

**[Me₃Si(py)]⁰X⁰ (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 Me₂SiBr₂, Me₃SiBr^[2a], Me₂SiI₂ und Me₃SiI^[2b] mit Pyridin nur 1:1-Addukte beschrieben. Alle diese Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Bis her ist nur SiF₄·2py 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 Me₃SiBr (Fp≈27°C) und Me₃SiI (Fp>100°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 [Me₃Si(py)]⁰X⁰ (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].

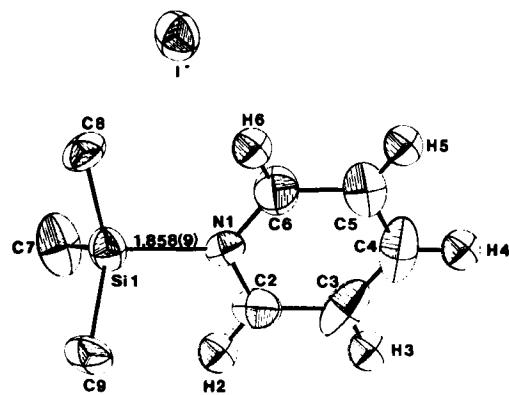


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[(CH_3)_3Si(py)]^0Br^0$: P2₁/c, $a = 8.288(2)$, $b = 10.997(2)$, $c = 13.538(4)$ Å, $\beta = 110.80(2)$ °, Z = 4; 2020 Reflexe, $R_w = 0.040$; Si-N 1.858(9) Å. – $[(CH_3)_3Si(py)]^0I^0$: P2₁/c, $a = 12.008(4)$, $b = 7.206(2)$, $c = 13.518(4)$ Å, $\beta = 111.47(3)$ °, 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 Me₃SiCl-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.

$[(C_6H_{15}N_3)Fe]_2(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2^{2+}$, ein zweikerniger Eisen(III)-Komplex vom Strukturtyp des Metazidohämerythrins**

Von Karl Wieghardt*, Klaus Pohl und Walter Gebert

Hämerythrine sind eisenhaltige, O₂-übertragende Proteine; die Methämerythrine entstehen durch Redoxreaktion 2 Fe^{II}/O₂ → 2 Fe^{III}/O₂²⁻ und Austausch des koordinierten Peroxids durch andere Liganden (N₃⁻, OH⁻, H₂O)^[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.