

Synthesen, Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats und eines käfigartigen Octa(silasesquioxans)

R. Tacke* und A. Lopez-Mras

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

W. S. Sheldrick

Bochum, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität

A. Sebald

Bayreuth, Bayerisches Geoinstitut

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1992.

Professor Hartmut Bärnighausen zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicat (**1**; isoliert als $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$) wurde durch Reaktion der [2-(Dimethylamino)phenyl]dimethoxyorganosilane **5**, **6** bzw. **7** [2-(Me_2N) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2\text{R}$; R = Ph (**5**), cyclo- C_6H_{11} (**6**), Me (**7**)] mit 2,3-Dihydroxynaphthalin in Acetonitril bei Raumtemperatur synthetisiert. Durch Reaktion von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ bzw. [2-

(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (**3**) mit Wasser in Acetonitril wurde das käfigartige Octa[[2-(dimethylamino)phenyl]silasesquioxan] (**2**) erhalten. Die Kristallstrukturen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ und **2** wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Außerdem wurden $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ und **2** durch Festkörper-NMR-Untersuchungen (^{29}Si -CP/MAS) und NMR-Untersuchungen an Lösungen charakterisiert (^1H , ^{13}C , ^{29}Si).

Syntheses, Single-Crystal X-Ray Analyses and Solid-State ^{29}Si NMR Studies of a Zwitterionic λ^5 -Spirosilicate and a Cage-like Octa(silasesquioxane)

Abstract. The zwitterionic λ^5 -spirosilicate bis[2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate (**1**; isolated as $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$) was synthesized by reaction of the [2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxyorganosilanes **5**, **6** and **7** [2-(Me_2N) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2\text{R}$; R = Ph (**5**), cyclo- C_6H_{11} (**6**), Me (**7**)] with 2,3-dihydroxynaphthalene in acetonitrile at room temperature. Reaction of $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ or [2-(dimethylamino)phenyl]trimethoxysilane (**3**) with water in acetonitrile yielded the cage-like

octa[[2-(dimethylamino)phenyl]silasesquioxane] (**2**). The crystal structures of $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ and **2** were studied by X-ray diffraction. In addition, $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ and **2** were characterized by solid-state (^{29}Si CP/MAS) and solution NMR studies (^1H , ^{13}C , ^{29}Si).

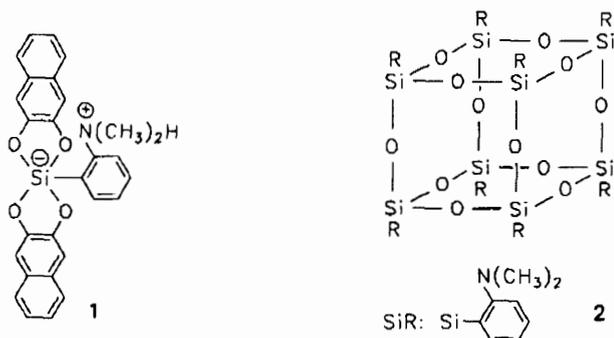
Keywords: Zwitterionic λ^5 -spirosilicate; cage-like octa(silasesquioxane); Si—C cleavage reactions; crystal structures; ^{29}Si CP/MAS NMR

1 Einleitung

Im Rahmen unserer systematischen Arbeiten über zwitterionische Organosilicate [1–7] haben wir kürzlich das λ^5 -Spirosilicat $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ synthetisiert [4]. Wir

berichten hier über alternative Synthesen dieser Verbindung sowie deren Überführung in das käfigartige Octa(silasesquioxan) **2**. Außerdem werden die mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmten Molekül- und Kristallstrukturen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ und **2** vorgestellt, und

es wird über die Ergebnisse von ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen dieser Verbindungen berichtet.



2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthesen

In einer vorangegangenen Mitteilung [4] haben wir zwei Synthesen des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats **1** (isoliert als $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$) beschrieben. Diese basieren auf der Umsetzung von [2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (**3**) bzw. Bis[2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxysilan (**4**) mit 2,3-Dihydroxynaphthalin in Acetonitril bei Raumtemperatur und liefern $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit Ausbeuten von 93% bzw. 87% (Schema 1).

Die Reaktion $4 \rightarrow 1$ verdient besondere Beachtung; in ihr erfolgt eine bemerkenswerte, unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen ablaufende Si—C-Spaltung [Abspaltung einer (Dimethylamino)phenyl-Gruppe]. Wir fanden nun, daß sich **1** unter den gleichen Bedingungen auch gemäß Schema 2 durch Umsetzung der Silane **5**, **6** bzw. **7** mit 2,3-Dihydroxynaphthalin herstellen läßt (Ausbeute an $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$: 93%, 52% bzw. 33%). Die hierfür als Edukte eingesetzten Silane wurden gemäß Schema 3 erhalten (**5** und **6** durch Umsetzung von **3** mit Phenylmagnesiumbromid bzw. Cyclohexylmagnesiumchlorid; **7** durch Umsetzung von Trimethoxy(methyl)silan mit [2-(Dimethylamino)phenyl]lithium).

Analog zu der Reaktion $4 \rightarrow 1$ erfolgt auch bei den Reaktionen $5 \rightarrow 1$, $6 \rightarrow 1$ und $7 \rightarrow 1$ jeweils eine Si—C-Spal-

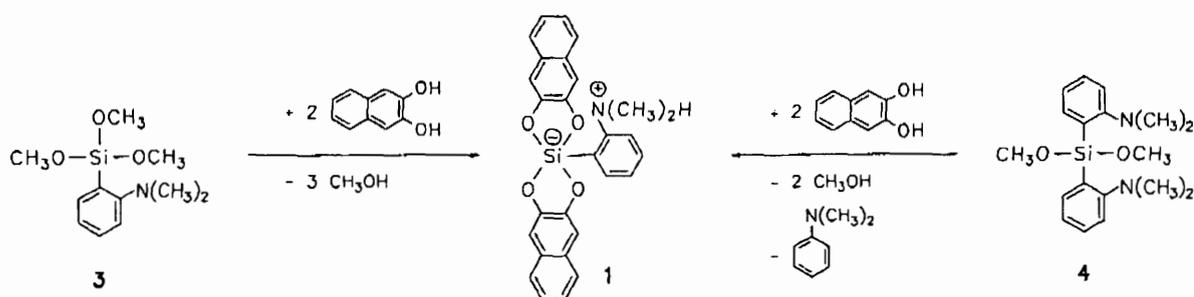
tung (Abspaltung einer Phenyl-, Cyclohexyl- bzw. Methyl-Gruppe). Bemerkenswert ist die hohe Chemoselektivität der Reaktion $5 \rightarrow 1$ (selektive Abspaltung der unsubstituierten Phenyl-Gruppe). Die Reaktionen $6 \rightarrow 1$ und $7 \rightarrow 1$ werden dagegen im starken Maße von Nebenreaktionen begleitet, wie an den vergleichsweise schlechten Ausbeuten an $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ erkennbar ist. Die Natur dieser Nebenreaktionen ist bisher noch unklar.

