

Zwitterionische Bis[*vic*-arendiolato(2-)][(morpholinio)alkyl]silicate: Synthese sowie strukturelle Charakterisierung in Lösung und im Kristall

Zwitterionic Bis[*vic*-arendiolato(2-)][(morpholinio)alkyl]silicates:
Synthesis and Structural Characterization in Solution and in the Crystal

Jörg Sperlich^a, Joachim Becht^a, Mathias Mühleisen^a, Stephan A. Wagner^a, Günter Mattern^b,
Reinhold Tacke^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
D-76128 Karlsruhe

^b Institut für Kristallographie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
D-76128 Karlsruhe

Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

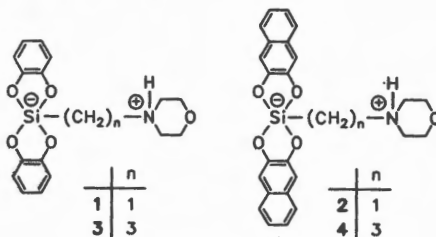
Z. Naturforsch. **48b**, 1693–1706 (1993); eingegangen am 7. Juni 1993

Bis[1,2-benzenediolato(2-)][(morpholinio)alkyl]silicates,
Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)][(morpholinio)alkyl]silicates, Zwitterionic λ^5 -Spirosilicates

The zwitterionic λ^5 -spirosilicates bis[1,2-benzenediolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicate (**1**), bis[2,3-naphthalenediolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicate (**2**; isolated as $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$), bis[1,2-benzenediolato(2-)][(3-morpholinio)propyl]silicate (**3**) and bis[2,3-naphthalenediolato(2-)][(3-morpholinio)propyl]silicate (**4**; isolated as $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$) have been synthesized by various methods including Si–C bond cleavage reactions. The crystal structures of $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ have been determined. **1**, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **3** and $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ have also been characterized by solution-state (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and solid-state NMR spectroscopy (^{29}Si CP/MAS). The pentacoordinate silicon atoms of the zwitterions **1–4** are surrounded by four oxygen atoms and one carbon atom. In the crystal, the coordination polyhedra around the silicon atoms of $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (two crystallographically independent zwitterions and two crystallographically independent acetonitrile molecules) can be described as nearly ideal trigonal bipyramids, with the carbon atoms occupying equatorial sites. The crystal structure of $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ is considerably influenced by intermolecular N–H...N hydrogen bonds between the zwitterions and the acetonitrile molecules. The coordination polyhedron observed for the silicon atom in the crystal of $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ can be described as a distorted square pyramid, with the carbon atom in the apical position. The crystal structure of $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ is considerably governed by intermolecular N–H...O hydrogen bonds between the zwitterions which form infinite chains in the crystal. The ^{29}Si chemical shifts ($\delta = -75,5$ to $-85,8$) observed for **1**, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **3** and $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ in solution ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) and in the crystal are typical of pentacoordinate silicon of the type SiO_4C . For all compounds very similar ^{29}Si chemical shifts have been observed for the solution and solid state [$\Delta(\delta^{29}\text{Si}) \leq 0,9$] indicating that the zwitterions **1–4** do also exist in solution.

In Fortführung unserer breit angelegten Untersuchungen über zwitterionische λ^5 -Silicate [1, 2] haben wir als weitere Vertreter aus der Stoffklasse der spirocyclischen Bis[*vic*-arendiolato(2-)]-[(ammonio)organyl]silicate die Verbindungen **1**, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **3** und $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (Formel I) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die genannten Verbindungen wurden in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und im Kristall (^{29}Si -CP/MAS) NMR-spektroskopisch untersucht; im Falle von $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und

$4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ wurden außerdem Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Diese Untersuchungen dienten dem Ziel, die bisher nur wenig bearbeitete Stoffklasse der Bis[*vic*-arendiolato(2-)][(ammonio)organyl]silicate unter präparativen und struk-



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. R. Tacke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932–0776/93/1200–1693/\$ 01.00/0

FORMEL I

turchemischen Gesichtspunkten weiter systematisch zu erschließen. Im Gegensatz zu der inzwischen wohletablierten Chemie *ionischer* λ^5 -Silicate [3] ist die Chemie *zwitterionischer (molekularer)* λ^5 -Silicate [1, 2] bisher nur wenig untersucht worden.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen erfolgten unter Verwendung getrockneter Lösungsmittel unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff. – Schmelzpunkte: Heiztisch Leitz M 350 in Kombination mit dem Mikroskop Leitz Laborlux S. – $^1\text{H-NMR}$ [400,1 MHz bzw. 250,1 MHz; interner Standard CHCl_3 ($\delta = 7,25$) bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($\delta = 2,49$)]; WM-400- bzw. AC-250-Gerät (Fa. Bruker). – $^{13}\text{C-NMR}$ [100,6 MHz bzw. 62,9 MHz; interner Standard CDCl_3 ($\delta = 77,05$) bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($\delta = 39,9$)]; WM-400- bzw. AC-250-Gerät (Fa. Bruker). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. – $^{29}\text{Si-NMR}$ [49,7 MHz; interner Standard TMS ($\delta = 0$)]; AC-250-Gerät (Fa. Bruker). – $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ [59,6 MHz; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Kontaktzeit 5 ms; Wartezeit zwischen zwei Impulsen 5–10 s; weitere experimentelle Details sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben; vgl. außerdem Lit. [1g]]; MSL-300-Gerät (Fa. Bruker). – EI-MS (70 eV): Gerät Finnigan MAT 711. Es werden nur die m/z -Werte für die Molekülionen und einige ausgewählte charakteristische Fragmentationen angegeben (bezogen auf die Isotope ^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O und ^{28}Si). – FD-MS (11 kV; das jeweils verwendete Lösungsmittel ist bei den einzelnen Verbindungen angegeben): Gerät Finnigan MAT 711. – FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol als Matrix; Xenon als Neutralgas): Gerät Finnigan MAT 8430. – (3-Chlorpropyl)trimethoxysilan (8) stand als Handelsprodukt (Wacker-Chemie) zur Verfügung.

Bis[1,2-benzoldiolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicat (1)

Darstellung aus 6: Zu einer Lösung von 2,20 g (20,0 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 50 ml Acetonitril wurden bei R.T. 2,21 g (9,99 mmol) 6 gegeben, worauf Kristallbildung einsetzte. Man durchmischte gut und ließ das Reaktionsgemisch 72 h bei R.T. ungestört stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 2,85 g (83%) eines weißen, feinkristallinen Feststoffs; Zersetzung ab 288 °C; NMR-spektroskopische

und massenspektrometrische Daten siehe unten.

Darstellung aus 7: Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von 1 aus 6 durch Umsetzung von 1,34 g (4,90 mmol) 7 mit 1,10 g (9,99 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden); Ausbeute 1,38 g (82%) eines weißen, feinkristallinen Feststoffs; Zersetzung ab 288 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) $\delta = 2,67$ (s, 2H; SiCH_2N), 2,9–3,3 (m, 4H; NCH_2C), 3,5–3,9 (m, 4H; CCH_2O), 6,5–6,6 und 6,6–6,7 (m, 8H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 8,8 (br. s, 1H; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 47,6$ (SiCH_2N), 53,8 (NCH_2C), 62,9 (CCH_2O), 110,1 (C-4/C-5 von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 117,9 (C-3/C-6 von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 149,0 (C-1/C-2 von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -85,8$. – $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ ($\nu_{\text{rot}} = 3616$ Hz; 936 akkumulierte Spektren): $\delta = -85,5$. – FD-MS (DMSO): $m/z = 345$ (100%, M^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{Si}$ (345,4)

Ber. C 59,11 H 5,54 N 4,05%,

Gef. C 59,0 H 5,6 N 4,1%.

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)][(morpholinio)methyl]silicat-Acetonitril (2 · CH_3CN)

Darstellung aus 6: Zu einer Lösung von 3,20 g (20,0 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 50 ml Acetonitril wurden bei R.T. 2,21 g (9,99 mmol) 6 gegeben. Man durchmischte gut und ließ das Reaktionsgemisch 72 h bei R.T. ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 16 h nach Vereinigung der Reaktanden). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 3,64 g (75%) transparente Kristalle; Schmp. 200 °C; NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten siehe unten.

