

destilliert. 2-Vinylpyridin (2-VP) wurde 24 h über Calciumhydrid getrocknet, entgast und im Vakuum destilliert. Üblicherweise bestand ein Polymerisationsansatz aus einer Lösung von 20–25 g 2-VP in ca. 500 mL THF. Die Polymerisation wurde bei etwa -90°C durch *s* BuLi initiiert, dabei wurde die Lösung dunkelrot. Nach Beendigung der Polymerisation wurden die „lebenden“ Anionen mit einem Überschuß an Ethylenoxid versetzt. Anschließend wurden die Ketten mit Hydroxyendgruppen mit einem Überschuß an Methacrylsäurechlorid bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h verestert. Das resultierende Makromonomer wurde dreimal durch Fällung aus einer 2-Propanol-Lösung mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) gereinigt und aus Benzol gefriergetrocknet.

Für die radikalische Polymerisation wurden 20 mg AIBN, gereinigt durch Umkristallisation aus Methanol, in 20 mL Aceton oder Pyridin gelöst; die Lösung wurde vorsichtig entgast. Anschließend wurden 5 mg Makromonomer in 2.5 mL der Initiatorlösung innerhalb von 12 h gelöst. Die extrem viskose Lösung wurde eine Woche in einem Thermostatbad bei 60°C gehalten. Während der Polymerisation trennten sich die Phasen in eine polymakromonomerreiche Gelphase und eine flüssigviskose Solphase, bis gegen Ende der Reaktion nur noch die Gelphase vorhanden war. Zugabe von mehr Aceton oder Pyridin führte zu einer homogenen Lösung, aus der das Polymer mit Petrolether ausgefällt wurde. Die maximale Polymerausbeute betrug ungefähr 70%. Abtrennen von nicht umgesetztem Makromonomer gelang durch Fällen mit 2-Propanol/Petrolether (1/2).

Die AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope-III-Gerät (Digital Instruments, St. Barbara, USA) bei Raumtemperatur im „tapping mode“ [6] bei einer Resonanzfrequenz von ungefähr 300 kHz aufgenommen. Die Federkonstante der verwendeten Si-Spitzen betrug $\approx 50 \text{ Nm}^{-1}$. In diesem Modus wird ein Federbalken mit einer scharfen Spitze durch einen Piezokristall nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Wenn die Spitze die Oberfläche berührt, ändern sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der Oszillation, wodurch die Aufnahme von Bildern mit einem topographischen oder viskoelastischen Kontrast möglich wird [7–9].

Eingegangen am 13. Juni 1997 [Z10544]

Stichwörter: Nanostrukturen • Polymakromonomere • Polymere • Rasterkraftmikroskopie

- [1] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, 23, 5201.
- [2] M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 279.
- [3] G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1993**, 26, 2825.
- [4] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 137, 495.
- [5] M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle, R. Ries, M. Schmidt, K. Kajiwara, H. Urakawa, I. Wataoka, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1472.
- [6] Q. Zhong, D. Inniss, V. B. Elings, *Surf. Sci.* **1993**, 290, L688.
- [7] M. Radmacher, M. Fritz, C. M. Kacher, J. P. Cleveland, P. K. Hansma, *Biophys. J.* **1996**, 70, 556.
- [8] R. G. Winkler, J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, P. Reineker, O. Marti, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 8908.
- [9] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P.-J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock, G. A. D. Briggs, *Nanotechnology* **1997**, 8, 67.
- [10] S. S. Sheiko, M. Möller, E. M. C. M. Reuvekamp, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 5675.
- [11] K. G. Soga, H. Guo, M. J. Zuckermann, *Europhys. Lett.* **1995**, 29, 531.
- [12] D. F. Siqueira, K. Kohler, M. Stamm, *Langmuir* **1995**, 11, 3092.
- [13] P.-Y. Lai, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 586.
- [14] A. S. Dimitrov, C. D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1994**, 10, 432.
- [15] C. C. van der Linden, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, *Macromolecules* **1996**, 29, 1172.
- [16] A. Matsuyama, K. Umemoto, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1594.
- [17] A. R. Khokhlov, F. F. Ternovsky, E. A. Zheligovskaya, *Makromol. Chem. Theory Simul.* **1993**, 2, 151.

