

Neue zwitterionische λ^5 -Spirosilicate: Synthesen, Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und Festkörper-NMR-Untersuchungen

Reinhold Tacke^{**}, Angel Lopez-Mras^{*}, Jörg Sperlich^{*}, Carsten Strohmann^{*}, Werner F. Kuhs^b, Günter Mattern^b und Angelika Sebold^c

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

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

Bayerisches Geoinstitut^c, Universität Bayreuth,
Postfach 101251, W-8580 Bayreuth

Eingegangen am 6. Juli 1992

Key Words: Spirosilicates, zwitterionic / Silicon, pentacoordinate / Bond cleavage, Si–C / Solid-state NMR, ²⁹Si and ¹⁵N

New Zwitterionic λ^5 -Spirosilicates: Syntheses, Single-Crystal X-Ray Structure Analyses, and Solid-State NMR Studies

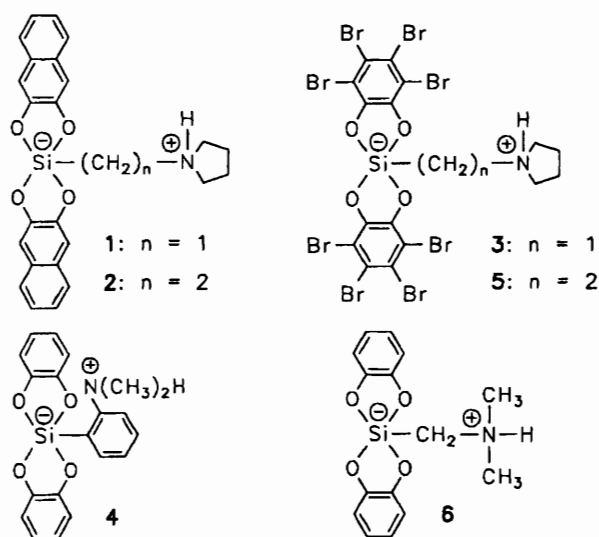
The zwitterionic spirocyclic λ^5 -silicates bis[3,4,5,6-tetrabromo-1,2-benzenediolato(2-)]-[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicate (**5**; and its monohydrate **5** · H₂O) and bis[1,2-benzenediolato(2-)]-[(dimethylammonio)methyl]silicate (**6**) were synthesized by various methods including Si–C bond cleavage reactions. The crystal structures of **5**, **5** · H₂O, and **6** were investigated by X-ray diffraction. Furthermore, **5**, **5** · H₂O, **6**, and the related zwitterionic λ^5 -spirosilicates **1** · 1/4 CH₃CN, **2** · CH₃CN, **3** · CH₃CN, and **4** were characterized by solid-state NMR spectroscopy (²⁹Si and ¹⁵N CP/MAS). The pentacoordinate silicon atoms of **5**, **5** · H₂O (two crystallographically independent zwitterions and two crystallographically independent water molecules), and **6** (two crystallographically independent zwitterions) are surrounded by four oxygen atoms and one carbon

atom. The coordination polyhedrons around the silicon atoms of **5** and **6** can be described as distorted (**5**) or nearly ideal (**6**) trigonal bipyramids, the carbon atoms being in equatorial positions. **5** forms intramolecular and **6** intermolecular (→ formation of dimeric units) N–H···O hydrogen bonds. The coordination polyhedrons around the two crystallographically independent silicon atoms of **5** · H₂O can be described as a nearly ideal and slightly distorted square pyramid, respectively, the carbon atoms being in the apical positions. In the crystal lattice of **5** · H₂O, intermolecular N–H···O and O–H···O hydrogen bonds between the zwitterions and water molecules are observed. The results obtained by X-ray diffraction and solid-state NMR spectroscopy are consistent for each compound studied.

In vorangegangenen Mitteilungen^[1] haben wir über Synthesen und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **1** · 1/4 CH₃CN^[1b], **2** · CH₃CN^[1a], **3** · CH₃CN^[1c] und **4**^[1d] berichtet (Schema 1). Im Kristall wird das Silicium-Atom dieser Verbindungen von

seinen fünf Ligand-Atomen (vier O-Atome, ein C-Atom) in erster Näherung in Form einer quadratischen Pyramide (**2** · CH₃CN, **4**) bzw. trigonalen Bipyramide (**1** · 1/4 CH₃CN, **3** · CH₃CN) umgeben. Beschreibt man das jeweilige Koordinationspolyeder dieser λ^5 -Spirosilicate formal als verzerrte trigonale Bipyramide, so ergibt sich ein Verzerrungsgrad^[2,3] von 21.0 (**1** · 1/4 CH₃CN), 91.8 (**2** · CH₃CN), 7.2 (**3** · CH₃CN) und 69.1% (**4**) (vgl. hierzu auch Lit.^[4,5]). Um mehr Informationen über die Ursachen dieser Verzerrungen zu erhalten, haben wir weitere Vertreter dieser Stoffklasse synthetisiert und strukturell charakterisiert. Wir beschreiben hier die Synthesen sowie Molekül- und Kristallstrukturen der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicate **5**, **5** · H₂O und **6** (Schema 1) und berichten über die Ergebnisse von Festkörper-NMR-Untersuchungen von **1** · 1/4 CH₃CN, **2** · CH₃CN, **3** · CH₃CN, **4**, **5**, **5** · H₂O und **6**.

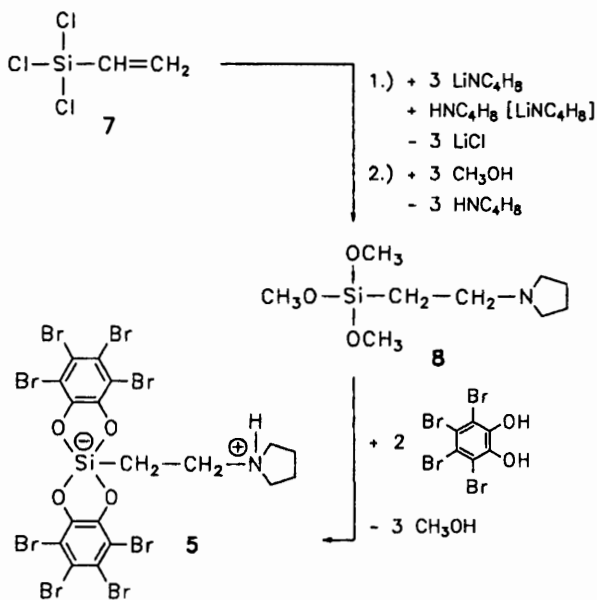
Schema 1



Synthesen

Das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat **5** wurde in Analogie zur Synthese von **2** durch Umsetzung von Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan (**8**) mit Tetrabrombrenzkatechin in Acetonitril dargestellt (Schema 2; zur Herstellung von **8** aus **7** vgl. den Experimentellen Teil). Verbindung **5** wurde in Abhängigkeit von der Reaktionsführung (vgl. hierzu Exp. Teil) in kristalliner Form wasserfrei (**5**) und als Hydrat (**5** ·

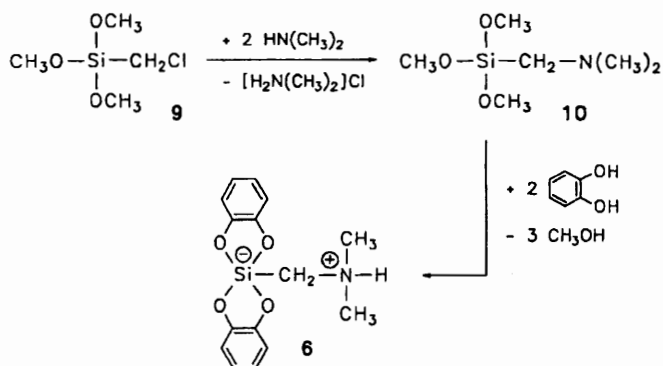
Schema 2



H₂O) isoliert⁽⁶⁾, wobei Ausbeuten von 87 bzw. 88% erzielt wurden.

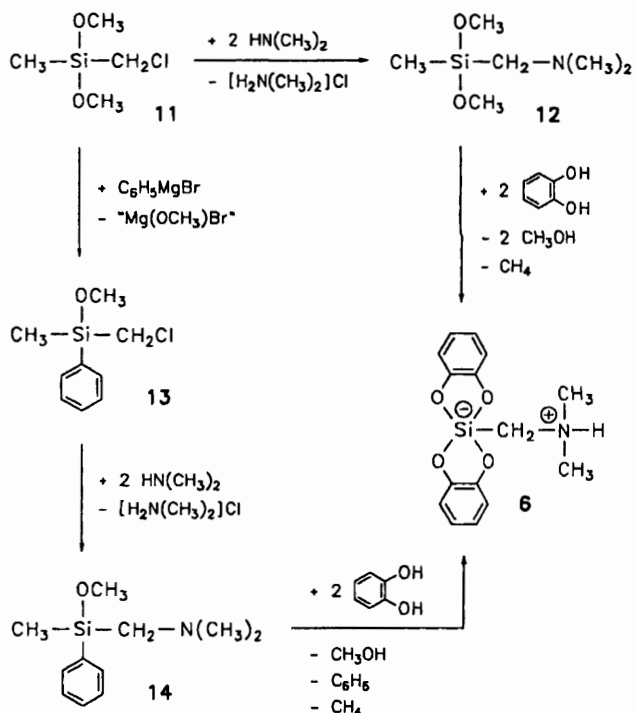
Das λ⁵-Spirosilicat **6** wurde auf vier verschiedenen Wegen durch Reaktion geeigneter [(Dimethylamino)methyl]silane mit Brenzkatechin in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten (Schema 3–5). Die erste Methode beinhaltete die Umsetzung von [(Dimethylamino)methyl]trimethoxysilan (**10**) mit Brenzkatechin (Ausbeute 98%) (Schema 3; zur Herstellung von **10** aus **9**⁽⁷⁾ vgl. Exp. Teil). Alternativ wurde **6** durch Reaktion von [(Dimethylamino)methyl]dimethoxy(methyl)silan (**12**) bzw. [(Dimethylamino)methyl]methoxy(methyl)phenylsilan (**14**) mit Brenzkatechin gewonnen (Ausbeute 32 bzw. 30%) (Schema 4; zur Herstellung von **12** und **14** aus **11**^(1b) bzw. **13** vgl. Exp. Teil). Schließlich wurde **6** auch durch Umsetzung von [(Dimethylamino)methyl]methoxydimethylsilan (**17**) mit Brenzkatechin erhalten (Ausbeute 45%) (Schema 5; zur Herstellung von **17** gemäß **15** → **16**⁽⁸⁾ → **17** vgl. Exp. Teil).

