

# Metallasilatrane: Palladium(II) und Platin(II) als Elektronenpaar-donoren für Silicium(IV)\*\*

Jörg Wagler\* und Erica Brendler

Das Konzept  $\sigma$ -basischer Übergangsmetalle (ÜM),<sup>[1]</sup> also elektronenreicher ÜM, die gegenüber Elektrophilen formal als  $\sigma$ -Elektronenpaardonoren fungieren, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Vor diesem Hintergrund „stachen“ Hill et al. mit ihrem „Stachel des Skorpions“ 1999 in Neuland (Schema 1, oben).<sup>[2]</sup> In ihrem ersten Metallaboratran **II** trägt

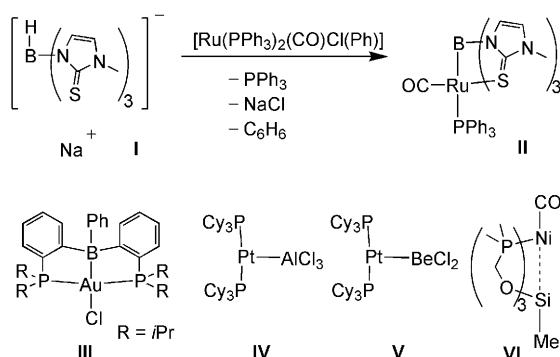
Fall von Käfigverbindungen mit Au→B-, Au→Ga- und Au→Al-Wechselwirkungen (**III**), wurde von Bourissou et al. berichtet.<sup>[5]</sup> Braunschweig et al. beschrieben die Verbindungen **IV** und **V** mit Pt<sup>0</sup>→Al<sup>III</sup>- und Pt<sup>0</sup>→Be<sup>II</sup>-Wechselwirkungen (Schema 1, unten) sowie verwandte Ga-haltige Systeme, die ebenfalls Beispiele für die direkte Bildung von ÜM→E-Wechselwirkungen repräsentieren (E = Hauptgruppenelement).<sup>[6]</sup> Darüber hinaus berichteten Fischer et al. über Verbindungen mit Rh<sup>I</sup>→Ga<sup>III</sup>-Bindungen.<sup>[7]</sup>

Während die oben aufgeführten Verbindungen ausschließlich ÜM- $\sigma$ -Donor-Aktivität zu elektronenarmen Lewis-sauren Zentren (z.B. Be, B, Al, Ga) zeigen, sollten ähnliche Wechselwirkungen hin zu Lewis-sauren Zentren mit formalem Valenzelektronenoktett (z.B. Si<sup>IV</sup> mit mindestens vier Substituenten) prinzipiell realisierbar sein. Erste Schritte in diese Richtung gingen Grobe et al., indem sie vorhersagten, dass elektronenreiche Ni-, Pd- und Pt-Komplexe prinzipiell Donorwechselwirkungen hin zu transannularen Si-Atomen eingehen können (z.B. in **VI**, Schema 1).<sup>[8]</sup> Allerdings lieferten Syntheseversuche für entsprechende Metallasilatrane nur Verbindungen mit ziemlich großen M-Si-Abständen (ca. 3.5–4 Å).

Hier berichten wir nun über die ersten hyperkoordinierten Siliciumkomplexe mit einem elektronenreichen Übergangsmetallatom als formalem  $\sigma$ -Elektronenpaardonor in der Koordinationssphäre von Silicium. Diese Verbindungen wurden in guten Ausbeuten erhalten, und starke elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Si-Atom und einem Pd/Pt-Atom wurden mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch belegt.

In unseren neueren Untersuchungen haben wir Methimazolylsilane, welche die 2-Mercapto-1-methylimidazolid-Einheit als ambidente Klammer zur Verbrückung harter und weicher Metallzentren tragen, bereits als Einstieg in die Metallasiliran-Chemie erachtet.<sup>[9]</sup> Nachdem ein erster Versuch zur oxidativen Addition einer C=S-Bindung an Pt<sup>0</sup> zur Bildung eines Carben-Komplexes geführt hatte, zeigen wir nun, dass in Reaktionen von Methimazolylsilanen mit Pd<sup>II</sup> und Pt<sup>II</sup> tatsächlich Metallasilatrane erhalten werden können.

