

Journal of Organometallic Chemistry, 403 (1991) 63–71
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21312

Bis(2,3-naphthalindiolato)[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat: Synthese und strukturelle Charakterisierung eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates

Carsten Strohmann, Reinhold Tacke *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
 W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

Günter Mattern und Werner F. Kuhs

*Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45,
 W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. August 1990)

Abstract

The zwitterionic spirocyclic bis(2,3-naphthalenediolato)[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicate $[(C_{10}H_6O_2)_2SiCH_2CH_2(H)NC_4H_8, 3]$ was synthesized and its structure characterized (single crystal X-ray structural analysis; 1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR studies of solutions in DMSO). **3** was obtained by reaction of cyclohexylmethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silane $[C_6H_{11}(CH_3O)Si(C_6H_5)CH_2CH_2NC_4H_8, 4]$ with 2,3-dihydroxynaphthalene $[C_{10}H_6(OH)_2]$ in acetonitrile at room temperature (isolated as $3 \cdot CH_3CN$, yield 81%). The formation of **3** involves two unusual Si–C cleavage reactions (cleavage of Si– C_6H_5 and Si– C_6H_{11} under mild reaction conditions). In addition, **3** was prepared by reaction of 2,3-dihydroxynaphthalene with dimethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silane $[C_6H_5(CH_3O)_2SiCH_2CH_2NC_4H_8, 5]$ and trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silane $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2NC_4H_8, 6]$, respectively (isolated as $3 \cdot CH_3CN$; yields 83 and 86%, respectively). $3 \cdot CH_3CN$ crystallizes in the space group *Pbca* with $a = 8.877(2)$ Å, $b = 22.823(4)$ Å, $c = 24.597(4)$ Å, and $Z = 8$ ($R = 0.0592$, $R_w = 0.0529$). The pentacoordinated Si atom of $3 \cdot CH_3CN$ is surrounded by its ligands in a nearly ideal square-pyramidal fashion (four basal O atoms and one apical C atom). The CH_3CN molecule does not coordinate to the Si atom.

Zusammenfassung

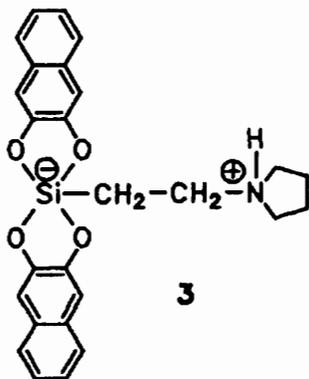
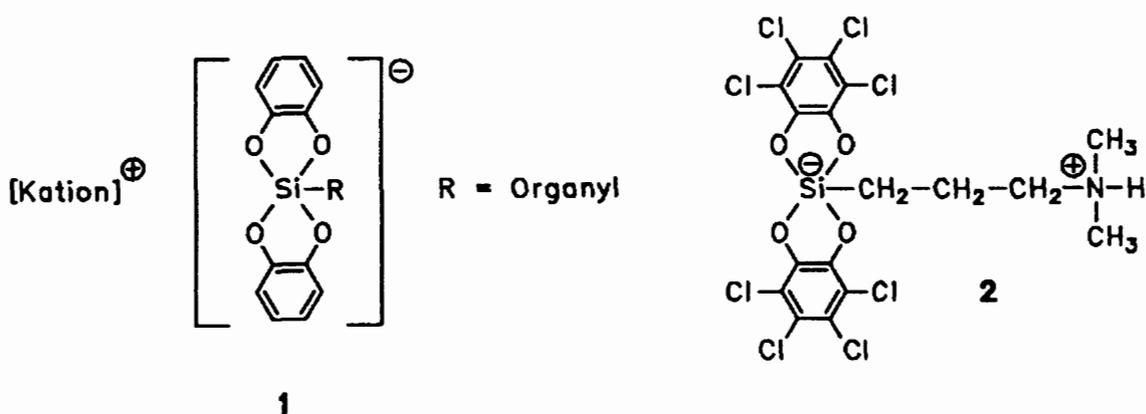
Das zwitterionische spirocyclische Bis(2,3-naphthalindiolato)[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat $[(C_{10}H_6O_2)_2SiCH_2CH_2(H)NC_4H_8, 3]$ wurde synthetisiert und strukturell charakterisiert (Einkristallröntgenstrukturanalyse von $3 \cdot CH_3CN$; 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Untersuchungen von Lösungen in DMSO). **3** wurde durch Reaktion von Cyclohexylmethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silan $[C_6H_{11}(CH_3O)Si(C_6H_5)CH_2CH_2NC_4H_8, 4]$ mit 2,3-Dihydroxynaphthalin $[C_{10}H_6(OH)_2]$ in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten (isoliert als $3 \cdot CH_3CN$, Ausbeute 81%). Der Bildung von **3** liegen zwei ungewöhnliche Si–C-Spaltungen zugrunde (Spaltung von Si– C_6H_5 und Si– C_6H_{11} unter milden Reaktionsbedingungen). **3** wurde auch durch Reaktion von 2,3-Dihydroxynaphthalin mit Dimethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silan $[C_6H_5(CH_3O)_2SiCH_2CH_2NC_4H_8, 5]$ bzw. Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2NC_4H_8, 6]$ dargestellt (isoliert als $3 \cdot CH_3CN$, Ausbeute 83 bzw. 86%). $3 \cdot CH_3CN$ kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit $a = 8.877(2)$ Å, $b = 22.823(4)$ Å, $c = 24.597(4)$ Å und $Z = 8$ ($R = 0.0592$,

