

# Zur Existenz zwitterionischer $\lambda^5$ -(Ammonioorganyl)tetrafluorosilicate: Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur von Tetrafluoro(pyrrolidiniomethyl)silicat

Reinhold Tacke<sup>\*a</sup>, Joachim Becht<sup>a</sup>, Günter Mattern<sup>b</sup> und Werner F. Kuhs<sup>b</sup>

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

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

Eingegangen am 6. März 1992

**Key Words:** Fluorosilicates, zwitterionic / Pentacoordinate silicon

## On the Existence of Zwitterionic $\lambda^5$ -(Ammonioorganyl)tetrafluorosilicates: Synthesis and Crystal and Molecular Structure of Tetrafluoro(pyrrolidiniomethyl)silicate

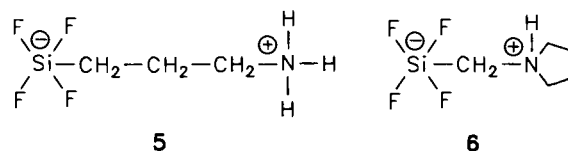
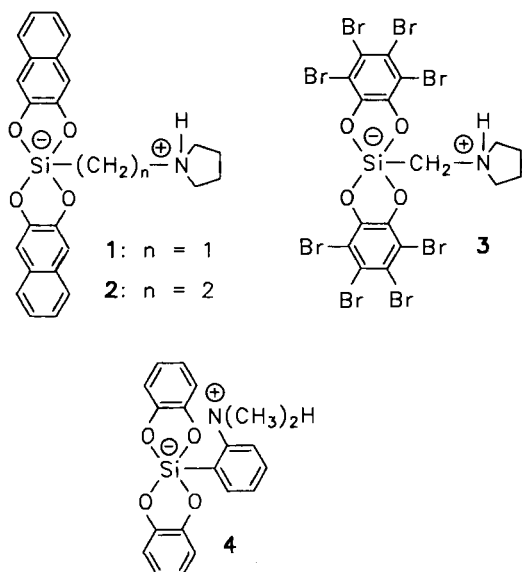
The zwitterionic tetrafluoro(pyrrolidiniomethyl)silicate (**6**) was synthesized by the reaction of trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silane (**7**) with hydrogen fluoride in ethanol/hydrofluoric acid (yield 83%). **6** crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with two crystallographically distinct molecules in the asymmetric unit. In both molecules the pentacoordinate silicon

atom is surrounded by four fluorine atoms and one carbon atom, the latter being in an equatorial position. The coordination polyhedron of the silicon atoms can be described as a slightly distorted trigonal bipyramid. The zwitterionic structure was also proved for dissolved **6** (solution in  $CD_3CN$ , NMR-spectroscopic studies).

In vorangegangenen Mitteilungen<sup>[1]</sup> haben wir über die Synthese und Struktur einer Reihe von zwitterionischen  $\lambda^5$ -Bis[*vic*-arendiolato(2-)](ammonioorganyl)silicaten berichtet. Beispiele für diese Stoffklasse sind die Verbindungen **1** ·  $CH_3CN$ <sup>[1b]</sup>, **2** ·  $CH_3CN$ <sup>[1a]</sup>, **3** ·  $CH_3CN$ <sup>[1c]</sup> und **4**<sup>[1d]</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sind wir der Frage nachgegangen, ob sich auch von **1–4** abzuleitende  $\lambda^5$ -(Ammonioorganyl)tetrafluorosilicate synthetisieren lassen, in denen die beiden *vic*-Arendiolato(2-)-Liganden durch jeweils vier Fluoro-Liganden ersetzt sind.

Ein wichtiger Ausgangspunkt unserer diesbezüglichen Untersuchungen waren Literaturhinweise<sup>[2]</sup>, wonach die Umsetzung von (3-Aminopropyl)triethoxysilan,  $(C_2H_5O)_3-$

$SiCH_2CH_2CH_2NH_2$ , mit Flußsäure zu dem zwitterionischen (3-Ammoniopropyl)tetrafluorosilicat (**5**) führen soll. Als Beleg für die Identität von **5** wurden die Ergebnisse von Elementaranalysen (C, H, F) angeführt; eine weitergehende strukturelle Absicherung durch spektroskopische Untersuchungen wurde nicht vorgenommen. Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung des mit **5** strukturverwandten Tetrafluoro(pyrrolidiniomethyl)silicats (**6**) gelang uns nun erstmalig der zweifelsfreie Nachweis eines zwitterionischen  $\lambda^5$ -(Ammonioorganyl)tetrafluorosilicats<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung von **6**.