Erhält man das λ^5 -Spirosilicat $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ aus dem Silan **3** praktisch im Sinne einer Fällungsreaktion [4], so erfolgt die Produktbildung aus den Silanen **4–7** unter den gleichen Bedingungen im Verlauf von mehreren Stunden. Der wesentliche Grund hierfür ist in den vergleichsweise langsam verlaufenden Si—C-Spaltungsreaktionen zu suchen, die jeweils die Kinetik der Produktbildung steuern. Die aus **4**, **6** und **7** erhaltenen Präparate besitzen eine deutlich bessere Kristallqualität (langsames Kristallwachstum) als die aus **3** und **5** erhaltenen Produkte (schnelleres Kristallwachstum).

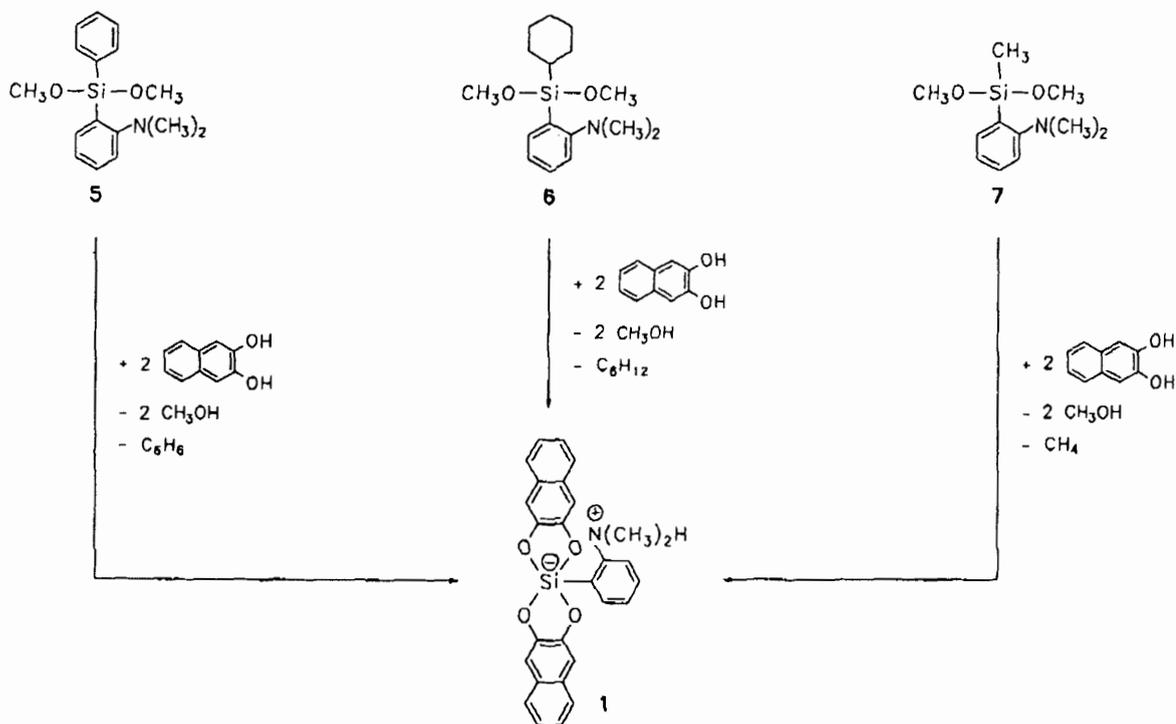
Die Identität der aus **5–7** erhaltenen Produkte wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert. Die gemessenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten stimmten mit den für $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Lit. [4] angegebenen Werten überein. Außerdem wurde $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen strukturell charakterisiert (vgl. hierzu Kap. 2.2 und 2.3 sowie den experimentellen Teil).

Durch Reaktion des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats **1** (eingesetzt als $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$) mit Wasser in siedendem Acetonitril konnte gemäß Schema 4 das käfigartige Octa(silasesquioxan) **2** hergestellt werden, welches mit einer Ausbeute von 90% als kristalliner, bis zu einer Temperatur von 350°C nichtschmelzender Feststoff isoliert wurde. Die Verbindung ist in den üblichen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich, läßt sich aber aus Dichlormethan und Acetonitril umkristallisieren.

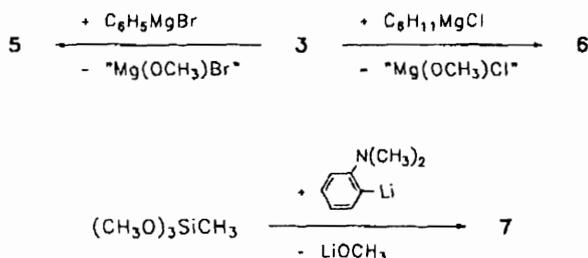
Die Identität von **2** wurde durch Elementaranalysen, NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert (vgl. hierzu Kap. 2.2 und 2.3 sowie den experimentellen Teil).



Schema 1



Schema 2



Schema 3

(Aminoorganyl)-substituierte Octa(silasesquioxane) mit einem käfigartigen Si_8O_{12} -Gerüst sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden (Übersicht über Oligo(silasesquioxane): Lit. [8]; ausgewählte neuere Arbeiten über Octa(silasesquioxane): Lit. [9–18]). Die hier vorgestellte Synthesemethode ist ebenfalls neu; Octa(silasesquioxane) des Typs $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{H}$, Organyl) sind bisher zumeist durch Umsetzung entsprechender Silane des Typs RSiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Alkoxy) mit einer definierten Menge Wasser in organischen Lösungsmitteln hergestellt worden. Zu Vergleichszwecken haben auch wir dieses Verfahren angewendet, wie dies in Schema 4 anhand der Reaktion des Silans 3 mit Wasser skizziert ist. Die Umsetzung von 3 mit Wasser und einer katalytischen Menge Salzsäure in Acetonitril ergab das Octa(silasesquioxan) 2 mit einer Ausbeute von 84% (Rückfluß) bzw. 83% (Raumtemperatur), wobei allerdings jeweils mehr-

wöchige Reaktionszeiten erforderlich waren (vgl. hierzu den experimentellen Teil). Bezüglich der Reaktionszeit (18 h Rückfluß, 12 h Raumtemperatur) ist die Synthese von 2 aus $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ somit der Darstellung aus 3 deutlich überlegen. Weiterführende Untersuchungen müssen zeigen, ob der hydrolytische Abbau zwitterionischer λ^5 -Spirosilicate eine allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Octa(silasesquioxanen) darstellt.