$R_w = 0.0529$). Das pentakoordinierte Si-Atom von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wird von seinen Liganden in Form einer fast idealen quadratischen Pyramide umgeben (vier basale O-Atome und ein apicales C-Atom). Das CH_3CN -Molekül ist nicht an das Si-Atom koordiniert.

Einleitung

Ionisch aufgebaute λ^5 -Spirosilicate des Typs **1** mit 1,2-Benzoldiolato-Liganden und hiervon abzuleitende Derivate mit substituierten $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ -Einheiten sind seit längerem bekannt (Übersichtsarbeiten: Ref. 1,2; Originalarbeiten: Ref. 3–7). Ammoniumsalze dieses Verbindungstyps sind durch Umsetzung von Trimethoxyorganylsilanen $(\text{MeO})_3\text{SiR}$ mit Brenzkatechin-Derivaten in Gegenwart von Aminen zugänglich. In analoger Weise führt die Reaktion des Silans $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ mit Tetrachlorbrenzkatechin zu Verbindung **2**, dem unseres Wissens bisher einzigen röntgenstrukturanalytisch (als CH_3CN -Addukt) charakterisierten λ^5 -Spirosilicat mit *zwitterionischem* Aufbau [8]. Das Siliciumatom von $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wird von seinen fünf Substituenten in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide umgeben. In Lösung konnte diese Verbindung—abgesehen von einer $^1\text{H-NMR}$ -Messung—aufgrund von Löslichkeitsproblemen bisher nicht näher charakterisiert werden.

Ganz allgemein sind zwitterionische Spirosilicate—im Gegensatz zu entsprechenden aus isolierten Kationen und Anionen aufgebauten Verbindungen des

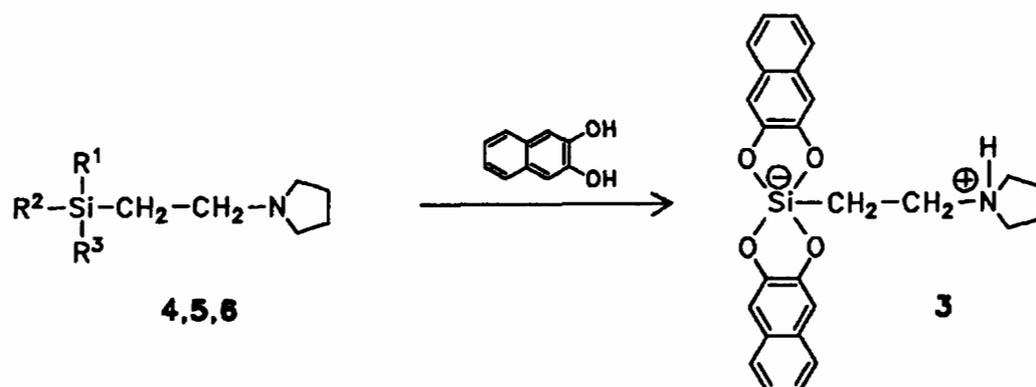


Typs 1—bisher nur sehr wenig untersucht [8,9]. Mit Verbindung $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist uns nun erstmalig die Synthese eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicates gelungen, das sowohl im kristallinen Zustand (Einkristallröntgenstrukturanalyse) als auch in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) strukturell charakterisiert werden konnte.