Darstellung aus 7: Zu einer Lösung von 0,48 g (3,00 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 20 ml Acetonitril wurden bei R.T. 0,40 g (1,50 mmol) 7 gegeben. Man durchmischte gut, ließ das Reaktionsgemisch 24 h bei R.T. ungestört stehen, kondensierte 10 ml des Lösungsmittels ab und ließ dann weitere 72 h ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 28 h nach Vereinigung der Reaktanden). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 0,39 g (54%) transparente Kristalle; Schmp. 200 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) $\delta = 2,07$ (s, 3H; CH_3CN), 2,78 (s, 2H; SiCH_2N), 2,9–3,3 (m, 4H; NCH_2C), 3,5–3,9 (m, 4H; CCH_2O), 7,06 (s, 4H; H-1/H-4 von $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$), 7,1–7,2 und 7,5–7,6 (m, 8H; übrige Pro-

tonen von $C_{10}H_6O_2$, 8,9 (br. s, 1H; NH). - ^{13}C -NMR (62,9 MHz; $[D_6]DMSO$): $\delta = 1,5$ (CH_3CN), 48,0 ($SiCH_2C$), 54,6 (NCH_2C), 63,7 (CCH_2O), 105,6, 122,9 und 126,4 (C-1/C-4, C-5/C-8 und C-6/C-7 von $C_{10}H_6O_2$; die Reihenfolge dieser Atome impliziert keine Zuordnung zu den voranstehenden chemischen Verschiebungen), 129,7 (C-9/C-10 von $C_{10}H_6O_2$), 150,3 (C-2/C-3 von $C_{10}H_6O_2$), CH_3CN nicht lokalisiert. - ^{29}Si -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = -85,3$. - ^{29}Si -CP/MAS-NMR ($\nu_{rot} = 2400$ Hz; 92 akkumulierte Spektren): $\delta = -85,5$. - FD-MS (Aceton): $m/z = 445$ (100%, $M^+_{Zwitterion}$), 344 (42%, $M^+_{Zwitterion} - CH_2N(H)C_4H_8O$). - FAB-MS (negative Ionen): $m/z = 889$ (1%, $2M_{Zwitterion} - H^+$), 444 (100%, $M_{Zwitterion} - H^+$). - FAB-MS (positive Ionen): $m/z = 446$ (100%, $M_{Zwitterion} + H^+$).

$C_{27}H_{26}N_2O_5Si$ (486,6)

Ber. C 66,65 H 5,39 N 5,76%,
Gef. C 66,7 H 5,3 N 5,8%.

Bis[1,2-benzoldiolato(2-)]/[3-(morpholinio)propyl]silicat (3)

Darstellung aus 9: Zu einer Lösung von 2,20 g (20,0 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 50 ml Acetonitril wurden bei R.T. 2,49 g (9,98 mmol) **9** gegeben, worauf sofort ein Niederschlag ausfiel. Man durchmischte gut und ließ das Reaktionsgemisch 72 h bei R.T. ungestört stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 3,51 g (94%) weiße, faserförmige Kristalle; Zersetzung ab 260 °C; NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten siehe unten.

Darstellung aus 10: Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von **3** aus **9** durch Umsetzung von 1,48 g (5,01 mmol) **10** mit 1,10 g (9,99 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle ca. 3 h nach Vereinigung der Reaktanden); Ausbeute 0,57 g (31%) weiße, faserförmige Kristalle; Zersetzung ab 260 °C; NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten siehe unten.

Darstellung aus 11: Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von **3** aus **9** durch Umsetzung von 1,51 g (5,01 mmol) **11** mit 1,10 g (9,99 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle ca. 16 h nach Vereinigung der Reaktanden); Ausbeute 0,75 g (40%) weiße, faserförmige Kristalle; Zersetzung ab 260 °C. - 1H -NMR (250,1 MHz; $[D_6]DMSO$): $\delta = 0,47-0,53$ (m, 2H; $SiCH_2C$), 1,5-1,6 (m, 2H; CCH_2C), 2,9-3,0 und 3,1-3,2 (m, 6H; NCH_2C), 3,6-3,9 (m, 4H; CCH_2O), 6,4-6,5 und 6,5-6,6 (m, 8H; $C_6H_4O_2$), 9,2

(br. s, 1H; NH). - ^{13}C -NMR (62,9 MHz; $[D_6]DMSO$): $\delta = 14,9$ ($SiCH_2C$), 19,4 (CCH_2C), 51,5 (NCH_2C von NC_4H_8O), 59,5 ($CCCH_2N$), 63,7 (CCH_2O), 110,1 (C-4/C-5 von $C_6H_4O_2$), 117,8 (C-3/C-6 von $C_6H_4O_2$), 150,7 (C-1/C-2 von $C_6H_4O_2$). - ^{29}Si -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = -76,9$. - ^{29}Si -CP/MAS-NMR ($\nu_{rot} = 3210$ Hz; 665 akkumulierte Spektren): $\delta = -76,6$. - FD-MS (DMSO): $m/z = 373$ (100%, M^+).

$C_{19}H_{23}NO_5Si$ (373,5)

Ber. C 61,10 H 6,21 N 3,75%,
Gef. C 61,0 H 6,3 N 3,8%.

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)]/[3-(morpholinio)propyl]silicat-Hemiacetonitril (4 · 1/2 CH_3CN)

Zu einer Lösung von 3,20 g (20,0 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 50 ml Acetonitril wurden bei R.T. 2,49 g (9,98 mmol) **9** gegeben, und es wurde sofort gut durchmischt (Bildung der ersten Kristalle ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden). Man ließ das Reaktionsgemisch 72 h bei R.T. ungestört stehen, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 20 ml Acetonitril und trocknete ihn im Vakuum (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 4,78 g (97%) farblose, transparente Kristalle. Für analytische Zwecke wurde aus Acetonitril umkristallisiert; Schmp. 286 °C. - 1H -NMR (250,1 MHz; $[D_6]DMSO$): $\delta = 0,58-0,64$ (m, 2H; $SiCH_2C$), 1,6-1,7 (m, 2H; CCH_2C), 2,07 (s, 1,5H; CH_3CN), 2,8-3,0 und 3,1-3,3 (m, 6H; NCH_2C), 3,5-3,8 (m, 4H; CCH_2O), 6,98 (s, 4H; H-1/H-4 von $C_{10}H_6O_2$), 7,1-7,2 und 7,5-7,6 (m, 8H; übrige Protonen von $C_{10}H_6O_2$), 9,2 (br. s, 1H; NH). - ^{13}C -NMR (62,9 MHz; $[D_6]DMSO$): $\delta = 1,5$ (CH_3CN), 14,6 ($SiCH_2C$), 19,2 (CCH_2C), 51,5 (NCH_2C von NC_4H_8O), 59,4 ($CCCH_2N$), 63,7 (CCH_2O), 104,5, 122,3 und 126,1 (C-1/C-4, C-5/C-8 und C-6/C-7 von $C_{10}H_6O_2$; die Reihenfolge dieser Atome impliziert keine Zuordnung zu den voranstehenden chemischen Verschiebungen), 129,6 (C-9/C-10 von $C_{10}H_6O_2$), 151,4 (C-2/C-3 von $C_{10}H_6O_2$), CH_3CN nicht lokalisiert. - ^{29}Si -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = -76,4$. - ^{29}Si -CP/MAS-NMR ($\nu_{rot} = 3102$ Hz; 56 akkumulierte Spektren): $\delta = -75,5$. - FD-MS (CH_3OH): $m/z = 473$ (100%, $M^+_{Zwitterion}$), 344 (9%, $M^+_{Zwitterion} - CH_2CH_2CH_2N(H)C_4H_8O$). - FAB-MS (negative Ionen): $m/z = 945$ (3%, $2M_{Zwitterion} - H^+$), 472 (100%, $M_{Zwitterion} - H^+$). - FAB-MS (positive Ionen): $m/z = 947$ (2%, $2M_{Zwitterion} + H^+$), 474 (72%, $M_{Zwitterion} + H^+$), 100 (100%, $H_2C = NC_4H_8O^+$).

$C_{28}H_{28,5}N_{1,5}O_5Si$ (494,1)

Ber. C 68,06 H 5,81 N 4,25%,
Gef. C 67,9 H 6,0 N 4,3%.

(Chlormethyl)trimethoxysilan (5) wurde gemäß Lit. [4] hergestellt

Trimethoxy(morpholinomethyl)silan (6)

Eine Lösung von 34,1 g (0,20 mol) 5 und 43,6 g (0,50 mol) Morpholin in 150 ml Methanol wurde 20 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf R.T. entfernte man unter vermindertem Druck das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Morpholin und versetzte den Rückstand mit 150 ml *n*-Pentan. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 32,3 g (72%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 62 °C/0,001 Torr. – ¹H-NMR (250,1 MHz; CDCl₃): δ = 1,95 (s, 2 H; SiCH₂N), 2,3–2,4 (m, 4 H; NCH₂C), 3,54 (s, 6 H; OCH₃), 3,6–3,7 (m, 4 H; CCH₂O). – ¹³C-NMR (62,9 MHz; CDCl₃): δ = 43,5 (SiCH₂N), 50,6 (OCH₃), 57,0 (NCH₂C), 67,1 (CCH₂O). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -48,8. – EI-MS: *m/z* = 221 (16%, M⁺), 190 (13%, M⁺-OCH₃), 121 (27%, M⁺-CH₂NC₄H₈O), 100 (100%, H₂C=NC₄H₈O⁺).

C₈H₁₉NO₄Si (221,3)

Ber.	C 43,41	H 8,65	N 6,33%
Gef.	C 43,5	H 8,6	N 6,3%.