2.2 Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen von $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ und 2 wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 sowie in den Tabellen 1–5 zusammengefaßt.

Für das Koordinationspolyeder des Silicium-Atoms von $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ wird eine fast ideale quadratische Pyramide beobachtet (Abb. 1), wobei das Kohlenstoff-Atom C(16) die apicale Position einnimmt und die vier Sauerstoff-Atome O(1)—O(4) die Ecken der Basisfläche der Pyramide besetzen [19]. Der Verzerrungsgrad des Koordinationspolyeders beträgt 86,1% (berechnet nach der Methode von *Holmes* und *Deiters* [20]), bezogen auf den Übergang von einer idealen trigonalen Bipyramide zu einer idealen quadratischen Pyramide entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation. Für die strukturverwandten zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate $8 \cdot 1/4\text{CH}_3\text{CN}$ und $9 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurden Verzerrungsgrade von 21,0% bzw. 91,8% gefunden [6]. In den ioni-

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ und **2**

Verbindung	$1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$	2
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2	P1
a [Å]	25,448(5)	11,417(1)
b [Å]	8,353(2)	12,819(2)
c [Å]	12,034(2)	12,976(3)
α [°]	90	99,64(2)
β [°]	99,11(3)	105,56(1)
γ [°]	90	99,15(1)
V(Å ³)	2525,8(9)	1761,5(5)
Z	4 ^{a)}	1
F(000)	1020	728
M	486,1	1378,1
D _{ber} [g · cm ⁻³]	1,278	1,299
Kristallgröße [mm]	0,28 × 0,45 × 0,52	0,25 × 0,52 × 0,60
Strahlung	MoK _α	MoK _α
μ [cm ⁻¹]	1,23	2,09
Meßtemperatur [°C]	-100	20
Meßbereich	2 θ ≤ 50°	2 θ ≤ 50°
Abtastung	ω	ω
gemessene Reflexe	3736	6252
beobachtete Reflexe	3309	4912
Ablehnungskriterium	$F_o^2 \leq 2\sigma(F_o^2)$	$F_o^2 \leq 2\sigma(F_o^2)$
Parameterzahl	413	573
R	0,038	0,035
R _w	0,037	0,041
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o) + gF_o^2]^{-1}$	$w = [\sigma^2(F_o) + gF_o^2]^{-1}$
g	0,00005	0,0002

^{a)} In der Elementarzelle befinden sich zwei Acetonitril-Moleküle, die auf kristallographischen zweizähligen Achsen liegen

Tabelle 2 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und atomare Auslenkungsparameter^{a)} (Å² × 10³) der Nichtwasserstoff-Atome von $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	8392(1)	10000	6296(1)	24(1)
O(1)	8812(1)	8565(2)	5868(1)	30(1)
O(2)	8304(1)	8691(2)	7355(1)	31(1)
O(3)	7773(1)	10886(2)	6427(1)	27(1)
O(4)	8224(1)	10614(2)	4892(1)	30(1)
C(1)	8564(1)	10350(3)	3119(2)	32(1)
C(2)	8556(1)	9978(3)	4222(2)	27(1)
C(3)	8898(1)	8803(3)	4792(2)	26(1)
C(4)	9265(1)	8016(3)	4279(2)	30(1)
C(5)	9295(1)	8400(3)	3132(2)	28(1)
C(6)	8940(1)	9548(3)	2547(2)	32(1)
C(7)	8968(1)	9860(4)	1402(2)	41(1)
C(8)	9338(1)	9102(4)	871(2)	43(1)
C(9)	9696(1)	8008(4)	1456(2)	39(1)
C(10)	9677(1)	7659(3)	2558(2)	34(1)
C(1')	7723(1)	8209(3)	8737(2)	32(1)
C(2')	7871(1)	9016(3)	7856(2)	27(1)
C(3')	7565(1)	10297(3)	7323(2)	25(1)
C(4')	7103(1)	10784(3)	7661(2)	28(1)
C(5')	6929(1)	9949(4)	8572(2)	28(1)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(6')	7238(1)	8678(3)	9115(2)	30(1)
C(7')	7048(1)	7859(4)	10008(2)	37(1)
C(8')	6580(1)	8288(4)	10348(2)	40(1)
C(9')	6279(1)	9559(4)	9811(2)	43(1)
C(10')	6448(1)	10372(4)	8949(2)	39(1)
C(11)	8793(1)	13252(3)	6835(2)	27(1)
C(12)	9155(1)	14387(3)	7325(2)	34(1)
C(13)	9620(1)	13863(4)	7987(2)	40(1)
C(14)	9710(1)	12229(4)	8145(2)	42(1)
C(15)	9344(1)	11117(3)	7640(2)	34(1)
C(16)	8866(1)	11598(3)	6951(2)	25(1)
N(1)	8296(1)	13841(3)	6132(2)	34(1)
C(17)	7974(1)	14904(5)	6770(3)	47(1)
C(18)	8408(2)	14646(4)	5080(3)	54(1)
N(19)	10000	4613(5)	5000	98(2)
C(20)	10000	3270(5)	5000	47(1)
C(21)	10000	1552(6)	5000	69(2)

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

Tabelle 3 Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $1 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$

