

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)](pyrrolidiniomethyl)silicat-Acetonitril-Solvat: Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats[☆]

Reinhold Tacke^{*a}, Jörg Sperlich^a, Carsten Strohmann^a und Günter Mattern^b

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

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

Eingegangen am 2. Januar 1991

Key Words: Spirosilicates, zwitterionic / Bond cleavage, Si—C

Bis[2,3-naphthalenediolato(2-)](pyrrolidiniomethyl)silicate Acetonitrile Solvate: Synthesis and Crystal and Molecular Structure of a Zwitterionic λ^5 -Spirosilicate[☆]

The zwitterionic spirocyclic bis[2,3-naphthalenediolato(2-)]-(pyrrolidiniomethyl)silicate (**3**) was synthesized and the crystal and molecular structure of its acetonitrile solvate **3** · CH₃CN investigated. **3** was prepared by reaction of trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silane (**8**) or dimethoxy(methyl)(pyrrolidinomethyl)silane (**9**) with 2,3-dihydroxynaphthalene in acetonitrile. Reaction **9** → **3** involves a remarkable Si—C cleavage with formation of CH₄. The pentacoordinate silicon atom of

3 · CH₃CN is surrounded by 4 oxygen atoms and 1 carbon atom, the latter being in an equatorial position. The coordination polyhedron can be described as a distorted trigonal bipyramid (the structure is displaced by 20.5% from the trigonal bipyramid towards the square pyramid). The crystal lattice of **3** · CH₃CN contains centrosymmetric dimers of **3**, built up by intermolecular N—H···O hydrogen bonds.

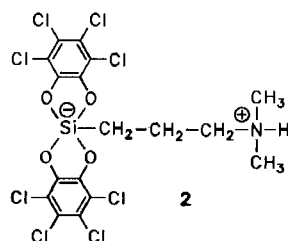
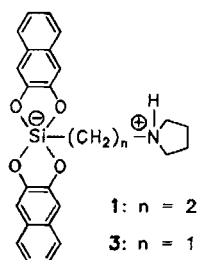
In einer vorangegangenen Mitteilung haben wir über die Darstellung des zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats **1** und über die Kristallstruktur seines Acetonitril-Solvats **1** · CH₃CN berichtet¹⁾. Wir hatten **1** durch Zufall bei der Umsetzung von Cyclohexyl(methoxy)(phenyl)(2-pyrrolidinoethyl)silan [C₆H₁₁(CH₃O)Si(C₆H₅)(CH₂CH₂NC₄H₈)] mit 2,3-Dihydroxynaphthalin in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten²⁾. Das einzige uns bis dahin bekannte röntgenstrukturanalytisch gesicherte zwitterionische Spirosilicat war die Verbindung **2** · CH₃CN, die aus Triethoxy[3-(dimethylamino)propyl]silan [(C₂H₅O)₃SiCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂] mit Tetrachlorbrenzkatechin in Acetonitril zugänglich ist³⁾. Während ionisch aufgebaute spirocyclische Silicate schon länger bekannt und recht gut untersucht sind^{4,5)}, steht eine systematische Bearbeitung der Stoffklasse der zwitterionischen Spirosilicate noch aus^{6,7)}. Vor dem Hintergrund dieser Tatsache haben wir — anknüpfend an die in Lit.¹⁾ beschriebene Zufallsentdeckung — unsere Untersuchungen zur Synthese und strukturellen Charakterisierung zwitterionischer Spi-

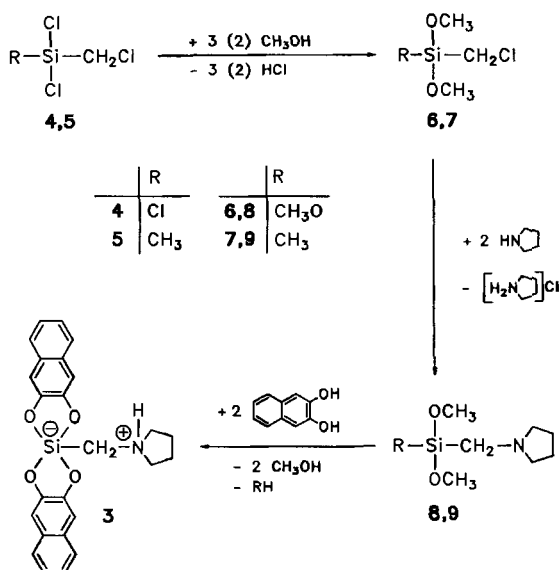
rosilicate fortgesetzt. Wir berichten hier über die Darstellung der von **1** abzuleitenden Verbindung **3** und über die Einkristallröntgenstrukturanalyse des Acetonitril-Solvats **3** · CH₃CN.

