

Neuartige zwitterionische λ^5 -Spirosilicate: Synthese und Kristallstruktur von Bis[1,2-benzoldiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat sowie Synthese von Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat-Hemiacetonitril-Solvat

Novel Zwitterionic λ^5 -Spirosilicates: Synthesis and Crystal Structure of Bis[1,2-benzenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate and Synthesis of Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate Hemiacetonitrile Solvate

Reinhold Tacke^{a*}, Frank Wiesenberger^a, Angel Lopez-Mras^a, Jörg Sperlich^a und Günter Mattern^b

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe 1

^b Institut für Kristallographie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe 1

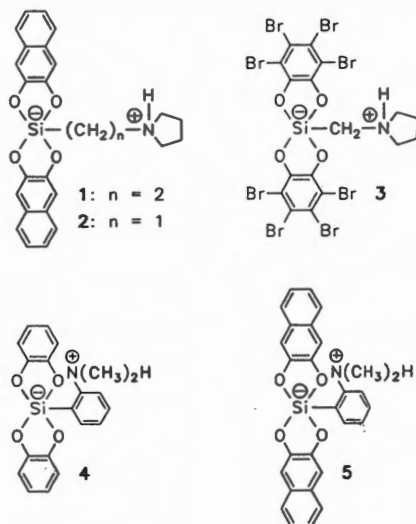
Z. Naturforsch. **47b**, 1370–1376 (1992); eingegangen am 5. März 1992

Bis[1,2-benzenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate, Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate, Zwitterionic λ^5 -Spirosilicates

The zwitterionic λ^5 -spirosilicates bis[1,2-benzenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate (**4**) and bis [2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate (**5**; isolated as $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$) were synthesized and the crystal structure of **4** was studied by X-ray diffraction. **4** was prepared by reaction of [2-(dimethylamino)phenyl]trimethoxysilane (**7**) or bis[2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxysilane (**8**) with 1,2-dihydroxybenzene in acetonitrile at room temperature. **5** was synthesized analogously by reaction of **7** or **8** with 2,3-dihydroxynaphthalene. The silanes **7** and **8** were obtained by reaction of tetramethoxysilane (**6**) with [2-(dimethylamino)phenyl]lithium. The reactions $8 \rightarrow 4$ and $8 \rightarrow 5$ involve a remarkable Si–C cleavage leading to the formation of (dimethylamino)benzene. The pentacoordinate silicon atoms of **4** and **5** are surrounded by four oxygen atoms and one sp^2 hybridized carbon atom. The coordination polyhedron of **4** can be described as a distorted square pyramid, the carbon atom being in the apical position (the structure is distorted by 69,1% from the trigonal bipyramid towards the square pyramid). In the crystal, **4** forms an intramolecular N–H...O hydrogen bond.

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über die Synthese der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **1** [1], **2** [2] und **3** [3] sowie über die Kristall- und Molekülstruktur ihrer Acetonitril-Solvate $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ berichtet. In diesen Verbindungen ist das zentrale Silicium-Atom jeweils von vier Sauerstoff-Atomen und einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom umgeben. In Fortführung unserer Arbeiten über ionische und zwitterionische Organylsilicate ist uns nun erstmalig die Synthese von zwitterionischen λ^5 -Spirosilicaten gelungen, in denen vier Sauerstoff-Atome und ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoff-Atom an das Silicium-Atom gebunden sind. Wir berichten hier über die Synthese von Bis[1,2-benzoldiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (**4**)

und Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (**5**; isoliert als $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$) sowie über die Kristall- und Molekülstruktur von **4**.



