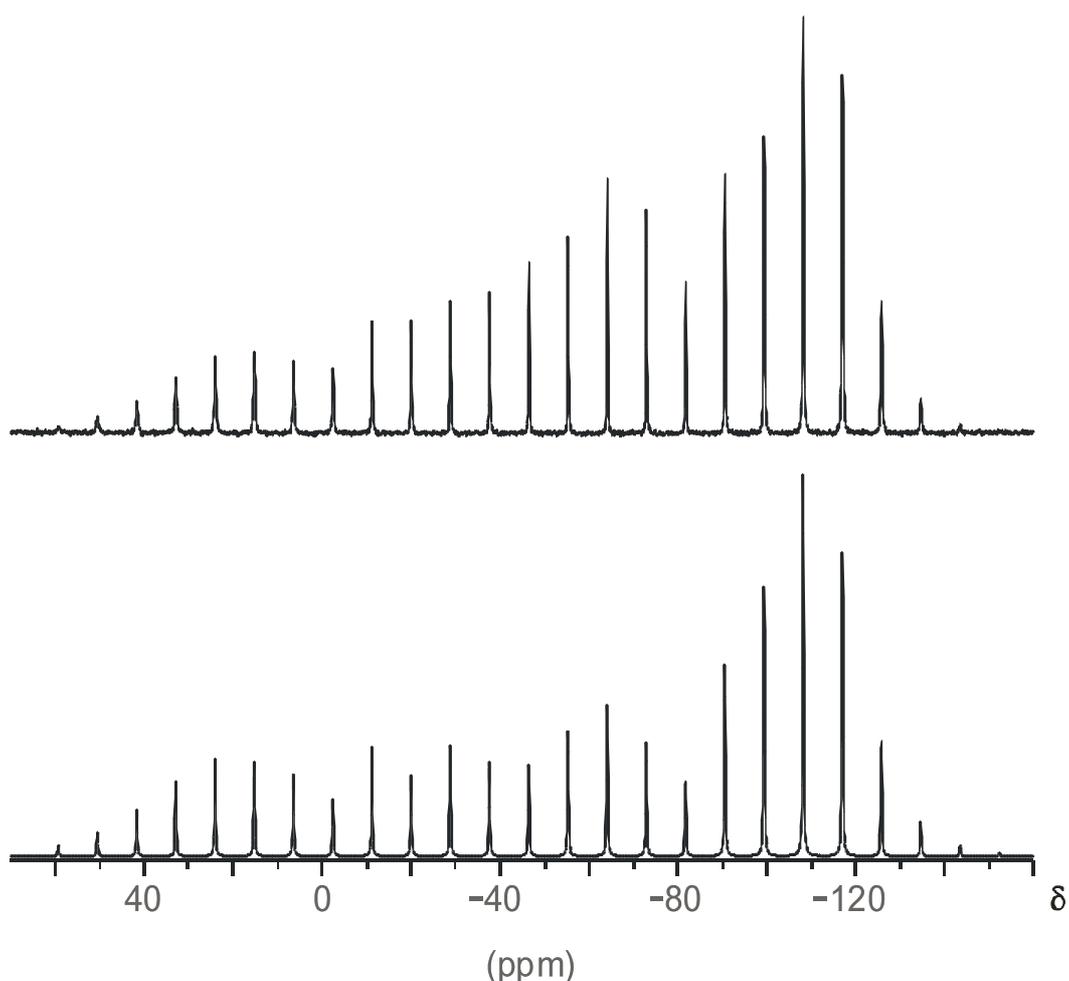


Abb. 31: Experimentell ermitteltes (oben; Rotationsfrequenz 702 Hz) und mit dem Computerprogramm WIN-MAS^[136] simuliertes (unten) ^{29}Si -VACP/MAS-Spektrum von **26**·MeCN. — Die Tensoranalyse wurde von Dr. R. Bertermann, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt.

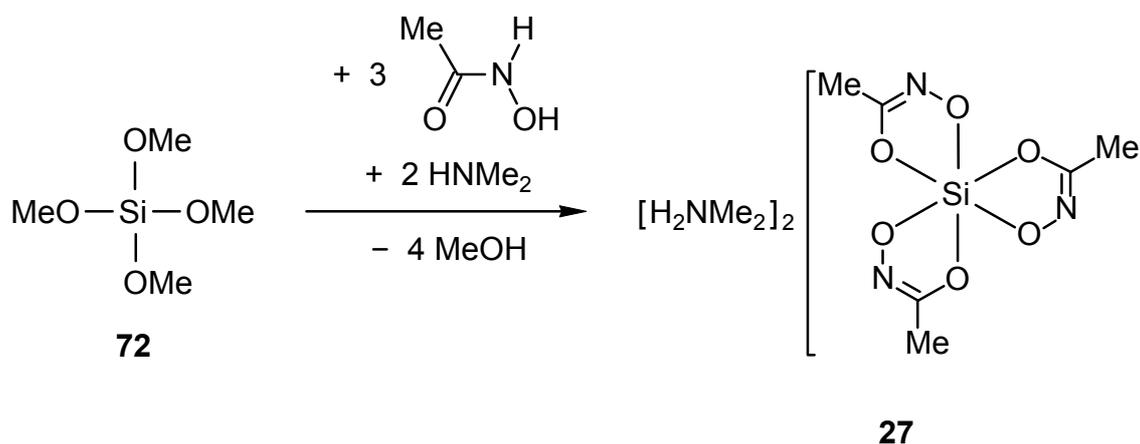
Berechnungen der ^{29}Si -chemischen Verschiebung wurden auf UDFT-Niveau^[137] mit Hilfe des Computerprogrammsystems GAUSSIAN 98^[138], des BLYP-Funktional^[139–141] sowie von GIAOs^[142,143] durchgeführt. Hierzu wurden die experimentell ermittelten Strukturparameter von **26** im Kristall von **26**·MeCN implementiert. In den Berechnungen wurde für das Silicium-Atom und alle direkt an Silicium gebundenen Ligand-Atome der erweiterte B-II-Basissatz (IGLO-II-Basis)^[144] verwendet, für alle anderen Atome dagegen stärker kontrahierte DZVP-Basissätze^[145]. Auf demselben theoretischen Niveau (BLYP-GIAO) wurden absolute Abschirmungen (σ) unter Berücksichtigung der Abschirmung von TMS (327.3 ppm) in relative Verschiebungen (δ) umgerechnet. Zum Zwecke weiterführender Berechnungen wurde die MO-Information der BLYP-Rechnungen mittels eines Schnittstellenprogramms in das hausinterne Computerprogramm MAG-ReSpect^[146] transferiert. Letzteres diente weiteren UDFT-Rechnungen auf IGLO-Basis^[144]. Dies wiederum ermöglichte detaillierte Tensoranalysen im LMO-Rahmen. Die Ergebnisse der geschilderten Berechnungen sind im folgenden aufgeführt. Isotrope Verschiebung: $\delta_{\text{iso}} = -49.9$ ppm (experimentell ermittelt: $\delta^{29}\text{Si} = -64.1$ ppm); anisotrope Abschirmungstensoren: $\delta_{11} = -117.7$ ppm, $\delta_{22} = -104.9$ ppm, $\delta_{33} = +72.9$ ppm. Diese Werte liegen erwartungsgemäß ca. 10–20 ppm über den experimentell ermittelten. Nichtsdestotrotz reproduzieren die Rechnungen den fast axialen Tensor. Sie geben die Orientierung der am meisten entschirmten Komponente δ_{33} an, welche annähernd exakt entlang der axialen Si–S-Bindungsvektoren zeigt (der berechnete Winkel zwischen δ_{33} und Si–S1 beträgt ca. 5°). Die leichte Asymmetrie des Tensors ($\eta = 0.10$) befindet sich ebenfalls in sinnvoller Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ($\eta = 0.07$).

4.6 Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate und $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate mit Liganden vom Hydroximato(2–)-Typ

4.6.1 Synthese und Charakterisierung dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit SiO_6 -Gerüst

4.6.1.1 Synthese von Dimethylammonium-*fac*-tris[acetohydroximato(2–)]silicat (*fac*-27)

Das dianionische $\lambda^6\text{Si}$ -Silicat *fac*-27 wurde gemäß Schema 22 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Acetohydroxamsäure sowie Dimethylamin (Molverhältnis 1:3:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Verbindung *fac*-27 wurde in 63%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.1.2).



Schema 22

4.6.1.2 Kristallstruktur von *fac*-27

Verbindung *fac*-27 kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit einem Dianion und zwei Kationen in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des *Si*-Koordinationspoly-

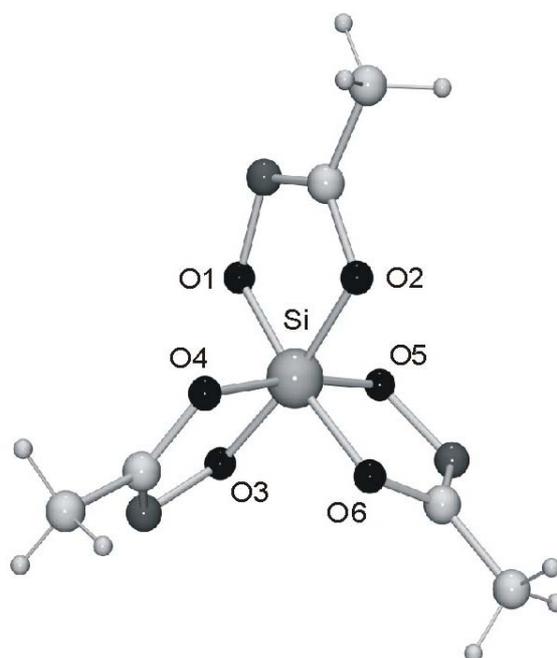


Abb. 32: Struktur des Dianions im Kristall von *fac*-27 mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 175.13(13); Si–O2, 179.56(13); Si–O3, 177.44(13); Si–O4, 178.22(11); Si–O5, 176.08(11); Si–O6, 178.40(13); O1–Si–O2, 85.65(6); O1–Si–O3, 89.01(6); O1–Si–O4, 98.24(6); O1–Si–O5, 89.19(6); O1–Si–O6, 172.14(5); O2–Si–O3, 171.29(6); O2–Si–O4, 88.48(6); O2–Si–O5, 97.00(6); O2–Si–O6, 89.31(6); O3–Si–O4, 85.47(6); O3–Si–O5, 89.79(6); O3–Si–O6, 96.69(7); O4–Si–O5, 171.10(6); O4–Si–O6, 87.63(6); O5–Si–O6, 85.44(6). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; *T*, 173(2) K; Raumgruppe, *C2/c*; *a*, 1883.3(4) pm; *b*, 1256.6(3) pm; *c*, 1739.0(4) pm; *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)], 0.0362. Weitere Angaben siehe Lit.^[155].

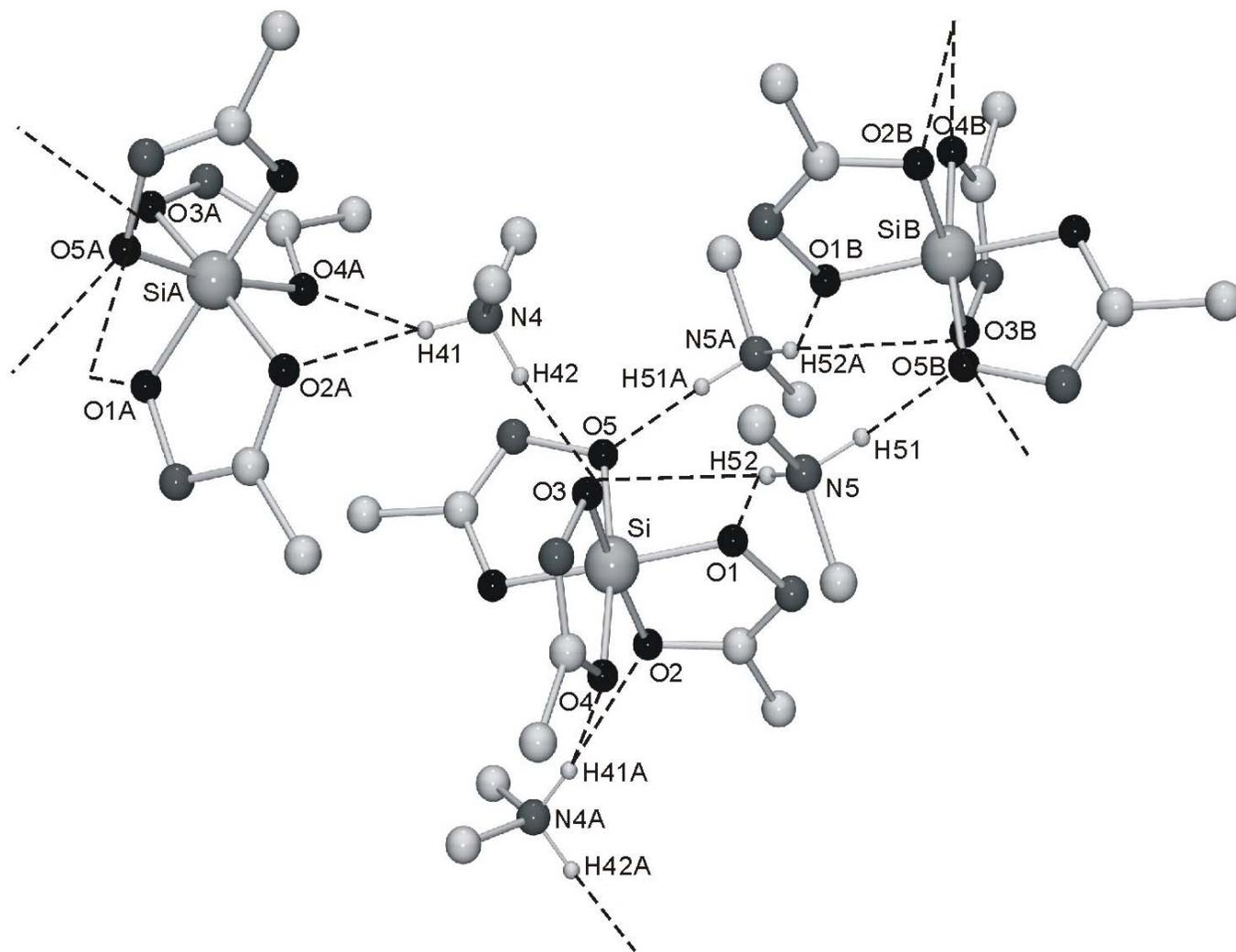


Abb. 33: Unendliche zweidimensionale Ketten entlang der Ebene $[1\ 0\ 0]$ im Kristall von *fac*-**27**, die durch Ausbildung von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer *NH* weggelassen. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N4–H41, 86(2); H41···O2(\$1), 205(3); N4···O2(\$1), 286.0(2); N4–H41···O2(\$1), 156(2); H41···O4(\$1), 259(2); N4···O4(\$1), 328.0(2); N4–H41···O4(\$1), 138(2); O2(\$1)···H41···O4(\$1), 63.8(6); N4–H42, 93(2); H42···O3, 178(2); N4···O3, 270.2(2); N4–H42···O3, 171(2); N5–H51, 95(2); H51···O5(\$2), 175(2); N5···O5(\$2), 270.2(2); N5–H51···O5(\$2), 177(2); N5–H52, 86(2); H52···O1, 201(2); N5···O1, 278.8(2); N5–H52···O1, 149(2); H52···O3, 253(2); N5···O3, 319.8(2); N5–H52···O3, 135(2); O1···H52···O3, 64.8(7). \$1: 0.5–x, –0.5+y, 0.5–z; \$2: 0.5–x, 1.5–y, –z.

eders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit SiO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[147–154]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 32 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH-Wasserstoff-Atome, die intermolekularen $\text{N4}\cdots\text{O2/O4-}$, $\text{N4}\cdots\text{O3-}$, $\text{N5}\cdots\text{O1/O3-}$ und $\text{N5}\cdots\text{O5-}$ Abstände, die $\text{N4-H41}\cdots\text{O2/O4-}$, $\text{N4-H42}\cdots\text{O3-}$, $\text{N5-H51}\cdots\text{O5-}$ und $\text{N5-H52}\cdots\text{O1/O3-}$ Winkel sowie die Bindungsgeometrie an den Stickstoff-Atomen N4 und N5 weisen auf das Vorliegen von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen hin, die zur Ausbildung eines unendlichen zweidimensionalen Netzwerkes entlang der Ebene [1 0 0] führen. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *fac-27* gehen aus den in der Legende von Abb. 33 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

4.6.1.3 *ab initio*-Studien am Dianion von 27

Geometrieoptimierungen der von *fac-27* und *mer-27* abzuleitenden Dianionen wurden auf TZP-Niveau^[131] mit Hilfe des Computerprogrammsystems TURBOMOLE^[130] durchgeführt. Für das *fac*-Isomer wurde ideale C_3 -Symmetrie als Ausgangspunkt gewählt, im Falle des *mer*-Isomers (C_1 -Symmetrie) wurde von einer dem Dianion von *mer-31* ähnlichen Struktur (siehe Abschnitt 4.6.1.11) ausgegangen (Ersatz der Phenyl- durch Methylgruppen). Für beide Dianionen wurden die kritischen Punkte auf der Potentialhyperfläche durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen als lokale Minima ausgemacht. Die berechneten Energiewerte der Dianionen von *fac-27* und *mer-27* beinhalten die durch HF-Rechnungen ermittelten MP2- sowie Nullpunktschwingungsenergien [Dianion von *fac-27* (C_3 -Symmetrie), -1137.0709310 Hartree; Dianion von *mer-27* (C_1 -Symmetrie), -1137.0702241 Hartree]. Hierbei ergaben sich lediglich geringe energetische Unterschiede bezüglich der jeweiligen lokalen Minima. So ist das *fac*-Isomer um gerade 1.9 kJ mol^{-1} stabiler als das *mer*-Isomer. Dieses Resultat steht im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß dieselbe synthetische Vorgehensweise sowohl zu *fac*- als auch zu *mer*-konfigurierten Produkten führen kann (siehe Abschnitte 4.6.1.1–4.6.1.11). Die absolute Konfiguration hängt somit vom Zusammenspiel der jeweils eingesetzten Komponenten (Hydroxamsäure, Amin, Lösungsmittel) sowie der resultierenden Packung im Kristall ab.

Die Strukturen der berechneten energetischen Minima der Dianionen von *fac-27* und *mer-27* sind aus Abb. 34 ersichtlich, ebenso relevante Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 31).

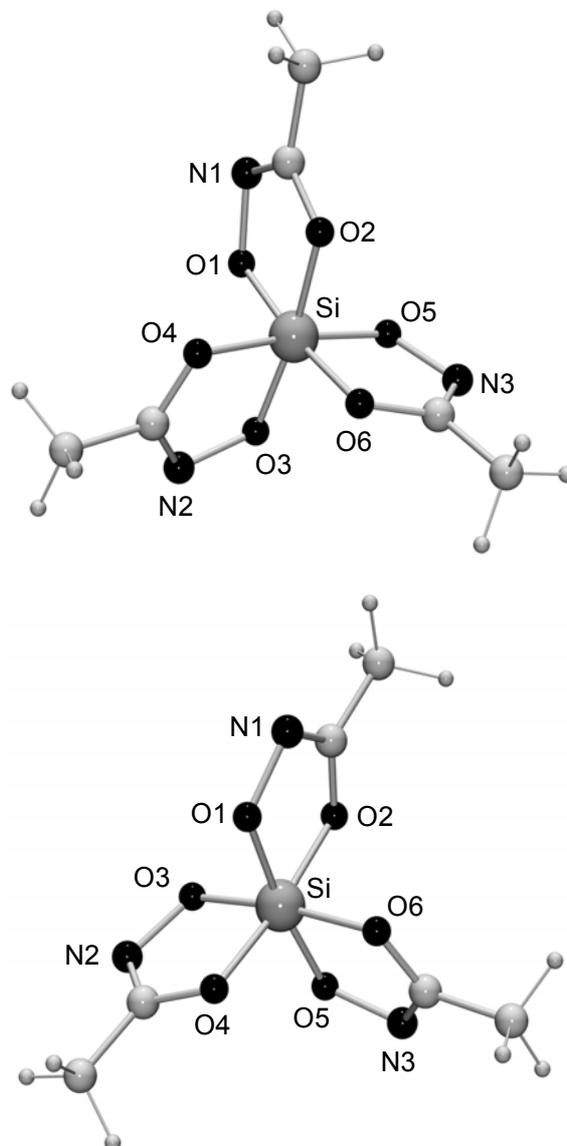
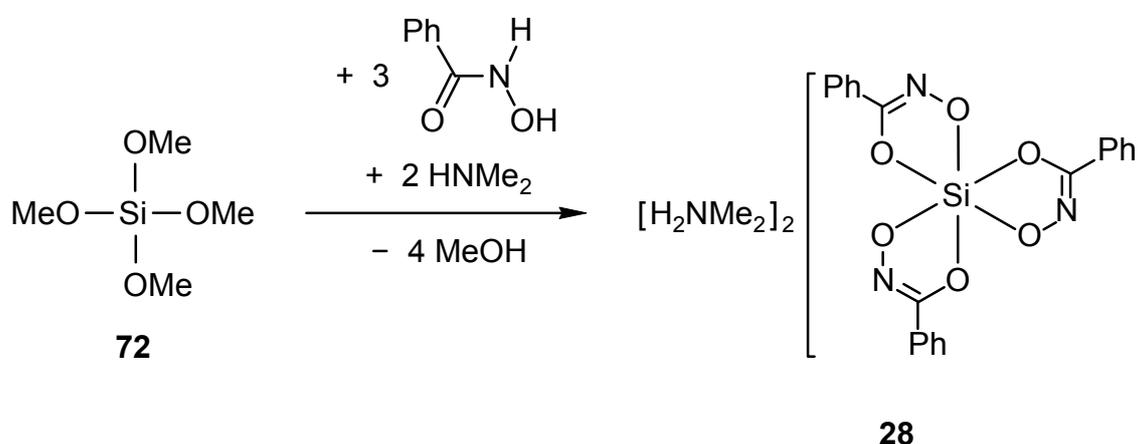


Abb. 34: Berechnete Strukturen der Dianionen von *fac-27* (oben) und *mer-27* (unten). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: *fac-27*: Si–O1, 179.1; Si–O2, 184.5; Si–O3, 179.1; Si–O4, 184.5; Si–O5, 179.1; Si–O6, 184.5; O1–Si–O2, 85.5; O1–Si–O3, 92.1; O1–Si–O4, 95.1; O1–Si–O5, 92.1; O1–Si–O6, 172.4; O2–Si–O3, 172.4; O2–Si–O4, 87.6; O2–Si–O5, 95.1; O2–Si–O6, 87.6; O3–Si–O4, 85.5; O3–Si–O5, 92.1; O3–Si–O6, 95.1; O4–Si–O5, 172.4; O4–Si–O6, 87.6; O5–Si–O6, 85.5. — *mer-27*: Si–O1, 180.3; Si–O2, 182.9; Si–O3, 179.2; Si–O4, 182.9; Si–O5, 180.3; Si–O6, 184.6; O1–Si–O2, 85.4; O1–Si–O3, 97.3; O1–Si–O4, 88.5; O1–Si–O5, 172.6; O1–Si–O6, 88.8; O2–Si–O3, 91.1; O2–Si–O4, 173.0; O2–Si–O5, 91.6; O2–Si–O6, 93.1; O3–Si–O4, 86.3; O3–Si–O5, 89.5; O3–Si–O6, 172.9; O4–Si–O5, 94.8; O4–Si–O6, 90.2; O5–Si–O6, 84.7. — Die *ab initio*-Berechnungen wurden von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Verwendete TZP-Basissätze für die Dianionen von *fac-27* und *mer-27*: Si, (12s9p1d)/[7s5p1d]; O, C und N, (10s6p1d)/[6s3p1d]; H, (5s1p)/[3s1p]. Weitere Angaben siehe Lit.^[109,155].

Die berechnete Struktur des Dianions von *fac-27* stimmt mit der experimentell ermittelten gut überein. Dabei ist zu berücksichtigen, daß letztere im Kristall intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoff-Brückenbindungen eingeschlossen) mit den benachbarten Kationen ausgesetzt ist.

4.6.1.4 Synthese von Dimethylammonium-*fac*-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanol (*fac-28*·MeOH)

Das dianionische λ^6 Si-Silicat *fac-28* wurde gemäß Schema 23 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Benzohydroxamsäure sowie Dimethylamin (Molverhältnis 1:3:2) in Methanol bei Raumtemperatur dargestellt und als Methanol-Solvat *fac-28*·MeOH in 60%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.1.5).



Schema 23

4.6.1.5 Kristallstruktur von *fac-28*·MeOH

Verbindung *fac-28*·MeOH kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Dianion, zwei Kationen und einem Methanol-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche λ^6 Si-Silicate mit SiO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[147–154]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Si-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 35 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen NH- und OH-Wasserstoff-Atome, die intermolekularen N4···N1/O1/O5-, N4···O3-, N5···N3-, N5···O1- und O7···N2-Abstände, die N4–H42···N1/O1/O5-, N4–H41···O3-, N5–H51···N3-, N5–H52···O1- und O7–H71···N2-Winkel sowie die Bindungsgeometrie an den Stick-

stoff-Atomen N4 und N5 und am Sauerstoff-Atom O7 weisen auf das Vorliegen von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Aggregate führen. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *fac*-**28**·MeOH gehen aus den in der Legende von Abb. 36 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

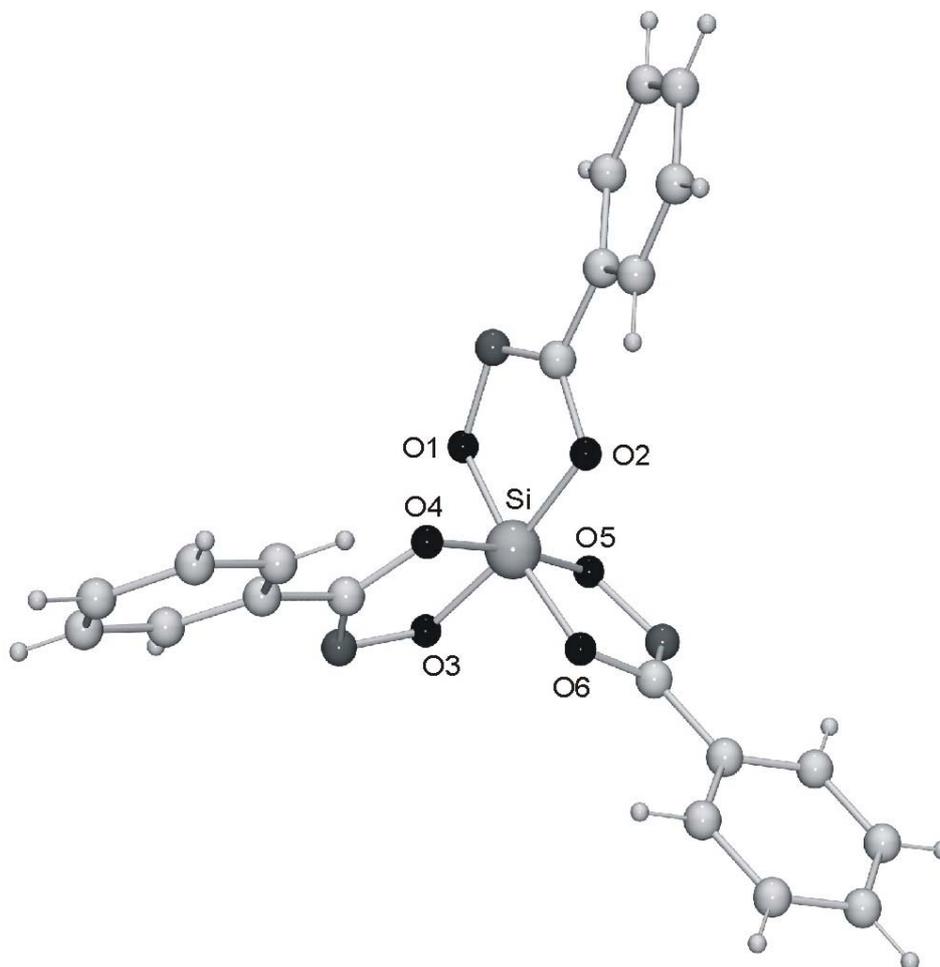


Abb. 35: Struktur des Dianions im Kristall von *fac*-**28**·MeOH mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 178.92(10); Si–O2, 177.49(10); Si–O3, 178.68(10); Si–O4, 178.45(10); Si–O5, 176.89(11); Si–O6, 178.11(10); O1–Si–O2, 85.70(4); O1–Si–O3, 88.69(5); O1–Si–O4, 95.83(5); O1–Si–O5, 87.77(5); O1–Si–O6, 171.93(5); O2–Si–O3, 170.88(5); O2–Si–O4, 88.43(5); O2–Si–O5, 97.85(5); O2–Si–O6, 89.84(5); O3–Si–O4, 85.00(5); O3–Si–O5, 89.09(5); O3–Si–O6, 96.55(5); O4–Si–O5, 172.99(5); O4–Si–O6, 90.76(5); O5–Si–O6, 86.18(5). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 1047.03(13) pm; b , 1140.4(2) pm; c , 1232.15(16) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0348. Weitere Angaben siehe Lit.^[155].

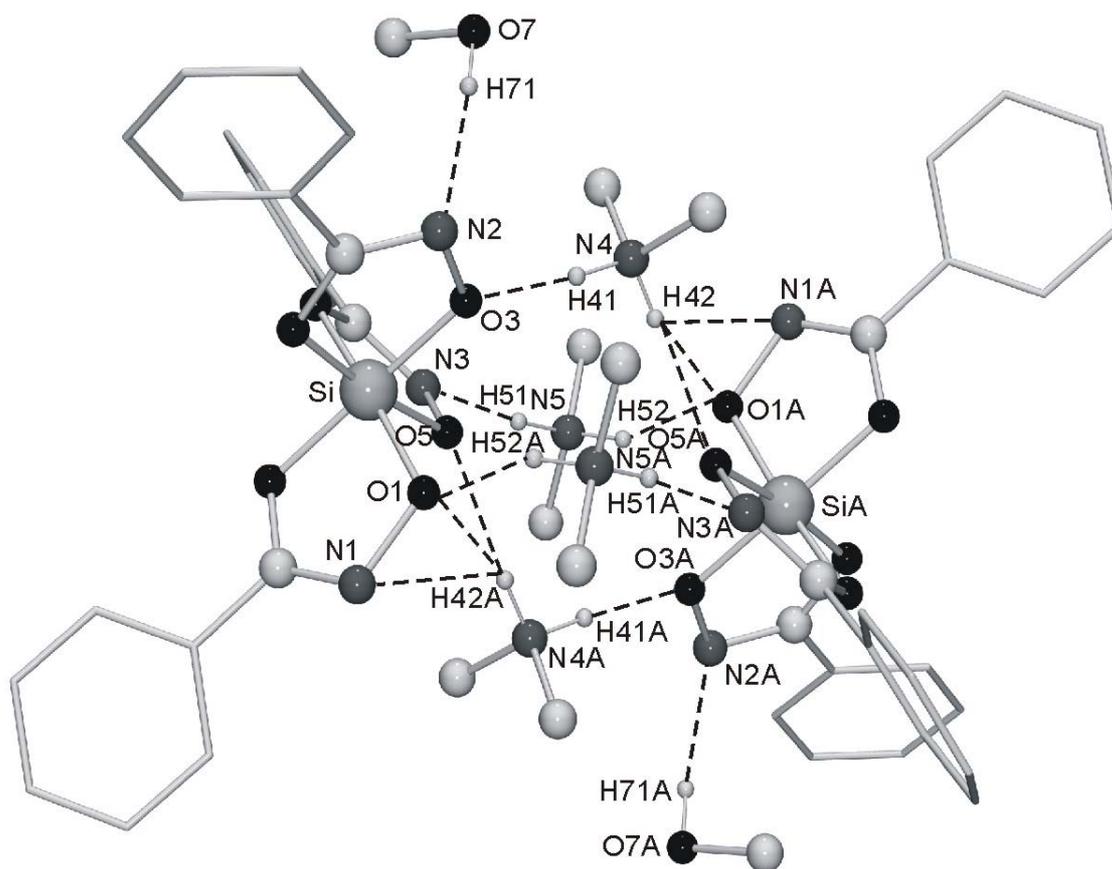
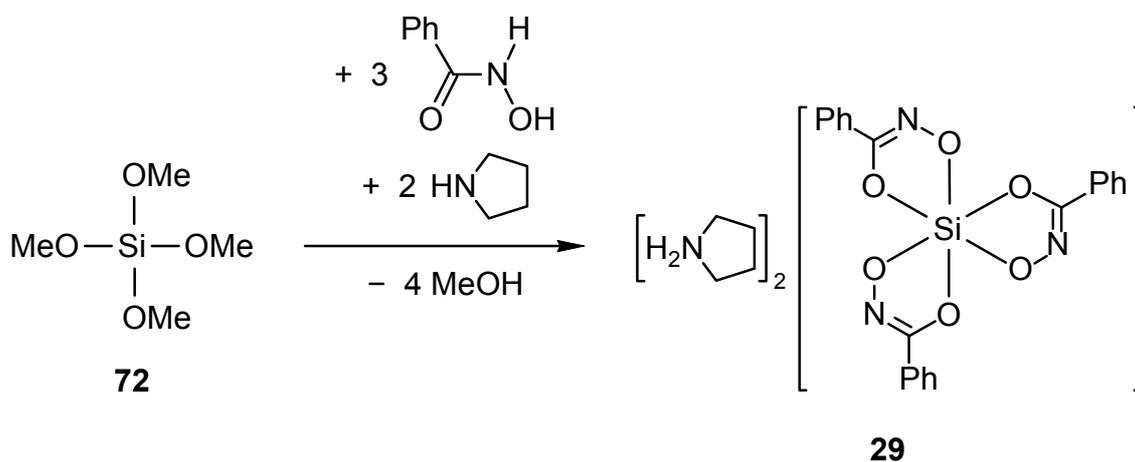


Abb. 36: Zentrosymmetrische Aggregate im Kristall von *fac*-**28**·MeOH, die durch Ausbildung von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH und OH weggelassen sowie die Phenyl-Gruppen als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N4–H41, 92.9(18); H41···O3, 178.4(18); N4···O3, 271.16(17); N4–H41···O3, 175.6(15); N4–H42, 91.2(18); H42···N1(\$1), 259.6(18); N4···N1(\$1), 319.10(18); N4–H42···N1(\$1), 123.5(14); H42···O1(\$1), 216.0(18); N4···O1(\$1), 301.02(16); N4–H42···O1(\$1), 154.9(16); H42···O5(\$1), 219.8(17); N4···O5(\$1), 289.86(16); N4–H42···O5(\$1), 133.1(15); N1···H42···O1(\$1), 33.7(3); N1···H42···O5(\$1), 89.2(6); O1(\$1)···H42···O5(\$1), 68.9(5); N5–H51, 92.1(19); H51···N3, 189.8(19); N5···N3, 281.50(18); N5–H51···N3, 173.2(16); N5–H52, 92.7(18); H52···O1(\$1), 186.7(18); N5···O1(\$1), 275.83(16); N5–H52···O1(\$1), 160.6(16); O7–H71, 89(2); H71···N2, 200(2); O7···N2, 286.74(18); O7–H71···N2, 165(2). \$1: –x, 1–y, 2–z.

4.6.1.6 Synthese von Pyrrolidinium-tris[benzohydroximato(2–)]silicat—Methanol (**29**·MeOH)

Das dianionische λ^6 Si-Silicat **29** wurde gemäß Schema 24 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Benzohydroxamsäure sowie Pyrrolidin (Molverhältnis 1:3:2) in Methanol bei Raumtemperatur dargestellt und als Methanol-Solvat **29**·MeOH (Konfiguration des Dianions unbekannt) in 87%iger Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert. Darüber hinaus konnten im Verlauf der Synthese farblose Kristalle von *mer*-**29**·2.42MeOH erhalten werden, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.1.7).



Schema 24

4.6.1.7 Kristallstruktur von *mer-29*·2.42MeOH

Verbindung *mer-29*·2.42MeOH kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Dianion, zwei Kationen und drei fehlbesetzten Methanol-Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Besetzungsgrade 1.00, 0.86 und 0.56; Summe 2.42). Die nicht stöchiometrische Zusammensetzung des Solvats ist auf die sofortige Abgabe von Methanol bei der Isolierung aus der Mutterlauge zurückzuführen. Trocknen des Produktes im Vakuum führte letztendlich zur Verbindung **29**·MeOH.

Die Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit SiO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[147–154]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 37 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die aufgrund der festgestellten großen thermischen Auslenkungsparameter der Methanol-Moleküle (siehe Anhang) sowie der unzureichenden Unterscheidbarkeit zwischen N^+ und C in den Kationen nicht zufriedenstellende Qualität der Kristallstruktur erlaubte keine hinreichend gesicherte Lokalisierung der Wasserstoff-Brückenbindungen und damit keine verlässlichen Angaben zur Beschreibung des Kristallaufbaus.

