

**$[\text{Me}_3\text{Si}(\text{py})]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ (X = Br, I):
Röntgen-Strukturanalyse der 1:1-Addukte von
Brom- und Iodtrimethylsilan mit Pyridin**

Von Karl Hensen*, Thomas Zengerly, Peter Pickel und
Gerhard Klebe

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Siliciumhalogenide und ihre Alkylderivate bilden als Lewis-Säuren mit tertiären organischen Stickstoffbasen wie Pyridin, Bipyridyl oder Trialkylaminen in unpolaren Lösungsmitteln im allgemeinen schwerlösliche Additionsverbindungen^[1]. Im Gegensatz zu den zahlreichen 1:2-Addukten wurden von Me_2SiBr_2 , Me_3SiBr ^[2a], Me_2SiI_2 und Me_3SiI ^[2b] mit Pyridin nur 1:1-Addukte beschrieben. Alle diese Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Bis her ist nur $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{py}$ röntgenographisch untersucht worden^[3a]. Das Siliciumatom ist in dieser Verbindung leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert, die Pyridinringe sind *trans*-angeordnet.

Im 1:1-Addukt von Germaniumtetrachlorid mit Trimethylamin befindet sich der Aminligand in einer axialen Position des trigonal-bipyramidalen Komplexes^[3d].

Es gelang uns jetzt, zur Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle der 1:1-Pyridinaddukte von Me_3SiBr ($\text{Fp} \approx 27^\circ\text{C}$) und Me_3SiI ($\text{Fp} > 100^\circ\text{C}$) durch Sublimation in Glaskapillaren zu züchten und die Festkörperstrukturen zu untersuchen. Diese Verbindungen liegen nicht als koordinationserweitere Komplexe vor, vielmehr hat hier die Lewis-Base ein Halogenid-Ion aus der ersten Koordinationssphäre des Siliciums verdrängt, und man findet im Festkörper ionische Strukturen $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{py})]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ (vgl. Fig. 1). Die Si-Br- bzw. Si-I-Abstände sind mit 4.359 bzw. 4.559 Å um ca. 0.5 Å größer als die Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome^[4] und um mehr als 2 Å größer als die Summe der Kovalenzradien^[4a].

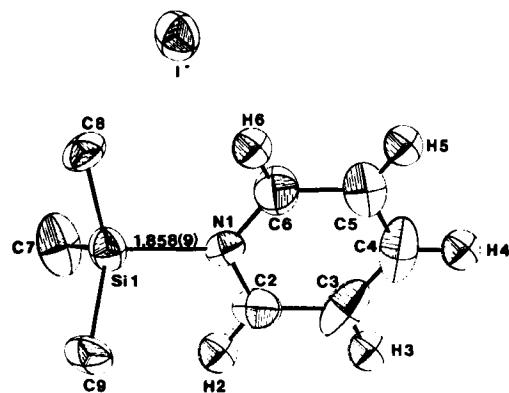


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{py})]^{\oplus}\text{Br}^-$: $P2_1/c$, $a = 8.288(2)$, $b = 10.997(2)$, $c = 13.538(4)$ Å, $\beta = 110.80(2)^\circ$, $Z = 4$; 2020 Reflexe, $R_w = 0.040$; Si-N 1.858(9) Å. – $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{py})]^{\oplus}\text{Br}^-$: $P2_1/c$, $a = 12.008(4)$, $b = 7.206(2)$, $c = 13.518(4)$ Å, $\beta = 111.47(3)^\circ$, $Z = 4$; 1630 Reflexe, $R_w = 0.076$; Si-N 1.856(7) Å. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50506, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die CSiC-Winkel sind um bis zu 6° größer, die CSiN-Winkel um bis zu demselben Betrag kleiner als der ideale Tetraederwinkel, d.h. es wird eine Verzerrung zur trigonalen

[*] Prof. Dr. K. Hensen, T. Zengerly, Dr. P. Pickel

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Dr. G. Klebe

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt am Main

Pyramide deutlich. Der Pyridinring ist innerhalb der Standardabweichungen planar.

Bemerkenswert ist der Si-N-Abstand mit 1.86(1) Å. Alle bisher untersuchten Verbindungen mit tetrakoordiniertem Silicium zeigen kürzere Si-N-Abstände (meist ca. 1.75 Å)^[5a,b]. Ein Vergleich mit entsprechenden Kationen ist nicht möglich, da die hier diskutierten Strukturen die ersten Beispiele dieser Art sind. Sheldrick et al. fanden in einer Verbindung mit pentakoordiniertem Silicium einen ähnlichen Si-N-Abstand von 1.857(4) Å^[5b]; alle anderen Werte für koordinationserweitere Siliciumverbindungen sind größer als 1.91 Å^[3,5c,d]. Die Si-C-Abstände entsprechen gewöhnlichen Einfachbindungen.