Dimethoxy(morpholinomethyl)phenylsilan (7)

Zu einer Lösung von 8,85 g (40,0 mmol) 6 in 150 ml Diethylether tropfte man innerhalb von 1 h bei 0 °C unter Rühren ein aus 0,97 g (39,9 mmol) Magnesium und 4,50 g (40,0 mmol) Chlorbenzol in 50 ml THF hergestelltes Grignard-Reagenz. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h unter Rückfluß und weitere 15 h bei R.T. gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 6,20 g (58%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 90 °C/0,04 Torr. – ¹H-NMR (250,1 MHz; CDCl₃): δ = 2,12 (s, 2 H; SiCH₂N), 2,3–2,4 (m, 4 H; NCH₂C), 3,52 (s, 6 H; OCH₃), 3,5–3,6 (m, 4 H; CCH₂O), 7,3–7,4 und 7,6–7,7 (m, 5 H; SiC₆H₅). – ¹³C-NMR (62,9 MHz; CDCl₃): δ = 46,8 (SiCH₂N), 51,2 (OCH₃), 57,6 (NCH₂C), 67,4 (CCH₂O), 128,3 (C-3/C-5 von SiC₆H₅), 130,7 (C-4 von SiC₆H₅), 133,0 (C-1 von SiC₆H₅), 134,7 (C-2/C-6 von SiC₆H₅). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -23,2. – EI-MS: *m/z* = 267 (11%, M⁺), 236 (8%, M⁺-OCH₃), 167 (34%, M⁺-CH₂NC₄H₈O), 100 (100%, H₂C=NC₄H₈O⁺).

C₁₃H₂₁NO₃Si (267,4)

Ber.	C 58,39	H 7,92	N 5,24%
Gef.	C 58,3	H 7,9	N 5,3%.

Trimethoxy(3-morpholinopropyl)silan (9)

Eine Lösung von 39,7 g (0,20 mol) 8 und 43,6 g (0,50 mol) Morpholin in 150 ml Methanol wurde 20 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf R.T. entfernte man unter vermindertem Druck das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Morpholin und versetzte den Rückstand mit 150 ml *n*-Pentan. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 39,9 g (80%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 89 °C/0,02 Torr. – ¹H-NMR (400,1 MHz; CDCl₃): δ = 0,5–0,6 (m, 2 H; SiCH₂C), 1,5–1,6 (m, 2 H; CCH₂C), 2,2–2,3 und 2,3–2,4 (m, 6 H; NCH₂C), 3,53 (s, 9 H; OCH₃), 3,6–3,7 (m, 4 H; CCH₂O). – ¹³C-NMR (100,6 MHz; CDCl₃): δ = 6,5 (SiCH₂C), 19,5 (CCH₂C), 50,3 (OCH₃), 53,5 (NCH₂C von NC₄H₈O), 61,6 (CCCH₂N), 66,7 (CCH₂O). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -41,8. – EI-MS: *m/z* = 249 (4%, M⁺), 218 (2%, M⁺-OCH₃), 121 (17%, M⁺-CH₂CH₂CH₂NC₄H₈O), 100 (100%, H₂C=NC₄H₈O⁺).

C₁₀H₂₃NO₄Si (249,4)

Ber.	C 48,16	H 9,30	N 5,62%
Gef.	C 48,4	H 9,3	N 5,7%.

Dimethoxy(3-morpholinopropyl)phenylsilan (10)

Zu einer Lösung von 24,9 g (0,10 mol) 9 in 300 ml Diethylether tropfte man innerhalb von 2 h bei 0 °C unter Rühren ein aus 2,43 g (0,10 mol) Magnesium und 11,3 g (0,10 mol) Chlorbenzol in 100 ml THF hergestelltes Grignard-Reagenz. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluß und weitere 20 h bei R.T. gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 20,6 g (70%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 128 °C/0,05 Torr. – ¹H-NMR (400,1 MHz; CDCl₃): δ = 0,8–0,9 (m, 2 H; SiCH₂C), 1,5–1,6 (m, 2 H; CCH₂C), 2,2–2,3 und 2,3–2,4 (m, 6 H; NCH₂C), 3,55 (s, 6 H; OCH₃), 3,6–3,7 (m, 4 H; CCH₂O), 7,3–7,4 und 7,5–7,6 (m, 5 H; SiC₆H₅). – ¹³C-NMR (100,6 MHz; CDCl₃): δ = 9,7 (SiCH₂C), 19,6 (CCH₂C), 50,6 (OCH₃), 53,6 (NCH₂C von NC₄H₈O), 61,9 (CCCH₂N), 67,0 (CCH₂O), 127,9 (C-3/C-5 von SiC₆H₅), 130,2 (C-4 von SiC₆H₅), 132,8 (C-1 von SiC₆H₅), 134,2 (C-2/C-6 von SiC₆H₅). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -16,2. – EI-MS: *m/z* = 295 (11%, M⁺), 264 (1%, M⁺-OCH₃), 167 (11%, M⁺-CH₂CH₂CH₂NC₄H₈O), 100 (100%, H₂C=NC₄H₈O⁺).

C₁₅H₂₅NO₃Si (295,5)

Ber. C 60,98 H 8,53 N 4,74%,

Gef. C 60,9 H 8,5 N 4,7%.

Cyclohexyldimethoxy(3-morpholinopropyl)silan
(11)

Zu einer Lösung von 24,9 g (0,10 mol) **9** in 300 ml Diethylether tropfte man innerhalb von 1 h bei 0 °C unter Rühren ein aus 2,43 g (0,10 mol) Magnesium und 11,9 g (0,10 mol) Cyclohexylchlorid in 100 ml Diethylether hergestelltes Grignard-Reagenz. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluß und weitere 16 h bei R.T. gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 18,2 g (60%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 122 °C/0,05 Torr. – ¹H-NMR (250,1 MHz; CDCl₃): δ = 0,5–0,6 (m, 2H; SiCH₂C), 0,7–0,8, 1,1–1,2 und 1,6–1,7 (m, 11H; SiC₆H₁₁), 1,4–1,5 (m, 2H; SiCCH₂CN), 2,2–2,3 und 2,3–2,4 (m, 6H; NCH₂C), 3,49 (s, 6H; OCH₃), 3,6–3,7 (m, 4H; CCH₂O). – ¹³C-NMR (62,9 MHz; CDCl₃): δ = 8,1 (SiCH₂C), 19,9 (CCH₂CN), 24,4 (C-1 von SiC₆H₁₁), 26,8 (2C), 26,9 und 27,8 (2C) (C-2 bis C-6 von SiC₆H₁₁), 50,6 (OCH₃), 53,8 (NCH₂C von NC₄H₈O), 62,4 (CCCH₂N), 67,0 (CCH₂O). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –6,7. – EI-MS: *m/z* = 301 (17%, M⁺), 270 (3%, M⁺–OCH₃), 218 (9%, M⁺–C₆H₁₁), 173 (5%, M⁺–CH₂CH₂CH₂NC₄H₈O), 100 (100%, H₂C=NC₄H₈O⁺).

C₁₅H₃₁NO₃Si (301,5)

Ber. C 59,76 H 10,36 N 4,65%,

Gef. C 59,7 H 10,4 N 4,7%.

Röntgenstrukturanalyse von 2 · CH₃CN [5]

Kristalldaten: C₂₇H₂₆N₂O₅Si; *M* = 486,6 g · mol⁻¹; triklin; Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2); *a* = 11,894(3) Å, *b* = 13,589(3) Å, *c* = 15,435(4) Å, α = 94,86(2)°, β = 89,88(2)°, γ = 95,47(2)°; *V* = 2474,39 Å³; *Z* = 4; ρ_{ber} = 1,306 g · cm⁻³; μ(Mo–K_α) = 0,96 cm⁻¹.

Ein transparenter, luftstabiler Einkristall (0,35 × 0,40 × 0,45 mm) – erhalten durch Umkristallisation aus Acetonitril – wurde an einem Glasfaden befestigt. Die Reflexintensitäten wurden bei –75 °C mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer [Mo–K_α-Strahlung; Graphitmonochromator, optimierter ω-Scan (Wyckoff)] gemessen; 2θ-Bereich 5–60°; Scangeschwindigkeit 4–12° · min⁻¹ (intensitätsabhängig); 25243 Reflexe gemessen, zu 14439 unabhängigen gemittelt (*R*_{Merge} = 0,0304), davon 7911 mit *I* > 3σ(*I*); keine Absorptionskorrektur.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [6]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die NH-Wasserstoff-Atome konnten mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome der beiden kristallographisch unabhängigen Zwitterionen wurden mit idealisierter Geometrie in die Verfeinerung einbezogen, im Falle der Wasserstoff-Atome der 2,3-Naphthalindiolato(2-)-Liganden, des SiCH₂N-Fragments und der NC₄H₈O-Gruppe jeweils mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter. Die Wasserstoff-Atome der beiden kristallographisch unabhängigen Acetonitril-Moleküle wurden ebenfalls mit idealisierter Geometrie und mit jeweils gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. *R* = 0,055, *R*_w = 0,039 [*R*_w = (Σ *w*^{1/2} · ||*F*_o|| – ||*F*_c||) · (Σ *w*^{1/2} · ||*F*_o||)⁻¹] für 647 Parameter mit Gewichtungsschema *w* = [σ²(*F*_o)]⁻¹. Die Korrektur der Extinktion erfolgte nach der Formel *F*_{corr} = *F*/(1 + 0,0002 · *E* · *F*²/sin 2θ)^{1/4} mit *E* = 120(2) · 10⁻⁵; Restelektronendichte von 0,53 bis –0,40 e · Å⁻³, nahe Si(2). Die Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome befinden sich in Tab. I, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. IV. Das verwendete Numerierungsschema geht aus Abb. 1 und 2 hervor.