Si—O(1)	1,738(2)	Si—O(2)	1,720(2)
Si—O(3)	1,768(2)	Si—O(4)	1,752(2)
Si—C(16)	1,886(2)	O(1)—C(3)	1,361(3)
O(2)—C(2')	1,365(3)	O(3)—C(3')	1,366(3)
O(4)—C(2)	1,364(3)	C(1)—C(2)	1,366(3)
C(1)—C(6)	1,431(4)	C(2)—C(3)	1,416(3)
C(3)—C(4)	1,367(4)	C(4)—C(5)	1,431(3)
C(5)—C(6)	1,425(3)	C(5)—C(10)	1,420(4)
C(6)—C(7)	1,414(4)	C(7)—C(8)	1,374(4)
C(8)—C(9)	1,398(4)	C(9)—C(10)	1,367(4)
C(1')—C(2')	1,359(4)	C(1')—C(6')	1,434(4)
C(2')—C(3')	1,416(3)	C(3')—C(4')	1,364(3)
C(4')—C(5')	1,428(4)	C(5')—C(6')	1,418(4)
C(5')—C(10')	1,417(4)	C(6')—C(7')	1,423(4)
C(7')—C(8')	1,366(4)	C(8')—C(9')	1,405(4)
C(9')—C(10')	1,365(4)	C(11)—C(12)	1,388(4)
C(11)—C(16)	1,398(4)	C(11)—N(1)	1,489(3)
C(12)—C(13)	1,387(4)	C(13)—C(14)	1,392(5)
C(14)—C(15)	1,385(4)	C(15)—C(16)	1,418(3)
N(1)—C(17)	1,500(4)	N(1)—C(18)	1,500(4)
N(19)—C(20)	1,122(6)	C(20)—C(21)	1,435(6)
O(1)—Si—O(2)	86,5(1)	O(1)—Si—O(3)	155,9(1)
O(2)—Si—O(3)	88,8(1)	O(1)—Si—O(4)	89,0(1)
O(2)—Si—O(4)	149,3(1)	O(3)—Si—O(4)	83,1(1)
O(1)—Si—C(16)	103,2(1)	O(2)—Si—C(16)	106,8(1)
O(3)—Si—C(16)	100,7(1)	O(4)—Si—C(16)	103,7(1)
Si—O(1)—C(3)	112,3(1)	Si—O(2)—C(2')	114,1(2)
Si—O(3)—C(3')	112,5(1)	Si—O(4)—C(2)	112,2(1)
C(2)—C(1)—C(6)	118,4(2)	O(4)—C(2)—C(1)	126,3(2)
O(4)—C(2)—C(3)	111,9(2)	C(1)—C(2)—C(3)	121,7(2)
O(1)—C(3)—C(2)	112,6(2)	O(1)—C(3)—C(4)	125,7(2)
C(2)—C(3)—C(4)	121,7(2)	C(3)—C(4)—C(5)	118,3(2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,0(2)	C(4)—C(5)—C(10)	121,1(2)
C(6)—C(5)—C(10)	118,9(2)	C(1)—C(6)—C(5)	119,8(2)
C(1)—C(6)—C(7)	121,6(2)	C(5)—C(6)—C(7)	118,6(2)
C(6)—C(7)—C(8)	120,8(3)	C(7)—C(8)—C(9)	120,4(3)
C(8)—C(9)—C(10)	120,6(3)	C(5)—C(10)—C(9)	120,7(2)
C(2')—C(1')—C(6')	118,1(2)	O(2)—C(2')—C(1')	126,1(2)
O(2)—C(2')—C(3')	112,0(2)	C(1')—C(2')—C(3')	121,8(2)
O(3)—C(3')—C(2')	112,0(2)	O(3)—C(3')—C(4')	126,0(2)
C(2')—C(3')—C(4')	121,9(2)	C(3')—C(4')—C(5')	118,0(2)
C(4')—C(5')—C(6')	120,2(2)	C(4')—C(5')—C(10')	120,9(2)
C(6')—C(5')—C(10')	118,9(2)	C(1')—C(6')—C(5')	120,0(2)
C(1')—C(6')—C(7')	121,4(2)	C(5')—C(6')—C(7')	118,6(2)
C(6')—C(7')—C(8')	121,1(3)	C(7')—C(8')—C(9')	119,9(3)
C(8')—C(9')—C(10')	120,7(3)	C(5')—C(10')—C(9')	120,8(3)
C(12)—C(11)—C(16)	124,4(2)	C(12)—C(11)—N(1)	117,6(2)
C(16)—C(11)—N(1)	118,0(2)	C(11)—C(12)—C(13)	118,5(3)
C(12)—C(13)—C(14)	119,6(3)	C(13)—C(14)—C(15)	120,8(2)
C(14)—C(15)—C(16)	121,5(3)	Si—C(16)—C(11)	126,3(2)
Si—C(16)—C(15)	118,5(2)	C(11)—C(16)—C(15)	115,2(2)
C(11)—N(1)—C(17)	112,8(2)	C(11)—N(1)—C(18)	111,8(2)
C(17)—N(1)—C(18)	111,0(2)	N(19)—C(20)—C(21)	180,0(1)

pyramide wären zwei der im Vergleich zum Kohlenstoff elektronegativeren Sauerstoff-Atome gezwungen, elektronisch weniger günstige äquatoriale Positionen einzunehmen, während in der quadratischen Pyramide alle vier

Sauerstoff-Atome die für sie energetisch günstigeren basalen Positionen einnehmen können. Allerdings weist der geringe Verzerrungsgrad von 21,0% für $8 \cdot 1/4\text{CH}_3\text{CN}$ darauf hin, daß Packungseffekte sowie intra- oder inter-

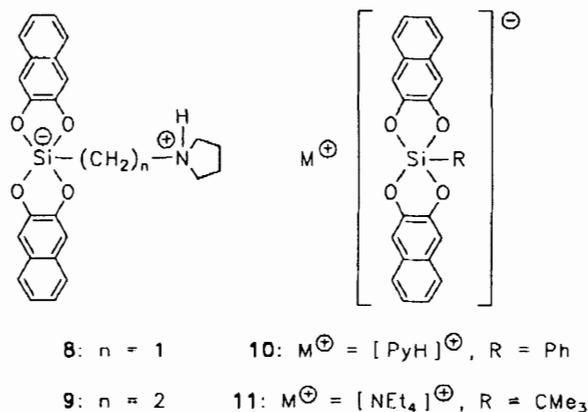
Tabelle 4 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und atomare Auslenkungsparameter^{a)} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **2**