Ergebnisse und Diskussion

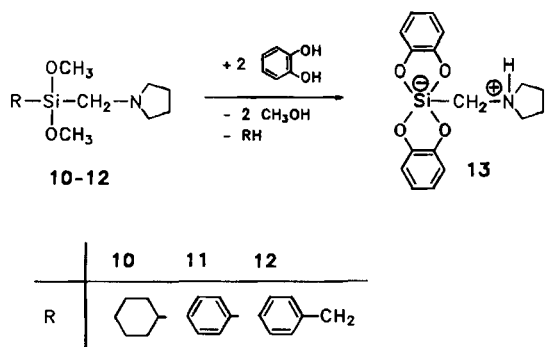
Das zwitterionische Spirosilicat **3** wurde durch Umsetzung von Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (**8**) bzw. Dimethoxy(methyl)(pyrrolidinomethyl)silan (**9**) mit 2,3-Dihydroxynaphthalin in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt und als Acetonitril-Solvat **3** · CH₃CN in Ausbeuten von 93% bzw. 76% isoliert. Die Vorstufen **8** und **9** wurden aus (Chlormethyl)trimethoxysilan (**6**) bzw. (Chlormethyl)dimethoxy(methyl)silan (**7**) und Pyrrolidin in Methanol hergestellt (Ausbeute 85% bzw. 51%). Die Silane **6** und **7** sind durch Methanolyse von Trichlor(chlormethyl)silan (**4**) bzw. Dichlor(chlormethyl)(methyl)silan (**5**) zugänglich (Ausbeute 83% bzw. 79%).

Die Umsetzung von **8** mit 2,3-Dihydroxynaphthalin führte — vergleichbar mit einer „Fällungsreaktion“ — bereits nach ca. 1 Minute zur Bildung eines feinkristallinen Niederschlags, während die Reaktion des Silans **9** wesentlich langsamer verlief (Bildung der ersten Kristalle nach ca. 1 Stunde) und zu wesentlich besser ausgebildeten und deutlich größeren Kristallen führte. Die kristallinen Produkte wurden in beiden Fällen nach 72 Stunden isoliert. Die Bildung von **3** aus **9** verläuft über zwei Si—OC-Spaltungen (Methanol-Abspaltung) und eine Si—C-Spaltung (Methan-Abspaltung). Während die Si—OC-Spaltungen nicht ungewöhn-





lich sind, ist die Si–C-Spaltung unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) außerordentlich überraschend (vgl. hierzu auch Lit.¹⁾). Es gelang sogar, die Reaktion mit gleichem Ergebnis bei 0 °C durchzuführen. Die hohe Ausbeute an **3** (76%) unterstreicht die Regioselectivität der Si–C-Spaltung; die alternative Si–CH₂N-Fragments spielt – sofern sie überhaupt erfolgt – nur eine untergeordnete Rolle. Es zeichnet sich ab, daß es sich hierbei möglicherweise um ein allgemeineres Prinzip handelt, wonach Silane des Typs (RO)_xR_{3-x}Si(CH₂)_yNR₂ (R = Organyl; x = 1, 2; y = 1, 2) mit Brenzkatechin-Derivaten unter milden Reaktionsbedingungen unter Si–C-Spaltung des Si–R-Fragments reagieren. Hinweise hierauf liefern z. B. die im Zusammenhang mit der Darstellung von **1** beobachteten Si–C-Spaltungen¹⁾ sowie die Bildung von **13** durch Umsetzung der Silane **10–12** mit Brenzkatechin⁸⁾. Auch diese Si–C-Spaltungen sind durch eine große Regioselectivität gekennzeichnet, was Fragen zum Mechanismus dieser bisher im Detail noch unverstandenen Reaktion aufwirft.



Die Löslichkeit der Verbindung **3** · CH₃CN in polaren organischen Solventien [z. B. CH₃OH, C₂H₅OH, (CH₃)₂SO, CH₃NO₂, CH₃CN] ist sehr schlecht. Durch Umkristallisieren aus CH₃CN wurden für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete luftstabile Kristalle der Zusammensetzung **3** · CH₃CN erhalten⁹⁾. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den Abbildungen 1 und 2 sowie den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

turanalyse geeignete luftstabile Kristalle der Zusammensetzung **3** · CH₃CN erhalten⁹⁾. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den Abbildungen 1 und 2 sowie den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