Ergebnisse und Diskussion

Das Spirosilicat 3 wurde im Rahmen von Untersuchungen mit einer zunächst ganz anderen Zielrichtung durch Zufall erhalten: Die Verbindung entstand für uns völlig unerwartet bei der Umsetzung des Silans 4 mit 2,3-Dihydroxynaphthalin in Acetonitril. Bereits wenige Minuten nach Vereinigung der Reaktanden bei Raumtemperatur wurde die Bildung von kristallinem $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ beobachtet, welches nach einer Standzeit des Reaktionsansatzes von 24 h mit einer Ausbeute von 81% isoliert werden konnte.

Der Bildung von 3 aus 4 liegen eine Si-OC-Spaltung und zwei Si-C-Spaltungen zugrunde. Während die Abspaltung der Methoxy-Gruppe von 4 nicht unerwartet ist, überrascht die Abspaltung der Phenyl- und Cyclohexyl-Gruppe unter diesen milden Reaktionsbedingungen. Vergleichbare Si-C-Spaltungen verlaufen üblicherweise unter drastischeren Bedingungen. So wurde z.B. beim Erwärmen einer Lösung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, Brenzkatechin und NEt_3 in Methanol [3] und beim Erhitzen (Rückfluß) einer Lösung von $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$, Brenzkatechin und DMSO in Xylol [10] eine Phenyl-Abspaltung beobachtet. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß sich 3 analog zur Darstellung aus 4 auch aus den Silanen 5 und 6 bei Raumtemperatur herstellen läßt (isoliert als $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, Ausbeuten 83% bzw. 86%).



	R ¹	R ²	R ³
4	CH ₃ O		
5	CH ₃ O	CH ₃ O	
6	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nichtwasserstoffatome von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Si	224(1)	324(1)	6701(1)	18(1)
O(1)	-1253(2)	785(1)	6501(1)	22(1)
O(2)	1443(2)	760(1)	6332(1)	25(1)
O(3)	1466(2)	-247(1)	6559(1)	26(1)
O(4)	-1210(2)	-203(1)	6768(1)	22(1)
N(1)	749(3)	134(1)	8396(1)	18(1)
N(2)	-1757(4)	-346(2)	5301(2)	79(2)
C(1)	1530(4)	1708(1)	5894(1)	25(1)
C(2)	811(3)	1261(1)	6150(1)	20(1)
C(3)	-756(3)	1281(1)	6248(1)	21(1)
C(4)	-1603(4)	1753(1)	6097(1)	27(1)
C(5)	-1691(4)	2750(1)	5699(1)	33(1)
C(6)	-975(4)	3217(1)	5462(2)	38(1)
C(7)	558(5)	3191(1)	5356(2)	40(1)
C(8)	1379(4)	2703(1)	5489(1)	35(1)
C(9)	692(4)	2213(1)	5738(1)	25(1)
C(10)	-883(4)	2236(1)	5844(1)	25(1)
C(11)	-1472(4)	-1250(1)	6903(1)	25(1)
C(12)	-677(3)	-759(1)	6784(1)	20(1)
C(13)	886(3)	-786(1)	6664(1)	22(1)
C(14)	1634(4)	-1305(1)	6654(1)	29(1)
C(15)	1570(4)	-2380(1)	6792(1)	35(1)
C(16)	809(5)	-2875(1)	6941(1)	38(1)
C(17)	-714(5)	-2844(1)	7074(2)	39(1)
C(18)	-1477(4)	-2324(1)	7050(1)	33(1)
C(19)	-718(4)	-1799(1)	6907(1)	27(1)
C(20)	839(4)	-1830(1)	6781(1)	27(1)
C(21)	636(3)	513(1)	7430(1)	21(1)
C(22)	269(4)	21(1)	7823(1)	22(1)
C(23)	405(4)	-373(1)	8775(1)	27(1)
C(24)	-364(4)	-108(1)	9263(1)	33(1)
C(25)	99(4)	536(1)	9251(1)	30(1)
C(26)	64(4)	673(1)	8651(1)	24(1)
C(27)	-736(5)	-630(2)	5276(2)	51(1)
C(28)	563(5)	-1004(2)	5237(2)	60(2)