β -Donorbindungen in Molekülen mit SiON-Einheiten**

Norbert W. Mitzel* und Udo Losehand

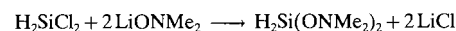
Professor Evelyn A. V. Ebsworth gewidmet

Wir berichten hier über $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$, die beiden einfachsten synthetisierbaren Verbindungen mit einer SiON-Atomsequenz, bei denen erstmals deutlich das Auftreten einer SiN- β -Donorbindung nachgewiesen wird. Vor kurzem haben wir über die (4+4)-Koordination am Siliciumzentrum in $\text{Si}(\text{ONMe}_2)_4$ berichtet.^[1] Der SiON-Winkel ist hier gegenüber dem SiOC-Winkel im isoelektronischen $\text{Si}(\text{OCHMe}_2)_4$ um mehr als 16° komprimiert. Nach ab-initio-Rechnungen an $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und $\text{FH}_2\text{SiONMe}_2$ wurden enge SiON-Winkel (102.5 bzw. 90°) und kurze SiN-Abstände vorausgesagt,^[1] doch stand der experimentelle Nachweis dieser extremen Bindungssituation in SiON-Einheiten noch aus. Die Kenntnis des Auftretens von SiN- β -Donorbindungen in SiON-Verbindungen ist bedeutsam für das Verständnis der Wirkung von *O*-silylierten Hydroxylaminen und Oximen als Vernetzungs-^[2] und Beschleunigungsreagentien^[3] bei der Herstellung von Siliconpolymeren niedriger Molekülmasse, die man in der Elektrotechnik, im Bauwesen und in der Medizin anwenden könnte. Die Beschleunigung der Hydrolyse oder Alkoholyse von SiH-Bindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Verbindungen des Typs HONR_2 wurde ebenfalls erst kürzlich entdeckt^[4] und kann mit einer solchen, in der Chemie der p-Blockelemente ungewöhnlichen Wechselwirkung erklärt werden.

Zahlreiche Versuche, $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ über eine Kondensation von H_3SiCl oder H_3SiBr mit HONMe_2 in Gegenwart einer Hilfsbase herzustellen, schlugen ebenso fehl wie die Reaktionen von HONMe_2 mit Silylaminen. Trotz der hohen Reaktivitäten dieser Reagentien erwies sich die Reaktion von H_3SiBr mit LiONMe_2 [Gl. (a)] in Me_2O als die beste Syntheseroute.



Analog dazu konnten wir $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ aus Dichlorsilan gewinnen [Gl. (b)]. Beide Verbindungen sind extrem hydro-



lyseempfindlich, aber nicht pyrophor. Obwohl sie gegenüber einer möglichen Umlagerung in die isomeren Aminosilanole $\text{HOSiH}_2\text{NMe}_2$ und $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ thermodynamisch instabil sind, können sie unzersetzt bis auf ca. 100°C erwärmt werden.

Die Identität der Verbindungen wurde durch NMR-Spektroskopie an den Kernen ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O und ^{29}Si , durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und durch Massenspektrome-

[*] Dr. N. W. Mitzel, Dipl.-Chem. U. Losehand
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13125
E-mail: N.Mitzel@lrz.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Unterricht, Kultus, Wissenschaft und Kunst (Bayerischer Habilitationsförderpreis 1996 für N. W. M.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung unterstützt. Herrn Professor H. Schmidbauer danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn J. Riede für die Sammlung der kristallographischen Daten.

trie bewiesen. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ (ca. -60°C) mußte ein Einkristall für eine Röntgenstrukturanalyse mit In-situ-Methoden gezüchtet werden.^[5] Im Kristall liegen Moleküle mit einer kristallographischen Spiegelebene vor, die einen SiON-Winkel von nur $102.63(5)^\circ$ und einen kurzen $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand von $2.453(1)\text{Å}$ aufweisen (Abb. 1; die Summe der van-der-Waals-Radien von

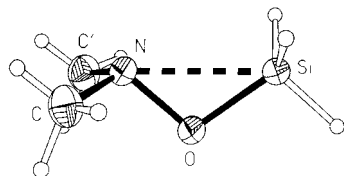


Abb. 1. Struktur von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ im Kristall. Die Si-N-β-Donorbindung ist gestrichelt dargestellt.

Si und N beträgt 3.54Å ^[6]). Dies stimmt ausgezeichnet mit den quantenchemischen Vorhersagen überein (Tabelle 1). Die Moleküle sind über O-Si-Kontakte (2.92Å) und nicht

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände[Å] und Bindungswinkel[°] von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ nach der Röntgenstrukturanalyse (RSA) und nach quantenchemischen Rechnungen.