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. R. Tacke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/1000-1370/\$ 01.00/0

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter trockenem Stickstoff durchgeführt. – Schmelzpunkte: Heitzisch Leitz M 350 in Kombination mit dem Mikroskop Leitz Laborlux S. – $^1\text{H-NMR}$ [400,1 MHz; interner Standard TMS ($\delta = 0$) bzw. $[\text{D}_5]\text{DMSO}$ ($\delta = 2,49$): WM-400-Gerät (Fa. Bruker). – $^{13}\text{C-NMR}$ [100,6 MHz; interner Standard TMS ($\delta = 0$; 7 und 8) bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($\delta = 39,9$; 4 und 5)]: WM-400-Gerät (Fa. Bruker). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. – $^{29}\text{Si-NMR}$ [59,6 MHz; externer Standard TMS ($\delta = 0$): WM-300-Gerät (Fa. Bruker). – EI-MS (70 eV): Gerät Finnigan MAT 711. Es werden nur die m/z -Werte für die Molekülonen und die jeweils intensivsten Fragmentionen angegeben (bezogen auf die Isotope ^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O und ^{28}Si). – FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol als Matrix, Xenon als Neutralgas): Gerät Finnigan MAT 8430. – *Tetramethoxysilan* (6) stand als Handelsprodukt (Merck) zur Verfügung.

Bis[1,2-benzoldiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (4)

Darstellung aus 7: Zu einer Lösung von 2,20 g (20,0 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril wurden bei 20 °C 2,41 g (9,99 mmol) 7 gegeben. Danach durchmischte man gut und ließ das Reaktionsgemisch 24 h bei 20 °C ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle *ca.* 10 min nach Vereinigung der Reaktanden). Die aus der Reaktionslösung ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h). Ausbeute 3,22 g (88%) farblose, stäbchenförmige Kristalle; Zersetzung ab 213 °C.

Darstellung aus 8: Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von 4 aus 7 durch Umsetzung von 3,31 g (10,0 mmol) 8 mit 2,20 g (20,0 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle *ca.* 15 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausbeute 3,22 g (88%) farblose, stäbchenförmige Kristalle; Zersetzung ab 213 °C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3,32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, 6H; NCH_3), 6,6–6,8, 7,3–7,5 und 7,7–7,8 (m, 12H; $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 10,4 (breites s, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 46,9$ (NCH_3), 111,0 (C-4/C-5, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 119,1 (C-3/C-6, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 119,4 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 128,6 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 130,8 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 133,0 (C-1, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 136,5 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 147,7 (C-2, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 148,5 (C-1/C-2, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -88,6$.

– EI-MS: $m/z = 365$ (2%, M^+), 244 (100%). – FAB-MS (negative Ionen): $m/z = 364$ (100%, $\text{M}_{\text{Zwitterion}} - \text{H}^+$). – EI-MS-Hochauflösung für M^+ ($^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{19}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_4^{28}\text{Si}$): 365,1076 (gef.), 365,1083 (ber.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Si}$ (365,5)

Ber. C 65,73 H 5,24 N 3,83%,
Gef. C 65,7 H 5,1 N 3,9%.

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat-Hemiacetonitril-Solvat ($5 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$)

Darstellung aus 7: Die Synthese erfolgte analog zu der von 4 durch Umsetzung von 2,40 g (9,94 mmol) 7 mit 3,19 g (19,9 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle *ca.* 1 min nach Vereinigung der Reaktanden). Die aus der Reaktionslösung ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 80 °C, 3 h). Ausbeute 4,48 g (93%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 291 °C (Zers.).

Darstellung aus 8: Die Synthese erfolgte analog zu der von 4 durch Umsetzung von 0,45 g (1,36 mmol) 8 und 0,44 g (2,75 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 10 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle *ca.* 1 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausbeute 0,59 g (89%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 291 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2,07$ (s, 1,5H; $\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$), 3,34 (breites s, NH-Kopplung nicht aufgelöst, 6H; NCH_3), 7,1–7,2 und 7,5–7,6 (m, 12H; $\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), 7,3–7,5 und 7,7–7,8 (m, 4H; $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), NH nicht lokalisiert. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1,5$ (CH_3CN), 47,6 (NCH_3), 106,0 ($\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), 119,9 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 123,1 ($\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), 126,5 ($\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), 129,1 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 129,7 (C-9/C-10, $\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), 131,3 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 132,8 (C-1, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 136,9 ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 148,0 (C-2, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 149,3 (C-2/C-3, $\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{O}$), CH_2CN nicht lokalisiert. – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -90,2$. – FAB-MS (negative Ionen): $m/z = 464$ (100%, $\text{M}_{\text{Zwitterion}} - \text{H}^+$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24,5}\text{N}_{1,5}\text{O}_4\text{Si}$ (486,1)

Ber. C 71,65 H 5,08 N 4,32%,
Gef. C 70,6 H 5,2 N 4,3%.