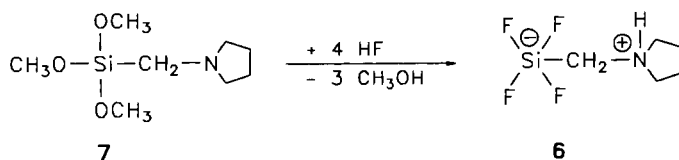


## Ergebnisse und Diskussion

Das zwitterionische  $\lambda^5$ -Spirosilicat **6** wurde durch Reaktion von Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan<sup>[1b]</sup> (**7**) mit Fluorwasserstoff in einem Ethanol/Flußsäure-Gemisch bei 0°C hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von Ethanol aus der Reaktionslösung ausgefällt und nach Kristallisation aus Methanol mit einer Ausbeute von 83% rein isoliert. Kristallisation des Rohproduktes aus Acetonitril oder Wasser führte zu der gleichen Ausbeute.

Die in klaren, quaderförmigen Kristallen anfallende Verbindung **6** besitzt mit 188°C einen vergleichsweise hohen

Schmelzpunkt, der mit einer zwitterionischen Struktur gut zu vereinbaren ist. Auch die sehr schlechte Löslichkeit in unpolaren und die deutlich bessere Löslichkeit in polaren organischen Solvenzien steht hiermit in Übereinstimmung. Die Identität von **6** folgt schließlich zweifelsfrei aus Elementaranalysen (C, H, F, N), NMR-Untersuchungen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) und EI-MS- und FAB-MS-Untersuchungen sowie aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in Abb. 1 und Tab. 1 zusammengefaßt<sup>[4]</sup>. Das  $\lambda^5$ -Silicat **6** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (Molekül I und II) in der asymmetrischen Einheit, die sich bezüglich der geometrischen Verhältnisse allerdings nur wenig voneinander unterscheiden (Abb. 1). Aufgrund der dynamischen Fehlordnung der Atome im Kristall mußten jeweils zwei Kohlenstoff-Atome der Pyrrolidinio-Gruppe von Molekül I [C(3) und C(4)] und Molekül II [C(8) und C(9)] mit jeweils zwei getrennten Lagen und mit halber Besetzung behandelt werden [ $\rightarrow$  C(31), C(32), C(41), C(42); C(81), C(82), C(91), C(92)]. Eine dynamische Fehlordnung der Moleküle in der Hochtemperaturphase könnte die Ursache des beobachteten Phasenübergangs sein.

Die Koordinationspolyeder um die Silicium-Atome der beiden Moleküle lassen sich in erster Näherung als trigonale Bipyramiden beschreiben. Zwei der vier Fluor-Atome nehmen dabei jeweils die axialen Positionen ein, während die beiden anderen Fluor-Atome und die Pyrrolidiniomethyl-Gruppe die äquatorialen Positionen besetzen. Die beiden axialen Si–F-Bindungen sind mit 1.647 und 1.692 Å (Molekül I) bzw. 1.648 und 1.697 Å (Molekül II) deutlich länger als die beiden äquatorialen Si–F-Bindungen mit 1.605 und 1.589 Å (Molekül I) bzw. 1.595 und 1.598 Å (Molekül II). Die F–Si–F-Bindungswinkel weichen nur wenig von den Idealwerten von  $180^\circ$  (Molekül I:  $178.8^\circ$ ; Molekül II:  $179.8^\circ$ ),  $120^\circ$  (Molekül I:  $116.6^\circ$ ; Molekül II:  $115.4^\circ$ ) und  $90^\circ$  ab (Molekül I:  $87.7\text{--}91.1^\circ$ ; Molekül II:  $88.3\text{--}91.6^\circ$ ), wobei die Abweichungen für die  $F_{\text{aq}}\text{--Si--}F_{\text{aq}}$ -Winkel am stärksten sind. Für die  $F_{\text{aq}}\text{--Si--C}$ -Winkel wurden Werte von  $120.4$  und  $123.1^\circ$  (Molekül I) bzw.  $121.7$  und  $122.9^\circ$  (Molekül II), für die  $F_{\text{ax}}\text{--Si--C}$ -Winkel Werte von  $88.6$  und  $92.0^\circ$  (Molekül I) bzw.  $88.5$  und  $91.6^\circ$  (Molekül II) bestimmt. Der im Vergleich zu den Fluor-Atomen größere Raumbedarf der Pyrrolidiniomethyl-Gruppe dürfte dafür verantwortlich sein, daß der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Fluor-Atomen jeweils verkleinert ist (Molekül I:  $116.6^\circ$ ; Molekül II:  $115.4^\circ$ ) und am stärksten vom Idealwert von  $120^\circ$  abweicht. Analog zu dem zwitterionischen  $\lambda^5$ -Silicat **6** wurden auch für alle bisher mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten ionischen  $\lambda^5$ -Silicate trigonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder beobachtet (Anionen:

$[\text{SiF}_5]^-$ <sup>[5]</sup>,  $[\text{RSiF}_4]^-$ <sup>[6,7]</sup>,  $[\text{R}_2\text{SiF}_3]^-$ <sup>[5,8–10]</sup>,  $[\text{R}_3\text{SiF}_2]^-$ <sup>[8]</sup>,  $[\text{O-C}_6\text{H}_4(\text{SiPhF}_2)_2\text{F}]^-$ <sup>[11]</sup>, R = Organyl). Hinweise auf inter- bzw. intramolekulare N–H $\cdots$ F-Wasserstoff-Brückenbindungen im Kristall von **6** wurden nicht gefunden. Das Kristallgitter von **6** wird somit aus molekularen  $\lambda^5$ -Silicaten aufgebaut.

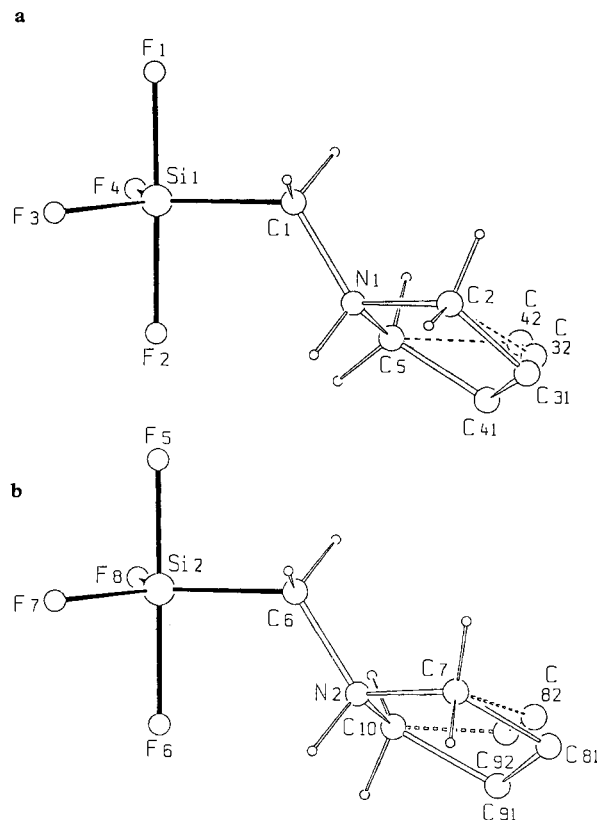


Abb. 1. Struktur von Molekül I (a) und Molekül II (b) im Kristall von **6** mit Numerierungssystem. Die Wasserstoff-Atome der Pyrrolidinio-Gruppen sind nur teilweise abgebildet (vgl. hierzu den exp. Teil). – Ausgewählte Bindungsabstände [Å] (Molekül I): Si(1)–F(1) 1.647(2), Si(1)–F(2) 1.692(2), Si(1)–F(3) 1.605(2), Si(1)–F(4) 1.589(2), Si(1)–C(1) 1.882(3); ausgewählte Bindungswinkel  $^\circ$  (Molekül I): F(1)–Si(1)–F(2)  $178.8(1)$ , F(1)–Si(1)–F(3)  $91.1(1)$ , F(1)–Si(1)–F(4)  $91.1(1)$ , F(1)–Si(1)–C(1)  $88.6(1)$ , F(2)–Si(1)–F(3)  $87.7(1)$ , F(2)–Si(1)–F(4)  $89.4(1)$ , F(2)–Si(1)–C(1)  $92.0(1)$ , F(3)–Si(1)–F(4)  $116.6(1)$ , F(3)–Si(1)–C(1)  $120.4(1)$ , F(4)–Si(1)–C(1)  $123.1(1)$ . Ausgewählte Bindungsabstände [Å] (Molekül II): Si(2)–F(5) 1.648(2), Si(2)–F(6) 1.697(2), Si(2)–F(7) 1.595(2), Si(2)–F(8) 1.598(2), Si(2)–C(6) 1.879(3); ausgewählte Bindungswinkel  $^\circ$  (Molekül II): F(5)–Si(2)–F(6)  $179.8(1)$ , F(5)–Si(2)–F(7)  $91.5(1)$ , F(5)–Si(2)–F(8)  $91.1(1)$ , F(5)–Si(2)–C(6)  $88.5(1)$ , F(6)–Si(2)–F(7)  $88.3(1)$ , F(6)–Si(2)–F(8)  $89.0(9)$ , F(6)–Si(2)–C(6)  $91.6(1)$ , F(7)–Si(2)–F(8)  $115.4(1)$ , F(7)–Si(2)–C(6)  $121.7(1)$ , F(8)–Si(2)–C(6)  $122.9(1)$ .

Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von **6** in  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$  haben gezeigt, daß zwitterionische Spezies vorliegen. So deutet die chemische Verschiebung von  $\delta = -122.9$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum auf ein pentakoordiniertes Silicium-Atom und die chemische Verschiebung für die  $\text{CCH}_2\text{N}$ -Protonen ( $\delta = 2.8\text{--}3.0, 3.5\text{--}3.7$ ) auf ein Ammonium-Stickstoff-Atom hin<sup>[12]</sup>. Über die strukturellen Verhältnisse in wäßriger Lösung besteht indessen noch Unklarheit. Die für dieses System beobachtete che-

mische Verschiebung von  $\delta = -171.7$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum deutet auf das Vorliegen eines hexakoordinierten Silicium-Atoms hin, und der  $\delta$ -Wert für die  $\text{CCH}_2\text{N}$ -Protonen (2.8–3.0, 3.5–3.7) läßt die Annahme eines Ammonium-Stickstoff-Atoms als gerechtfertigt erscheinen. Über die Natur dieser Spezies kann bisher allerdings nur spekuliert werden. Da sich **6** praktisch verlustfrei aus heißem Wasser umkristallisieren läßt, bleibt jedoch als Faktum festzuhalten, daß die genannten NMR-Befunde nicht mit einer Zersetzung der Verbindung in wäßriger Lösung zusammenhängen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) und der Wacker-Chemie GmbH (Burghausen) unterstützt. Herrn Dr. C. Dathe (Dresden) sei für wertvolle Diskussionen gedankt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskop Leitz Laborlux S mit Heitzisch M 310. –  $^1\text{H}$ -NMR [Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$ , externer Standard TMS ( $\delta = 0$ ); Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ , externer Standard  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\delta = 0$ )]: Bruker AM-400 (400.1 MHz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR [Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$ , interner Standard  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta = 1.30$ ); Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ , externer Standard  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  ( $\delta = 0$ )]: Bruker AM-400 (100.6 MHz). Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. –  $^{19}\text{F}$ -NMR [Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$ , interner Standard  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0$ )]: Bruker AC-200 (188.3 MHz). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR [Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$ , externer Standard TMS ( $\delta = 0$ )]: Bruker WP-300 (59.6 MHz). – EI-MS (70 eV): Varian MAT-711. – FAB-MS (Xenon als Neutralgas, 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Finnigan-MAT 8430. Für die  $m/z$ -Werte für die Molekül-Ionen und ausgewählten charakteristischen Fragmente wurden jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit herangezogen ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ). – Zur Synthese von **6** wurden Polypropylen- und Nalgene®-Bechergläser [Poly(4-methyl-1-penten)] eingesetzt. Für Filtrationen kamen Polypropylen-Saugflaschen und -Büchnertrichter sowie handelsübliches Filterpapier zum Einsatz. – Trimethoxy(pyrrolidinomethyl)silan (**7**) wurde gemäß Lit. <sup>[1b]</sup> hergestellt.