Die Bildung ionischer Strukturen begünstigt offenbar seite 1:1-Verbindungen aus Halogensilanen und Pyridin. So gibt das Schmelzdiagramm des Systems Me_3SiCl -Pyridin^[2a] keinen Hinweis auf die Entstehung eines Addukts. Ionische Strukturen liegen vermutlich auch bei den von Chojnowski et al.^[5f] untersuchten Addukten aus Brom- oder Iodtrimethylsilan und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) vor; Chlortrimethylsilan bildet hingegen selbst mit HMPT, das eine stärkere Lewis-Base als Pyridin ist^[5g], kein festes Addukt bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 6. Mai 1983 [Z 379]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 973-984

- [1] Vgl. die Mitteilungen von U. Wannagat et al. „Über Verbindungen von Nichtmetallhalogeniden mit Pyridin und seinen Homologen“ (1954-1969), 10. Mitteilung: *Monatsh. Chem.* 100 (1969) 1127.
- [2] a) K. Hensen, R. Busch, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1174; b) H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1508; 1967, 705.
- [3] a) V. A. Bain, R. C. G. Killean, M. Webster, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 156; - d) M. S. Bilton, M. Webster, *J. Dalton Trans.* 1972, 722.
- [4] a) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; b) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [5] a) G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.*, im Druck; b) W. S. Sheldrick, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 22; c) G. Sawitzki, H. G. von Schnerring, D. Kummer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3705; d) G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983), im Druck; - f) J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michałski, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C 31; g) W. B. Jensen, *Chem. Rev.* 78 (1978) 1.

$[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Fe}]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2^{2+}$, ein zweikerniger Eisen(III)-Komplex vom Strukturtyp des Metazidohämerythrins**

Von Karl Wieghardt*, Klaus Pohl und Walter Gebert

Hämerythrine sind eisenhaltige, O_2 -übertragende Proteine; die Methämerythrine entstehen durch Redoxreaktion $2\text{Fe}^{II}/\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{III}/\text{O}_2^-$ und Austausch des koordinierten Peroxids durch andere Liganden (N_3^- , OH^- , H_2O)^[1a]. Die Koordinationsgeometrie der vier zweikernigen Fe^{III} -Strukturelemente wurde durch magnetische^[1b] und UV-spektroskopische^[1c] Messungen, durch EXAFS-Untersuchungen^[1d] sowie durch Röntgen-Strukturanalysen von Met aquo-^[2a] und Metazidohämerythrin^[2b] (vgl. 1) bestimmt.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, K. Pohl

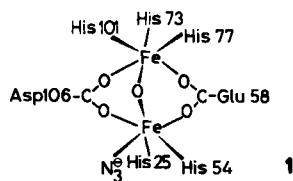
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. W. Gebert

Institut für Mineralogie der Universität Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Dieser Strukturtyp (eine gewinkelte Oxo-Brücke und zwei Carboxylato-Brücken) war für zweikernige Fe^{III}-Komplexe bisher nicht bekannt^[2b].



Bei der Hydrolyse des monomeren Neutralkomplexes (tacn)FeCl₃ (tacn=1,4,7-Triazacyclonan) in wäßrigen Ammoniumacetat-Lösungen fallen nach Zugabe von NaI orange-braune Kristalle mit der Zusammensetzung



aus^[3].

Die Röntgen-Strukturanalyse von 2 zeigt, daß ein zweikerniger Komplex entstanden ist (Fig. 1). Die beiden Fe^{III}-Zentren sind verzerrt oktaedrisch umgeben von je einem *fac*-koordinierten Triamin-, einem μ -Oxo- sowie zwei nahezu symmetrischen μ -Acetatoliganden. Dies entspricht dem Strukturtyp 1 des Proteins Metazidohämerythrin^[2b]. Die Fe—O-Abstände zur Oxo-Brücke (178(1) pm) sind kürzer als die zu den Acetato-Brücken (203(2) pm); sie deuten auf einen erheblichen π -Bindungsanteil hin^[4]. Die Fe—N-Abstände in *trans*-Anordnung zum O-Atom der Oxo-Brücke sind etwas länger (221(2) pm) als die in *trans*-Anordnung zu O-Atomen der Acetato-Brücken (216(1) pm). Dies spricht für einen *trans*-Effekt der Oxo-Brücke. Der Fe...Fe-Abstand ist mit 306.4(5) pm deutlich kürzer als er bei allen Strukturuntersuchungen von Methämerythrin^[1,2] gefunden wird; insbesondere die Interpretation der EXAFS-Messungen^[1d] ergibt einen Fe...Fe-Abstand von 349(8) pm, während der so ermittelte Fe—O-Abstand der Oxo-Brücke (180 pm) recht gut mit unseren Daten übereinstimmt.