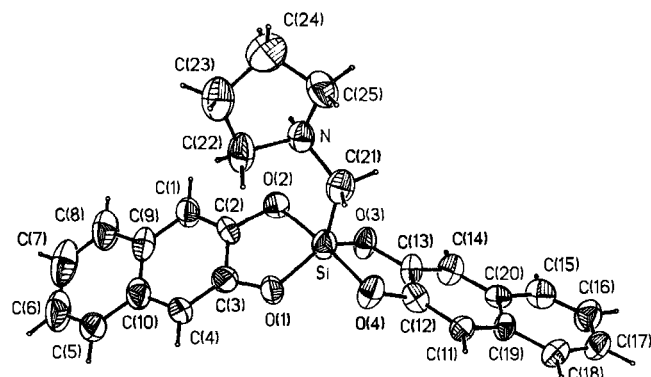


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von **3** · CH₃CN im Kristall mit Angabe des Nummerierungssystems (das Acetonitrilmolekül ist nicht dargestellt; siehe Exp. Teil)

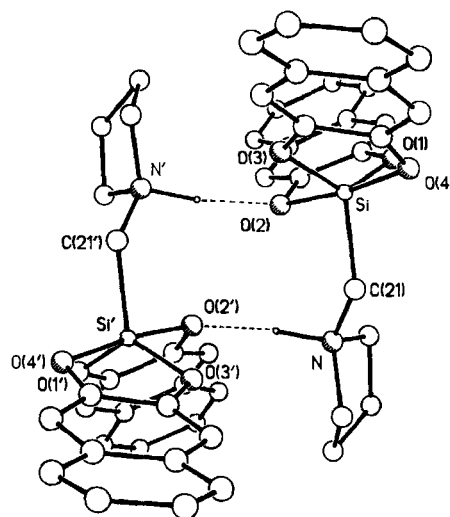


Abb. 2. Durch intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen aufgebaute dimere Einheiten von **3** · CH₃CN

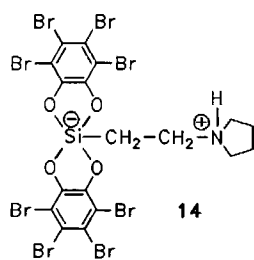
Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **3** · CH₃CN

Si–O(1)	1.693(3)	Si–O(2)	1.802(3)
Si–O(3)	1.709(3)	Si–O(4)	1.754(3)
Si–C(21)	1.906(5)		
O(1)–Si–O(2)	88.6(2)	O(1)–Si–O(3)	128.4(2)
O(2)–Si–O(3)	86.9(1)	O(1)–Si–O(4)	88.5(2)
O(2)–Si–O(4)	172.8(2)	O(3)–Si–O(4)	89.8(2)
O(1)–Si–C(21)	118.9(2)	O(2)–Si–C(21)	95.8(2)
O(3)–Si–C(21)	112.8(2)	O(4)–Si–C(21)	91.3(2)

Das Silicium-Atom von **3** · CH₃CN wird von fünf Ligand-Atomen in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben [Übergang TBP → QP: 20.5%¹⁰⁾], während für das entsprechende Koordinationspolyeder von **1** · CH₃CN

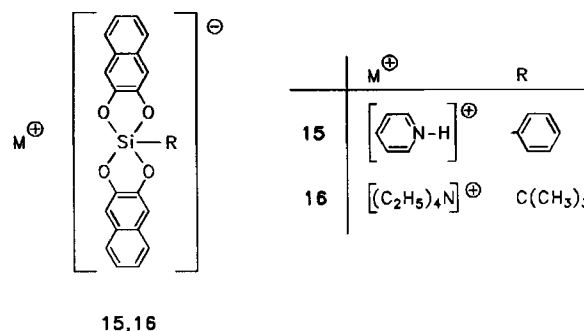
eine fast ideale quadratische Pyramide beobachtet wurde (Übergang TBP \rightarrow QP: 89.6%¹⁰; berechnet auf der Grundlage der in Lit.¹) publizierten Atomkoordinaten). Die beiden axial angeordneten Sauerstoff-Atome O(2) und O(4) in $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ schließen mit dem Silicium-Atom einen Winkel von 172.8° ein, die äquatorial angeordneten Sauerstoff-Atome O(1) und O(3) und das Kohlenstoff-Atom C(21) bilden mit dem Silicium-Atom Winkel von 118.9° [O(1)–Si–C(21)], 112.8° [O(3)–Si–C(21)] und 128.4° [O(1)–Si–O(3)] (Tab. 1, Abb. 1). Die übrigen vom Silicium-Atom mit seinen Ligand-Atomen gebildeten Winkel liegen nahe bei 90° { 88.6° [O(1)–Si–O(2)], 86.9° [O(2)–Si–O(3)], 88.5° [O(1)–Si–O(4)], 89.8° [O(3)–Si–O(4)], 91.3° [O(4)–Si–C(21)]; der Winkel O(2)–Si–C(21) weicht mit 95.8° am stärksten vom idealen 90° -Winkel ab}. Der Abstand des Silicium-Atoms von der durch O(1), O(3) und C(21) gebildeten Ebene beträgt 0.008 \AA . Die beiden axialen Si–O-Abstände [Si–O(2) 1.802 \AA , Si–O(4) 1.754 \AA] sind deutlich länger als die beiden äquatorialen [Si–O(1) 1.693 \AA , Si–O(3) 1.709 \AA]. Der im Vergleich zum Si–O(4)-Abstand deutlich größere Si–O(2)-Abstand steht in guter Übereinstimmung mit der beobachteten intermolekularen N–H \cdots O(2')-Wasserstoff-Brückenbindung (siehe unten). Ähnliche durch Wasserstoff-Brückenbindungen bedingte Vergrößerungen von Si–O-Abständen wurden auch für ionisch aufgebaute λ^5 -Spirosilicate beobachtet^{5d–f}). Im übrigen liegen die vier Si–O-Abstände und der Si–C-Abstand [Si–C(21) 1.906 \AA] in Bereichen, wie man sie auch für ionische λ^5 -Spirosilicate findet (vgl. hierzu Lit.^{4b}). Das Acetonitril-Molekül weist keine merklichen Wechselwirkungen mit Atomen des Spirosilicat-Moleküls **3** auf [kürzester Abstand zu einem Nichtwasserstoff-Atom: C(27) \cdots C(13) 3.023 \AA]. Alle übrigen Bindungsabstände und -winkel zeigen keine Besonderheiten und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