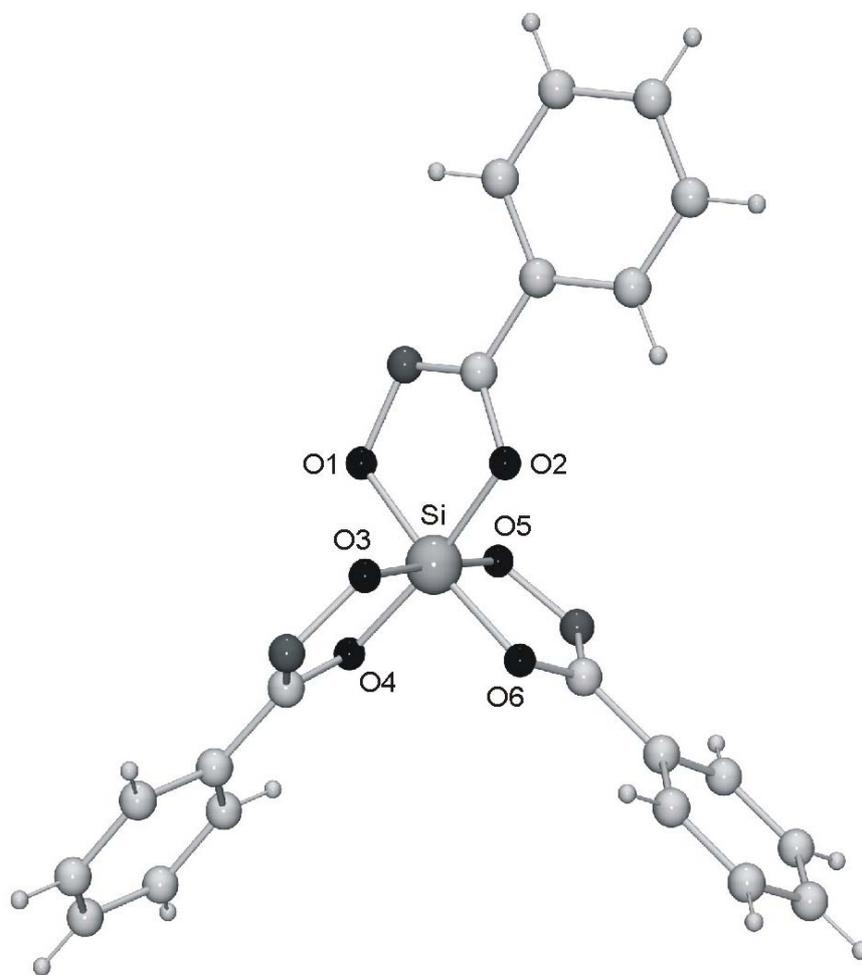
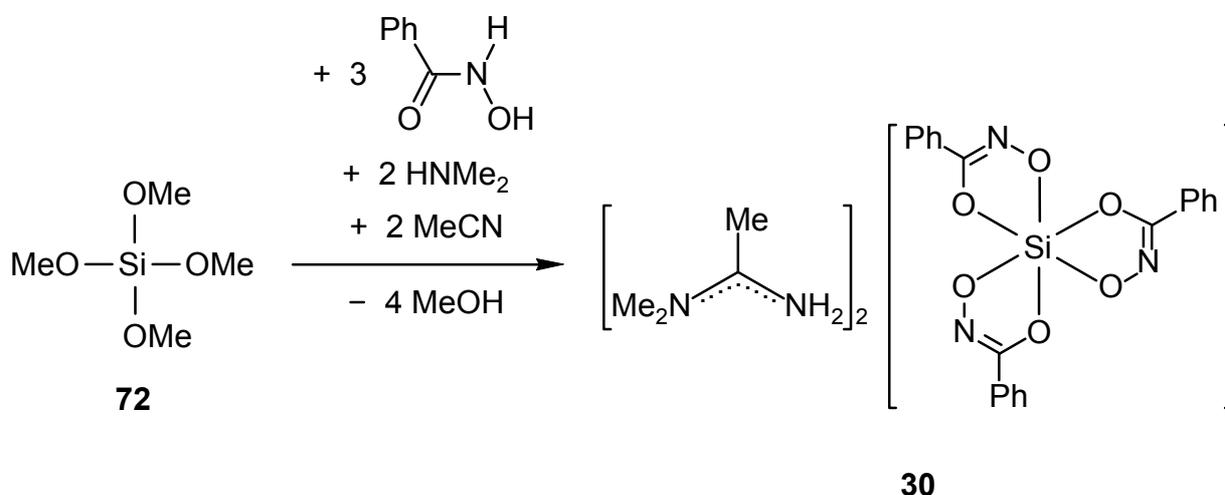


Abb. 37: Struktur des Dianions im Kristall von *mer-29*·2.42MeOH mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 179.23(17); Si–O2, 179.20(17); Si–O3, 177.23(18); Si–O4, 178.06(17); Si–O5, 176.53(18); Si–O6, 177.41(17); O1–Si–O2, 86.01(7); O1–Si–O3, 95.04(9); O1–Si–O4, 88.67(8); O1–Si–O5, 86.82(8); O1–Si–O6, 172.27(8); O2–Si–O3, 87.91(8); O2–Si–O4, 171.36(9); O2–Si–O5, 94.73(8); O2–Si–O6, 90.98(8); O3–Si–O4, 85.78(8); O3–Si–O5, 176.88(8); O3–Si–O6, 91.96(8); O4–Si–O5, 91.76(8); O4–Si–O6, 95.13(8); O5–Si–O6, 86.33(8). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. C. Burschka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 1261.1(2) pm; b , 1302.41(18) pm; c , 1320.83(19) pm; R_1 [$I > 2\sigma(I)$], 0.0602. Weitere Angaben siehe Anhang.

4.6.1.8 Synthese von *N,N*-Dimethylacetamidinium-*fac*-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (*fac-30*)

Das dianionische λ^6 Si-Silicat *fac-30* wurde gemäß Schema 25 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Benzohydroxamsäure sowie Dimethylamin (Molverhältnis 1:3:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Bemerkenswerterweise kam es dabei zu einer Adduktbildung zwischen je einem Molekül Dimethylamin und Acetonitril, woraus nach Protonierung *N,N*-Dimethylacetamidinium-Kationen entstanden. Derartige Anlagerungen an die Dreifachbindung von Nitrilen wurden bislang nur bei entsprechend aktivierten Substraten^[156] bzw. unter Einwirkung von drastischen Reak-

tionsbedingungen^[157] oder Katalysatoren^[158–161] beobachtet. Verbindung *fac-30* wurde in 50%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.1.9).



Schema 25

4.6.1.9 Kristallstruktur von *fac-30*

Verbindung *fac-30* kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Dianion und zwei Kationen in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate mit SiO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[147–154]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 38 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen *NH*-Wasserstoff-Atome, die intermolekularen $\text{N4}\cdots\text{N3/O5-}$, $\text{N4}\cdots\text{O1-}$, $\text{N6}\cdots\text{N1-}$ und $\text{N6}\cdots\text{O3-}$ Abstände, die $\text{N4-H41}\cdots\text{N3/O5-}$, $\text{N4-H42}\cdots\text{O1-}$, $\text{N6-H61}\cdots\text{O3-}$ und $\text{N6-H62}\cdots\text{N1-}$ Winkel sowie die Bindungsgeometrie an den Stickstoff-Atomen *N4* und *N6* weisen auf das Vorliegen von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen hin, die zur Ausbildung zentrosymmetrischer Aggregate führen. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *fac-30* gehen aus den in der Legende von Abb. 39 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

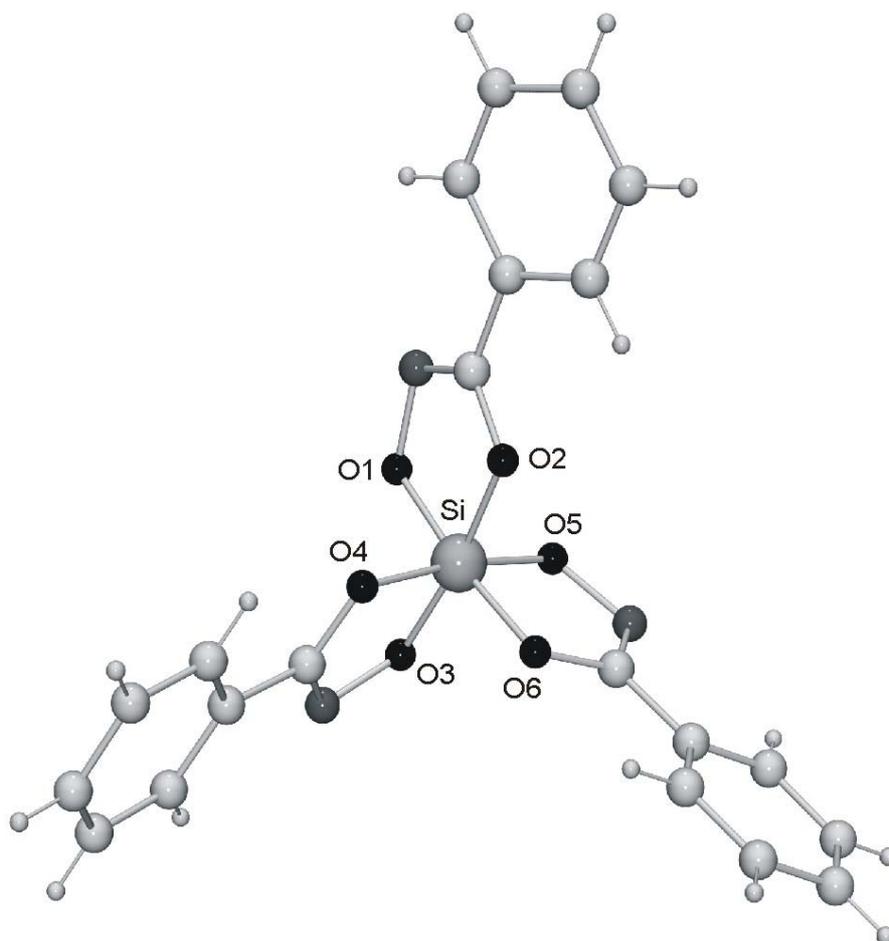


Abb. 38: Struktur des Dianions im Kristall von *fac-30* mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 177.44(12); Si–O2, 177.86(13); Si–O3, 178.19(13); Si–O4, 179.60(13); Si–O5, 177.14(13); Si–O6, 179.50(12); O1–Si–O2, 85.92(5); O1–Si–O3, 88.79(5); O1–Si–O4, 95.74(6); O1–Si–O5, 90.31(6); O1–Si–O6, 173.66(6); O2–Si–O3, 172.06(6); O2–Si–O4, 89.23(5); O2–Si–O5, 96.13(6); O2–Si–O6, 89.66(5); O3–Si–O4, 85.41(5); O3–Si–O5, 89.81(6); O3–Si–O6, 96.07(5); O4–Si–O5, 172.19(6); O4–Si–O6, 88.72(5); O5–Si–O6, 85.65(5). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P2_1/c$; a , 998.4(2) pm; b , 1688.3(3) pm; c , 1801.0(4) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0391. Weitere Angaben siehe Lit.^[109,155].

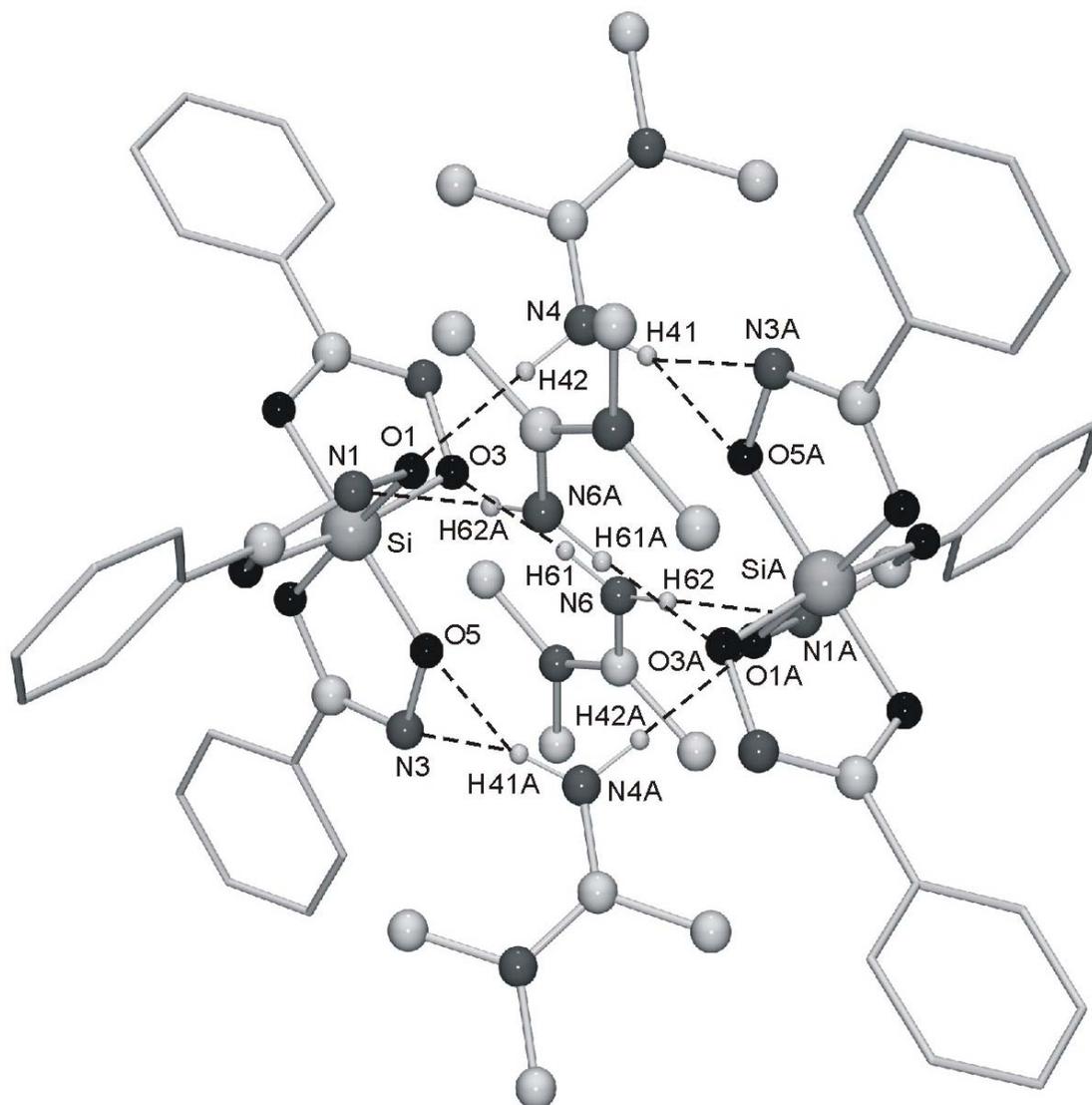
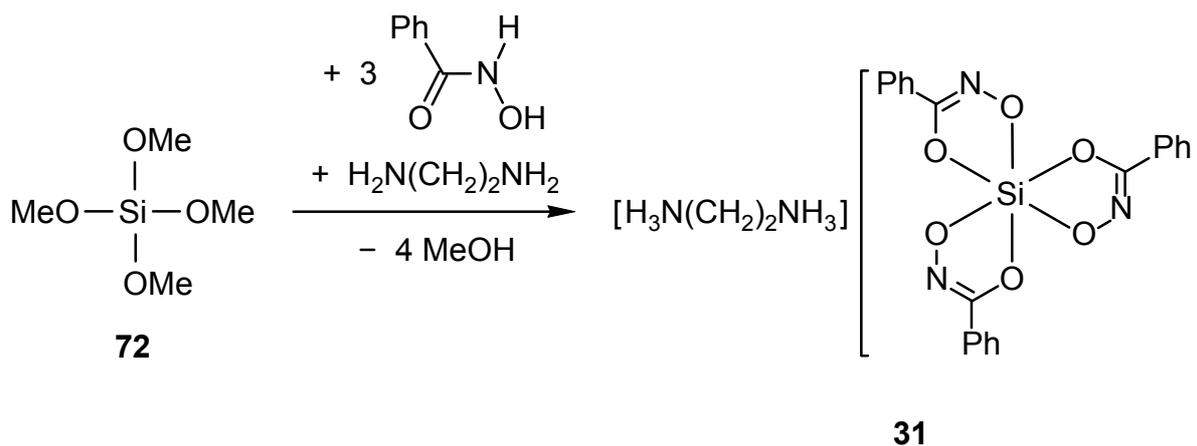


Abb. 39: Zentrosymmetrische Aggregate im Kristall von *fac*-**30**, die durch Ausbildung von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer *NH* weggelassen sowie die Phenyl-Gruppen als Stabmodelle ohne *CH*-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N4–H41, 89(2); H41⋯N3(\$1), 244(2); N4⋯N3(\$1), 316.5(2); N4–H41⋯N3(\$1), 138.3(19); H41⋯O5(\$1), 195(2); N4⋯O5(\$1), 278.2(2); N4–H41⋯O5(\$1), 155(2); N3(\$1)⋯H41⋯O5(\$1), 35.4(4); N4–H42, 91(2); H42⋯O1, 186(2); N4⋯O1, 277.0(2); N4–H42⋯O1, 177.0(19); N6–H61, 91(2); H61⋯O3, 187(2); N6⋯O3, 276.55(19); N6–H61⋯O3, 169(2); N6–H62, 90(2); H62⋯N1(\$1), 219(2); N6⋯N1(\$1), 308.6(2); N6–H62⋯N1(\$1), 172.9(19). \$1: $-x, 1-y, -z$.

4.6.1.10 Synthese von Ethan-1,2-diammonium-*mer*-tris[benzohydroximato(2-)]-silicat—Dimethanol (*mer*-**31**·2MeOH)

Das dianionische λ^6 -Si-Silicat *mer*-**31** wurde gemäß Schema 26 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Benzohydroxamsäure sowie Ethan-1,2-diamin (Molverhältnis 1:3:1) in Methanol bei Raumtemperatur dargestellt und als Dimethanol-Solvat *mer*-**31**·2MeOH in 78%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.1.11).



Schema 26

4.6.1.11 Kristallstruktur von *mer-31*·2MeOH

Verbindung *mer-31*·2MeOH kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Dianion, einem Dikation und zwei Methanol-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche λ^6 *Si*-Silicate mit SiO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[147–154]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des *Si*-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 40 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen *NH*- und *OH*-Wasserstoff-Atome, die intermolekularen N4···N1-, N4···N2/O3-, N5···O1/O6-, N5···O7-, N5···O8-, O7···N3/O5- und O8···N3-Abstände, die N4–H41···N2/O3-, N4–H43···N1-, N5–H51···O7-, N5–H52···O8-, N5–H53···O1/O6-, O7–O71···N3/O5- und O8–H81···N3-Winkel sowie die Bindungsgeometrie an den Stickstoff-Atomen N4 und N5 und an den Sauerstoff-Atomen O7 und O8 weisen auf das Vorliegen von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen hin, die zur Ausbildung unendlicher eindimensionaler Ketten entlang des Basisvektors [1 0 0] führen. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *mer-31*·2MeOH gehen aus den in der Legende von Abb. 41 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

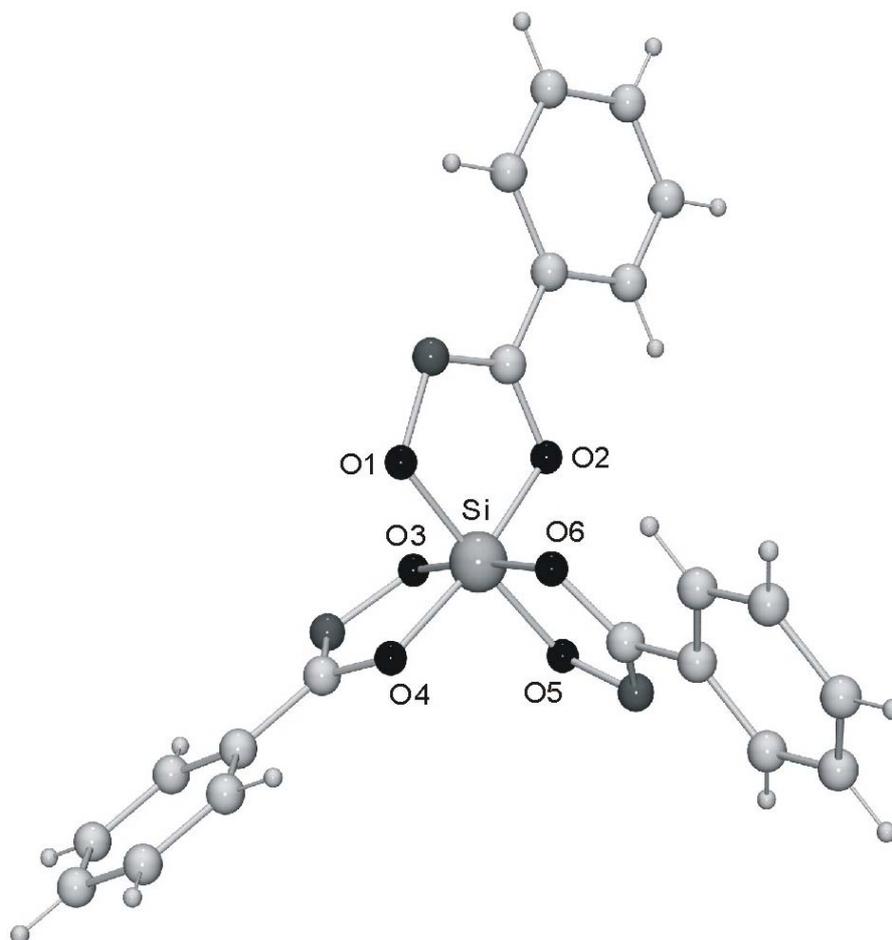
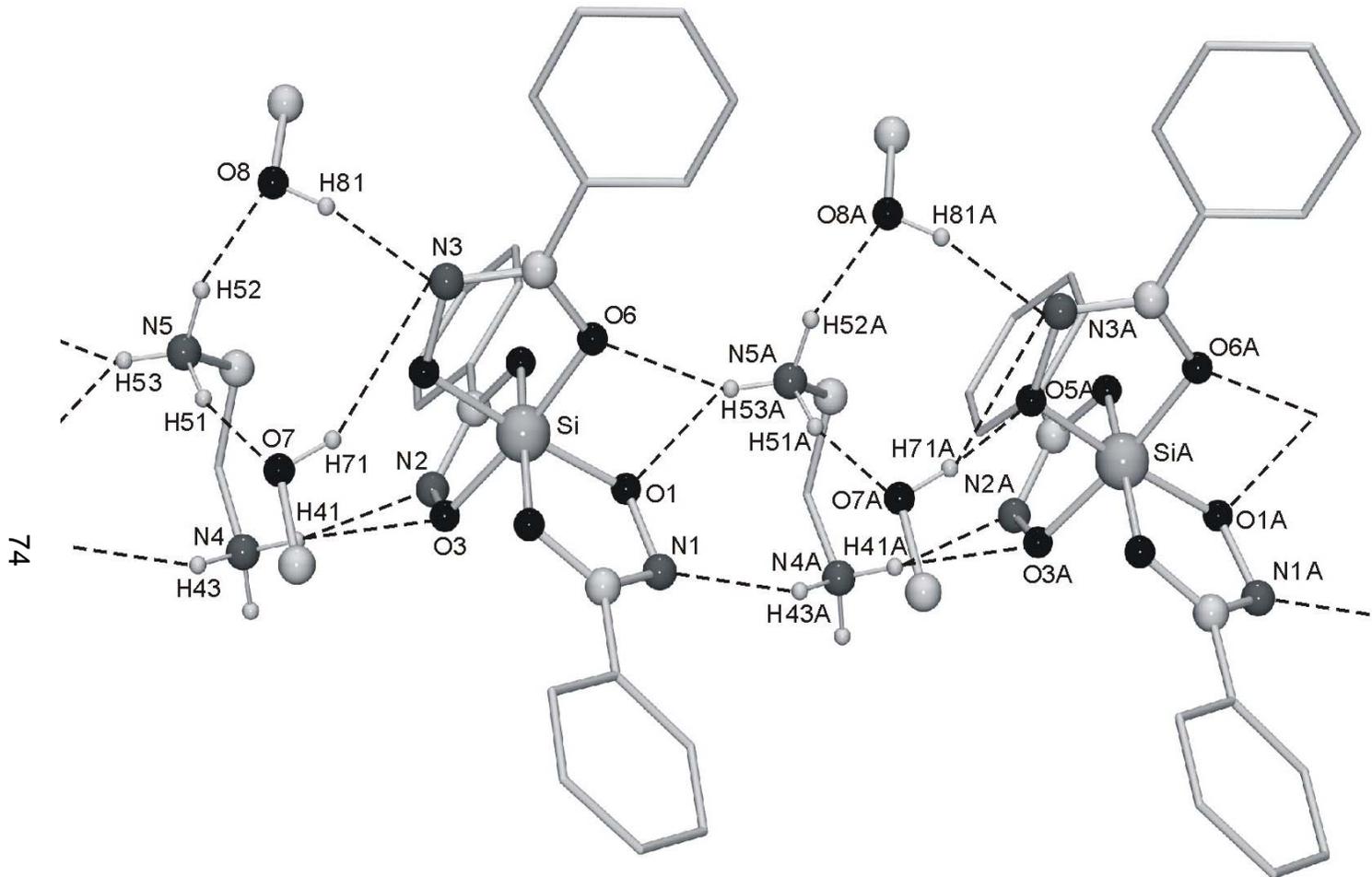


Abb. 40: Struktur des Dianions im Kristall von *mer*-31·2MeOH mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–O1, 176.60(14); Si–O2, 177.88(13); Si–O3, 178.46(14); Si–O4, 178.38(13); Si–O5, 177.26(14); Si–O6, 178.45(14); O1–Si–O2, 86.39(6); O1–Si–O3, 96.19(6); O1–Si–O4, 87.31(6); O1–Si–O5, 174.76(6); O1–Si–O6, 89.79(6); O2–Si–O3, 87.60(6); O2–Si–O4, 170.63(7); O2–Si–O5, 91.94(6); O2–Si–O6, 95.54(6); O3–Si–O4, 86.19(6); O3–Si–O5, 88.69(6); O3–Si–O6, 173.41(6); O4–Si–O5, 94.92(7); O4–Si–O6, 91.37(6); O5–Si–O6, 85.42(6). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 864.10(15) pm; b , 1133.39(15) pm; c , 1429.57(19) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0419. Weitere Angaben siehe Lit.^[109,155].

Abb. 41: Unendliche eindimensionale



mer-31·2MeOH,
 durch Ausbildung von einfachen
 belten Wasserstoff-Brück-
 en entstehen. Aus Grün-
 ersichtlichkeit wurden die
 -Atome außer NH und OH
 n sowie die Phenyl-
 CH-
 estellt. Relevante Abständ-
 e Winkel [°]: N4–H41,

16(3); N4…O3, 294.7(2);
 N2…H41…O3,
 1),
);
 (2); N5–H51,

…O7, 162(2);
 5(3); H52…O8, 188(3);
 N5–H52…O8,
),
 278.6(2);

), 234(3); N5…O6(\$1),

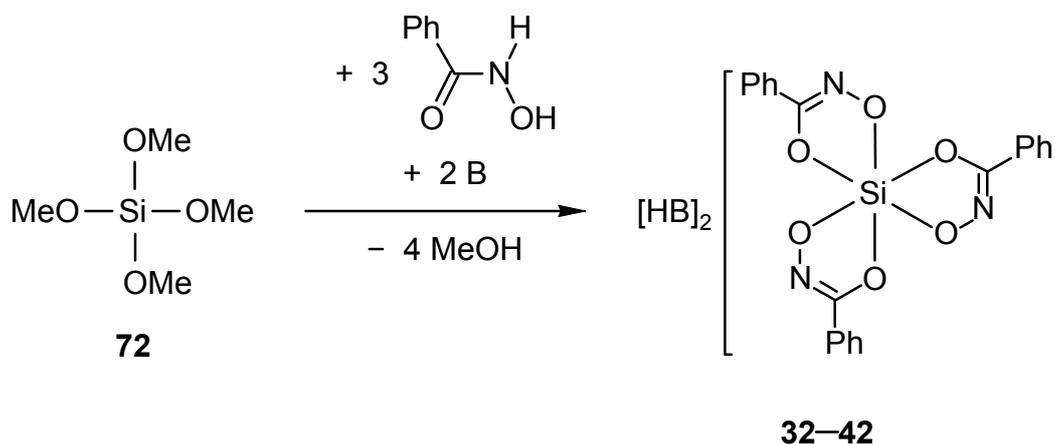
3…O6(\$1), 69.3(8);
 5(3); H71…N3, 260(3);
 O7–H71…N3,

154(3); H71…O5, 182(3); O7…O5,
 264.2(2); O7–H71…O5, 162(3);
 N3…H71…O5, 31.5(5); O8–H81,
 82(3); H81…N3, 194(3); O8…N3,
 274.9(2); O8–H81…N3, 169(2). \$1:
 –1+x, y, z.

4.6.1.12 Vergleich der Strukturen der Dianionen von *fac*-27 (experimentell und berechnet), *mer*-27 (berechnet), *fac*-28·MeOH, *mer*-29·2.42MeOH, *fac*-30 und *mer*-31·2MeOH

Die Si–O-Bindungen der Si-Koordinationspolyeder unterscheiden sich in der Länge erwartungsgemäß nicht bedeutend voneinander, unabhängig von der *fac/mer*-Isomerie (Differenz 1.3–4.5 pm). Ein diesbezüglicher Vergleich der jeweils erhaltenen Isomere mit den berechneten Strukturen der Dianionen von *fac*-27 bzw. *mer*-27 ergibt ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Si–O-Bindungslängen (Differenzen: *fac*-Isomere, 4.0–4.9 pm; *mer*-Isomere, 2.7–5.4 pm), wobei auch hier zu beachten ist, daß die berechneten Strukturen im Gegensatz zu den experimentell ermittelten keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen beeinhalt.

4.6.1.13 Synthese der Ammonium-tris[benzohydroximato(2–)]silicate 32–42



	B		B
32	H ₂ NMe	37	H ₂ N(CH ₂) ₂ OH
33	HN 	38	Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH
34	HN 	39	 N(CH ₂) ₂ OH
35	N 	40	 N(CH ₂) ₂ OH
36	HN 	41	H ₂ N(CH ₂) ₃ OH
		42	Me ₂ N(CH ₂) ₃ OH

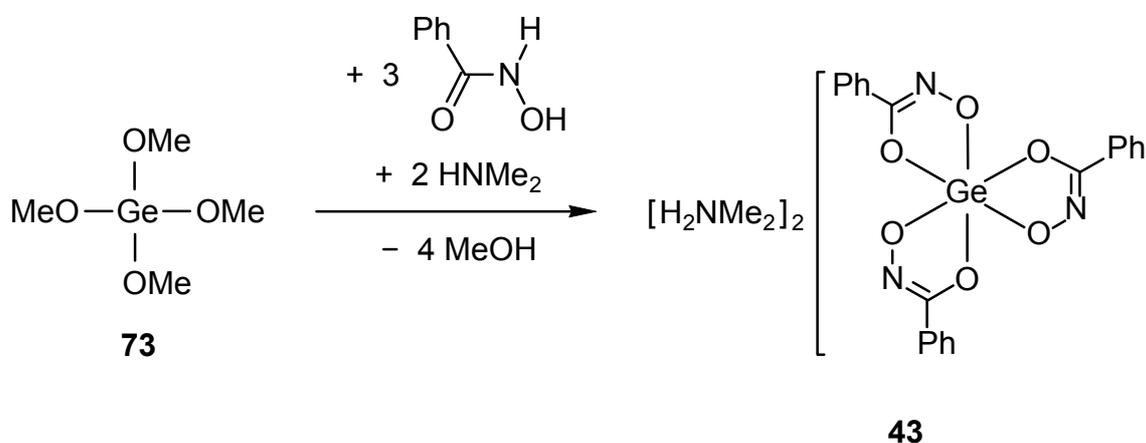
Schema 27

Die dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **32–42** wurden gemäß Schema 27 durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**72**) mit Benzohydroxamsäure sowie dem jeweiligen Amin (Molverhältnis 1:3:2) in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt. Die Verbindungen **32–42** wurden in 40–97%iger Ausbeute in Form farbloser Feststoffe isoliert. Die Identität der Produkte konnte durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie Elementaranalysen (C, H, N) zweifelsfrei belegt werden. Eine Konfigurationsaufklärung (*fac/mer*-Isomerie) mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelang jedoch mangels hinreichend kristallinem Material nicht.

4.6.2 Synthese und Charakterisierung eines dianionischen $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanats mit GeO_6 -Gerüst

4.6.2.1 Synthese von Dimethylammonium-*fac*-tris[benzohydroximato(2-)]germanat—Methanol (*fac*-**43**·MeOH)

Das dianionische $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanat *fac*-**43** wurde gemäß Schema 28 durch Umsetzung von Tetramethoxygerman (**73**) mit Benzohydroxamsäure sowie Dimethylamin (Molverhältnis 1:3:2) in Methanol bei Raumtemperatur dargestellt und als Methanol-Solvat *fac*-**43**·MeOH in 73%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abschnitt 4.6.2.2).



Schema 28

4.6.2.2 Kristallstruktur von *fac*-**43**·MeOH

Verbindung *fac*-**43**·MeOH kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Dianion, zwei Kationen und einem Methanol-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Geometrie des Ge-Koordinationspolyeders kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel liegen in einem Bereich, wie er für ähnliche $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate mit GeO_6 -Gerüst bereits beschrieben wurde^[150,162]. Weitere Einzel-

heiten zur Geometrie des Ge-Koordinationspolyeders gehen aus den in der Legende von Abb. 42 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

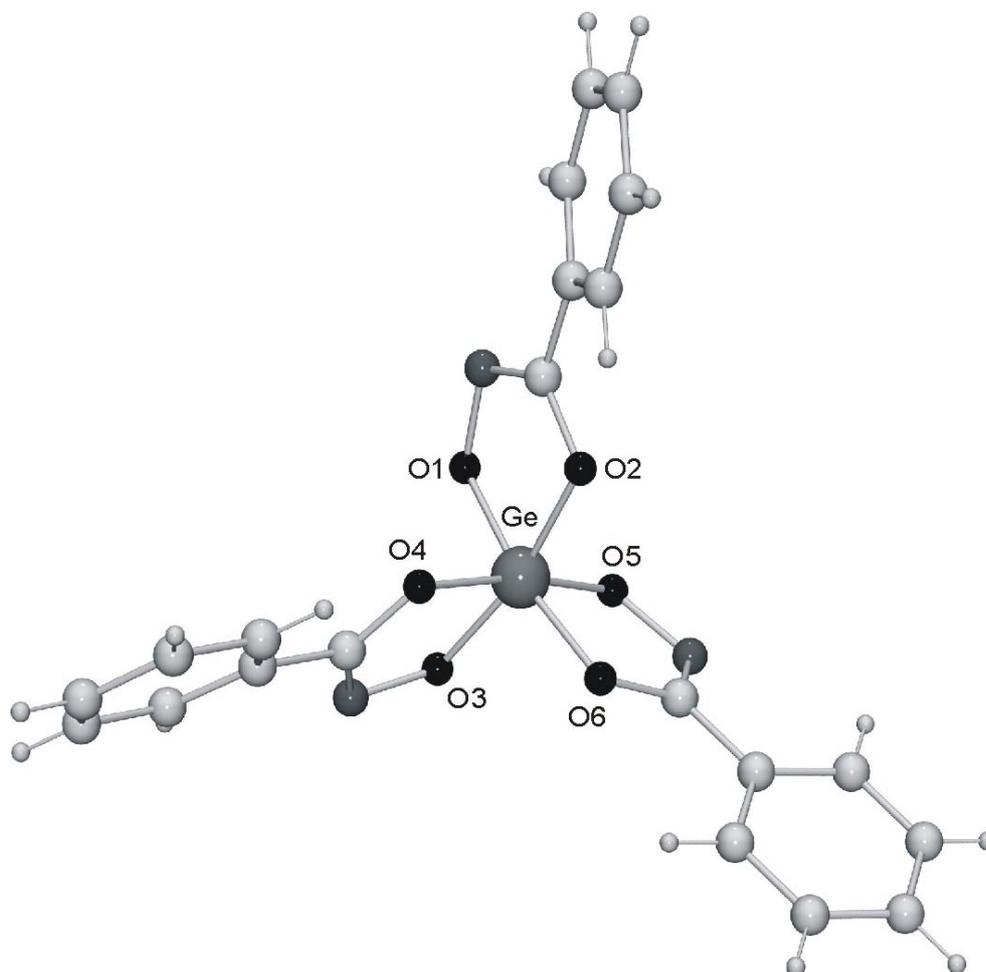


Abb. 42: Struktur des Dianions im Kristall von *fac*-**43**-MeOH mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ge–O1, 189.05(12); Ge–O2, 187.47(12); Ge–O3, 189.06(12); Ge–O4, 189.19(12); Ge–O5, 187.41(12); Ge–O6, 188.59(12); O1–Ge–O2, 83.59(5); O1–Ge–O3, 89.26(5); O1–Ge–O4, 96.89(5); O1–Ge–O5, 88.37(5); O1–Ge–O6, 169.47(5); O2–Ge–O3, 167.88(5); O2–Ge–O4, 88.22(5); O2–Ge–O5, 99.70(6); O2–Ge–O6, 90.40(5); O3–Ge–O4, 82.92(5); O3–Ge–O5, 89.84(5); O3–Ge–O6, 98.06(6); O4–Ge–O5, 170.97(5); O4–Ge–O6, 91.53(5); O5–Ge–O6, 84.13(5). — Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dipl.-Chem. M. Penka, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ. Würzburg, durchgeführt. Relevante Meßparameter: λ , 71.073 pm; T , 173(2) K; Raumgruppe, $P\bar{1}$; a , 1052.58(4) pm; b , 1150.67(5) pm; c , 1230.19(5) pm; $R1$ [$I > 2\sigma(I)$], 0.0342. Weitere Angaben siehe Lit.^[109,155].