Die Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit 2-Mercapto-1-methylimidazol (Methimazol, Hmt) und Triethylamin als Base ergab die Silane ClSi(mt)<sub>3</sub> und Si(mt)<sub>4</sub> (Schema 2, oben). Deren Molekülstrukturen (aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[10]</sup>) belegen eindeutig das Vorliegen vierfach koordinierter Si-Atome. Die S-Donorfunktionen haben jeweils einen Abstand von 3.30–3.35 Å zum Si-Atom. Während Si(mt)<sub>4</sub> in aprotischer Lösung (z.B. in wasserfreiem Chloroform) stabil ist, unterliegt ClSi(mt)<sub>3</sub> in Chloroform einem Substituentenaustausch, der zu Cl<sub>2</sub>Si(mt)<sub>2</sub>, ClSi(mt)<sub>3</sub> und Si(mt)<sub>4</sub> im molaren Verhältnis ca. 1:5:1 führt (entsprechend der <sup>29</sup>Si-NMR-



**Schema 1.** Ausgewählte Komplexe basischer Übergangsmetall- mit elektronenreichen Hauptgruppenelementzentren.

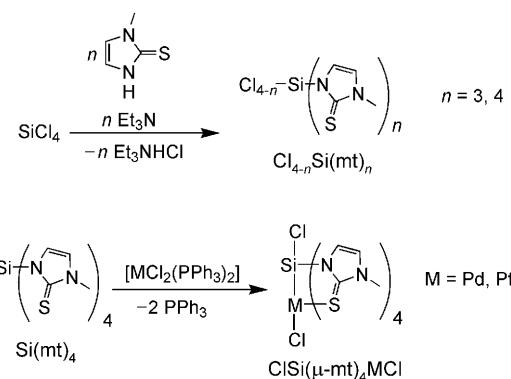
das Ru-Atom entsprechend dem Isolobalprinzip ein freies Elektronenpaar, das zum Lewis-sauren B-Atom weist. Während der letzten zehn Jahre folgte eine Vielzahl weiterer Metallaboratrane, die bereits in Übersichtsartikeln erwähnung fanden.<sup>[3]</sup> Zwar werden derzeit neue Liganden (z.B. 7-Azaindol statt Methimazol)<sup>[4]</sup> als Brückenglieder für die Metallaboratran-Synthese untersucht, jedoch beruht letztere nach wie vor auf der oxidativen Addition einer B-H-Bindung. Über die direkte Bildung von Metallasilatraten, z.B. im

[\*] Dr. J. Wagler  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Bergakademie Freiberg  
09596 Freiberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 3731-394-058  
E-Mail: joerg.wagler@chemie.tu-freiberg.de

Dr. E. Brendler  
Institut für Analytische Chemie  
Technische Universität Bergakademie Freiberg  
09596 Freiberg (Deutschland)

[\*\*] J.W. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und Prof. A. F. Hill (Research School of Chemistry, The Australian National University) für die Unterstützung während der ersten Schritte auf dem Weg zu Metallasilatraten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905241> zu finden.

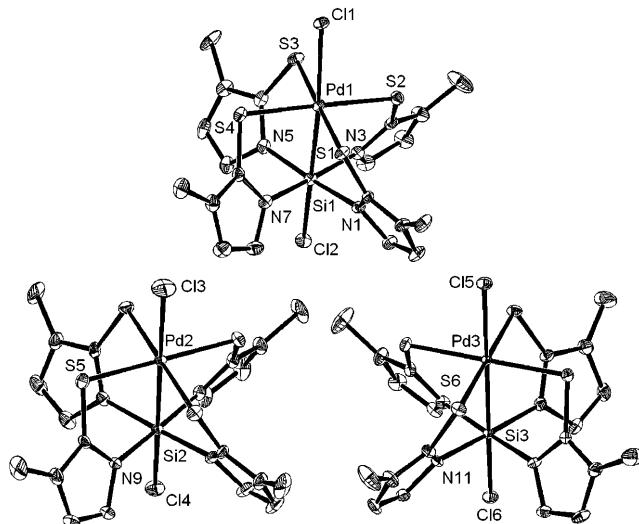


**Schema 2.** Synthesen von Methimazolylsilanen (oben) und Metalla-silatranen (unten).

Signale bei  $\delta = -41.2, -50.5$  bzw.  $-59.1$  ppm). Diese Spezies kommen somit als Reaktionspartner für Übergangsmetallkomplexe infrage.