Der vergleichsweise kurze intramolekulare N \cdots O(2') (2.956 \AA) und intermolekulare N \cdots (O2')-Abstand (2.847 \AA) sowie der im Vergleich zum Si–O(4)-Abstand deutlich verlängerte Si–O(2)-Abstand (siehe oben) deuten auf Wasserstoff-Brückenbindungen hin. Berücksichtigt man die Lage des in den Differenz-Fourier-Synthesen gefundenen NH-Wasserstoff-Atoms sowie die Bindungsgeometrien am Stickstoff-Atom, so spricht allerdings alles für die intermolekulare N–H \cdots O(2')-Wasserstoff-Brückenbindung [(N)H \cdots O(2') 1.692 \AA , N–H \cdots O(2') 168.9° ; (N)H \cdots O(2) 2.514 \AA , N–H \cdots O(2) 100.2°]. Die intermolekularen N–H \cdots O(2')- und N'–H \cdots O(2)-Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen zwei symmetrieäquivalenten Spirosilicat-Molekülen führen zum Aufbau zentrosymmetrischer dimerer Einheiten



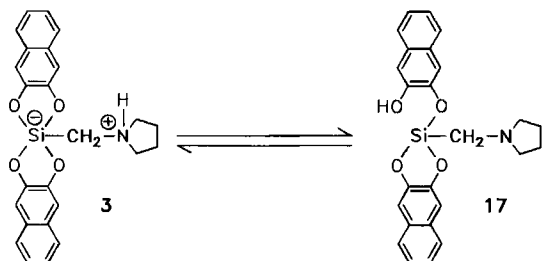
(Abb. 2). Auch im Kristall von $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ haben wir intermolekulare N–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet, die jedoch zur Bildung von Ketten führen¹). Im Kristall von **14** wurden dagegen intramolekulare N–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen nachgewiesen¹¹).

Neben den zwitterionischen Spirosilicaten $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit dem 2,3-Naphthalindiolato(2-)-Liganden sind auch röntgenstrukturanalytisch untersuchte ionische Spirosilicate mit diesem Liganden bekannt (Verbindungen **15**^{5d} und **16**^{5b}). In diesen Verbindungen findet man für das Koordinationspolyeder des Silicium-Atoms in erster Näherung eine quadratische Pyramide. Die nahezu ideale quadratisch-pyramidale Geometrie im Fall von **15** sowie strukturverwandten Verbindungen des Phosphors und Arsens führten zu der Annahme, daß große ungesättigte Ringsysteme diese geometrische Form begünstigen^{5e}). Die in $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ vorliegende SiO_4C -Geometrie zeigt jedoch, daß die Natur der Liganden nicht allein geometriestimmend ist. Diese Einschätzung wird auch durch die Festkörperstruktur der Verbindungen **14** und **14** $\cdot \text{H}_2\text{O}$ unterstützt: Für das SiO_4C -Fragment von **14** haben wir eine etwas verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie beobachtet, während das Koordinationspolyeder in dem entsprechenden Hydrat **14** $\cdot \text{H}_2\text{O}$ in erster Näherung als eine quadratische Pyramide zu beschreiben ist¹¹). Es zeichnet sich ab, daß offensichtlich auch Packungseffekte sowie intra- und intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen einen ganz wesentlichen Einfluß auf die Geometrie des Si-Koordinationspolyeders in λ^5 -Spirosilicaten haben.