^a Äquivalenter isotroper Temperaturfaktor, definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

$3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert aus Acetonitril in Form farbloser Nadeln, die beim Stehenlassen an der Luft langsam das Lösungsmittel verlieren. Aus diesem Grunde wurde zwecks Röntgenstrukturanalyse ein frisch hergestellter Einkristall umgehend in Paraffinöl eingebettet und—nach Fixierung an einem Glasfaden—sofort auf eine Temperatur von -65°C abgekühlt, bei der dann die Datensammlung vorgenommen wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 sowie in Figur 1 zusammengefaßt.

Das zentrale Siliciumatom von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist von seinen fünf Substituenten in Form einer fast idealen quadratischen Pyramide umgeben. Die vier Sauerstoffatome O(1)–O(4) bilden die quadratische Grundfläche, das Kohlenstoffatom C(21) die Spitze der Pyramide. Das im Kristall befindliche Acetonitril weist keine starken

Tabelle 2

Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 3-CH₃CN im Kristall

<i>Bindungslängen</i>			
Si-O(1)	1.752(2)	Si-O(2)	1.728(2)
Si-O(3)	1.741(2)	Si-O(4)	1.758(2)
Si-C(21)	1.879(3)	O(1)-C(3)	1.365(3)
O(2)-C(2)	1.350(4)	O(3)-C(13)	1.358(3)
O(4)-C(12)	1.356(3)	N(1)-C(22)	1.496(4)
N(1)-C(23)	1.518(4)	N(1)-C(26)	1.508(4)
N(2)-C(27)	1.117(6)	C(1)-C(2)	1.359(4)
C(1)-C(9)	1.424(4)	C(2)-C(3)	1.413(4)
C(3)-C(4)	1.364(4)	C(4)-C(10)	1.419(4)
C(5)-C(6)	1.371(5)	C(5)-C(10)	1.420(4)
C(6)-C(7)	1.387(6)	C(7)-C(8)	1.370(5)
C(8)-C(9)	1.413(5)	C(9)-C(10)	1.423(5)
C(11)-C(12)	1.355(4)	C(11)-C(19)	1.421(4)
C(12)-C(13)	1.420(4)	C(13)-C(14)	1.358(4)
C(14)-C(20)	1.426(4)	C(15)-C(16)	1.367(5)
C(15)-C(20)	1.412(4)	C(16)-C(17)	1.393(6)
C(17)-C(18)	1.368(5)	C(18)-C(19)	1.419(5)
C(19)-C(20)	1.419(5)	C(21)-C(22)	1.517(4)
C(23)-C(24)	1.508(4)	C(24)-C(25)	1.525(4)
C(25)-C(26)	1.509(4)	C(27)-C(28)	1.437(6)
<i>Bindungswinkel</i>			
O(1)-Si-O(2)	88.6(1)	O(1)-Si-O(3)	150.1(1)
O(2)-Si-O(3)	85.9(1)	O(1)-Si-O(4)	84.0(1)
O(2)-Si-O(4)	153.6(1)	O(3)-Si-O(4)	88.1(1)
O(1)-Si-C(21)	106.0(1)	O(2)-Si-C(21)	104.3(1)
O(3)-Si-C(21)	103.9(1)	O(4)-Si-C(21)	102.1(1)
Si-O(1)-C(3)	112.6(2)	Si-O(2)-C(2)	113.7(2)
Si-O(3)-C(13)	113.6(2)	Si-O(4)-C(12)	113.0(2)
C(22)-N(1)-C(23)	112.9(2)	C(22)-N(1)-C(26)	114.7(2)
C(23)-N(1)-C(26)	106.7(2)	C(2)-C(1)-C(9)	119.2(3)
O(2)-C(2)-C(1)	126.5(3)	O(2)-C(2)-C(3)	112.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.2(3)	O(1)-C(3)-C(2)	111.7(2)
O(1)-C(3)-C(4)	126.9(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.5(3)
C(3)-C(4)-C(10)	119.0(3)	C(6)-C(5)-C(10)	121.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.1(3)	C(1)-C(9)-C(8)	122.1(3)
C(1)-C(9)-C(10)	119.5(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118.4(3)
C(4)-C(10)-C(5)	121.6(3)	C(4)-C(10)-C(9)	119.7(3)
C(5)-C(10)-C(9)	118.7(3)	C(12)-C(11)-C(19)	119.0(3)
O(4)-C(12)-C(11)	126.8(3)	O(4)-C(12)-C(13)	112.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.2(3)	O(3)-C(13)-C(12)	111.8(2)
O(3)-C(13)-C(14)	127.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121.2(3)
C(13)-C(14)-C(20)	119.2(3)	C(16)-C(15)-C(20)	120.9(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	120.6(3)	C(11)-C(19)-C(18)	121.5(3)
C(11)-C(19)-C(20)	120.1(3)	C(18)-C(19)-C(20)	118.4(3)
C(14)-C(20)-C(15)	121.6(3)	C(14)-C(20)-C(19)	119.2(3)
C(15)-C(20)-C(19)	119.2(3)	Si-C(21)-C(22)	113.3(2)
N(1)-C(22)-C(21)	114.3(2)	N(1)-C(23)-C(24)	105.8(2)
C(23)-C(24)-C(25)	104.4(3)	C(24)-C(25)-C(26)	102.4(2)
N(1)-C(26)-C(25)	103.1(2)	N(2)-C(27)-C(28)	178.9(4)

