

der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co-Einheit an das Gallacyclopentadien: a) Der Gallacyclopentadien-Ring wechselt von einer planaren zu einer Briefumschlag-Konformation mit einem Winkel von  $21.8^\circ$  zwischen den Ebenen von C(19)-Ga-C(22) und C(19)-C(20)-C(21)-C(22), so daß das Ga-Atom  $0.52 \text{ \AA}$  oberhalb der letztgenannten Ebene zu liegen kommt; b) alle drei C-C-Bindungen des Gallacyclopentadien-Rings sind, innerhalb des experimentellen Fehlers, gleich; c) die Ga-C(Aryl)-Bindungslänge nimmt um ca.  $0.1 \text{ \AA}$  zu. Obwohl die Beobachtung a) für eine  $\eta^4$ -Bindung der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Co-Einheit an den Gallacyclopentadien-Ring spricht, sollte man beachten, daß der Co-Ga-Abstand in **4** ( $2.706(2) \text{ \AA}$ ) erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien und nur wenig länger als der Abstandsbereich von  $2.38$  bis  $2.58 \text{ \AA}$  ist, der für die wenigen Verbindungen, die eine Co-Ga-Bindung aufweisen, angegeben wurde<sup>[10]</sup>. Berechnet man die Anzahl der Gerüstbindungselektronen, so kann man **3** als *nido*-Cluster ansehen, wenn man die Ar/Ga-Einheit in das Gerüst einbezieht.

### Experimentelles

**2:** Festes  $\text{Ar}^*\text{GaCl}_2$  ( $1.40 \text{ g}$ ,  $3.63 \text{ mmol}$ ) und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{Me}_2)]$  ( $1.20 \text{ g}$ ,  $3.63 \text{ mmol}$ ) wurden in einem  $100\text{-mL}$ -Schlenk-Kolben gemischt und dann in  $30 \text{ mL}$  Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde  $48 \text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wurde das Benzol unter vermindertem Druck entfernt. Extraktion des Rückstands mit Pentan ( $15 \text{ mL}$ ) und Entfernung des Lösungsmittels ergaben weißes, mikrokristallines **2** (Schmp.  $103^\circ\text{C}$ ) in einer Ausbeute von  $73\%$ . Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus konzentrierten Pentanlösungen gezüchtet.

**4:** Eine Mischung aus  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  ( $0.12 \text{ g}$ ,  $0.69 \text{ mmol}$ ) und **2** ( $0.29 \text{ g}$ ,  $0.69 \text{ mmol}$ ) in  $5 \text{ mL}$  Benzol wurde  $15 \text{ h}$  gerührt. Danach wurde das Benzol unter vermindertem Druck entfernt. Extraktion des Rückstands mit Pentan und Kühlung der sich ergebenden Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  ergaben in zwei aufeinanderfolgenden Kristallisationen Kristalle von **4** (Schmp.  $201^\circ\text{C}$ ) in einer Gesamtausbeute von  $40\%$ .

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6687]

- [1] Siehe beispielsweise J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575; J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *ibid.* **1986**, *108*, 379; J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C9; L. Killian, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1978**, *148*, 137; W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 665.
- [2] Siehe beispielsweise G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 433; G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *ibid.* **1977**, *89*, 63 bzw. **1977**, *16*, 42; G. E. Herberich, T. Carlstensen, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Kryspin, R. Gleite, M. Stephan, H. Meth, U. Zenneck, *Organometallics* **1994**, *13*, 619, zit. Lit.
- [3] H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29; C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *ibid.* **1977**, *141*, 141.
- [4] Zur Reaktion von **1** mit  $\text{GaCl}_3$  siehe P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [5] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979.
- [6] E. Negishi, F. E. Lederbaum, T. Tamotsu, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.
- [7] a) S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Dielkus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3343; b) M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasiaka Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{61}\text{Ga}$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 21.540(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.860(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.832(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.85(2)^\circ$ ,  $V = 5073(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.108 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 10.9 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $298 \text{ K}$  wurden 6618 unabhängige Reflexe auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemessen ( $2\theta$ -Scan,  $4.0 < 2\theta < 45.0^\circ$ ). Von diesen wiesen 1668 ein  $I > 6\sigma(I)$  auf und wurden für die Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet,  $R = 0.0654$ . Die *p*-*t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet (C(12), C(13) und C(14) in Molekül I und C(42), C(43) und C(44) in Molekül II). Kristallstrukturdaten von **4** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{CoGa}$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.848(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.423(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.569(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 2841(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.279 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 15.5 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $298 \text{ K}$  wurden 2989 unabhängige Reflexe auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemessen ( $2\theta$ -Scan,  $4.0 < 2\theta < 50.0^\circ$ ). Von diesen wiesen 1703 ein  $I > 4\sigma(I)$  auf und wurden für die Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung ver-

wendet,  $R = 0.0569$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58142 angefordert werden.