Während in Chloroform-Lösung hauptsächlich  $\text{ClSi}(\text{mt})_3$  vorliegt, neigen  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und  $cis$ - $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  offensichtlich verstärkt zur Koordination von  $\text{Si}(\text{mt})_4$ , das im Gleichgewicht erzeugt wird (Schema 2, unten). Wie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch gezeigt wurde, führt dies zur Bildung der Käfigverbindungen  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$ , während das Silan  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{mt})_2$  in Lösung verbleibt. Die Molekülstrukturen von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  (Abbildung 1)<sup>[11,12]</sup> und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  sind einander sehr ähnlich.

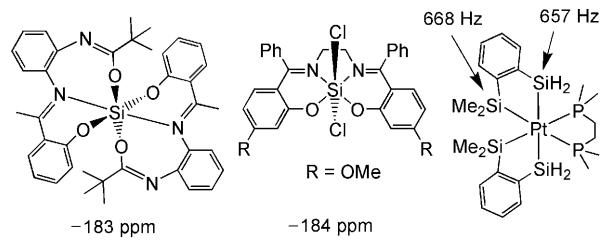
Die Kristalle dieser neuartigen schaufelradförmigen Verbindungen enthalten einer Strukturanalyse zufolge je drei kristallographisch unabhängige (aber einander ähnliche)



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  in der Kristallstruktur von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]_3 \cdot (\text{CHCl}_3)_3$ .<sup>[11,12]</sup> (Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein ganzes Molekül  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  (oben) und zwei Viertel solcher Moleküle, deren Si-Pd-Achsen sich auf kristallographischen vierzähligen Drehachsen befinden. Die Molekülstrukturen für  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  sind sehr ähnlich.<sup>[11,12]</sup>

Moleküle. Die M-Si-Bindungen sind kurz ( $2.527(2)$ – $2.569(1)$  Å für  $\text{M} = \text{Pd}$  und  $2.447(3)$ – $2.469(2)$  Å für  $\text{M} = \text{Pt}$ ), und sich gegenüberliegende Methimazolylgruppen sind deutlich gegeneinander verkippt (um  $50.4(3)$  bis  $53.0(2)$ °). Dies weist direkt auf die bevorzugte Bildung der Pd/Pt-Si-Wechselwirkung hin, da eine idealisierte  $C_{4v}$ -Molekülsymmetrie zwar die Abstoßung zwischen den Liganden verringern sollte, jedoch auch eine Verlängerung der M-Si-Bindung erfordern würde. Die deutliche Verdrillung hin zur kompakten  $C_4$ -symmetrischen Molekülkonformation, die einen näheren M-Si-Kontakt ermöglicht, ist ein Indiz dafür, dass der thermodynamische Beitrag dieser Bindung die besagten sterischen Faktoren überwiegt. Das Si-Atom liegt jeweils nahezu in einer Ebene mit den vier N-Atomen; ebenso ist das Pd/Pt-Atom quadratisch-planar von vier S-Atomen umgeben (maximale Abweichungen von den Ebenen mit den kleinsten Fehlerquadranten: Si 0.064(2), Pd 0.016(1), Pt 0.032(2) Å). Die Si-N-Bindungslängen (1.888(3)–1.917(5) Å) entsprechen typischen Si-N-Bindungen in sechsach koordinierten Si-Verbindungen. Dies gilt ebenso für die Si-Cl-Bindungen (2.151(1)–2.211(4) Å), wobei die längeren Si-Cl-Bindungen bei den Pt-Komplexen zu finden sind, die deutlich kürzere M-Si-Bindungen in *trans*-Stellung aufweisen. Diese längeren Si-Cl-Bindungen weisen bereits auf eine verstärkte Donorwirkung des Pt-Atoms in  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  hin. Dies wird darüber hinaus in den folgenden Untersuchungen bewiesen.