**Tetrafluoro(pyrrolidinomethyl)silicat (6):** Zu einer Lösung von 14.0 g 40proz. Flußsäure (0.28 mol HF) in 20 ml Ethanol tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 10.3 g (0.05 mol) **7** in 30 ml Ethanol. Die resultierende klare Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt und sodann mit 150 ml Ethanol versetzt, worauf ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert, indem man in 150 ml siedendem Methanol löste und sodann langsam auf Raumtemp. abkühlen ließ. Ausb. 7.85 g (83%) klare, quaderförmige Kristalle, Schmp. 188°C. Die Kristallisation aus Wasser und Acetonitril führte zu dem gleichen Resultat. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.8$ –2.2 (m, 4H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 2.6–2.7 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.8–3.0 und 3.5–3.7 (m, 4H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ), NH nicht lokalisiert. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.9$ –2.0 und 2.0–2.1 (m, 4H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 2.3 (breites s, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.8–3.0 und 3.5–3.7 (m, 4H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 23.9$  ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 47.2 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.2 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 25.5$  ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 54.3 (breit, nicht aufgelöste Kopplungen;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 59.9 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ ). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -120.8$ . –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -122.9$  (breit). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -171.7$  (breit). – EI-MS:  $m/z$  (%) = 169 (43) [(M – HF) $^+$ ], 84 (100)

[ $\text{CH}_2=\text{NC}_4\text{H}_8^+$ ]. – FAB-MS (negative Ionen):  $m/z$  (%) = 188 (100) [M – H $^+$ ]; (positive Ionen): 170 (100) [M – F $^-$ ], 84 (10) [ $\text{CH}_2=\text{NC}_4\text{H}_8^+$ ].

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}_4\text{NSi}$  (189.2)

Ber. C 31.74 H 5.86 F 40.16 N 7.40

Gef. C 31.9 H 5.9 F 40.1 N 7.4

**Röntgenstrukturanalyse von 6** <sup>[4]</sup>: Kristalldaten:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}_4\text{NSi}$ ;  $M = 189.2$ ; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 12.466(3)$ ,  $b = 11.574(2)$ ,  $c = 12.649(3)$  Å,  $\beta = 115.39(2)^\circ$ ;  $V = 1648.74$  Å $^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$  Mg · m $^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.239$  mm $^{-1}$ . – Datensammlung und Auswertung: Ein durch Kristallisation von **6** aus Acetonitril erhaltener transparenter Einkristall (0.25 · 0.50 · 0.50 mm) wurde an einem Glasfaden befestigt. Die Reflexintensitäten wurden bei 10°C mit einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer vom Typ Syntex R3 [(Mo-K $\alpha$ )-Strahlung, Graphitmonochromator] gemessen,  $2\theta$ -Bereich 4.5–54°; Scanzeit: Wyckoff-Scan, 4–12° min $^{-1}$ , intensitätsabhängig; 12774 Reflexe gemessen, zu 3592 unabhängigen gemittelt, davon 2539 mit  $I > 3\sigma(I)$  zum Verfeinern benutzt. Eine Messung bei tieferer Temperatur konnte nicht durchgeführt werden, da die Verbindung beim weiteren Abkühlen eine Phasenumwandlung durchläuft. Eine temperaturabhängige Untersuchung der Aufspaltung der 500-, 060- und 004-Reflexe ergab eine kontinuierliche Zunahme des Aufspaltungsgrades ab –10°C, wobei der 500-Reflex praktisch nicht, der 060-Reflex am stärksten betroffen war. Diese Reflexaufspaltungen sind reversibel und können durch systematische Zwillingsbildung zweier Individuen trikliner Symmetrie erklärt werden. Da Reflexverbreiterungen von  $<0.01^\circ$  mit dem verwendeten Diffraktometer nicht mehr nachgewiesen werden können und eine exakte Festlegung des Phasenübergangs dadurch nicht möglich ist, wurde die Datensammlung 20°C oberhalb der tiefstmöglichen Phasenübergangstemperatur durchgeführt. – Strukturlösung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELX-76 <sup>[13]</sup>. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Atome C(31), C(32), C(41), C(42),