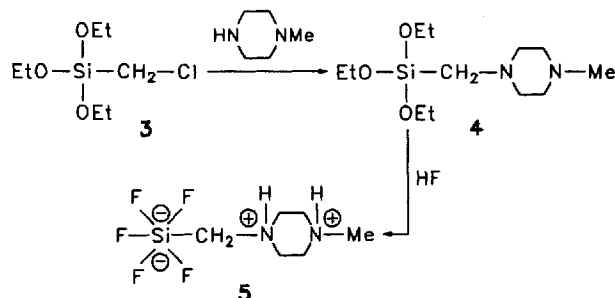
- [9] Y. J. Chen, H. D. Kacs, Y. K. Kim, H. J. Müller, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760; R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748.
- [10] N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organogallium Compounds, Part 1*, Springer, Berlin, **1987**.

## Hexakoordiniertes Silicium in einer molekularen Verbindung mit einer $\text{F}_5\text{SiC}$ -Einheit\*\*

Reinhold Tacke\* und Mathias Mühleisen

Anionen mit penta- und hexakoordiniertem Silicium wie  $[\text{RSiF}_4]^-$ ,  $[\text{RSiF}_5]^{2-}$  und  $[\text{R}_2\text{SiF}_4]^{2-}$  ( $\text{R}$  = organischer Rest) sind seit etwa dreißig Jahren bekannt<sup>[1]</sup>. Inzwischen kennt man auch Salze mit den Anionen  $[\text{R}_2\text{SiF}_3]^-$ <sup>[2]</sup> und  $[\text{R}_3\text{SiF}_2]^-$ <sup>[2c, 3]</sup>. Die genannten  $\lambda^6\text{Si}$ -Organofluorosilicate wurden bisher strukturell noch nicht charakterisiert, während die Strukturchemie der  $\lambda^5\text{Si}$ -Organofluorosilicate in den letzten Jahren ausführlich untersucht wurde<sup>[4]</sup>. Wir haben diese Studien in jüngster Zeit durch Untersuchungen an zwitterionischen (molekularen)  $\lambda^5\text{Si}$ -Organofluorosilicaten ergänzt<sup>[5]</sup> (Beispiele: Zwitterionen **1**<sup>[5a]</sup> und **2**<sup>[5b]</sup>). Hier wird nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **5** ·  $\text{H}_2\text{O}$  berichtet, dem ersten zwitterionischen  $\lambda^6\text{Si}$ -Organofluorosilicat. Das Zwitterion **5** ist die erste molekulare Verbindung mit hexakoordiniertem Silicium und einer  $\text{F}_5\text{SiC}$ -Einheit; sie enthält ein hexakoordiniertes (formal zweifach negativ geladenes) Si-Atom und zwei tetrakoordinierte (formal einfach positiv geladene) N-Atome. Mit der Kristallstrukturanalyse von **5** ·  $\text{H}_2\text{O}$  wurde zudem erstmalig eine  $\lambda^6\text{Si}$ -Spezies mit einer  $\text{F}_5\text{SiC}$ -Einheit im Festkörper strukturell charakterisiert.

Das Pentafluorsilicat **5** wurde ausgehend von (Chlormethyl)triethoxysilan **3**<sup>[6]</sup> durch Umsetzung mit 1-Methylpiperazin zum Silan **4** und dessen Reaktion mit Fluorwasserstoff in wäßriger Lösung hergestellt und als Monohydrat **5** ·  $\text{H}_2\text{O}$  isoliert.



[\*] Prof. Dr. R. Tacke, Dipl.-Chem. M. Mühleisen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Frau Priv.-Doz. Dr. A. Sebald, Bayerisches Geoinstitut/Universität Bayreuth, für die Messung des  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektrums.

$5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei jeweils kristallographisch unabhängigen Zwitterionen und Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit<sup>[7]</sup>. Die Kristallstruktur wird durch intermolekulare N–H...F- und O–H...F-Wasserstoffbrücken beeinflusst. In das dreidimensionale, durch einen großen Acceptorüberschuß (Donor/Acceptor-Verhältnis 8:34 geprägte H-Brücken-System sind alle Donorfunktionen einbezogen. Die Strukturen der beiden unabhängigen Zwitterionen (Abb. 1) sind sehr ähnlich. Die Si–C-Abstände [194.6(1) und