Während eine strukturell verwandte Zinnverbindung<sup>[13]</sup> lediglich in Spuren entdeckt und nur durch Röntgenbeugung und Massenspektrometrie charakterisiert werden konnte, sind  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  gezielt und in guten Ausbeuten synthetisierbar, sodass diese Verbindungen nun Einblicke in die Eigenschaften der ÜM→E-Bindung gestatten. Das  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  zeigt drei Signale ( $\delta = -180.0, -182.6, -183.4$  ppm) im Verhältnis 1:4:1, wie durch Dekonvolution bestimmt wurde. Somit ist dieses Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum in Einklang mit der Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung, welche auf drei kristallographisch unabhängige Si-Plätze im selben Verhältnis hinweist. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  sind denen einiger anderer sechsach koordinierter Si-Komplexe überraschend ähnlich, die ausschließlich Hauptgruppenelement-Donoratome (potentielle  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donatoren) in der Si-Koordinationsphäre aufweisen (Schema 3).<sup>[14]</sup> Folglich befindet sich das Pd-Atom nicht nur in der Nähe des Si-Atoms, weil der Ligand



**Schema 3.** Ausgewählte sechsach koordinierte Si-Komplexe und deren  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen<sup>[14]</sup> sowie eine sechsach koordinierte Platin-Silyl-Verbindung und deren  $J_{\text{Pt},\text{Si}}$ -Kopplungskonstanten.<sup>[15]</sup>

eine solche räumliche Anordnung erzwingt, sondern es wirkt auch als Donor in der Si-Koordinationssphäre.

Die Pt-Si-Abstände in der Struktur von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  sind kürzer als die entsprechenden Pd-Si-Abstände in  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$ , was bereits auf eine verstärkte Abschirmung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in der Pt-Verbindung hindeutet. In der Tat belegen  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren eine nennenswerte Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale. Das Auftreten von drei Signalen im Verhältnis 1:1:4 ist nicht so offensichtlich wie im Fall der Pd-Verbindung, da sich einige Signale mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten überdecken. Erst nach der Signal-Dekonvolution war eine Interpretation des Spektrums möglich ( $\delta = -213.2, -216.8, -218.5 \text{ ppm}$ ). Diese Analyse liefert unterschiedliche Halbwertsbreiten (breitere Signale für die Si-Kerne auf kristallographischen vierzähligen Drehachsen), was bei einer symmetriebedingten Fehlordnung der Moleküle auf diesen Lagen durchaus der Fall sein kann. Darüber hinaus werden aus dem Spektrum die  $^1J_{\text{Si},\text{Pt}}$ -Kopplungskonstanten zugänglich (860, 810 und 806 Hz). Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie die Kopplungskonstanten für andere sechsfach koordinierte Pt-Verbindungen mit Si-Atomen in der Koordinationssphäre (Schema 3).<sup>[15]</sup> Zusätzlich zu den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$ , die für Si-Atome mit sechs  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoratomen typisch erscheinen, sprechen die  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  für eine starke Si-Pt-Wechselwirkung.

Diese Ergebnisse demonstrieren das Verlangen des Si-Atoms in einer solchen Käfigverbindung nach einem weiteren Elektronenpaar. Die Fixierung der Pd- und Pt-Atome in  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  durch die weichen Methimazol-S-Donorarme (wobei  $\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4^-$  einen Acht-elektronendonor-Liganden darstellt) in Kombination mit der Elektronenpaar-Anziehung durch das Lewis-saure Si-Zentrum erinnert an einen Oktopus beim Fressen seiner Beute.

Wir haben gezeigt, dass das Silan  $\text{Si}(\text{mt})_4$  fähig ist, starke  $\text{ÜM} \rightarrow \text{Si}$ -Wechselwirkungen mit  $\sigma$ -basischen Übergangsmetallzentren einzugehen. Darüber hinaus könnte in Zukunft eine breite Palette an neutralen Verbindungen mit Gruppe-14- oder sogar Gruppe-15-Elementen (E) vom Typ E(Klammer)<sub>n</sub> – wobei „Klammer“ für einen heterozweizähnlichen Ligand steht, der über ein Ende an E bindet – als Ausgangsstoffe für eine große Vielfalt von Heterodimetallkomplexen mit formal dativen  $\text{ÜM} \rightarrow \text{E}-\sigma$ -Bindungen dienen. Einerseits tragen diese Verbindungen zum Verständnis der Eigenschaften von Komplexen mit  $\text{ÜM} \rightarrow \text{E}$ -Bindungen bei. Andererseits sollten auch die  $\text{ÜM-E}$ -Heterodimetallverbindungen,<sup>[16]</sup> von denen einige im Hinblick auf nutzbare Katalysatoreigenschaften untersucht werden, als Verbindungsklasse von der wachsenden Zahl an realisierbaren Bindungsmodi zwischen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen profitieren. Die Chlorliganden der hier vorgestellten Verbindungen  $[\text{ClM}(\mu\text{-mt})_4\text{M}'\text{Cl}]$  eröffnen eine Möglichkeit zur Funktionalisierung durch Substitutionsreaktionen. Diese Komplexe sind daher attraktive Ausgangsverbindungen für weitere Untersuchungen: So können die Pt- oder Pd-gebundenen Cl-Atome durch andere Donoren ersetzt werden, wie für Iodid gezeigt wurde.<sup>[17]</sup> Aus der Sicht der Siliciumchemie, in der gelegentlich neue Koordinationsmuster<sup>[18]</sup> entdeckt oder Besonderheiten wie eine fünfach koordinierte Si-Verbindung