[2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (7)

Zu einer Lösung von 19,4 g (160 mmol) (Dimethylamino)benzol und 18,6 g (160 mmol) Tetramethylethyldiamin in 100 ml *n*-Hexan wurden bei 40 °C unter Rühren innerhalb von 30 min 100 ml einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan

(160 mmol *n*-BuLi) getropft. Anschließend rührte man weitere 6 h bei 40 °C und tropfte dann das Reaktionsgemisch bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 21,3 g (140 mmol) **6** in 100 ml *n*-Hexan. Nach erfolgter Zugabe rührte man 14 h bei R.T., filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 50 ml *n*-Pentan, vereinigte Filtrat und Waschlösung, befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 17,9 g (53%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 105 °C/0,001 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2,58$ (s, 6H; NCH_3), 3,58 (s, 9H; OCH_3), 7,0–7,3 und 7,9–8,0 (m, 4H; $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 46,4$ (NCH_3), 50,6 (OCH_3), 120,4, 124,3, 128,8 (Si–C), 131,9, 138,1 und 161,6 (N–C) ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -54,2$. – EI-MS: $m/z = 241$ (45%, M^+), 194 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$ (241,4)

Ber. C 54,74 H 7,93 N 5,80%,

Gef. C 54,9 H 8,0 N 6,0%.

Bis[2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxysilan (**8**)

Zu einer Lösung von 19,4 g (160 mmol) (Dimethylamino)benzol und 18,6 g (160 mmol) Tetramethylethylendiamin in 100 ml *n*-Hexan wurden bei 40 °C unter Rühren innerhalb von 30 min 100 ml einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (160 mmol *n*-BuLi) getropft. Anschließend rührte man weitere 6 h bei 40 °C, tropfte das Reaktionsgemisch bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 10,7 g (70,3 mmol) **6** in 50 ml *n*-Hexan und rührte 14 h bei R.T. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von **7** und lieferte 10,6 g (Ausbeute 46%) einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 120 °C/0,001 Torr), die bei –20 °C kristallisierte. Für analytische Zwecke wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 31 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,37$ (s, 12H; NCH_3), 3,55 (s, 6H; OCH_3), 7,1–7,2, 7,3–7,4 und 7,80–7,84 (m, 8H; $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 45,7$ (NCH_3), 50,3 (OCH_3), 119,9, 123,6, 130,7, 131,6 (Si–C), 137,3 und 160,4 (N–C) ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -31,4$. – EI-MS: $m/z = 330$ (38%, M^+), 209 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (330,5)

Ber. C 65,42 H 7,93 N 8,48%,

Gef. C 65,7 H 8,0 N 8,6%.

Röntgenstrukturanalyse von **4** [4]

Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Si}$; $M = 365,5$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a =$

10,349(4) Å, $b = 8,336(3)$ Å, $c = 22,771(14)$ Å, $\beta = 103,61(4)^\circ$; $V = 1909,28$ Å³; $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 1,271$ g·cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1,08$ cm⁻¹. – *Datensammlung und Auswertung*: Ein transparenter, luftstabiler Einkristall (0,35 × 0,38 × 0,60 mm) wurde an einem Glasfaden befestigt. Die Reflexintensitäten wurden bei –40 °C mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer [Mo–K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, optimierter ω -Scan (Wyckoff)] gemessen; 2θ -Bereich: 4,5–60°; Scangeschwindigkeit 4–12°·min⁻¹ (intensitätsabhängig); 13954 Reflexe gemessen, zu 6625 unabhängigen gemittelt ($R_{\text{Merge}} = 0,0296$), davon 3630 mit $I > 3\sigma(I)$. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. – *Strukturlösung und Verfeinerung*: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [5]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das NH-Wasserstoff-Atom konnte durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurde isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden mit idealisierter Geometrie in die Verfeinerung einbezogen. $R = 0,0474$, $R_w = 0,0471$ [$R_w = (\sum w^{1/2} \cdot |F_o| - |F_c|) / (\sum w^{1/2} \cdot |F_o|)^{-1}$ für 257 Parameter mit Wichtung $w = [\sigma^2(F_o) + 0,00026 \cdot |F|^2]^{-1}$ [Restelektronendichte von 0,26 bis –0,19 e·Å⁻³, nahe N und C(14)]. Die Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. I, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. II. Das verwendete Numerierungsschema geht aus Abb. 1 hervor.