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	4095(1)	8604(1)	6045(1)	29(1)
O(1)	3217(1)	8280(1)	4790(1)	35(1)
Si(2)	2858(1)	8697(1)	3651(1)	28(1)
O(2)	2620(1)	9906(1)	3944(1)	33(1)
Si(3)	3277(1)	11175(1)	4354(1)	29(1)
O(3)	3763(1)	11480(1)	5678(1)	37(1)
Si(4)	4524(1)	11098(1)	6747(1)	30(1)
O(4)	4011(1)	9809(1)	6598(1)	37(1)
O(5)	5521(1)	8615(1)	6078(1)	39(1)
O(6)	4015(1)	8714(1)	3154(1)	35(1)
C(11)	3627(2)	7680(2)	6889(2)	36(1)
C(12)	3930(3)	8155(2)	8019(2)	54(1)
C(13)	3575(3)	7608(3)	8750(3)	72(2)
C(14)	2881(3)	6583(3)	8372(3)	74(2)
C(15)	2580(3)	6071(3)	7297(3)	59(1)
C(16)	2973(2)	6594(2)	6538(2)	44(1)
N(1)	2698(2)	6053(2)	5443(2)	55(1)
C(17)	1769(5)	5033(3)	5061(4)	96(2)
C(18)	3740(4)	5974(3)	5009(3)	69(2)
C(21)	1480(2)	7706(2)	2705(2)	36(1)
C(22)	1041(2)	6726(2)	2962(2)	47(1)
C(23)	114(3)	5932(2)	2191(3)	71(1)
C(24)	-371(3)	6088(3)	1163(3)	95(2)
C(25)	36(3)	7040(3)	891(3)	86(2)
C(26)	950(2)	7858(2)	1662(2)	50(1)
N(2)	1411(2)	8884(2)	1443(2)	62(1)
C(27)	602(4)	9637(3)	1534(4)	90(2)
C(28)	1768(8)	8808(5)	450(5)	147(4)
C(31)	2232(2)	12018(2)	3725(2)	34(1)
C(32)	2590(2)	12594(2)	2994(2)	46(1)
C(33)	1777(3)	13087(2)	2336(2)	58(1)
C(34)	585(3)	12990(2)	2383(2)	60(1)
C(35)	204(3)	12452(2)	3112(2)	52(1)
C(36)	1016(2)	11980(2)	3798(2)	39(1)
N(3)	654(2)	11429(2)	4568(2)	50(1)
C(37)	1140(4)	12073(3)	5690(3)	74(2)
C(38)	-693(3)	10998(4)	4288(5)	89(2)
C(41)	4183(2)	11782(2)	7967(2)	38(1)
C(42)	3472(3)	11206(3)	8503(2)	57(1)
C(43)	3118(3)	11735(3)	9351(3)	84(2)
C(44)	3437(4)	12837(3)	9672(3)	101(2)
C(45)	4127(3)	13434(3)	9157(3)	83(2)
C(46)	4516(2)	12907(2)	8319(2)	48(1)
N(4)	5272(2)	13488(2)	7787(2)	52(1)
C(47)	6548(3)	13866(3)	8457(3)	72(2)
C(48)	4764(5)	14359(4)	7373(5)	99(2)

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

molekulare Wasserstoff-Brückenbindungen die Geometrie des zentralen Koordinationspolyeders in λ^5 -Spirosilicaten entscheidend beeinflussen können. Im Kristallgitter von $8 \cdot 1/4 \text{CH}_3\text{CN}$ führen intermolekulare N—H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen [N \cdots O 2,85 Å] zwischen dem Stickstoff-Atom der Pyrrolidinio-Gruppe und einem der beiden axialen Sauerstoff-Atome zur Bildung

dimerer Einheiten. Dagegen wird in $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine intramolekulare N(1)—H \cdots O(3)-Wechselwirkung beobachtet [N(1)H \cdots O(3) 1,99 Å, N(1) \cdots O(3) 2,85 Å, N(1)—H \cdots O(3) 146°]. Als Folge wird der Si—O(3)-Bindungsabstand [1,768(2) Å] im Vergleich zu den übrigen Si—O-Bindungen [1,720(2)—1,752(2) Å] etwas vergrößert. Außerdem weicht der Winkel O(1)—Si—O(3) mit 155,9(1)° deutlich vom idealen Bindungswinkel von 150° ab. Für den Winkel O(2)—Si—O(4) wird dagegen ein Wert von 149,3(1)° beobachtet. Das fehlgeordnete Acetonitril-Molekül beteiligt sich nicht an Wasserstoff-Brückenbindungen. Andere stärkere Wechselwirkungen des Acetonitril-Moleküls mit dem Zwitterion konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden [kürzeste intermolekulare Abstände: C(4)H \cdots N(19) 2,53 Å, C(10)H \cdots N(19) 3,08 Å].



Der Si_8O_{12} -Käfig von **2** weist ein kristallographisches Inversionszentrum auf. Die acht Silicium-Atome bilden einen leicht verzerrten Würfel (Abb. 2), wobei die 1,3-Si \cdots Si-Abstände der „oberen“ und „unteren“ Quadratflächen [Atome Si(1)—Si(4) bzw. Si(1A)—Si(4A)] im Bereich von 3,074—3,095 Å liegen. Für die übrigen Kantenlängen des Si_8 -Würfels wurden Werte von 3,157 Å [Si(1) \cdots Si(3A)] und 3,145 Å [Si(2) \cdots Si(4A)] beobachtet. Die tatsächliche Molekülsymmetrie des zentralen Käfigs ist somit annähernd D_{4h} . Eine ähnliche Molekülsymmetrie wurde auch für das Octa(phenylsilasesquioxan)-Aceton-Solvat [**12** · $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$] gefunden [24]; allerdings sind in diesem Fall die „seitlichen“ Kantenlängen des Si_8 -Würfels mit 3,078 Å signifikant kürzer als die entsprechenden Si \cdots Si-Abstände der „oberen“ und „unteren“ Basisflächen (3,120 Å und 3,123 Å). Die erst kürzlich publizierte Kristallstrukturbestimmung der unsubstituierten Stammverbindung $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (**13**) — durchgeführt bei 100 K — ergab kristallographische S_6 -Symmetrie [18] (weitere Kristallstrukturuntersuchungen von Octa(silasesquioxanen) des Typs $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ finden sich in Lit. [25] ($R = \text{Me}$), [26] ($R = \text{Et}$), [27, 28] ($R = \text{CH}=\text{CH}_2$), [29, 30] ($R =$

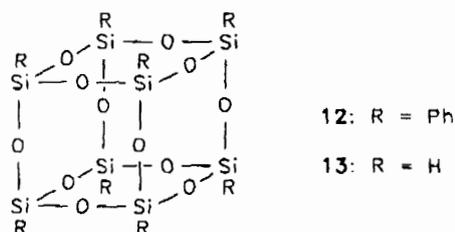
Tabelle 5 Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von 2