	$\text{H}_3\text{SiONMe}_2$		$\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$	
	RSA	MP2/6-311G**[1]	RSA	MP2/6-31G*
Si-O	1.668(1)	1.682	1.656(1), 1.657(1)	1.699
O-N	1.471(1)	1.459	1.481(1), 1.477(1)	1.477
Si \cdots N	2.453(1)	2.454	2.300(1), 2.336(1)	2.333
Si-O-N	102.63(5)	102.5	94.16(7), 96.19(7)	94.2
O-Si-O			100.95(5)	101.5
C-N-O	105.50(6)	105.3	105.6(1)–106.8(1)	105.2
O-Si-H(1)	110.4(6)	111.5	109.3(7)–110.5(7)	110.2
O-Si-H(2)	101.7(8)	104.4		

über N-Si-Kontakte aggregiert (Abb. 2), was auf eine größere Basizität der Sauerstoffatome als die der Stickstoffatome hinweist. Dies impliziert zum einen die Belegung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom durch die β-Donorbindung zum Siliciumatom, zum anderen eine Erhöhung der Basizität des Sauerstoffatoms durch den engen SiON-Winkel.

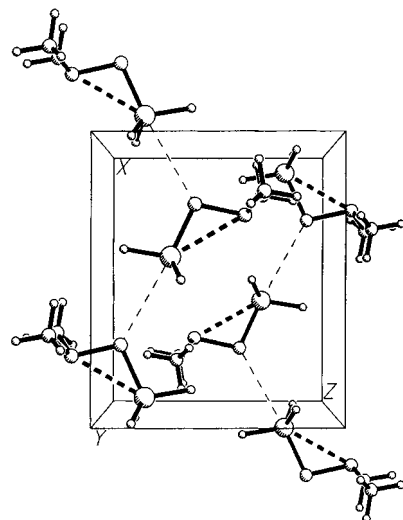


Abb. 2. Packung der Moleküle von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ im Kristall.

Unter Einbeziehung der O-Si-Wechselwirkung ergibt sich eine kristallographisch planare Koordinationsgeometrie am Sauerstoffatom (ähnlich wie bei MeOSiH_3 ,^[7] $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ ^[8] und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NOMe}$ ^[9]), dessen elektronische Situation deshalb weder mit einem sp^3 - noch mit einem sp^2 -Hybridmodell (enger SiON-Winkel) gut beschrieben werden kann.

Um eine Vorstellung von der Stärke einer SiN-β-Donorbindung zu bekommen, haben wir an $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ eine Reihe von quantenchemischen Geometrieoptimierungen^[10] auf dem MP2/6-31G*-Niveau durchgeführt mit sukzessiv variiertem, aber fixiertem SiON-Winkel (Abb. 3). Auf der Grundlage

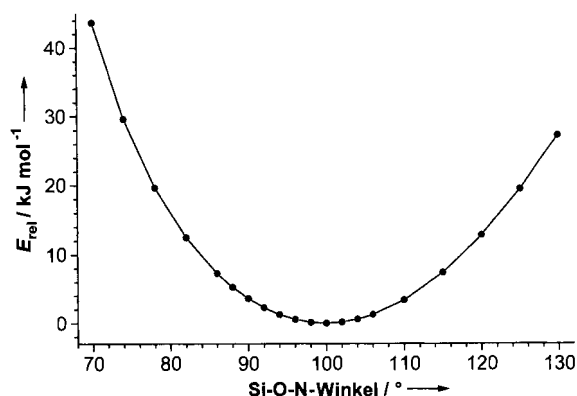


Abb. 3. Relative Energieinhalte (MP2/6-31G*) von $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ bei unterschiedlichen fixierten SiON-Bindungswinkeln.

eines Vergleichs mit den SiOC-Winkeln in isoelektronischen, aber nicht zur Bildung von SiN-β-Donorbindungen befähigten Molekülen mit SiOC-Einheiten (z. B. H_3SiOMe : 120.1° ,^[7] $\text{Si}(\text{OCHMe}_2)_4$: 124.7° ^[11]) läßt sich der SiON-Winkel bei hypothetischem Fehlen der β-Donorbindung auf 120° schätzen, was gemäß Abbildung 3 einem Energiegewinn von ca. 15kJ mol^{-1} entspricht.

Eine noch stärkere SiN-β-Donorbindung liegt in der Verbindung $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ vor, von der wir ebenfalls durch In-situ-Methoden einen Einkristall erhielten (Abb. 4).^[5] Die

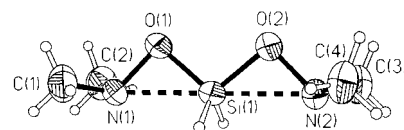


Abb. 4. Struktur von $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ im Kristall.