Die Lage der in der Differenz-Fourier-Synthese gefundenen *NH*- und *OH*-Wasserstoff-Atome, die intermolekularen N4 \cdots N1/O1/O5-, N4 \cdots O3-, N5 \cdots N3-, N5 \cdots O1- und O7 \cdots N2-Abstände, die N4–H42 \cdots N1/O1/O5-, N4–H41 \cdots O3-, N5–H51 \cdots N3-, N5–H52 \cdots O1- und O7–H71 \cdots N2-Winkel sowie die Bindungsgeometrie an den Stickstoff-Atomen N4 und N5 und am Sauerstoff-Atom O7 weisen auf das Vorliegen von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen hin, die zur Ausbildung

zentrosymmetrischer Aggregate führen. Weitere Einzelheiten zum Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von *fac*-**43**·MeOH gehen aus den in der Legende von Abb. 43 angegebenen Abständen und Winkeln hervor.

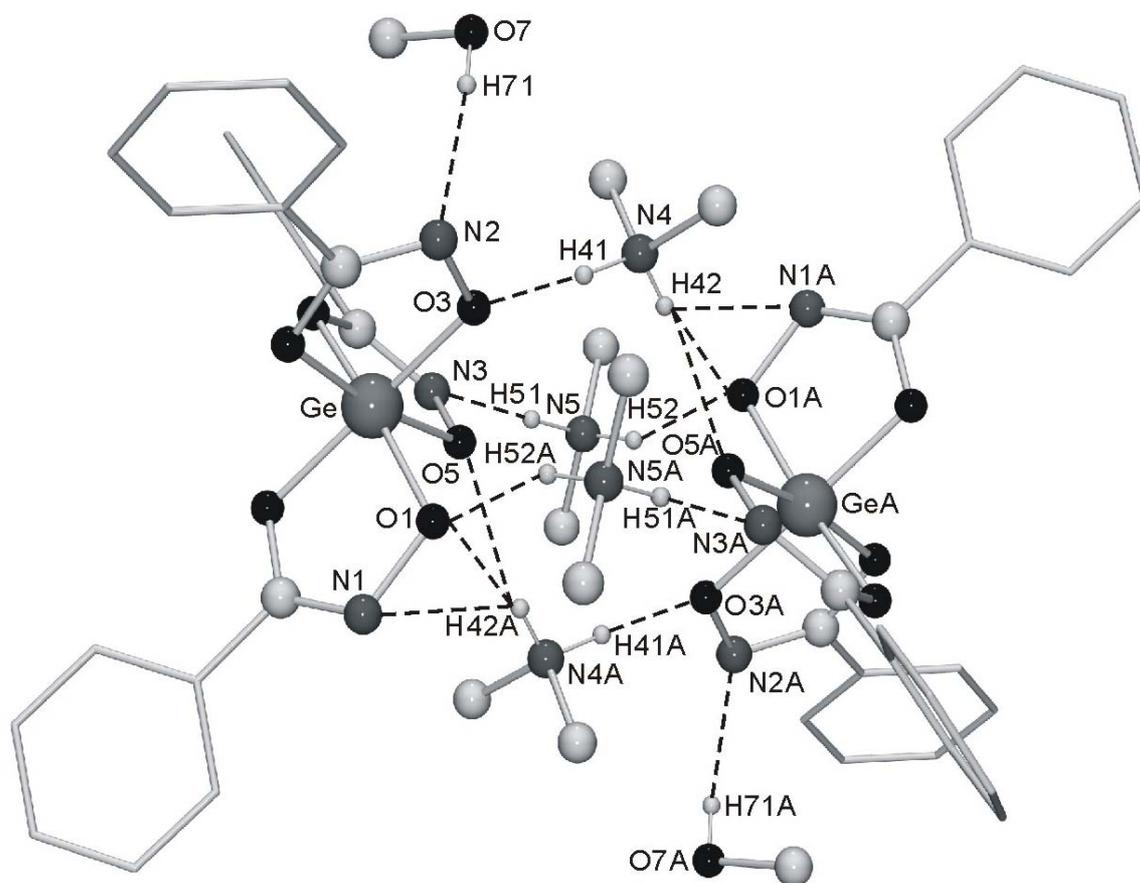


Abb. 43: Zentrosymmetrische Aggregate im Kristall von *fac*-**43**·MeOH, die durch Ausbildung von einfachen sowie gegabelten Wasserstoff-Brückenbindungen entstehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome außer NH und OH weggelassen sowie die Phenyl-Gruppen als Stabmodelle ohne CH-Atome dargestellt. Relevante Abstände [pm] und Winkel [°]: N4–H41, 92(2); H41···O3, 181(2); N4···O3, 272.9(2); N4–H41···O3, 174.6(18); N4–H42, 82(2); H42···N1(\$1), 259(2); N4···N1(\$1), 316.1(2); N4–H42···N1(\$1), 127.9(19); H42···O1(\$1), 215(2); N4···O1(\$1), 292.7(2); N4–H42···O1(\$1), 159(2); H42···O5(\$1), 240(2); N4···O5(\$1), 298.0(2); N4–H42···O5(\$1), 128.7(19); N1(\$1)···H42···O1(\$1), 33.5(3); N1(\$1)···H42···O5(\$1), 90.2(7); O1(\$1)···H42···O5(\$1), 70.2(6); N5–H51, 91(2); H51···N3, 188(2); N5···N3, 278.6(2); N5–H51···N3, 172.9(19); N5–H52, 85(2); H52···O1(\$1), 199(2); N5···O1(\$1), 279.0(2); N5–H52···O1(\$1), 157(2); O7–H71, 81(3); H71···N2, 208(3); O7···N2, 287.6(2); O7–H71···N2, 168(3). \$1: $-x, 1-y, 2-z$.

4.6.2.3 Vergleich der Kristallstrukturen von *fac*-**28**·MeOH und *fac*-**43**·MeOH

Der Ersatz von Silicium durch Germanium führt zu lediglich kleinen Unterschieden im Aufbau der *EI*-Koordinationspolyeder (*EI* = Si, Ge). Die mit dem Austausch der Zentralatome verbundene Aufweitung der *EI*–O-Bindungslängen um etwa 10 pm übt ebenfalls keinen entscheidenden Einfluß auf den Kristallaufbau aus; beide Strukturen sind – auch bezüglich der Wasserstoff-Brückenbindungssysteme – isotyp.

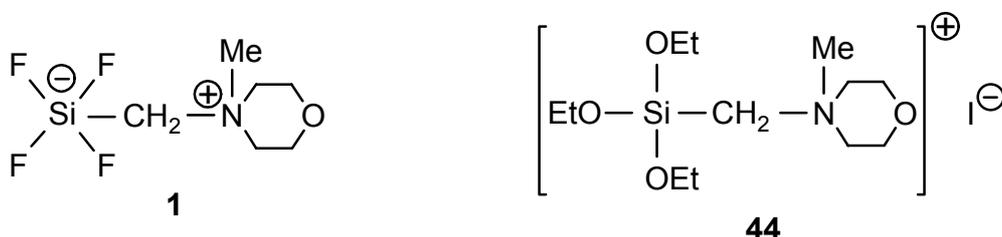
5 Zusammenfassung – Summary

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beiträge zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums bzw. Germaniums geleistet. Dabei standen die Synthese und strukturelle Charakterisierung zwitterionischer $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate sowie dianionischer $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate und $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate im Vordergrund der Untersuchungen.

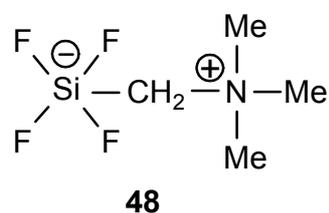
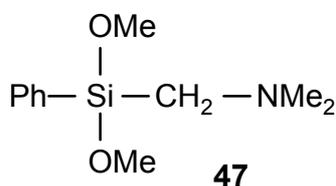
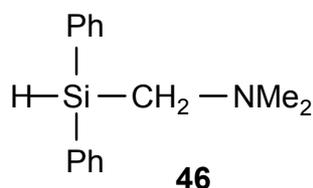
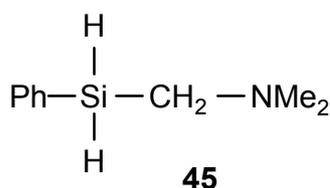
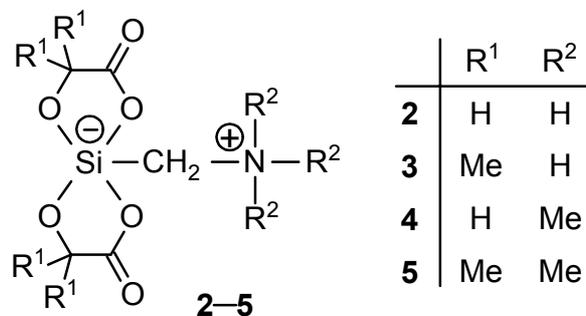
Die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **1**, **4–13** und **24–26**, die dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate **27–42** sowie das dianionische $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanat **43** wurden erstmals – lösungsmittelfrei oder in Form von Solvaten – synthetisiert. Die bereits bekannten zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **2** und **3** wurden zwecks Beschreibung neuer Synthesewege sowie struktureller Charakterisierung resynthetisiert. Die Identität dieser Verbindungen wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Festkörper (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) sowie durch Elementaranalysen (C, H, N, F, S) sichergestellt. Die zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate **1**, **3**·2MeCN, **4**·MeCN, **5**·2MeCN, **6**, **6**·2CHCl₃, **7**·MeCN, **8**, **11–13** und **26**·MeCN, die dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate *fac*-**27**, *fac*-**28**·MeOH, *mer*-**29**·2.42MeOH, *fac*-**30** und *mer*-**31**·2MeOH sowie das dianionische $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanat *fac*-**43**·MeOH wurden zudem mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Substanzklasse der zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicate mit SiF_4C -Gerüst konnte durch die Darstellung eines neuen Vertreters erweitert werden. Die Synthese von Verbindung **1** erfolgte durch Umsetzung des Morpholiniumiodids **44** mit vier Moläquivalenten Fluorwasserstoff.

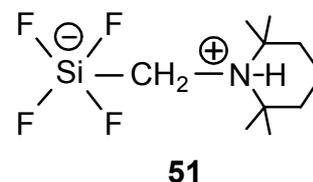
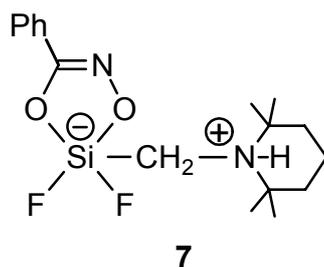
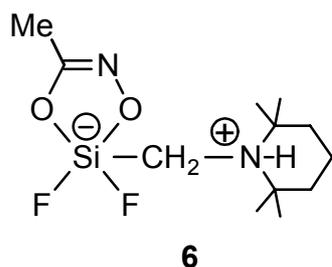


Die Substanzklasse der zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiO_4C -Gerüst mit Liganden vom Glycolato(2-)-Typ konnte durch die Darstellung zweier neuer Vertreter erweitert werden. Die Synthese der Verbindungen **4** und **5** erfolgte durch Umsetzung des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **48** mit zwei Moläquivalenten des O,O'-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der jeweiligen α -Hydroxycarbonsäure.

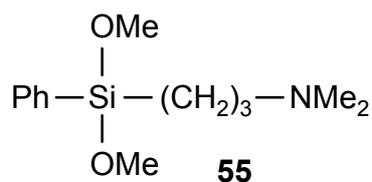
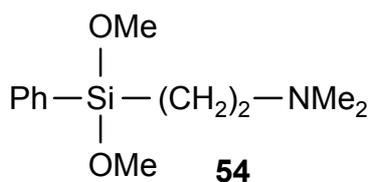
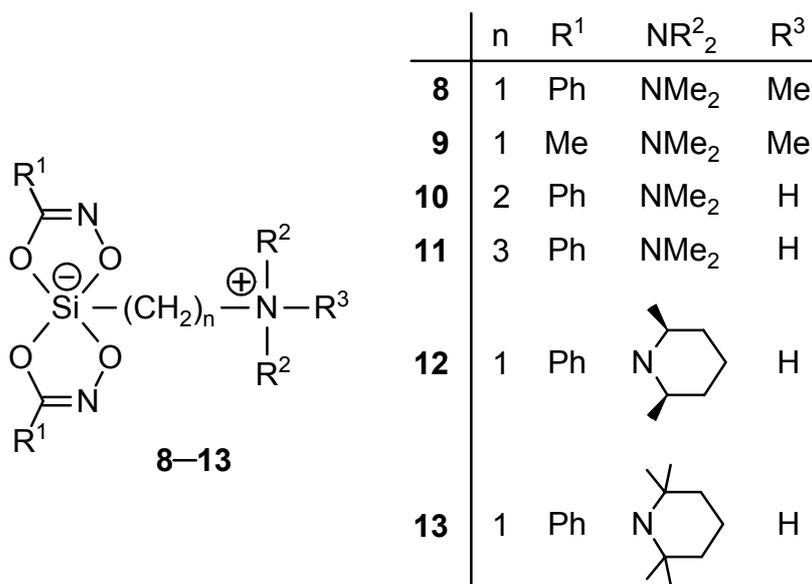
Die bereits bekannten Verbindungen **2** und **3** wurden auf neuen Syntheserouten zugänglich gemacht. Die Synthese von **2** erfolgte durch Umsetzung des Dihydrido(phenyl)silans **45** bzw. des Hydridodiphenylsilans **46** mit zwei Moläquivalenten Glycolsäure. Die Reaktion des Dimethoxy(phenyl)silans **47** mit zwei Moläquivalenten 2-Methylmilchsäure ergab Verbindung **3**.

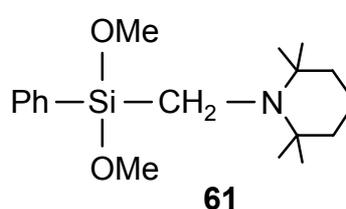
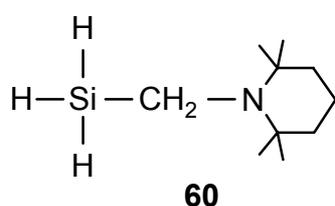
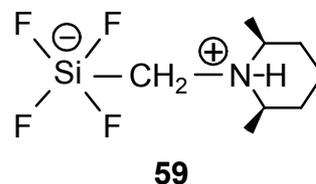
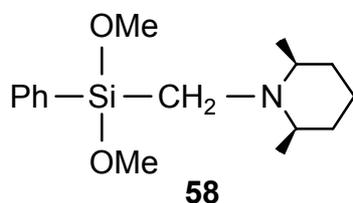
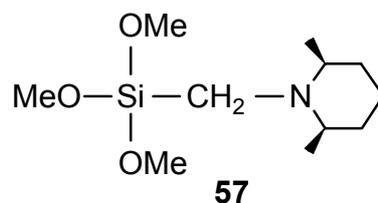
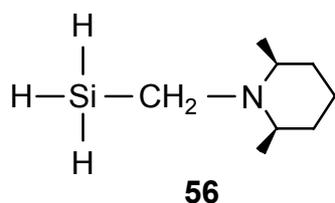


Mit der Darstellung von **6** und **7** gelang erstmals der Zugang zu Verbindungen der neuen Substanzklasse der zwitterionischen monocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiF}_2\text{O}_2\text{C}$ -Gerüst. Die Synthese von **6** und **7** erfolgte durch Umsetzung des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **51** mit einem Moläquivalent des O,O'-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der jeweiligen Hydroximsäure.

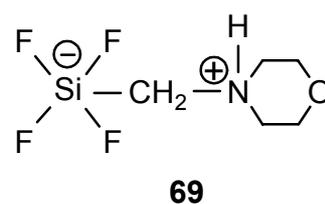
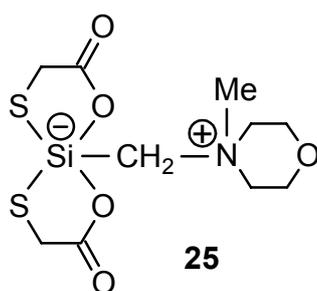
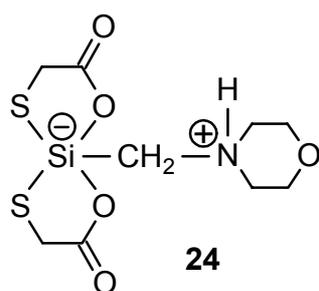


Die Substanzklasse der zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiO_4C -Gerüst mit Liganden vom Hydroximato(2-)-Typ konnte durch die Darstellung neuer Vertreter erweitert werden. Die Synthese der Verbindungen **8** und **9** erfolgte durch Umsetzung des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **48** mit zwei Moläquivalenten des *O,O'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der jeweiligen Hydroximsäure. Durch Umsetzung der Dimethoxy(phenyl)silane **54** bzw. **55** mit zwei Moläquivalenten der jeweiligen Hydroxamsäure wurde Verbindung **10** bzw. **11** dargestellt. Die Reaktionen des Trihydridosilans **56**, des Trimethoxysilans **57** bzw. des Dimethoxy(phenyl)silans **58** mit jeweils zwei Moläquivalenten Benzohydroxamsäure sowie die Reaktion des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **59** mit zwei Moläquivalenten des *O,O'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der Benzohydroximsäure ergaben Verbindung **12**. Verbindung **13** wurde durch Reaktion des Trihydridosilans **60** bzw. des Dimethoxy(phenyl)silans **61** mit zwei Moläquivalenten Benzohydroxamsäure sowie durch Reaktion des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **51** mit zwei Moläquivalenten des *O,O'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der Benzohydroximsäure erhalten.

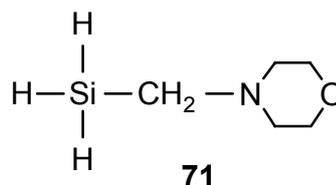
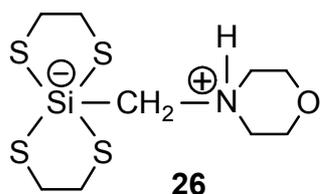




Die Substanzklasse der zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ -Gerüst konnte durch die Darstellung zweier neuer Vertreter erweitert werden. Die Synthese der Verbindungen **24** und **25** erfolgte durch Umsetzung des zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Tetrafluorosilicats **69** mit zwei Moläquivalenten des O,S-Bis(trimethylsilyl)-Derivates der Thioglycolsäure.

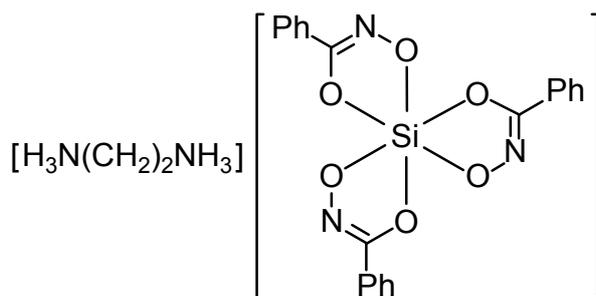
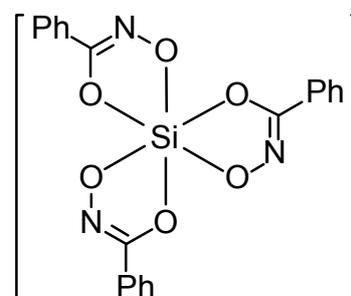
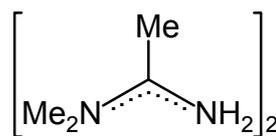
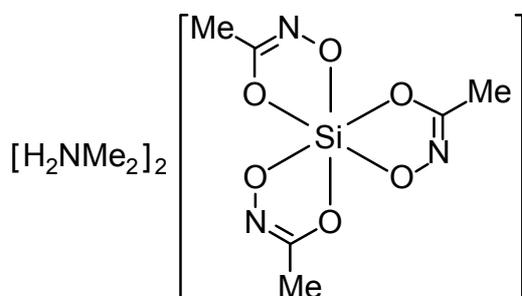


Die Substanzklasse der zwitterionischen spirocyclischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiS_4C -Gerüst konnte durch die Darstellung eines neuen Vertreters erweitert werden. Die Synthese von Verbindung **26** erfolgte durch Umsetzung des Trihydridosilans **71** mit zwei Moläquivalenten Ethan-1,2-dithiol.

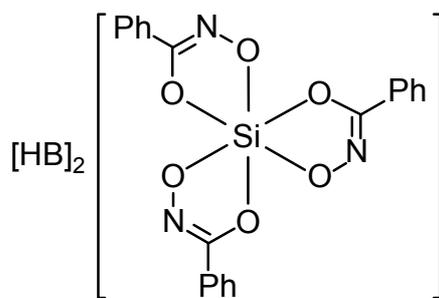


Die *Si*-Koordinationspolyeder aller mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchten zwitterionischen λ^5 *Si*-Silicate sind mehr oder weniger stark verzerrte trigonale Bipyramiden. In allen Kristallstrukturen – außer denen der Verbindungen **1**, **4**, **5**, **8**, **9** und **25** – wurden Wasserstoff-Brückenbindungen gefunden, die auf die jeweiligen Strukturen maßgeblichen Einfluß haben.

Die Substanzklasse der dianionischen λ^6 *Si*-Silicate mit *SiO*₆-Gerüst konnte durch die Darstellung neuer Vertreter deutlich erweitert werden. Die Synthese der Verbindungen **27–29** sowie **32–42** erfolgte durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten der jeweiligen Hydroxamsäure und zwei Moläquivalenten des jeweiligen Amins. Durch Reaktion von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten Benzohydroxamsäure und jeweils zwei Moläquivalenten Dimethylamin und Acetonitril wurde Verbindung **30** erhalten. Durch Umsetzung von Tetramethoxysilan mit drei Moläquivalenten Benzohydroxamsäure und einem Moläquivalent Ethan-1,2-diamin entstand Verbindung **31**.



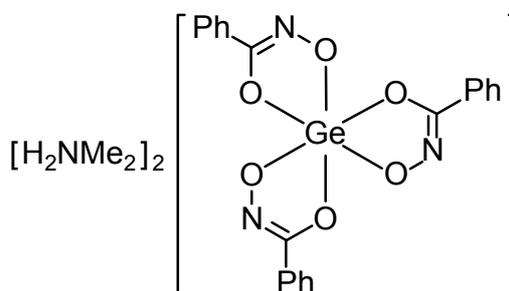
31



28, 29, 32–42

	B		B		B
28	HNMe ₂	33		37	H ₂ N(CH ₂) ₂ OH
29		34		38	Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH
32	H ₂ NMe	35		39	
		36		40	
				41	H ₂ N(CH ₂) ₃ OH
				42	Me ₂ N(CH ₂) ₃ OH

Die Substanzklasse der dianionischen $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanate mit GeO_6 -Gerüst konnte durch die Darstellung eines neuen Vertreters erweitert werden. Die Synthese der Verbindung **43** erfolgte durch Umsetzung von Tetramethoxygerman mit drei Moläquivalenten Benzohydroxamsäure und zwei Moläquivalenten Dimethylamin.



43

Die *Si*- bzw. das *Ge*-Koordinationspolyeder aller mittels Enkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchten dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicate bzw. des dianionischen $\lambda^6\text{Ge}$ -Germanats sind mehr oder weniger stark verzerrte Oktaeder. In allen Kristallstruk-

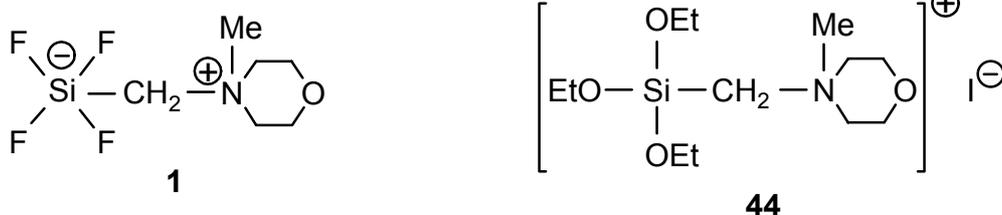
turen wurden Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den jeweiligen Kationen und Anionen gefunden.

Die als Synthesestufen benötigten Silane **45**, **46**, **54–56** und **58** wurden erstmals synthetisiert. Ihre Identität wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalysen (C, H, N) sichergestellt.

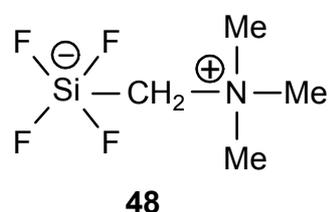
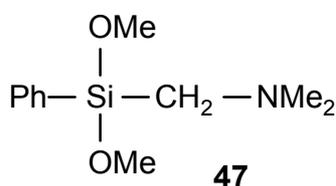
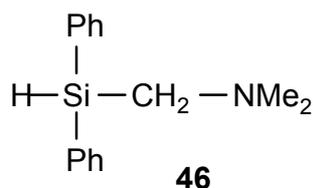
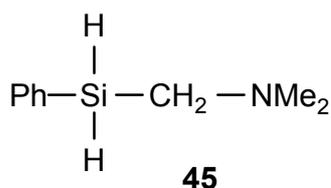
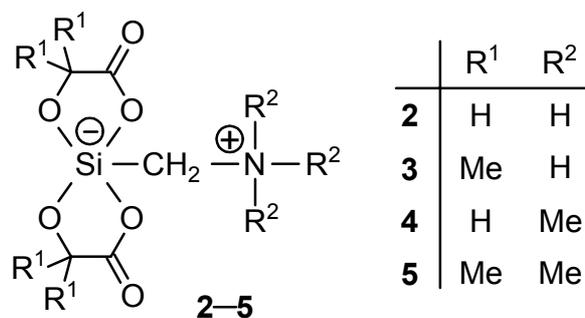
5.2 Summary

This Thesis deals with contributions to the chemistry of highercoordinate silicon and germanium, with the main emphasis on the synthesis and structural characterization of zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates, dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates, and dianionic $\lambda^6\text{Ge}$ -germanates. The zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **1**, **4–13**, and **24–26**, the dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates **27–42**, and the dianionic $\lambda^6\text{Ge}$ -germanate **43** were synthesized for the first time (as solvent-free compounds or as solvates). The already known zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **2** and **3** were resynthesized to establish new reaction paths and to characterize them by single-crystal X-ray diffraction. The identities of these compounds were established by NMR-spectroscopic experiments in solution (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and in the solid state (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) and by elemental analyses (C, H, N, F, S). The zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates **1**, **3**·2MeCN, **4**·MeCN, **5**·2MeCN, **6**, **6**·2CHCl₃, **7**·MeCN, **8**, **11–13**, and **26**·MeCN, the dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates *fac*-**27**, *fac*-**28**·MeOH, *mer*-**29**·2.42MeOH, *fac*-**30**, *mer*-**31**·2MeOH, and the dianionic $\lambda^6\text{Ge}$ -germanate *fac*-**43**·MeOH were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

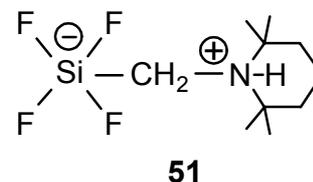
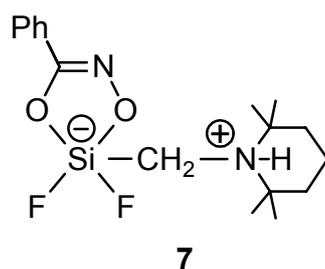
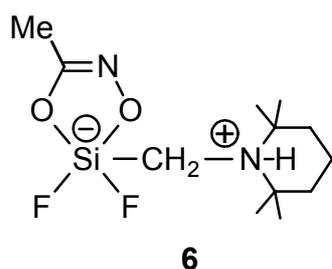
The class of zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -tetrafluorosilicates with an SiF_4C skeleton could be extended by the synthesis of a new derivative. The synthesis of compound **1** was performed by reaction of the morpholinium iodide **44** with four molar equivalents of hydrogen fluoride.



The class of zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with an SiO_4C skeleton and ligands of the glycolato(2-) type could be extended by the synthesis of two further derivatives. The synthesis of compounds **4** and **5** was accomplished by reaction of the zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -tetrafluorosilicate **48** with two molar equivalents of the *O,O'*-bis(trimethylsilyl) derivative of the respective α -hydroxycarboxylic acid. The already known compounds **2** and **3** were prepared by applying new reaction paths. The synthesis of **2** was carried out by treatment of the dihydrido(phenyl)silane **45** or the hydridodiphenylsilane **46** with two molar equivalents of glycolic acid. Reaction of the dimethoxy(phenyl)silane **47** with two molar equivalents of 2-methylactic acid gave compound **3**.

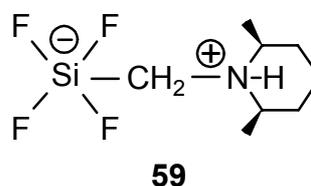
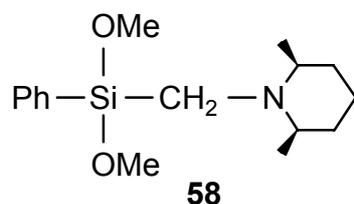
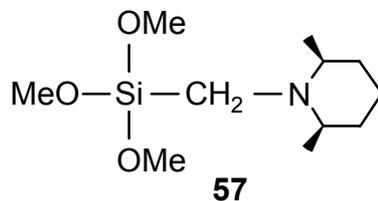
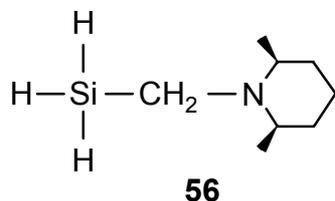
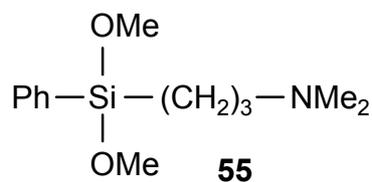
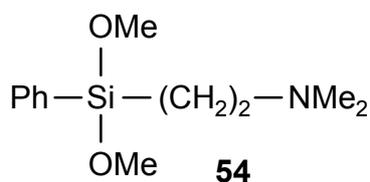
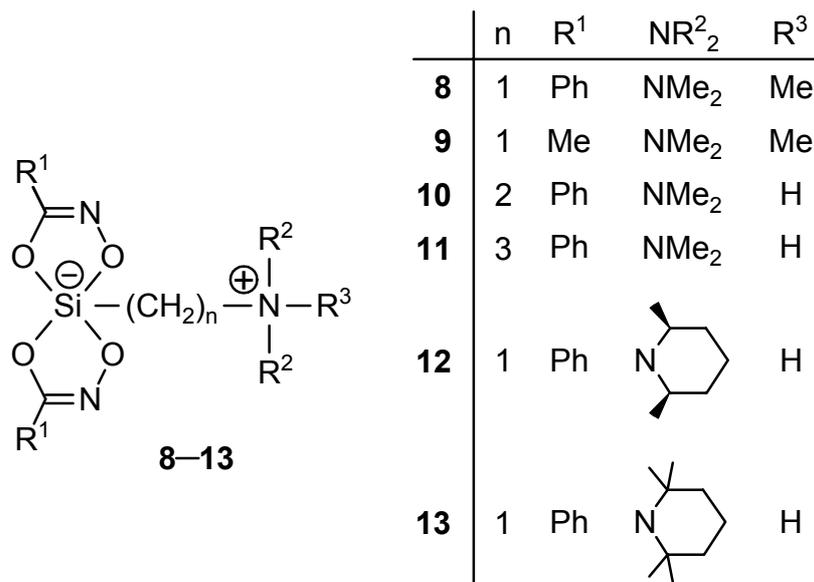


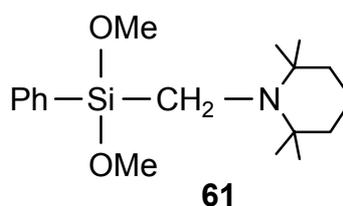
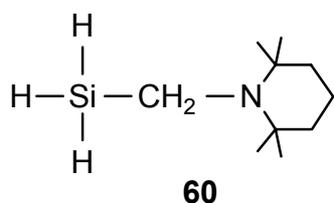
Compounds **6** and **7** are the first examples of the new class of zwitterionic monocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with an $\text{SiF}_2\text{O}_2\text{C}$ skeleton. They were obtained by reaction of the zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -tetrafluorosilicate **51** with one molar equivalent of the O,O' -bis(trimethylsilyl) derivative of the respective hydroxamic acid.



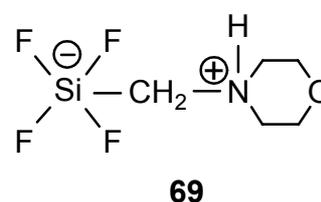
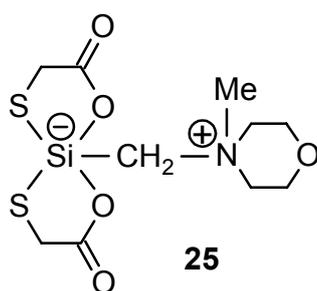
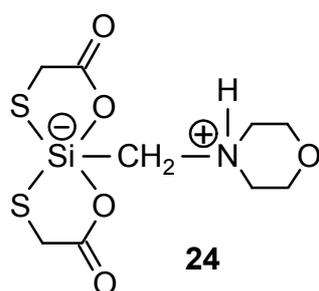
The class of zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with an SiO_4C skeleton and ligands of the hydroximato(2-) type could be extended by the synthesis of further derivatives. Compounds **8** and **9** were obtained by reaction of the zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -tetrafluorosilicate **48** with two molar equivalents of the O,O' -bis(trimethylsilyl) derivative of the respective hydroxamic acid. Compounds **10** and **11** were synthesized by treatment of the dimethoxy(phenyl)silanes **54** or **55** with two molar equivalents of the respective hydroxamic acid. Reaction of the trihydridosilane **56**, the trimethoxysilane **57**, or the

dimethoxy(phenyl)silane **58** with two molar equivalents of benzohydroxamic acid and treatment of the zwitterionic λ^5 Si-tetrafluorosilicate **59** with two molar equivalents of the O,O'-bis(trimethylsilyl) derivative of benzohydroxamic acid yielded compound **12**. Compound **13** was synthesized by reaction of the trihydridosilane **60** or the dimethoxy(phenyl)silane **61** with two molar equivalents of benzohydroxamic acid and by treatment of the zwitterionic λ^5 Si-tetrafluorosilicate **51** with two molar equivalents of the O,O'-bis(trimethylsilyl) derivative of benzohydroxamic acid.

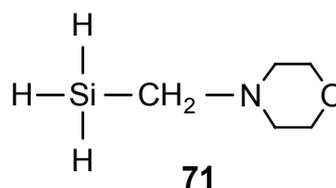
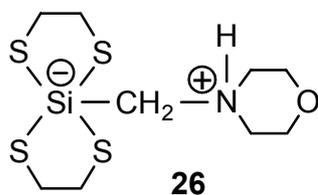




The class of zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with an $\text{SiO}_2\text{S}_2\text{C}$ skeleton could be extended by the synthesis of two further derivatives. Compounds **24** and **25** were obtained by reaction of the zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -tetrafluorosilicates **69** and **1**, respectively, with two molar equivalents of the O,S-bis(trimethylsilyl) derivative of thioglycolic acid.