Röntgenstrukturanalyse von 4 · 1/2 CH₃CN [5]

Kristalldaten: C₂₈H_{28,5}N_{1,5}O₅Si; *M* = 494,1 g · mol⁻¹; orthorhombisch; Raumgruppe *Pccn* (Nr. 56); *a* = 14,249(2) Å, *b* = 14,767(2) Å, *c* = 24,180(4) Å; *V* = 5087,83 Å³; *Z* = 8; ρ_{ber} = 1,290 g · cm⁻³; μ(Mo–K_α) = 0,95 cm⁻¹.

Ein transparenter, luftstabiler Einkristall (0,20 × 0,38 × 0,56 mm) – erhalten durch Umkristallisation aus Acetonitril – wurde an einem Glasfaden befestigt. Die Reflexintensitäten wurden bei –43 °C mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer [Mo–K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, optimierter ω-Scan (Wyckoff)] gemessen; 2θ-Bereich 4,5–60°; Scangeschwindigkeit 4–12° · min⁻¹ (intensitätsabhängig); 15079 Reflexe gemessen, zu 5578 unabhängigen gemittelt (*R*_{Merge} = 0,0284), davon 2577 mit *I* > 3σ(*I*); keine Absorptionskorrektur.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [6]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Das NH-Wasserstoff-Atom

Atom	x	y	z	U _{eq} [*]
Si(1)	0,24314(6)	0,06270(6)	0,46816(5)	0,0226(2)
O(1)	0,1380(1)	-0,0400(1)	0,4568(1)	0,0252(6)
O(2)	0,3382(1)	-0,0153(1)	0,4961(1)	0,0245(6)
O(3)	0,3524(1)	0,1608(1)	0,4811(1)	0,0269(6)
O(4)	0,1686(1)	0,1190(1)	0,5489(1)	0,0256(6)
O(5)	-0,0936(1)	0,0711(1)	0,2162(1)	0,0333(7)
N(1)	0,1106(2)	0,0501(2)	0,3103(1)	0,0222(7)
C(1)	0,1754(2)	-0,1240(2)	0,4824(2)	0,0228(8)
C(2)	0,1144(2)	-0,2120(2)	0,4889(2)	0,026(1)
C(3)	0,1683(2)	-0,2912(2)	0,5210(2)	0,028(1)
C(4)	0,1076(3)	-0,3829(2)	0,5352(2)	0,038(1)
C(5)	0,1599(3)	-0,4577(2)	0,5675(2)	0,048(1)
C(6)	0,2747(3)	-0,4447(2)	0,5865(2)	0,050(1)
C(7)	0,3366(3)	-0,3575(2)	0,5733(2)	0,042(1)
C(8)	0,2854(2)	-0,2772(2)	0,5416(2)	0,029(1)
C(9)	0,3476(2)	-0,1842(2)	0,5321(2)	0,029(1)
C(10)	0,2921(2)	-0,1103(2)	0,5044(2)	0,0237(8)
C(11)	0,2302(2)	0,1981(2)	0,5922(2)	0,025(1)
C(12)	0,3372(2)	0,2200(2)	0,5536(2)	0,0249(8)
C(13)	0,4131(2)	0,2919(2)	0,5919(2)	0,030(1)
C(14)	0,3842(3)	0,3446(2)	0,6710(2)	0,036(1)
C(15)	0,4615(3)	0,4182(2)	0,7147(2)	0,050(1)
C(16)	0,4322(3)	0,4681(3)	0,7904(2)	0,073(2)
C(17)	0,3263(4)	0,4479(3)	0,8258(2)	0,079(2)
C(18)	0,2493(3)	0,3777(2)	0,7857(2)	0,059(1)
C(19)	0,2756(3)	0,3239(2)	0,7077(2)	0,038(1)
C(20)	0,1980(2)	0,2485(2)	0,6663(2)	0,034(1)
C(21)	0,2184(2)	0,0946(2)	0,3534(1)	0,0251(8)
C(22)	0,1097(2)	0,0626(2)	0,2148(2)	0,031(1)
C(23)	-0,0035(2)	0,0232(2)	0,1744(2)	0,034(1)
C(24)	-0,0967(2)	0,0527(2)	0,3056(2)	0,033(1)
C(25)	0,0112(2)	0,0942(2)	0,3524(2)	0,028(1)
Si(2)	0,72721(6)	0,92689(6)	0,02944(5)	0,0227(2)
O(6)	0,8409(1)	1,0045(1)	0,0036(1)	0,0245(6)
O(7)	0,6467(1)	1,0311(1)	0,0444(1)	0,0245(6)
O(8)	0,6386(1)	0,8759(1)	-0,0519(1)	0,0269(6)
O(9)	0,8122(1)	0,8267(1)	0,0111(1)	0,0266(6)
O(10)	0,3923(1)	0,9188(1)	0,2840(1)	0,0328(7)
N(2)	0,6007(2)	0,9375(2)	0,1889(1)	0,0219(7)
C(26)	0,8173(2)	1,1001(2)	-0,0020(2)	0,0246(8)
C(27)	0,8910(2)	1,1750(2)	-0,0265(2)	0,032(1)
C(28)	0,8510(2)	1,2694(2)	-0,0335(2)	0,033(1)
C(29)	0,9217(3)	1,3510(2)	-0,0603(2)	0,047(1)
C(30)	0,8811(3)	1,4397(2)	-0,0689(2)	0,059(1)
C(31)	0,7675(3)	1,4531(2)	-0,0523(2)	0,055(1)
C(32)	0,6972(3)	1,3771(2)	-0,0250(2)	0,044(1)
C(33)	0,7364(2)	1,2839(2)	-0,0138(2)	0,032(1)
C(34)	0,6630(2)	1,2039(2)	0,0155(2)	0,027(1)
C(35)	0,7038(2)	1,1146(2)	0,0204(2)	0,0238(8)
C(36)	0,7855(2)	0,7756(2)	-0,0659(2)	0,025(1)
C(37)	0,6833(2)	0,8010(2)	-0,1012(2)	0,0253(8)
C(38)	0,6407(2)	0,7581(2)	-0,1783(2)	0,032(1)
C(39)	0,7038(2)	0,6890(2)	-0,2270(2)	0,035(1)
C(40)	0,6679(3)	0,6469(2)	-0,3104(2)	0,048(1)
C(41)	0,7335(3)	0,5856(2)	-0,3597(2)	0,057(1)
C(42)	0,8357(3)	0,5636(2)	-0,3274(2)	0,054(1)
C(43)	0,8726(3)	0,6021(2)	-0,2463(2)	0,043(1)
C(44)	0,8080(2)	0,6657(2)	-0,1939(2)	0,033(1)
C(45)	0,8475(2)	0,7093(2)	-0,1104(2)	0,029(1)
C(46)	0,6974(2)	0,8919(2)	0,1440(2)	0,025(1)
C(47)	0,5964(2)	0,9223(2)	0,2838(2)	0,029(1)

Tab. I. Lageparameter und atomare Auslenkungsparameter (Å²) der Nichtwasserstoff-Atome von 2 · CH₃CN.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
C(48)	0,4936(2)	0,9632(2)	0,3263(2)	0,033(1)
C(49)	0,3930(2)	0,9389(2)	0,1949(2)	0,032(1)
C(50)	0,4905(2)	0,8966(2)	0,1471(2)	0,029(1)
N(3)	0,1094(2)	0,8314(2)	0,2665(2)	0,049(1)
C(51)	0,2488(3)	0,6975(2)	0,2801(2)	0,059(2)
C(52)	0,1696(3)	0,7729(2)	0,2717(2)	0,040(1)
N(4)	0,6444(2)	0,1557(2)	0,2344(2)	0,045(1)
C(53)	0,8066(3)	0,2945(2)	0,2180(2)	0,056(1)
C(54)	0,7137(3)	0,2165(2)	0,2274(2)	0,037(1)