SiON-Winkel in dieser Verbindung betragen im Durchschnitt lediglich 95.1° , und die Si \cdots N-Abstände sind mit $2.300(1)$ und $2.336(1)\text{Å}$ noch um ca. 0.1Å kürzer als in $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$. Die Aufweitung der Koordinationssphäre am Siliciumatom ($4+2$) bewirkt, daß der OSiO-Winkel auf nur $100.95(5)^\circ$ komprimiert wird. In $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und stärker noch in $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ sind die NO-Bindungen gegenüber denen in HONMe_2 um mehr als 0.02Å aufgeweitet. Zwischen $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ -Molekülen bestehen keine intermolekularen O-Si-Wechselwirkungen.

Die vorliegenden Ergebnisse verdeutlichen, daß recht starke β-Donorbindungen auch zwischen p-Blockelementatomen möglich sind. Um solche Bindungen besser zu verstehen, sind jedoch noch weitere Strukturanalysen dieser

und ähnlicher Verbindungen notwendig. Kinetische Studien an $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$, das wir ebenfalls hergestellt haben, sollten Aufschluß darüber geben, wie sehr die Aufweitung der Koordinationssphäre am Siliciumatom beschleunigend auf nucleophile Substitutionsreaktionen wirkt.

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden bei 21 °C von C_6D_6 -Lösungen aufgenommen.

$\text{H}_2\text{SiONMe}_2$: Zu einer Lösung von 1.7 g HONMe_2 (28 mmol) in 50 mL Pentan werden bei 0 °C 1.8 g *n*-Butyllithium (28 mmol, 1.8 M in Hexan) tropfenweise zugegeben, dann wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel werden bei –196 °C ca. 5 mL Dimethylether und anschließend 3.1 g Bromsilan (28 mmol) einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf –30 °C gebracht und 2 h gerührt. Die flüchtigen Produkte werden mit dem Lösungsmittel abkondensiert, und $\text{H}_2\text{SiONMe}_2$ wird durch fraktionierende Kondensation durch mehrere Kühlfallen (–50, –78, –100, –196 °C) bei –78 °C aus dem Gasstrom ausgefroren. ^1H -NMR: δ = 2.32 (s, 6H; H_3C), 4.58 (s, 3H; H_2Si); ^{13}C -NMR: δ = 49.1 (qq, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 135.4 Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 5.4 Hz; CH_3); $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DEPT): δ = –234.0 (s); $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 112.1 (s); ^{29}Si -NMR (DEPT): δ = –49.5 (q, $^1\text{J}(\text{Si},\text{H})$ = 219.3 Hz); IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 2177 cm^{-1} (s), $\nu(\text{SiH})$.

$\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$: 6.9 g HONMe_2 (0.11 mol) werden in 25 mL Diethylether vorgelegt, bei 0 °C werden 2.5 g Methylolithium (0.11 mol, 1.60 M Lösung in Diethylether) tropfenweise zugegeben, dann wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Auf die Suspension werden bei –196 °C 5.7 g Dichlorsilan (56 mmol) kondensiert, und bei –78 °C wird 1 h gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur kondensiert man die flüchtigen Komponenten vom Salz ab. Durch fraktionierende Kondensation (–35, –35, –78, –196 °C) werden 4.2 g $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ (50%) als luftempfindliche, farblose Flüssigkeit (Schmp.: 0 °C) isoliert (–35 °C-Falle). ^1H -NMR: δ = 2.42 (s, 12H; H_3C), 4.70 (s, 2H; H_2Si); ^{13}C -NMR: δ = 49.7 (qq, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 135.4 Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 5.4 Hz; CH_3); $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DEPT): δ = –249.2 (s); $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 141.1 (s); ^{29}Si -NMR (DEPT): δ = –49.8 (t, $^1\text{J}(\text{Si},\text{H})$ = 256.2 Hz); IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 2193 cm^{-1} (s), $\nu(\text{SiH})$; MS (CI): m/z : 149 [$\text{M}^+ - 1$].

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z10547]

Stichwörter: Donor-Acceptor-Bindungen • Hydride • Hydroxylamine • Silicium • Strukturaufklärung

- [8] A. J. Blake, M. Dyrbush, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1–3.
- [9] N. W. Mitzel, E. Breuning, A. J. Blake, H. E. Robertson, B. A. Smart, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2664–2668.
- [10] Die Rechnungen wurden ausgeführt mit Standardmethoden, die in Gaussian 94 implementiert sind: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision C.2, Gaussian, Pittsburgh (PA), USA, **1995**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Version 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instrumentation, Madison (WI), USA, **1995**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX93, Universität Göttingen, **1993**.