Schema 3

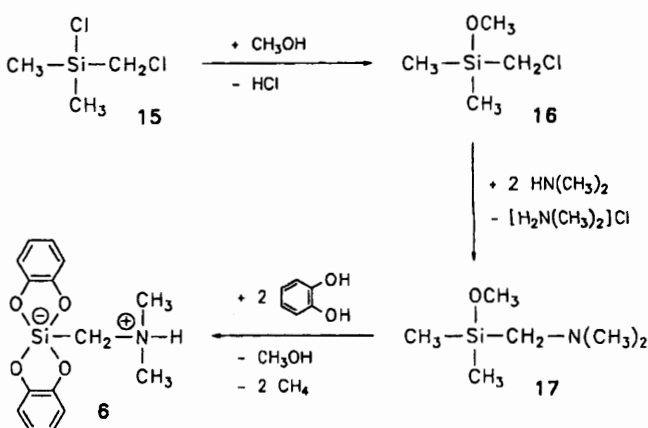


Den Umwandlungen **12** → **6**, **14** → **6** und **17** → **6** liegen ungewöhnliche, bei Raumtemperatur ablaufende Si–C-Spaltungsreaktionen zugrunde (Spaltung von Si–C₆H₅-

Schema 4



Schema 5



und/oder Si–CH₃-Bindungen), die zur Bildung von Benzol bzw. Methan führen. Vergleichbare Reaktionen haben wir bereits zur Synthese von **1** · 1/4 CH₃CN^(1b) und **2** · CH₃CN^(1a) genutzt. Diese waren jedoch durch eine hohe Chemoselektivität gekennzeichnet (selektive Abspaltung jener Organylreste, die keine Amino-Gruppe enthielten) und führten allesamt zu hohen Produktausbeuten, während das aus den Silanen **12**, **14** und **17** durch Si–C-Spaltung erhaltene zwitterionische λ⁵-Spirosilicat **6** in vergleichsweise schlechten Ausbeuten anfiel (32, 30 bzw. 45%). Die genannten Reaktionen werden in hohem Maße von noch unbekanntenen Nebenreaktionen begleitet. Wenngleich auch die Synthese von **6** aus **10** (Ausbeute 98%) der Darstellung aus **12**, **14** und **17** hinsichtlich der Ausbeute deutlich überlegen ist, so liegt der präparative Vorteil der bei Raumtemperatur durchgeführten Si–C-Spaltungen in der besseren Kristallqualität der Pro-

dukte. Erhält man **6** aus dem Silan **10** praktisch im Sinne einer Fällungsreaktion, so erfolgt die Produktbildung aus den Silanen **12**, **14** und **17** unter den gleichen Bedingungen im Verlauf von mehreren Stunden, und das Kristallwachstum ist demgemäß entsprechend langsamer. Der wesentliche Grund hierfür ist in den vergleichsweise langsam verlaufenden Si–C-Spaltungsreaktionen zu suchen, die die Kinetik der Kristallbildung steuern.

Die Identität aller in dieser Arbeit erstmalig beschriebenen Verbindungen wurde durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Studien an Lösungen, durch massenspektrometrische Untersuchungen sowie durch Elementaranalysen (C, H, N) sichergestellt. Im Falle von **5**, $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **6** erfolgte außerdem eine strukturelle Charakterisierung durch Röntgenbeugung an Einkristallen sowie durch Festkörper-NMR-Untersuchungen (^{29}Si - und ^{15}N -CP/MAS). Der für den kristallinen Zustand nachgewiesene zwitterionische Aufbau von **5** ($5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und **6** liegt auch in Lösung ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) vor, wie sich vor allem aus den ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [$\delta^{29}\text{Si} = -79.1$ (**5**) bzw. -85.9 (**6**)] ableiten läßt; diese Werte liegen im Erwartungsbereich für pentakoordinierte Silicium-Atome (vgl. hierzu Lit.^[1,9]). Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte stehen darüber hinaus in recht guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten, die durch die Festkörper-NMR-Untersuchungen an **5** ($\delta^{29}\text{Si} = -73.5$), $5 \cdot$

H_2O ($\delta^{29}\text{Si} = -80.8$) und **6** ($\delta^{29}\text{Si} = -84.8$) bestimmt wurden.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Kristalle von **5**, $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **6** (Synthese aus **12**) wurden direkt aus den jeweiligen Reaktionsansätzen isoliert. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente sind in den Abbildungen 1–7 sowie in den Tabellen 1 und 3–5 zusammengefaßt^[10].

Das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat **5** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Tab. 1). Das Silicium-Atom von **5** wird von seinen fünf Ligand-Atomen in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben (Übergang TBP \rightarrow QP 34.9%^[2]) (Abb. 1). Die Sauerstoff-Atome O(2) und O(4) befinden sich in den axialen, O(1) und O(3) und das Kohlenstoff-Atom C(13) in den äquatorialen Positionen. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel enthält die Legende zu Abb. 1. Die vier Si–O-Abstände und der Si–C-Abstand liegen in Bereichen, wie man sie auch für andere zwitterionische (Lit.^[1] und diese Arbeit) und ionische λ^5 -Spirosilicate (vgl. hierzu Lit.^[11] und dort zitierte Literatur) findet. Der im Vergleich zum Si–O(4)-deutlich verlängerte Si–O(2)-Abstand, der vergleichsweise kurze intramolekulare N \cdots O(2)-Abstand [2.683(13) Å], die Lage des mit idealisierter Geometrie verfeinerten NH-Wasserstoff-Atoms sowie die Geo-

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **5**, $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und **6**

	5	$5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6
<i>Kristallparameter</i>			
Empirische Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_8\text{NO}_4\text{Si}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_8\text{NO}_5\text{Si}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Si}$
Formelmass [g · mol ⁻¹]	974.6	992.6	303.4
Kristallfarbe	transparent	schwach gelblich	transparent
Kristalldimensionen [mm]	0.42 × 0.25 × 0.15	0.07 × 0.37 × 0.27	0.10 × 0.30 × 0.70
Raumgruppe	$P2_1/n$ (IT-Nr. 14)	$P\bar{1}$ (IT-Nr. 2)	$P2_12_12_1$ (IT-Nr. 19)
<i>a</i> [Å]	18.046(5)	12.263(4)	9.145(5)
<i>b</i> [Å]	8.037(2)	12.896(4)	16.041(8)
<i>c</i> [Å]	18.331(6)	18.699(7)	19.940(10)
α [°]	90	75.80(3)	90
β [°]	90.00(2)	77.41(3)	90
γ [°]	90	63.99(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2658.65	2555.65	2925.10
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	2.43	2.58	1.38
<i>F</i> (000)	1816.0	1856.0	1280.0
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	118.93	123.76	1.32
<i>Meßparameter</i>			
Temperatur [°C]	-40 ± 3	-40 ± 3	20
Scan-Geschwindigkeit	$4-12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$	$4-12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$	34 s/Reflex
Scan-Breite [°]	variabel (opt. ω -Scan)	variabel	variabel
Gemessene Reflexe	16829; <i>h</i> (–23/21), <i>k</i> (–10/10), <i>l</i> (–24/24)	18385; <i>h</i> (–15/15), <i>k</i> (–16/16), <i>l</i> (–23/23)	13991; <i>h</i> (–11/11), <i>k</i> (–20/20), <i>l</i> (–25/25)
unabhängige Reflexe zur Verfeinerung benutzt	6286	9989	6613
Reflexe/Parameter	2062 (<i>I</i> > 3 σ) 7.1	3936 (<i>I</i> > 2.5 σ) 9.8	5769 (<i>I</i> > 3 σ) 13.7
<i>Strukturlösung</i>	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
<i>Verfeinerung</i>			
Absorptionskorrektur	empirisch	laminar	empirisch
gef. Wasserstoff-Atome	13 von 13	13 von 15	17 von 17
verfeinerte Parameter	292	401	420
<i>R</i> ^[a]	0.0492	0.0879	0.0331
<i>R</i> _w ^[b]	0.0434	0.0584	0.0343
Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	+1.00/–0.79	+1.74/–1.71	+0.39/–0.30

^[a] $R = \sum (|| F_o | - | F_c ||) / \sum | F_o |$. – ^[b] $R_w = [\sum w^{1/2} \cdot (|| F_o | - | F_c ||)] / [\sum w^{1/2} \cdot | F_o |]$.

metrie am Stickstoff-Atom deuten auf eine intramolekulare N—H···O(2)-Wasserstoff-Brückenbindung hin [NH···O(2) 1.819(13) Å, N—H···O(2) 148.3(13)°].

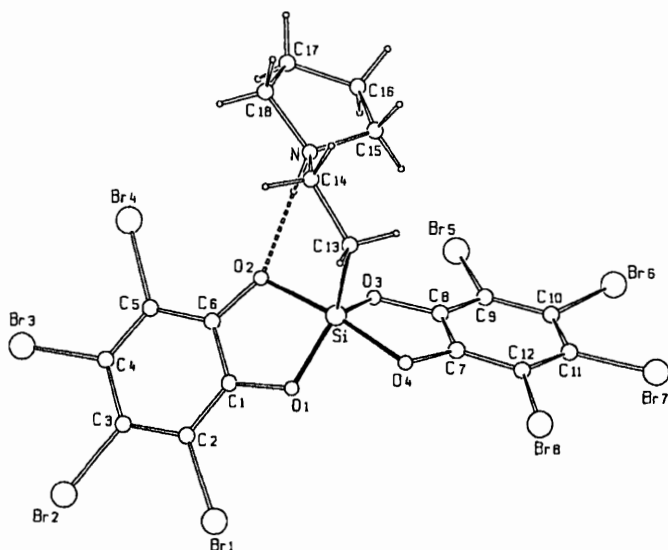


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Numerierungsschema; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si—O(1) 1.706(9), Si—O(2) 1.783(9), Si—O(3) 1.712(9), Si—O(4) 1.754(9), Si—C(13) 1.880(10); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)—Si—O(2) 88.8(4), O(1)—Si—O(3) 122.2(5), O(1)—Si—O(4) 85.0(4), O(1)—Si—C(13) 126.9(6), O(2)—Si—O(3) 87.9(4), O(2)—Si—O(4) 171.4(5), O(2)—Si—C(13) 93.4(5), O(3)—Si—O(4) 90.4(4), O(3)—Si—C(13) 110.8(5), O(4)—Si—C(13) 95.1(5); Torsionswinkel Si—C(13)—C(14)—N 46.2°

Das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat **5** · H₂O kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tab. 1). In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils zwei verschiedene Zwitterionen (Silicat

