

**[Me₃Si(py)]⁺X⁻ (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 Me₃SiBr₂, Me₃SiBr^[2a], Me₂SiI₂ und Me₃SiI^[2b] mit Pyridin nur 1:1-Addukte beschrieben. Alle diese Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Bisher 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 koordinationserweiterte 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)]⁺X⁻ (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].

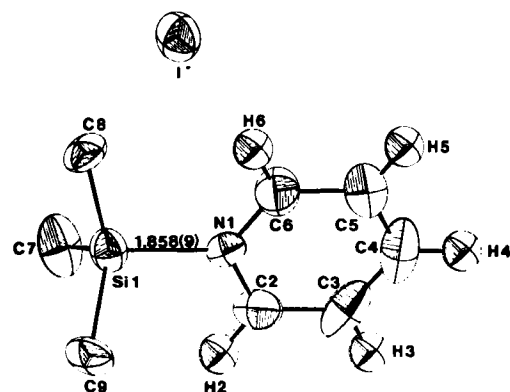


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von [Me₃Si(py)]⁺I⁻: P2₁/c, *a* = 8.288(2), *b* = 10.997(2), *c* = 13.538(4) Å, β = 110.80(2)°, *Z* = 4; 2020 Reflexe, *R_w* = 0.040; Si—N 1.858(9) Å. — [Me₃Si(py)]⁺Br⁻: P2₁/c, *a* = 12.008(4), *b* = 7.206(2), *c* = 13.518(4) Å, β = 111.47(3)°, *Z* = 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

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 koordinationserweiterte Siliciumverbindungen sind größer als 1.91 Å^[3, 5c, d]. Die Si—C-Abstände entsprechen gewöhnlichen Einfachbindungen.

Die Bildung ionischer Strukturen begünstigt offenbar feste 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 Hexamethylphosphorsäuretri- amid (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. Killeen, M. Webster, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 156; – d) M. S. Bilton, M. Webster, *J. Chem. Soc. 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 Schnering, 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. Michalski, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C31; g) W. B. Jensen, *Chem. Rev.* 78 (1978) 1.

**[[(C₆H₁₅N₃)Fe]₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂]²⁺, ein
zweikerniger Eisen(III)-Komplex vom Strukturtyp
des Metazidohämerythrins****

Von Karl Wiegardt*, Klaus Pohl und Walter Gebert

Hämerythrine sind eisenhaltige, O₂-übertragende Proteine; die Methämerythrine entstehen durch Redoxreaktion 2Fe^{II}/O₂ → 2Fe^{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. Wiegardt, 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.