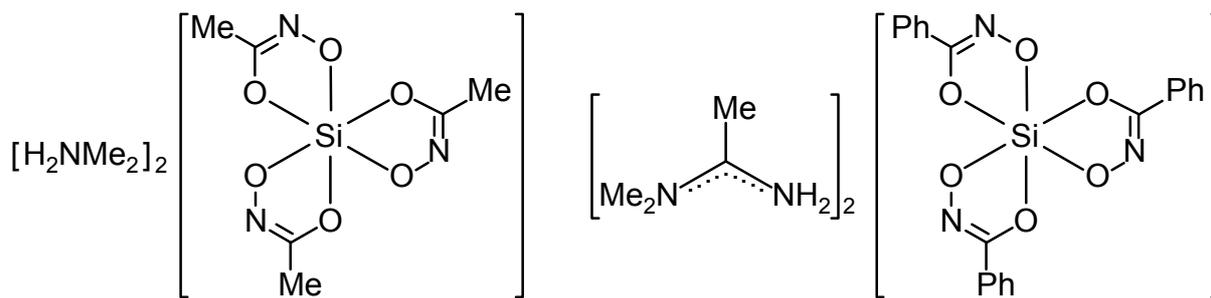
The class of zwitterionic spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates with an SiS_4C skeleton could be extended by a new derivative. Compound **26** was obtained by reaction of the trihydrosilane **71** with two molar equivalents of ethane-1,2-dithiol.



The *Si*-coordination polyhedra of all zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -silicates studied by single-crystal X-ray diffraction are more or less distorted trigonal bipyramids. All crystal structures, except for those of compounds **1**, **4**, **5**, **8**, **9**, and **25** are characterized by hydrogen bonding systems that strongly influence the structure of the zwitterions.

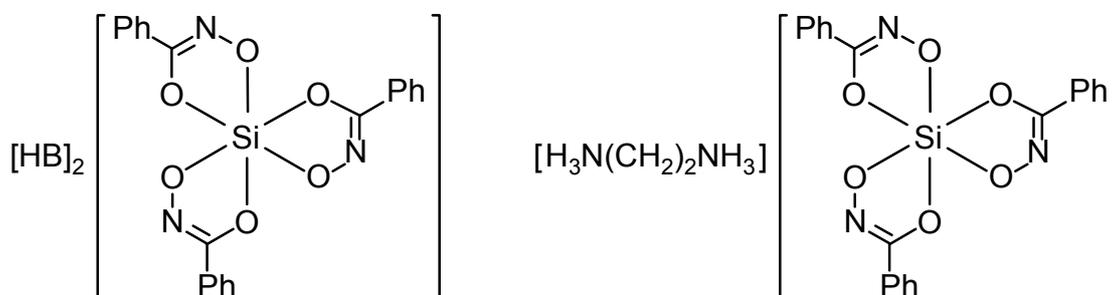
The class of dianionic $\lambda^6\text{Si}$ -silicates with an SiO_6 skeleton could be extended by a series of new derivatives. The synthesis of compounds **27–29** and **32–42** was performed by reaction of tetramethoxysilane with three molar equivalents of the respective hydroxamic acid and two molar equivalents of the respective amine. Treatment of tetramethoxysilane with three molar equivalents of benzohydroxamic acid and two molar equivalents each of dimethylamine and acetonitrile yielded compound **30**.

Reaction of tetramethoxysilane with three molar equivalents of benzohydroxamic acid and one molar equivalent of ethane-1,2-diamine gave compound **31**.



27

30

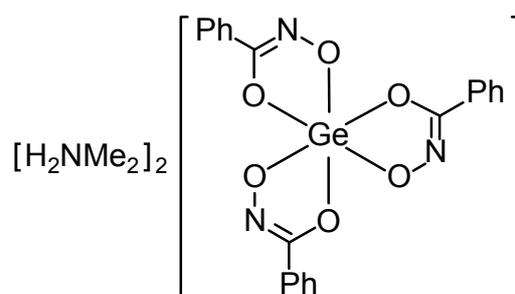


28, 29, 32–42

31

	B		B		B
28	HNMe ₂	33		37	H ₂ N(CH ₂) ₂ OH
29		34		38	Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH
32	H ₂ NMe	35		39	
		36		40	
				41	H ₂ N(CH ₂) ₃ OH
				42	Me ₂ N(CH ₂) ₃ OH

The class of dianionic $\lambda^6\text{Ge}$ -germanates with an GeO_6 skeleton could be extended by a new derivative. Compound **43** was obtained by reaction of tetramethoxygermane with three molar equivalents of benzohydroxamic acid and two molar equivalents of dimethylamine.



43

The *Si*-coordination (*Ge*-coordination) polyhedra of all dianionic λ^6 *Si*-silicates (the λ^6 *Ge*-germanate) studied by single-crystal X-ray diffraction are more or less distorted octahedra. Hydrogen bonds between the respective cations and anions were observed in all crystal structures.

The silanes **45**, **46**, **54–56**, and **58**, which were used as precursors in the aforementioned syntheses, were prepared for the first time. Their identities were established by NMR-spectroscopic experiments in solution (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), mass spectrometry, and elemental analyses (C, H, N).

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Synthesen wurden in trockenen Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Argon oder Stickstoff durchgeführt. Das jeweils verwendete Schutzgas wurde durch eine beheizte (80 °C) und mit BTS-Katalysator (BASF AG) befüllte Säule, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure sowie einen mit Silica-Gel und zwei mit einer Sicapent[®]/Bimsstein-Mischung befüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter trockenem Stickstoff aufbewahrt. Das verwendete Wasser war entionisiert. Für die Umsetzungen mit Flußsäure wurden Polypropylen- sowie Nalgene[®]-Bechergläser, für die anschließenden Filtrationen Polypropylen-Büchnertrichter und -Saugflaschen sowie handelsübliches Filterpapier verwendet.

6.2 Arbeits- und Meßtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktbestimmungsapparat des Typs Melting Point B-540 (Büchi).

Elementaranalysen: C, H, N; Gerät Leco CHNS-932 (Leco Instruments). C, H, N, F, S: Mikroanalytisches Labor Beller-Matthies, Göttingen.

¹H-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (300.1 MHz) (Bruker); Lösungsmittel (Locksubstanz) CDCl₃, CD₃CN, CD₃OD, C₆D₆, D₂O, [D₆]DMSO und [D₇]DMF; interner Standard CHCl₃ ($\delta = 7.24$), CHD₂CN ($\delta = 1.93$), CHD₂OD ($\delta = 3.30$), C₆HD₅ ($\delta = 7.28$), HDO ($\delta = 4.70$), [D₅]DMSO ($\delta = 2.49$) bzw. [D₆]DMF ($\delta = 2.91$); Meßtemperatur (wenn nicht anders angegeben) 22 °C. Bei den angegebenen Kopplungskonstanten handelt es sich um Werte, deren Vorzeichen nicht bestimmt wurden.

¹³C-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (75.5 MHz) (Bruker); Lösungsmittel (Locksubstanz) CDCl₃, CD₃CN, CD₃OD, C₆D₆, D₂O und [D₆]DMSO; interner Standard CDCl₃ ($\delta = 77.0$), CD₃CN ($\delta = 1.30$), CD₃OD ($\delta = 49.0$), C₆D₆ ($\delta = 128.0$) bzw. [D₆]DMSO ($\delta = 39.5$); externer Standard TMS ($\delta = 0$); Meßtemperatur (wenn nicht anders angegeben) 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandprotonenentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135- und C,H-Korrelations-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (100.6 MHz) (Bruker); externer Standard TMS ($\delta = 0$); Meßtemperatur 22 °C. Die Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 1 ms, 90°-¹H-Transmitterpulslänge 3.6 μ s, Signalakkumulationszeit 4 s, Rotationsfrequenz 5–7 kHz. Die Angabe der Zahl der akkumulierten Spektren erfolgt bei den entsprechenden Verbindungen.

¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (40.6 MHz) (Bruker); externer Standard Glycin ($\delta = -342.0$); Meßtemperatur 22 °C. Die Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3 ms, 90°-¹H-Transmitterpulslänge 3.6 μ s, Signalakkumulationszeit 4 s, Rotationsfrequenz 5–7 kHz. Die Angabe der Zahl der akkumulierten Spektren erfolgt bei den entsprechenden Verbindungen, in besonderen Fällen auch die Kontaktzeit.

¹⁹F-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (282.4 MHz) (Bruker); Lösungsmittel (Locksubstanz) CD₃CN; externer Standard CCl₃ ($\delta = 0$); Meßtemperatur (wenn nicht anders angegeben) 22 °C. Alle ¹⁹F-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, "inverse gated"-protonenentkoppelt aufgenommen.

¹⁹F-MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (376.5 MHz) (Bruker); externer Standard CCl₃ ($\delta = 0$); Meßtemperatur 22 °C. Die Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 2.5 mm) mit ca. 15 mg Probensubstanz durchgeführt. 90°-¹H-Transmitterpulslänge 3 μ s, Signalakkumulationszeit 2 s, Rotationsfrequenz 32 kHz. Die Angabe der Zahl der akkumulierten Spektren erfolgt bei den entsprechenden Verbindungen.

²⁹Si-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (59.6 MHz) (Bruker); Lösungsmittel (Locksubstanz) CDCl₃, CD₃CN, CD₃OD, C₆D₆, D₂O und [D₆]DMSO; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Meßtemperatur (wenn nicht anders angegeben) 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, "inverse gated"-protonenentkoppelt aufgenommen. Bei den angegebenen Kopplungskonstanten handelt es sich um Werte, deren Vorzeichen nicht bestimmt wurden.

²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (79.5 MHz) (Bruker); externer Standard TMS ($\delta = 0$); Meßtemperatur 22 °C. Die Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100–400 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms, 90°-¹H-Transmitterpulslänge 3.6 μ s, Signalakkumulationszeit 4 s, Rotationsfrequenz 5–7 kHz. Die Angabe der Zahl der akkumulierten Spektren erfolgt bei den entsprechenden Verbindungen. Bei den angegebenen

Kopplungskonstanten handelt es sich um Werte, deren Vorzeichen nicht bestimmt wurden.

6.3 Synthesen

Tetrafluoro[(1-methylmorpholinio)methyl]silicat (1):

Zu einer Lösung von 4.02 g 48%iger Flußsäure (\triangleq 96.5 mmol HF) in Ethanol (25 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 2 min eine Suspension von 7.82 g (19.3 mmol) **44** in Ethanol (15 mL) getropft (sofortige Bildung eines Niederschlages). Nach 10 h Rühren (währenddessen Erwärmen von 0 °C auf Raumtemperatur) wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung auf -27 °C). Ausb. 4.02 g (95%) farblose Kristalle; Smp. 164 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 2.93 (s, 2 H, SiCH_2N), 3.15 (s, 3 H, NCH_3), 3.29–3.50 (m, 4 H, NCH_2C), 3.78–3.98 (m, 4 H, OCH_2C). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 50.4 (SiCH_2N), 56.7 (br., NCH_3), 61.6 (NCH_2C), 63.3 (OCH_2C). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (1072): δ = 43.6 (NCH_3), 45.0 (SiCH_2N), 59.0 und 59.7 (NCH_2C), 65.2 und 66.1 (OCH_2C). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ = -116.7. — $^{19}\text{F-MAS-NMR}$ (145): δ = -113.6, -112.9 und -111.5. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_3CN): δ = -125.5. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$ (426): δ = -123.9.

Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}_4\text{NOSi}$ (219.3): C 32.87, H 5.98, F 34.66, N 6.39; gef.: C 32.9, H 5.6, F 34.8, N 6.3.

[(Dimethylammonio)methyl]bis[glycolato(2-)-O¹,O²]silicat (2):

Methode A: Zu einer Lösung von 368 mg (4.84 mmol) Glycolsäure in Acetonitril (15 mL) wurden bei Raumtemperatur binnen 2 min 400 mg (2.42 mmol) **45** getropft (sofortige Gasentwicklung; Bildung der ersten Kristalle bei -11 °C ca. 15 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 470 mg (83 %) farblose Kristalle; Smp. 221 °C (Zers.).

Methode B: Zu einer Lösung von 379 mg (4.98 mmol) Glycolsäure in Acetonitril (15 mL) wurden bei Raumtemperatur binnen 2 min 601 mg (2.49 mmol) **46** getropft (sofortige Gasentwicklung; Bildung der ersten Kristalle bei -11 °C ca. 96 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 455 mg (78 %) farblose Kristalle; Smp. 221 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[79] angegebenen überein.

Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{Si}$ (235.3): C 35.74, H 5.57, N 5.95; gef.: C 35.7, H 5.4, N 6.1.

[(Dimethylammonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²]silicat (3):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[57].

[(Dimethylammonio)methyl]bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²]silicat—Diacetonitril (3·2MeCN):

Zu einer Lösung von 1.04 g (9.99 mmol) 2-Methylmilchsäure in Acetonitril (22.5 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.13 g (5.01 mmol) **47** in Acetonitril (2.5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 min gerührt und anschließend 7 d ungestört stengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 96 h nach Vereinigung der Reaktanden). Versuche, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. Filtration und Trocknen des Produktes im Ölpumpenvakuum führte zum kompletten Verlust des Acetonitrils. Der Kristall für die Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Reaktionslösung entnommen.

Bis[glycolato(2-)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat (4):

Zu einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (10 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.02 g (4.63 mmol) **49** getropft (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 30 min nach Vereinigung der Reaktanden). Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung auf -26 °C). Ausb. 532 mg (92%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 185 °C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.95 (s, 2 H, SiCH₂N), 3.06 (s, 9 H, NCH₃), 3.96 (s, 4 H, OCH₂C). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 55.3 (NCH₃), 59.5 (SiCH₂N), 62.6 (OCH₂C), 173.6 (C=O). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (1535): δ = 54.7 (NCH₃), 58.4 (SiCH₂N), 62.6 und 64.0 (OCH₂C), 176.3 und 177.5 (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (38504): δ = -328.6 (NCH₃). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = -92.1. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (97): δ = -91.9.

Anal. ber. für C₈H₁₅NO₆Si (249.3): C 38.54, H 6.06, N 5.62; gef.: C 38.6, H 5.9, N 5.7.

Bis[glycolato(2-)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat—Acetonitril (4·MeCN):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **4** durch Umsetzung einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (60 mL) mit 1.02 g (4.63 mmol) **49**. Versuche, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktions-

lösung und Produkt. Filtration und Trocknen des Produktes im Ölpumpenvakuum führte zum kompletten Verlust des Acetonitrils. Der Kristall für die Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Reaktionslösung entnommen.

Bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat (5):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **4** durch Umsetzung einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (60 mL) mit 1.15 g (4.63 mmol) **50** (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 30 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 516 mg (73%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 255 °C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.21 (s, 6 H, CCH₃), 1.26 (s, 6 H, CCH₃), 2.85 (δ_A) und 3.05 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = -15.5 Hz, 2 H, SiCH₂N, teilweise Überlagerung mit dem NCH₃-Signal), 3.08 (s, 9 H, NCH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 26.4 und 27.7 (CCH₃), 55.0 (NCH₃), 59.9 (SiCH₂N), 73.6 (OCC₃), 178.2 (C=O). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (92): δ = 26.7, 27.7, 28.0 und 28.5 (CCH₃), 55.3 (NCH₃), 60.6 (SiCH₂N), 74.6 und 75.4 (CCH₃), 179.5 und 180.6 (C=O). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (13102): δ = -328.4 (NCH₃). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = -102.1. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (1107): δ = -101.3.

Anal. ber. für C₁₂H₂₃NO₆Si (305.4): C 47.19, H 7.59, N 4.59; gef.: C 47.3, H 7.7, N 4.6.

Bis[2-methylactato(2-)-O¹,O²][(trimethylammonio)methyl]silicat—Diacetonitril (5·2MeCN):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **5** durch Umsetzung einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (60 mL) mit 1.15 g (4.63 mmol) **50**. Versuche, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. Filtration und Trocknen des Produktes im Ölpumpenvakuum führte zum kompletten Verlust des Acetonitrils. Der Kristall für die Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Reaktionslösung entnommen.

[Acetohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (6):

Zu einer Lösung von 602 mg (2.32 mmol) **51** in Acetonitril (5 mL) wurden bei Raumtemperatur 509 mg (2.32 mmol) **52** getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 min gerührt (sofortige Gasentwicklung und Trübung der Lösung), anschließend 24 h bei Raumtemperatur ungestört stengelassen und danach zum Kristallisieren bei

–26 °C aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 12 h). Ausb. 520 mg (76%) farbloser Kristalle; Smp. 178 °C (Zers.).

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (139): $\delta = 15.8$ (NCCCH_2C), 18.1, 19.9, 28.4 und 29.4 (NCCH_3), 34.0–39.5 (SiCH_2N und NCCH_2C), 66.6 (NCC_3), 125.7, 126.7, 130.3 und 130.9 (C_6H_5 , Signale nicht zugeordnet), 163.8 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (7328): $\delta = -297.2$ (NCC_3), -73.1 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (365): $\delta = (-111.3)$ – (-91.5) .

Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (294.4): C 48.96, H 8.22, N 9.51, F 12.91; gef.: C 48.7, H 7.9, N 9.4, F 13.0.

[Acetohydroximato(2–)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Dichloroform (6·2CHCl₃):

Zu einer Lösung von 329 mg (1.27 mmol) **51** in Chloroform (10 mL) wurden bei Raumtemperatur 557 mg (2.54 mmol) **52** getropft (Trübung der Lösung). Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 70 °C gerührt (klare Lösung). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Volumen der Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf ca. 3 mL eingeeengt und der Ansatz zum Kristallisieren bei –26 °C aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 12 h).

Die NMR-Spektren in Lösung und im Festkörper ergaben ein Gemisch von **6·2CHCl₃** und **51**.

[Benzohydroximato(2–)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (7):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **6** durch Umsetzung einer Lösung von 602 mg (2.32 mmol) **51** in Acetonitril (5 mL) mit 653 mg (2.32 mmol) **53** (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 12 h bei –26 °C). Ausb. 617 mg (75%) farbloser Kristalle; Smp. 182 °C (Zers.).

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (139): $\delta = 15.8$ (NCCCH_2C), 18.1, 19.9, 28.4 und 29.4 (NCCH_3), 34.0–39.5 (br., 3 C, SiCH_2N und NCCH_2C), 66.6 (2 C, NCC_3), 125.7, 126.7, 130.3 und 130.9 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 163.8 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (7328): $\delta = -297.2$ (NCC_3), -73.1 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (365): $\delta = (-111.3)$ – (-91.5) .

Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (356.5): C 57.28, H 7.35, N 7.86, F 10.66; gef.: C 57.3, H 7.2, N 7.9, F 10.7.

[Benzohydroximato(2-)]difluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat—Acetonitril (7·MeCN):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **7** durch Umsetzung einer Lösung von 602 mg (2.32 mmol) **51** in Acetonitril (5 mL) mit 653 mg (2.32 mmol) **53**. Versuche, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Acetonitril bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. Filtration und Trocknen des Produktes im Ölpumpenvakuum führte zum kompletten Verlust des Acetonitrils. Der Kristall für die Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Reaktionslösung entnommen.

Bis[acetohydroximato(2-)][(trimethylammonio)methyl]silicat (8):

Zu einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (60 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min 1.02 g (4.65 mmol) **52** getropft (sofortige Gasentwicklung). Die resultierende Reaktionsmischung wurde 24 h ungestört stehengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 565 mg (98%) farbloser Kristalle; Smp. 244 °C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.75 (s, 6 H, CCH₃), 2.71 (δ_A) und 2.76 (δ_B) (AB-System, ²J_{AB} = 14.4 Hz, 2 H, SiCH₂N), 3.00 (s, 9 H, NCH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.6 (CCH₃), 55.1 (NCH₃), 60.0 (SiCH₂N), 162.8 (C=N). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (86): δ = 14.0 und 16.8 (CCH₃), 55.6 (br., NCH₃), 59.3 (SiCH₂N), 165.1 und 166.2 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (2463): δ = -328.1 (NCH₃), -81.9 und -80.4 (C=N). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = -84.9. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (79): δ = -84.3.

Anal. ber. für C₈H₁₇N₃O₄Si (247.3): C 38.85, H 6.93, N 16.99; gef.: C 38.9, H 6.8, N 16.9.

Bis[benzohydroximato(2-)][(trimethylammonio)methyl]silicat (9):

Zu einer Lösung von 411 mg (2.32 mmol) **48** in Acetonitril (60 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min 1.31 g (4.65 mmol) **53** getropft (sofortige Gasentwicklung). Die resultierende Reaktionsmischung wurde ungestört stehengelassen. Nach 24 h wurde das Volumen der Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf ca. 20 mL eingeeengt und der Ansatz zum Kristallisieren bei -26 °C aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 10 d). Ausb. 707 mg (82%) farbloser Kristalle; Smp. 214 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.95 (δ_A) und 3.00 (δ_B) (AB-System, ²J_{AB} = 14.7 Hz, 2 H, SiCH₂N; teilweise Überlagerung mit dem NCH₃-Signal), 3.07 (s, 9 H, NCH₃),

7.37–7.48 und 7.71–7.80 (m, 10 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 55.1 (NCH₃), 59.4 (SiCH₂N), 125.2 und 128.4 (C-2/C-3/C-5/C-6, C₆H₅), 129.7 (C-1, C₆H₅), 129.8 (C-4, C₆H₅), 162.7 (C=N). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (54): δ = 55.9 (NCH₃), 64.1 (SiCH₂N), 125.5, 126.1, 128.8 und 130.9 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 163.8 und 165.6 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (12640): δ = –329.7 (NCH₃), –76.7 und –73.7 (C=N). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = –83.8. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (40): δ = –83.7.

Anal. ber. für C₁₈H₂₁N₃O₄Si (371.5): C 58.20, H 5.70, N 11.31; gef.: C 58.2, H 5.5, N 11.1.

Bis[benzohydroximato(2–)][2-(dimethylammonio)ethyl]silicat (10):

Zu einer Lösung von 1.37 g (9.99 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (25 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min 1.20 g (5.01 mmol) **54** getropft (Bildung eines Niederschlages ca. 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.46 g (79%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 247 °C (Zers.).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.80–1.16 (m, 2 H, SiCH₂C), 2.66 (s, 6 H, NCH₃), 2.83–3.21 (m, 2 H, CCH₂N), 7.33–7.45 und 7.69–7.80 (m, 10 H, C₆H₅), 8.7 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.8 (SiCH₂C), 41.1 (NCH₃), 55.3 (CCH₂N), 125.2 und 128.3 (C-2/C-3/C-5/C-6, C₆H₅), 129.4 (C-4, C₆H₅), 130.6 (C-1, C₆H₅), 162.6 (C=N). — ¹³C-CP/MAS-NMR (58): δ = 15.4 (SiCH₂C), 37.2 und 43.6 (NCH₃), 55.0 (CCH₂N), 125.6, 127.1, 128.6, 129.9 und 131.3 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 163.6 und 165.1 (C=N). — ¹⁵N-CP/MAS-NMR (5495): δ = –332.0 (NCH₃), –97.1 und –79.7 (C=N). — ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): δ = –76.4. — ²⁹Si-CP/MAS-NMR (36): δ = –74.5.

Anal. ber. für C₁₈H₂₁N₃O₄Si (371.5): C 58.20, H 5.70, N 11.31; gef.: C 58.0, H 6.0, N 10.7.

Bis[acetohydroximato(2–)][3-(dimethylammonio)propyl]silicat (11):

Zu einer Lösung von 751 mg (10.0 mmol) Acetohydroxamsäure in Acetonitril (25 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 1 min 1.27 g (5.01 mmol) **55** getropft (Bildung eines Feststoffes ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden). Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen (3 x 5 mL) und aus Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen einer heißgesättigten Lösung auf Raumtemperatur). Ausb. 1.04 g (80%) farbloser Kristalle; Smp. 215 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.28\text{--}0.44$ (m, 2 H, SiCH_2C), $1.39\text{--}1.58$ (m, 2 H, CCH_2C), 1.67 (s, 6 H, CCH_3), 2.69 (s, 6 H, NCH_3), $2.80\text{--}2.96$ (m, 2 H, CCH_2N), 9.0 (br. s, 1 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.5$ (SiCH_2C), 14.8 (CCH_3), 19.6 (CCH_2C), 42.2 (NCH_3), 59.7 (CCH_2N), 162.4 ($\text{C}=\text{N}$). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (70): $\delta = 15.3$, 16.2 und 16.9 (4 C, CCH_3 , CCH_2C und SiCH_2C), 38.6 und 41.6 (NCH_3), 58.4 (CCH_2N), 164.9 und 166.7 ($\text{C}=\text{N}$). — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$ (14326): $\delta = -337.2$ (NCH_3), -106.5 und -84.2 ($\text{C}=\text{N}$). — $^{29}\text{Si NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -74.7$. — $^{29}\text{S-VACP/MAS-NMR}$ (50): $\delta = -75.4$.

Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (261.4): C 41.36, H 7.33, N 16.08; gef.: C 41.2, H 7.2, N 16.1.

Bis[benzohydroximato(2-)][(cis-2,6-dimethylpiperidinio)methyl]silicat (12):

Methode A: Zu einer Lösung von 1.10 g (8.02 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (25 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 min 631 mg (4.01 mmol) **56** getropft (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 2 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.51 g (88%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. $273\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

Methode B: Zu einer Lösung von 1.10 g (8.02 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (25 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 1 min 992 mg (4.01 mmol) **57** getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Bildung eines Niederschlages ca. 4 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.37 g (80%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. $273\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

Methode C: Zu einer Lösung von 1.10 g (8.02 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (25 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 1 min 1.18 g (4.02 mmol) **58** getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Bildung eines Niederschlages ca. 7 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.56 g (91%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. $273\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

Methode D: Zu einer Lösung von 578 mg (2.50 mmol) **59** in Acetonitril (10 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min 1.41 g (5.01 mmol) **53** getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 7 d bei Raumtemperatur ungestört stehen gelassen (sofortige Gasentwicklung; Bildung der ersten Kristalle ca. 36 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 955 mg (90%) farbloser Kristalle; Smp. $273\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung (CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (109): $\delta = 17.9$ (2 C, NCCH_3), 22.3 (NCCCH_2C), 29.4 und 32.8 (NCCH_2C), 36.8 (SiCH_2N), 59.7 und 61.0 (NCH), 123.1, 124.7, 129.3, 130.7 und 131.1 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 162.6 und 163.0 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (3014): $\delta = -307.4$ (NCH_3), -78.6 und -69.9 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (38631): $\delta = -83.1$.
Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (425.6): C 62.09, H 6.39, N 9.87; gef.: C 62.2, H 6.3, N 9.9.

Bis[benzohydroximato(2-)][(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (13):

Methode A: Zu einer Lösung von 519 mg (2.00 mmol) **51** in Acetonitril (10 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min 1.13 g (4.01 mmol) **53** getropft (sofortige Gasentwicklung). Die resultierende Reaktionsmischung wurde anschließend 4 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz zum Kristallisieren bei -10 °C aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 24 h). Ausb. 830 mg (91%) farbloser Kristalle; Smp. 267 °C (Zers.).

Methode B: Zu einer Lösung von 741 mg (5.40 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (15 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 min 501 mg (2.70 mmol) **60** getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 48 h bei Raumtemperatur ungestört stehengelassen (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 3 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 968 mg (79%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 267 °C (Zers.).

Methode C: Zu einer Lösung von 741 mg (5.40 mmol) Benzohydroxamsäure in Acetonitril (15 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 min 868 mg (2.70 mmol) **61** getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 24 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz zum Kristallisieren bei -26 °C aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 7 d). Ausb. 730 mg (62%) farbloser Kristalle; Smp. 267 °C (Zers.).

Die Signale in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 konnten aufgrund des Auftretens zweier Spezies nicht eindeutig zugeordnet werden (siehe Abschnitt 4.3.2.13). — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (2549): $\delta = 16.0$ (NCCCH_2C), 17.1 (1 C), 17.8 (1 C) und 30.6 (2 C) (NCCH_3), 35.4, 39.2 und 40.8 (3 C, SiCH_2N und NCCH_2C), 65.7 und 66.0 (NCC_3), 124.8, 129.7, 131.3 und 132.0 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 164.8 (2 C, $\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (16824): $\delta = -289.7$ (NCC_3), -75.5 und -71.7 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (336): $\delta = -83.5$.

Anal. ber. für C₂₄H₃₁N₃O₄Si (453.6): C 63.55, H 6.89, N 9.26; gef.: C 63.6, H 7.0, N 9.3.

Versuch zur Darstellung von *Bis[μ-butan-1,4-dihydroximato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]bis-[(dimethylammonio)methyl]disilicat (14)*:

Zu einer Lösung von 741 mg (5.00 mmol) **64** in Acetonitril (70 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 min 896 mg (5.00 mmol) **62** getropft. Nach 18 h Rühren unter Rückfluß zur Vervollständigung der Reaktion und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 48 h bei -26 °C stehengelassen. Das Entfernen des Lösungsmittels nach Erwärmen auf Raumtemperatur ergab schließlich eine Masse öligler Konsistenz, welche nicht weiter untersucht wurde.

Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ-pentan-1,5-dihydroximato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]disilicat (15):

Zu einer Lösung von 811 mg (5.00 mmol) **65** in Acetonitril (70 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 min 896 mg (5.00 mmol) **62** getropft (Bildung eines Niederschlages ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden). Nach 18 h Rühren unter Rückfluß zur Vervollständigung der Reaktion und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 48 h bei -26 °C stehengelassen. Ausb. 637 mg (52%) eines farblosen Feststoffes; Zers. >215 °C.

¹³C-VACP/MAS-NMR (241): δ = 20.4 und 22.1 (OCCH₂CH₂), 27.2 und 30.6 (OCCH₂), 43.4 und 47.4 (NCH₃), 49.0 und 50.1 (SiCH₂N), 166.3 und 168.6 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (16957): δ = -342.3 (NCH₃), -100.8 und -84.0 (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (183): δ = -84.9, -84.4.

Anal. ber. für C₁₆H₃₀N₆O₈Si₂ (490.6): C 39.17, H 6.16, N 17.13; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ-hexan-1,6-dihydroximato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]disilicat (16):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **15** durch Umsetzung einer Lösung von 881 mg (5.00 mmol) **66** in Acetonitril (70 mL) mit 896 mg (5.00 mmol) **62** (Bildung eines Niederschlages ca. 25 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 685 mg (53%) eines farblosen Feststoffes; Zers. >240 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (3463): $\delta = 25.0\text{--}45.4$ (CH_2), 48.3 (NCH_3), 57.0 (SiCH_2N), 166.3 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (55737): $\delta = -341.2$ (NCH_3), -82.6 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (13473): $\delta = -84.9$.

Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_8\text{Si}_2$ (518.7): C 41.68, H 6.61, N 16.20; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ -heptan-1,7-dihydroximato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (17):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **15** durch Umsetzung einer Lösung von 951 mg (5.00 mmol) **67** in Acetonitril (70 mL) mit 896 mg (5.00 mmol) **62** (Bildung eines Niederschlages ca. 10 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.29 g (94%) eines farblosen Feststoffes; Zers. >225 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (510): $\delta = 26.0\text{--}35.0$ (CH_2), 44.9 (SiCH_2N), 49.0 (NCH_3), 166.9 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (15928): $\delta = -342.9$ (NCH_3), -80.6 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (169): $\delta = -84.3$.

Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8\text{Si}_2$ (546.7): C 43.94, H 7.01, N 15.37; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Bis[(dimethylammonio)methyl]bis[μ -octan-1,8-dihydroximato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]disilicat (18):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **15** durch Umsetzung einer Lösung von 1.02 g (5.00 mmol) **68** in Acetonitril (70 mL) mit 896 mg (5.00 mmol) **62** (Bildung eines Niederschlages ca. 45 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.22 g (85%) eines farblosen Feststoffes; Zers. >220 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (4700): $\delta = 27.3\text{--}35.0$ (CH_2), 46.9 (SiCH_2N), 49.5 (NCH_3), 168.0 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (12951): $\delta = -341.6$ (NCH_3), -81.0 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (234): $\delta = -84.2$.

Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_8\text{Si}_2$ (574.8): C 45.97, H 7.37, N 14.62; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Bis[μ -butan-1,4-dihydroximato(4-)- $\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^3, \text{O}^4$]bis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-methyl]disilicat (19):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **15** durch Umsetzung einer Lösung von 741 mg (5.00 mmol) **64** in Acetonitril (70 mL) mit 1.38 g (5.00 mmol) **63** (Bildung

eines Niederschlages ca. 10 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 831 mg (50%) eines farblosen Feststoffes; Zers. >250 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (4191): $\delta = 18.8$ (CCH₃), 27.0–33.9 (CH₂), 41.6 (SiCH₂N), 55.3 (CCH₃), Signal(e) für C=N nicht detektiert. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (14823): $\delta = -324.8$ (NCCH₃), Signal(e) für C=N nicht detektiert. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (15115): $\delta = -70.7$.

Anal. ber. für C₂₈H₅₀N₆O₈Si₂ (654.9): C 51.35, H 7.70, N 12.83; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Versuch zur Darstellung von *Bis*[μ -*pentan-1,5-dihydroximato*(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]-*bis*[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]disilicat (**20**):

Die Darstellung erfolgte analog zum Versuch zur Synthese von **14** durch Umsetzung einer Lösung von 811 mg (5.00 mmol) **65** in Acetonitril (70 mL) mit 1.38 g (5.00 mmol) **63**. Es ergab sich eine Masse öligler Konsistenz, welche nicht weiter untersucht wurde.

Bis[μ -*hexan-1,6-dihydroximato*(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]-*bis*[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]disilicat (**21**):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **15** durch Umsetzung einer Lösung von 881 mg (5.00 mmol) **66** in Acetonitril (70 mL) mit 1.38 g (5.00 mmol) **63** (Bildung eines Niederschlages ca. 25 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.38 g (78%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 167 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (634): $\delta = 18.3$ (CCH₃), 27.2–35.4 (CH₂), 41.2 (SiCH₂N), 54.8 (CCH₃), 170.2 (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (20800): $\delta = -325.7$ (NCCH₃), Signal(e) für C=N nicht detektiert. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (152): $\delta = -71.1$.

Anal. ber. für C₃₂H₅₈N₆O₈Si₂ (711.0): C 54.06, H 8.22, N 11.82; gef.: Ergebnisse nicht zufriedenstellend.

Versuch zur Darstellung von *Bis*[μ -*heptan-1,7-dihydroximato*(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]-*bis*[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]disilicat (**22**):

Die Darstellung erfolgte analog zum Versuch zur Synthese von **14** durch Umsetzung einer Lösung von 951 mg (5.00 mmol) **67** in Acetonitril (70 mL) mit 1.38 g (5.00 mmol) **63**. Es ergab sich eine Masse öligler Konsistenz, welche nicht weiter untersucht wurde.

Versuch zur Darstellung von *Bis[μ-octan-1,8-dihydroximato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴]-bis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]disilicat (23)*:

Die Darstellung erfolgte analog zum Versuch zur Synthese von **14** durch Umsetzung einer Lösung von 1.02 g (5.00 mmol) **68** in Acetonitril (70 mL) mit 1.38 g (5.00 mmol) **63**. Es ergab sich eine Masse öligler Konsistenz, welche nicht weiter untersucht wurde.

[(Morpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (24):

Zu einer Lösung von 513 mg (2.50 mmol) **69** in Acetonitril (20 mL) wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 min 1.18 g (4.99 mmol) **70** getropft. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei Raumtemperatur ungestört stehengelassen (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 526 mg (68%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 154 °C (Zers.).

Die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren in Lösung (CD₂Cl₂, [D₆]DMSO) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (3359): δ = 32.2 und 33.2 (SCH₂C), 52.9 und 53.5 (NCH₂C), 57.1 (SiCH₂N), 62.7 (2 C) und 64.1 (2 C) (OCH₂C), 170.0 und 173.3 (C=O). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (13334): δ = -71.8. Anal. ber. für C₉H₁₅NO₅S₂Si (309.4): C 34.93, H 4.89, N 4.53, S 20.73; gef.: C 34.8, H 4.8, N 4.8, S 20.8.

[(1-Methylmorpholinio)methyl]bis[thioglycolato(2-)-O,S]silicat (25):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **24** durch Umsetzung einer Lösung von 548 mg (2.50 mmol) **1** in Acetonitril (10 mL) mit 1.18 g (4.99 mmol) **70** (sofortige Gasentwicklung; Bildung eines Niederschlages ca. 1 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 606 mg (75%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 121 °C (Zers.).

Die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren in Lösung (CD₂Cl₂, [D₆]DMSO) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (178): δ = 30.0 (br., 2 C, SCH₂C), 52.9 und 53.5 (NCH₂C), 57.1 (SiCH₂N), 62.7 und 64.1 (OCH₂C), 172.6 (2 C, C=O). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (54): δ = -89.7. Anal. ber. für C₁₀H₁₇NO₅S₂Si (323.5): C 37.13, H 5.30, N 4.33, S 19.83; gef.: C 36.9, H 5.2, N 4.4, S 20.1.

Bis[ethan-1,2-dithiolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicat—Acetonitril (26•MeCN):

Zu einer Lösung von 156 mg (1.66 mmol) Ethan-1,2-diol in Acetonitril (7 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 min 109 mg (830 μ mol) **71** getropft (sofortige Gasentwicklung). Nach 5 h ungestörtem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde der Ansatz zum Kristallisieren bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 3 h). Ausb. 253 mg (86%) farbloser Kristalle; Smp. $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung (CDCl_3 , CD_2Cl_2) lieferten keine befriedigenden, interpretierbaren Ergebnisse. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (13117): $\delta = 6.4$ (CH_3CN), 31.3–38.1 (SCH_2C), 53.7 (SiCH_2N), 56.7 und 58.1 (NCH_2C), 63.8 und 64.4 (OCH_2C), 117.8 (CH_3CN). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (155): $\delta = -64.1$.

Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_4\text{Si}$ (354.7): C 37.25, H 6.25, N 7.90, S 36.17; gef.: C 37.2, H 6.3, N 7.8, S 36.0.

Dimethylammonium-fac-tris[acetohydroximato(2-)]silicat (fac-27):

Zu einer Lösung von 1.24 g (16.5 mmol) Acetohydroxamsäure sowie 837 mg (5.50 mmol) **72** in Acetonitril (50 mL) wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren eine kalte ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von 5.00 g (111 mmol) Dimethylamin in Acetonitril (20 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, ohne Rühren allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 48 h ungestört stehengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 36 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.18 g (63%) farbloser Kristalle; Smp. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (878): $\delta = 15.0$ – 15.6 und 16.5 – 17.0 (CCH_3), 33.5 – 36.8 (NCH_3), 158.9 – 161.5 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (15144): $\delta = -352.3$ und -350.9 (br., NCH_3), -87.6 , -86.7 und -85.7 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (71): $\delta = -139.8$.

Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_6\text{Si}$ (339.4): C 35.39, H 7.42, N 20.63; gef.: C 35.1, H 7.3, N 20.8.

Dimethylammonium-fac-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanol (fac-28•MeOH):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von *fac-27* durch Umsetzung einer Lösung von 2.26 g (16.5 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 837 mg (5.50 mmol) **72** in Methanol (20 mL) mit einer Lösung von 5.00 g (111 mmol) Dimethylamin in Methanol (20 mL) (Bildung der ersten Kristalle ca. 20 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.85 g (60%) farbloser Kristalle; Smp. $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (14064): $\delta = 34.9$ und 35.6 (NCH_3), 49.4 (CH_3OH), 123.0 – 134.4 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 162.2 , 163.7 und 164.2 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (3110): $\delta = -352.5$ und -350.7 (NCH_3), -99.4 , -94.5 und -85.4 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (20): $\delta = -138.1$.

Anal. ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_7\text{Si}$ (557.7): C 56.00, H 6.33, N 12.56; gef.: C 55.7, H 6.1, N 12.6.

Pyrrolidinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanol (29·MeOH):

Zu einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 711 mg (10.0 mmol) Pyrrolidin in Methanol (30 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 761 mg (5.01 mmol) **72** getropft. Die Reaktionsmischung wurde 96 h bei Raumtemperatur ungestört stehengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 18 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.66 g (87%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 223°C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (1265): $\delta = 20.1$ – 33.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 46.1 (CH_3OH), 119.1 – 136.2 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 159.5 – 164.2 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (20042): $\delta = -330.4$ und -327.6 (NCH_2C), -94.5 (2 N) und -81.3 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (1074): $\delta = -138.5$.

Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_7\text{Si}$ (609.8): C 59.09, H 6.45, N 11.49; gef.: C 59.0, H 6.3, N 11.9.

Pyrrolidinium-mer-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Methanolsolvat (mer-29·2.42MeOH):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **29**·MeOH durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 711 mg (10.0 mmol) Pyrrolidin in Methanol (30 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72**. Versuche, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren, scheiterten aufgrund des unmittelbar auftretenden Verlustes von Methanol bei der Trennung von Reaktionslösung und Produkt. Filtration und Trocknen des Produktes im Ölpumpenvakuum führte zum Verlust von zwei Äquivalenten Methanol. Der Kristall für die Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Reaktionslösung entnommen.

N,N-Dimethylacetamidinium-fac-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (fac-30):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von *fac*-**27** durch Umsetzung einer Lösung von 2.26 g (16.5 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 837 mg (5.50 mmol) **72** in Acetonitril (50 mL) mit einer Lösung von 5.00 g (111 mmol) Dimethylamin in

Acetonitril (20 mL) (Bildung der ersten Kristalle ca. 20 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.67 g (50%) farbloser Kristalle; Smp. 183 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (442): $\delta = 19.5$ und 21.6 (CCH_3), 38.5 , 40.4 (2 C) und 41.6 (NCH_3), 121.3 – 136.1 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 159.1 , 160.4 und 161.0 ($\text{C}=\text{N}$), 165.0 und 167.8 (CCN_2). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (19820): $\delta = -275.4$ und -271.8 (NCH_3), -258.0 und -254.3 (CCN_2), -91.1 , -78.8 und -77.4 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (75): $\delta = -137.8$.

Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_6\text{Si}$ (607.7): C 57.31, H 6.14, N 16.13; gef.: C 56.9, H 6.0, N 15.7.

Ethan-1,2-diammonium-mer-tris[benzohydroximato(2-)]silicat—Dimethanol

(*mer*-**31**·2MeOH):

Zu einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 761 mg (5.00 mmol) **72** in Methanol (30 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 301 mg (5.01 mmol) Ethan-1,2-diamin getropft. Die Reaktionsmischung wurde 96 h bei Raumtemperatur ungestört stehengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 72 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.17 g (78%) farbloser Kristalle; Smp. 150 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (598): $\delta = 36.1$ und 39.5 (NCH_2C), 49.4 (br., CH_3OH), 115.8 – 135.6 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 160.5 (2 C) und 164.3 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (20989): $\delta = -351.8$ und -346.2 (NCH_2C), -98.5 , -93.3 und -80.1 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (251): $\delta = -139.5$.

Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_8\text{Si}$ (559.7): C 53.65, H 5.94, N 12.51; gef.: C 53.6, H 5.7, N 13.0.

Methylammonium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (32):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von *fac*-**27** durch Umsetzung einer Lösung von 2.26 g (16.5 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 837 mg (5.50 mmol) **72** in Methanol (20 mL) mit einer Lösung von 3.45 g (111 mmol) Methylamin in Methanol (20 mL) (Bildung eines Niederschlages ca. 16 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.03 g (74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 243 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (1460): $\delta = 24.4$ und 25.4 (NCH_3), 120.4 – 134.8 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 158.3 , 162.5 und 163.2 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (15163): $\delta = -355.9$ und -350.2 (NCH_3), -99.8 , -93.9 und -75.3 ($\text{C}=\text{N}$). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (48): $\delta = -139.0$.

Anal. ber. für $C_{23}H_{27}N_5O_6Si$ (497.6): C 55.52, H 5.47, N 14.07; gef.: C 55.8, H 5.5, N 13.8.

Pyrrolium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (33):

Zu einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 671 mg (10.0 mmol) Pyrrol in Acetonitril (60 mL) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 761 mg (5.01 mmol) **72** getropft (Bildung eines Niederschlages ca. 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.15 g (40%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Zers. >350 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (3142): $\delta = 109.9$ (2 C) und 111.4 (2 C) (NCCH), 120.8 (4 C, NCHC), 122.3 – 134.1 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 159.6 und 161.1 (2 C) (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (12321): $\delta = -186.1$ und -172.5 (NCHC), -105.5 (3 N, C=N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (76): $\delta = -138.9$.

Anal. ber. für $C_{29}H_{27}N_5O_6Si$ (569.6): C 61.15, H 4.78, N 12.29; gef.: C 60.9, H 4.6, N 12.1.

Piperidinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (34):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 852 mg (10.0 mmol) Piperidin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 90 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.90 g (96%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 244 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (1170): $\delta = 18.6$ – 26.9 (6 C, $NCCH_2CH_2$), 45.6 (br., 4 C, NCH_2C), 120.5 – 135.6 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 160.5 , 160.9 und 162.4 (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (2930, 1 ms): $\delta = -338.5$ und -337.3 (NCH_2C). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (15587, 8 ms): $\delta = -96.9$, -84.4 und -80.4 (C=N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (20): $\delta = -138.3$.

Anal. ber. für $C_{31}H_{39}N_5O_6Si$ (605.8): C 61.47, H 6.49, N 11.56; gef.: C 61.8, H 6.6, N 11.2.

Pyridinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (35):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 791 mg (10.0 mmol) Pyridin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 30 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 1.43 g (48%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Zers. >350 °C.

^{13}C -VACP/MAS-NMR (2557): $\delta = 120.8$ (4 C, NCCH), 121.7–135.0 (NCHCCH und C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 159.6 und 161.1 (2 C) (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (21215): $\delta = -186.1$ und -172.7 (NCHC), -105.5 (3 N, C=N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (43): $\delta = -138.9$.

Anal. ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_6\text{Si}$ (593.7): C 62.72, H 4.58, N 11.80; gef.: C 62.6, H 4.3, N 11.7.

Morpholinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (36):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 871 mg (10.0 mmol) Morpholin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.97 g (97%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 218 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (2001): $\delta = 43.9$ (2 C) und 44.5 (2 C, NCH_2C), 61.8, 62.2 und 63.5 (2 C, OCH_2C), 121.4–135.0 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 160.8, 161.6 und 163.0 (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (2107, 1 ms): $\delta = -342.6$ und -339.8 (NCH_2C). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (17451, 10 ms): $\delta = -101.6$, -85.5 und -84.9 (C=N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (51): $\delta = -138.8$.

Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_8\text{Si}$ (609.7): C 57.13, H 5.79, N 11.49; gef.: C 57.4, H 5.9, N 11.3.

(2-Hydroxyethyl)ammonium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (37):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 611 mg (10.0 mmol) (2-Hydroxyethyl)amin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 3 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.47 g (89%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 179 °C (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (1012): $\delta = 40.7$ und 43.4 (NCH_2C), 56.4 und 59.1 (OCH_2C), 120.6–133.3 (C_6H_5 , Signale nicht näher zugeordnet), 159.1, 159.3 und 160.9 (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (16681): $\delta = -337.5$ und -335.7 (NH), -93.2 , -83.6 und -80.6 (C=N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR (78): $\delta = -139.6$.

Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_8\text{Si}$ (557.6): C 53.85, H 5.60, N 12.56; gef.: C 54.0, H 5.5, N 12.5.

(2-Hydroxyethyl)dimethylammonium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (38):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 891 mg (10.0 mmol) (2-Hydroxyethyl)dimethylamin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 3 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.38 g (78%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 171 °C (Zers.).

¹³C-VACP/MAS-NMR (3355): δ = 39.1–47.6 (4 C, NCH₃), 54.1–63.5 (4 C, NCH₂C und OCH₂C), 121.7–135.9 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 159.7 (2 C) und 161.3 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (13831): δ = –337.4 und –335.8 (NCH₃), –93.4, –83.4 und –80.6 (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (33): δ = –139.2.

Anal. ber. für C₂₉H₃₉N₅O₈Si (613.7): C 56.75, H 6.40, N 11.41; gef.: C 56.5, H 6.3, N 11.3.

1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (39):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 1.16 g (10.1 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 90 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.79 g (84%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 162 °C (Zers.).

¹³C-VACP/MAS-NMR (599): δ = 18.1–25.8 (4 C, NCCH₂), 50.8–62.7 (8 C, NCH₂C und NCH₂CH₂O), 120.7–134.2 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 159.7, 160.7 und 161.3 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (4941): δ = –313.9 und –309.4 (NCH₂C), –91.1, –85.2 und –80.0 (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (18): δ = –139.2.

Anal. ber. für C₃₃H₄₃N₅O₈Si (665.8): C 59.53, H 6.51, N 10.52; gef.: C 59.7, H 6.4, N 10.1.

1-(2-Hydroxyethyl)piperidinium-tris[benzohydroximato(2-)]silicat (40):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 1.29 g (9.98 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)piperidin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 90 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 3.01 g (87%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 155 °C (Zers.).

¹³C-VACP/MAS-NMR (1109): δ = 18.8–27.0 (6 C, NCCH₂CH₂), 49.0–58.0 (6 C, NCH₂CH₂O und NCH₂C), 59.3 und 65.5 (OCH₂C), 123.2–135.2 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 158.9–161.5 (3 C, C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (15631): δ =

–326.7 und –324.1 (NCH₂C), –88.4, –84.5 und –82.2 (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (134): $\delta = -139.3$.

Anal. ber. für C₃₅H₄₇N₅O₈Si (557.6): C 60.59, H 6.83, N 10.09; gef.: C 60.6, H 6.9, N 9.9.

(3-Hydroxypropyl)ammonium-tris[benzohydroximato(2–)]silicat (41):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 751 mg (10.0 mmol) (3-Hydroxypropyl)amin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.68 g (91%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 178 °C (Zers.).

¹³C-VACP/MAS-NMR (4915): $\delta = 30.7$ und 31.5 (CH₂CH₂CH₂), 38.1 und 41.7 (NCH₂C), 59.1 und 64.2 (OCH₂C), 119.2 – 136.9 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 160.5 , 162.0 und 163.4 (C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (10577): $\delta = -343.0$ und -341.0 (NH), -102.0 und -99.4 (2 N) (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (88): $\delta = -139.3$.

Anal. ber. für C₂₇H₃₅N₅O₈Si (585.7): C 55.37, H 6.02, N 11.96; gef.: C 55.5, H 6.1, N 11.7.

[(3-Hydroxypropyl)dimethylammonium-tris[benzohydroximato(2–)]silicat (42):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **33** durch Umsetzung einer Lösung von 2.06 g (15.0 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 1.03 g (9.98 mmol) (3-Hydroxypropyl)dimethylamin in Acetonitril (60 mL) mit 761 mg (5.01 mmol) **72** (Bildung eines Niederschlages ca. 96 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.70 g (84%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 130 °C (Zers.).

¹³C-VACP/MAS-NMR (1745): $\delta = 24.3$ – 31.1 (2 C, CH₂CH₂CH₂), 40.4 , 42.8 , 43.9 und 47.0 (NCH₃), 51.4 und 55.1 (NCH₂C), 58.5 und 60.5 (OCH₂C), 119.2 – 135.8 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 159.5 (3 C, C=N). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR (16106): $\delta = -339.9$ und -336.8 (NCH₃), -91.7 und -81.3 (2 N) (C=N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR (38): $\delta = -140.0$.

Anal. ber. für C₃₁H₄₃N₅O₈Si (641.8): C 58.02, H 6.75, N 10.91; gef.: C 58.4, H 6.6, N 10.5.

Dimethylammonium-fac-tris[benzohydroximato(2-)]germanat—Methanol

(*fac*-**43**·MeOH):

Zu einer Lösung von 2.26 g (16.5 mmol) Benzohydroxamsäure sowie 1.08 g (5.49 mmol) **73** in Methanol (20 mL) wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren eine kalte ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von 5.00 g (111 mmol) Dimethylamin in Methanol (20 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 96 h bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört stengelassen (Bildung der ersten Kristalle ca. 24 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 2.41 g (73%) farbloser Kristalle; Smp. $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

^{13}C -VACP/MAS-NMR (621): $\delta = 34.9$ und 35.3 (NCH₃), 49.1 (CH₃OH), 120.7 – 134.9 (C₆H₅, Signale nicht näher zugeordnet), 161.6 , 163.5 und 163.7 (C=N). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR (14692): $\delta = -350.8$ (br., 2 N, NCH₃), -101.3 , -94.8 und -86.1 (C=N).

Anal. ber. für C₂₆H₃₅GeN₅O₇ (602.2): C 51.86, H 5.86, N 11.63; gef.: C 51.8, H 5.6, N 11.6.

*1-[(Triethoxysilyl)methyl]-1-methylmorpholiniumiodid (**44**):*

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[57].

*[(Dimethylamino)methyl]phenylsilan (**45**):*

Zu einer Suspension von 2.96 g (78.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether (80 mL) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 3 h unter Rühren eine Lösung von 11.7 g (51.9 mmol) **77** in Diethylether (50 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur und 4 h unter Rückfluß gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 5.83 g (68%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. $50\text{ }^{\circ}\text{C}/0.4\text{ mbar}$.

^1H -NMR (C₆D₆, TMS als interner Standard): $\delta = 2.13$ (t, 2 H, SiCH₂N, $^3J_{\text{HH}} = 3.4\text{ Hz}$), 2.14 (s, 6 H, NCH₃), 4.52 (t, 2 H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.4\text{ Hz}$, $^1J_{\text{SiH}} = 194.5\text{ Hz}$), 7.04 – 7.25 und 7.53 – 7.62 (m, 5 H, C₆H₅). — ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 46.1$ (SiCH₂N), 49.0 (NCH₃), 128.3 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.9 (C-4, C₆H₅), 131.8 (C-1, C₆H₅), 135.8 (C-2/C-6, C₆H₅). — ^{29}Si -NMR (C₆D₆): $\delta = -38.2$.

EI-MS, m/z (%): 165 (3) [M⁺], 58 (100) [CH₂NMe₂⁺].

Anal. ber. für C₉H₁₅NSi (165.3): C 65.39, H 9.15, N 8.47; gef.: C 65.0, H 9.2, N 8.3.

[(Dimethylamino)methyl]diphenylsilan (46):

Zu einer Suspension von 698 mg (18.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether (20 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine Lösung von 10.0 g (36.8 mmol) **78** in Diethylether (40 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur und 2 h unter Rückfluß gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 6.80 g (77%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 101 °C/0.3 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆, TMS als interner Standard): δ = 2.18 (s, 6 H, NCH₃), 2.38 (d, 2 H, SiCH₂N, ³J_{HH} = 3.4 Hz), 5.21 (t, 1 H, SiH, ³J_{HH} = 3.4 Hz, ¹J_{SiH} = 194.7 Hz), 7.10–7.20 und 7.62–7.69 (m, 10 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 48.6 (SiCH₂N), 49.4 (NCH₃), 128.3 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.9 (C-4, C₆H₅), 134.1 (C-1, C₆H₅), 135.8 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –21.4.

EI-MS, *m/z* (%): 241 (2) [M⁺], 58 (100) [CH₂NMe₂⁺].

Anal. ber. für C₁₅H₁₉NSi (241.4): C 74.63, H 7.93, N 5.80; gef.: C 74.5, H 7.9, N 6.0.

[(Dimethylamino)methyl]dimethoxy(phenyl)silan (47):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[79].

Tetrafluoro[(trimethylammonio)methyl]silicat (48):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[27].

2-(Trimethylsilyloxy)essigsäure(trimethylsilyl)ester (49):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[163,164].

2-Methyl-2-(trimethylsilyloxy)propionsäure(trimethylsilyl)ester (50):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[165].

Tetrafluoro[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)methyl]silicat (51):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[27].

O-(Trimethylsilyl)acetohydroximsäure(trimethylsilyl)ester (52):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[90]. Für einen alternativen Syntheseweg siehe Lit.^[166,167].

O-(Trimethylsilyl)benzohydroximsäure(trimethylsilyl)ester (**53**):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[90]. Für einen alternativen Syntheseweg siehe Lit. ^[166].

[2-(Dimethylamino)ethyl]dimethoxy(phenyl)silan (**54**):

Zu 12.6 g (393 mmol) Methanol wurden bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min 22.8 g (85.9 mmol) **81** getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur sowie 1 h Rühren wurden das entstandene Dimethylamin und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 17.7 g (86%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 126 °C/7 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, $^2J_{AA'}$ = 14.1 Hz, $^3J_{AX}$ = $^3J_{A'X}$ = 12.7 Hz, $^3J_{AX}$ = $^3J_{A'X}$ = 4.6 Hz, 2 H, SiCH₂C), 2.13 (s, 6 H, NCH₃), 2.33 (XX'-Teil eines AA'XX'-Systems, $^2J_{XX'}$ = 12.0 Hz, 2 H, CCH₂N), 3.52 (s, 6 H, OCH₃), 7.27–7.40 und 7.53–7.60 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.2 (SiCH₂C), 44.5 (OCH₃), 50.5 (NCH₃), 53.4 (CCH₂N), 127.8 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.1 (C-4, C₆H₅), 132.5 (C-1, C₆H₅), 134.1 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –16.7.

EI-MS, *m/z* (%): 239 (1) [M⁺], 58 (100) [CH₂NMe₂⁺].

Anal. ber. für C₁₂H₂₁NO₂Si (239.4): C 60.21, H 8.84, N 5.85; gef.: C 60.5, H 8.8, N 5.9.

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethoxy(phenyl)silan (**55**):

Ein Gemisch aus 20.3 g (82.9 mmol) **82** und 11.2 g (248 mmol) Dimethylamin wurde bei 80 °C/10 bar 16 h im Autoklaven gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdampfen des überschüssigen Amins wurde die Reaktionsmischung mit *n*-Pentan (100 mL) versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 15.5 g (74%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 102 °C/8 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.02–1.10 (m, 2 H, SiCH₂C), 1.68–1.80 (m, 2 H, CCH₂C), 2.16 (s, 6 H, NCH₃), 2.23–2.30 (m, 2 H, CCH₂N), 3.55 (s, 6 H, OCH₃), 7.32–7.38 und 7.79–7.87 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 10.0 (SiCH₂C), 21.3 (CCH₂C), 45.4 (OCH₃), 50.4 (NCH₃), 62.6 (CCH₂N), 128.2 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.3 (C-4, C₆H₅), 134.0 (C-1, C₆H₅), 134.7 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –16.1.

EI-MS, *m/z* (%): 253 (2) [M⁺], 58 (100) [CH₂NMe₂⁺].

Anal. ber. für $C_{13}H_{23}NO_2Si$ (253.4): C 61.62, H 9.15, N 5.53; gef.: C 61.4, H 8.9, N 5.7.

[(cis-2,6-Dimethylpiperidino)methyl]silan (56):

Zu einer Suspension von 3.07 g (80.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether (60 mL) wurde bei 0 °C innerhalb von 2 h unter Rühren eine Lösung von 10.0 g (40.4 mmol) **57** in Diethylether (40 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur und 4 h unter Rückfluß gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 4.20 g (66%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 53 °C/4 mbar.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.98 (s, 3 H, CCH_3), 1.00 (s, 3 H, CCH_3), 1.03–1.52 (m, 6 H, $NCCH_2CH_2$), 2.07–2.23 (m, 2 H, NCH), 2.39 (q, 2 H, $SiCH_2N$, $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz), 3.66 (t, 3 H, SiH , $^3J_{HH}$ = 3.6 Hz, $^1J_{SiH}$ = 192.8 Hz). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 22.2 (CCH_3), 24.7 ($NCCH_2CH_2$), 32.4 ($SiCH_2N$), 35.3 ($NCCH_2C$), 58.5 (NCH). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ = –72.7.

EI-MS, m/z (%): 157 (4) [M^+], 126 (100) [$CH_2N(C_7H_{14})^+$].

Anal. ber. für $C_8H_{19}NSi$ (157.3): C 61.07, H 12.17, N 8.90; gef.: C 59.8, H 12.3, N 8.8.

[(cis-2,6-Dimethylpiperidino)methyl]trimethoxysilan (57):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[56].

[(cis-2,6-Dimethylpiperidino)methyl]dimethoxy(phenyl)silan (58):

Zu einer Lösung von 10.0 g (40.4 mmol) **57** in Diethylether (60 mL) wurde innerhalb von 30 min bei 0 °C unter Rühren eine aus 982 mg (40.4 mmol) Magnesium und 6.34 g (40.4 mmol) Brombenzol in Diethylether (40 mL) hergestellte Grignard-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur und 4 h unter Rückfluß gerührt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit *n*-Pentan (40 mL) aufgenommen. Der ausgefallene Niederschlag wurde wiederum abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 6.54 g (55%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 95 °C/0.2 mbar.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 (s, 3 H, CCH_3), 1.03 (s, 3 H, CCH_3), 1.14–1.61 (m, 6 H, $NCCH_2CH_2$), 2.32–2.47 (m, 2 H, NCH), 2.51 (s, 2 H, $SiCH_2N$), 3.59 (s, 6 H, OCH_3), 7.29–7.44 und 7.54–7.70 (m, 5 H, C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21.6 (CCH_3), 24.1

(NCCCH₂), 35.0 (NCCH₂), 37.4 (SiCH₂N), 50.8 (OCH₃), 58.1 (NCH), 127.9 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.0 (C-4, C₆H₅), 134.1 (C-1, C₆H₅), 134.4 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = -20.7$.

EI-MS, *m/z* (%): 294 (60) [M⁺], 155 (100) [SiCH₂N(C₇H₁₄)⁺].

Anal. ber. für C₁₆H₂₇NO₂Si (293.5): C 65.48, H 9.27, N 4.77; gef.: C 65.4, H 9.1, N 4.8.

Tetrafluoro[(cis-2,6-dimethylpiperidinio)methyl] silicat (59):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[56].

[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methyl]silan (60):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[95].

Dimethoxy(phenyl)[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (61):

Ein Gemisch aus 10.7 g (49.2 mmol) **75** und 20.8 g (147 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurde 48 h unter Rückfluß und anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen (150 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 10.9 g (69%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 78 °C/0.05 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.15$ (s, 12 H, CCH₃), 1.44–1.62 (m, 6 H, NCCH₂CH₂), 2.48 (s, 2 H, SiCH₂N), 3.67 (s, 6 H, OCH₃), 7.29–7.43 und 7.87–7.95 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 18.3$ (NCCCH₂), 26.8 (CCH₃), 32.5 (SiCH₂N), 41.5 (NCCH₂), 51.0 (OCH₃), 55.0 (CCH₃), 128.0 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.1 (C-4, C₆H₅), 134.7 (C-1, C₆H₅), 135.1 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = -23.3$.

EI-MS, *m/z* (%): 321 (2) [M⁺], 69 (100) [C₅H₁₀⁺].

Anal. ber. für C₁₈H₃₁NO₂Si (321.5): C 67.24, H 9.72, N 4.36; gef.: C 67.4, H 9.7, N 4.4.

[(Dimethylamino)methyl]trimethoxysilan (62):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[43].

Trimethoxy[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)methyl]silan (63):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[27].

Butan-1,4-dihydroxamsäure (64):

Eine Lösung von 27.5 g (148 mmol) **83** in Wasser (125 mL) wurde bei Raumtemperatur mit 32.1 g (323 mmol) konz. Salzsäure versetzt und die Reaktionsmischung 5 h bei 0 °C gerührt (Bildung eines Niederschlages ca. 20 min nach Säurezugabe). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen (3 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 10 h, 22 °C). Ausb. 10.1 g (46%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 168 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[168] angegebenen überein. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (13633): δ = 28.4 (CH₂), 180.3 (C=O).

Anal. ber. für C₄H₈N₂O₄ (148.1): C 32.44, H 5.44, N 18.91; gef.: C 32.3, H 5.2, N 19.0

Pentan-1,5-dihydroxamsäure (65):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **64** durch Umsetzung einer Lösung von 24.3 g (121 mmol) **84** in Wasser (25 mL) mit 25.0 g (247 mmol) konz. Salzsäure (Bildung eines Niederschlages ca. 5 min nach Säurezugabe). Ausb. 11.0 g (56%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 128 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[168] angegebenen überein. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (3499): δ = 20.4 (OCCH₂CH₂), 31.8 (OCCH₂), 174.6 (C=O).

Anal. ber. für C₅H₁₀N₂O₄ (162.1): C 37.04, H 6.22, N 17.77; gef.: C 37.1, H 6.1, N 17.9.

Hexan-1,6-dihydroxamsäure (66):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **64** durch Umsetzung einer Lösung von 29.6 g (138 mmol) **85** in Wasser (400 mL) mit 27.4 g (282 mmol) konz. Salzsäure (Bildung eines Niederschlages ca. 1 h nach Säurezugabe). Ausb. 22.4 g (92%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 164 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[168] angegebenen überein. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (188): δ = 28.0 (OCCH₂CH₂), 34.9 (OCCH₂), 173.3 (C=O).

Anal. ber. für C₆H₁₂N₂O₄ (176.2): C 40.91, H 6.87, N 15.90; gef.: C 40.8, H 6.9, N 16.0.

Heptan-1,7-dihydroxamsäure (67):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **64** durch Umsetzung einer Lösung von 26.0 g (114 mmol) **86** in Wasser (120 mL) mit 23.8 g (234 mmol) konz.

Salzsäure (Bildung eines Niederschlages ca. 25 min nach Säurezugabe). Ausb. 10.4 g (48%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 146 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[168] angegebenen überein. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (59564): δ = 24.9 (OCCH₂CH₂CH₂), 31.6 (OCCH₂CH₂), 35.1 (OCCH₂), 174.1 (C=O).

Anal. ber. für C₇H₁₄N₂O₄ (190.2): C 44.20, H 7.42, N 14.73; gef.: C 44.0, H 7.5, N 14.6.

Octan-1,8-dihydroxamsäure (68):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **64** durch Umsetzung einer Lösung von 35.0 g (144 mmol) **87** in Wasser (150 mL) mit 28.6 g (298 mmol) konz. Salzsäure (Bildung eines Niederschlages ca. 30 min nach Säurezugabe). Ausb. 10.4 g (35%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 104 °C (Zers.).

Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung stimmten mit den in Lit.^[168] angegebenen überein. Aufgrund des Zerfließens der Substanz bei der Probenvorbereitung konnten keine NMR-spektroskopischen Daten im Festkörper erhalten werden.

Anal. ber. für C₈H₁₆N₂O₄ (204.2): C 47.05, H 7.90, N 13.72; gef.: C 46.9, H 8.0, N 13.8.

Tetrafluoro[(morpholinio)methyl]silicat (69):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[56].

2-(Trimethylsilylthianyl)essigsäure(trimethylsilyl)ester (70):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[169].

[(Morpholino)methyl]silan (71):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[170].

Tetramethoxysilan (72):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich, 34.143-6) zur Verfügung.

Tetramethoxygerman (73):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[75].

(Chlormethyl)trimethoxysilan (74):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[171].

(Chlormethyl)dimethoxy(phenyl)silan (75):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[171].

(Chlormethyl)methoxydiphenylsilan (76):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[172].

[(Dimethylamino)methyl]dimethoxy(phenyl)silan (77):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[79].

[(Dimethylamino)methyl]methoxydiphenylsilan (78):

Ein Gemisch aus 15.4 g (58.6 mmol) **76** und 7.93 g (176 mmol) Dimethylamin wurde bei 120 °C/10 bar 16 h im Autoklaven gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdampfen des überschüssigen Amins wurde die Reaktionsmischung mit *n*-Pentan (100 mL) versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 12.5 g (79%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 95 °C/0.2 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (s, 6 H, NCH₃), 2.48 (s, 2 H, SiCH₂N), 3.59 (s, 3 H, OCH₃), 7.26–7.47 und 7.57–7.69 (m, 10 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.9 (SiCH₂N), 49.8 (NCH₃), 51.7 (OCH₃), 127.9 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.0 (C-4, C₆H₅), 134.3 (C-1, C₆H₅), 134.7 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –8.6.

EI-MS, *m/z* (%): 271 (2) [M⁺], 58 (100) [CH₂NMe₂⁺].

Anal. ber. für C₁₆H₂₁NOSi (271.4): C 70.80, H 7.80, N 5.16; gef.: C 70.7, H 7.9, N 5.0.

Dichlor(phenyl)vinyllsilan (79):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[173].

Bis(dimethylamino)phenyl(vinyl)silan (80):

Zu einer Lösung von 40.6 g (901 mmol) Dimethylamin in Tetrahydrofuran (200 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 30.5 g (150 mmol) **79** getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur und 1 h unter Rückfluß gerührt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 28.9 g (87%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 81 °C/0.1 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.60$ (s, 12 H, NCH_3), 5.80 (δ_{A}), 6.14 (δ_{M}) und 6.35 (δ_{X}) [AMX-System, $^2J_{\text{AM}} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{AX(E)}} = 20.4$ Hz, $^3J_{\text{MX(Z)}} = 14.8$ Hz, 3 H, SiCH=CH_2], 7.36–7.42 und 7.54–7.60 (m, 5 H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 38.1$ (NCH_3), 127.6 (C-3/C-5, C_6H_5), 129.1 (SiCH=CH_2), 134.2 (SiCH=CH_2), 134.6 (C-4, C_6H_5), 135.0 (C-2/C-6, C_6H_5), 136.4 (C-1, C_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.0$.

EI-MS, m/z (%): 220 (19) [M^+], 107 (100) [PhSiH_2^+].

Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (220.4): C 65.40, H 9.15, N 12.71; gef.: C 65.4, H 9.0, N 12.7.

Bis(dimethylamino)[2-(dimethylamino)ethyl]phenylsilan (81):

Zu einer Lösung von 9.15 g (203 mmol) Dimethylamin in Tetrahydrofuran (50 mL) wurden bei -20 °C unter Rühren innerhalb von 15 min 39.7 mL einer 1.6molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (63.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur binnen 12 h und anschließendem Abkühlen auf 0 °C wurde zur Reaktionsmischung innerhalb von 1 h eine Lösung von 28.0 g (127 mmol) **80** in Tetrahydrofuran (100 mL) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung bei 40 °C 1.5 h und bei Raumtemperatur weitere 6 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 9.00 g (88.9 mmol) Triethylamin in Tetrahydrofuran (25 mL) und nachfolgend eine Lösung von 8.24 g (75.8 mmol) Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran (25 mL) zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Hälfte des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether (40–60 °C) (150 mL) versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 32.4 g (96%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 94 °C/0.1 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (AA' -Teil eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems, $^2J_{\text{AA}'} = 13.4$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}'} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{A}'\text{X}} = ^3J_{\text{AX}'} = 4.3$ Hz, 2 H, SiCH_2C), 2.20 (s, 6 H, CNCH_3), 2.36 (XX' -Teil eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems, $^2J_{\text{XX}'} = 11.6$ Hz, 2 H, CCH_2N), 2.50 (s, 12 H, SiNCH_3), 7.29–7.36 und 7.44–7.51 (m, 5 H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.3$ (SiCH_2C), 38.1 (SiNCH_3), 44.7 (CNCH_3), 54.6 (CCH_2N), 127.6 (C-3/C-5, C_6H_5), 129.0 (C-4, C_6H_5), 134.6 (C-2/C-6, C_6H_5), 136.7 (C-1, C_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -10.5$.

EI-MS, m/z (%): 265 (0) [M^+], 58 (100) [$\text{CH}_2\text{NMe}_2^+$].

Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}$ (265.5): C 63.34, H 10.25, N 15.83; gef.: C 63.6, H 10.4, N 15.5.

(3-Chlorpropyl)dimethoxy(phenyl)silan (82):

Die Darstellung erfolgte gemäß Lit.^[174].

Butan-1,4-dihydroxamsäure-Monokaliumsalz (83):

41.7 g (600 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid wurden unter Rückfluß in Methanol (240 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 50.5 g (900 mmol) Kaliumhydroxid in Methanol (120 mL) gegeben. Nach weiteren 5 min Rühren sowie anschließendem Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages wurde das Filtrat bei Raumtemperatur mit 26.1 g (150 mmol) **88** versetzt (Bildung eines Niederschlages ca. 10 min nach Vereinigung der Reaktanden). Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 10 h, 22 °C). Ausb. 27.6 g (99%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 170 °C (Zers.).

¹H-NMR (D₂O): δ = 2.54 (s, 4 H, CH₂). — ¹³C-NMR (D₂O): δ = 25.2 (CH₂), 179.8 (C=O). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (3894): δ = 33.0 (CH₂), 166.9 (C=O).

Anal. ber. für C₄H₇KN₂O₄ (186.2): C 25.80, H 3.79, N 15.04; gef.: C 25.7, H 3.7, N 14.7.

Pentan-1,5-dihydroxamsäure-Monokaliumsalz (84):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **83** durch Umsetzung des Filtrates mit 28.2 g (150 mmol) **89** (Bildung eines Niederschlages ca. 10 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 25.1 g (84%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 167 °C (Zers.).

¹H-NMR (D₂O): δ = 1.70 (quint, 2 H, OCCH₂CH₂), 1.98 (t, 4 H, OCCH₂). — ¹³C-NMR (D₂O): δ = 21.9 (OCCH₂CH₂), 31.9 (OCCH₂) 170.0 (C=O). — ¹³C-VACP/MAS-NMR (1046): δ = 26.3 (OCCH₂CH₂), 37.3 (OCCH₂), 166.9 (C=O).

Anal. ber. für C₅H₉KN₂O₄ (200.2): C 29.99, H 4.53, N 13.99; gef.: C 29.8, H 4.4, N 14.0.

Hexan-1,6-dihydroxamsäure-Monokaliumsalz (85):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **83** durch Umsetzung des Filtrates mit 30.3 g (150 mmol) **90** (Bildung eines Niederschlages ca. 15 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 30.1 g (94%) eines farblosen Feststoffes; Zers. oberhalb 205 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.46$ (quint, 4 H, OCCH_2CH_2), 2.03 (t, 4 H, OCCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 24.9$ (OCCH_2CH_2), 32.6 (OCCH_2) 170.8 (C=O). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (287): $\delta = 30.0$ (OCCH_2CH_2), 37.2 (OCCH_2), 167.2 (C=O).

Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{KN}_2\text{O}_4$ (214.3): C 33.63, H 5.17, N 13.07; gef.: C 33.6, H 4.9, N 13.1.