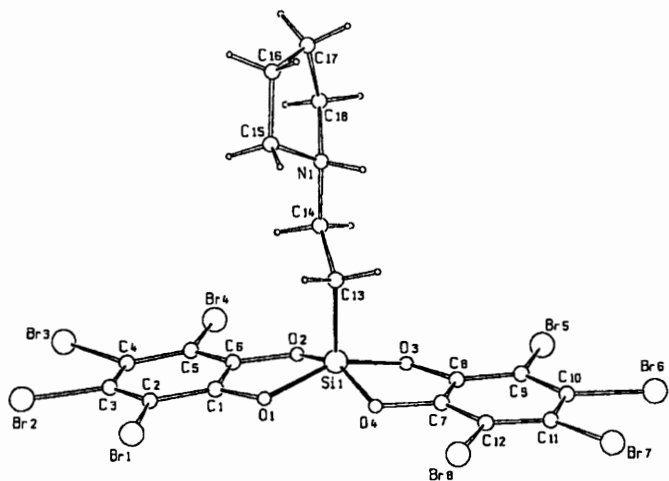


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** (Silicat I) im Kristall von **5** · H₂O mit Numerierungsschema; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si(1)—O(1) 1.78(2), Si(1)—O(2) 1.78(2), Si(1)—O(3) 1.75(2), Si(1)—O(4) 1.75(2), Si(1)—C(13) 1.87(3); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)—Si(1)—O(2) 87.9(8), O(1)—Si(1)—O(3) 151(1), O(1)—Si(1)—O(4) 84.8(8), O(1)—Si(1)—C(13) 105(1), O(2)—Si(1)—O(3) 84.3(9), O(2)—Si(1)—O(4) 152(1), O(2)—Si(1)—C(13) 106(1), O(3)—Si(1)—O(4) 89.1(9), O(3)—Si(1)—C(13) 104(1), O(4)—Si(1)—C(13) 102(1); Torsionswinkel Si(1)—C(13)—C(14)—N(1) 1.1°

I, Silicat II) und Wasser-Moleküle [H₂O(9), H₂O(10)]. Das Silicium-Atom Si(1) wird von seinen fünf Ligand-Atomen in Form einer fast idealen quadratischen Pyramide umgeben (Übergang TBP → QP 96.3%^[2]) (Abb. 2), während das entsprechende Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom Si(2) als eine verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden kann (Übergang TBP → QP 86.2%^[2]) (Abb. 3). Die vier Sauerstoff-Atome O(1)—O(4) [O(5)—O(8)] befinden sich jeweils in den basalen Positionen, während das Kohlenstoff-Atom C(13) [C(31)] apical angeordnet ist.

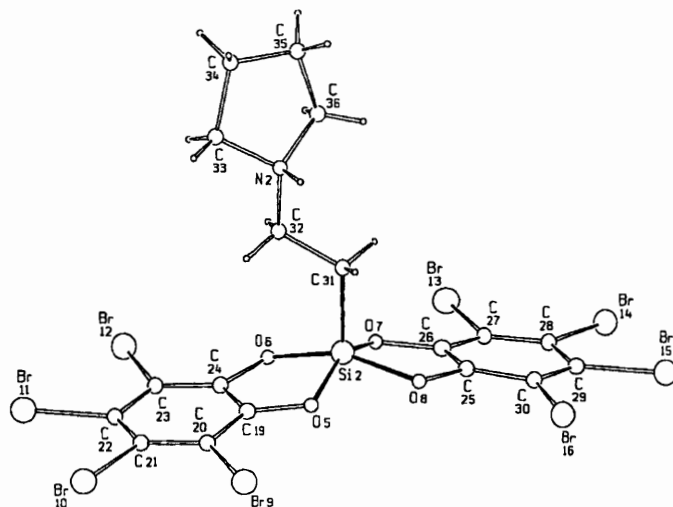


Abb. 3. Molekülstruktur von **5** (Silicat II) im Kristall von **5** · H₂O mit Numerierungsschema; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si(2)—O(5) 1.74(2), Si(2)—O(6) 1.74(2), Si(2)—O(7) 1.75(2), Si(2)—O(8) 1.75(2), Si(2)—C(31) 1.87(3); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(5)—Si(2)—O(6) 88.2(9), O(5)—Si(2)—O(7) 149(1), O(5)—Si(2)—O(8) 84.9(9), O(5)—Si(2)—C(31) 106(1), O(6)—Si(2)—O(7) 85.7(8), O(6)—Si(2)—O(8) 156(1), O(6)—Si(2)—C(31) 104(1), O(7)—Si(2)—O(8) 88.2(8), O(7)—Si(2)—C(31) 105(1), O(8)—Si(2)—C(31) 100(1); Torsionswinkel Si(2)—C(31)—C(32)—N(2) 6.0°

Die Si—O- und Si—C-Abstände für Silicat I und II im Kristall von **5** · H₂O liegen in Bereichen, wie man sie auch für andere zwitterionische (Lit.^[1] und diese Arbeit) und ionische λ^5 -Spirosilicate (vgl. hierzu Lit.^[11] und dort zitierte Literatur) findet. Mehrere vergleichsweise kurze intermolekulare N···O- und O···O-Abstände legen die Annahme intermolekularer N—H···O- und O—H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen nahe (Abb. 4). So deuten der Abstand zwischen dem Stickstoff-Atom des Silicats I und dem Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls H₂O(9) [N(1)···O(9) 2.782(27) Å] sowie die Lage des mit idealisierter Geometrie verfeinerten N(1)H-Wasserstoff-Atoms auf eine intermolekulare N—H···O-Brücke hin [N(1)H···O(9) 1.999(27) Å, N(1)—H···O(9) 137.4(25)°]. Die Abstände zwischen dem Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls H₂O(9) [H₂O(10)] und den Atomen O(6) und O(7) [O(5) und O(8)] des Silicats II lassen die Annahme intermolekularer O—H···O-Brücken gerechtfertigt erscheinen [O(6)···O(9) 2.838(23), O(7)···O(9) 2.825(25), O(5)···O(10) 2.779(24), O(8)···O(10) 2.786(23) Å; O(6)···O(9)···O(7) 49.6(6), O(5)···O(10)···O(8) 50.2(6)°]. Die vergleichsweise spitzen O(6)···O(9)···O(7)- und O(5)···O(10)···O(8)-Winkel erfordern zwar stark gebogene

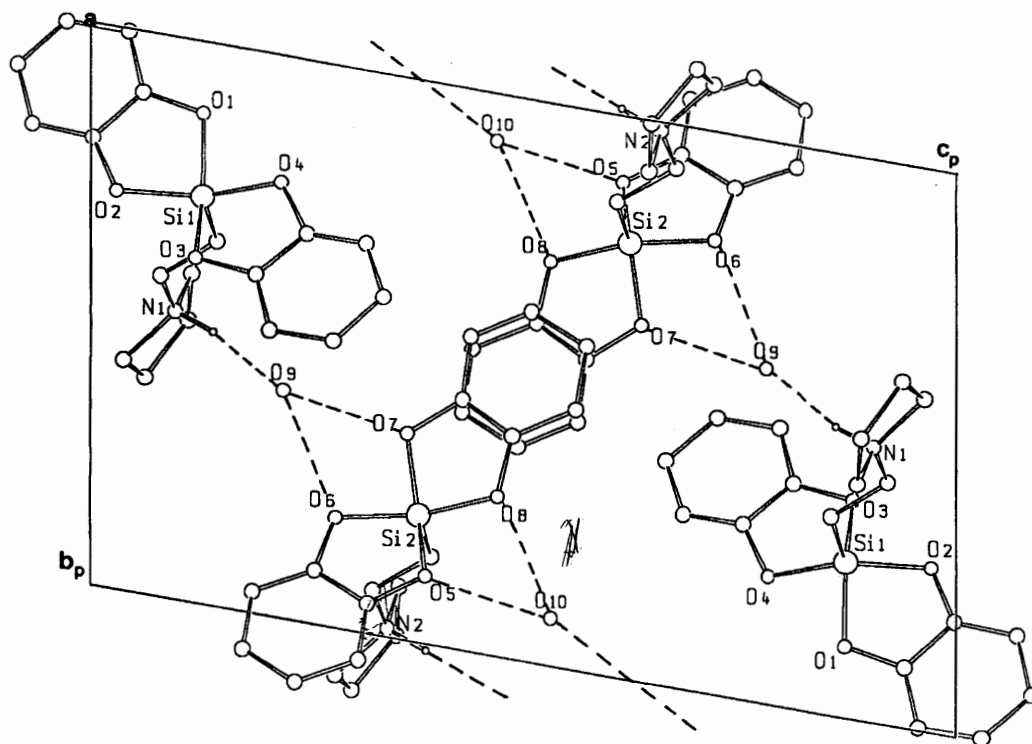


Abb. 4. Durch intermolekulare N–H \cdots O- und O–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen aufgebaute Molekül-Verbände im Kristall von 5 · H₂O (Projektion entlang [100]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Brom- und Wasserstoff-Atome (außer NH) weggelassen

Wasserstoff-Brückenbindungen (O–H \cdots O <150°), diese sind jedoch mit Literaturdaten^[12] durchaus verträglich. Aus dem Abstand zwischen dem Stickstoff-Atom des Silicats II und dem Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls H₂O(10) [N(2) \cdots O(10) 2.764(25) Å] und der Lage des mit idealisierter Geometrie verfeinerten N(2)H-Wasserstoff-Atoms folgt außerdem eine weitere intermolekulare N–H \cdots O-Brücke [N(2)H \cdots O(10) 1.883(26) Å, N(2)–H \cdots O(10) 151.4(24)°]. Zusammenfassend bedeutet dies, daß die N(1)H- und N(2)H-Gruppen und die Wasser-Moleküle H₂O(9) und H₂O(10) als Protonen-Donatoren fungieren und die vier Sauerstoff-Atome des Silicats II Protonen-Akzeptoren sind. Die vier Sauerstoff-Atome des Silicats I sind dagegen nicht an Wasserstoff-Brücken beteiligt. Durch dieses Verknüpfungsprinzip resultieren Molekülverbände, die aus zwei Silicaten I, zwei Silicaten II und je zwei Wasser-Molekülen H₂O(9) und H₂O(10) bestehen.

Das zwitterionische λ^5 -Spirosilicat 6 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Tab. 1). In der asymmetrischen Einheit liegen zwei sehr ähnlich aufgebaute Zwitterionen (Silicat I, Silicat II) vor (Abb. 5 und 6), deren Koordinationspolyeder jeweils als eine nahezu ideale trigonale Bipyramide beschrieben werden kann. Eine Quantifizierung des Verzerrungsgrads wie im Falle der Verbindungen 5 und 5 · H₂O ist allerdings nicht möglich, da die hierfür erforderlichen Kriterien nicht erfüllt sind^[13]. Die Sauerstoff-Atome O(2) und O(4) [O(5) und O(7)] sind jeweils axial angeordnet, während die äquatorialen Positionen von den Atomen O(1), O(3) und C(13) [O(6), O(8) und C(28)] besetzt sind.