mit fünf unterschiedlichen Hauptgruppenelement-Donoratomen beschrieben werden,<sup>[19]</sup> repräsentieren die hier vorgestellten Metallasilatrane eine beachtliche Neuheit.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien waren kommerziell erhältlich. Die Synthesen von  $\text{ClSi}(\text{mt})_3$  und  $\text{Si}(\text{mt})_4$  aus  $\text{SiCl}_4$ , Methimazol und Triethylamin sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.

$[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$ : In einem Schlenk-Gefäß wurden  $\text{ClSi}(\text{mt})_3$  (0.23 g, 0.57 mmol) und  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0.20 g, 0.285 mmol) mit Chloroform (5 mL) überschichtet und zwei Wochen gelagert, wobei sich rote Kristalle von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  bildeten. ( $\text{PPh}_3$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{mt})_2$  verblieben in Lösung, letzteres wurde  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen,  $\delta = -41.2 \text{ ppm}$ .) Die Mutterlösung wurde mithilfe einer Kanüle abgenommen, und das feste Produkt wurde mit Chloroform (3 mL) gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.20 g (0.21 mmol an  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  als  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]_3\cdot 7\text{CHCl}_3$ , 75%),  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR (79.5 MHz,  $\nu_{\text{rot}} 4 \text{ kHz}$ ):  $\delta = -180.0, -182.6, -183.4 \text{ ppm}$  (Verhältnis 1:4:1); C,H,N,S-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{67}\text{Cl}_{27}\text{N}_{24}\text{S}_{12}\text{Si}_3\text{Pd}_3$ : C 23.51, H 2.40, N 11.96, S, 13.69; gef.: C 23.56, H 2.42, N 12.11, S 13.32.

$[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$ : Durchführung wie oben, mit  $\text{ClSi}(\text{mt})_3$  (0.23 g, 0.57 mmol) und  $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0.23 g, 0.29 mmol). Gelbe Kristalle von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  entstanden. Die Mutterlösung wurde mithilfe einer Kanüle abgenommen, und das feste Produkt wurde mit Chloroform (3 mL) gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.23 g (0.22 mmol an  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  als  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]_3\cdot 7\text{CHCl}_3$ , 77%),  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR (79.5 MHz,  $\nu_{\text{rot}} 4 \text{ kHz}$ ):  $\delta = -213.2, -216.8, -218.5 \text{ ppm}$  (Verhältnis 1:1:4) mit  $^1J_{\text{Si},\text{Pt}} = 810, 806$  und 860 Hz. C,H,N,S-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{67}\text{Cl}_{27}\text{N}_{24}\text{S}_{12}\text{Si}_3\text{Pt}_3$ : C 21.48, H 2.21, N 10.93, S 12.51; gef.: C 21.46, H 2.21, N 11.16, S 12.47.

Alternative Herstellungsvarianten von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$ ,  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PdCl}]$  und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  sowie Details zum Cl-I-Austausch in  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{PtCl}]$  sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 18. September 2009  
Online veröffentlicht am 9. Dezember 2009

**Stichwörter:** Hyperkoordination · Metallasilatrane · Methimazol · Silicium · Übergangsmetallbasen

- [1] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 932–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 927–949.
- [2] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [3] a) M. D. Spicer, J. Reglinski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1553–1574; b) F.-G. Fontaine, J. Boudreau, M.-H. Thibault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5439–5454; c) I. Kuzu, I. Krummenacher, J. Meyer, F. Armbruster, F. Breher, *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865; A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4741–4743.
- [4] a) N. Tsoureas, T. Bevis, C. P. Butts, A. Hamilton, G. R. Owen, *Organometallics* **2009**, *28*, 5222–5232; b) N. Tsoureas, M. F. Haddow, A. Hamilton, G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2009**, 2538–2540; c) J. Wagler, A. F. Hill, *Organometallics* **2008**, *27*, 2350–2353.
- [5] a) M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457; b) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L.

- Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484; c) M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678.
- [6] a) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4303–4305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241; b) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7929–7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784; c) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597.
- [7] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55–62.
- [8] a) J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 55–65; b) J. Grobe, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 583–596; c) J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1645–1658.
- [9] E. Brendler, A. F. Hill, J. Wagler, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11300–11304.
- [10] Kristallstrukturanalyse von  $\text{ClSi}(\text{mt})_3$ :  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{S}_3\text{Si}$ ,  $M_r = 403.03$ ,  $T = 100(2)$  K, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 18.8561(3)$ ,  $b = 7.8183(1)$ ,  $c = 24.6127(4)$  Å,  $\beta = 101.272^\circ$ ,  $V = 3558.48(9)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.505$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.640$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1664$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 62.0^\circ$ , 36647 gemessene Reflexe, 5613 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0275$ ), 208 Parameter,  $S = 1.037$ ,  $R_1 = 0.0286$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$ (alle Daten) = 0.0731, max./min. Restelektronendichte + 0.465/–0.330 e Å $^{-3}$ . Kristallstrukturanalyse von  $\text{Si}(\text{mt})_4 \cdot 2.23\text{CHCl}_3$ :  $\text{C}_{18.23}\text{H}_{22.23}\text{Cl}_{6.69}\text{N}_8\text{S}_4\text{Si}$ ,  $M_r = 746.92$ ,  $T = 200(2)$  K, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pccn$ ,  $a = 15.5889(3)$ ,  $b = 28.1039(6)$ ,  $c = 14.8782(4)$  Å,  $V = 6518.3(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.522$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.903$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 3034.1$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$ , 24382 gemessene Reflexe, 5733 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0429$ ), 412 Parameter,  $S = 1.122$ ,  $R_1 = 0.0483$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$ (alle Daten) = 0.1312, max./min. Restelektronendichte + 0.558/–0.393 e Å $^{-3}$ . Die asymmetrische Einheit weist drei Chloroformplätze auf, einen davon nahe eines Inversionszentrums, sodass die prinzipielle Formel  $\text{Si}(\text{mt})_4 \cdot 2.5\text{CHCl}_3$  sein sollte. Eine Verfeinerung der Platzbesetzungs faktoren zeigte jedoch eine Unterbesetzung der Chloroformplätze an. CCDC-748274 ( $\text{ClSi}(\text{mt})_3$ ) und -748271 ( $\text{Si}(\text{mt})_4 \cdot 2.23\text{CHCl}_3$ ) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PdCl})_3 \cdot 8\text{CHCl}_3]$ :  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Cl}_{30}\text{N}_{24}\text{Pd}_3\text{S}_{12}\text{Si}_3$ ,  $M_r = 2929.03$ ,  $T = 150(2)$  K, tetragonal, Raumgruppe  $P4nc$ ,  $a = b = 19.2135(3)$ ,  $c = 27.9235(9)$  Å,  $V = 10308.2(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.887$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.626$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 5816$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ , 82194 gemessene Reflexe, 11849 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0500$ ), 506 Parameter,  $S = 1.072$ ,  $R_1 = 0.0338$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$ (alle Daten) = 0.0768, Flack-Parameter 0.01(2), max./min. Restelektronendichte + 0.673/–0.490 e Å $^{-3}$ . Kristallstrukturanalyse von  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PtCl}]_3 \cdot 8\text{CHCl}_3$ :  $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Cl}_{30}\text{N}_{24}\text{Pt}_3\text{S}_{12}\text{Si}_3$ ,  $M_r = 3195.10$ ,  $T = 150(2)$  K, tetragonal, Raumgruppe  $P4nc$ ,  $a = b = 19.2415(2)$ ,  $c = 27.9371(6)$  Å,  $V = 10343.3(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.052$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.152$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 6200$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 56.6^\circ$ , 104835 gemessene Reflexe, 12891 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0528$ ), 519 Parameter,  $S = 1.066$ ,  $R_1 = 0.0318$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$ (alle Daten) = 0.0820, Flack-Parameter 0.012(4), max./min. Restelektronendichte + 1.002/–0.765 e Å $^{-3}$ . Achtung: Der Chloro-