Si(1)—O(1)	1,611(1)	Si(1)—O(4)	1,619(2)
Si(1)—O(5)	1,615(2)	Si(1)—C(11)	1,853(3)
O(1)—Si(2)	1,626(2)	Si(2)—O(2)	1,616(2)
Si(2)—O(6)	1,617(2)	Si(2)—C(21)	1,844(2)
O(2)—Si(3)	1,614(1)	Si(3)—O(3)	1,615(2)
Si(3)—C(31)	1,855(2)	Si(3)—O(5A)	1,617(2)
O(3)—Si(4)	1,622(2)	Si(4)—O(4)	1,624(2)
Si(4)—C(41)	1,845(3)	Si(4)—O(6A)	1,613(2)
O(5)—Si(3A)	1,617(2)	O(6)—Si(4A)	1,613(2)
C(11)—C(12)	1,415(3)	C(11)—C(16)	1,405(3)
C(12)—C(13)	1,377(5)	C(13)—C(14)	1,356(5)
C(14)—C(15)	1,363(5)	C(15)—C(16)	1,408(5)
C(16)—N(1)	1,400(3)	N(1)—C(17)	1,464(4)
N(1)—C(18)	1,457(5)	C(21)—C(22)	1,404(4)
C(21)—C(26)	1,387(3)	C(22)—C(23)	1,380(3)
C(23)—C(24)	1,361(6)	C(24)—C(25)	1,371(6)
C(25)—C(26)	1,389(4)	C(26)—N(2)	1,439(4)
N(2)—C(27)	1,451(6)	N(2)—C(28)	1,445(8)
C(31)—C(32)	1,400(4)	C(31)—C(36)	1,411(3)
C(32)—C(33)	1,390(4)	C(33)—C(34)	1,366(5)
C(34)—C(35)	1,380(5)	C(35)—C(36)	1,390(4)
C(36)—N(3)	1,425(4)	N(3)—C(37)	1,459(4)
N(3)—C(38)	1,472(4)	C(41)—C(42)	1,405(4)
C(41)—C(46)	1,394(3)	C(42)—C(43)	1,381(5)
C(43)—C(44)	1,364(6)	C(44)—C(45)	1,383(6)
C(45)—C(46)	1,395(5)	C(46)—N(4)	1,436(4)
N(4)—C(47)	1,439(4)	N(4)—C(48)	1,453(6)
O(1)—Si(1)—O(4)	109,1(1)	O(1)—Si(1)—O(5)	109,5(1)
O(4)—Si(1)—O(5)	108,4(1)	O(1)—Si(1)—C(11)	113,0(1)
O(4)—Si(1)—C(11)	107,3(1)	O(5)—Si(1)—C(11)	109,5(1)
Si(1)—O(1)—Si(2)	144,0(1)	O(1)—Si(2)—O(2)	107,4(1)
O(1)—Si(2)—O(6)	108,3(1)	O(2)—Si(2)—O(6)	110,4(1)
O(1)—Si(2)—C(21)	106,8(1)	O(2)—Si(2)—C(21)	113,8(1)
O(6)—Si(2)—C(21)	109,8(1)	Si(2)—O(2)—Si(3)	144,6(1)
O(2)—Si(3)—O(3)	109,0(1)	O(2)—Si(3)—C(31)	110,9(1)
O(3)—Si(3)—C(31)	114,7(1)	O(2)—Si(3)—O(5A)	108,5(1)
O(3)—Si(3)—O(5A)	107,7(1)	C(31)—Si(3)—O(5A)	105,8(1)
Si(3)—O(3)—Si(4)	143,5(1)	O(3)—Si(4)—O(4)	108,7(1)
O(3)—Si(4)—C(41)	109,1(1)	O(4)—Si(4)—C(41)	106,5(1)
O(3)—Si(4)—O(6A)	110,4(1)	O(4)—Si(4)—O(6A)	107,5(1)
C(41)—Si(4)—O(6A)	114,4(1)	Si(1)—O(4)—Si(4)	145,2(1)
Si(1)—O(5)—Si(3A)	155,2(1)	Si(2)—O(6)—Si(4A)	153,6(1)
Si(1)—C(11)—C(12)	114,9(2)	Si(1)—C(11)—C(16)	128,1(2)
C(12)—C(11)—C(16)	117,0(2)	C(11)—C(12)—C(13)	122,6(3)
C(12)—C(13)—C(14)	118,9(3)	C(13)—C(14)—C(15)	121,4(4)
C(14)—C(15)—C(16)	121,0(3)	C(11)—C(16)—C(15)	119,0(2)
C(11)—C(16)—N(1)	120,2(2)	C(15)—C(16)—N(1)	120,8(2)
C(16)—N(1)—C(17)	117,6(3)	C(16)—N(1)—C(18)	117,5(2)
C(17)—N(1)—C(18)	110,7(3)	Si(2)—C(21)—C(22)	121,4(2)
Si(2)—C(21)—C(26)	119,9(2)	C(22)—C(21)—C(26)	118,3(2)
C(21)—C(22)—C(23)	120,7(3)	C(22)—C(23)—C(24)	120,0(3)
C(23)—C(24)—C(25)	120,6(3)	C(24)—C(25)—C(26)	120,4(3)
C(21)—C(26)—C(25)	120,1(3)	C(21)—C(26)—N(2)	116,3(2)
C(25)—C(26)—N(2)	123,6(3)	C(26)—N(2)—C(27)	112,4(3)
C(26)—N(2)—C(28)	114,7(3)	C(27)—N(2)—C(28)	113,0(4)
Si(3)—C(31)—C(32)	117,8(2)	Si(3)—C(31)—C(36)	123,9(2)
C(32)—C(31)—C(36)	117,5(2)	C(31)—C(32)—C(33)	121,9(3)
C(32)—C(33)—C(34)	119,3(3)	C(33)—C(34)—C(35)	120,5(3)

Tabelle 5 (Fortsetzung)

C(34)—C(35)—C(36)	120,8(3)	C(31)—C(36)—C(35)	119,8(2)
C(31)—C(36)—N(3)	118,0(2)	C(35)—C(36)—N(3)	122,2(2)
C(36)—N(3)—C(37)	112,8(2)	C(36)—N(3)—C(38)	114,6(3)
C(37)—N(3)—C(38)	110,4(3)	Si(4)—C(41)—C(42)	121,4(2)
Si(4)—C(41)—C(46)	120,6(2)	C(42)—C(41)—C(46)	117,6(2)
C(41)—C(42)—C(43)	121,2(3)	C(42)—C(43)—C(44)	120,3(4)
C(43)—C(44)—C(45)	120,2(4)	C(44)—C(45)—C(46)	120,0(3)
C(41)—C(46)—C(45)	120,6(3)	C(41)—C(46)—N(4)	117,3(2)
C(45)—C(46)—N(4)	122,1(2)	C(46)—N(4)—C(47)	112,6(3)
C(46)—N(4)—C(48)	113,5(3)	C(47)—N(4)—C(48)	111,3(3)

$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$), Lit. [31] ($R = \text{Ph}$) und [9] ($R = \text{OMe}$)). Die tatsächliche Molekülsymmetrie von **13** ist allerdings noch höher (T_h). Der Si_8O_{12} -Käfig dieser Verbindung weist Si—O-Abstände von 1,619(1) Å bzw. 1,617(1) Å und Si—O—Si-Winkel von 147,49(6)° bzw. 147,60(7)° auf. Die 1,3-Si...Si-Abstände betragen 3,1085(5) Å bzw. 3,1075(6) Å.