Die Si–O- und Si–C-Abstände von Silicat I und Silicat II im Kristall von 6 liegen in Bereichen, wie man sie auch

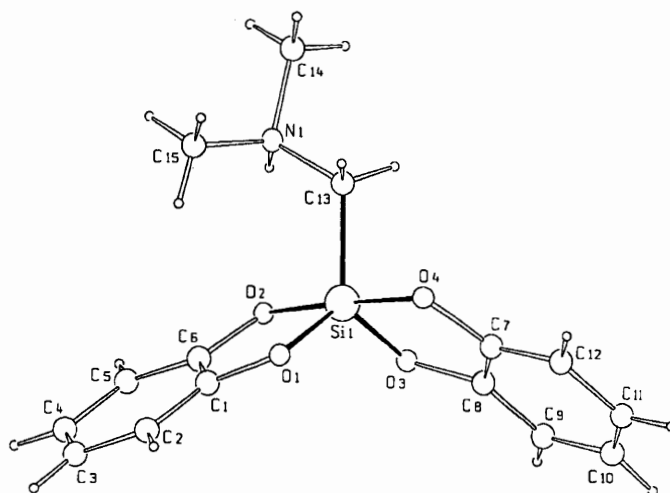


Abb. 5. Molekülstruktur von 6 (Silicat I) im Kristall mit Numerierungsschema; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si(1)–O(1) 1.695(2), Si(1)–O(2) 1.791(2), Si(1)–O(3) 1.714(2), Si(1)–O(4) 1.765(2), Si(1)–C(13) 1.890(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Si(1)–O(2) 89.69(6), O(1)–Si(1)–O(3) 118.86(6), O(1)–Si(1)–O(4) 90.64(6), O(1)–Si(1)–C(13) 120.39(7), O(2)–Si(1)–O(3) 87.70(6), O(2)–Si(1)–O(4) 176.75(6), O(2)–Si(1)–C(13) 93.95(6), O(3)–Si(1)–O(4) 89.31(6), O(3)–Si(1)–C(13) 120.74(7), O(4)–Si(1)–C(13) 88.67(7)

für andere zwitterionische (Lit.^[11] und diese Arbeit) und ionische λ^5 -Spirosilicate (vgl. hierzu Lit.^[11] und dort zitierte Literatur) beobachtet. Der vergleichsweise kurze intermolekulare N(1) \cdots O(8)- [2.946(3) Å] und N(2) \cdots O(3)-Abstand [2.906(3) Å] sowie die im Vergleich zu den Si(1)–O(1)- und Si(2)–O(6)-Abständen etwas längeren Si(1)–O(3)- und

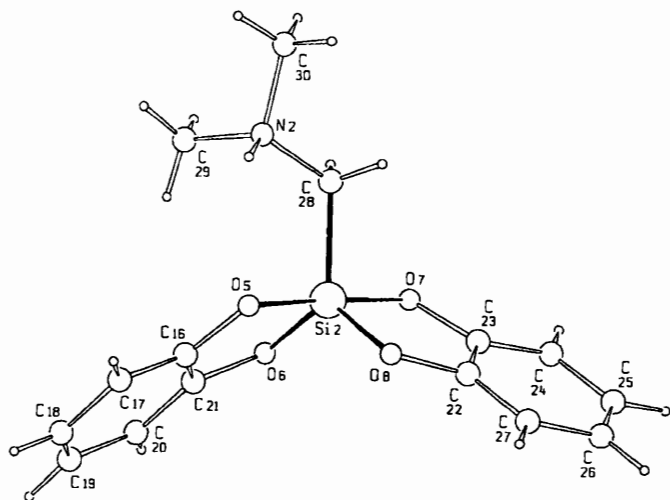


Abb. 6. Molekülstruktur von **6** (Silicat II) im Kristall mit Nummerierungsschema; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si(2)–O(5) 1.794(2), Si(2)–O(6) 1.701(2), Si(2)–O(7) 1.765(2), Si(2)–O(8) 1.713(2), Si(2)–C(28) 1.892(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(5)–Si(2)–O(6) 89.50(6), O(5)–Si(2)–O(7) 176.45(6), O(5)–Si(2)–O(8) 87.19(6), O(5)–Si(2)–C(28) 94.33(7), O(6)–Si(2)–O(7) 91.13(6), O(6)–Si(2)–O(8) 119.37(7), O(6)–Si(2)–C(28) 120.22(7), O(7)–Si(2)–O(8) 89.45(6), O(7)–Si(2)–C(28) 88.37(7), O(8)–Si(2)–C(28) 120.40(7)

Si(2)–O(8)-Abstände können als Hinweis auf intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen gewertet werden. Diese Einschätzung wird durch die Lage der in den Differenz-Fourier-Synthesen gefundenen N(1)H- und N(2)H-Wasserstoff-Atome und durch die hieraus abzuleitenden geometrischen Verhältnisse gestützt [N(1)H···O(8) 2.069(29) Å, N(1)–H···O(8) 149.2(23)°; N(2)H···O(3) 1.988(26) Å, N(2)–H···O(3) 153.3(19)°]. Die intermolekularen N(1)–H···O(8)- und N(2)–H···O(3)-Wasserstoff-Brük-

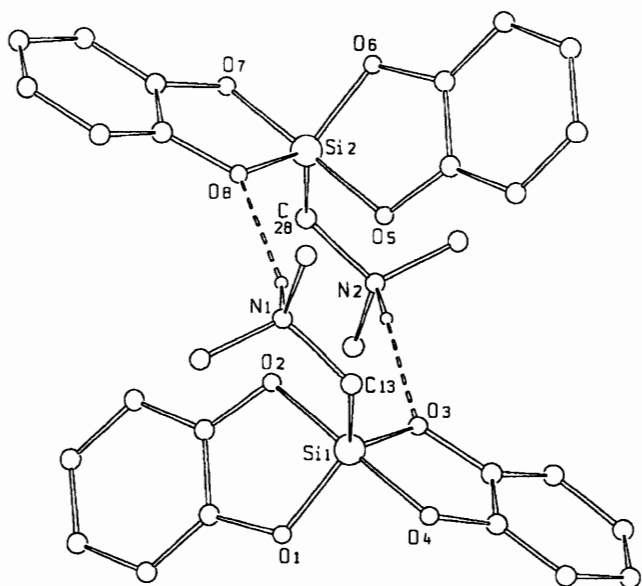


Abb. 7. Durch intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen aufgebaute dimere Einheiten im Kristall von **6**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoff-Atome (außer NH) weggelassen

kenbindungen führen zum Aufbau dimerer Einheiten (Abb. 7).

Die hier vorgestellten Kristallstrukturen von **5**, **5** · H₂O und **6** sowie die bereits an anderer Stelle beschriebenen Kristallstrukturen von **1** · 1/4 CH₃CN^[1b], **2** · CH₃CN^[1a], **3** · CH₃CN^[1c] und **4**^[1d] machen deutlich, daß Wasserstoff-Brückenbindungen und Packungseffekte die Strukturchemie der Stoffklasse der zwitterionischen λ⁵-Spirosilicate im Kristall maßgeblich beeinflussen. Die Annahme, elektronische und sterische Eigenschaften der an das Silicium gebundenen Liganden würden allein die Geometrie des Koordinationspolyeders festlegen, ist zweifellos zu einfach. Diese Einschätzung wird am besten durch die unterschiedlichen Geometrien unterstrichen, die für die Zwitterionen im Kristall von **5** und **5** · H₂O beobachtet wurden.

Festkörper-NMR-Untersuchungen

Von den Verbindungen **1** · 1/4 CH₃CN, **2** · CH₃CN, **3** · CH₃CN, **4**, **5**, **5** · H₂O und **6** wurden ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren gemessen; im Falle von **4**–**6** konnten außerdem ¹⁵N-CP/MAS-NMR-Spektren erhalten werden (Ergebnisse in Tab. 2 und Abb. 8).

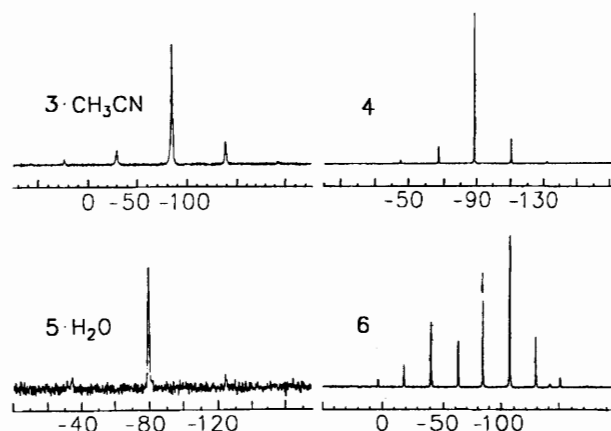


Abb. 8. ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren von **3** · CH₃CN ($\nu_{\text{rot}} = 3232$ Hz, 3278 akkumulierte Spektren), **4** ($\nu_{\text{rot}} = 1278$ Hz, 4572 akkumulierte Spektren), **5** · H₂O ($\nu_{\text{rot}} = 2667$ Hz, 80 akkumulierte Spektren) und **6** (der Pfeil markiert die isotrope chemische Verschiebung; $\nu_{\text{rot}} = 1312$ Hz, 1685 akkumulierte Spektren); δ -Skala. Weitere Details dieser Messungen sind im Experimentellen Teil beschrieben

Die zwitterionische Natur der untersuchten Verbindungen im Kristall wird durch die Ergebnisse der ²⁹Si- und ¹⁵N-CP/MAS-NMR-Messungen bestätigt. Die isotropen chemischen Verschiebungen $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{15}\text{N}$ liegen sämtlich im Erwartungsbereich für derartige pentakoordinierte Silicium-Atome (vgl. hierzu Lit.^[14]) und Ammoniumstickstoff-Atome. Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte stimmen in den meisten Fällen recht gut mit den an Lösungen in [D₆]DMSO gemessenen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen überein (vgl. hierzu Tab. 2); lediglich im Falle von **3** · CH₃CN ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = 38.2$) wurde eine große Abweichung beobachtet, deren Deutung bisher noch offen ist.

Der zunächst vielleicht überraschende Befund, daß im Falle von **1** · 1/4 CH₃CN zwei ²⁹Si-Resonanzen zu beobachten sind, ließe sich mit der röntgenographisch ermittelten

Tab. 2. ^{29}Si - und ^{15}N -CP/MAS-NMR-Daten von $1 \cdot 1/4 \text{ CH}_3\text{CN}$, $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $4, 5, 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $6^{[a]}$

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{15}\text{N}$
1 · 1/4 CH ₃ CN	-84.9, -85.6	[b]
2 · CH ₃ CN	-81.6 ^[c]	[b]
3 · CH ₃ CN	-84.8	[b]
4	-88.6	-324.7
5	-73.5	-313.4
5 · H ₂ O	-80.8	[b]
6	-84.8	-336.9

[a] $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte für Lösungen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$: -87.0 (1 · 1/4 CH₃CN)^[b], -76.6 (2 · CH₃CN)^[a], -123.0 (3 · CH₃CN; der in Lit.^[c] angegebene Wert von -72.7 ist falsch), -88.6 (4)^[d], -79.1 (5), -85.9 (6). — [b] Kein ^{15}N -CP/MAS-NMR-Spektrum gemessen bzw. erhalten. — [c] Bei Verlust von CH₃CN wurde eine ^{29}Si -Resonanz bei $\delta = -83.3$ beobachtet. Die Bestimmung der Gitterkonstanten eines frisch präparierten Kristalls von 2 · CH₃CN über 14 Tage bei Raumtemperatur (tägliche Messung) ergab für die a-Achse eine Verlängerung um 1%, während für die b- und c-Achse und für die drei Winkel innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung zu beobachten war. Die Reflex-Intensitäten des Kristalls gingen während der Meßzeit um 10% zurück. Nach der letzten Messung des Kristalls wurde ^1H -NMR-spektroskopisch (Lösung des Kristalls in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) ein Verlust von 60% des Acetonitrils nachgewiesen.