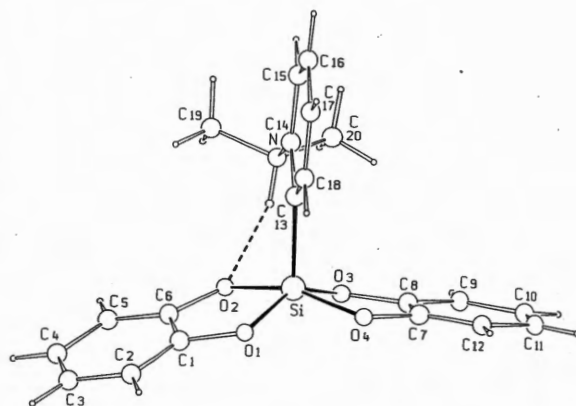


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Angabe des Numerierungssystems. Die gepunktete Linie deutet eine intramolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindung an.

Tab. I. Lageparameter und atomare Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nichtwasserstoff-Atome von 4.

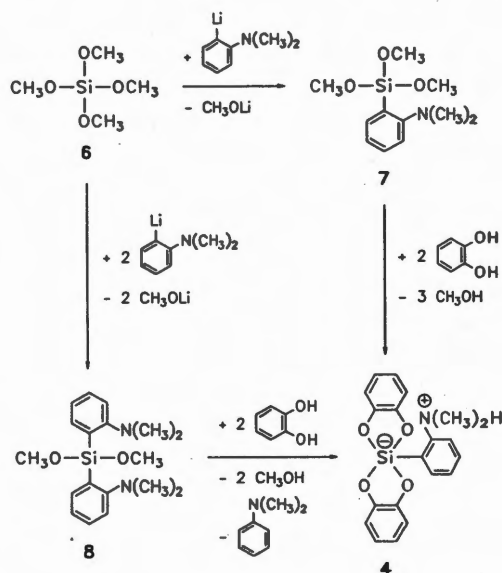
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^*
Si	0,55147(5)	0,79369(6)	0,16527(2)	0,0335(1)
O(1)	0,4482(1)	0,9290(2)	0,18697(6)	0,0445(5)
O(2)	0,5670(1)	0,6936(2)	0,23506(6)	0,0411(4)
O(3)	0,7160(1)	0,7359(2)	0,17372(6)	0,0423(4)
O(4)	0,5736(2)	0,9356(2)	0,11228(7)	0,0506(5)
N	0,5826(2)	0,4123(2)	0,16514(8)	0,0431(6)
C(1)	0,4194(2)	0,8921(2)	0,2411(1)	0,0419(6)
C(2)	0,3390(2)	0,9804(3)	0,2695(1)	0,060(1)
C(3)	0,3267(3)	0,9275(3)	0,3261(1)	0,069(1)
C(4)	0,3912(3)	0,7932(4)	0,3524(1)	0,069(1)
C(5)	0,4729(2)	0,7048(3)	0,3240(1)	0,0546(8)
C(6)	0,4855(2)	0,7572(2)	0,2681(1)	0,0393(6)
C(7)	0,6877(2)	0,9099(2)	0,0943(1)	0,0474(7)
C(8)	0,7699(2)	0,7979(3)	0,1293(1)	0,0422(6)
C(9)	0,8928(2)	0,7604(3)	0,1194(1)	0,0551(8)
C(10)	0,9304(3)	0,8395(3)	0,0716(1)	0,065(1)
C(11)	0,8482(3)	0,9488(3)	0,0366(1)	0,071(1)
C(12)	0,7254(3)	0,9862(3)	0,0471(1)	0,065(1)
C(13)	0,4510(2)	0,6408(2)	0,11306(8)	0,0322(5)
C(14)	0,4769(2)	0,4761(2)	0,11482(8)	0,0352(5)
C(15)	0,4084(2)	0,3686(3)	0,0726(1)	0,0504(7)
C(16)	0,3066(3)	0,4251(3)	0,0268(1)	0,062(1)
C(17)	0,2737(3)	0,5862(3)	0,0245(1)	0,062(1)
C(18)	0,3451(2)	0,6907(3)	0,0663(1)	0,0473(7)
C(19)	0,5287(3)	0,2993(3)	0,2044(1)	0,068(1)
C(20)	0,6951(3)	0,3396(4)	0,1445(2)	0,083(1)