Die Ergebnisse der an Lösungen von $3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ vorgenommenen NMR-Untersuchungen stehen ebenfalls mit der zwitterionischen λ^5 -Spirosilicat-Struktur **3** in Einklang. Die chemische Verschiebung von $\delta = -87.0$ im ^{29}Si -NMR-Spektrum deutet auf ein pentakoodiniertes Silicium-Atom (Erwartungsbereich¹²): $\delta = -50$ bis -150) und die chemische Verschiebung für die CCH_2N -Protonen ($\delta = 3.3-3.4$) auf ein Ammonium-Stickstoff-Atom hin. Aufgrund dieser charakteristischen chemischen Verschiebungen sowie der Nichtunterscheidbarkeit der beiden 2,3-Naphthalindiolato(2-)-Liganden (^1H - und ^{13}C -NMR-Daten, siehe Exp. Teil) kann die isomere nichtionische Silan-Struktur **17** ausgeschlossen werden. Strenggenommen ließe sich allerdings die Nichtunterscheidbarkeit der beiden Liganden auch mit einer raschen Umwandlung gemäß $3 \rightleftharpoons 17$ deuten. Sollte dieses Gleichgewicht aber über-

haupt eine Rolle spielen, müßte es aufgrund der gemessenen chemischen Verschiebungen weitgehend auf der Seite des Spirosilicats **3** liegen.



Damit ist Verbindung **3** das erste zwitterionische λ^5 -Spirosilicat mit nur einem Kohlenstoff-Atom zwischen dem formal negativ geladenen Silicium-Atom und dem formal positiv geladenen Stickstoff-Atom.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert sowie durch Chemikalienspenden der *Bayer AG* (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) unterstützt. Herrn Dr. *H.-M. Schiebel* (Braunschweig) danken wir für die FAB-MS-Messungen. Den Herren Dr. *C. Dathe* (Dresden) und Dr. *W. F. Kuhs* (Karlsruhe) sei für wertvolle Diskussionen gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Büchi, Typ 510. — $^1\text{H-NMR}$ {Lösungsmittel CDCl_3 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; interner Standard CHCl_3 ($\delta = 7.25$) bzw. $[\text{D}_5]\text{DMSO}$ ($\delta = 2.49$)}; AM-400-Gerät der Fa. Bruker (400.1 MHz). — $^{13}\text{C-NMR}$ {Lösungsmittel und interner Standard CDCl_3 ($\delta = 77.05$) bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ($\delta = 39.9$)}; AM-400-Gerät der Fa. Bruker (100.6 MHz). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse der DEPT-Experimente sind in den Signalzuordnungen enthalten. — $^{29}\text{Si-NMR}$ {Lösungsmittel CDCl_3 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; externer Standard TMS ($\delta = 0$)}; WM-300-Gerät der Fa. Bruker (59.6 MHz). — EI-MS (70 eV): Gerät MAT 711 der Firma Varian. Den angegebenen m/z -Werten für die Molekülionen und ausgewählten charakteristischen Fragmente liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si). — FAB-MS (Xenon als Neutralgas, 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Gerät Finnigan-MAT 8430. — Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. — Trichlor(chlormethyl)silan (**4**) und Dichlor(chlormethyl)(methyl)silan (**5**) standen als Handelsprodukte zur Verfügung. (Chlormethyl)trimethoxysilan (**6**) wurde gemäß Lit.¹³ hergestellt.

Bis[2,3-naphthalindiolato(2-)](pyrrolidinomethyl)silicat-Acetonitril-Solvat (3 · CH₃CN). — *Methode A*: Zu einer Lösung von 2.75 g (17.2 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin in 50 ml Acetonitril wurde innerhalb von ca. 5 s eine Lösung von 1.76 g (8.57 mmol) **8** in 10 ml Acetonitril gegeben. Danach durchmischte man gut, ließ das Reaktionsgemisch 72 h bei 20°C ungestört stehen und isolierte die ausgefallenen Kristalle durch Filtration; Ausb. 3.76 g (93%) eines $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einheitlichen, kristallinen Produkts. Für analytische Zwecke wurde noch zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 282°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.8-1.9$ (m, 4H, CCH_2C), 2.07 (s, 3H, CH_3CN), 2.78 (s, 2H, SiCH_2N), 3.3-3.4 (m, 4H, CCH_2N), 7.05 (s, 4H, 1-H/4-H von $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$), 7.1-7.2 und 7.5-7.6 (m, 8H, übrige Protonen von $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$), 9.0 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.5$ (CH_3CN), 23.3 (CCH_2C), 45.9 (SiCH_2N), 56.9 (CCH_2N), 105.5, 122.9 und 126.4