Orientierungsfehlordnung über zwei Lagen der Acetonitril-Moleküle erklären (vgl. hierzu Lit.^[b]), welche sich im Sinne zweier unterschiedlicher Umgebungen für die an sich kristallographisch äquivalenten Silicium-Atome auswirken. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen beträgt allerdings nur $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 0.6$, was eine direkte, starke Wechselwirkung der Acetonitril-Moleküle mit den Silicium-Atomen der Zwitterionen ausschließt — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[b]. Die geringfügige Änderung der ^{29}Si -chemischen Verschiebung in 2 · CH₃CN bei Verlust des Acetonitrils ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = 1.3$; vgl. hierzu Tab. 2) läßt sich in analoger Weise verstehen. Auch in diesem Fall kann — in Übereinstimmung mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse^[a] — eine direkte, starke Wechselwirkung der Solvens-Moleküle mit den Silicium-Atomen der Zwitterionen ausgeschlossen werden.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 5 · H₂O und 6 müßte man eigentlich jeweils zwei ^{29}Si -Resonanzen für die beiden kristallographisch unabhängigen Zwitterionen in der asymmetrischen Einheit erwarten. Häufig ist die hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Tat in der Lage, kristallographische Nichtäquivalenz zu detektieren. In den vorliegenden Fällen sind jedoch die Koordinationspolyeder um die Silicium-Atome jeweils sehr ähnlich (vgl. hierzu Abb. 2 und 3 bzw. Abb. 5 und 6). Berücksichtigt man den verhältnismäßig kleinen ^{29}Si -Verschiebungsbereich sowie die Tatsache, daß die dominanten Einflußgrößen für die NMR-Spektroskopie — anders als für die Röntgenbeugung — in der Nahordnung liegen, erscheint es durchaus einleuchtend, daß im Falle der Verbindungen 5 · H₂O und 6 die kristallographische Nichtäquivalenz in den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren nicht zu entdecken ist.

Die isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung ist prinzipiell nicht die einzige Informationsquelle aus hochaufgelösten

Festkörper-NMR-Spektren. Auf elektronisch bedingte Änderungen von Bindungsverhältnissen sollte gerade die Anisotropie der ^{29}Si -chemischen Verschiebung empfindlich reagieren. Im Falle der untersuchten Verbindungen würde man eine Korrelation der tensoriellen Komponenten der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen mit den z.B. sehr verschiedenen Geometrien der Koordinationspolyeder (unterschiedliche Verzerrungsgrade, TBP → QP) erwarten. Der zuverlässigen Beschreibung einer solchen Korrelation steht allerdings ein technisches Problem im Wege: Im Falle des ^{29}Si -Kerns — eines Kerns, für den üblicherweise eine relativ kleine Anisotropie der chemischen Verschiebung beobachtet wird — ist es nicht immer einfach möglich, hinreichend gute ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren bei hinreichend kleinen Rotationsgeschwindigkeiten zu messen, die eine sinnvolle Bestimmung der tensoriellen Komponenten σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} gestatten. Daß dies im Prinzip aber durchaus möglich ist, zeigt das ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von 6 in Abb. 8. Dieses Spektrum ist hinreichend gut, um die tensoriellen Komponenten durch Simulation des „spinning sideband“-Musters ermitteln zu können (vgl. hierzu Lit.^[15]): $\sigma_1 = +84.8$, $\sigma_{33} = +6.1$, $\sigma_{22} = +112.1$, $\sigma_{11} = +136.2$, $\delta_A = \sigma_{33} - \sigma_1 = -78.7$, $\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11})\delta_A^{-1} = 0.31$. Im Gegensatz dazu ist beispielsweise das ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von 4 (siehe Abb. 8) trotz eines guten Signal/Rausch-Verhältnisses für eine sinnvolle Analyse der Tensorkomponenten ungeeignet. Qualitativ zeichnen sich im Falle aller untersuchten Verbindungen vorwiegend axial-symmetrische oder wenigstens annähernd axial-symmetrische ($\eta < 0.3$) Abschirmungstensoren ab. Dies steht im Einklang mit den röntgenstrukturanalytisch bestimmten Geometrien (vgl. hierzu Lit.^[11] und diese Arbeit) der jeweiligen Koordinationspolyeder (TBP bzw. QP), erschwert aber die Analyse der Tensorkomponenten und deren Korrelation mit den Röntgenbeugungsdaten, da die Tensoranalyse im Bereich axialer oder nahezu axialer Symmetrie der Anisotropie der chemischen Verschiebung mit prinzipiellen Ungenauigkeiten behaftet ist (vgl. hierzu Lit.^[15]). Aufgrund dieser sowohl experimentell als auch theoretisch zu berücksichtigenden Schwierigkeiten war es im Falle der Verbindungen 1 · 1/4 CH₃CN, 2 · CH₃CN, 3 · CH₃CN, 4, 5, 5 · H₂O und 6 nicht möglich, die zu erwartende Korrelation des röntgenographisch ermittelten Verzerrungsgrads (TBP → QP) mit den Anisotropie-Parametern der ^{29}Si -chemischen Verschiebung zu verifizieren.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert sowie durch Chemikalienspenden der *Bayer AG* (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) unterstützt. Herrn Dr. H.-M. Schiebel (TU Braunschweig) danken wir für die FAB-MS-Messungen. Herrn Prof. Dr. P. Klüfers (Universität Karlsruhe) sei für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit den Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Experimenteller Teil

a) Synthesen

Schmelzpunkte: Mikroskop Leitz Laborlux S mit Heitzisch M 310. — Siedepunkte: Die Siedepunkte für 10, 12, 16 und 17 beziehen sich auf Destillationen nahe dem Normaldruck (Destillationen unter Stickstoff; Quecksilber-Überdruckventil). — ^1H -NMR {Lö-

sungsmittel CDCl_3 bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; interner Standard CHCl_3 ($\delta = 7.25$) bzw. $[\text{D}_3]\text{DMSO}$ ($\delta = 2.49$); AM-400- bzw. WM-400-Gerät der Firma Bruker (400.1 MHz). — ^{13}C -NMR {Lösungsmittel und interner Standard CDCl_3 ($\delta = 77.05$) bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($\delta = 39.9$): AM-400- bzw. WM-400-Gerät der Firma Bruker (100.6 MHz). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; deren Ergebnisse sind in den Signalzuordnungen enthalten. — ^{29}Si -NMR {Lösungsmittel CDCl_3 bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; externer Standard TMS ($\delta = 0$): AMX-300- bzw. WM-300-Gerät (59.6 MHz) der Firma Bruker. — Das für die NMR-Analysen benutzte handelsübliche $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ wurde unmittelbar vor den NMR-Experimenten mit CaH_2 getrocknet, destilliert und unter Feuchtigkeitsausschluß in die NMR-Röhrchen kondensiert. — EI-MS (70 eV): Gerät MAT 711 der Firma Varian. Den angegebenen m/z -Werten für die Molekül-Ionen und ausgewählten charakteristischen Fragmenten liegen — sofern nicht anders vermerkt — jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{79}Br). — FAB-MS (Xenon als Neutralgas, 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Gerät Finnigan-MAT 8530.

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. — *Trichlor(vinyl)silan* (7) und *Chlor(chlormethyl)dimethylsilan* (15) standen als Handelsprodukte zur Verfügung. *Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)](pyrrolidinomethyl)silicat-Tetartoacetonitril* ($1 \cdot 1/4 \text{ CH}_3\text{CN}$)^[1b], *Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)]2-(pyrrolidinio)ethylsilicat-Acetonitril* ($2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$)^[1a], *Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2-)](pyrrolidinomethyl)silicat-Acetonitril* ($3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$)^[1c], *Bis[1,2-benzoldiolato(2-)]2-(dimethylammonio)phenylsilicat* (4)^[1d], *(Chlormethyl)trimethoxysilan* (9)^[7] und *(Chlormethyl)dimethoxy(methyl)silan* (11)^[1b] wurden gemäß den Literaturangaben hergestellt.

Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2-)]2-(pyrrolidinio)ethylsilicat (5): Eine Lösung von 4.00 g (9.40 mmol) Tetrabrombrenzkatechin in 60 ml Acetonitril wurde in einer Glasampulle bei Raumtemp. mit 1.03 g (4.70 mmol) 8 versetzt (strenger Feuchtigkeitsausschluß). Man durchmischte gut, überführte die Ampulle rasch in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewar-Gefäß, verschloß die Ampulle durch Zuschmelzen, ließ durch allmähliches Verdampfen des Stickstoffs langsam auf Raumtemp. erwärmen und dann 72 h bei Raumtemp. ungestört stehen. Dann öffnete man die Ampulle, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab, wusch diesen dreimal mit jeweils 10 ml Acetonitril und trocknete ihn i. Vak. (0.01 Torr, 20°C, 24 h); Ausb. 3.98 g (87%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 267°C (Zers.). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.0-1.1$ (m, 2H; SiCH_2C), 1.6–2.0 (m, 4H; CCH_2C), 2.8–3.0 und 3.3–3.4 (m, 6H; NCH_2C), 8.9 (br. s, 1H; NH). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.7$ (SiCH_2C), 22.5 (CCH_2C), 51.2 (SiCCH_2N), 52.2 (NCH_2C), 106.2 (C-4/C-5, $\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_4$), 114.7 (C-3/C-6, $\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_4$), 147.8 (C-1/C-2, $\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_4$). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -79.1$. — FAB-MS (negative Ionen), m/z (%): 974 (100) $[\text{M}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4\text{NO}_4\text{Si}) - \text{H}^+]$; das berechnete Isotopenmuster war mit dem gemessenen identisch. — FAB-MS (positive Ionen), m/z (%): 976 (100) $[\text{M}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4\text{NO}_4\text{Si}) + \text{H}^+]$; das berechnete Isotopenmuster war mit dem gemessenen identisch.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_8\text{NO}_4\text{Si}$ (974.6) Ber. C 22.18 H 1.34 N 1.44
Gef. C 22.3 H 1.4 N 1.5

Bis[3,4,5,6-tetrabrom-1,2-benzoldiolato(2-)]2-(pyrrolidinio)ethylsilicat-Hydrat (5 · H_2O): Eine Lösung von 3.63 g (8.53 mmol) Tetrabrombrenzkatechin in 50 ml Acetonitril wurde bei Raumtemp. mit einer Lösung von 935 mg (4.26 mmol) 8 in 10 ml Acetonitril versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch 96 h bei Raumtemp. an der Luft stehen (Bildung der ersten Kristalle nach

ca. 48 h), filtrierte den gebildeten Niederschlag ab, wusch diesen dreimal mit jeweils 10 ml Acetonitril und trocknete ihn i. Vak. (0.01 Torr, 20°C, 24 h); Ausb. 3.72 g (88%) schwach gelbliche, nadelförmige Kristalle; Schmp. 254°C (Zers.). — NMR- und MS-Daten siehe unter 8 [charakteristische Abweichung im ^1H -NMR-Spektrum: „ $\delta = 2.8-3.4$ (m, 8H; NCH_2C , H_2O)“ anstelle von „ $\delta = 2.8-3.0$ und 3.3–3.4 (m, 6H; NCH_2C)“].