Heptan-1,7-dihydroxamsäure-Monokaliumsalz (86):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **83** durch Umsetzung des Filtrates mit 32.4 g (150 mmol) **91** (Bildung eines Niederschlages ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 26.6 g (78%) eines farblosen Feststoffes; Zers. oberhalb 210 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.17$ (quint, 2 H, $\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48 (quint, 4 H, OCCH_2CH_2), 2.02 (t, 4 H, OCCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 25.0$ ($\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.6 (OCCH_2CH_2), 32.7 (OCCH_2), 171.3 (C=O). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (652): $\delta = 29.4$ ($\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.8 (OCCH_2CH_2), 37.0 (OCCH_2), 167.0 (C=O).

Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{KN}_2\text{O}_4$ (228.3): C 36.83, H 5.74, N 12.27; gef.: C 36.5, H 5.5, N 12.1.

Octan-1,8-dihydroxamsäure-Monokaliumsalz (87):

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von **83** durch Umsetzung des Filtrates mit 34.5 g (150 mmol) **92** (Bildung eines Niederschlages ca. 20 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausb. 35.9 g (99%) eines farblosen Feststoffes; Smp. 212 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.14$ (quint, 4 H, $\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.42 (quint, 4 H, OCCH_2CH_2), 1.96 (t, 4 H, OCCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 25.2$ ($\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.8 (OCCH_2CH_2), 32.7 (OCCH_2), 170.9 (C=O). — $^{13}\text{C-VACP/MAS-NMR}$ (1121): $\delta = 29.5$ ($\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.9 (OCCH_2CH_2), 37.0 (OCCH_2), 167.1 (C=O).

Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{KN}_2\text{O}_4$ (242.3): C 39.65, H 6.24, N 11.56; gef.: C 40.0, H 6.1, N 11.6.

Butan-1,4-dicarbonsäurediethylester (88):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Merck, 800680) zur Verfügung.

Pentan-1,5-dicarbonsäurediethylester (89):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich, D9.600-6) zur Verfügung.

Hexan-1,6-dicarbonsäurediethylester (90):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Merck, 800086) zur Verfügung.

Heptan-1,7-dicarbonsäurediethylester (91):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich, D9.970-6) zur Verfügung.

Octan-1,8-dicarbonsäurediethylester (92):

Die Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich, D10.060-6) zur Verfügung.

7 Literatur

- [1] R. Müller, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, 1, 359–377.
- [2] R. Müller, *Z. Chem.* **1984**, 24, 41–51.
- [3] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 131, 99–189.
- [4] M. G. Voronkov, L. I. Gubanov, *Main Group Met. Chem.* **1987**, 10, 209–286.
- [5] V. E. Shklover, Y. T. Struchov, M. G. Voronkov, *Main Group Met. Chem.* **1988**, 11, 109–150.
- [6] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [7] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17–31.
- [8] R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 81–106.
- [9] R. J. P. Corriu in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 185–196.
- [10] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1991**, S. 2–66.
- [11] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371–1448.
- [12] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 1–8.
- [13] C. Y. Wong, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 175–241.
- [14] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, M. Kropfgans, A. Lopez-Mras, M. Mühleisen, J. Sperlich in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: B. Marciniak, J. Chojnowski), Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, **1995**, S. 55–68.
- [15] E. Lukevics, O. A. Pudova, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)* **1996**, 32, 1381–1418.
- [16] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927–950.
- [17] R. Tacke, O. Dannappel, M. Mühleisen in *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 427–446.

- [18] R. Tacke, O. Dannappel in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds – From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**, S. 75–86.
- [19] V. V. Negrebetsky, Y. I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1807–1831.
- [20] D. Kost, I. Kalikhman in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, S. 1339–1445.
- [21] R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem* **1999**, *44*, 221–273.
- [22] R. K. Marat, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3845–3849.
- [23] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 101–106.
- [24] R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, V. D. Mehta, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 9–26.
- [25] F. H. Carré, R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, Z. Yu, *Organometallics* **1991**, *10*, 1236–1243.
- [26] F. H. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Fanta, A. Mehdi, C. Reyé, *Organometallics* **1995**, *14*, 194–198.
- [27] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, R. Ahlrichs, U. Schneider, W. S. Sheldrick, J. Hahn, F. Kiesgen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2060–2077.
- [28] O. Dannappel, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry II — From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 453–458.
- [29] R. Gewalt, M. Kira, H. Sakurai, *Synthesis* **1996**, *1*, 111–115.
- [30] Y. Pan, J.-H. Hong, S.-B. Choi, P. Boudjouk, *Organometallics* **1997**, *16*, 1445–1451.
- [31] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. Wong Chi Man, *Organometallics* **1988**, *7*, 237–238.
- [32] J. Becht, M. Pülm, R. Tacke, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 60–64.
- [33] C. Strohmam, *Dissertation*, TU Braunschweig, **1990**.
- [34] C. Strohmam, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71.
- [35] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmam, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- [36] F. Wiesenberger, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [37] A. Lopez-Mras, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [38] J. Becht, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1991**.

- [39] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 91–98.
- [40] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1370–1376.
- [41] R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2015–2018.
- [42] R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 347–358.
- [43] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 851–861.
- [44] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Becht, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1012–1016.
- [45] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2761–2766.
- [46] J. Sperlich, J. Becht, M. Mühleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1693–1706.
- [47] J. Sperlich, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [48] O. Dannappel, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [49] R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics* **1994**, 13, 1617–1623.
- [50] R. Tacke, M. Mühleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1250–1252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1186–1188.
- [51] R. Tacke, M. Mühleisen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1431–1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1359–1360.
- [52] M. Mühleisen, R. Tacke, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1615–1617.
- [53] M. Mühleisen, R. Tacke, *Organometallics* **1994**, 13, 3740–3742.
- [54] R. Tacke, M. Mühleisen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4191–4193.
- [55] A. Lopez-Mras, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [56] J. Becht, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [57] M. Mühleisen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [58] B. Pfrommer, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [59] J. Heermann, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **1994**.
- [60] R. Tacke, M. Mühleisen, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 779–788.
- [61] O. Dannappel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1995**.

- [62] M. Mühleisen, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry II — From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 447–451.
- [63] B. Ulmer, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1996**.
- [64] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, *Organometallics* **1997**, *16*, 5648–5652.
- [65] M. Pülm, R. Tacke, *Organometallics* **1997**, *16*, 5664–5668.
- [66] R. Willeke, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1997**.
- [67] A. Biller, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1997**.
- [68] B. Pfrommer, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 415–418.
- [69] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, I. Richter, *Organometallics* **1998**, *17*, 1663–1668.
- [70] R. Tacke, J. Heermann, B. Pfrommer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2070–2072.
- [71] R. Tacke, B. Pfrommer, K. Lunkenheimer, R. Hirte, *Organometallics* **1998**, *17*, 3670–3676.
- [72] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 535–539.
- [73] I. Richter, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [74] B. Pfrommer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [75] J. Heermann, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [76] M. Penka, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1998**.
- [77] R. Tacke, J. Heermann, M. Pülm, E. Gottfried, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 99–107.
- [78] R. E. Neugebauer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [79] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Pülm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 795–805.
- [80] R. Tacke, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Bertermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 807–816.
- [81] R. Tacke, M. Pülm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2169–2177.
- [82] M. Pülm, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [83] T. Paschold, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [84] B. Ulmer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [85] R. Willeke, R. E. Neugebauer, M. Pülm, O. Dannappel, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 456–459.
- [86] R. E. Neugebauer, R. Bertermann, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 460–461.

- [87] A. Biller, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 468–472.
- [88] B. Pfrommer, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 473–477.
- [89] M. Pülm, R. Willeke, R. Tacke in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**, S. 478–488.
- [90] R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Penka, M. Pülm, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1159–1173.
- [91] D. Kost, I. Kalikhman, S. Krivonos, R. Bertermann, C. Burschka, R. E. Neugebauer, M. Pülm, R. Willeke, R. Tacke *Organometallics* **2000**, 19, 1083–1095.
- [92] R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8480–8485.
- [93] R. Tacke, B. Ulmer, B. Wagner, M. Arlt, *Organometallics* **2000**, 19, 5297–5309.
- [94] R. Tacke, M. Willeke, M. Penka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1236–1240.
- [95] R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2339–2341.
- [96] R. Tacke, R. Bertermann, O. Dannappel, R. E. Neugebauer, M. Pülm, R. Willeke, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2520–2527.
- [97] R. Tacke, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1537–1541.
- [98] R. Tacke, C. Burschka, M. Willeke, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1671–1674.
- [99] R. Tacke, C. Burschka, J. Heermann, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2211–2215.
- [100] M. Willeke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [101] R. Willeke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [102] R. Tacke, C. Burschka, J. Heermann, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 221–2215.
- [103] M. Willeke, K. Lunkenheimer, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2517–2522.
- [104] I. Richter, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 200–203.
- [105] R. Tacke, M. Penka, F. Popp, I. Richter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1025–1028.

- [106] I. Richter, M. Penka, R. Tacke, *Organometallics* **2002**, *21*, 3050–3053.
- [107] I. Richter, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [108] O. Seiler, N. Buggisch, M. Penka, R. Tacke, *The 13th International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Abstract P2-45, Guanajuato/MEX, **2002**.
- [109] M. Penka, *gepl. Dissertation*, Universität Würzburg.
- [110] O. Seiler, *gepl. Dissertation*, Universität Würzburg.
- [111] R. O. Day, T. K. Prakasha, R. R. Holmes, H. Eckert, *Organometallics* **1994**, *13*, 1285–1293.
- [112] T. K. Prakasha, S. Srinivasan, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10003–10009.
- [113] R. O. Day, T. K. Prakasha, R. R. Holmes, H. Eckert, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1995**, *100*, 211–229.
- [114] R.-M. L. Mercado, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Organometallics* **1999**, *18*, 906–914.
- [115] D. F. Evans, C. Y. Wong, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1131–1138.
- [116] N. Wiberg, *Holleman/Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin/New York, **1995**, S. 758–760.
- [117] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.
- [118] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.
- [119] A. L. Spek, PLATON, Universität Utrecht/NL, **1998**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect A* **1990**, *46*, C34.
- [120] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**, S. 15–24.
- [121] M. Boroson, T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1569–1573.
- [122] IUPAC, *Nomenklatur der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker in Zusammenarbeit mit der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Gesellschaft Österreichischer Chemiker), VCH, Weinheim, **1994**, S. 224–227.
- [123] W. Liebscher, E. Fluck, *Die systematische Nomenklatur der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1999**, S. 302–306.
- [124] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**, S. 92–94.
- [125] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, S. 303–312.

- [126] M. Schiller, *Bericht zum Anorganisch-chemischen Schwerpunktpraktikum*, Universität Würzburg, **2002**.
- [127] H.-G. Horn, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 201–231.
- [128] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331–340.
- [129] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [130] Programmsystem TURBOMOLE: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [131] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [132] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [133] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3300–3316.
- [134] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021–6030.
- [135] N. J. Clayden, C. M. Dobson, L.-Y. Lian, D. J. Smith, *J. Magn. Reson.* **1986**, 69, 476–487.
- [136] WIN-MAS (release 951208), Bruker daltonik GmbH, Bremen, **1995**.
- [137] V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5898–5908.
- [138] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, GAUSSIAN 98 (revision A.7), Gaussian Inc., Pittsburgh/USA, **1998**.
- [139] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [140] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [141] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200–206.
- [142] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [143] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.

- [144] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR - Basic Principles and Progress (Vol. 23)* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**, S. 165–262.
- [145] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560–571.
- [146] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, B. Schimmelpfennig, A. Arbuznikov, M. Kaupp, MAG-ReSpect (version 1.0), Universität Würzburg und Slowakische Akademie der Wissenschaften Bratislava/SK, **2001**.
- [147] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756–5761.
- [148] D. Sackerer, G. Nagorsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 188–192.
- [149] F. E. Hahn, M. Keck, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1402–1407.
- [150] R. Tacke, A. Stewart, J. Becht, C. Burschka, I. Richter, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1380–1387.
- [151] I. Richter, A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *33rd Organosilicon Symposium*, Abstract PB-18, Saginaw/USA, **2000**.
- [152] A. Biller, I. Richter, O. Seiler, R. Tacke, *The Ninth International Conference on Inorganic Ring Systems*, Abstract P-111, Saarbrücken, **2000**.
- [153] I. Richter, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3950–3955.
- [154] O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2427–2434.
- [155] A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3901–3908.
- [156] J. C. Grivas, A. Taurins, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 761–764.
- [157] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110–1116.
- [158] M. J. Calhorda, M. A. A. F. de C. T. Carrondo, A. R. Dias, A. M. T. Domingos, M. T. L. S. Duarte, M. H. Garcia, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 63–81.
- [159] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017–1021.
- [160] G. Rousselet, P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6395–6398.
- [161] C. S. Chin, D. Chong, B. Lee, H. Jeong, G. Won, Y. Do, Y. J. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 638–648.

- [162] J. Parr, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, D. J. Williams, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3261–3263.
- [163] A. Wissner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2739–2752.
- [164] A. Wissner, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4617–4622.
- [165] G. Schwarz, H. Alberts, H. R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1257–1270.
- [166] W. Heuchel, M. Boldhaus, C. Bliefert, *Chem.-Ztg.* **1983**, *107*, 69.
- [167] J. Schraml, H.-M. Boldhaus, F. Erdt, E. W. Krahe, C. Bliefert, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 299.
- [168] D. A. Brown, R. A. Coogan, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, D. E. Abukshima, L. Shiels, M. Ahlgren, K. Smolander, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, M. Peräkylä, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2673–2679.
- [169] M. Rimpler, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1523–1526.
- [170] R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [171] R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 51–57.
- [172] R. Tacke, M. Kropfgans, A. Tafel, F. Wiesenberger, W. S. Sheldrick, E. Mutschler, H. Egerer, N. Rettenmayr, J. Gross, M. Waelbroeck, G. Lambrecht, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 898–910.
- [173] R. Tacke, M. Strecker, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 922–930.
- [174] R. Tacke, D. Terunuma, A. Tafel, M. Mühleisen, B. Forth, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 145–154.

8 Anhang

Tab. 1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **1**, **3·2MeCN** und **5·2MeCN**.

Verbindung	1	3·2MeCN	5·2MeCN
Empirische Formel	C ₆ H ₁₃ F ₄ NOSi	C ₁₅ H ₂₇ N ₃ O ₆ Si	C ₁₆ H ₂₉ N ₃ O ₆ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	219.26	373.49	387.51
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ(MoKα) [pm]	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P2₁/n</i> (14)
<i>a</i> [pm]	606.92(7)	1320.7(3)	1322.0(3)
<i>b</i> [pm]	3543.1(6)	1436.7(3)	1272.2(3)
<i>c</i> [pm]	1239.71(14)	2109.7(4)	1366.0(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.366(14)	90	117.52(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [μm ³]	2661.3(6)	4003.1(14)	2037.5(7)
<i>Z</i>	12	8	4
<i>D</i> (ber.) [g·cm ⁻³]	1.642	1.239	1.263
μ [mm ⁻¹]	0.291	0.151	0.150
<i>F</i> (000)	1368	1600	832
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.3 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.4
Meßbereich 2θ [°]	4.02–49.96	4.62–49.52	4.64–53.94
Index-Breite	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	16664	12253	16798
unabhängige Reflexe	4468	3416	4224
<i>R</i> _{int}	0.0475	0.0789	0.0255
zur Verfeinerung benutzt	4468	3416	4224
verfeinerte Parameter	355	238	245
<i>S</i> ^{a)}	1.041	0.907	1.048
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0567/1.1048	0.661/0.0000	0.0596/0.0989
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0342	0.0431	0.0321
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0980	0.1094	0.0915
max./min. Rest- elektronendichte [e·μm ⁻³]	+0.355/-0.294	+0.264/-0.381	+0.244/-0.235

Tab. 2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **6**·2CHCl₃, **7**·MeCN und **12**.

Verbindung	6 ·2CHCl ₃	7 ·MeCN	12
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₆ F ₂ N ₂ O ₂ Si	C ₁₉ H ₂₉ F ₂ N ₃ O ₂ Si	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O ₄ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	533.16	397.54	425.56
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ(MoKα) [pm]	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [pm]	1304.2(3)	1320.5(3)	997.04(8)
<i>b</i> [pm]	1646.9(3)	1010.6(2)	1166.01(10)
<i>c</i> [pm]	1197.7(2)	1629.2(3)	1933.5(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	113.75(3)	106.20(3)	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [μm ³]	2354.8(8)	2087.8(7)	2247.9(4)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> (ber.) [g·cm ⁻³]	1.504	1.265	1.257
μ [mm ⁻¹]	0.809	0.148	0.137
<i>F</i> (000)	1096	848	904
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.3	0.5 × 0.5 × 0.4	0.3 × 0.2 × 0.1
Meßbereich 2θ [°]	4.62–56.10	4.80–54.08	4.22–52.90
Index-Breite	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	30017	23066	14850
unabhängige Reflexe	5647	4276	4610
<i>R</i> _{int}	0.0786	0.0360	0.0624
zur Verfeinerung benutzt	5647	4276	4610
verfeinerte Parameter	252	282	277
<i>S</i> ^{a)}	1.062	1.034	0.961
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.891/2.4736	0.0493/0.3382	0.0446/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0632	0.0311	0.0415
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1802	0.0853	0.0794
max./min. Rest- elektronendichte [e·μm ⁻³]	+0.959/-0.936	+0.249/-0.197	+0.153/-0.174

Tab. 3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **13** und *mer-29*·2.42MeOH.

Verbindung	13	<i>mer-29</i> ·2.42MeOH
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₁ N ₃ O ₄ Si	C _{31.42} H _{44.68} N ₅ O _{8.42} Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	453.61	655.41
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
λ(MoKα) [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [pm]	884.50(18)	1261.1(2)
<i>b</i> [pm]	2435.0(5)	1302.41(18)
<i>c</i> [pm]	1138.5(2)	1320.83(19)
α [°]	90	112.741(15)
β [°]	102.71(3)	92.815(19)
γ [°]	90	115.414(17)
<i>V</i> [μm ³]	2392.0(8)	1746.0(5)
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> (ber.) [g·cm ⁻³]	1.260	1.247
μ [mm ⁻¹]	0.133	0.123
<i>F</i> (000)	968	699
Kristalldimensionen [mm]	0.6 × 0.1 × 0.1	0.5 × 0.4 × 0.3
Meßbereich 2θ [°]	4.96–53.66	5.68–56.30
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	13876	18781
unabhängige Reflexe	8123	7796
<i>R</i> _{int}	0.0618	0.0416
zur Verfeinerung benutzt	8123	7796
verfeinerte Parameter	591	432
<i>S</i> ^{a)}	0.925	1.005
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0680/0.0000	0.1202/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0488	0.0602
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1208	0.1915
max./min. Rest- elektronendichte [e·μm ⁻³]	+0.364/-0.424	+0.535/-0.406

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

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

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

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

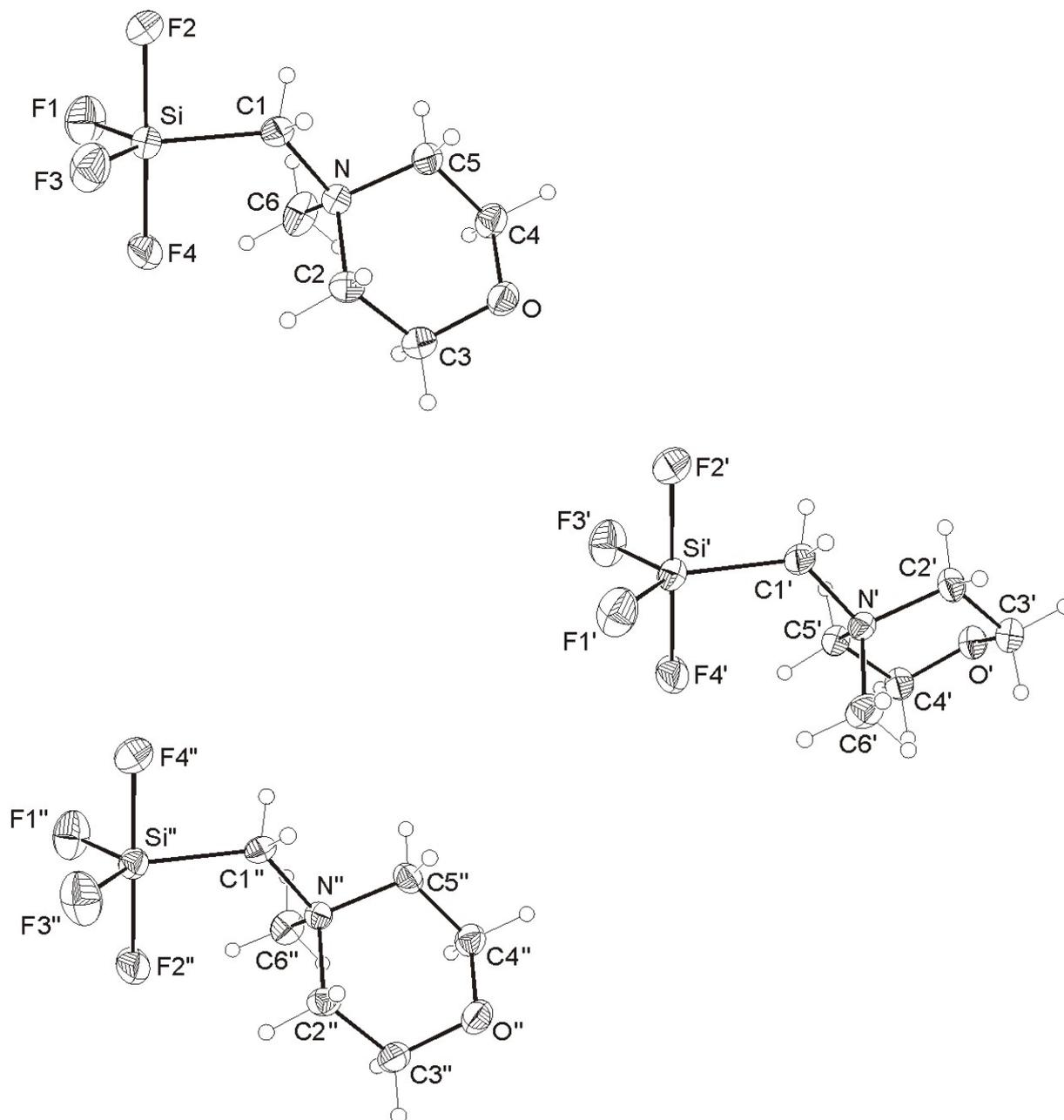


Abb. 44: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **1** [Molekül 1 (oben), Molekül 2 (Mitte), Molekül 3 (unten)] mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **1**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	-1990(3)	8602(1)	5627(2)	24(1)
C2	-3434(3)	9181(1)	6492(1)	27(1)
C3	-4349(3)	9576(1)	6285(2)	32(1)
C4	-5045(3)	9460(1)	4449(2)	28(1)
C5	-4186(3)	9059(1)	4581(2)	28(1)

C6	-382(3)	9222(1)	5252(2)	36(1)
N	-2462(2)	9021(1)	5505(1)	20(1)
O	-5966(2)	9585(1)	5408(1)	27(1)
F1	2785(2)	8370(1)	6281(1)	45(1)
F2	-227(2)	7987(1)	5892(1)	38(1)
F3	-428(2)	8175(1)	7665(1)	38(1)
F4	737(2)	8778(1)	7287(1)	40(1)
Si	235(1)	8387(1)	6583(1)	23(1)
C1'	3521(3)	6917(1)	8534(2)	23(1)
C2'	6148(3)	7348(1)	9450(2)	24(1)
C3'	6775(3)	7749(1)	9759(2)	25(1)
C4'	3173(3)	7957(1)	9363(2)	27(1)
C5'	2381(3)	7566(1)	9032(2)	22(1)
C6'	4909(3)	7465(1)	7544(2)	31(1)
N'	4218(2)	7329(1)	8616(1)	20(1)
O'	4949(2)	7942(1)	10171(1)	26(1)
F1'	1554(2)	6553(1)	6437(1)	39(1)
F2'	1906(2)	6306(1)	8170(1)	40(1)
F3'	-1290(2)	6659(1)	8020(1)	40(1)
F4'	399(2)	7131(1)	7090(1)	40(1)
Si'	1170(1)	4905(1)	1782(1)	42(1)
C1''	2683(3)	4709(1)	4015(1)	23(1)
C2''	1367(3)	4118(1)	4877(2)	23(1)
C3''	2070(3)	3745(1)	5388(2)	28(1)
C4''	5747(3)	3932(1)	5615(2)	27(1)
C5''	5216(3)	4315(1)	5120(2)	25(1)
C6''	3775(3)	4088(1)	3328(2)	29(1)
N''	3232(2)	4303(1)	4318(1)	19(1)
O''	3914(2)	3787(1)	6139(1)	29(1)
F1''	613(2)	4905(1)	1782(1)	42(1)
F2''	-784(2)	4441(1)	2876(1)	47(1)
F3''	-2039(2)	5009(1)	3473(1)	42(1)
F4''	1286(2)	5300(1)	3263(1)	40(1)
Si''	294(1)	4866(1)	3047(1)	22(1)

Tab. 5: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 1.

C1–N	151.5(2)	C5'–N'	151.0(2)
C1–Si	190.36(18)	C6'–N'	149.8(2)
C2–N	150.1(2)	F1'–Si'	160.34(12)
C2–C3	152.4(2)	F2'–Si'	166.73(12)

C3–O1	142.2(2)	F3'–Si'	161.72(13)
C4–O1	141.4(2)	F4'–Si'	165.24(12)
C4–C5	151.7(2)	C1''–N''	151.8(2)
C5–N	151.2(2)	C1''–Si''	191.04(18)
C6–N	149.9(2)	C2''–N''	151.0(2)
F1–Si	161.44(13)	C2''–C3''	151.7(2)
F2–Si	167.08(11)	C3''–O1''	142.2(2)
F3–Si	160.75(12)	C4''–O1''	141.8(2)
F4–Si	165.73(12)	C4''–C5''	151.6(2)
C1'–N'	152.1(2)	C5''–N''	151.7(2)
C1'–Si'	190.71(17)	C6''–N''	149.7(2)
C2'–N'	151.6(2)	F1''–Si''	159.67(13)
C2'–C3'	151.8(2)	F2''–Si''	165.16(12)
C3'–O1'	142.2(2)	F3''–Si''	162.06(13)
C4'–O1'	142.8(2)	F4''–Si''	166.63(12)
C4'–C5'	151.7(2)		
C1–N–C2	111.70(14)	N'–C1'–Si'	126.01(11)
C1–N–C5	106.42(13)	F1'–Si'–C1'	122.38(8)
C1–N–C6	109.24(13)	F1'–Si'–F2'	90.17(7)
C2–C3–O	112.16(15)	F1'–Si'–F3'	114.89(7)
C2–N–C5	107.24(14)	F1'–Si'–F4'	91.14(7)
C2–N–C6	111.52(15)	F2'–Si'–C1'	84.39(7)
C3–C2–N	111.53(15)	F2'–Si'–F3'	89.21(7)
C3–O–C4	110.28(14)	F2'–Si'–F4'	178.51(8)
C4–C5–N	112.62(15)	F3'–Si'–C1'	122.31(8)
C5–C4–O	110.70(15)	F3'–Si'–F4'	89.60(7)
C5–N–C6	110.60(14)	F4'–Si'–C1'	95.50(7)
N–C1–Si	125.27(12)	C1''–N''–C2''	111.36(13)
F1–Si–C1	121.67(8)	C1''–N''–C5''	106.81(12)
F1–Si–F2	89.14(7)	C1''–N''–C6''	109.54(13)
F1–Si–F3	117.82(7)	C2''–C3''–O''	111.94(15)
F1–Si–F4	90.17(7)	C2''–N''–C5''	107.38(13)
F2–Si–C1	85.97(7)	C2''–N''–C6''	111.28(14)
F2–Si–F3	89.42(7)	C3''–C2''–N''	111.69(14)
F2–Si–F4	178.64(6)	C3''–O''–C4''	110.24(14)
F3–Si–C1	120.20(8)	C4''–C5''–N''	112.39(14)
F3–Si–F4	89.86(7)	C5''–C4''–O''	110.89(15)
F4–Si–C1	95.39(7)	C5''–N''–C6''	110.36(14)
C1'–N'–C2'	106.78(12)	N''–C1''–Si''	125.46(11)

C1'-N'-C5'	110.38(13)	F1''-Si''-C1''	120.70(8)
C1'-N'-C6'	109.95(13)	F1''-Si''-F2''	91.27(8)
C2'-C3'-O'	110.63(15)	F1''-Si''-F3''	116.86(7)
C2'-N'-C5'	107.37(13)	F1''-Si''-F4''	90.90(7)
C2'-N'-C6'	110.18(14)	F2''-Si''-C1''	95.39(7)
C3'-C2'-N'	112.71(14)	F2''-Si''-F3''	88.76(8)
C3'-O'-C4'	109.78(14)	F2''-Si''-F4''	177.11(8)
C4'-C5'-N'	111.85(14)	F3''-Si''-C1''	122.12(8)
C5'-C4'-O'	111.68(14)	F3''-Si''-F4''	88.56(7)
C5'-N'-C6'	112.01(14)	F4''-Si''-C1''	85.12(7)

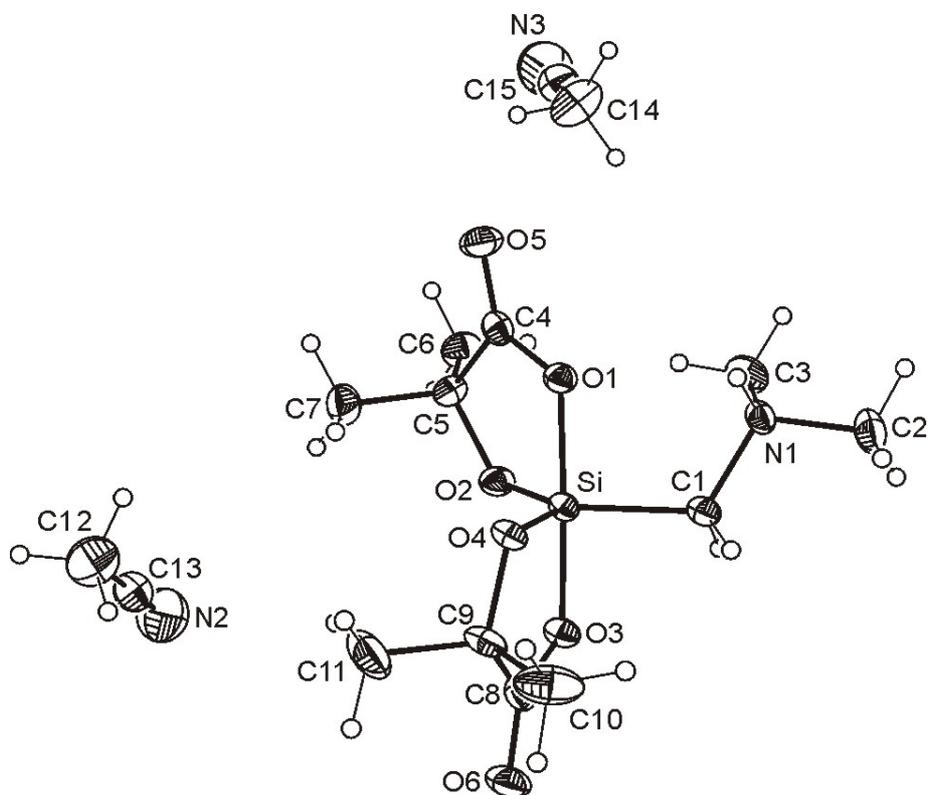


Abb. 45: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3·2MeCN** mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **3·2MeCN**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	4403(2)	1368(2)	4326(2)	20(1)
C2	6085(2)	1375(2)	3804(1)	30(1)
C3	5805(2)	2316(2)	4752(1)	31(1)
C4	4628(2)	1031(2)	6092(1)	21(1)
C5	3761(2)	1708(2)	6198(1)	21(1)
C6	4142(2)	2624(2)	6462(1)	30(1)

C7	2985(2)	1256(2)	6641(1)	32(1)
C8	1825(2)	772(2)	4478(1)	22(1)
C9	2149(2)	-164(2)	4746(1)	26(1)
C10	2300(2)	-858(2)	4209(2)	44(1)
C11	1384(2)	-509(2)	5227(2)	46(1)
C12	258(2)	-48(2)	7082(1)	47(1)
C13	71(2)	922(2)	6941(1)	37(1)
C14	7086(3)	2553(2)	6877(1)	51(1)
C15	7198(2)	3410(2)	7225(1)	42(1)
N1	5529(1)	1440(1)	4420(1)	20(1)
N2	-85(2)	1674(2)	6825(1)	62(1)
N3	7285(3)	4077(2)	7502(2)	70(1)
O1	4624(1)	680(1)	5510(1)	20(1)
O2	3294(1)	1850(1)	5588(1)	22(1)
O3	2499(1)	1430(1)	4573(1)	21(1)
O4	3106(1)	-7(1)	5058(1)	19(1)
O5	5245(1)	813(1)	6493(1)	30(1)
O6	1023(1)	899(1)	4203(1)	32(1)
Si	3576(1)	1072(1)	5030(1)	17(1)

Tab. 7: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 3-2MeCN.

C1–N1	150.3(3)	C8–O6	122.2(3)
C1–Si	189.2(2)	C9–C10	152.4(4)
C2–N1	149.6(3)	C9–C11	151.5(3)
C3–N1	148.6(3)	C9–O4	144.3(3)
C4–C5	151.9(3)	C12–C13	144.6(4)
C4–O1	132.8(3)	C13–N2	112.7(4)
C4–O5	121.6(3)	C14–C15	144.1(5)
C5–C6	151.5(3)	C15–N3	112.9(4)
C5–C7	153.1(3)	O1–Si	180.48(15)
C5–O2	144.2(3)	O2–Si	166.51(16)
C8–C9	152.0(3)	O3–Si	179.42(16)
C8–O3	131.3(3)	O4–Si	167.14(16)
C1–N1–C2	111.52(18)	C8–C9–O4	106.16(18)
C1–N1–C3	111.27(18)	C8–O3–Si	114.38(14)
C1–Si–O1	93.87(8)	C9–C8–O3	112.91(18)
C1–Si–O2	122.23(10)	C9–C8–O6	123.6(2)
C1–Si–O3	88.39(9)	C9–O4–Si	116.99(14)

C1–Si–O4	116.78(9)	C10–C9–C11	111.8(2)
C2–N1–C3	110.05(19)	C10–C9–O4	109.09(19)
C4–C5–C6	111.10(19)	C11–C9–O4	109.3(2)
C4–C5–C7	108.85(19)	C12–C13–N2	179.1(3)
C4–C5–O2	106.33(17)	C14–C15–N3	179.4(4)
C4–O1–Si	113.77(14)	N1–C1–Si	118.89(15)
C5–C4–O1	112.13(18)	O1–C4–O5	123.3(2)
C5–C4–O5	124.6(2)	O1–Si–O2	89.15(7)
C5–O2–Si	116.11(13)	O1–Si–O3	177.49(8)
C6–C5–C7	111.5(2)	O1–Si–O4	88.55(8)
C6–C5–O2	110.27(18)	O2–Si–O3	90.57(8)
C7–C5–O2	108.58(19)	O2–Si–O4	120.97(8)
C8–C9–C10	109.8(2)	O3–C8–O6	123.5(2)
C8–C9–C11	110.5(2)	O3–Si–O4	89.46(7)

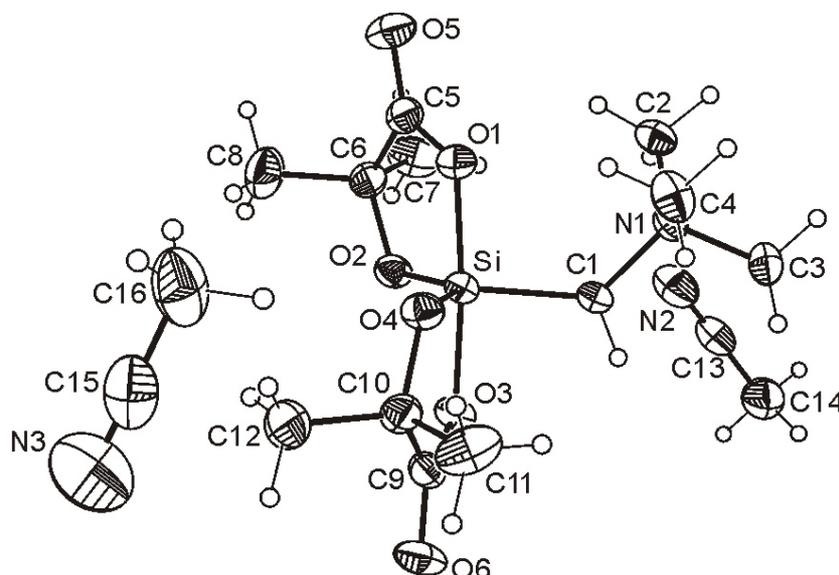


Abb. 46: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **5·2MeCN** mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **5·2MeCN**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	7832(1)	4543(1)	2558(1)	24(1)
C2	6247(1)	3573(1)	1022(1)	32(1)
C3	6481(1)	3574(1)	2885(1)	32(1)
C4	7863(1)	2612(1)	2448(1)	36(1)
C5	8128(1)	4514(1)	-26(1)	28(1)
C6	8107(1)	5707(1)	67(1)	30(1)

C7	6875(1)	6090(1)	-487(1)	45(1)
C8	8811(2)	6216(1)	-421(2)	53(1)
C9	10509(1)	5722(1)	3949(1)	28(1)
C10	11053(1)	4781(1)	3680(1)	31(1)
C11	11422(2)	3959(1)	4591(1)	48(1)
C12	12052(2)	5136(2)	3497(2)	62(1)
C13	4837(1)	6299(1)	2278(1)	37(1)
C14	4441(2)	6795(1)	2995(2)	51(1)
C15	14557(3)	3502(2)	3790(3)	55(1)
C16	13991(3)	2564(2)	3206(3)	62(1)
N1	7110(1)	3555(1)	2210(1)	24(1)
N2	5160(1)	5922(1)	1717(1)	46(1)
N3	15013(3)	4240(3)	4239(3)	90(1)
O1	8503(1)	4052(1)	943(1)	27(1)
O2	8599(1)	5942(1)	1214(1)	28(1)
O3	9458(1)	5884(1)	3195(1)	27(1)
O4	10193(1)	4343(1)	2678(1)	29(1)
O5	7820(1)	4045(1)	-888(1)	42(1)
O6	10999(1)	6265(1)	4772(1)	41(1)
Si	3576(1)	1072(1)	5030(1)	17(1)

Tab. 9: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 5-2MeCN.