(C-1/C-4, C-5/C-8 und C-6/C-7 von $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$; die Reihenfolge dieser Atome impliziert keine Zuordnung zu den voranstehenden chemischen Verschiebungen), 129.7 und 150.4 (C-2/C-3 und C-9/C-10 von $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$; die Reihenfolge dieser Atome impliziert keine Zuordnung zu den voranstehenden chemischen Verschiebungen); CH_3CN nicht lokalisiert. — $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -87.0$. — FAB-MS (negative Ionen): m/z (%) = 428 (100) [$\text{M}_{\text{Zwitterion}} - \text{H}^+$]; (positive Ionen): m/z (%) = 430 (60) [$\text{M}_{\text{Zwitterion}} + \text{H}^+$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (470.6) Ber. C 68.91 H 5.57
Gef. C 69.3 H 5.5

Methode B: Analoge Darstellung aus **9**: Standzeit des Reaktionsansatzes 72 h (Gasentwicklung; Methan-Nachweis mittels IR-Spektroskopie); Ausb. 3.07 g (76%).

(Chlormethyl)dimethoxy(methyl)silan (**7**): Darstellung analog zur Synthese von **6** durch Umsetzung von 16.4 g (0.10 mol) **5** mit 9.61 g (0.30 mol) Methanol in 100 ml Pentan bei -30°C; Ausb. 12.2 g (79%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit, Sdp. 142°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, 3H, SiCH_3), 2.75 (s, 2H, SiCH_2C), 3.53 (s, 6H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7.2$ (SiCH_3), 26.1 (SiCH_2C), 50.7 (OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.05$. — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (<1) [M^+], 139 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$].

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Si}$ (154.7) Ber. C 31.06 H 7.17
Gef. C 31.0 H 7.1

Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (**8**): Eine Lösung von 6.83 g (40 mmol) **6** und 7.11 g (0.10 mol) Pyrrolidin in 50 ml Methanol wurde 20 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. entfernte man unter vermindertem Druck das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Pyrrolidin und versetzte den Rückstand mit 50 ml Pentan. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausb. 7.00 g (85%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit, Sdp. 103°C/20 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6-1.7$ (m, 4H, CCH_2C), 2.02 (s, 2H, SiCH_2N), 2.4-2.5 (m, 4H, CCH_2N), 3.54 (s, 9H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.9$ (CCH_2C), 39.3 (SiCH_2N), 50.6 (OCH_3), 57.8 (CCH_2N). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -48.7$. — MS (70 eV): m/z (%) = 205 (17) [M^+], 121 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_8$], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{NC}_4\text{H}_8^+$].

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$ (205.3) Ber. C 46.80 H 9.33 N 6.82
Gef. C 47.0 H 9.3 N 6.9

Dimethoxy(methyl)(pyrrolidinomethyl)silan (**9**): Darstellung analog zur Synthese von **8** durch Umsetzung von 15.5 g (0.10 mol) **7** mit 17.8 g (0.25 mol) Pyrrolidin in 150 ml Methanol; Ausb. 9.70 g (51%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit, Sdp. 125°C/80 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, 3H, SiCH_3), 1.6-1.7 (m, 4H, CCH_2C), 2.01 (s, 2H, SiCH_2N), 2.4-2.5 (m, 4H, CCH_2N), 3.48 (s, 6H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5.4$ (SiCH_3), 23.9 (CCH_2C), 43.1 (SiCH_2N), 50.2 (OCH_3), 58.0 (CCH_2N). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.6$. — MS (70 eV): m/z (%) = 189 (11) [M^+], 174 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105 (47) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NC}_4\text{H}_8$], 84 (100) [$\text{CH}_2 = \text{NC}_4\text{H}_8^+$].