* Äquivalenter isotroper atomarer Auslenkungsparameter, definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

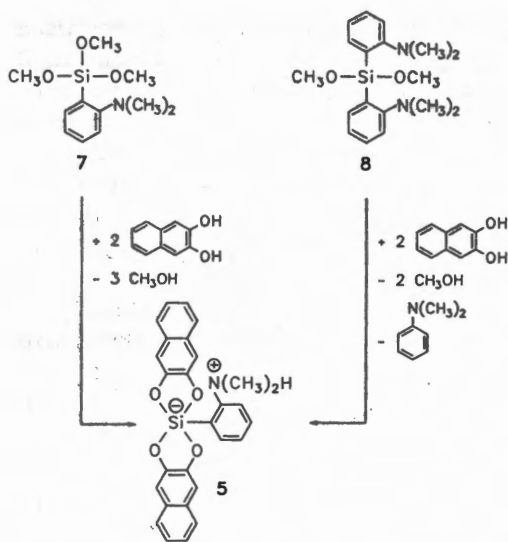
Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates 4 gelang – ausgehend von Tetramethoxysilan (6) – auf zwei verschiedenen Wegen durch jeweils zweistufige Synthesen. Durch Umsetzung

von 6 mit [2-(Dimethylamino)phenyl]lithium (Darstellung gemäß Lit. [6]) im Mol-Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 wurden zunächst das [2-(Dimethylamino)phenyl]silan 7 und das Bis[2-(dimethylamino)phenyl]silan 8 hergestellt (Ausbeute 53% bzw. 46%). Die weitere Umsetzung von 7 bzw. 8 mit 1,2-Dihydroxybenzol – jeweils im Mol-Verhältnis 1:2 – in Acetonitril bei Raumtemperatur führte dann zu 4, das in beiden Fällen mit Ausbeuten von 88% in kristalliner Form isoliert wurde. Die Synthese des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates 5 erfolgte in Analogie zur Darstellung von 4 durch Umsetzung von 7 bzw. 8 mit 2,3-Dihydroxynaphthalin. Das Produkt wurde in Form des entsprechenden

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) von 4.

Si-O(1)	1,707(2)	O(1)-C(1)	1,369(3)
Si-O(2)	1,769(2)	O(2)-C(6)	1,361(3)
Si-O(3)	1,738(2)	O(3)-C(8)	1,373(3)
Si-O(4)	1,745(2)	O(4)-C(7)	1,354(3)
Si-C(13)	1,878(2)		
O(1)-Si-O(2)	89,04(8)	Si-O(3)-C(8)	111,6(1)
O(1)-Si-O(3)	144,68(8)	Si-O(4)-C(7)	111,6(1)
O(1)-Si-O(4)	86,76(8)	O(1)-C(1)-C(2)	125,5(2)
O(1)-Si-C(13)	110,05(9)	O(1)-C(1)-C(6)	113,1(2)
O(2)-Si-O(3)	83,54(8)	O(2)-C(6)-C(1)	112,3(2)
O(2)-Si-O(4)	160,65(8)	O(2)-C(6)-C(5)	126,1(2)
O(2)-Si-C(13)	99,67(8)	O(4)-C(7)-C(8)	113,4(2)
O(3)-Si-O(4)	89,02(8)	O(4)-C(7)-C(12)	126,1(2)
O(3)-Si-C(13)	105,24(9)	O(3)-C(8)-C(7)	112,3(2)
O(4)-Si-C(13)	99,51(8)	O(3)-C(8)-C(9)	125,7(2)
Si-O(1)-C(1)	113,3(1)	Si-C(13)-C(14)	125,3(2)
Si-O(2)-C(6)	111,9(1)	Si-C(13)-C(18)	119,8(1)