Tab. I. (Fortsetzung).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Si	0,16345(7)	0,55154(7)	0,24150(5)	0,0359(4)
O(1)	0,1025(2)	0,4949(2)	0,2931(1)	0,045(1)
O(2)	0,2105(2)	0,6217(2)	0,2933(1)	0,042(1)
O(3)	0,1565(2)	0,6476(2)	0,2015(1)	0,041(1)
O(4)	0,0777(2)	0,5015(2)	0,1970(1)	0,038(1)
O(5)	0,5508(2)	0,7972(2)	0,3107(2)	0,076(1)
N(1)	0,4708(2)	0,6412(2)	0,2572(1)	0,034(1)
C(1)	0,1298(3)	0,5175(3)	0,3453(2)	0,043(1)
C(2)	0,1026(3)	0,4790(3)	0,3934(2)	0,060(2)
C(3)	0,1406(3)	0,5098(3)	0,4446(2)	0,053(2)
C(4)	0,1172(4)	0,4708(3)	0,4955(2)	0,082(2)
C(5)	0,1562(4)	0,4990(3)	0,5436(2)	0,081(2)
C(6)	0,2194(3)	0,5700(3)	0,5440(2)	0,067(2)
C(7)	0,2434(3)	0,6111(3)	0,4954(2)	0,056(2)
C(8)	0,2054(3)	0,5827(3)	0,4444(2)	0,043(1)
C(9)	0,2302(3)	0,6234(3)	0,3935(2)	0,045(1)
C(10)	0,1941(2)	0,5915(2)	0,3451(2)	0,038(1)
C(11)	0,0578(2)	0,5537(3)	0,1522(2)	0,036(1)
C(12)	0,1058(3)	0,6380(2)	0,1546(2)	0,036(1)
C(13)	0,0951(3)	0,7001(3)	0,1136(2)	0,044(1)
C(14)	0,0339(3)	0,6818(3)	0,0687(2)	0,043(2)
C(15)	0,0187(3)	0,7444(3)	0,0257(2)	0,057(2)
C(16)	-0,0417(4)	0,7264(3)	-0,0162(2)	0,069(2)
C(17)	-0,0911(4)	0,6440(4)	-0,0181(2)	0,072(2)
C(18)	-0,0775(3)	0,5815(3)	0,0227(2)	0,062(2)
C(19)	-0,0153(3)	0,5985(3)	0,0670(2)	0,046(2)
C(20)	-0,0013(3)	0,5339(3)	0,1103(2)	0,046(2)
C(21)	0,2673(2)	0,4834(2)	0,2190(2)	0,043(1)
C(22)	0,3637(2)	0,5092(2)	0,2431(2)	0,042(1)
C(23)	0,3989(2)	0,5990(3)	0,2202(2)	0,037(1)
C(24)	0,4250(3)	0,6884(3)	0,3048(2)	0,044(1)
C(25)	0,4963(3)	0,7343(3)	0,3407(2)	0,067(2)
C(26)	0,5994(3)	0,7506(3)	0,2683(2)	0,070(2)
C(27)	0,5335(3)	0,7064(2)	0,2277(2)	0,048(1)
N(2)	0,2320(10)	0,1920(10)	0,3290(5)	0,155(7)
C(28)	0,25000(0)	0,25000(0)	0,4282(4)	0,128(5)
C(29)	0,2420(10)	0,2165(8)	0,3738(6)	0,086(6)

Tab. II. Lageparameter und atomare Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nichtwasserstoff-Atome von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$.

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

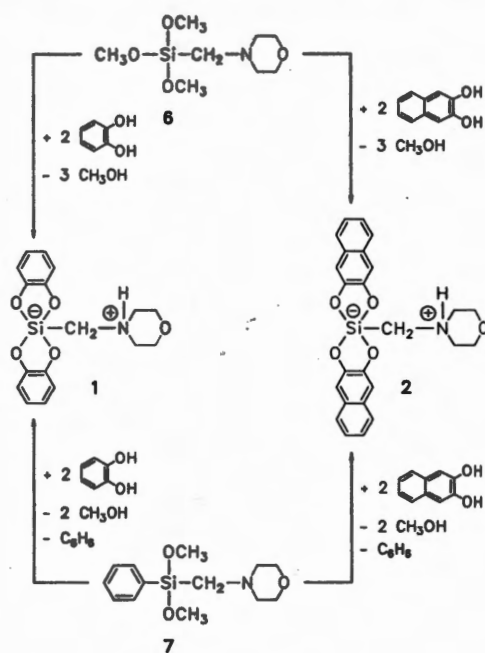
konnte mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurde mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome des Zwitterions wurden mit idealisierter Geometrie in die Verfeinerung einbezogen, im Falle der Wasserstoff-Atome der 2,3-Naphthalindiolato(2-)-Liganden, des $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Fragments und der $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ -Gruppe jeweils mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter. Das Acetonitril-Molekül ist zweifach fehlgeordnet. Die Lage des Kohlenstoff-Atoms C(28) [Wyckoff-Position 4(c)] ist in beiden Anordnungen identisch (s. Abb. 5); es wurde demzufolge mit voller Besetzung, allerdings ohne Wasserstoff-Atome verfeinert. Die Lagen des Kohlenstoff-Atoms C(29) und des Stickstoff-Atoms N(2) (allgemeine Punktlagen) sind aufgrund der Fehlordnung halb besetzt. $R = 0,053$, $R_w = 0,049$ [$R_w = (\sum w^{1/2} \cdot ||F_o| - |F_c||) \cdot (\sum w^{1/2} \cdot |F_o|)^{-1}$] für 394 Parameter mit Gewichtungsschema $w = [\sigma^2(F_o) + 0,00250 \cdot |F|^2]^{-1}$; Restelektronendichte von 0,34 bis $-0,27 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, nahe C(21). Die Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome befinden sich in Tab. II, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. V. Das verwendete Numerierungsschema geht aus Abb. 4 hervor.

Ergebnisse und Diskussion

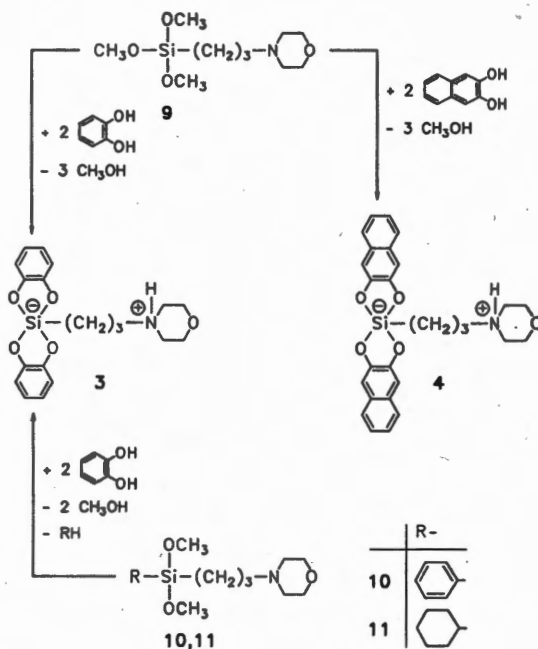
Die Synthese des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats **1** erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, indem man die (Morpholinomethyl)silane **6** und **7** jeweils mit 1,2-Dihydroxybenzol im Mol-Verhältnis 1:2 in Acetonitril bei Raumtemperatur umsetzte (Schema 1). Das λ^5 -Spirosilicat **2** (isoliert als $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) wurde in Analogie zur Darstellung von **1** durch Umsetzung von **6** bzw. **7** mit 2,3-Dihydroxynaphthalin synthetisiert (Schema 1).

Das λ^5 -Spirosilicat **3** wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten, indem man analog zur Darstellung von **1** die (3-Morpholinopropyl)silane **9–11** mit 1,2-Dihydroxybenzol umsetzte (Schema 2). Die Synthese des λ^5 -Spirosilicats **4** (isoliert als $4 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{CN}$) erfolgte unter den gleichen Bedingungen durch Reaktion des (3-Morpholinopropyl)silans **9** mit 2,3-Dihydroxynaphthalin (Schema 2). Versuche zur Synthese von **4** aus **10** und **11** scheiterten dagegen [7].

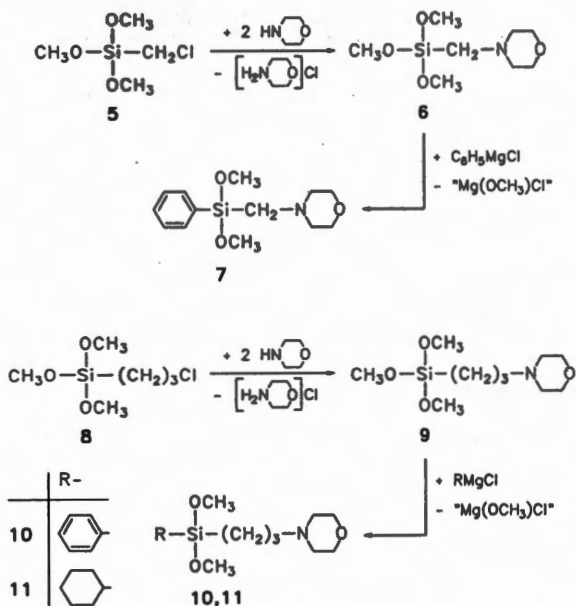
Die Herstellung der bei den Synthesen von **1–4** als Edukte eingesetzten Silane **6, 7** und **9–11** erfolgte nach Standardmethoden gemäß Schema 3 [(MeO) $_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (**5**) \rightarrow **6** \rightarrow **7**; (MeO) $_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (**8**) \rightarrow **9** \rightarrow **10**; **9** \rightarrow **11**].



SCHEMA 1



SCHEMA 2



SCHEMA 3

Die Darstellung der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate 1–4 gemäß den Reaktionen 6 \rightarrow 1, 6 \rightarrow 2, 9 \rightarrow 3 und 9 \rightarrow 4 beinhaltet jeweils drei Si–OC-Spaltungen [Ausbeuten: 83% (1), 75% (2 \cdot CH₃CN), 94% (3), 97% (4 \cdot 1/2 CH₃CN)], während den Reaktionen 7 \rightarrow 1, 7 \rightarrow 2, 10 \rightarrow 3 und 11 \rightarrow 3 jeweils zwei Si–OC-Spaltungen und eine Si–C-Spaltung zugrunde liegen [Ausbeuten: 82% (1); 54% (2 \cdot CH₃CN); 31% bzw. 40% (3)]. Vergleichbare Si–C-Spaltungsreaktionen haben wir bereits zur Synthese anderer λ^5 -Spirosilicate genutzt [1a, 1b, 1d, 1f, 1g].