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ (189.3) Ber. C 50.75 H 10.11 N 7.40
Gef. C 50.8 H 10.2 N 7.3

Röntgenstrukturanalyse von **3** · CH_3CN ¹⁴⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$; $M = 470.6$; tetragonal; Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (Nr. 122); $a = 19.206(6)$, $b = 19.196(6)$, $c = 23.374(6)$ Å; $V = 8617$ Å³; $Z = 16$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.45$ Mg · m⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.4$ cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Ein transparenter, luftstabiler Einkristall (0.17 × 0.26 × 0.45 mm) wurde an einem Glasfaden befestigt. Die Reflexintensitäten wurden bei Raumtemp. mit einem Nicolet-R3-

Vierkreisdiffraktometer [Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, optimierter ω-Scan (Wyckoff)] gemessen; 2θ-Bereich: 4,5–50°; Scangeschwindigkeit 5–15° min⁻¹; 33416 Reflexe gemessen, zu 2918 unabhängigen gemittelt ($R_{\text{Merge}} = 0.029$), davon 1655 mit $I > 3\sigma(I)$; keine Absorptionskorrektur. — Strukturlösung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXTL (Revision 4.1, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1983). 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 des Zwitterions wurden mit idealisierter Geometrie in die Verfeinerung einbezogen, im Falle der Wasserstoff-Atome des SiCH₂N-Fragments mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor. Das Acetonitril-Molekül liegt auf speziellen Lagen, weshalb das Stickstoff-Atom als Kohlenstoff-Atom verfeinert und die Wasserstoff-Atome der CH₃-Gruppe nicht berücksichtigt wurden. Das Stickstoff- und das Kohlenstoff-Atom des N≡C-Fragments wurden in statistischer Verteilung als Kohlenstoff-Atom C(26) mit voller Besetzung verfeinert und liegen auf Wyckoff-Position 8 (c); das Kohlenstoff-Atom der CH₃-Gruppe wurde als Kohlenstoff-Atom C(27) mit halber Besetzung ohne Wasserstoff-Atome verfeinert und liegt auf Wyckoff-Position 8 (c). Die Atome des Acetonitril-Moleküls wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. $R = 0.0546$, $R_w = 0.0348$ [$R_w = (\sum w^{1/2} \cdot |F_o - |F_c||) \cdot (\sum w^{1/2} \cdot |F_o|)^{-1}$], $R_y = 0.028$ [$R_y = [(\sum w \cdot |F_o - |F_c||^2) \cdot (\sum w \cdot F_o^2)^{-1}]^{1/2}$] für 289 Parameter mit Wichtung $w = [\sigma^2(F)]^{-1}$ [Restelektronendichte von +0,46 bis -0,40 e/Å³, nahe C(27)]. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [Å²] der Nichtwasserstoff-Atome von 3 · CH₃CN

Atom	x	y	z	U
Si	4274 (1)	1089 (1)	157 (1)	48 (1) *
O(1)	3903 (2)	1636 (2)	-322 (1)	49 (1) *
O(2)	4374 (2)	459 (1)	-408 (1)	49 (1) *
O(3)	3889 (2)	441 (2)	545 (1)	51 (1) *
O(4)	4065 (2)	1688 (1)	697 (1)	54 (1) *
N	5779 (2)	973 (2)	-113 (2)	46 (2) *
C(1)	4031 (3)	317 (2)	-1396 (2)	55 (2) *
C(2)	4065 (3)	683 (3)	-903 (2)	51 (2) *
C(3)	3789 (3)	1362 (3)	-851 (2)	48 (2) *
C(4)	3452 (3)	1657 (3)	-1289 (2)	59 (2) *
C(5)	2943 (3)	1545 (3)	-2267 (2)	70 (3) *
C(6)	2840 (3)	1157 (4)	-2736 (3)	93 (3) *
C(7)	3133 (3)	489 (3)	-2793 (2)	92 (3) *
C(8)	3535 (3)	220 (3)	-2359 (2)	81 (3) *
C(9)	3654 (3)	600 (3)	-1859 (2)	55 (2) *
C(10)	3353 (3)	1270 (3)	-1810 (2)	57 (2) *
C(11)	3616 (3)	1685 (2)	1667 (2)	44 (2) *
C(12)	3792 (2)	1379 (2)	1158 (2)	42 (2) *
C(13)	3683 (2)	656 (2)	1080 (2)	40 (2) *
C(14)	3438 (3)	242 (2)	1500 (2)	53 (2) *
C(15)	3109 (3)	139 (3)	2528 (2)	55 (2) *
C(16)	3038 (3)	433 (3)	3056 (2)	63 (3) *
C(17)	3107 (2)	1139 (3)	3129 (2)	55 (2) *
C(18)	3266 (2)	1559 (2)	2668 (2)	49 (2) *
C(19)	3375 (2)	1267 (2)	2117 (2)	40 (2) *
C(20)	3293 (2)	540 (2)	2046 (2)	39 (2) *
C(21)	5243 (3)	1182 (3)	316 (2)	54 (2) *
C(22)	5743 (3)	1391 (3)	-660 (2)	63 (2) *
C(23)	6489 (3)	1432 (3)	-882 (2)	75 (3) *
C(24)	6921 (3)	1002 (3)	-453 (3)	79 (3) *
C(25)	6514 (3)	1057 (3)	93 (2)	67 (3) *
C(26)	0	0	5280 (4)	148 (5) *
C(27)	0	0	5959 (7)	94 (6) *

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

Tab. 2, daraus berechnete ausgewählte Bindungslängen und -abstände in Tab. 1. Das verwendete Nummerierungsschema geht aus Abb. 1 hervor.