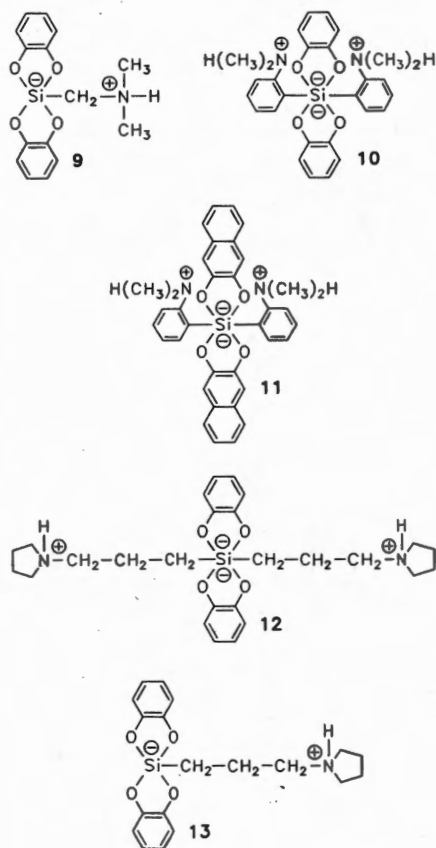


Hemiacetonitril-Solvats $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ isoliert, wobei Ausbeuten von 93% bzw. 89% erzielt wurden.

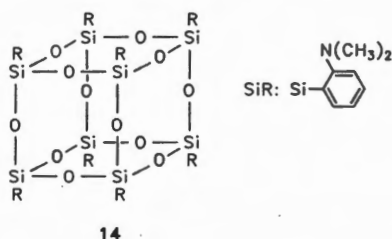
Die Reaktionen $7 \rightarrow 4$ und $7 \rightarrow 5$ beinhalten jeweils drei Si-OC-Spaltungen (Bildung von Methanol), die Reaktionen $8 \rightarrow 4$ und $8 \rightarrow 5$ jeweils zwei Si-OC-Spaltungen und eine Si-C-Spaltung [Bildung von Methanol und (Dimethylamino)benzol]. Während die Si-OC-Spaltungen keines weiteren Kommentars bedürfen, verdienen die ungewöhnlichen bei Raumtemperatur ablaufenden Si-C-Spaltungen besondere Erwähnung (vgl. hierzu Lit. [1, 2] und dort zitierte Literatur). Ähnliche Si-C-Spaltungen hatten wir schon zur Darstellung von 1 und 2 ausgenutzt [1, 2], und es gelang uns kürzlich in analoger Weise, durch Umsetzung von [(Dimethylamino)methyl]methoxymethylphenylsilan $[\text{MePh}(\text{MeO})\text{SiCH}_2\text{NMe}_2]$ mit 1,2-Dihydroxybenzol bei Raumtemperatur in Acetonitril das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat 9 herzustellen (Abspaltung von Methanol, Benzol und Methan) [7]. Im Falle des Silans 8 hatten wir allerdings gehofft, daß dieses mit 1,2-Dihydroxybenzol bzw. 2,3-Dihydroxynaphthalin nicht zu den tatsächlich isolierten λ^5 -Spirosilicaten 4 und 5, sondern zu den zwitterionischen λ^6 -Spirosilicaten 10 bzw. 11 reagieren würde. Weiterführende Untersuchungen haben inzwischen gezeigt, daß auch die Umsetzung von Dimethoxybis(3-pyrrolidinopropyl)silan $[(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_8)_2]$ mit 1,2-Dihydroxybenzol nicht zur Bildung des zwitterionischen λ^6 -Spirosilicats 12 führt, sondern viel-

mehr unter Si-C-Spaltung das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat 13 entsteht [8]. Zwitterionische λ^6 -Spirosilicate stellen damit weiterhin attraktive, bisher nicht realisierte Syntheseeziele dar.