Die Identität aller neu dargestellten Verbindungen wurde durch Elementaranalysen sowie NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen sichergestellt. Im Falle von 2 \cdot CH₃CN und 4 \cdot 1/2 CH₃CN wurden außerdem Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

Die Verbindungen 1, 2 \cdot CH₃CN, 3 und 4 \cdot 1/2 CH₃CN wurden als kristalline, selbst in polaren organischen Lösungsmitteln nur schwer lösliche Feststoffe isoliert. Dieses Löslichkeitsverhalten sowie die in dem Temperaturbereich zwischen 200 °C (2 \cdot CH₃CN) und 288 °C (1) angesiedelten Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte spiegeln die zwitterionische Natur dieser Verbindungen wider.

Tab. III. ²⁹Si-NMR-Daten^a von 1, 2 \cdot CH₃CN, 3 und 4 \cdot 1/2 CH₃CN in Lösung ([D₆]DMSO) und im Kristall.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung)	$\delta^{29}\text{Si}$ (Kristall)
1	–85,8	–85,5
2 \cdot CH ₃ CN	–85,3	–85,5 ^b
3	–76,9	–76,6
4 \cdot 1/2 CH ₃ CN	–76,4	–75,5

^a Experimentelle Details zu den NMR-Experimenten finden sich im Experimentellen Teil; ^b aufgrund der sehr ähnlichen Umgebung um die Silicium-Atome der beiden kristallographisch unterschiedlichen Zwitterionen konnte nur ein Resonanzsignal detektiert werden.

Das Vorliegen eines pentakoordinierten Silicium-Atoms sowohl in Lösung ([D₆]DMSO) als auch im Kristall folgt zwanglos aus den ²⁹Si-chemischen Verschiebungen, deren Werte für den gelösten und kristallinen Zustand jeweils recht ähnlich sind (Tab. III). In allen Fällen konnte auch für die gelösten Verbindungen ¹H-NMR-spektroskopisch die NH-Funktion nachgewiesen werden, weshalb im Kontext mit den übrigen NMR-Daten (vgl. hierzu den Experimentellen Teil) geschlossen werden kann, daß die Zwitterionen 1–4 auch in Lösung existent sind.

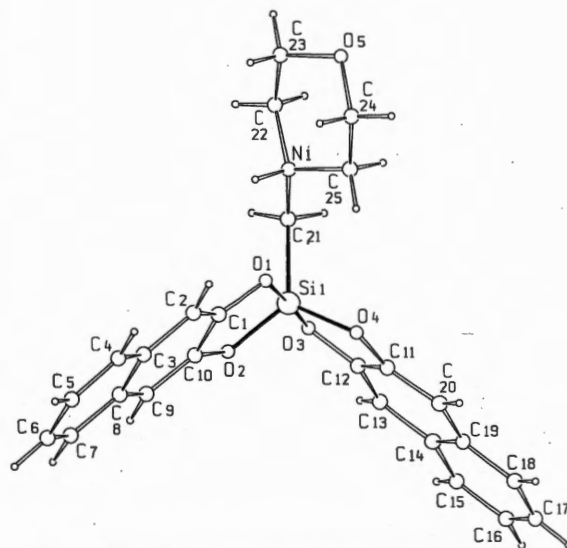


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (*Silicat I*) im Kristall von 2 \cdot CH₃CN mit Angabe des Nummerierungssystems [das Acetonitril-Molekül H₃C(51)–C(52) = N(3) ist nicht dargestellt].

Silicat I

Si(1)–O(1)	1,780(2)	Si(1)–O(2)	1,702(2)
Si(1)–O(3)	1,770(2)	Si(1)–O(4)	1,699(2)
Si(1)–C(21)	1,890(2)	O(1)–C(1)	1,354(3)
O(2)–C(10)	1,370(3)	O(3)–C(12)	1,344(3)
O(4)–C(11)	1,367(3)		
O(1)–Si(1)–O(2)	89,13(9)	O(1)–Si(1)–O(3)	177,21(9)
O(1)–Si(1)–O(4)	90,92(8)	O(1)–Si(1)–C(21)	91,9(1)
O(2)–Si(1)–O(3)	88,08(8)	O(2)–Si(1)–O(4)	118,06(9)
O(2)–Si(1)–C(21)	124,3(1)	O(3)–Si(1)–O(4)	90,30(8)
O(3)–Si(1)–C(21)	89,8(1)	O(4)–Si(1)–C(21)	117,6(1)
Si(1)–O(1)–C(1)	112,4(1)	Si(1)–O(2)–C(10)	113,9(1)
Si(1)–O(3)–C(12)	110,8(1)	Si(1)–O(4)–C(11)	112,4(1)
O(1)–C(1)–C(2)	127,2(2)	O(1)–C(1)–C(10)	111,7(2)
O(2)–C(10)–C(1)	112,4(2)	O(2)–C(10)–C(9)	125,5(2)
O(3)–C(12)–C(11)	112,6(2)	O(3)–C(12)–C(13)	127,0(2)
O(4)–C(11)–C(12)	112,5(2)	O(4)–C(11)–C(20)	125,2(2)
Si(1)–C(21)–N(1)	116,6(2)		

Silicat II

Si(2)–O(6)	1,702(2)	Si(2)–O(7)	1,783(2)
Si(2)–O(8)	1,699(2)	Si(2)–O(9)	1,774(2)
Si(2)–C(46)	1,893(2)	O(6)–C(26)	1,365(3)
O(7)–C(35)	1,345(3)	O(8)–C(37)	1,367(3)
O(9)–C(36)	1,347(3)		
O(6)–Si(2)–O(7)	89,08(9)	O(6)–Si(2)–O(8)	118,35(9)
O(6)–Si(2)–O(9)	88,19(8)	O(6)–Si(2)–C(46)	123,1(1)
O(7)–Si(2)–O(8)	90,31(8)	O(7)–Si(2)–O(9)	177,05(9)
O(7)–Si(2)–C(46)	92,2(1)	O(8)–Si(2)–O(9)	89,99(8)
O(8)–Si(2)–C(46)	118,5(1)	O(9)–Si(2)–C(46)	90,3(1)
Si(2)–O(6)–C(26)	113,8(2)	Si(2)–O(7)–C(35)	112,2(2)
Si(2)–O(8)–C(37)	112,3(1)	Si(2)–O(9)–C(36)	110,3(1)
O(6)–C(26)–C(27)	125,5(2)	O(6)–C(26)–C(35)	112,4(2)
O(7)–C(35)–C(26)	112,0(2)	O(7)–C(35)–C(34)	126,8(2)
O(8)–C(37)–C(36)	112,5(2)	O(8)–C(37)–C(38)	125,2(2)
O(9)–C(36)–C(37)	112,5(2)	O(9)–C(36)–C(45)	126,8(2)
Si(2)–C(46)–N(2)	115,8(2)		

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von 2 · CH₃CN.

Durch Umkristallisieren aus Acetonitril wurden für Kristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle von 2 · CH₃CN und 4 · 1/2 CH₃CN erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente sind in Abb. 1–5 sowie in Tab. I, II, IV und V zusammengefaßt [5].

In der asymmetrischen Einheit im Kristall von 2 · CH₃CN liegen zwei ähnlich aufgebaute Zwitterionen (*Silicat I*, *Silicat II*) und zwei Acetonitril-Moleküle vor. Die Koordinationspolyeder um die Silicium-Atome Si(1) und Si(2) können als nahezu ideale trigonale Bipyramiden beschrieben werden (Abb. 1 und 2) [8]. Die Sauerstoff-Atome O(1) und O(3) bzw. O(7) und O(9) nehmen jeweils die axialen Positionen ein, während die Atome O(2), O(4) und C(21) bzw. O(6), O(8) und C(46) äquatorial angeordnet sind. Die von den axialen Sauerstoff-

Atomen mit dem Silicium-Atom gebildeten Winkel im *Silicat I* und *II* betragen 177,21(9)° [O(1)–Si(1)–O(3)] bzw. 177,05(9)° [O(7)–Si(2)–O(9)] (Tab. IV). Die Winkel zwischen den äquatorialen Ligand-Atomen und dem Silicium-Atom liegen im *Silicat I* zwischen 117,6(1)° [O(4)–Si(1)–C(21)] und 124,3(1)° [O(2)–Si(1)–C(21)], im *Silicat II* zwischen 118,35(9)° [O(6)–Si(2)–O(8)] und 123,1(1)° [O(6)–Si(2)–C(46)]. Die übrigen vom Silicium-Atom mit seinen Ligand-Atomen eingeschlossenen Winkel liegen im *Silicat I* zwischen 88,08(8)° [O(2)–Si(1)–O(3)] und 91,9(1)° [O(1)–Si(1)–C(21)], im *Silicat II* zwischen 88,19(8)° [O(6)–Si(2)–O(9)] und 92,2(1)° [O(7)–Si(2)–C(46)]. Die axialen Si–O-Bindungen [*Silicat I*: Si(1)–O(1) 1,780(2) Å, Si(1)–O(3)

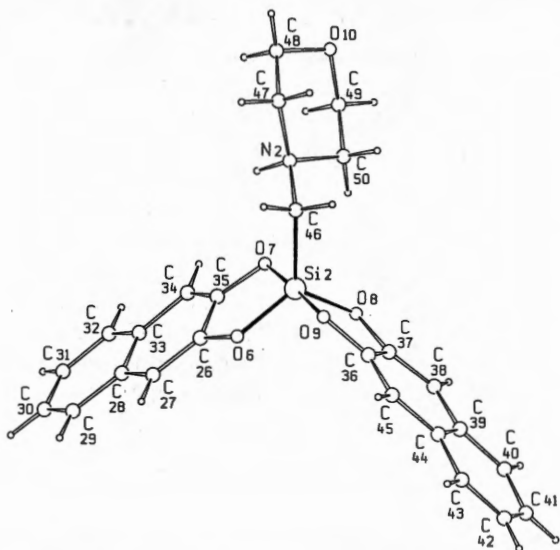


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** (*Silicat II*) im Kristall von $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit Angabe des Nummerierungssystems [das Acetonitril-Molekül $\text{H}_3\text{C}(53)-\text{C}(54)=\text{N}(4)$ ist nicht dargestellt].

