

Inversionszentrum besetzen und sich deshalb mit den vier O-Atomen seiner Liganden in einer gemeinsamen Ebene befinden.

Dieses Argument hat zwei Schwachpunkte. Zum einen erscheint es im Falle einer kurzen *b*-Achse nicht ungefährlich, die alternative Raumgruppe $P2/c$ aufgrund der systematischen Abwesenheit einiger weniger Reflexe ($0k0; k=2n+1$) auszuschließen; denn zieht man diese Raumgruppe in Betracht, so können sich die Si-Atome auf zweizähligen Drehachsen statt Inversionszentren befinden, wodurch das Symmetrieargument für die Planarität der SiO_4 -Gruppe seine Beweiskraft verlieren würde. Zum anderen ist selbst bei Annahme der Raumgruppe $P2_1/C$ die Methode, aus Raumgruppenüberlegungen auf die Molekülsymmetrie zu schließen, nicht unfehlbar, weil das Arrangement der Moleküle im Kristall fehlgeordnet sein kann. Unter den vielen Fällen, welche die Möglichkeit solcher offensichtlichen Fehlschlüsse belegen, dürfte derjenige von Azulen ($P2_1/a, Z=2$)^[2] der bekannteste sein.

Die Zweifel an der Argumentation von Meyer und Nagorsen werden noch dadurch verstärkt, daß die chemische Identität der von ihnen röntgenographisch untersuchten Kristalle nicht gesichert erscheint. Die angegebenen Zelldimensionen haben eine verdächtige Ähnlichkeit mit denen von Brenzcatechin^[3], welches in Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren aus (1) entstehen könnte.

Somit kann behauptet werden, daß die veröffentlichten experimentellen Befunde^[1] kaum genügen, um (1) als die erste Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Silicium zu etablieren. Es versteht sich von selbst, daß die theoretischen Argumente^[1,4] unberührt bleiben – was immer auch ihre Bedeutung sein mag.

Eingegangen am 21. März 1980 [Z 640a]

Planar tetrakoordiniertes Silicium – Replik

Von Günter Nagorsen und Heinrich Meyer^[*]

Die Einwände von Dunitz^[1] gegen unsere Zuschrift^[2] sind zum Teil nicht abzuweisen. Wir hatten aber bereits selber betont, daß die Raumgruppenbestimmung nur auf wenigen fehlenden Reflexen beruht und daher nicht völlig zwingend ist.

1975–79 war es nicht gelungen, wieder brauchbare Einkristalle des sehr empfindlichen monomeren Bis(*o*-phenylen-dioxy)silans (1) zu gewinnen, so daß unsere experimentellen Befunde erst nach Stützung durch Modellrechnungen^[2,3] veröffentlicht wurden.

Die Ähnlichkeit der Gitterdaten von Brenzcatechin und (1) erscheint zunächst erstaunlich, obwohl „*a*“ merklich unterscheidbar ist. Auf einen zweiten Blick unterstützt sie gerade unser Strukturmodell, weil das H-Brückensystem, das zwei Brenzcatechinmoleküle *eben* verbindet, nur durch Silicium in planarer Koordination ersetzt werden muß, so daß die Ähnlichkeit der Zelldimensionen durchaus plausibel ist.

Reines Brenzcatechin schmilzt bei um 8 °C niedrigerer Temperatur als unsere Substanz und ist beständig gegen Luftfeuchtigkeit. Einige unserer (wenigen) Einkristalle wurden hydrolysiert, neben gelartiger Kieselsäure wurde Brenzcatechin nachgewiesen. Schon nach wenigen Sekunden an der Luft waren die ursprünglich glänzenden Kristallflächen mit einem Gel überzogen. Zur Identifizierung als (1) dienten ferner Massenspektren unter den Bedingungen der Kristallzüchtung.

Den Hinweis auf eine mögliche Fehlordnung der Moleküle im Kristall von (1) halten wir für nicht überzeugend, da es sich in den von Dunitz zum Vergleich herangezogenen Fällen^[1] meist um (nahezu) *ebene*, etwas unsymmetrische Systeme handelt, deren Unordnung erklärlich ist. Wir sind aber gerade durch die fehlende Isotypie des Orthokohlensäureesters mit tetraedrischem Zentralatom auf das Problem aufmerksam geworden!

Eingegangen am 25. September 1980 [Z 640b]

- [1] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91, 587 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 551 (1979); vgl. auch *ibid.* 92, 1071 (1980) bzw. 19, Nr. 12 (1980).
[2] J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.* 15, 1 (1962); andere Beispiele siehe J. D. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Cornell University Press, Ithaca 1979, S. 103–106.
[3] H. Wunderlich, D. Mootz, *Acta Crystallogr. B* 27, 1684 (1971): $a=10.082$, $b=5.518$, $c=10.943$ Å, $\beta=118.53^\circ$ oder nach Achsentransformation $a'=10.771$ Å, $\beta'=124.68^\circ$; vgl. auch C. J. Brown, *ibid.* 21, 170 (1966).
[4] E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* 91, 588 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 553 (1979).

[*] Prof. Dr. G. Nagorsen, Dr. H. Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2