Die Verbindungen 4 und 5 sind hochschmelzende, selbst in polaren organischen Solvenzien schlecht lösliche, kristalline Feststoffe. Beide Verbindungen sind in Lösung gegenüber Wasser empfindlich, weshalb das für die NMR-Untersuchungen benutzte $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ einer besonders sorgfältigen Trocknung (CaH_2) unterworfen werden mußte. Wurde diesem Umstand nicht genügend Rechnung getragen, beobachtete man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4 und $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ zusätzliche Resonanzsignale, die dem 1,2-Dihydroxybenzol bzw. 2,3-Dihydroxynaphthalin zugeordnet werden konnten. Im Falle der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate 1-3 [1-3] waren derartige Probleme nicht aufgetreten. Die Empfindlichkeit von 4 und 5 gegenüber Wasser führte auch zu Schwierigkeiten bei dem Versuch der Um-



kristallisation aus Acetonitril, welches ebenfalls besonders sorgfältig getrocknet (P_4O_{10}) werden mußte. Ließ man hier nicht die nötige Sorgfalt walten, kam es zu hydrolysebedingten Zersetzungserscheinungen. Als Produkte dieser Zersetzung wurden im Falle von **5** das käfigartige Octa(silasesquioxan) **14** (gesichert durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) und 2,3-Dihydroxynaphthalin nachgewiesen [9]. In Form des gezielten hydrolytischen Abbaus von **5** in heißem wasserhaltigen Acetonitril konnte inzwischen sogar ein präparatives Verfahren zur Darstellung von **14** entwickelt werden [9].



Ein bei der Darstellung von **4** aus **7** aus dem Reaktionsgemisch isolierter luftstabiler Einkristall erwies sich für eine Röntgenstrukturanalyse als geeignet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. I, Tab. II und Abb. 1 zusammengefaßt [4].

Das Silicium-Atom von **4** wird von fünf Ligand-Atomen in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide (QP) umgeben. Die vier Sauerstoff-Atome [O(1), O(2), O(3), O(4)] befinden sich in den basalen Positionen; das Kohlenstoff-Atom C(13) nimmt die apicale Position ein. Faßt man das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom formal als eine stark verzerrte trigonale Pyramide (TBP) auf, so ergibt sich für den Übergang TBP \rightarrow QP entlang der Berry-Reaktionskoordinate ein Verzerrungsgrad von 69,1% (berechnet nach der Diederwinkel-Methode [10, 11] unter Berücksichtigung der neun relevanten Diederwinkel und der in Lit. [10] angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen quadratischen Pyramide). Für die mit **4** strukturverwandten zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **1**·CH₃CN, **2**·CH₃CN und **3**·CH₃CN wurden in analoger Weise Verzerrungsgrade von 91,8%, 21,0% bzw. 7,2% berechnet.

Die sechs von dem Silicium-Atom mit den Sauerstoff-Atomen gebildeten Winkel liegen im Bereich zwischen 83,54(8)° und 89,04(8)° (benach-