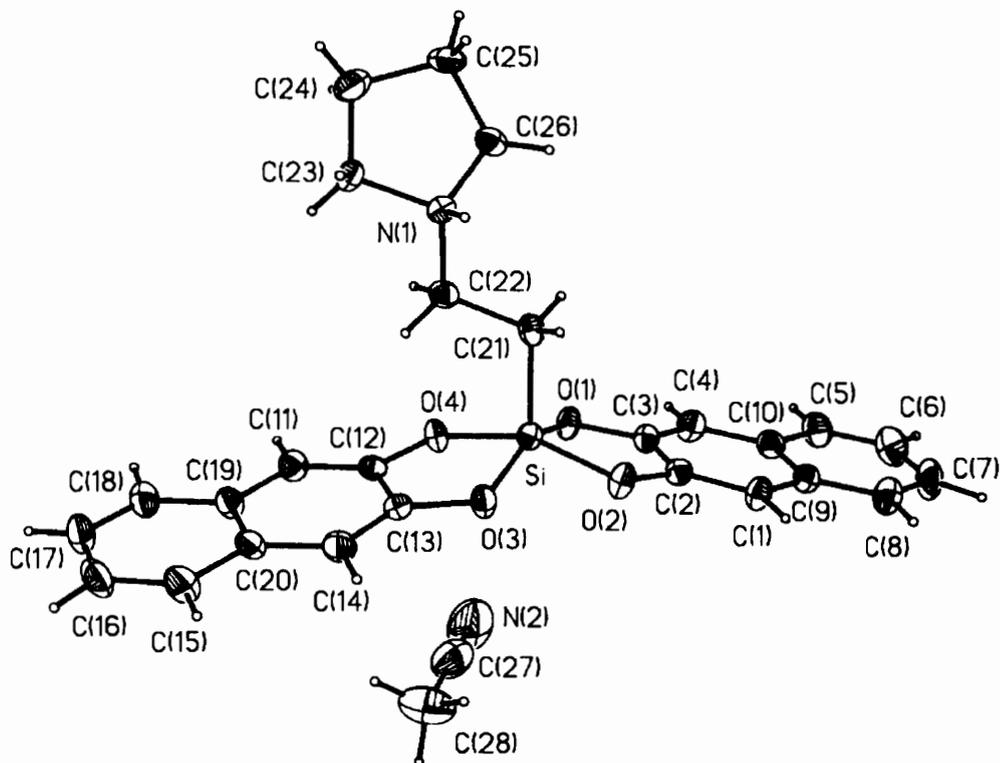
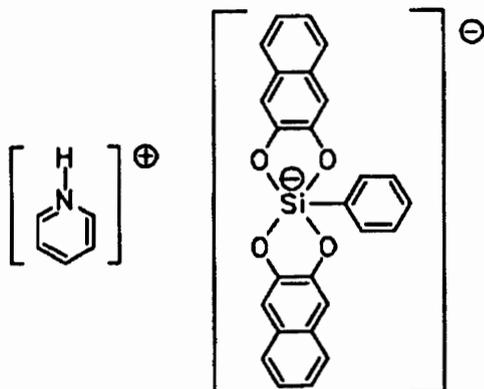
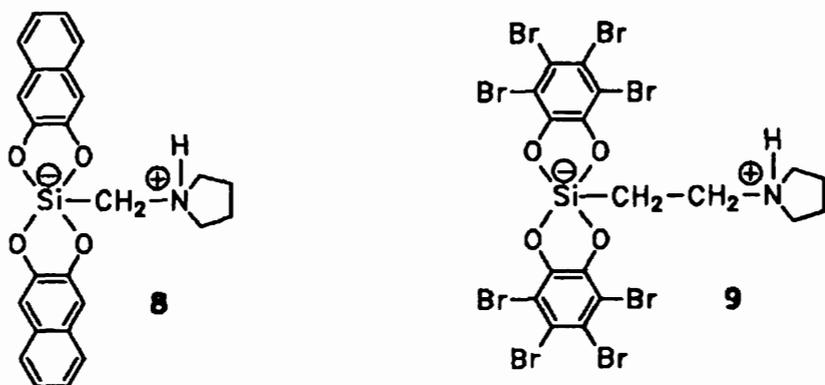