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_8\text{NO}_5\text{Si}$ (992.6) Ber. C 21.78 H 1.52 N 1.41
Gef. C 22.1 H 1.6 N 1.5

Bis[1,2-benzoldiolato(2-)][(dimethylammonio)methyl]silicat (6)

a) *Darstellung aus 10*: Eine Lösung von 1.09 g (9.90 mmol) Brenzkatechin in 25 ml Acetonitril wurde mit 890 mg (4.96 mmol) 10 versetzt, worauf sofort ein feinkristalliner Niederschlag ausfiel. Man durchmischte gut, ließ das Reaktionsgemisch 12 h ungestört stehen, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit Acetonitril und trocknete ihn i. Vak. (0.01 Torr, 20°C, 3 h); Ausb. 1.47 g (98%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 314°C (Zers.). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.63$ (s, 6H; NCH_3), 3.34 (br. „s“, 2H; SiCH_2N), 6.5–6.7 (m, 8H; $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 8.4 (br. s, 1H; NH). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 46.3$ (NCH_3), 49.6 (SiCH_2N), 111.0 (C-4/C-5, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 118.7 (C-3/C-6, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 149.9 (C-1/C-2, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$). — ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -85.9$. — FAB-MS (negative Ionen), m/z (%): 302 (11) $[\text{M} - \text{H}^+]$, 153 (100) [Matrix]. — FAB-MS (positive Ionen), m/z (%): 307 (100) [Matrix], 304 (17) $[\text{M} + \text{H}^+]$. — EI-MS-Hochauflösung, m/z : 303.0924 (gef.), 303.0927 (ber.) $[\text{M}^+(\text{C}_{15}\text{H}_{17}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_4\text{Si})]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Si}$ (303.4) Ber. C 59.38 H 5.65 N 4.62
Gef. C 59.4 H 5.7 N 4.7

b) *Darstellung aus 12*: Analog zu a) durch Umsetzung von 810 mg (4.96 mmol) 12 mit 1.09 g (9.90 mmol) Brenzkatechin in 25 ml Acetonitril (Reaktionszeit 72 h); Bildung der ersten Kristalle ca. 15 min nach Vereinigung der Reaktanden; Ausb. 486 mg (32%); farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 314°C (Zers.); Gef. C 59.6, H 5.9, N 4.7; NMR- und MS-Daten siehe oben.

c) *Darstellung aus 14*: Analog zu a) durch Umsetzung von 1.04 g (4.97 mmol) 14 mit 1.09 g (9.90 mmol) Brenzkatechin in 25 ml Acetonitril (Reaktionszeit 72 h); Bildung der ersten Kristalle ca. 5 min nach Vereinigung der Reaktanden; Ausb. 457 mg (30%); farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 314°C (Zers.); Gef. C 59.4, H 5.7, N 4.7; NMR- und MS-Daten siehe oben.

d) *Darstellung aus 17*: Analog zu a) durch Umsetzung von 730 mg (4.96 mmol) 17 mit 1.09 g (9.90 mmol) Brenzkatechin in 25 ml Acetonitril (Reaktionszeit 72 h); Bildung der ersten Kristalle ca. 3 h nach Vereinigung der Reaktanden; Ausb. 676 mg (45%); farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 314°C (Zers.); Gef. C 59.3, H 5.8, N 4.7; NMR- und MS-Daten siehe oben.

Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan (8): Innerhalb von 1 h wurden bei 0°C unter Rühren 620 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.99 mol *n*-BuLi) zu einer Lösung von 91.8 g (1.29 mol) Pyrrolidin in 300 ml Tetrahydrofuran (THF) getropft. Dann ließ man innerhalb von 40 min auf Raumtemp. erwärmen, rührte 1 h und tropfte dann zu dem so hergestellten Amin/Amid-Reagenz bei 0°C unter Rühren innerhalb von 1 h eine Lösung von 48.5 g (0.30 mol) 7 in 200 ml THF. Man rührte das Reaktionsgemisch 60 h bei Raumtemp., versetzte nacheinander mit einer Lösung von 20.0 g (0.20 mol) Triethylamin in 50 ml THF und einer Lösung von 19.6 g (0.18 mol) Chlortrimethylsilan in 50 ml THF, rührte 2 h, filtrierte, engte das Filtrat i. Vak. ein, versetzte mit 300 ml Pentan, filtrierte erneut und befreite das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel. Den Rückstand versetzte man mit 200 ml Methanol,

ließ 14 h bei Raumtemp. rühren, entfernte die leichtflüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck vollständig und versetzte den Rückstand mit 300 ml Pentan. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausb. 46.7 g (71%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 59°C/0.2 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8-0.9$ (m, 2H; SiCH_2C), 1.6–1.7 (m, 4H; CCH_2C), 2.3–2.5 (m, 6H; NCH_2C), 3.44 (s, 9H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.0$ (SiCH_2C), 22.8 (CCH_2C), 49.5 (SiCCH_2N), 49.8 (OCH_3), 53.0 (NCH_2C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -42.7$. — EI-MS, m/z (%): 219 (9) [M^+], 188 (3) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{NC}_4\text{H}_8^+$].

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (219.4) Ber. C 49.28 H 9.65 N 6.39
Gef. C 49.1 H 9.6 N 6.4

[(Dimethylamino)methyl]trimethoxysilan (10): Ein Gemisch aus 20.1 g (118 mmol) **9** und 16.1 g (357 mmol) Dimethylamin wurde im Einschlußrohr 8 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. ließ man das überschüssige Dimethylamin verdampfen, versetzte mit 100 ml Pentan, filtrierte den Niederschlag ab, befreite das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel und destillierte den Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen; Ausb. 16.5 g (78%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 156°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.88$ (s, 2H; SiCH_2N), 2.20 (s, 6H; NCH_3), 3.54 (s, 9H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 44.1$ (SiCH_2N), 49.4 und 50.5 (NCH_3 , OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -48.8$. — EI-MS, m/z (%): 179 (10) [M^+], 164 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 121 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 58 (100) [$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$ (179.3) Ber. C 40.20 H 9.56 N 7.81
Gef. C 40.4 H 9.6 N 7.8

[(Dimethylamino)methyl]dimethoxy(methyl)silan (12): Darstellung analog zur Synthese von **10** durch Umsetzung von 14.3 g (92.5 mmol) **11** mit 12.5 g (277 mmol) Dimethylamin; Aufarbeitung nach Verdampfen des überschüssigen Dimethylamins und Versetzen mit 100 ml Pentan; Ausb. 11.5 g (76%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 143°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s, 3H; SiCH_3), 1.89 (s, 2H; SiCH_2N), 2.23 (s, 6H; NCH_3), 3.50 (s, 6H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.5$ (SiCH_3), 47.9 (SiCH_2N), 49.6 und 50.3 (NCH_3 , OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.8$. — EI-MS, m/z (%): 163 (8) [M^+], 148 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 58 (100) [$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ (163.3) Ber. C 44.13 H 10.49 N 8.58
Gef. C 44.3 H 10.5 N 8.6

(Chlormethyl)methoxy(methyl)phenylsilan (13): Zu einer Lösung von 25.5 g (165 mmol) **11** in 250 ml Diethylether tropfte man innerhalb von 1 h bei 0°C unter Rühren eine aus 4.01 g (165 mmol) Magnesium und 25.9 g (165 mmol) Brombenzol in 100 ml Diethylether hergestellte Phenylmagnesiumbromid-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemp. und weitere 8 h unter Rückfluß gerührt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 150 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausb. 21.1 g (64%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 62°C/0.005 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.55$ (s, 3H; SiCH_3), 3.02 (δ_A) und 3.08 (δ_B) (AB-System, $J_{AB} = 14.1$ Hz, 2H; SiCH_2Cl), 3.59 (s, 3H; OCH_3), 7.4–7.7 (m, 5H; SiC_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5.2$ (SiCH_3), 28.7 (SiCH_2Cl), 51.8 (OCH_3), 128.4 (C-3/C-5, SiC_6H_5), 130.8 (C-4, SiC_6H_5), 134.2 (C-1/C-2/C-6, SiC_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.3$. — EI-MS, m/z (%): 200 (2) [M^+], 151 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$].

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClOSi}$ (200.7) Ber. C 53.85 H 6.53 Gef. C 53.9 H 6.5

[(Dimethylamino)methyl]methoxy(methyl)phenylsilan (14): Darstellung analog zur Synthese von **10** durch Umsetzung von 9.78 g (48.7 mmol) **13** mit 6.32 g (140 mmol) Dimethylamin; Aufarbeitung nach Verdampfen des überschüssigen Dimethylamins und Versetzen mit 50 ml Pentan; Ausb. 8.30 g (81%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 45°C/0.05 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.48$ (s, 3H; SiCH_3), 2.06 (δ_A) und 2.11 (δ_B) (AB-System, $J_{AB} = 14.8$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.27 (s, 6H; NCH_3), 3.49 (s, 3H; OCH_3), 7.4–7.6 (m, 5H; SiC_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.3$ (SiCH_3), 49.7 (NCH_3), 50.0 (SiCH_2N), 50.8 (OCH_3), 128.6 (C-3/C-5, SiC_6H_5), 129.7 (C-4, SiC_6H_5), 133.6 (C-2/C-6, SiC_6H_5), 136.2 (C-1, SiC_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.9$. — EI-MS, m/z (%): 209 (8) [M^+], 194 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 151 (11) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 58 (100) [$\text{CH}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (209.4) Ber. C 63.11 H 9.15 N 6.69
Gef. C 63.0 H 9.3 N 6.6

(Chlormethyl)methoxydimethylsilan (16): Zu einer Lösung von 57.2 g (0.40 mol) **15** in 750 ml Pentan wurden bei 0°C zunächst 60.7 g (0.60 mol) Triethylamin gegeben und anschließend unter Rühren innerhalb von 1 h 19.2 g (0.60 mol) Methanol getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 4 h unter Rückfluß gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausb. 37.7 g (68%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 104°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.19$ (s, 6H; SiCH_3), 2.76 (s, 2H; SiCH_2Cl), 3.45 (s, 3H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.0$ (SiCH_3), 29.2 (SiCH_2Cl), 50.9 (OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13.4$. — EI-MS, m/z (%): 138 (1) [M^+], 123 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 89 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$].