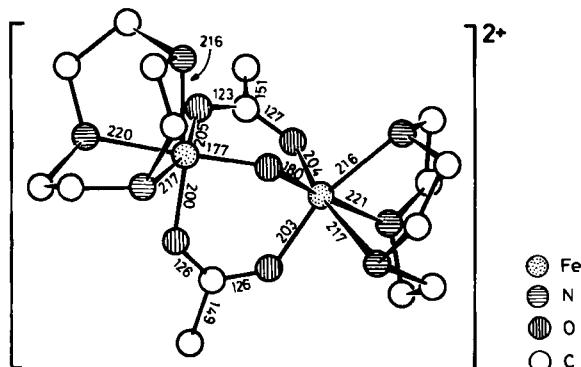


Fig. 1. Struktur des komplexen Kations im Salz 2 (Abstände in pm mit mittlerer Standardabweichung von 2 pm). Abstand Fe...Fe 306.4(5) pm; Winkel FeOFe 118.3(5)°. Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 1323.4(7)$, $b = 1754.5(6)$, $c = 1525.0(4)$ pm, $\beta = 114.23(3)$ °, $Z = 4$; 6050 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.062$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Fe^{III}-Zentren in 2 sind antiferromagnetisch gekoppelt (temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment von 0.89 μ_B bei 100 K und 1.84 μ_B bei 283 K pro Fe^{III}-Zentrum). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten von Metaquohämerythrin^[1b],

für das antiferromagnetische Kopplung zweier „high spin“-Fe^{III}-Zentren angenommen wird. Das UV/VIS-Spektrum von 2 [286 nm ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ pro Fe-Atom), 412 (sh), 450 (350), 484 (sh), 711 (19)] ist dem von Metazidohämerythrin ähnlich. Eine FeOFe-Schwingung wird für 2 bei 730 cm⁻¹ beobachtet, für Metaquohämerythrin erscheint sie bei 840 cm⁻¹^[1b].

Eingegangen am 16. Mai 1983 [Z 386]

CAS-Registry-Nummern:

2: 86823-89-4/(tacn)FeCl₃; 86823-88-3.

[1] a) R. G. Wilkins, P. C. Harrington, *Adv. Inorg. Biochem.*, im Druck; b) J. W. Dawson, H. B. Gray, H. E. Hoenig, G. R. Rossman, J. M. Schreder, R.-H. Wang, *Biochemistry* 11 (1972) 461; c) J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6992; d) W. T. Elam, E. A. Stern, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *ibid.* 104 (1982) 6369.

[2] a) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. Sanders-Loehr, *Nature (London)* 291 (1981) 263; b) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Inorg. Biochem.*, im Druck.

[3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 3.5 g FeCl₃ · 6 H₂O in 100 mL Ethanol werden 12 mL einer ethanolischen 1 M Lösung von 1,4,7-Triazacyclonan (tacn) gegeben. Der hellgelbe Niederschlag von (tacn)FeCl₃ wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet (3 g). 0.5 g (tacn)FeCl₃ werden in 20 mL einer gesättigten wäßrigen NH₄OAc-Lösung unter schwachem Erwärmen gelöst. Zur braunen, klaren Lösung werden 5 g NaI gegeben. Nach 12 h bei 0°C wird der braune, kristalline Niederschlag von 2 abfiltriert und an der Luft getrocknet (0.4 g). Auch ClO₄⁻ und PF₆⁻-Salze mit dem Kation von 2 können erhalten werden.

[4] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 1.

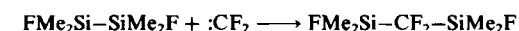
(FMe₂Si)₂CF₂ : Bildung und Reaktionen**

Von Gerhard Fritz* und Heinz Bauer

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Der präparative Zugang zu Organosilicium-Verbindungen mit CF₂-Gruppen sowie ihr reaktives Verhalten wurden bisher nicht beschrieben. Bekannt sind NMR-Untersuchungen an Perfluoralkylsilanen^[1a], die aus der Umsetzung von CF₃I mit SiF₂^[1b] stammen. C-fluorierte Carbasilane interessieren im Hinblick auf die Reaktionen C-chlorierter Verbindungen wie (Cl₂Si)₂CCl₂^[2a] oder (Cl₂Si—CCl₂)₃^[2b], z. B. führt die Lithiierung der CCl₂-Gruppe bei (Cl₂Si—CCl₂)₃ zu Ringverengung und Ringspaltung^[2b], bei ClMe₂Si(Me₃Si)CCl₂ zu Ringschluß unter Bildung eines 2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butans^[2c].

Durch Einschub des bei der Thermolyse von Me₃SnCF₃^[3a] erzeugten Carbens CF₂ in die SiSi-Bindung von (FMe₂Si)₂^[3b] entsteht nach



die neue Verbindung 1, die wir aus dem Reaktionsgemisch gaschromatographisch isolieren konnten^[4]. Bei Raumtemperatur ist 1 eine farblose, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständige Flüssigkeit, $K_p = 161.6^\circ C$ (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve).

Im Unterschied zu den vergleichbaren C-chlorierten Carbasilanen reagiert 1 mit MeMgCl oder MeLi auch bei tiefen Temperaturen nicht unter C-Metallierung, sondern unter Si-Alkylierung, wobei die Produkte 2 und 3 erhalten werden^[4]. Mit PhMgBr oder PhLi reagiert 1 analog zu den Phenylderivaten 4 und 5. Es findet also weder eine CF-

[*] Prof. Dr. G. Fritz, H. Bauer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.