Fig. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Kristall mit Angabe des Nummerierungssystems.

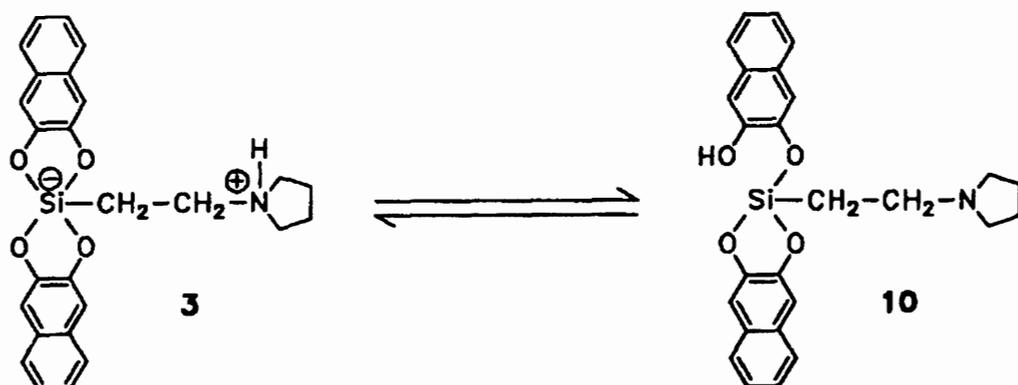
Wechselwirkungen mit dem Spirosilicat auf [kürzester Abstand zu einem anderen Atom: $\text{N}(2) \cdots \text{C}(23)$ 3.393 Å]. Dagegen erscheint es sinnvoll, intermolekulare $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken zwischen jeweils symmetrieäquivalenten Zwitterionen anzunehmen [Verknüpfung zu unendlichen Ketten; $\text{N}(1) \cdots \text{O}(1')$ 3.059 Å, $\text{H} \cdots \text{O}(1')$ 2.286 Å, $\text{N}(1)-\text{H} \cdots \text{O}(1')$ 147.2°; $\text{N}(1) \cdots \text{O}(4')$ 2.836 Å, $\text{H} \cdots \text{O}(4')$ 2.057 Å, $\text{N}(1)-\text{H} \cdots \text{O}(4')$ 147.6°]. Die für $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ gefundene Geometrie der zentralen SiO_4C -Einheit ist mit der in dem ionischen Spirosilicat 7 [5] beobachteten SiO_4C -Struktur vergleichbar, die für die Stoffklasse 1 bisher als die beste Näherung für eine ideale quadratische Pyramide gilt [1].





Für das SiO_4C -Fragment der mit **3** verwandten Verbindungen **8** · CH_3CN und **9** haben wir kürzlich mittels Röntgenstrukturanalyse eine etwas verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie und für das Hydrat **9** · H_2O eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung beobachtet [11].