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClOSi}$ (138.7) Ber. C 34.65 H 8.00 Gef. C 34.7 H 7.8

[(Dimethylamino)methyl]methoxydimethylsilan (17): Darstellung analog zur Synthese von **10** durch Umsetzung von 6.94 g (50.0

Tab. 3. Ortskoordinaten und atomare Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoff-Atome von **5**. Äquivalenter isotroper atomarer Auslenkungsparameter definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Br (1)	0.2267 (1)	0.5817 (2)	0.55886 (8)	0.0372 (6)
Br (2)	0.1898 (1)	0.7043 (3)	0.39390 (8)	0.0667 (8)
Br (3)	0.0930 (1)	1.0458 (3)	0.36825 (8)	0.0666 (8)
Br (4)	0.0415 (1)	1.2772 (2)	0.50920 (8)	0.0472 (6)
Br (5)	-0.11239 (8)	0.9657 (2)	0.82969 (8)	0.0444 (6)
Br (6)	-0.0957 (1)	0.8141 (2)	0.99440 (8)	0.0488 (6)
Br (7)	0.0673 (1)	0.6592 (2)	1.04441 (8)	0.0488 (6)
Br (8)	0.2074 (1)	0.6557 (2)	0.92877 (7)	0.0391 (6)
Si	0.1297 (2)	0.9860 (5)	0.7241 (2)	0.026 (1)
O (1)	0.1683 (5)	0.846 (1)	0.6652 (4)	0.024 (3)
O (2)	0.0935 (5)	1.096 (1)	0.6476 (4)	0.027 (3)
O (3)	0.0406 (4)	0.966 (1)	0.7552 (4)	0.024 (3)
O (4)	0.1609 (5)	0.850 (1)	0.7926 (4)	0.026 (3)
N	0.0733 (6)	1.372 (1)	0.7274 (5)	0.027 (4)
C (1)	0.1536 (7)	0.882 (2)	0.5971 (7)	0.024 (5)
C (2)	0.1759 (8)	0.783 (2)	0.5412 (6)	0.026 (5)
C (3)	0.1599 (8)	0.835 (2)	0.4718 (7)	0.031 (6)
C (4)	0.1177 (8)	0.983 (2)	0.4619 (7)	0.038 (6)
C (5)	0.0954 (8)	1.078 (2)	0.5195 (7)	0.027 (5)
C (6)	0.1118 (7)	1.023 (2)	0.5865 (7)	0.021 (5)
C (7)	0.1079 (8)	0.831 (2)	0.8412 (6)	0.021 (5)
C (8)	0.0393 (7)	0.895 (2)	0.8220 (7)	0.019 (5)
C (9)	-0.0220 (8)	0.883 (2)	0.8639 (7)	0.032 (5)
C (10)	-0.0111 (8)	0.813 (2)	0.9328 (7)	0.031 (5)
C (11)	0.0556 (8)	0.746 (2)	0.9539 (6)	0.022 (5)
C (12)	0.1144 (8)	0.753 (2)	0.9078 (7)	0.028 (5)
C (13)	0.1751 (8)	1.176 (2)	0.7636 (7)	0.032 (5)
C (14)	0.1556 (8)	1.347 (2)	0.7352 (8)	0.038 (6)
C (15)	0.0297 (8)	1.372 (2)	0.7957 (7)	0.036 (6)
C (16)	-0.0439 (9)	1.452 (2)	0.7758 (8)	0.054 (7)
C (17)	-0.0292 (9)	1.553 (2)	0.7088 (8)	0.052 (7)
C (18)	0.0523 (9)	1.534 (2)	0.6913 (8)	0.045 (7)

mmol) 16 mit 5.49 g (122 mmol) Dimethylamin; Aufarbeitung nach Verdampfen des überschüssigen Dimethylamins und Versetzen mit 50 ml Pentan; Ausb. 5.48 g (74%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; Sdp. 80°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 (s, 6H; SiCH₃), 1.86 (s, 2H; SiCH₂N), 2.21 (s, 6H; NCH₃), 3.40 (s, 3H; OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.7 (SiCH₃), 49.7 (NCH₃), 50.3 (OCH₃), 50.9

(SiCH₂N). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -15.4. — EI-MS, m/z (%): 147 (15) [M⁺], 132 (10) [M⁺ - CH₃], 89 (13) [M⁺ - CH₂N(CH₃)₂], 58 (100) [CH₂=N(CH₃)₂⁺].

C₆H₁₇NOSi (147.3) Ber. C 48.93 H 11.63 N 9.51
Gef. C 48.8 H 11.6 N 9.4

b) Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Tab. 4. Ortskoordinaten und atomare Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoff-Atome von 5 · H₂O. Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte entsprechen äquivalenten isotropen atomaren Auslenkungsparametern definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq/Uiso
Br(1)	0.3629(3)	0.8886(3)	0.1222(2)	0.036(1) *
Br(2)	0.4890(3)	0.8741(2)	-0.0542(2)	0.043(1) *
Br(3)	0.3598(3)	1.0925(3)	-0.1877(2)	0.039(1) *
Br(4)	0.1075(3)	1.3207(3)	-0.1423(2)	0.036(1) *
Br(5)	-0.3673(3)	1.6106(3)	0.1248(2)	0.042(1) *
Br(6)	-0.5060(3)	1.6155(3)	0.2990(2)	0.060(1) *
Br(7)	-0.3724(3)	1.4038(3)	0.4341(2)	0.052(1) *
Br(8)	-0.1069(3)	1.1827(2)	0.3904(2)	0.035(1) *
Si(1)	0.0274(7)	1.2761(6)	0.1279(4)	0.021(3) *
O(1)	0.133(2)	1.127(1)	0.129(1)	0.026(5)
O(2)	0.039(2)	1.292(1)	0.030(1)	0.020(5)
O(3)	-0.120(2)	1.387(1)	0.120(1)	0.021(5)
O(4)	-0.025(2)	1.226(1)	0.2187(9)	0.020(5)
N(1)	0.218(2)	1.488(2)	0.096(1)	0.028(6)
C(1)	0.190(2)	1.109(2)	0.060(2)	0.029(7)
C(2)	0.300(2)	1.005(2)	0.044(2)	0.026(7)
C(3)	0.341(2)	1.006(2)	-0.028(2)	0.031(7)
C(4)	0.287(2)	1.098(2)	-0.085(1)	0.025(7)
C(5)	0.182(2)	1.199(2)	-0.068(2)	0.026(7)
C(6)	0.138(2)	1.204(2)	0.003(1)	0.020(6)
C(7)	-0.131(2)	1.310(2)	0.248(2)	0.024(7)
C(8)	-0.183(2)	1.398(2)	0.190(1)	0.023(7)
C(9)	-0.293(2)	1.492(2)	0.205(1)	0.020(7)
C(10)	-0.349(2)	1.491(2)	0.278(2)	0.030(7)
C(11)	-0.298(3)	1.398(2)	0.336(2)	0.043(9)
C(12)	-0.186(2)	1.309(2)	0.316(1)	0.019(6)
C(13)	0.117(2)	1.352(2)	0.144(1)	0.028(7)
C(14)	0.150(2)	1.430(2)	0.079(2)	0.020(7)
C(15)	0.347(2)	1.417(2)	0.115(2)	0.041(8)
C(16)	0.408(3)	1.500(2)	0.111(2)	0.049(9)
C(17)	0.328(2)	1.614(2)	0.062(2)	0.028(8)
C(18)	0.234(2)	1.590(2)	0.037(2)	0.037(8)
Br(9)	0.6395(3)	0.0994(3)	0.3897(2)	0.032(1) *
Br(10)	0.5983(3)	0.2509(2)	0.2183(2)	0.036(1) *
Br(11)	0.8066(3)	0.1547(2)	0.0781(2)	0.041(1) *
Br(12)	1.0472(3)	-0.0978(2)	0.1078(2)	0.032(1) *
Br(13)	1.3536(3)	-0.6161(3)	0.3541(2)	0.035(1) *
Br(14)	1.3689(3)	-0.7819(2)	0.5227(2)	0.050(1) *
Br(15)	1.1842(3)	-0.6664(3)	0.6666(2)	0.045(1) *
Br(16)	0.9682(3)	-0.3945(2)	0.6374(2)	0.035(1) *
Si(2)	1.0413(7)	-0.2248(6)	0.3769(4)	0.021(3) *
O(5)	0.891(2)	-0.119(1)	0.3847(9)	0.019(4)
O(6)	1.041(1)	-0.195(1)	0.2809(9)	0.017(4)
O(7)	1.142(2)	-0.367(1)	0.3641(9)	0.022(5)
O(8)	1.002(1)	-0.282(1)	0.4691(9)	0.019(4)
N(2)	1.239(2)	-0.016(2)	0.342(1)	0.019(5)
C(19)	0.861(2)	-0.053(2)	0.318(1)	0.014(6)
C(20)	0.753(2)	0.049(2)	0.308(1)	0.021(6)
C(21)	0.739(2)	0.108(2)	0.235(2)	0.035(8)
C(22)	0.821(2)	0.065(2)	0.175(2)	0.015(6)
C(23)	0.929(2)	-0.038(2)	0.186(1)	0.022(7)
C(24)	0.944(2)	-0.095(2)	0.257(1)	0.024(7)
C(25)	1.083(2)	-0.395(2)	0.486(1)	0.014(6)
C(26)	1.160(2)	-0.445(2)	0.428(1)	0.023(7)
C(27)	1.243(2)	-0.560(2)	0.438(1)	0.014(6)
C(28)	1.250(2)	-0.623(2)	0.508(1)	0.025(7)
C(29)	1.169(3)	-0.578(2)	0.573(2)	0.032(8)
C(30)	1.083(2)	-0.461(2)	0.560(1)	0.017(6)
C(31)	1.139(2)	-0.156(2)	0.391(1)	0.011(6)
C(32)	1.173(3)	-0.078(2)	0.324(2)	0.028(8)
C(33)	1.251(2)	0.083(2)	0.282(1)	0.024(7)
C(34)	1.356(3)	0.105(3)	0.301(2)	0.05(1)
C(35)	1.424(2)	-0.006(2)	0.352(2)	0.033(8)
C(36)	1.369(2)	-0.092(2)	0.355(2)	0.035(7)
O(9)	0.146(2)	0.595(1)	0.221(1)	0.045(5)
O(10)	0.156(2)	0.084(1)	0.469(1)	0.042(5)

Röntgenstrukturanalyse von 5^[10]: Die Reflexintensitäten wurden mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) gemessen. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76^[16]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden isotrop mit idealisierter Geometrie verfeinert, im Falle des SiCH₂CH₂N- und NC₄H₈-Fragments jeweils mit einem gemeinsamen atomaren Auslenkungsparameter; Wichtung: w = [σ²(F_o) + 0.00034 · |F|²]⁻¹. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse werden in Tab. 1 gemacht. Die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. 3, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in der Legende zu Abb. 1.

