

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

Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate Hemiacetonitrile Solvate

Reinhold Tacke<sup>a\*</sup>, Frank Wiesenberger<sup>a</sup>, Angel Lopez-Mras<sup>a</sup>, Jörg Sperlich<sup>a</sup> und Günter Mattern<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe 1

<sup>b</sup> Institut für Kristallographie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45, D-W-7500 Karlsruhe 1

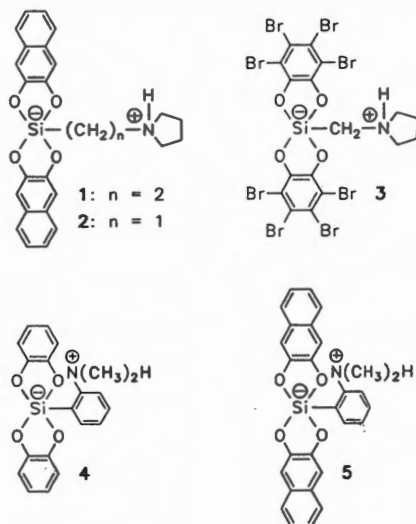
Z. Naturforsch. **47b**, 1370–1376 (1992); eingegangen am 5. März 1992

Bis[1,2-benzenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate, Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)] [2-(dimethylammonio)phenyl]silicate, Zwitterionische  $\lambda^5$ -Spirosilicates

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

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

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



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Tacke.

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

**Experimenteller Teil**

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

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

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

**Darstellung aus 8:** Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von 4 aus 7 durch Umsetzung von 3,31 g (10,0 mmol) 8 mit 2,20 g (20,0 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol in 25 ml Acetonitril (Bildung der ersten Kristalle *ca.* 15 min nach Vereinigung der Reaktanden). Ausbeute 3,22 g (88%) farblose, stäbchenförmige Kristalle; Zersetzung ab 213 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 3,32$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4,8$  Hz, 6H;  $\text{NCH}_3$ ), 6,6–6,8, 7,3–7,5 und 7,7–7,8 (m, 12H;  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 10,4 (breites s, 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 46,9$  ( $\text{NCH}_3$ ), 111,0 (C-4/C-5,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 119,1 (C-3/C-6,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 119,4 ( $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 128,6 ( $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 130,8 ( $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 133,0 (C-1,  $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 136,5 ( $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 147,7 (C-2,  $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 148,5 (C-1/C-2,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -88,6$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>Si (241,4)

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

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

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

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

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (330,5)

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

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

#### Röntgenstrukturanalyse von **4** [4]

Kristalldaten: C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>Si; *M* = 365,5; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14); *a* =

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

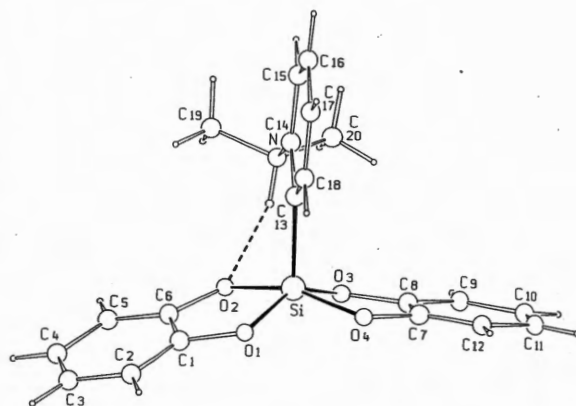


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Angabe des Numerierungssystems. Die gepunktete Linie deutet eine intramolekulare N–H...O-Wasserstoff-Brückenbindung an.



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

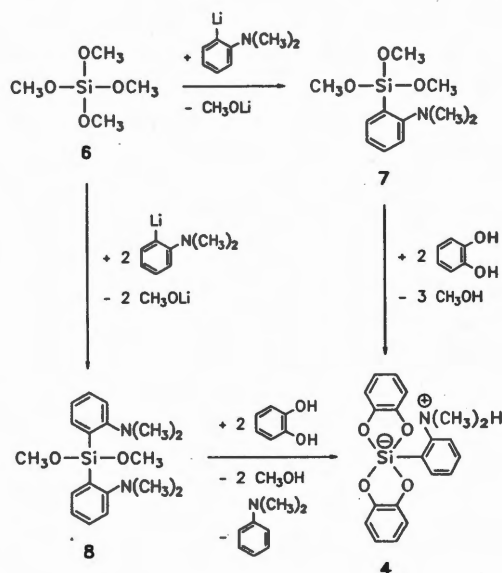
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}^*$
Si	0,55147(5)	0,79369(6)	0,16527(2)	0,0335(1)
O(1)	0,4482(1)	0,9290(2)	0,18697(6)	0,0445(5)
O(2)	0,5670(1)	0,6936(2)	0,23506(6)	0,0411(4)
O(3)	0,7160(1)	0,7359(2)	0,17372(6)	0,0423(4)
O(4)	0,5736(2)	0,9356(2)	0,11228(7)	0,0506(5)
N	0,5826(2)	0,4123(2)	0,16514(8)	0,0431(6)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