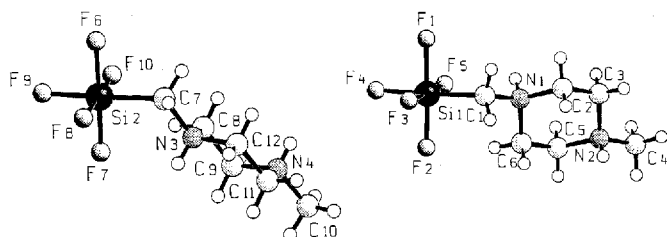


Abb. 1. Strukturen der kristallographisch unabhängigen Zwitterionen im Kristall von  $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Si1–F1 174.0(1), Si1–F2 168.5(1), Si1–F3 171.6(1), Si1–F4 169.0(1), Si1–F5 170.8(1), Si1–C1 194.6(1); F1–Si1–F2 177.59(5), F1–Si1–F3 89.27(5), F1–Si1–F4 87.73(5), F1–Si1–F5 87.47(5), F1–Si1–C1 89.54(5), F2–Si1–F3 91.40(5), F2–Si1–F4 89.97(5), F2–Si1–F5 91.81(5), F2–Si1–C1 92.79(5), F3–Si1–F4 88.31(5), F3–Si1–F5 176.56(5), F3–Si1–C1 89.02(5), F4–Si1–F5 90.45(5), F4–Si1–C1 176.21(5), F5–Si1–C1 92.06(5), Si2–F6 171.7(1), Si2–F7 168.8(1), Si2–F8 172.9(1), Si2–F9 169.2(1), Si2–F10 170.5(1), Si2–C7 194.3(2); F6–Si2–F7 177.87(5), F6–Si2–F8 89.24(5), F6–Si2–F9 88.13(5), F6–Si2–F10 89.69(5), F6–Si2–C7 89.33(5), F7–Si2–F8 89.59(5), F7–Si2–F9 90.04(5), F7–Si2–F10 91.38(5), F7–Si2–C7 92.47(5), F8–Si2–F9 87.82(5), F8–Si2–F10 176.57(5), F8–Si2–C7 91.03(5), F9–Si2–F10 88.89(5), F9–Si2–C7 177.23(6), F10–Si2–C7 92.21(5).

194.3(2) pm] sind deutlich größer als die in den bisher untersuchten zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Organofluorosilicaten<sup>[5]</sup>. Die Si–F-Abstände [168.5(1)–174.0(1) pm] ähneln dagegen den Längen der axialen Si–F-Bindungen in den letztgenannten Verbindungen<sup>[5]</sup>. Ähnliche Abstände wurden auch für das  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ion (typischer Bereich 168–170 pm) ermittelt<sup>[4a]</sup>. Die Bindungswinkel in  $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  weichen nur wenig von den Idealwerten 180° [maximale Abweichung: 3.8 bzw. 2.8°] und 90° ab [3.4 bzw. 2.5°], so daß beide Si-Koordinationspolyeder als nur wenig verzerrte Oktaeder beschrieben werden können. Die relevanten Strukturparameter sind in der Legende zu Abbildung 1 zusammengestellt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[8]</sup> haben gezeigt, daß **5** auch in Lösung ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) als Zwitterion vorliegt. So kann aus den chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in  $\text{D}_2\text{O}$  und in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  sowie durch den Nachweis der NH-Protonen in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  indirekt auf das Vorliegen von Ammonium-Stickstoffatomen geschlossen werden. Die Hexakoordination des Siliciumatoms in  $\text{D}_2\text{O}$  läßt sich indirekt aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ableiten (zwei Signale im Intensitätsverhältnis 4:1); in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  wurde dagegen nur ein relativ breites  $^{19}\text{F}$ -Resonanzsignal beobachtet, was auf moleküldynamische Prozesse hindeuten könnte.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **5** in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  konnten nicht erhalten werden ( $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR:  $\delta = -177.2$ ).

### Experimentelles

**4:** Eine Lösung von 16.9 g (79.4 mmol) **3** [6], 7.95 g (79.4 mmol) 1-Methylpiperazin und 12.1 g (120 mmol) Triethylamin in 200 mL Toluol wurde 24 h unter Rückfluß und weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernte unter vermindertem Druck das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Triethylamin und versetzte den Rückstand mit 300 mL *n*-Pentan. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktio-

nierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausbeute 17.9 g (82%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Sdp. 90°C/0.2 Torr; korrekte C,H,N-Analyse;  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 9H;  $\text{CCH}_3$ ), 1.87 (s, 2H;  $\text{SiCH}_2$ ), 2.10 (s, 3H;  $\text{NCH}_3$ ), 2.10–2.40 (m, 8H; Ring-H), 3.76 (q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 6H;  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 18.5$  ( $\text{CCH}_3$ ), 44.0 ( $\text{SiCH}_2$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 55.4, 56.2 und 58.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ , Ring-C); EI-MS:  $m/z$  (%): 276 (21) [ $\text{M}^+$ ], 261 (5) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 247 (14) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ], 206 (100).