Röntgenstrukturanalyse von 5 · H₂O^[10]: Die Reflexintensitäten wurden mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator) gemessen. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76^[16]. Die Brom- und Sili-cium-Atome wurden anisotrop, alle anderen Nichtwasserstoff-Atome isotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden mit idea-

Tab. 5. Ortskoordinaten und atomare Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoff-Atome von 6. Äquivalenter isotroper atomarer Auslenkungsparameter definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Si(1)	0.48380(5)	0.32035(3)	0.23215(2)	0.0349(2)
O(1)	0.5957(1)	0.26781(7)	0.28508(6)	0.0423(4)
O(2)	0.3457(1)	0.32254(7)	0.29579(5)	0.0379(3)
O(3)	0.3637(1)	0.26503(8)	0.18342(6)	0.0387(4)
O(4)	0.6151(1)	0.31313(8)	0.16752(6)	0.0454(4)
N(1)	0.4219(2)	0.4891(1)	0.27865(8)	0.0393(4)
C(1)	0.5314(2)	0.2491(1)	0.3456(1)	0.0419(6)
C(2)	0.5950(3)	0.2037(1)	0.3966(1)	0.0587(8)
C(3)	0.5130(3)	0.1894(2)	0.4541(1)	0.071(1)
C(4)	0.3746(3)	0.2213(2)	0.4608(1)	0.066(1)
C(5)	0.3106(3)	0.2674(1)	0.4093(1)	0.0529(7)
C(6)	0.3901(2)	0.2800(1)	0.3511(1)	0.0391(6)
C(7)	0.5696(2)	0.2630(1)	0.11691(8)	0.0353(5)
C(8)	0.4262(2)	0.2352(1)	0.12513(8)	0.0349(5)
C(9)	0.3622(2)	0.1821(1)	0.07982(8)	0.0444(6)
C(10)	0.4446(2)	0.1566(1)	0.0247(1)	0.0478(6)
C(11)	0.5854(2)	0.1856(1)	0.0154(1)	0.0460(6)
C(12)	0.6501(2)	0.2394(1)	0.0616(1)	0.0434(6)
C(13)	0.4951(2)	0.4377(1)	0.22550(8)	0.0401(5)
C(14)	0.4013(3)	0.5776(1)	0.2572(1)	0.0595(8)
C(15)	0.5037(3)	0.4854(1)	0.3430(1)	0.0565(7)
Si(2)	0.99211(5)	0.43013(3)	0.27081(2)	0.0381(2)
O(5)	1.1300(1)	0.43080(7)	0.20686(6)	0.0398(4)
O(6)	0.8774(1)	0.48185(8)	0.21808(6)	0.0459(4)
O(7)	0.8620(1)	0.4347(1)	0.33607(6)	0.0521(5)
O(8)	1.1117(1)	0.48568(8)	0.31953(6)	0.0413(4)
N(2)	1.0575(2)	0.2622(1)	0.22302(8)	0.0380(4)
C(16)	1.0861(2)	0.4783(1)	0.1537(1)	0.0399(6)
C(17)	1.1702(2)	0.4996(1)	0.0986(1)	0.0507(7)
C(18)	1.1077(3)	0.5505(1)	0.0498(1)	0.0622(8)
C(19)	0.9662(3)	0.5786(1)	0.0558(1)	0.066(1)
C(20)	0.8811(3)	0.5559(1)	0.1107(1)	0.0579(8)
C(21)	0.9429(2)	0.5060(1)	0.1595(1)	0.0431(6)
C(22)	1.0531(2)	0.5085(1)	0.3805(1)	0.0392(5)
C(23)	0.9116(2)	0.4785(1)	0.3896(1)	0.0408(5)
C(24)	0.8372(2)	0.4946(1)	0.4482(1)	0.0499(7)
C(25)	0.9046(3)	0.5440(1)	0.4966(1)	0.0534(7)
C(26)	1.0433(3)	0.5760(1)	0.4862(1)	0.0568(7)
C(27)	1.1199(2)	0.5579(1)	0.4277(1)	0.0512(7)
C(28)	0.9848(2)	0.3125(1)	0.27676(8)	0.0419(6)
C(29)	0.9735(3)	0.2652(1)	0.1596(1)	0.0555(7)
C(30)	1.0813(3)	0.1739(1)	0.2439(1)	0.0593(8)

lisierter Geometrie verfeinert, im Falle des $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ - und NC_4H_8 -Fragments jeweils mit einem gemeinsamen atomaren Auslenkungsparameter. Die Wasserstoff-Atome der Wasser-Moleküle konnten nicht lokalisiert werden; Wichtung: $w = [\sigma^2(F_o)]^{-1}$. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse werden in Tab. 1 gemacht. Die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. 4, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in den Legenden zu Abb. 2 und 3.

Röntgenstrukturanalyse von 6^[10]: Die Reflexintensitäten wurden mit einem Picker-FACS-1-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) gemessen. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76^[16]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die NH-Wasserstoff-Atome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden mit idealisierter Geometrie isotrop verfeinert. Extinktionskorrektur: $F_{\text{corr}} = F/(1 + 0.0002E \cdot F^2/\sin 2\Theta)^{1/4}$ mit $E = 0.95(1) \cdot 10^{-3}$; Wichtung: $w = [\sigma^2(F_o) + 0.000163 \cdot |F|^2]^{-1}$. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse werden in Tab. 1 gemacht. Die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. 5, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in den Legenden zu Abb. 5 und 6.

c) Festkörper-NMR-Untersuchungen

Die ^{29}Si - und ^{15}N -CP/MAS-NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker MSL 300 bei 59.6 (^{29}Si) bzw. 30.4 MHz (^{15}N) gemessen. Als externer Standard dienten TMS ($\delta^{29}\text{Si} = 0$) bzw. festes NH_4NO_3 ($\delta^{15}\text{N} = 0$, NO_3^- -Resonanz). Die Hartmann-Hahn-Bedingung wurde mit festem Q_8M_8 (^{29}Si ; vgl. hierzu Lit.^[17]) bzw. ^{15}N -angereichertem (Anreicherungsgrad 20%) festem NH_4NO_3 (^{15}N) optimiert. Die ^1H -90°-Pulsweiten betragen 5 μs , die Kontaktzeiten 5 (^{29}Si) bzw. 5–20 ms (^{15}N). Wartezeiten zwischen zwei Impulsen von 5–10 s waren ausreichend. Im Falle der ^{29}Si -Messungen wurden 40–80 (4, 5, 5 \cdot H_2O , 6; Messung mit vollem Rotor) bzw. 120–3280 Spektren akkumuliert (1 \cdot $1/4$ CH_3CN , 2 \cdot CH_3CN , 3 \cdot CH_3CN ; Substanzmenge jeweils ca. 100 mg; Messungen in Kel-F-Inserts^[18]). Die erhaltenen ^{15}N -CP/MAS-Spektren sind das Resultat von 1500–2200 akkumulierten Spektren. Die Rotationsgeschwindigkeiten ν_{rot} bei den ^{29}Si - und ^{15}N -CP/MAS-NMR-Experimenten betragen 2.5–4 kHz; einige der ^{29}Si -CP/MAS-Spektren wurden auch bei kleineren Rotationsgeschwindigkeiten ($\nu_{\text{rot}} = 0.5$ –1.3 kHz) mit größerer Akkumulationszahl gemessen. Die Ergebnisse der ^{29}Si - und ^{15}N -CP/MAS-NMR-Messungen sind in Tab. 2 sowie in Abb. 8 zusammengefaßt.

rosilicate werden in der Literatur sowohl die rechtwinkelige Pyramide (RP) als auch die QP herangezogen (vgl. hierzu Lit.^[19] und dort zitierte Literatur); in der Mehrzahl der Fälle wird jedoch die ideale RP als Bezugsgeometrie zur Berechnung des Verzerrungsgrads zugrundegelegt. Die von der QP und RP abgeleiteten Verzerrungsgrade unterscheiden sich aber nur marginal voneinander. Deshalb können gemäß Lit.^[4] berechnete Werte für den Verzerrungsgrad – unabhängig davon, ob die QP oder die RP als Bezugsgeometrie gewählt wurde – direkt miteinander verglichen werden.

^[3] Die in Lit.^[1b,c] angegebenen Werte für den Verzerrungsgrad von 1 \cdot $1/4$ CH_3CN (20.5%), 2 \cdot CH_3CN (89.6%) und 3 \cdot CH_3CN (7.0%) weichen etwas von den hier gemachten Angaben ab. Die in Lit.^[1b,c] angegebenen Daten wurden ebenfalls gemäß Lit.^[4] unter Berücksichtigung aller neun relevanten Diederwinkel berechnet, allerdings wurden abweichend von Lit.^[4] die in Lit.^[5] angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen QP herangezogen. Die in Lit.^[4] und Lit.^[5] definierten Geometrien für die ideale QP (C_{4v} -Symmetrie) unterscheiden sich bezüglich des Verhältnisses von Kantenlänge der quadratischen Basisfläche zu Abstand der Pyramidenspitze von den Ecken der quadratischen Basisfläche.

^[4] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.

^[5] E. L. Muettterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.

^[6] Durch Umsetzung von **8** mit Tetrabrombrenzkatechin in Acetonitril bei 40°C gelang die Darstellung einer weiteren Modifikation von wasserfreiem **5** (Schmp. 264°C; ^{29}Si -CP/MAS-NMR: $\delta = -79.7$; ^{15}N -CP/MAS-NMR: $\delta = -304.4$). Eine strukturelle Charakterisierung dieser Modifikation durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelang wegen unzureichender Kristallqualität bisher nicht.

^[7] R. Tacke, J. Piekies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 51–57.

^[8] Verbindung **16** ist bereits in der Literatur erwähnt worden (Synthese durch Umsetzung von $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit NaOMe; keine Charakterisierung): S. P. Hopper, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 331–340.

^[9] E. A. Williams in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 511–544.

^[20] Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56420, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[11] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303.

^[12] H. Savage in *Water Science Reviews 2* (Hrsg.: F. Franks), Cambridge University Press, Cambridge, **1986**, S. 67–148.

^[13] Bei der Berry-Pseudorotation bewegen sich die beiden axialen Liganden aufeinander in Richtung auf diejenigen äquatorialen Liganden 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 $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{ax}}$ kleiner als 180° und der Winkel $\text{O}_{\text{aq}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{aq}}$ größer als 120° sein muß.

^[14] *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**.

^[15] ^[15a] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3300–3316. — ^[15b] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021–6030. — ^[15c] N. J. Clayden, C. M. Dobson, L.-Y. Lian, D. J. Smith, *J. Magn. Reson.* **1986**, *69*, 476–487.

^[16] G. M. Sheldrick: *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, **1976**.

^[17] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.

^[18] L. H. Merwin, A. Sebald, J. E. Espidel, R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **1989**, *84*, 367–371.

^[19] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31.

[273/92]

^[11] ^[11a] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71. — ^[11b] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496; die in dieser Publikation für das Acetonitril-Solvat von **1** angegebene stöchiometrische Zusammensetzung 1 \cdot CH_3CN ist falsch; das Solvat muß vielmehr als 1 \cdot $1/4$ CH_3CN formuliert werden. — ^[11c] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 91–98. — ^[11d] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch., Teil B* **1992**, *47*, 1370–1376.

^[12] Definition der Verzerrung: Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide (TBP) zur idealen quadratischen Pyramide (QP) entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation. — Die Berechnung des Verzerrungsgrads erfolgte gemäß Lit.^[4] unter Berücksichtigung der neun relevanten Diederwinkel und der in Lit.^[4] angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen QP. — Zur Beschreibung strukturverwandter ionischer λ^5 -Spi-