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

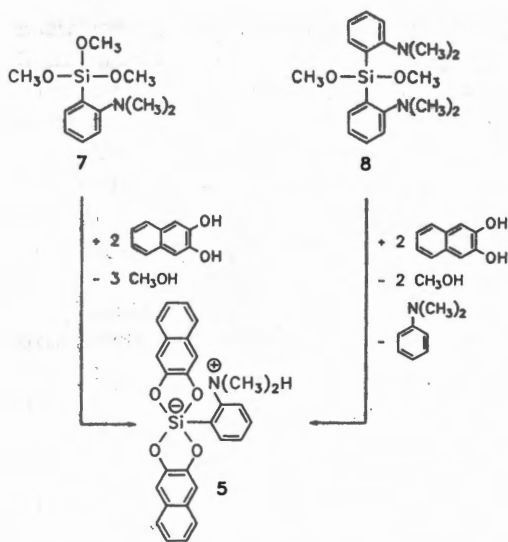
## Ergebnisse und Diskussion

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

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

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

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

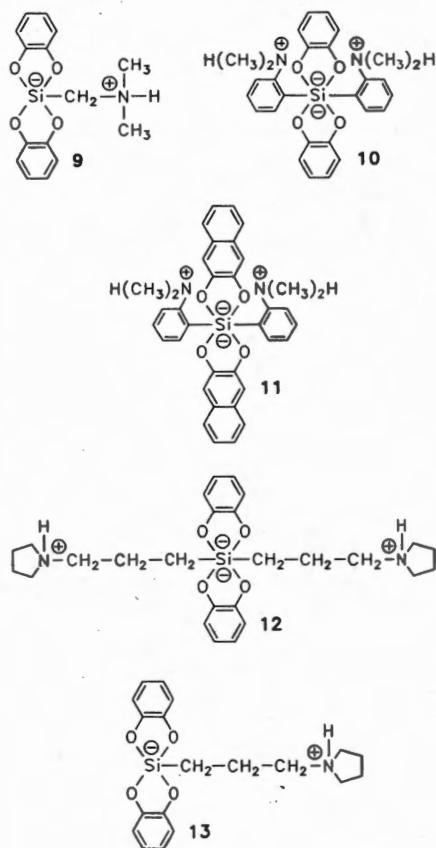


Hemiacetonitril-Solvats  $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$  isoliert, wobei Ausbeuten von 93% bzw. 89% erzielt wurden.

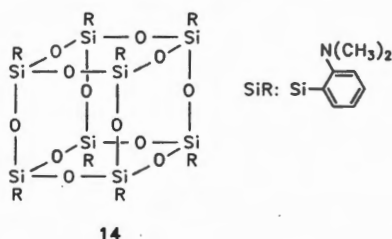
Die Reaktionen  $7 \rightarrow 4$  und  $7 \rightarrow 5$  beinhalten jeweils drei Si-OC-Spaltungen (Bildung von Methanol), die Reaktionen  $8 \rightarrow 4$  und  $8 \rightarrow 5$  jeweils zwei Si-OC-Spaltungen und eine Si-C-Spaltung [Bildung von Methanol und (Dimethylamino)benzol]. Während die Si-OC-Spaltungen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

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

Die Verbindungen 4 und 5 sind hochschmelzende, selbst in polaren organischen Solvenzien schlecht lösliche, kristalline Feststoffe. Beide Verbindungen sind in Lösung gegenüber Wasser empfindlich, weshalb das für die NMR-Untersuchungen benutzte  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$  einer besonders sorgfältigen Trocknung ( $\text{CaH}_2$ ) unterworfen werden mußte. Wurde diesem Umstand nicht genügend Rechnung getragen, beobachtete man in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 4 und  $5 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$  zusätzliche Resonanzsignale, die dem 1,2-Dihydroxybenzol bzw. 2,3-Dihydroxynaphthalin zugeordnet werden konnten. Im Falle der zwitterionischen  $\lambda^5$ -Spirosilicate 1-3 [1-3] waren derartige Probleme nicht aufgetreten. Die Empfindlichkeit von 4 und 5 gegenüber Wasser führte auch zu Schwierigkeiten bei dem Versuch der Um-



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



14

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

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

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

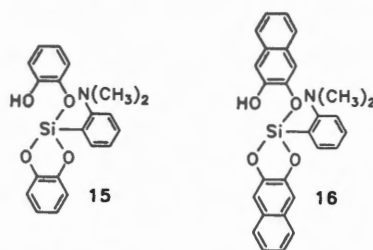
barte Sauerstoffatome) bzw. bei 144,68(8)° und 160,65(8)° (gegenüberliegende Sauerstoff-Atome), die von dem Silicium-Atom mit dem apicalen Kohlenstoff-Atom C(13) und den jeweiligen Sauerstoff-Atomen eingeschlossenen Winkel zwischen 99,51(8)° und 110,05(9)° (Tab. II). Die vier Si-O-Abstände betragen 1,707(2)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

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

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

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

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



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

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