1,770(2) Å; *Silicat II*: Si(2)–O(7) 1,783(2) Å, Si(2)–O(9) 1,774(2) Å] sind erwartungsgemäß deutlich länger als die äquatorialen Si–O-Bindungen [*Silicat I*: Si(1)–O(2) 1,702(2) Å, Si(1)–O(4) 1,699(2) Å; *Silicat II*: Si(2)–O(6) 1,702(2) Å, Si(2)–O(8) 1,699(2) Å]. Im übrigen liegen die Si–O- und Si–C-Abstände [*Silicat I*: Si(1)–C(21) 1,890(2) Å; *Silicat II*: Si(2)–C(46) 1,893(2) Å] in Bereichen, wie man sie auch für andere zwitterionische (Lit. [1a–1d, 1f, 1g] und diese Arbeit) und ionische λ^5 -Spirosilicate (vgl. Lit. [3c] und dort zitierte Literatur) beobachtet hat.

Die vergleichsweise kurzen intermolekularen N(1)⋯N(3′)- [2,990(3) Å] und N(2)⋯N(4′)-Abstände [2,985(3) Å] zwischen den Zwitterionen und den Acetonitril-Molekülen sowie die durch Differenz-Fourier-Synthesen gefundenen Lagen der N(1)H- und N(2)H-Wasserstoff-Atome und die sich daraus ableitenden geometrischen Verhältnisse weisen auf intermolekulare N–H⋯N-Wasserstoff-Brückenbindungen hin [N(1)H⋯N(3′) 2,071(27) Å, N(1)–H⋯N(3′) 151,9(21)°; N(2)H⋯N(4′) 2,109(26) Å, N(2)–H⋯N(4′) 148,9(21)°] (Abb. 3).

Das Silicium-Atom von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ wird von seinen fünf Ligand-Atomen in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide umgeben (Übergang

TBP → QP: 62,5% [9–11]) (Abb. 4). Die vier Sauerstoff-Atome O(1), O(2), O(3) und O(4) befinden sich in den basalen Positionen, während das Kohlenstoff-Atom C(21) die apicale Position einnimmt. Die sechs von dem Silicium-Atom mit den Sauerstoff-Atomen gebildeten Winkel liegen im Bereich zwischen 83,8(1)° und 87,9(1)° (benachbarte Sauerstoff-Atome) bzw. bei 140,6(1)° und 158,9(1)° (gegenüberliegende Sauerstoff-Atome); die von dem Silicium-Atom mit dem apicalen Kohlenstoff-Atom C(21) und den jeweiligen Sauerstoff-Atomen eingeschlossenen Winkel liegen zwischen 98,2(1)° und 110,2(2)° (Tab. V). Die vier Si–O-Abstände betragen 1,735(3) Å [Si–O(1)], 1,759(3) Å [Si–O(2)], 1,719(3) Å [Si–O(3)] bzw. 1,788(3) Å [Si–O(4)], wobei sich der Si–O(4)-Abstand deut-

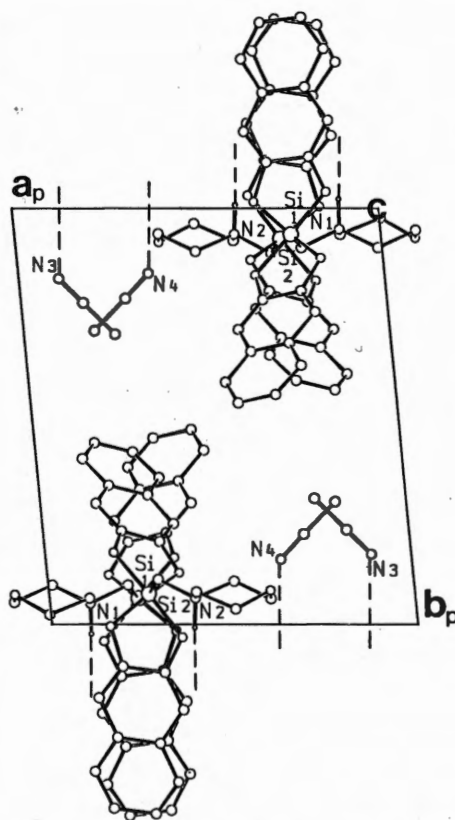


Abb. 3. Intermolekulare N–H⋯N-Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Zwitterionen und den Acetonitril-Molekülen im Kristall von $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Projektion entlang $[00\bar{1}]$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (außer NH) weggelassen.

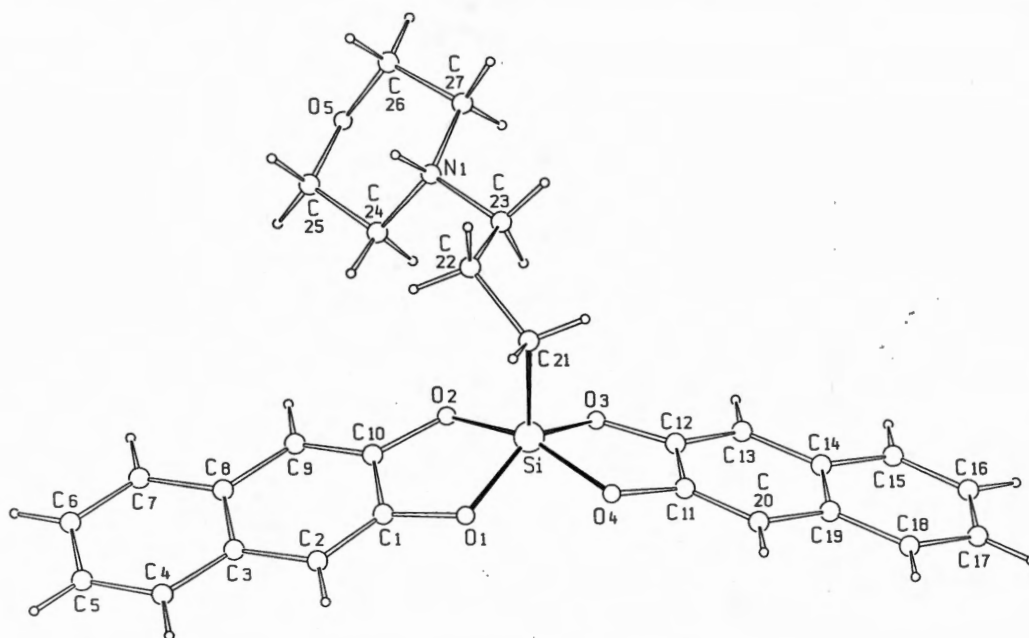


Abb. 4. Molekülstruktur von **4** im Kristall von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit Angabe des Numerierungssystems [das Acetonitril-Molekül $\text{H}_3\text{C}(28) - \text{C}(29) = \text{N}(2)$ ist nicht dargestellt].

Si-O(1)	1,735(3)	Si-O(2)	1,759(3)
Si-O(3)	1,719(3)	Si-O(4)	1,788(3)
Si-C(21)	1,870(3)	O(1)-C(1)	1,362(5)
O(2)-C(10)	1,348(5)	O(3)-C(12)	1,353(5)
O(4)-C(11)	1,359(5)		
O(1)-Si-O(2)	87,8(1)	O(1)-Si-O(4)	83,8(1)
O(1)-Si-O(3)	140,6(1)	O(1)-Si-C(21)	110,2(2)
O(2)-Si-O(3)	86,4(1)	O(2)-Si-O(4)	158,9(1)
O(2)-Si-C(21)	102,9(1)	O(3)-Si-O(4)	87,9(1)
O(3)-Si-C(21)	109,1(2)	O(4)-Si-C(21)	98,2(1)
Si-O(1)-C(1)	113,9(2)	Si-O(2)-C(10)	113,6(2)
Si-O(3)-C(12)	114,6(2)	Si-O(4)-C(11)	112,8(2)
O(1)-C(1)-C(2)	127,7(4)	O(1)-C(1)-C(10)	111,6(4)
O(2)-C(10)-C(1)	111,6(3)	O(2)-C(10)-C(9)	128,1(3)
O(3)-C(12)-C(11)	112,5(3)	O(3)-C(12)-C(13)	127,0(3)
O(4)-C(11)-C(12)	111,4(3)	O(4)-C(11)-C(20)	127,3(4)
Si-C(21)-C(22)	117,6(2)		

Tab. V. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$.

lich von den drei übrigen Si-O-Bindungsabständen unterscheidet. Dieser Befund läßt sich mit dem Vorliegen einer intermolekularen N(1)-H...O(4')-Wasserstoff-Brückenbindung (s. unten) deuten. Im übrigen liegen die vier Si-O-Abstände und der Si-C-Abstand [Si-C(21) 1,870(3) Å] in Bereichen, wie man sie auch für andere zwitterionische (Lit. [1a-1d, 1f, 1g] und diese Arbeit) und ionische λ^5 -Spirosilicate (vgl. Lit. [3c] und dort zitierte Lite-

ratur) gefunden hat. Das Acetonitril-Molekül weist keine merklichen Wechselwirkungen mit Atomen des Zwitterions **4** auf [kürzester Abstand zu einem Nichtwasserstoff-Atom von **4**: N(2)...C(26) 3,134 Å].