Aufgrund der Verzerrung der Käfiggeometrie von **2**, die durch die Sperrigkeit der [2-(Dimethylamino)phenyl]-Substituenten bedingt sein dürfte, werden für diese Verbindung recht unterschiedliche Si—O—Si-Winkel beobachtet. Für die „oberen“ und „unteren“ Käfigflächen liegen die Werte zwischen 143,5(1)° und 145,2(1)°, für die „seitlichen“ Flächen werden dagegen deutlich größere Si—O—Si-Winkel von 153,6(1)° bzw. 155,2(1)° gefunden. Typische Si—O—Si-Winkel in Organyl-substituierten Disiloxanen liegen im Bereich von 130–160° [23]. Die Si—O-Abstände in **2** liegen bei 1,611(1)–1,626(2) Å, die Si—C-Abstände bei 1,844(2)–1,855(2) Å.

2.3 ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen

Von den Verbindungen $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ und **2** wurden ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 3 zusammengefaßt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse wird für $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ nur eine ^{29}Si -Resonanz beobachtet. Das Spektrum von **2** weist dagegen drei Resonanzsignale auf, deren Intensitätsverhältnis näherungsweise 1 : 1 : 2 ist. Dieser Befund läßt sich ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der

Röntgenbeugungsexperimente interpretieren: Die Signale von zwei der vier kristallographisch unabhängigen Silicium-Atome fallen zusammen (relative Intensität 2), während sich die beiden übrigen Silicium-Atome durch getrennte Signale (jeweilige relative Intensität 1) zu erkennen geben.

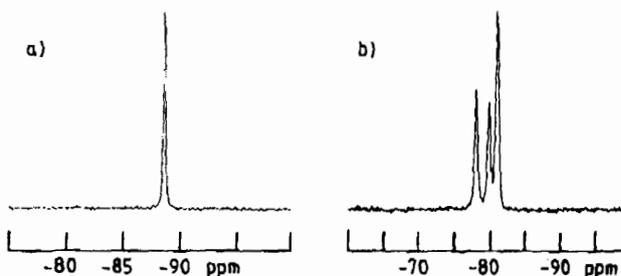


Abb. 3 ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (a) und **2** (b). — a) $\delta^{29}\text{Si} = -88,6$, $\nu_{1/2} = 12$ Hz; Meßbedingungen: 56 akkumulierte Spektren, Wartezeit zwischen zwei Impulsen 10 s, Kontaktzeit 5 ms, $\nu_{\text{rot}} = 3,1$ kHz. — b) $\delta^{29}\text{Si} = -77,9$, $-79,7$, $-80,9$; Meßbedingungen: 160 akkumulierte Spektren, Wartezeit zwischen zwei Impulsen 5 s, Kontaktzeit 5 ms, $\nu_{\text{rot}} = 3,5$ kHz

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($\delta = -88,6$) und **2** ($\delta = -77,9$, $-79,7$, $-80,9$) liegen im Erwartungsbereich für derartige Verbindungen des penta- bzw. tetrakoordinierten Siliciums. In beiden Fällen wurde auch eine gute Übereinstimmung mit den an Lösungen von $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $\delta = -90,2$ [4]) und **2** (CDCl_3 , $\delta = -79,5$) bestimmten ^{29}Si -chemischen Verschiebungen gefunden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthesen

Schmelzpunkte: Mikroskop Leitz Laborlux S mit Heitzisch M 310. — ^1H -NMR [Lösungsmittel CDCl_3 ; interner Standard CHCl_3 ($\delta = 7,25$)]: AC-250-Gerät (250,1 MHz) der Firma Bruker. — ^{13}C -NMR [Lösungsmittel und interner Standard CDCl_3 ($\delta = 77,05$)]: AC-250-Gerät (62,9 MHz). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; deren Ergeb-

nisse sind in den Signalzuordnungen enthalten. — ^{29}Si -NMR [Lösungsmittel CDCl_3 ; externer Standard TMS ($\delta = 0$): AC-250-Gerät (49,7 MHz). — EI-MS (70 eV) und FD-MS (11 kV, mit Acetonitril aktivierter Re-Emitterfaden, Dichlormethan als Lösungsmittel): Gerät MAT 711 der Firma Varian; EI-MS („Direct Exposure Probe“, 4 mA s^{-1} , 70 eV): Gerät MAT 8430. Den angegebenen m/z-Werten für die Molekülionen und ausgewählten charakteristischen Fragmente liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si).

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt.

[2-(Dimethylamino)phenyl]trimethoxysilan (3) und Bis[2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxysilan (4) wurden gemäß Lit. [4] dargestellt.

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]-silicat-Hemiacetonitrilsolvat ($1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$):

Darstellung aus 5: Zu einer Lösung von 718 mg (4,48 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 25 ml Acetonitril gab man bei 20 °C 644 mg (2,24 mmol) 5, durchmischte gut und ließ das Reaktionsgemisch 72 h ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 5 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 1,01 g (93%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 291 °C (Zers.). Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten des Produktes stimmen mit den in Lit. [4] angegebenen Werten überein.

Darstellung aus 6: Analog zur Synthese aus 5 durch Umsetzung von 994 mg (3,39 mmol) 6 mit 1,085 g (6,77 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle ca. 2 h nach Vereinigung der Reaktanden). Ausbeute 850 mg (52%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 291 °C (Zers.). Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [4] angegebenen Werten überein.

Darstellung aus 7: Analog zur Synthese aus 5 durch Umsetzung von 904 mg (4,01 mmol) 7 mit 1,285 g (8,02 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle ca. 40 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausbeute 637 mg (33%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 291 °C (Zers.). Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [4] angegebenen Werten überein.

Octa[2-(dimethylamino)phenyl]silasesquioxan (2):

Darstellung aus 1 · 1/2 CH₃CN: Zu einer Lösung von 2,00 g (4,11 mmol) $1 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ in 150 ml siedendem Acetonitril wurden 430 mg (23,9 mmol) Wasser gegeben. Man rührte 18 h unter Rückfluß, ließ das Reaktionsgemisch dann 12 h bei Raumtemperatur stehen und isolierte den gebildeten feinkristallinen Niederschlag durch Filtration. Das Produkt wurde viermal mit je 5 ml Acetonitril gewaschen, aus Dichlormethan umkristallisiert und sodann im Vakuum getrocknet (0,01 Torr, 20 °C, 3 h). Ausbeute 0,64 g (90%) farblose, quaderförmige Kristalle; bis 350 °C (maximale Meßtemperatur) nicht schmelzbar. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,51$ (s, 48H; NCH_3), 6,9–7,0, 7,3–7,5 und 7,8–7,9 (m, 32H; $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 46,1$ (NCH_3), 119,1, 122,4, 127,7 (Si—C), 131,8, 138,3 und 161,3 (N—C) ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3):

$\delta = -79,5$. — FD-MS: m/z (%) = 689 (100) [$\text{M} + 2\text{H}^+$]. — EI-MS („Direct Exposure Probe“): m/z (%) = 1376 (100) [M^+]. — $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Si}_8$ (1378,1): C 55,6 (ber. 55,78); H 5,9 (5,85); N 8,2 (8,13)%.