CAS-Registry-Nummern

3: 132724-17-5 / 3 · CH₃CN: 132724-18-6 / 4: 1558-25-4 / 5: 1558-33-4 / 6: 5926-26-1 / 7: 2212-11-5 / 8: 132724-15-3 / 9: 132724-16-4 / 2,3-Dihydroxynaphthalin: 92-44-4 / Pyrrolidin: 123-75-1

* Herrn Professor Ernst Mutschler zum 60. Geburtstag gewidmet.
 1) C. Strohmman, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **403** (1991) 63.

2) Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Metabolismus siliciumorganischer Wirkstoffe in der Ratte (vgl. hierzu: C. Strohmman, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1990) wurde das Silan C₆H₁₁(CH₃O)Si(C₆H₅)CH₂CH₂NC₄H₈ mit verschiedenen Brenzkatechin-Derivaten in Acetonitril umgesetzt. Dabei wurde nur die Abspaltung des Methoxy-Rests angestrebt (Si-OC-Spaltung); die ebenfalls erfolgenden Si-C-Spaltungen (Abspaltung einer Phenyl- und Cyclohexyl-Gruppe) waren wegen der vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (Raumtemp.) völlig unerwartet.

3) ^{3a)} D. Schomburg, R. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse. — ^{3b)} R. Krebs, *Dissertation*, TU Braunschweig, 1987.

4) Übersichten: ^{4a)} S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **131** (1986) 99. — ^{4b)} W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), S. 227–303, John Wiley & Sons, Chichester 1989. — ^{4c)} R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), S. 1241–1288, John Wiley & Sons, Chichester 1989. — ^{4d)} E. Lukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1989.

5) Ausgewählte Originalarbeiten: ^{5a)} A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **196** (1931) 160. — ^{5b)} C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3170. — ^{5c)} F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6973. — ^{5d)} R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* **3** (1984) 341. — ^{5e)} R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Organometallics* **3** (1984) 347. — ^{5f)} R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2009. — ^{5g)} R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2016.

6) Neben den in Lit.^{1,3b)} beschriebenen zwitterionischen Spirosilicaten mit *vic*-Arendiolato(2-)-Liganden ist auch über strukturverwandte Verbindungen mit *vic*-Alkandiolato(2-)-Liganden [Lit.^{3b)}; C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1205] berichtet worden; die Strukturen dieser Verbindungen sind jedoch weder spektroskopisch noch röntgenstrukturanalytisch gesichert.

7) In diesem Zusammenhang sei auch auf die mögliche Existenz analog aufgebauter zwitterionischer Fluorosilicate hingewiesen, die anstelle von zwei Arendiolato(2-)- bzw. Alkandiolato(2-)-Liganden vier Fluor-Atome am Silicium-Atom tragen (vgl. hierzu: C. Dathe, *Dissertation*, TU Dresden, 1966). Die spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Absicherung der Struktur dieser Spezies steht aber bisher noch aus.

8) R. Tacke, A. Lopez-Mras, unveröffentlichte Ergebnisse.

9) Neben diesen luftstabilen Kristallen fiel bei Umkristallisationsversuchen vereinzelt auch ein kleinerer Anteil an deutlich größeren Kristallen an (Kantenlängen bis zu 2 mm; gleicher Bravais-Gittertyp, identische Gitterkonstanten; identische ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren), die jedoch an der Luft sofort trübe wurden (Zersetzung).

10) Diese Angabe bezieht sich auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide (TBP) zur idealen quadratischen Pyramide (QP) entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation [berechnet gemäß Lit.^{4b)}; vgl. hierzu auch: R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3318; E. L. Muettterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1748]. In gleicher Weise wurden in der Literatur auch die Geometrien ionischer Spirosilicate charakterisiert (vgl. hierzu z. B. Lit.^{4b)}).

11) C. Strohmman, A. Lopez-Mras, G. Mattern, J. Sperlich, R. Tacke, unveröffentlichte Ergebnisse.

- ¹²⁾ E. A. Williams in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), S. 511–544, John Wiley & Sons, Chichester 1989.
- ¹³⁾ R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 51.
- ¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55314, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10/91]