C1–N1	151.51(14)	C9–O6	121.90(16)
C1–Si	191.50(12)	C10–C11	152.34(19)
C2–N1	149.21(18)	C10–C12	152.25(19)
C3–N1	150.33(15)	C10–O4	142.77(17)
C4–N1	149.58(15)	C13–C14	145.1(2)
C5–C6	152.48(18)	C13–N2	114.17(19)
C5–O1	131.81(15)	C15–C16	143.8(5)
C5–O5	121.08(15)	C15–N3	113.1(4)
C6–C7	152.3(2)	O1–Si	178.29(9)
C6–C8	151.69(18)	O2–Si	166.27(9)
C6–O2	142.30(15)	O3–Si	181.24(9)
C9–C10	152.63(18)	O4–Si	165.72(10)
C9–O3	130.76(17)		
C1–N1–C2	112.50(9)	C9–C10–C12	110.44(13)
C1–N1–C3	108.15(9)	C9–C10–O4	106.43(10)
C1–N1–C4	109.79(10)	C9–O3–Si	114.30(8)

C1–Si–O1	98.46(5)	C10–C9–O3	112.36(10)
C1–Si–O2	116.62(5)	C10–C9–O6	123.85(12)
C1–Si–O3	86.78(5)	C10–O4–Si	117.91(8)
C1–Si–O4	117.74(5)	C11–C10–C12	111.28(14)
C2–N1–C3	107.80(10)	C11–C10–O4	109.14(12)
C2–N1–C4	110.26(10)	C12–C10–O4	108.94(11)
C3–N1–C4	108.21(9)	C14–C13–N2	178.96(15)
C5–C6–C7	109.48(11)	C16–C15–N3	178.7(4)
C5–C6–C8	110.44(11)	N1–C1–Si	125.15(7)
C5–C6–O2	106.49(9)	O1–C5–O5	123.97(12)
C5–O1–Si	114.55(7)	O1–Si–O2	89.52(5)
C6–C5–O1	111.94(10)	O1–Si–O3	174.70(4)
C6–C5–O5	124.07(11)	O1–Si–O4	89.29(5)
C6–O2–Si	117.27(7)	O2–Si–O3	87.42(5)
C7–C6–C8	112.17(12)	O2–Si–O4	125.18(5)
C7–C6–O2	108.65(11)	O3–C9–O6	123.79(12)
C8–C6–O2	109.44(12)	O3–Si–O4	88.95(5)
C9–C10–C11	110.46(10)		

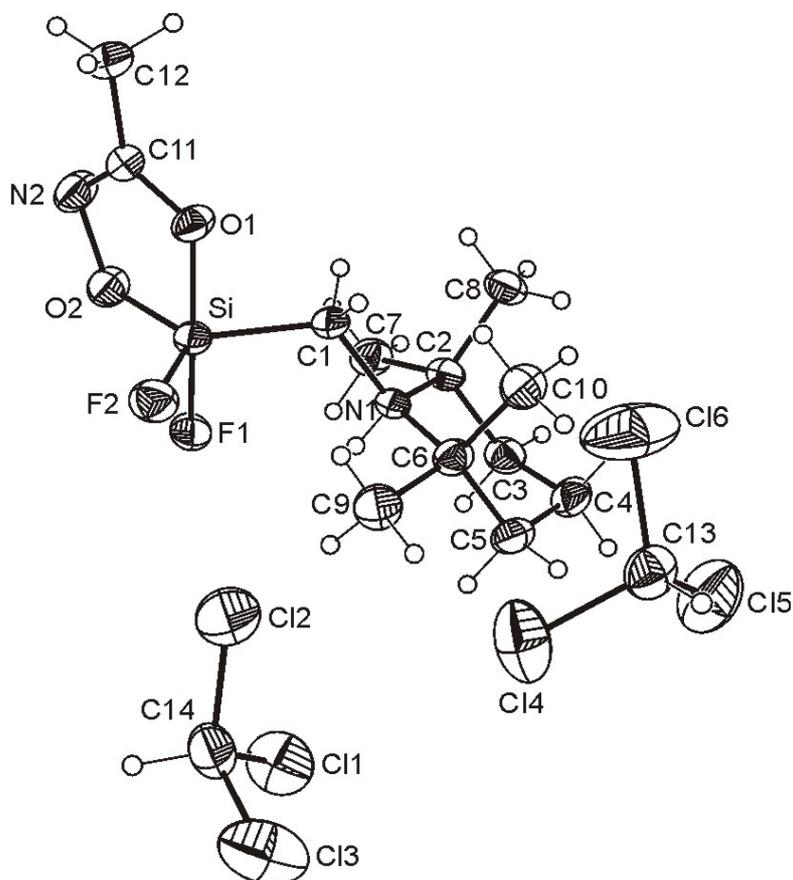


Abb. 47: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von $6 \cdot 2\text{CHCl}_3$ mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **6**-2CHCl₃.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	3528(2)	5200(2)	7265(2)	27(1)
C2	3591(2)	6595(2)	8234(2)	28(1)
C3	3316(2)	7022(2)	9223(3)	33(1)
C4	2153(3)	6839(2)	9150(3)	37(1)
C5	2052(2)	5936(2)	9308(3)	34(1)
C6	2193(2)	5431(2)	8307(3)	29(1)
C7	4852(2)	6660(2)	8579(3)	35(1)
C8	2951(3)	6986(2)	6987(3)	37(1)
C9	2288(3)	4541(2)	8676(3)	39(1)
C10	1194(2)	5557(2)	7085(3)	39(1)
C11	4746(2)	3963(2)	5676(2)	28(1)
C12	4439(3)	3738(2)	4374(3)	42(1)
C13	-1642(3)	4307(2)	7460(3)	43(1)
C14	1834(3)	2101(2)	10323(3)	48(1)
N1	3323(2)	5671(1)	8243(2)	24(1)
N2	5770(2)	4053(2)	6417(2)	38(1)
O1	3945(2)	4075(1)	6068(2)	31(1)
O2	5790(2)	4281(1)	7588(2)	35(1)
Cl1	2226(1)	3048(1)	11021(1)	65(1)
Cl2	1460(1)	2182(1)	8748(1)	78(1)
Cl3	717(1)	1713(1)	10625(1)	79(1)
Cl4	-686(1)	3605(1)	8417(1)	73(1)
Cl5	-1362(1)	5256(1)	8148(1)	73(1)
Cl6	-1578(1)	4309(1)	6033(1)	98(1)
F1	5182(2)	4588(1)	9127(1)	37(1)
F2	4074(2)	3480(1)	7996(2)	42(1)
Si	4535(1)	4310(1)	7669(1)	26(1)

Tab. 11: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6**-2CHCl₃.

C1–N1	151.6(3)	C11–N2	128.0(4)
C1–Si	189.6(3)	C11–O1	131.9(3)
C2–C3	153.9(4)	C13–Cl4	174.8(4)
C2–C7	152.9(4)	C13–Cl5	173.5(4)
C2–C8	152.9(4)	C13–Cl6	174.4(4)
C2–N1	156.2(3)	C14–Cl1	174.6(4)
C3–C4	151.5(4)	C14–Cl2	175.3(4)

C4–C5	151.1(5)	C14–Cl3	175.7(4)
C5–C6	152.9(4)	N2–O2	144.2(3)
C6–C9	152.3(4)	O1–Si	179.8(2)
C6–C10	153.1(4)	O2–Si	167.8(2)
C6–N1	155.8(3)	F1–Si	166.84(18)
C11–C12	149.2(4)	F2–Si	160.5(2)
C1–N1–C2	112.6(2)	C10–C6–N1	112.1(2)
C1–N1–C6	111.9(2)	C11–N2–O2	108.1(2)
C1–Si–O1	86.51(11)	C11–O1–Si	110.48(17)
C1–Si–O2	126.77(12)	C12–C11–N2	121.3(3)
C1–Si–F1	93.55(11)	C12–C11–O1	119.3(3)
C1–Si–F2	115.57(12)	N1–C1–Si	121.19(18)
C2–C3–C4	113.8(2)	N2–C11–O1	119.4(2)
C2–N1–C6	117.8(2)	N2–O2–Si	115.30(16)
C3–C2–C7	108.6(2)	O1–Si–O2	86.60(10)
C3–C2–C8	110.7(2)	O1–Si–F1	173.94(10)
C3–C4–C5	109.0(2)	O1–Si–F2	92.05(10)
C4–C3–C2	113.8(2)	O2–Si–F1	88.53(10)
C4–C5–C6	113.1(2)	O2–Si–F2	117.38(11)
C5–C6–C9	108.5(2)	Cl1–C14–Cl2	110.4(2)
C5–C6–C10	110.6(2)	Cl1–C14–Cl3	109.5(2)
C5–C6–N1	108.4(2)	Cl2–C14–Cl3	110.8(2)
C7–C2–C8	109.9(2)	Cl4–C13–Cl5	109.02(19)
C7–C2–N1	106.6(2)	Cl4–C13–Cl6	110.0(2)
C8–C2–N1	112.4(2)	Cl5–C13–Cl6	112.3(2)
C9–C6–C10	110.3(3)	F1–Si–F2	93.39(10)
C9–C6–N1	106.9(2)	O3–Si–O4	89.46(7)

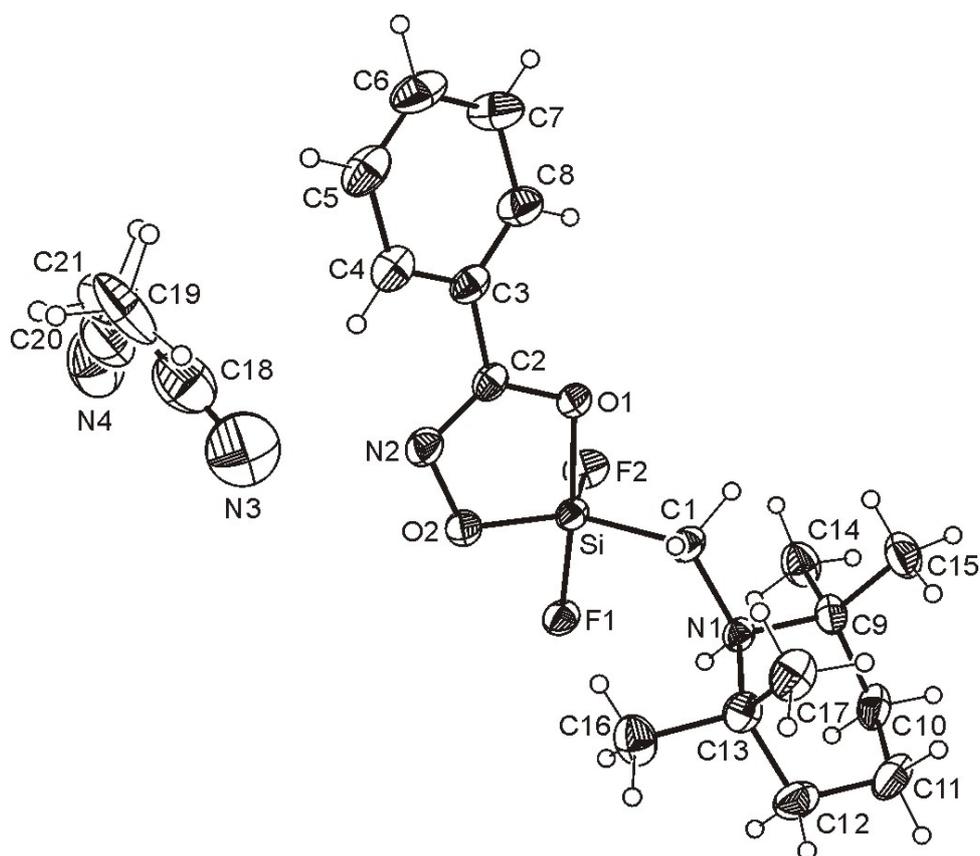


Abb. 48: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von 7-MeCN mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas.

Tab. 12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von 7-MeCN.

Atom	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
C1	1910(1)	10006(1)	1631(1)	28(1)
C2	2953(1)	6707(1)	1770(1)	25(1)
C3	3701(1)	5859(1)	2392(1)	28(1)
C4	4546(1)	5275(1)	2172(1)	33(1)
C5	5194(1)	4388(1)	2729(1)	40(1)
C6	5020(1)	4093(1)	3502(1)	46(1)
C7	4198(1)	4684(2)	3732(1)	48(1)
C8	3533(1)	5569(1)	3176(1)	37(1)
C9	749(1)	11939(1)	1820(1)	28(1)
C10	192(1)	13167(1)	1353(1)	35(1)
C11	924(1)	14101(1)	1065(1)	41(1)
C12	1401(1)	13375(1)	447(1)	37(1)
C13	2040(1)	12146(1)	828(1)	29(1)
C14	-84(1)	10956(1)	1921(1)	39(1)
C15	1491(1)	12312(1)	2695(1)	39(1)
C16	2255(1)	11338(1)	101(1)	41(1)

C17	3080(1)	12538(1)	1468(1)	39(1)
C18	6299(2)	5063(3)	647(2)	59(1)
C19	6470(5)	3664(10)	803(6)	76(2)
C20	5588(9)	3520(8)	403(5)	59(2)
C21	6630(14)	3990(30)	844(16)	76(9)
N1	1344(1)	11258(1)	1235(1)	23(1)
N2	2847(1)	6582(1)	966(1)	31(1)
N3	6153(2)	6154(3)	518(2)	79(1)
N4	4766(7)	3174(8)	58(5)	74(3)
O1	2359(1)	7570(1)	2040(1)	28(1)
O2	2041(1)	7485(1)	524(1)	30(1)
F1	640(1)	8979(1)	255(1)	30(1)
F2	467(1)	7733(1)	1424(1)	36(1)
Si	1445(1)	8340(1)	1143(1)	23(1)

Tab. 13: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 7·MeCN.

C1–N1	151.87(14)	C10–C11	151.6(2)
C1–Si	189.01(12)	C11–C12	151.7(2)
C2–C3	147.62(16)	C12–C13	153.21(18)
C2–N2	128.42(15)	C13–C16	152.91(17)
C2–O1	132.71(14)	C13–C17	152.58(18)
C3–C4	139.52(18)	C13–N1	155.92(15)
C3–C8	138.72(18)	C18–C19	144.3(9)
C4–C5	138.81(18)	C18–N3	112.8(4)
C5–C6	137.4(2)	C20–C21	144.3(16)
C6–C7	137.9(2)	C20–N4	113.0(10)
C7–C8	139.55(19)	N2–O2	143.44(13)
C9–C10	153.19(17)	O1–Si	179.18(10)
C9–C14	152.51(18)	O2–Si	168.13(9)
C9–C15	153.44(17)	F1–Si	166.92(9)
C9–N1	155.50(15)	F2–Si	160.80(9)
C1–N1–C9	112.39(9)	C10–C11–C12	108.86(10)
C1–N1–C13	112.41(9)	C11–C12–C13	114.04(11)
C1–Si–O1	88.77(5)	C12–C13–C16	108.64(11)
C1–Si–O2	123.98(5)	C12–C13–C17	110.79(10)
C1–Si–F1	94.20(5)	C12–C13–N1	108.35(10)
C1–Si–F2	114.35(5)	C14–C9–C15	110.65(11)
C2–C3–C4	119.94(11)	C14–C9–N1	106.30(9)

C2–C3–C8	120.41(12)	C15–C9–N1	112.18(10)
C2–N2–O2	107.73(9)	C16–C13–C17	109.99(12)
C2–O1–Si	109.95(7)	C16–C13–N1	106.33(9)
C3–C2–N2	120.33(11)	C17–C13–N1	112.57(10)
C3–C2–O1	119.88(10)	C19–C18–N3	179.2(4)
C3–C4–C5	119.76(13)	C21–C20–N4	178.8(17)
C3–C8–C7	119.91(13)	N1–C1–Si	120.00(8)
C4–C3–C8	119.53(11)	N2–C2–O1	119.74(10)
C4–C5–C6	120.59(14)	N2–O2–Si	115.52(7)
C5–C6–C7	120.04(13)	O1–Si–O2	86.85(4)
C6–C7–C8	120.15(14)	O1–Si–F1	175.09(4)
C9–C10–C11	113.50(11)	O1–Si–F2	90.81(5)
C9–N1–C13	117.70(9)	O2–Si–F1	88.25(4)
C10–C9–C14	108.70(11)	O2–Si–F2	121.53(5)
C10–C9–C15	110.87(10)	F1–Si–F2	91.52(4)
C10–C9–N1	107.96(9)		

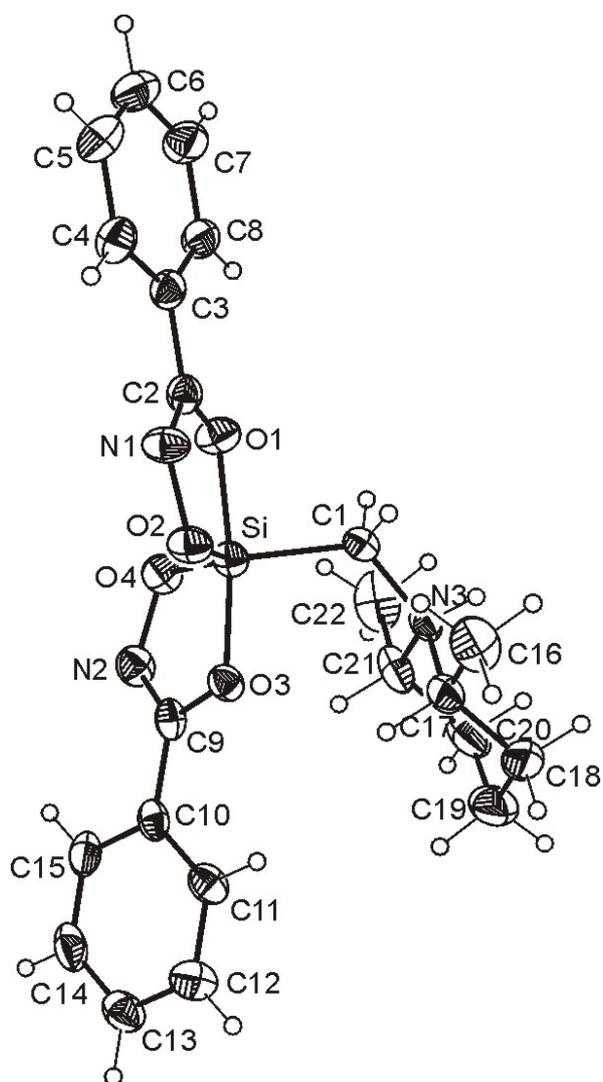


Abb. 49: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **12** mit Angabe des verwendeten Numerierungsschemas.

Tab. 14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **12**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	2332(2)	6793(2)	82(1)	28(1)
C2	3308(2)	7084(2)	1798(1)	27(1)
C3	2631(2)	7336(2)	2457(1)	29(1)
C4	3277(2)	7967(2)	2975(1)	35(1)
C5	2624(2)	8186(2)	3596(1)	43(1)
C6	1340(2)	7776(2)	3706(1)	47(1)
C7	694(2)	7156(2)	3192(1)	43(1)
C8	1340(2)	6932(2)	2573(1)	33(1)
C9	5312(2)	4864(1)	-83(1)	27(1)
C10	6333(2)	4487(1)	-587(1)	28(1)
C11	6733(2)	5201(2)	-1126(1)	32(1)

C12	7659(2)	4818(2)	-1610(1)	39(1)
C13	8215(2)	3736(2)	-1555(1)	38(1)
C14	7828(2)	3020(2)	-1016(1)	42(1)
C15	6894(2)	3391(2)	-536(1)	36(1)
C16	3322(2)	8653(2)	-801(1)	51(1)
C17	3280(2)	7436(2)	-1077(1)	36(1)
C18	2940(2)	7405(2)	-1845(1)	53(1)
C19	2905(3)	6194(3)	-2129(1)	67(1)
C20	1927(2)	5469(2)	-1723(1)	52(1)
C21	2214(2)	5474(2)	-950(1)	40(1)
C22	1184(3)	4763(2)	-557(1)	57(1)
N1	4423(2)	7582(1)	1643(1)	32(1)
N2	4742(2)	4139(1)	323(1)	34(1)
N3	2248(2)	6713(1)	-694(1)	28(1)
O1	2755(1)	6350(1)	1363(1)	33(1)
O2	4822(1)	7160(1)	971(1)	31(1)
O3	4961(1)	5976(1)	-54(1)	27(1)
O4	3823(1)	4756(1)	755(1)	33(1)
Si	3763(1)	6182(1)	611(1)	25(1)

Tab. 15: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **12**.

C1–N3	150.6(2)	C12–C13	138.2(3)
C1–Si	189.54(18)	C13–C14	139.0(3)
C2–C3	147.2(2)	C14–C15	138.4(3)
C2–N1	129.0(2)	C16–C17	151.7(3)
C2–O1	132.0(2)	C17–C18	152.2(3)
C3–C4	140.0(3)	C17–N3	152.3(2)
C3–C8	138.9(3)	C18–C19	151.5(4)
C4–C5	139.0(3)	C19–C20	151.0(4)
C5–C6	138.3(3)	C20–C21	152.1(3)
C6–C7	138.7(3)	C21–C22	152.2(3)
C7–C8	138.4(3)	C21–N3	152.7(2)
C9–C10	147.5(3)	N1–O2	144.43(19)
C9–N2	128.6(2)	N2–O4	143.3(2)
C9–O3	134.5(2)	O1–Si	177.85(13)
C10–C11	139.2(3)	O2–Si	170.25(13)
C10–C15	139.9(2)	O3–Si	177.12(13)
C11–C12	138.8(3)	O4–Si	168.69(12)

C1–N3–C17	114.33(14)	C11–C10–C15	118.98(17)
C1–N1–C21	112.52(14)	C11–C12–C13	120.63(18)
C1–Si–O1	88.55(7)	C12–C13–C14	119.55(18)
C1–Si–O2	115.84(7)	C13–C14–C15	120.19(18)
C1–Si–O3	99.60(7)	C16–C17–C18	111.85(19)
C1–Si–O4	119.09(8)	C16–C17–N3	111.44(16)
C2–C3–C4	120.94(16)	C17–C18–C19	112.4(2)
C2–C3–C8	119.80(16)	C17–N3–C21	112.43(15)
C2–N1–O2	107.08(14)	C18–C17–N3	108.03(17)
C2–O1–Si	110.85(10)	C18–C19–C20	110.37(18)
C3–C2–N1	120.44(16)	C19–C20–C21	112.8(2)
C3–C2–O1	119.33(15)	C20–C21–C22	111.21(19)
C3–C4–C5	119.97(19)	C20–C21–N3	109.03(17)
C3–C8–C7	120.49(18)	C22–C21–N3	111.58(17)
C4–C3–C8	119.26(17)	N1–C2–O1	120.23(16)
C4–C5–C6	120.1(2)	N1–O2–Si	115.12(10)
C5–C6–C7	120.08(19)	N2–C9–O3	119.56(7)
C6–C7–C8	120.04(19)	N2–O4–Si	114.93(9)
C9–C10–C11	120.90(15)	N3–C1–Si	123.83(12)
C9–C10–C15	120.11(17)	O1–Si–O2	86.71(6)
C9–N2–O4	107.95(14)	O1–Si–O3	171.68(6)
C9–O3–Si	109.67(10)	O1–Si–O4	89.63(6)
C10–C9–N2	120.80(16)	O2–Si–O3	88.24(6)
C10–C9–O3	119.63(14)	O2–Si–O4	124.81(7)
C10–C11–C12	120.17(16)	O3–Si–O4	87.84(6)
C10–C15–C14	120.47(19)		

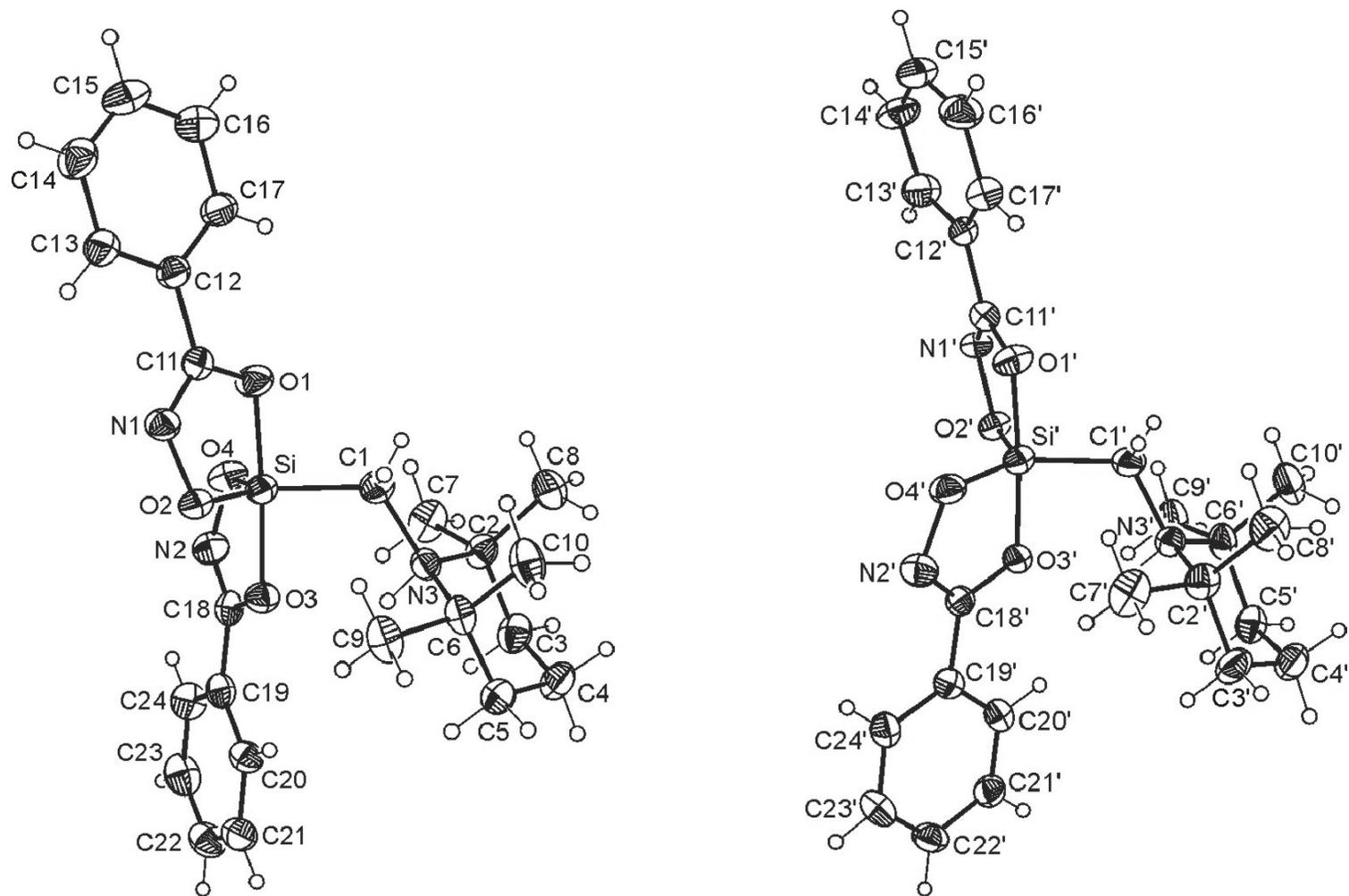


Abb. 50: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **13** [Molekül 1 (links), Molekül 2 (rechts)] mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von **13**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	3632(4)	4861(2)	10817(3)	33(1)
C2	6186(4)	4575(2)	12214(3)	30(1)
C3	7349(4)	4789(2)	13321(3)	37(1)
C4	8071(5)	5335(2)	13120(3)	40(1)
C5	6813(5)	5764(2)	12761(3)	37(1)
C6	5599(4)	5621(2)	11619(3)	31(1)
C7	5288(5)	4087(2)	12593(4)	42(1)
C8	6996(5)	4398(2)	11212(3)	42(1)
C9	4252(5)	6019(2)	11515(4)	40(1)
C10	6262(5)	5661(2)	10487(3)	42(1)
C11	-280(4)	4748(2)	9252(3)	28(1)
C12	-1223(4)	4511(2)	8131(3)	29(1)
C13	-2619(4)	4752(2)	7547(3)	34(1)
C14	-3496(5)	4512(2)	6506(3)	41(1)
C15	-2990(6)	4044(2)	6040(3)	43(1)
C16	-1598(5)	3800(2)	6611(3)	42(1)
C17	-721(5)	4033(2)	7656(3)	34(1)
C18	1980(4)	4786(2)	13555(3)	28(1)
C19	2365(4)	4990(2)	14814(3)	29(1)
C20	3092(4)	5487(2)	15090(3)	30(1)
C21	3479(5)	5681(2)	16286(3)	36(1)
C22	3119(5)	5357(2)	17186(3)	39(1)
C23	2377(5)	4857(2)	16921(3)	44(1)
C24	1996(5)	4668(2)	15737(3)	36(1)
N1	-612(4)	5214(1)	9647(2)	29(1)
N2	1375(4)	4313(1)	13274(2)	35(1)
N3	4992(3)	5039(1)	11800(2)	27(1)
O1	907(3)	4456(1)	9866(2)	37(1)
O2	443(3)	5311(1)	10794(2)	31(1)
O3	2345(3)	5106(1)	12693(2)	29(1)
O4	1197(3)	4237(1)	11999(2)	38(1)
Si	1676(1)	4786(1)	11247(1)	29(1)
C1'	488(4)	7327(2)	7790(3)	34(1)
C2'	-2051(5)	7551(2)	6291(3)	33(1)
C3'	-3196(5)	7297(2)	5229(3)	39(1)
C4'	-3901(5)	6760(2)	5546(3)	41(1)

C5'	-2616(5)	6343(2)	5982(3)	37(1)
C6'	-1417(5)	6526(2)	7102(3)	33(1)
C7'	-1201(5)	8012(2)	5810(4)	45(1)
C8'	-2870(5)	7776(2)	7251(4)	44(1)
C9'	-37(5)	6139(2)	7280(4)	42(1)
C10'	-2104(5)	6530(2)	8226(4)	44(1)
C11'	4400(4)	7446(2)	9408(3)	28(1)
C12'	5339(4)	7710(2)	10514(3)	28(1)
C13'	6765(5)	7495(2)	11072(3)	41(1)
C14'	7669(5)	7759(2)	12064(3)	50(1)
C15'	7140(5)	8232(2)	12498(3)	45(1)
C16'	5713(6)	8446(2)	11955(3)	45(1)
C17'	4808(5)	8185(2)	10951(3)	38(1)
C18'	2248(4)	7326(2)	5113(3)	26(1)
C19'	1854(4)	7115(2)	3858(3)	26(1)
C20'	2334(5)	7405(2)	2936(3)	35(1)
C21'	1886(5)	7221(2)	1750(3)	39(1)
C22'	1023(5)	6747(2)	1480(3)	37(1)
C23'	582(5)	6454(2)	2395(3)	33(1)
C24'	993(4)	6639(2)	3582(3)	30(1)
N1'	4747(4)	6969(1)	9074(2)	30(1)
N2'	2862(4)	7797(2)	5370(2)	35(1)
N3'	-839(3)	7105(1)	6811(2)	28(1)
O1'	3202(3)	7720(1)	8772(2)	34(1)
O2'	3710(3)	6846(1)	7934(2)	28(1)
O3'	1852(3)	7022(1)	5986(2)	28(1)
O4'	3011(3)	7892(1)	6631(2)	34(1)
Si'	2472(1)	7363(1)	7412(1)	2(1)

Tab. 17: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **13**.