Darstellung aus 3; Methode A: Zu einer Lösung von 2,11 g (8,74 mmol) 3 in 300 ml Acetonitril gab man 0,05 ml 2 M Salzsäure und 610 mg (33,9 mmol) Wasser. Man rührte 7 d unter Rückfluß, isolierte den gebildeten feinkristallinen Niederschlag durch Filtration, wusch diesen fünfmal mit je 5 ml Acetonitril und trocknete im Vakuum (0,01 Torr, 20 °C, 3 h); Ausbeute 1,05 g (70%). Aus dem Filtrat kristallisierten innerhalb von 14 d (Raumtemperatur) weitere 0,22 g Produkt, das durch Filtration isoliert, viermal mit je 2 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Gesamtausbeute 1,27 g (84%) farblose, quaderförmige Kristalle; bis 350 °C (maximale Meßtemperatur) nicht schmelzbar; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten siehe oben.

Darstellung aus 3; Methode B: Zu einer Lösung von 2,05 g (8,49 mmol) 3 in 300 ml Acetonitril gab man 0,05 ml 2 M Salzsäure und 590 mg (33,8 mmol) Wasser und ließ das Reaktionsgemisch 14 d ruhig stehen. Anschließend wurde nach Methode A aufgearbeitet; Ausbeute 1,10 g (75%). Aus dem Filtrat kristallisierten innerhalb von 14 d (Raumtemperatur) weitere 0,12 g Produkt, das durch Filtration isoliert, dreimal mit je 2 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Gesamtausbeute 1,22 g (83%) farblose, quaderförmige Kristalle; bis 350 °C (maximale Meßtemperatur) nicht schmelzbar; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten siehe oben.

[2-(Dimethylamino)phenyl]dimethoxy(phenyl)silan (5): Zu einer Lösung von 10,6 g (43,9 mmol) 3 in 100 ml Diethylether tropfte man bei 0 °C innerhalb von 1 h unter Rühren ein aus 1,07 g (44,0 mmol) Magnesium und 6,88 g (43,8 mmol) Brombenzol in 50 ml Diethylether hergestelltes Grignard-Reagenz. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h bei Raumtemperatur und weitere 2 h unter Rückfluß gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute 8,57 g (68%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 114 °C/0,01 Torr. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,42$ (s, 6H; NCH_3), 3,62 (s, 6H; OCH_3), 7,2–7,5, 7,6–7,7 und 7,8–7,9 (m, 9H; $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$, SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 46,2$ (NCH_3), 50,8 (OCH_3), 121,0, 124,5, 127,5 (C-3/C-5, SiC_6H_5), 129,6, 130,6 (Si—C, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$), 131,9, 134,4 (C-1, SiC_6H_5), 134,8 (C-2/C-6, SiC_6H_5), 137,4 und 161,5 (N—C, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$) ($\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$, SiC_6H_5). — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -30,3$. — EI-MS: m/z (%) = 287 (98) [M^+], 194 (100). — $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ (287,4): C 67,1 (ber. 66,86); H 7,5 (7,36); N 4,9 (4,87)%.

Cyclohexyl[2-(dimethylamino)phenyl]dimethoxysilan (6): Zu einer Lösung von 10,0 g (41,4 mmol) 3 in 100 ml Diethylether tropfte man innerhalb von 1 h bei 0 °C unter Rühren ein aus 1,01 g (41,6 mmol) Magnesium und 4,91 g (41,4 mmol) Cyclohexylchlorid in 50 ml Diethylether hergestelltes Grignard-Reagenz. Nach analoger Aufarbeitung wie für 5 beschrieben (siehe oben) wurden 9,63 g (Ausbeute 79%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten; Sdp. 88 °C/0,001 Torr. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1,2$ –1,7 (m, 11H; $\text{SiC}_6\text{H}_{11}$), 2,69 (s, 6H; NCH_3), 3,63 (s, 6H; OCH_3), 7,1–7,3, 7,4–7,5 und 7,6–7,7 (m, 4H;

- grunde gelegt. Die von der idealen QP und idealen RP abgeleiteten Werte für den Verzerrungsgrad unterscheiden sich aber nur wenig voneinander
- [20] *R. R. Holmes, J. A. Deiters*, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3318
- [21] *R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes*, *Organometallics* **3** (1984) 341
- [22] *R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes*, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2009
- [23] *W. S. Sheldrick*, „Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds“, in: „The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1“, *S. Patai, Z. Rappoport* (Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester 1989, S. 227–303
- [24] *M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik*, *Acta Crystallogr.* **B35** (1979) 2258
- [25] *K. Larsson*, *Arkiv Kemi* **16** (1960) 203
- [26] *N. V. Podberezskaya, S. A. Magarill, I. A. Baidina, S. V. Borisov, L. E. Gorsh, A. N. Kanev, T. N. Martynova*, *Zh. Strukt. Khim.* **23** (1982) 120; *Chem. Abstr.* **97** (1982) 144912z
- [27] *I. A. Baidina, N. V. Podberezskaya, V. I. Alekseev, T. N. Martynova, S. V. Borisov, A. N. Kanev*, *Zh. Strukt. Khim.* **20** (1979) 648; *Chem. Abstr.* **92** (1980) 67976r
- [28] *M. G. Voronkov, T. N. Martynova, R. G. Mirskov, V. E. Belyi*, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 1522; *Chem. Abstr.* **91** (1979) 157806u
- [29] *N. V. Podberezskaya, I. A. Baidina, V. I. Alekseev, S. V. Borisov, T. N. Martynova*, *Zh. Strukt. Khim.* **22** (1981) 116; *Chem. Abstr.* **96** (1982) 77874c
- [30] *T. N. Martynova, V. P. Korchov, P. P. Semyannikov*, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) 277
- [31] *V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, N. N. Makarova, K. A. Andrianov*, *Zh. Strukt. Khim.* **19** (1978) 1107; *Chem. Abstr.* **90** (1979) 178445v
- [32] *G. Engelhardt, D. Michel*, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester 1987
- [33] *R. R. Holmes*, *Chem. Rev.* **90** (1990) 17

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. R. Tacke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45
W-7500 Karlsruhe