**5 · H<sub>2</sub>O:** Zu einer Lösung von 1.00 g (3.62 mmol) **4** in 20 mL Wasser tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 1 h 12.1 mL 1.5 M Flußsäure (18.2 mmol HF). Die resultierende klare Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt und sodann mit 100 mL Ethanol versetzt, worauf ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt und mit 100 mL Ethanol versetzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Die vereinigten Niederschläge wurden mit Ethanol (3 × 10 mL) gewaschen, bei Raumtemperatur aus Wasser umkristallisiert (Kristallisation durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels) und die resultierenden Kristalle im Stickstoffstrom (Raumtemperatur) getrocknet; Ausbeute 685 mg (74%) farblose Kristalle. Schmp. 202–204°C (Zers.); korrekte C,H,N,F-Analyse;  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR (59.6 MHz,  $\nu_{\text{ref}} = 3740$  Hz, Kontaktzeit 4 ms, Wartezeit zwischen zwei Pulsen 3 s, 1958 akkumulierte Spektren):  $\delta = -177.2$  ( $\nu_{1/2} = 675$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 2.25$  (s, 2H;  $\text{SiCH}_2$ ), 3.00 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 3.25–4.05 (m, 8H; Ring-H);  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.15$ –2.30 (m, 5H;  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2$ ), 2.75–3.00 (m, 4H; Ring-H), 3.25–3.35 (m, 6H; Ring-H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 8.4 (br.s, 2H; NH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 46.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 53.9 und 54.9 (Ring-C), 60.5 (n. nicht aufgelöste C, F-Kopplungen;  $\text{SiCH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 45.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.7, 54.4 (Ring-C),  $\text{SiCH}_2$  nicht detektiert;  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -113.7$  (s, 4F),  $-123.5$  (s, 1F);  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -112.1$  (br.s,  $\nu_{1/2} = 63$  Hz); FD-MS ( $\text{DMSO}$ , 11 kV):  $m/z$  (%): 236 (9) [ $(\text{M} - 2\text{H})^+$ ], 198 (100) [ $(\text{M} - 2\text{HF})^+$ ].

Eingegangen am 14. Januar 1994 [Z 6617]

- [1] Übersicht: R. Müller, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 359–377.
- [2] a) D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1378–1381; b) R. Damrauer, S. E. Danahy, *Organometallics* **1986**, *5*, 1490–1494; c) J. J. Harland, J. S. Payne, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 760–765; d) S. E. Johnson, J. S. Payne, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *ibid.* **1989**, *28*, 3190–3198; e) S. E. Johnson, J. A. Deiters, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3250–3258; f) R. O. Day, C. Sreelatha, J. A. Deiters, S. E. Johnson, J. M. Holmes, L. Howe, R. R. Holmes, *Organometallics* **1991**, *10*, 1758–1766; g) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *ibid.* **1992**, *11*, 182–191.
- [3] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 287–295.
- [4] Übersichten: a) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 99–189; b) W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303; c) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31; d) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey, J. C. Young, *ibid.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [5] a) R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2015–2018; b) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Becht, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1012–1016; c) R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8; d) R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2761–2766; e) für einige analoge zwitterionische Si–O-Verbindungen siehe R. Tacke, M. Mühleisen, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1186, zit. Lit.
- [6] Synthese von **3**: I. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3867–3871.
- [7] Kristalldaten für  $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{F}_9\text{N}_2\text{OSi}$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 743.8(1)$ ,  $b = 1207.1(2)$ ,  $c = 1240.7(2)$  pm,  $\alpha = 74.25(1)$ ,  $\beta = 82.28(1)$ ,  $\gamma = 74.61(1)^\circ$ ,  $V = 1.0313(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = -70^\circ\text{C}$ . Ein farbloses Prisma ( $0.80 \times 0.55 \times 0.21$  mm) wurde in Paraffinöl (Typ DAB 8, USP XX, Fa. Merck) montiert. Auf einem Diffraktometer (Typ STADI-4, Fa. Stoe) wurden 5346 Intensitäten gemessen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ ), davon 4965 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.022$ ). Die Struktur wurde nach einer empirischen Absorptionskorrektur mit Direkten Methoden gelöst und auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige  $R_w(F^2)$ -Wert betrug 0.101, der konventionelle  $R(F)$ -Wert 0.036 (für 407 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58125 angefordert werden.
- [8] Meßbedingungen: 250.1 ( $^1\text{H}$ ), 62.9 ( $^{13}\text{C}$ ) bzw. 235.4 MHz ( $^{19}\text{F}$ ); ca. 22°C;  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  ( $\delta = 2.49$ ) und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\delta = 0$ ) als interne  $^1\text{H}$ -NMR-Standards in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  ( $\delta = 39.90$ ) und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\delta = 0$ ) als interne  $^{13}\text{C}$ -NMR-Standards in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0$ ) als interner  $^{19}\text{F}$ -NMR-Standard in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bzw. als externer  $^{19}\text{F}$ -NMR-Standard in  $\text{D}_2\text{O}$ .