Die Ergebnisse der an Lösungen von **3** · CH_3CN in $\text{DMSO-}d_6$ vorgenommenen NMR-Untersuchungen stehen ebenfalls mit einer zwitterionischen Spirosilicat-Struktur mit pentakoordiniertem Silicium (Struktur **3**) im Einklang; Hinweise auf die isomere nichtionische Silan-Struktur **10** lassen sich den NMR-Spektren nicht entnehmen. So deutet die chemische Verschiebung für die CCH_2N -Protonen (Multiplett, $\delta = 3.0\text{--}3.2$) auf ein protoniertes Stickstoffatom hin, und die chemische Verschiebung von $\delta = -76.6$ im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt im Erwartungsbereich für ein pentakoordiniertes Siliciumatom ($\delta = -50$ bis -150 [12]). Außerdem wird im ^1H -NMR-Spektrum für die C(1)-H- und C(4)-H-Protonen der beiden 2,3-Naphthalindiolato-Liganden nur ein Singulett, im ^{13}C -NMR-Spektrum für die ^{13}C -Kerne dieser Liganden nur ein Signalsatz beobachtet. Die Nichtunterscheidbarkeit der beiden 2,3-Naphthalindiolato-Liganden ließe sich strenggenommen auch mit einer raschen Umwandlung gemäß $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{10}$ vereinbaren. Dieser Prozeß erscheint aber aufgrund der übrigen NMR-Daten unwahrscheinlich. Sollte er überhaupt eine Rolle spielen, so müßte das Gleichgewicht $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{10}$ weitgehend auf der Seite des Spirosilicates **3** liegen. Eine eingehendere Untersuchung dieses Sachverhaltes durch temperaturabhängige NMR-Messungen war wegen der Löslichkeitseigenschaften von **3** nicht möglich. Hinweise auf eine (denkbare) Hexakoordination des Siliciums unter



Einbeziehung des Lösungsmittels (DMSO- d_6) als Donor läßt sich dem ^{29}Si -NMR-Spektrum nicht entnehmen (Erwartungsbereich für hexakoordiniertes Silicium: $\delta = -130$ bis -150 [12]).

Experimentelles

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Büchi, Typ 510. ^1H -NMR-Spektrum [Lösungsmittel DMSO- d_6 , interner Standard DMSO- d_5 ($\delta = 2.49$)]: WM-400-Gerät der Fa. Bruker (400.1 MHz). ^{13}C -NMR-Spektrum [Lösungsmittel und interner Standard DMSO- d_6 ($\delta = 39.5$)]: WM-400-Gerät der Fa. Bruker (100.6 MHz). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. ^{29}Si -NMR-Spektrum [Lösungsmittel DMSO- d_6 , externer Standard TMS ($\delta = 0$)]: AC-200-Gerät der Fa. Bruker (39.8 MHz). EI-Massenspektren (Hochauflösung; "Peak Matching", ± 2 ppm): Gerät Finnigan-MAT-711. FAB-Massenspektren (3-Nitrobenzylalkohol als Matrix, Xenon als Neutralgas): Gerät Finnigan-MAT-8430; die angegebenen m/z -Werte basieren auf den Massenzahlen der jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si).

Bis(2,3-naphthalindiolato)[2-(pyrrolidino)ethyl]silicat-CH₃CN-Addukt (3 · CH₃CN)

Eine Lösung von 0.51 g (3.18 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 5 ml Acetonitril wurde zügig zu einer Lösung von 0.50 g (1.57 mmol) **4** in 1 ml Acetonitril getropft. Man durchmischte gut, ließ das Reaktionsgemisch 24 h bei 20 °C ruhig stehen, isolierte die ausgefallenen Kristalle durch Filtration und kristallisierte aus Acetonitril um. Ausb. 0.62 g (81%). Analoge Darstellung aus **5** und **6**: Reaktionszeit 10 h (**5**) bzw. 30 min (**6**); Ausb. 83% (**5**) bzw. 86% (**6**).