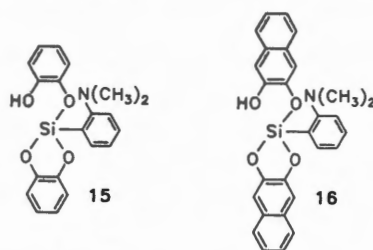
barte Sauerstoffatome) bzw. bei 144,68(8)° und 160,65(8)° (gegenüberliegende Sauerstoff-Atome), die von dem Silicium-Atom mit dem apicalen Kohlenstoff-Atom C(13) und den jeweiligen Sauerstoff-Atomen eingeschlossenen Winkel zwischen 99,51(8)° und 110,05(9)° (Tab. II). Die vier Si-O-Abstände betragen 1,707(2) Å [Si-O(1)], 1,769(2) Å [Si-O(2)], 1,738(2) Å [Si-O(3)] bzw. 1,745(2) Å [Si-O(4)], wobei sich der Si-O(2)-Abstand deutlich von den drei übrigen Si-O-Bindungsabständen unterscheidet. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit dem Vorliegen einer intramolekularen N-H \cdots O(2)-Wasserstoff-Brückenbindung (s. unten) deuten. Ähnliche durch Wasserstoff-Brückenbindungen bedingte Vergrößerungen von Si-O-Abständen wurden auch für die λ^5 -Spirosilicate **1**·CH₃CN und **2**·CH₃CN gefunden [1, 2]. Im übrigen sind die vier Si-O-Abstände und der Si-C-Abstand [Si-C(13) 1,878(2) Å] in **4** mit den für **1**·CH₃CN, **2**·CH₃CN und **3**·CH₃CN beobachteten Werten vergleichbar und liegen in Bereichen, wie man sie auch für ionische λ^5 -Spirosilicate findet [11, 12]. Alle übrigen Bindungsabstände und -winkel zeigen keine Besonderheiten und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

Der vergleichsweise kurze intramolekulare N \cdots O(2)-Abstand [2,856 Å], die Lage des in den Differenz-Fourier-Synthesen gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die Bindungsgeometrien am Stickstoff-Atom sowie der im Vergleich zu den anderen Si-O-Bindungsabständen deutlich aufgeweitete Si-O(2)-Abstand (siehe oben) zeigen das Vorliegen einer intramolekularen N-H \cdots O(2)-Wasserstoff-Brückenbindung an [(NH \cdots O(2)) 2,042 Å, N-H \cdots O(2) 145,1°]. Auch für die Acetonitril-Solvate von **1**-**3** wurden Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet, allerdings von anderer Natur [1-3].

NMR-spektroskopische Untersuchungen (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) an Lösungen von **4** und **5** in [D₆]DMSO ergaben, daß diese Verbindungen auch in Lösung als zwitterionische λ^5 -Spirosilicate vorliegen. So deuten die chemischen Verschiebungen von $\delta = -88,6$ (**4**) und $\delta = -90,2$ (**5**) auf ein penta-koordiniertes Silicium-Atom hin (Erwartungsbereich: $\delta = -50$ bis -150 [13]), und die chemischen Verschiebungen für die NCH₃-Protonen [$\delta = 3,32$ (**4**); $\delta = 3,34$ (**5**)] legen die Annahme protonierter Dimethylamino-Gruppen nahe. Auch die Nichtunterscheidbarkeit der beiden 1,2-Benzoldiola-

to(2⁻)-Liganden in **4** bzw. der beiden 2,3-Naphthalindiolato(2⁻)-Liganden in **5** lassen sich gut mit den zwitterionischen Strukturen **4** und **5** vereinbaren, nicht aber mit den (prinzipiell ebenfalls denkbaren) tautomeren Silan-Strukturen **15** bzw. **16**. In diesem Zusammenhang sei auch auf entsprechende Diskussionen zur Struktur der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **1** und **2** in Lösung hingewiesen [1, 2].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Wuppertal-Elberfeld



und Leverkusen) unterstützt. Herrn Priv.-Doz. Dr. W. F. Kuhs (Karlsruhe) danken wir für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse.

- [1] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern und W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **403**, 63 (1991).
- [2] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann und G. Mattern, *Chem. Ber.* **124**, 1491 (1991).
- [3] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank und G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **199**, 91 (1992).
- [4] Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56177, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge (1976).
- [6] L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur* **15**, 165 (1983).
- [7] R. Tacke, A. Lopez-Mras und G. Mattern, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich und G. Mattern, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] R. Tacke, A. Lopez-Mras und W. S. Sheldrick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] R. R. Holmes und J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3318 (1977).
- [11] W. S. Sheldrick, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1, S. 227–303, John Wiley & Sons, Chichester (1989).
- [12] E. Lukevics, O. Pudova und R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1989).
- [13] E. A. Williams, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1, S. 511–544, John Wiley & Sons, Chichester (1989).