- formgehalt der Formeln  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{MCl}]_3 \cdot 8\text{CHCl}_3$  (entsprechend 32 Chloroform-Molekülen pro Elementarzelle) ist eine Näherung. Elementaranalysen stützen einen Chloroformgehalt von mindestens  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{MCl}]_3 \cdot 7\text{CHCl}_3$ , die Kristalle zer setzen sich allerdings unter Lösungsmittelabgabe. Die Kristallstrukturen beinhalten stark fehlgeordnete Solvensmoleküle (Chloroform), von denen nur ein Teil in ausreichender Qualität verfeinert werden konnte (10 pro Elementarzelle). Nach ersten Verfeinerungsschritten wurde jeweils eine Behandlung des Datensatzes mit SQUEEZE (in WinGX Platon)<sup>[12]</sup> durchgeführt, um den nicht verfeinerten Solvensmolekülen Rechnung zu tragen. Diese Behandlung ergab 1187 Überschusselektronen pro Elementarzelle für die  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PdCl}]$ -Struktur, 1303 für die  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PtCl}]$ -Struktur, entsprechend 20.5 bzw. 22.5 CHCl $_3$ -Molekülen. Demnach wurde die maximale Zahl detekтирter Chloroformmoleküle pro Elementarzelle (10 verfeinert + 22 aus SQUEEZE) als Solvensgehalt der Kristallstrukturen angenommen und bei der numerischen Absorptionskorrektur berücksichtigt. CCDC-748272 ( $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PdCl}]_3 \cdot 8\text{CHCl}_3$ ) und -748275 ( $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PtCl}]_3 \cdot 8\text{CHCl}_3$ ) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [12] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C-34.
- [13] J. Wagler, A. F. Hill, T. Heine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4225–4229.
- [14] a) A. Kämpfe, E. Kroke, J. Wagler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1027–1035; b) J. Wagler, G. Roewer, D. Gerlach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1279–1287.
- [15] S. Shimada, M. L. N. Rao, Y.-H. Li, M. Tanaka, *Organometallics* **2005**, *24*, 6029–6036.
- [16] a) H. Miura, Y. Xu, N. E. Shepherd, S. Matsunaga, M. Shiba saki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8384–8385; b) E. V. Dikarev, B. Li, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2814–2815; c) M. T. Gumer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4558–4561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447–4451; d) E. V. Dikarev, T. G. Gray, B. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1749–1752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1721–1724.
- [17] Beispieleweise führt die Umsetzung von  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PtCl}]$  mit Kaliumiodid zur selektiven Substitution der Pt-gebundenen Cl-Atome gegen Iodid. Dieses Ergebnis wird durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer solchen Käfigverbindung gestützt:  $[\text{ClSi}(\text{mt})_4\text{PtI}] \cdot 2.5\text{Me}_2\text{SO}$  (mit partieller OH-Besetzung der Cl-Plätze, Platzbesetzungs faktor 0.30, die Herkunft der OH-Gruppen ist noch nicht eindeutig geklärt):  $\text{C}_{42}\text{H}_{70.6}\text{Cl}_{1.4}\text{I}_2\text{N}_{16}\text{O}_{5.6}\text{Pt}_3\text{S}_{13}\text{Si}_2$ ,  $M_r = 2055.91$ ,  $T = 100(2)$  K, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 16.0699(2)$ ,  $b = 11.1591(2)$ ,  $c = 19.4309(3)$  Å,  $\beta = 93.494(1)^\circ$ ,  $V = 3477.98(9)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.963$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.438$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 2002$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 70.0^\circ$ , 86657 gemessene Reflexe, 15261 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0419$ ), 357 Parameter,  $S = 1.056$ ,  $R_1 = 0.0251$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$ (alle Daten) = 0.0486, max./min. Restelektronendichte + 0.764/–1.418 e Å $^{-3}$ . CCDC-748273 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [18] M. Driess, N. Muresan, K. Merz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6896–6899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6738–6741.
- [19] S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7136–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009.