Eine neue Technik zum Aufbau dünner, definierter Multischichtfilme**

André Laschewsky,* Bernd Mayer, Erik Wischerhoff, Xavier Arys, Alain Jonas, Martti Kauranen und André Persoons

Zur Herstellung ultradünner Multischichtfilme durch Selbstorganisation werden derzeit hauptsächlich drei Techniken verwendet: die Langmuir-Blodgett-Technik,^[1] die chemische Selbstorganisation mit schrittweiser Aktivierung der Oberfläche^[1,2] und die abwechselnde Physisorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte.^[3] Alle diese Techniken haben ihre Vor- und Nachteile.^[4] Wir haben kürzlich ein neues Verfahren vorgestellt, das Merkmale der „klassischen“ Methoden miteinander verbindet und so die Möglichkeit bietet, von deren Stärken zu profitieren und einige ihrer Nachteile zu vermeiden. Bei diesem Verfahren folgt der Physisorption eines reaktiven Polyions durch elektrostatische Wechselwirkungen (ähnlich der Physisorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte) eine chemische Aktivierung (ähnlich der chemischen Selbstorganisation) mit einem Reagens niedriger relativer Molekülmasse, um die Ladung an der Oberfläche umzukehren (Coatings by Multiple Polyelectrolyte Adsorption/Surface Activation, CoMPAS, Abb. 1).^[5] Die Verwendung eines polymeren Adsorbats unterscheidet CoMPAS von den verwandten Techniken der schrittweisen Chemisorption/Aktivierung nach H. Katz et al.^[6] oder der Chemisorption/Polymerisation nach T. Marks et al.^[7] Der polymere Charakter des Adsorbats macht diese Methode weniger empfindlich gegen die Fortpflanzung von Defekten in höheren Schichten. Ferner erfordert CoMPAS nur eine minimale Geräteausstattung und ist relativ schnell (< 1 h pro Schicht).

[*] Prof. A. Laschewsky, Dr. B. Mayer, Dr. E. Wischerhoff
Département de Chimie, Université Catholique de Louvain
1, Place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Telefax: Int. + 10/47-2836
E-mail: laschewsky@cico.ucl.ac.be
X. Arys, Prof. A. Jonas
Département des Sciences des matériaux et des procédés
Université Catholique de Louvain
Dr. M. Kauranen, Prof. A. Persoons
Département Scheikunde, Katholieke Universiteit Leuven
B-3001 Heverlee (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DG Recherche Scientifique der französischen Gemeinschaft von Belgien (Förder-Nr. 94/99-173) und vom belgischen Staat (Services du Premier Ministre – Services fédéraux des Affaires scientifiques, programme PA14/11) finanziell unterstützt.

- [1] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143–4148.
- [2] a) J. Patzke, E. Wohlfarth, *Chem.-Ztg.* **1973**, *97*, 176–180; b) H. Lücke, *Adhäsion* **1968**, *12*, 353–365.
- [3] M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes: Derivatives of Nitrogen and Phosphorus*, Vol. 2, Harwood Academic Publishers, Chur, Schweiz, **1991**.
- [4] Y. Hamada, S. Mori, *Proc. 29th Organosilicon Symp.*, Evanston, USA, **1996**.
- [5] Röntgenstrukturanalysen. a) Allgemeines: Enraf-Nonius-Turbo-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω/θ -Scans. Strukturlösung: Direkte Methoden mit SHELXTL-PC[11]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und mit isotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert (SHELXL-93[12]). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100491“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). b) $\text{H}_2\text{SiONMe}_2$: Orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $a = 8.134(1)$, $b = 7.025(1)$, $c = 9.690(1)$ Å, $V = 553.70(12)$ Å³ bei 133 K. $2\theta_{\text{max}} = 72^\circ$, 1365 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.008$), davon 1151 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. 48 variierte Parameter, $R(F)$ (beob.) = 0.033, $wR(F^2)$ = 0.097, max./min. Restelektroendichte 0.46/–0.56 e Å^{–3}. c) $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$: Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 21.453(1)$, $b = 6.799(1)$, $c = 12.609(1)$ Å, $V = 1761.9(3)$ Å³ bei 223 K. $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 1717 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.031$), davon 1451 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Extinktionskorrektur (Extinktionsparameter[12] zu 0.027(2) verfeinert), 139 variierte Parameter, $R(F)$ (beob.) = 0.035, $wR(F^2)$ = 0.105, max./min. Restelektroendichte 0.36 und –0.39 e Å^{–3}.
- [6] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1989**.
- [7] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2093–2099.