Tab. 1. Lageparameter und atomare Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Nichtwasserstoff-Atome von **6**. Äquivalenter isotroper atomarer Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Si(1)	0.29415(6)	0.05301(6)	0.33934(6)	0.0505(2)
F(1)	0.1509(1)	0.0641(2)	0.3029(2)	0.0836(7)
F(2)	0.4411(1)	0.0385(1)	0.3769(1)	0.0590(6)
F(3)	0.2879(2)	–0.0850(1)	0.3481(2)	0.0795(7)
F(4)	0.2766(2)	0.1040(2)	0.2163(1)	0.0819(7)
N(1)	0.4472(2)	0.1845(2)	0.5443(2)	0.0448(7)
C(1)	0.3231(29)	0.1462(2)	0.4707(2)	0.056(1)
C(2)	0.4671(3)	0.2332(3)	0.6617(3)	0.076(1)
C(5)	0.4928(3)	0.2731(3)	0.4876(3)	0.073(1)
C(31)	0.5584(9)	0.313(1)	0.699(1)	0.070(3)
C(32)	0.541(3)	0.344(2)	0.664(2)	0.20(1)
C(41)	0.579(1)	0.3419(9)	0.580(1)	0.068(3)
C(42)	0.523(1)	0.376(1)	0.584(1)	0.108(6)
Si(2)	0.16343(7)	0.45422(6)	0.22243(6)	0.0511(3)
F(5)	0.1975(2)	0.4275(2)	0.3611(1)	0.0827(7)
F(6)	0.1283(1)	0.4822(2)	0.0797(1)	0.0651(6)
F(7)	0.1500(2)	0.5889(2)	0.2406(2)	0.0841(7)
F(8)	0.2923(1)	0.4137(2)	0.2391(1)	0.0719(6)
N(2)	–0.0337(2)	0.3187(2)	0.0561(2)	0.0467(7)
C(6)	0.0347(2)	0.3519(2)	0.1817(2)	0.051(1)
C(7)	–0.1480(3)	0.2566(3)	0.0314(3)	0.072(1)
C(10)	0.0342(3)	0.2429(3)	0.0095(3)	0.079(1)
C(81)	–0.159(2)	0.152(2)	–0.053(2)	0.116(6)
C(82)	–0.141(2)	0.159(2)	–0.018(2)	0.17(1)
C(91)	–0.064(1)	0.170(1)	–0.083(1)	0.078(4)
C(92)	–0.035(3)	0.141(2)	–0.028(2)	0.16(1)

C(81), C(82), C(91) und C(92) wurden gesplittet und ebenfalls anisotrop verfeinert. Für die gesplitteten C-Atome wurde für jedes Paar nur ein Wasserstoff-Atom gefunden und verfeinert. Die an die Stickstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome wurden ebenfalls gefunden und verfeinert. Alle übrigen Wasserstoff-Atome wurden mit idealisierter Geometrie und gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren angerechnet.  $R = 0.0466$ ,  $R_w = 0.0481$ ,  $[R_w = (\sum w^{1/2} \cdot |F_o - |F_c||) \cdot (\sum w^{1/2} |F_o|)^{-1}]$ , für 283 Parameter mit Wichtung  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.000171 \cdot |F|^2]^{-1}$  [Restelektronendichte von  $+0.26$  bis  $-0.26$  e/Å<sup>3</sup>, nahe C(92)]. Die Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. 1. Das verwendete Nummerierungsschema geht aus Abb. 1 hervor.

[1] [1a] C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 63–71. — [1b] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1491–1496. — [1c] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 91–98. — [1d] R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch.*, eingereicht zur Publikation.

[2] [2a] C. Dathe, Dissertation, Technische Universität, Dresden, **1966**. — [2b] R. Müller, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, 1, 359–377. — [2c] R. Müller, *Z. Chem.* **1984**, 24, 41–51.

[3] Während die Existenz zwitterionischer Fluorosilicate bisher nicht als gesichert gelten konnte, kennt man bereits mehrere gut charakterisierte ionische  $\lambda^5$ - und  $\lambda^6$ -Fluorosilicate; Übersicht über Verbindungen des penta- und hexakoordinierten Siliciums mit Si–F-Bindungen: [3a] M. G. Voronkov, L. I. Gubanov, *Main Group Met. Chem.* **1987**, 10, 209–286. — Weitere Übersichtsartikel, die diese Thematik berühren: [3b] W. S. Sheldrick

in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303. — [3c] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 1241–1288. — [3d] R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 81–106. — [3e] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 131, 99–189. — [3f] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17–31. — Vgl. auch Lit. [5–11].

[4] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56178, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1378–1381.

[6] D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 137–141.

[7] S. E. Johnson, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3182–3189.

[8] J. J. Harland, J. S. Payne, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 760–765.

[9] S. E. Johnson, J. S. Payne, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3190–3198.

[10] R. O. Day, C. Sreelatha, J. A. Deiters, S. E. Johnson, J. M. Holmes, L. Howe, R. R. Holmes, *Organometallics* **1991**, 10, 1758–1766.

[11] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2422–2424.

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

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

[110/92]

CAS-Registry-Nummern

6: 142581-58-6 / 7: 132724-15-3