C1–N3	151.5(4)	C1'–N3'	152.8(4)
C1–Si	190.8(4)	C1'–Si'	189.9(4)
C2–C3	153.2(5)	C2'–C3'	152.8(5)
C2–C7	154.3(6)	C2'–C7'	151.8(6)
C2–C8	153.7(5)	C2'–C8'	154.0(5)
C2–N3	154.7(5)	C2'–N3'	154.9(5)
C3–C4	151.6(6)	C3'–C4'	152.6(6)
C4–C5	151.4(6)	C4'–C5'	152.3(6)
C5–C6	153.3(5)	C5'–C6'	153.4(5)

C6–C9	151.9(5)	C6'–C9'	151.9(6)
C6–C10	153.2(5)	C6'–C10'	153.3(5)
C6–N3	154.6(5)	C6'–N3'	156.2(5)
C11–C12	148.1(5)	C11'–C12'	149.2(5)
C11–N1	127.7(5)	C11'–N1'	128.1(5)
C11–O1	133.3(4)	C11'–O1'	132.4(4)
C12–C13	139.6(5)	C12'–C13'	138.5(6)
C12–C17	139.5(6)	C12'–C17'	138.2(6)
C13–C14	139.2(5)	C13'–C14'	139.0(6)
C14–C15	137.3(7)	C14'–C15'	137.5(7)
C15–C16	139.3(7)	C15'–C16'	138.0(7)
C16–C17	139.2(5)	C16'–C17'	139.7(5)
C18–C19	148.4(5)	C18'–C19'	148.6(4)
C18–N2	128.2(5)	C18'–N2'	127.4(5)
C18–O3	134.6(4)	C18'–O3'	134.6(4)
C19–C20	137.4(5)	C19'–C20'	138.5(5)
C19–C24	140.4(5)	C19'–C24'	140.6(5)
C20–C21	141.0(5)	C20'–C21'	139.5(5)
C21–C22	138.5(6)	C21'–C22'	138.7(5)
C22–C23	138.3(6)	C22'–C23'	138.2(6)
C23–C24	139.4(5)	C23'–C24'	139.5(5)
N1–O2	144.8(3)	N1'–O2'	144.7(4)
N2–O4	143.8(4)	N2'–O4'	143.1(4)
O1–Si	176.4(3)	O1'–Si'	176.9(2)
O2–Si	168.6(3)	O2'–Si'	168.8(3)
O3–Si	179.9(2)	O3'–Si'	179.8(2)
O4–Si	169.2(3)	O4'–Si'	169.4(3)
C1–N3–C2	113.2(3)	C1'–N3'–C2'	112.8(3)
C1–N3–C6	114.0(3)	C1'–N3'–C6'	113.5(3)
C1–Si–O1	90.45(15)	C1'–Si'–O1'	90.11(14)
C1–Si–O2	114.31(16)	C1'–Si'–O2'	116.50(14)
C1–Si–O3	99.43(14)	C1'–Si'–O3'	94.01(14)
C1–Si–O4	123.18(17)	C1'–Si'–O4'	122.35(17)
C2–C3–C4	113.7(3)	C2'–C3'–C4'	113.2(3)
C2–N3–C6	118.5(3)	C2'–N3'–C6'	118.9(3)
C3–C2–C7	109.0(3)	C3'–C2'–C7'	108.0(3)
C3–C2–C8	111.6(3)	C3'–C2'–C8'	111.9(3)
C3–C2–N3	107.1(3)	C3'–C2'–N3'	107.5(3)
C3–C4–C5	109.7(3)	C3'–C4'–C5'	109.5(3)

C4–C5–C6	114.2(3)	C4'–C5'–C6'	114.1(3)
C5–C6–C9	108.2(3)	C5'–C6'–C9'	108.7(3)
C5–C6–C10	111.9(3)	C5'–C6'–C10'	111.5(3)
C5–C6–N3	107.0(3)	C5'–C6'–N3'	106.5(3)
C7–C2–C8	110.1(3)	C7'–C2'–C8'	109.9(3)
C7–C2–N3	106.8(3)	C7'–C2'–N3'	107.4(3)
C8–C2–N3	112.2(3)	C8'–C2'–N3'	111.9(3)
C9–C6–C10	109.5(3)	C9'–C6'–C10'	110.3(3)
C9–C6–N3	107.8(3)	C9'–C6'–N3'	107.4(3)
C10–C6–N3	112.2(3)	C10'–C6'–N3'	112.3(3)
C11–C12–C13	121.2(3)	C11'–C12'–C13'	120.4(4)
C11–C12–C17	119.5(3)	C11'–C12'–C17'	119.6(3)
C11–N1–O2	108.1(3)	C11'–N1'–O2'	108.0(3)
C11–O1–Si	109.2(2)	C11'–O1'–Si'	109.0(2)
C12–C11–N1	121.4(3)	C12'–C11'–N1'	121.0(3)
C12–C11–O1	118.2(3)	C12'–C11'–O1'	118.4(3)
C12–C13–C14	119.8(4)	C12'–C13'–C14'	120.1(4)
C12–C17–C16	120.5(4)	C12'–C17'–C16'	119.8(4)
C13–C12–C17	119.3(3)	C13'–C12'–C17'	119.9(4)
C13–C14–C15	120.6(4)	C13'–C14'–C15'	120.0(4)
C14–C15–C16	120.2(4)	C14'–C15'–C16'	120.4(4)
C15–C16–C17	119.6(4)	C15'–C16'–C17'	119.8(4)
C18–C19–C20	120.7(3)	C18'–C19'–C20'	120.6(3)
C18–C19–C24	119.7(4)	C18'–C19'–C24'	119.9(3)
C18–N2–O4	108.3(3)	C18'–N2'–O4'	108.5(3)
C18–O3–Si	109.5(2)	C18'–O3'–Si'	109.6(2)
C19–C18–N2	122.4(3)	C19'–C18'–N2'	122.0(3)
C19–C18–O3	118.1(3)	C19'–C18'–O3'	118.4(3)
C19–C20–C21	121.1(3)	C19'–C20'–C21'	120.2(3)
C19–C24–C23	119.6(4)	C19'–C24'–C23'	119.5(4)
C20–C19–C24	119.6(3)	C20'–C19'–C24'	119.5(3)
C20–C21–C22	118.5(4)	C20'–C21'–C22'	120.3(4)
C21–C22–C23	121.0(3)	C21'–C22'–C23'	119.7(3)
C22–C23–C24	120.2(3)	C22'–C23'–C24'	120.6(3)
N1–C11–O1	120.4(3)	N1'–C11'–O1'	120.7(3)
N1–O2–Si	113.4(2)	N1'–O2'–Si'	113.3(2)
N2–C18–O3	119.5(3)	N2'–C18'–O3'	119.5(3)
N2–O4–Si	115.2(2)	N2'–O4'–Si'	115.3(2)
N3–C1–Si	117.0(2)	N3'–C1'–Si'	116.8(2)
O1–Si–O2	88.64(12)	O1'–Si'–O2'	88.56(12)

O1–Si–O3	175.98(14)	O1'–Si'–O3'	175.55(14)
O1–Si–O4	89.99(14)	O1'–Si'–O4'	89.68(13)
O2–Si–O3	90.71(12)	O2'–Si'–O3'	91.12(12)
O2–Si–O4	122.51(15)	O2'–Si'–O4'	121.12(14)
O3–Si–O4	87.01(12)	O3'–Si'–O4'	86.69(12)

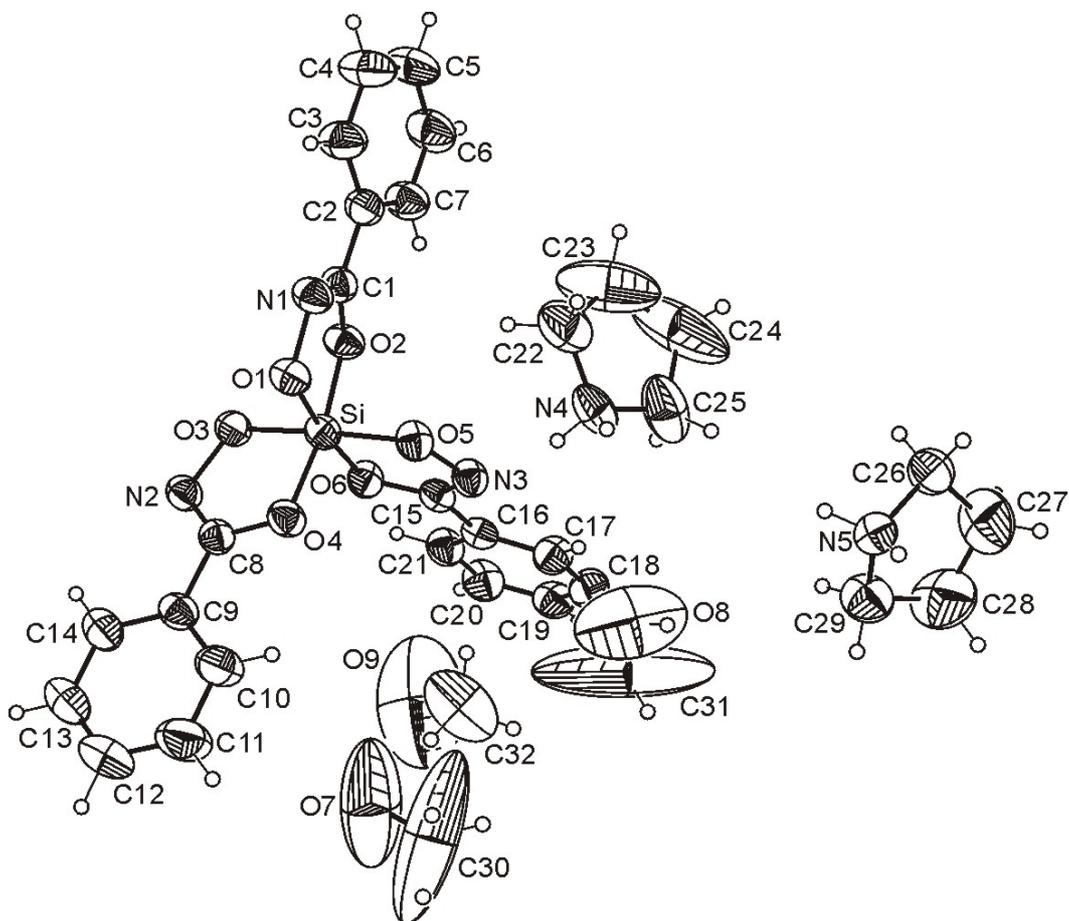


Abb. 51: Thermische Auslenkungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von *mer-29*·2.42MeOH mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas.

Tab. 18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^7$) der Nichtwasserstoff-Atome von *mer-29*·2.42MeOH.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	8385(2)	1689(2)	–918(2)	42(1)
C2	8868(2)	886(2)	–1631(2)	46(1)
C3	8593(3)	441(3)	–2804(2)	61(1)
C4	9034(3)	–325(4)	–3467(3)	77(1)
C5	9750(3)	–644(3)	–2963(3)	76(1)
C6	10042(3)	–190(3)	–1809(3)	70(1)
C7	9611(3)	586(3)	–1137(2)	56(1)
C8	7913(2)	5149(2)	1766(2)	39(1)

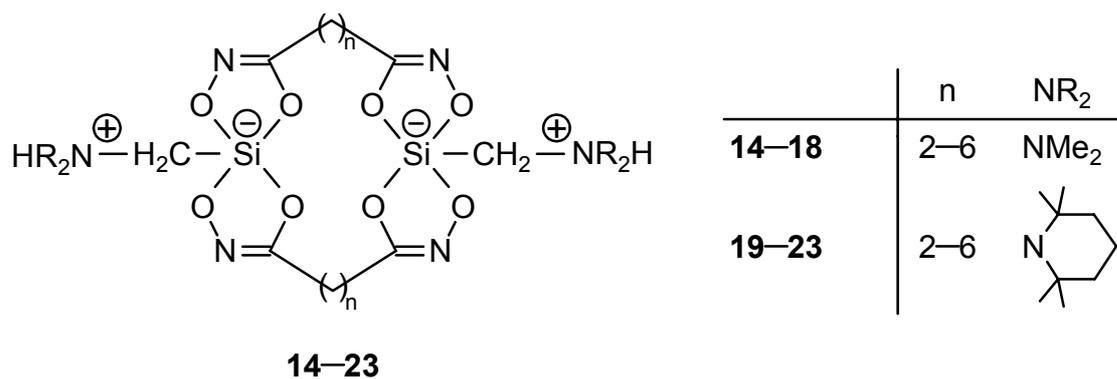
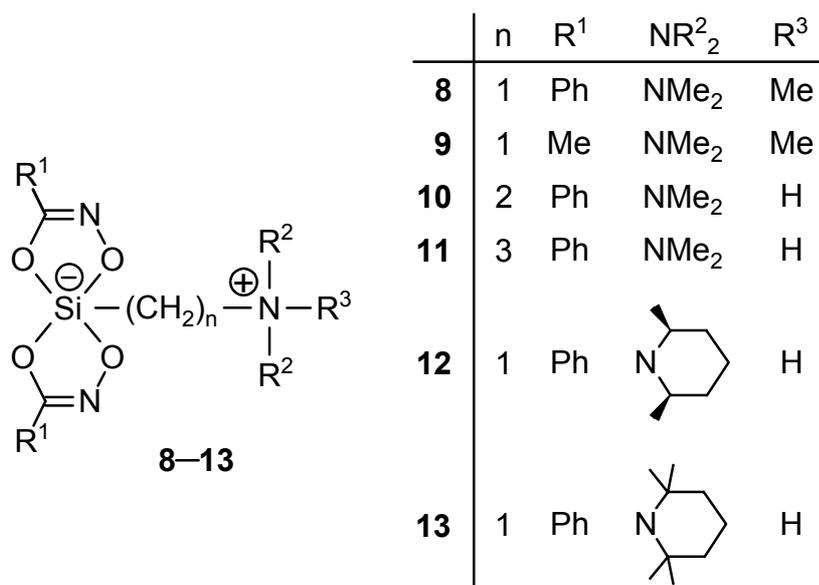
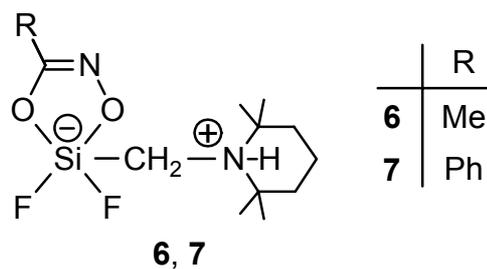
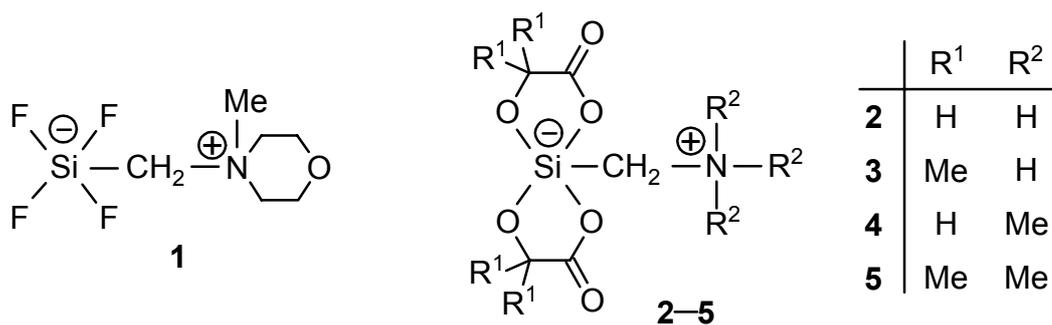
C9	7423(2)	6013(2)	2325(2)	44(1)
C10	6347(3)	5559(3)	2640(3)	62(1)
C11	5897(3)	6374(3)	3191(3)	81(1)
C12	6518(4)	7639(3)	3416(3)	78(1)
C13	7586(3)	8092(3)	3107(3)	69(1)
C14	8041(3)	7289(2)	2564(2)	54(1)
C15	8065(2)	2362(2)	2448(2)	38(1)
C16	8503(2)	2395(2)	3524(2)	40(1)
C17	7809(2)	1461(2)	3835(2)	50(1)
C18	8248(3)	1510(3)	4840(2)	57(1)
C19	9367(3)	2485(3)	5552(2)	55(1)
C20	10047(3)	3429(3)	5262(2)	58(1)
C21	9627(2)	3390(2)	4246(2)	49(1)
C22	4180(4)	1439(3)	636(3)	85(1)
C23	3437(6)	2045(8)	558(5)	166(4)
C24	3894(9)	2661(8)	-153(6)	200(5)
C25	4383(4)	1952(4)	-925(5)	100(2)
C26	8075(3)	5577(3)	-863(3)	61(1)
C27	8049(5)	5813(4)	-1885(4)	97(1)
C28	7875(5)	4631(5)	-2866(4)	110(2)
C29	7849(3)	3750(3)	-2435(3)	71(1)
C30	3010(8)	3294(16)	-6088(15)	368(14)
C31	5283(7)	-528(17)	-3909(9)	431(16)
C32	4970(13)	-2746(11)	-3669(12)	153(6)
N1	7488(2)	1736(2)	-1373(2)	45(1)
N2	8979(2)	5590(2)	1598(2)	42(1)
N3	7041(2)	1421(2)	1741(2)	42(1)
N4	4597(2)	1205(2)	-430(2)	62(1)
N5	8393(2)	4533(2)	-1201(2)	47(1)
O1	7216(1)	2590(2)	-510(1)	43(1)
O2	8879(1)	2339(2)	185(1)	44(1)
O3	9192(1)	4538(2)	1047(1)	42(1)
O4	7226(1)	3908(2)	1458(1)	44(1)
O5	6841(1)	1637(1)	797(1)	43(1)
O6	8724(1)	3306(1)	2216(1)	42(1)
O7	4032(5)	4097(8)	-6166(11)	251(6)
O8	5393(4)	45(7)	-3134(4)	215(3)
O9	3730(16)	-3706(16)	-4243(16)	313(11)
Si	8021(1)	3062(1)	886(1)	38(1)

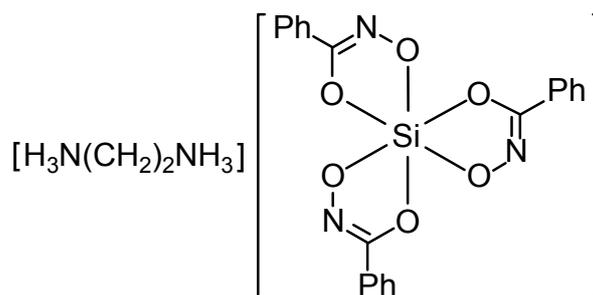
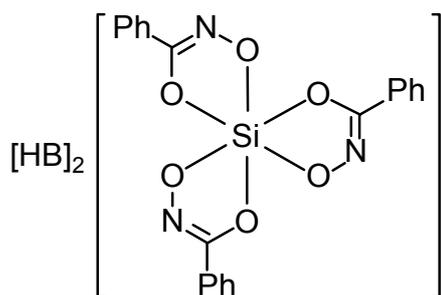
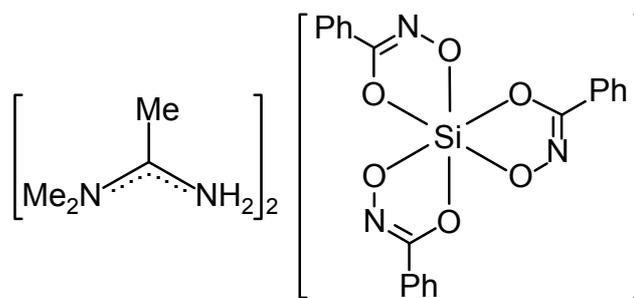
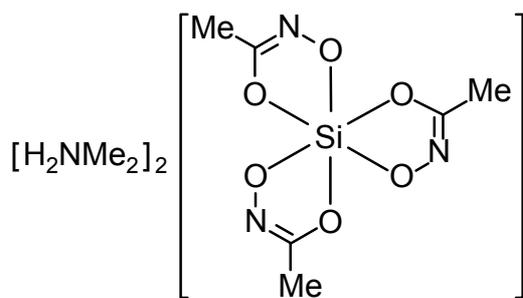
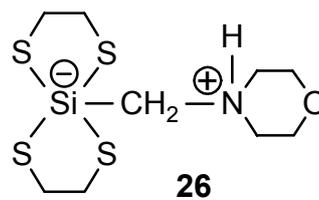
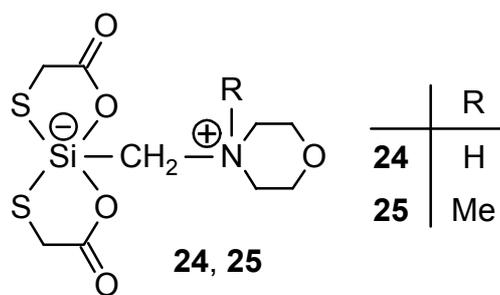
Tab. 19: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von *mer*-29-2.42MeOH.

C1–C2	148.1(3)	C19–C20	137.3(4)
C1–N1	129.1(3)	C20–C21	139.2(4)
C1–O2	131.6(3)	C22–C23	148.3(7)
C2–C3	139.1(4)	C22–N4	149.4(5)
C2–C7	138.1(4)	C23–C24	144.8(11)
C3–C4	138.6(4)	C24–C25	144.7(8)
C4–C5	138.1(5)	C25–N4	146.5(5)
C5–C6	136.8(5)	C26–C27	149.8(5)
C6–C7	138.9(5)	C26–N5	149.1(3)
C8–C9	148.2(3)	C27–C28	149.6(6)
C8–N2	128.5(3)	C28–C29	145.5(6)
C8–O4	133.5(3)	C29–N5	147.4(4)
C9–C10	138.7(4)	C30–O7	130.5(10)
C9–C14	138.8(4)	C31–O8	96.5(7)
C10–C11	139.2(4)	C32–O9	143.4(17)
C11–C12	138.1(5)	N1–O1	142.8(2)
C12–C13	137.4(5)	N2–O3	142.9(2)
C13–C14	138.3(4)	N3–O5	141.3(3)
C15–C16	147.7(3)	O1–Si	179.23(17)
C15–N3	129.6(3)	O2–Si	179.20(17)
C15–O6	131.8(3)	O3–Si	177.23(18)
C16–C17	138.7(4)	O4–Si	178.06(17)
C16–C21	139.0(3)	O5–Si	176.53(18)
C17–C18	138.2(4)	O6–Si	177.41(17)
C18–C19	137.7(4)		
C1–C2–C3	120.4(2)	C18–C19–C20	119.4(3)
C1–C2–C7	120.3(2)	C19–C20–C21	120.6(2)
C1–N1–O1	109.12(17)	C22–C23–C24	106.1(5)
C1–O2–Si	110.59(14)	C22–N4–C25	108.1(3)
C2–C1–N1	120.3(2)	C23–C22–N4	103.9(4)
C2–C1–O2	118.8(2)	C23–C24–C25	107.4(5)
C2–C3–C4	120.1(3)	C24–C25–N4	106.6(5)
C2–C7–C6	120.3(3)	C26–C27–C28	106.2(3)
C3–C2–C7	119.2(2)	C26–N5–C29	105.8(2)
C3–C4–C5	119.9(3)	C27–C26–N5	103.8(3)
C4–C5–C6	120.2(3)	C27–C28–C29	108.1(3)
C5–C6–C7	120.1(3)	C28–C29–N5	105.4(3)
C8–C9–C10	120.0(2)	N1–C1–O2	120.9(2)

C8–C9–C14	120.9(2)	N1–O1–Si	111.89(13)
C8–N2–O3	107.55(18)	N2–C8–O4	121.2(2)
C8–O4–Si	110.88(14)	N2–O3–Si	114.29(13)
C9–C8–N2	120.5(2)	N3–C15–O6	120.2(2)
C9–C8–O4	118.3(2)	N3–O5–Si	113.48(12)
C9–C10–C11	120.3(3)	O1–Si–O2	86.01(7)
C9–C14–C13	120.3(3)	O1–Si–O3	95.04(9)
C10–C9–C14	119.0(2)	O1–Si–O4	88.67(8)
C10–C11–C12	120.0(3)	O1–Si–O5	86.82(8)
C11–C12–C13	119.8(3)	O1–Si–O6	127.72(8)
C12–C13–C14	120.5(3)	O2–Si–O3	87.91(8)
C15–C16–C17	121.2(2)	O2–Si–O4	171.36(9)
C15–C16–C21	119.5(2)	O2–Si–O5	94.73(8)
C15–N3–O5	108.79(19)	O2–Si–O6	90.98(8)
C15–O6–Si	111.23(13)	O3–Si–O4	85.78(8)
C16–C15–N3	120.7(2)	O3–Si–O5	176.88(8)
C16–C15–O6	119.18(18)	O3–Si–O6	91.96(8)
C16–C17–C18	120.0(2)	O4–Si–O5	91.76(8)
C16–C21–C20	119.8(3)	O4–Si–O6	95.13(8)
C17–C16–C21	119.3(2)	O5–Si–O6	86.33(8)
C17–C18–C19	120.9(3)		

9 Formelregister

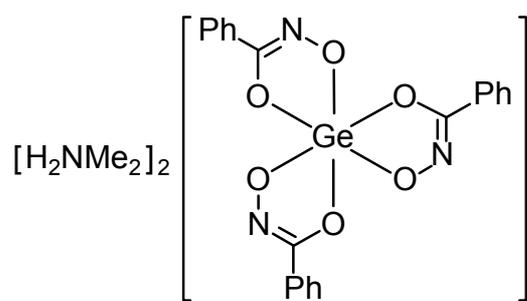




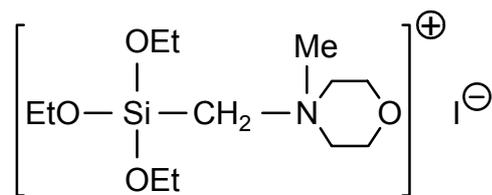
	B
28	HNMe ₂
29	
32	H ₂ NMe

	B
33	
34	
35	
36	

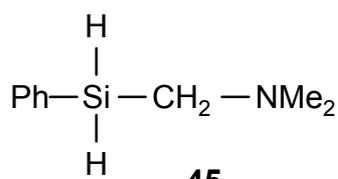
	B
37	H ₂ N(CH ₂) ₂ OH
38	Me ₂ N(CH ₂) ₂ OH
39	
40	
41	H ₂ N(CH ₂) ₃ OH
42	Me ₂ N(CH ₂) ₃ OH



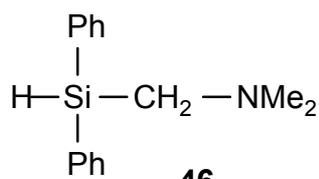
43



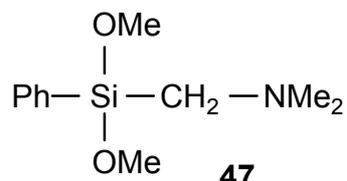
44



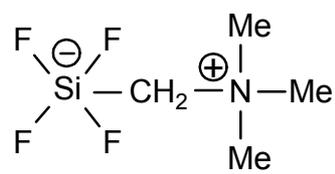
45



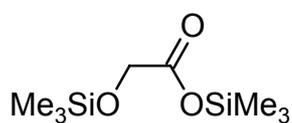
46



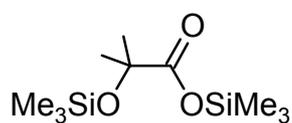
47



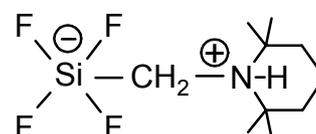
48



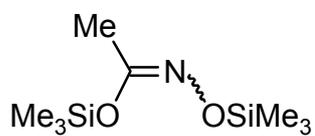
49



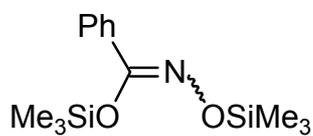
50



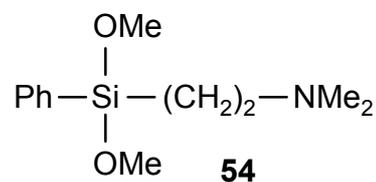
51



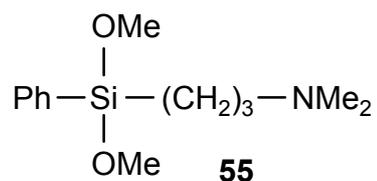
52



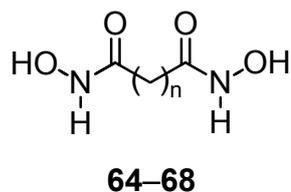
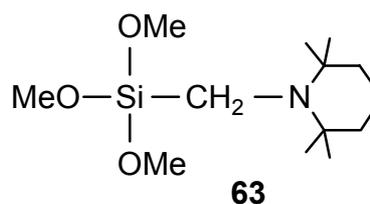
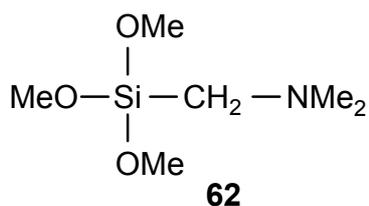
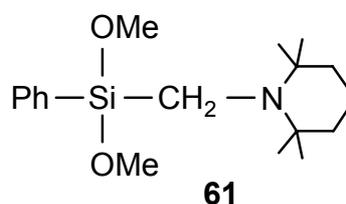
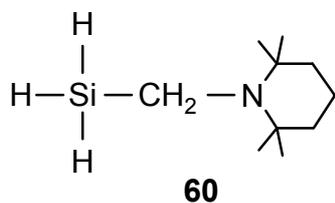
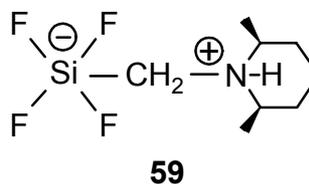
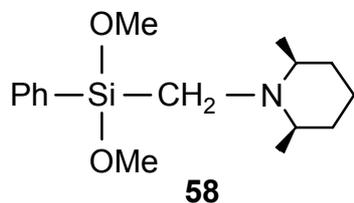
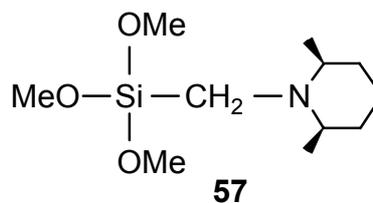
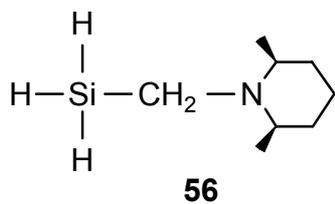
53



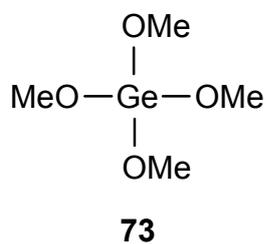
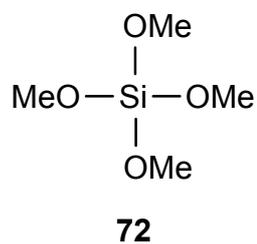
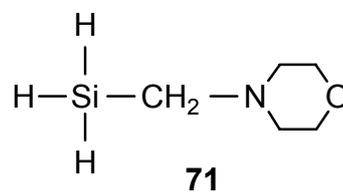
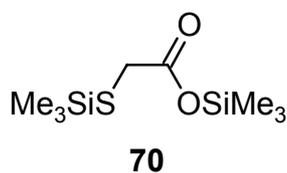
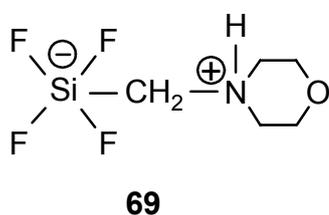
54

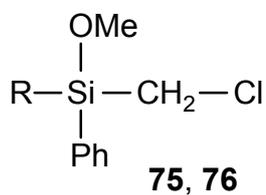
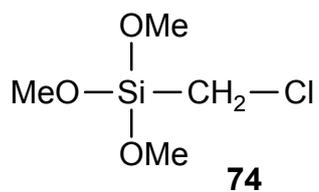


55

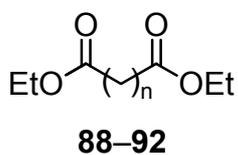
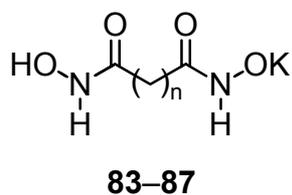
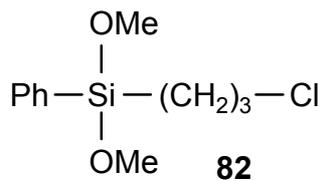
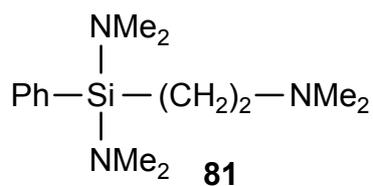
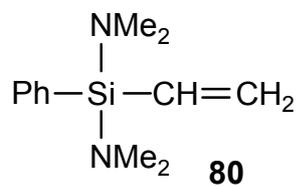
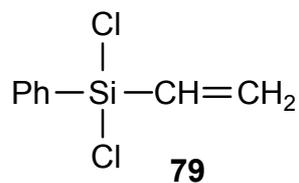
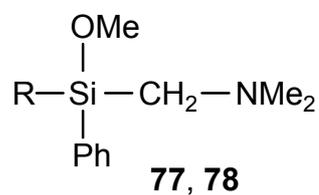


n	64	65	66	67	68
	2	3	4	5	6

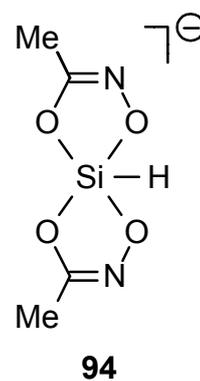
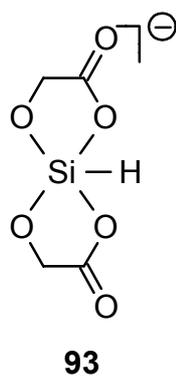




	R
75, 77	OMe
76, 78	Ph



	n
83, 88	2
84, 89	3
85, 90	4
86, 91	5
87, 92	6



10 Publikationen

Vorträge:

"Zwitterionische spirocyclische $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate mit SiO_4C -Gerüst".

A. Biller,

Doktorandenseminar im Rahmen des Schwerpunktprogramms (SPP 472) der DFG "Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie", Obermaiselstein, 1998.

Zeitschriften- und Buchbeiträge:

"Syntheses, Stereochemistry, and Dynamic Behavior of Chiral Zwitterionic (Ammonioorganyl)bis[glycolato(2-)- O^1, O^2]silicates".

R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Pülm, R. Willeke,
Eur. J. Inorg. Chem. **1999**, 795–805.

"Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates Containing Diolato(2-) Ligands Derived from Acetohydroximic Acid and Benzohydroximic Acid".

A. Biller, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Tacke,

in *Organosilicon Chemistry IV — From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 468–472.

"Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with Two Bidentate Acetohydroximato(2-) or Benzohydroximato(2-) Ligands: Synthesis, Structure, and Dynamic Stereochemistry".

R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Penka, M. Pülm, R. Willeke,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 1159–1173.

"Dianionic Complexes with Hexacoordinate Silicon(IV) or Germanium(IV) and Three Bidentate Ligands of the Hydroximato(2-) Type: Syntheses and Structural Characterization in the Solid State".

A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke,
Inorg. Chem. **2002**, 41, 3901–3908.

"Structural Analysis of Some Anionic Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes by Means of Raman and Infrared Spectroscopy".

M. Bolboaca, A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, W. Kiefer,

in *Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy* (Hrsg.: J. Mink, G. Jalsovszky, G. Keresztury), Wiley, Chichester/GB, **2002**, S. 599–600.

Poster:

"Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates Containing Diolato(2-) Ligands Derived from Acetohydroximic Acid and Benzohydroximic Acid".

A. Biller, B. Pfrommer, M. Pülm, R. Tacke,
IVth Munich Silicon Days, Poster 94, München, **1998**.

"Novel Hexacoordinate Silicates with SiO_6 Skeletons Containing Three Glycolato(2-), Acetohydroximato(2-), or Benzohydroximato(2-) Ligands".

I. Richter, A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke,
33rd *Organosilicon Symposium*, Poster PB-18, Saginaw/USA, **2000**.

"Novel Hexacoordinate Silicates with SiO_6 Skeletons Containing Three Glycolato(2-), Oxalato(2-), Acetohydroximato(2-), or Benzohydroximato(2-) Ligands".

A. Biller, C. Burschka, M. Penka, I. Richter, O. Seiler, R. Tacke,
The Ninth International Conference on Inorganic Ring Systems, Poster P-111,
Saarbrücken, **2000**.

"Structural Analysis of Some Anionic Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes by Means of Raman and Infrared Spectroscopy".

M. Bolboaca, A. Biller, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, W. Kiefer,
XVIIIth *International Conference on Raman Spectroscopy*, Poster S14-29,
Budapest/HUN, **2002**.

"Zwitterionic Spirocyclic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with an SiO_4C or SiS_4C Skeleton: Synthesis, Structural Characterization, and Quantum-Chemical Analysis of Bonding and NMR Chemical Shift Tensors".

M. Penka, R. Bertermann, A. Biller, O. Seiler, M. Kaupp, R. Tacke,
Conference on Electron Density: Measurement, Calculation, Application im Rahmen des Graduiertenkolleg 690 "Electron Density: Theory and Experiment", Poster P 3.10, Würzburg, **2002**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 13/09/1970
Geburtsort: Würzburg
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1977 – 1981 Eichendorffschule Gerbrunn
1981 – 1990 Städt. Schönborngymnasium Würzburg
• Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1990 - 1991 Grundwehrdienst bei
3./PzArtBtl 355 in Wildflecken/Rhön

Hochschulstudium

1991 - 1994 Grundstudium der Chemie an der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

• Vordiplom

1994 - 1997 Hauptstudium der Chemie an der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

• Diplom

1997 – 2002 Anfertigung der Doktorarbeit in
anorganischer Chemie an der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

Beruflicher Werdegang

1996 – 1997 Wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

1997 – 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Anorganische Chemie der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Tacke danke ich für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und sein wiederholtes Verständnis für die Unbillen des Lebens.

Herrn Dr. C. Burschka, Herrn M. Penka sowie Herrn Dr. R. Willeke danke ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und der diesbezüglich erfahrenen Hilfestellung bei deren Auswertung.

Herrn Dr. R. Bertermann, Herrn Dr. I. Richter, Frau M.-L. Schäfer sowie Herrn O. Seiler danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn J. Ryvola und ganz im besonderen Herrn B. Fertig danke ich für die zuverlässige Anfertigung und Reparatur der benötigten Glasgeräte.

Den Angestellten des Chemikalienschalters und der Werkstatt (als da wären die Herrschaften W. Obert, M. Ramold, M. Reinhart, A. Ruf sowie W. Rüdling) danke ich für ihre überaus fachkundig ausgeführten Taten.

Den Damen und Herren F. v. d. Warth, A. Keidel, J. "Sepp" Kilian, M. Kromm, M. Prell, A. Schertzer, O. Thenhardt sowie G. Wunderling danke ich herzlichst für allerlei Dienste und Dienstchen.

Meinen F-Praktikanten Herrn R. Lewinski sowie Herrn M. Schiller danke ich für die Zurverfügungstellung ihrer geistigen und/oder körperlichen Schaffenskraft.

Meinen zahlreichen Kolleginnen und Kollegen danke ich für noch zahlreichere Anregungen, Ratschläge und Tips sowie manch lustige Stunden.

Besondere Erwähnung sollen hierbei Herr Dr. R. Bertermann, Frau S. Estenfelder, Herr Dr. J. Heermann, der liebe Kollege Herr T. Heinrich, Herr M. Hofmann, Herr Dr. K. Lehmen, Herr Dr. M. Merget sowie die Eheleute Dres. M. + R. Willeke erfahren. Einer fehlt noch: Seiler!!!

Rechtzeitig auch zum Abschluß dieser Arbeit wurde mir wichtiges und innigst liebgewordenes genommen. Deshalb gilt mein herzlichster Dank wiederum meiner Familie und meinen Freunden (Frank, Jürgen, Tom), deren Nähe und Verstehen

unsagbar wichtig war und immer bleiben wird. Donnie and Russ: thanx for being around. Hug ya!

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation

"Beiträge zur Chemie des penta- und hexakoordinierten Siliciums: Synthese und Stereochemie von zwitterionischen $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten und dianionischen $\lambda^6\text{Si}$ -Silicaten"

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

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

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

Würzburg, 20/11/2002



Andreas Biller