Der vergleichsweise kurze intermolekulare N(1)...O(4')-Abstand [2,826(4) Å], die Lage des in den Differenz-Fourier-Synthesen gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms, die Bindungsgeometrien am

Abb.
Brück
Kris
Aus
stoff

Stich
and
weit
liege
Was
1,93
Was
teric
Kris
Si-
C(21
70,5
D
weit
ordi
[am
von
wird
terst
daß
bind
sche
pyra
reali

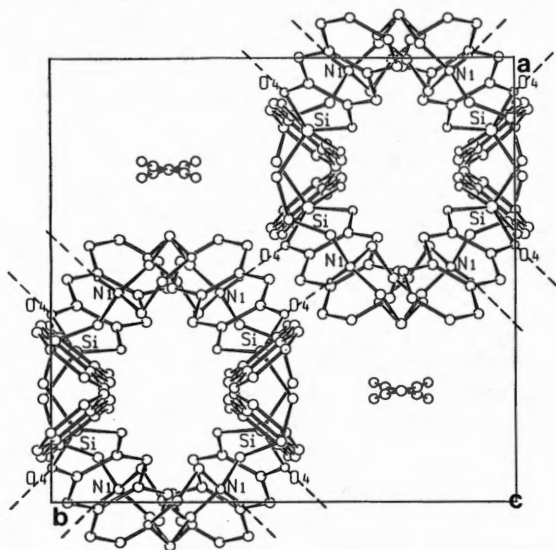
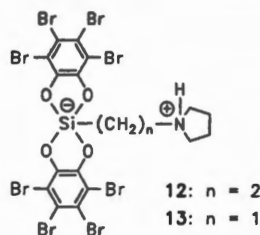


Abb. 5. Durch intermolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen aufgebaute unendliche Ketten im Kristall von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (Projektion entlang $[00\bar{1}]$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (außer NH) weggelassen.

Stickstoff-Atom N(1) sowie der im Vergleich zu den anderen Si–O-Bindungsabständen deutlich aufgeweitete Si–O(4)-Abstand (s. oben) zeigen das Vorliegen einer intermolekularen N(1)–H...O(4')-Wasserstoff-Brückenbindung an $[\text{N}(1)\text{H}\cdots\text{O}(4')] 1,938(31) \text{ \AA}$, $\text{N}(1)\text{–H}\cdots\text{O}(4') 177,1(29)^\circ$. Diese Wasserstoff-Brückenbindung zwischen den Zwitterionen führt zum Aufbau unendlicher Ketten im Kristall (Abb. 5). Für die Torsionswinkel Si–C(21)–C(22)–C(23) und C(21)–C(22)–C(23)–N(1) wurden Werte von $70,51(46)^\circ$ bzw. $21,46(46)^\circ$ gefunden.

Die vorliegende Arbeit unterstreicht anhand weiterer Beispiele, daß die Geometrie der Si-Koordinationspolyeder von Bis[*vic*-arendiolato(2-)]-[ammonio]organyl]silicaten im Kristall vor allem von Wasserstoff-Brückenbindungen bestimmt wird. Bei unseren bisherigen diesbezüglichen Untersuchungen [1a–1d, 1f, 1g] haben wir gefunden, daß die Si-Koordinationspolyeder derartiger Verbindungen die verschiedensten Übergänge zwischen der Geometrie der idealen trigonalen Bipyramide und der idealen quadratischen Pyramide realisieren können, wobei die an das Silicium-Atom



FORMEL II

gebundenen Liganden selbst diese Geometrie offensichtlich nur zum Teil direkt beeinflussen. In dieses Bild reihen sich auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhobenen Befunde ein: Obwohl sich die Zwitterionen 2 und 4 bezüglich ihrer Konstitution nur durch die Länge der $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{N}$ -Kette ($2: n = 1$; $4: n = 3$) voneinander unterscheiden, wurden im Kristall von $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ ganz unterschiedliche Si-Koordinationspolyeder beobachtet. Für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Zwitterionen in $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde jeweils eine nahezu ideale trigonale Bipyramide beobachtet, während im Falle von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine verzerrte quadratische Pyramide gefunden wurde. Noch augenfälliger wird die Dominanz von Wasserstoff-Brückenbindungen beim Strukturvergleich der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **12** und $12 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. **13** · CH_3CN , **13** · $2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ und **13** · 2THF (Formel II). Charakterisiert man die Geometrien der jeweiligen Koordinationspolyeder im Sinne einer Verzerrung der idealen trigonalen Bipyramide (vgl. hierzu Lit. [9]), so ergeben sich für die Verzerrungsgrade Werte von 34,9% (**12**) [1g], 86,2%/96,3% ($12 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [1g], 7,2% (**13** · CH_3CN) [1c, 1g], 41,2% ($13 \cdot 2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) [12] bzw. 43,7% ($13 \cdot 2 \text{THF}$) [12].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Wuppertal-Elberfeld und Leverkusen) unterstützt. Herrn Priv.-Doz. Dr. W. F. Kuhs, Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, sei für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit den Kristallstrukturanalysen gedankt. Frau Priv.-Doz. Dr. A. Sebald, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, danken wir für die Messung der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren.

- [1] Originalarbeiten über zwitterionische λ^1 -Silicate:
 a) C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **403**, 63 (1991);
 b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **124**, 1491 (1991);
 c) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **199**, 91 (1992);
 d) R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1370 (1992);
 e) R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **125**, 2015 (1992);
 f) R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 347 (1993);
 g) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **126**, 851 (1993);
 h) R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Inorg. Chem.* **32**, 2761 (1993);
 i) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Becht, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1020 (1993).
- [2] Übersichtsarbeit über zwitterionische λ^2 -Silicate.
 R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **446**, 1 (1993).
- [3] Übersichtsarbeiten über ionische λ^2 -Silicate:
 a) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **131**, 99 (1986);
 b) M. G. Voronkov, L. I. Gubanova, *Main Group Met. Chem.* **10**, 209 (1987);
 c) 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);
 d) R. J. P. Corriu, J. C. Young, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 2, S. 1241–1288, John Wiley & Sons, Chichester (1989);
 e) R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **400**, 81 (1990);
 f) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **90**, 17 (1990);
 g) K. Tamao, T. Hayashi, K. Ito, in A. R. Bassindale und P. P. Gaspar (Herausg.): *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, S. 197–207, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991);
 h) R. J. P. Corriu, J. C. Young, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): *The Silicon Heteroatom Bond*, S. 1–66, John Wiley & Sons, Chichester (1991).
- [4] R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.*, **51** (1987).
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57669, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELX-76 (Program for Crystal Structure Determination)*, University of Cambridge, England (1976).
- [7] J. Sperlich, Dissertation, Universität Karlsruhe (1993); R. Tacke und J. Sperlich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Anders als im Falle von $4 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ ist hier eine Quantifizierung des Verzerrungsgrads im Sinne einer Berry-Verzerrung nicht möglich, da die hierfür erforderlichen Kriterien nicht erfüllt sind: Bei der Berry-Pseudorotation bewegen sich die beiden axialen Liganden in Richtung auf diejenigen äquatorialen Liganden aufeinander zu, mit denen sie im Grenzfall der quadratischen Pyramide in einer Ebene liegen; entsprechend entfernen sich diese beiden äquatorialen Liganden voneinander. Daraus folgen als Kriterien für eine Verzerrung entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation, daß der Winkel $\text{O}_{ax}-\text{Si}-\text{O}_{ax}$ kleiner als 180° und der Winkel $\text{O}_{eq}-\text{Si}-\text{O}_{eq}$ größer als 120° sein muß.
- [9] Diese Angabe der Verzerrung bezieht sich auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide (TBP) zur idealen quadratischen Pyramide (QP) entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation (vgl. hierzu Lit. [10, 11]). Die Berechnung des Verzerrungsgrads erfolgte gemäß Lit. [11] nach der Diederwinkel-Methode unter Berücksichtigung der neun relevanten Diederwinkel und der in Lit. [11] angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen quadratischen Pyramide.
- [10] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748 (1974).
- [11] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3318 (1977).
- [12] R. Tacke, M. Mühleisen, P. Klüfers, unveröffentlichte Ergebnisse.