^1H -NMR: δ 1.0–1.1 (m, 2H; SiCH₂C), 1.7–1.8 (m, 4H; CCH₂C), 2.07 (s, 3H; CH₃CN), 3.0–3.2 (m, 6H; CCH₂N), 6.99 (s, 4H; C(1)-H/C(4)-H, C₁₀H₆O₂), 7.1–7.2 und 7.5–7.6 (m, 8H; übrige Protonen, C₁₀H₆O₂), NH nicht lokalisiert. ^{13}C -NMR: δ 1.3 (CH₃CN), 15.4 (SiCH₂C), 22.6 (CCH₂C), 52.38 (C-2/C-5, NC₄H₈), 52.44 (SiCH₂CH₂N), 104.5, 122.3, 126.0, 129.4 und 150.7 (C₁₀H₆O₂), CH₃CN nicht lokalisiert. ^{29}Si -NMR: δ -76.6. FAB-MS (negativ): m/z 442 (100%, $[M - H]^-$). FAB-MS (positiv): m/z 444 (100%, $[M + H]^+$). EI-MS-Hochauflösung: m/z 443.1539 (2%, C₂₆H₂₅NO₄Si; M^+), 344.0491 (100%, C₂₀H₁₂O₄Si).

Cyclohexylmethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silan (4)

Darstellung gemäß Ref. 13.

Dimethoxyphenyl(2-pyrrolidinoethyl)silan (5)

Darstellung gemäß Ref. 13.

Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan (6)

Darstellung durch Umsetzung von Trichlorvinylsilan mit einem Gemisch aus Pyrrolidin und dessen Lithiumamid in THF und nachfolgende Methanolyse des hierbei entstehenden Tripyrrolidino(2-pyrrolidinoethyl)silans (vgl. hierzu auch Ref. 13).

Röntgenstrukturanalyse von 3 · CH₃CN

Ein durch Umkristallisation aus Acetonitril erhaltener Einkristall wurde in Paraffinöl eingebettet und—nach Fixierung an einem Glasfaden—sofort auf eine Tem-

peratur von -65°C abgekühlt, bei der dann die Datensammlung vorgenommen wurde. Kristalldaten: Bestimmung der Zellparameter mit 21 Reflexen zwischen $6 \leq 2\theta \leq 36^{\circ}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$, Molmasse 484.6 g/mol, Kristallgröße $0.32 \times 0.41 \times 0.52$ mm, $a = 8.877(2)$, $b = 22.823(4)$, $c = 24.597(4)$ Å, orthorhombisch, $V = 4983.33$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.29$ g/cm³, $F(000) = 2047.69$, $Z = 8$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.125$ mm⁻¹, Raumgruppe *Pbca*. Datensammlung: 2θ -Bereich $5\text{--}60^{\circ}$, Meßgeschwindigkeit $5\text{--}15^{\circ}/\text{min}$ (intensitätsabhängig), ω -Scan, 25833 vermessene Reflexe (mit min/max *hkl*: $-12/12$, $-32/32$, $0/34$), 7284 unabhängige Reflexe [davon 3533 mit $I > 3\sigma(I)$]. Strukturlösung: direkte Methoden, Verfeinerung mit SHELXTL (Revision 4.1., Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1983), $R = 0.0592$, $R_w = 0.0529$, 419 Parameter im letzten Verfeinerungszyklus mit Wichtung $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00002 \cdot F^2$, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Alle Wasserstoffatome wurden in den Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und im Falle des Zwitterions mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die Wasserstoffatome des CH_3CN -Moleküls wurden dagegen mit idealer Geometrie mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor starr verfeinert. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tabelle 1, die daraus berechneten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2. Das verwendete Numerierungsschema geht aus Figur 1 hervor. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54977, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Bayer AG (Chemikalienspenden) gefördert. Den Herren Dr. C.L. Frye und Prof. Dr. D. Schomburg sei für wertvolle Diskussionen gedankt.

Literatur

- 1 W.S. Sheldrick, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1989, S. 227–303.
- 2 R.J.P. Corriu und J.C. Young, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester, 1989, S. 1241–1288.
- 3 C.L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3170.
- 4 F.P. Boer, J.J. Flynn und J.W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6973.
- 5 R.R. Holmes, R.O. Day, J.J. Harland und J.M. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 347.
- 6 R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar, J.J. Harland und J.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2016.
- 7 R.R. Holmes, R.O. Day, V. Chandrasekhar und J.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2009.
- 8 D. Schomburg und R. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse; R. Krebs, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1987.
- 9 C.L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1205.
- 10 C.L. Frye, Dow Corning Corp., Midland/Michigan (USA); persönliche Mitteilung.
- 11 C. Strohmann, G. Mattern, J. Sperlich und R. Tacke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 E.A. Williams, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1989, S. 511–554.
- 13 R. Tacke, M. Strecker, G. Lambrecht, U. Moser und E. Mutschler, *Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 922.