

Die Kristall- und Molekülstruktur von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyldisilan-2,2'-Bipyridyl

Gisela Sawitzki und Hans Georg von Schnering*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Bunsenstr. 171, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. März 1976

Die Titelverbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ ($Z = 4$). Das monomere Komplex-Molekül besitzt ein tetraedrisch und ein oktaedrisch gebundenes Siliciumatom $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiCl}_2\text{MeN}_2$. Die Bindungslängen $\text{Si}-\text{Si} = 2.367 \text{ \AA}$ und $\text{Si}-\text{CH}_3 = 1.90 \text{ \AA}$ entsprechen den normalen tetraedrischen Bindungslängen. Dagegen sind die $\text{Si}-\text{Cl}$ -Abstände in der Oktaedergruppe (2.274 und 2.392 \AA) gegenüber den $\text{Si}-\text{Cl}$ -Abständen in der Tetraedergruppe (2.081 \AA) deutlich verlängert. Die beiden Ringe des Bipyridyl-Liganden sind leicht gegeneinander geknickt, dabei entsprechen Winkel und Abstände trotz des Übergangs von der *trans*- zur *cis*-Konfiguration denen im freien Bipyridyl-Molekül. – Pro zwei der Komplex-Moleküle ist maximal ein Molekül Acetonitril (Lösungsmittel) eingelagert.

The Crystal and Molecular Structure of 1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-dimethyldisilane-2,2'-Bipyridyl

The title compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$ ($Z = 4$). The monomeric complex molecule contains one tetrahedrally and one octahedrally bonded Si-atom $\text{Cl}_2\text{MeSi}-\text{SiCl}_2\text{MeN}_2$. The bond lengths $\text{Si}-\text{Si} = 2.367 \text{ \AA}$ and $\text{Si}-\text{CH}_3 = 1.90 \text{ \AA}$ correspond to normal tetrahedral bond lengths. On the other hand the distances $\text{Si}-\text{Cl}$ in the octahedral group (2.274 and 2.392 \AA) are clearly lengthened compared with the distances $\text{Si}-\text{Cl}$ in the tetrahedral group (2.081 \AA). The two rings of the bipyridyl ligand are slightly bent against each other while the angles and distances correspond to those of the free bipyridyl molecule despite the transition from *trans* to *cis* configuration. – Per two of the complex molecules maximally one molecule of the solvent acetonitrile is incorporated.

Kummer und Mitarbeiter konnten aus den farblosen Komponenten $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si}-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ und 2,2'-Bipyridyl (bipy) in unpolaren organischen Lösungsmitteln die 1:1-Additionsverbindung als kristallines zitronengelbes Pulver erhalten¹⁾. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril entstehen große durchsichtige gelbe Kristalle. Das ¹H-NMR-Spektrum beweist Nichtäquivalenz der beiden $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppen. Danach sollte im molekularen Addukt bipy nur an ein Si-Atom gebunden sein. Um weitere Informationen über die Anordnung von bipy in dieser Verbindung (*cis-cis* oder *cis-trans* bezüglich der SiCl_2Me -Gruppe) zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt²⁾.

Strukturbestimmung

Verfahren: Die sehr hydrolyseempfindlichen Kristalle wurden in einer Glasapparatur unter strömendem trockenem Argon in Glaskapillaren abgefüllt und mit einer Spur HV-Fett fixiert. Die anfangs gelben Kristalle färbten sich am Licht, schneller im Röntgenstrahl, zunehmend grün.

¹⁾ D. Kummer, H. Köster und M. Speck, *Angew. Chem.* **81**, 574 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 599 (1969).

²⁾ G. Sawitzki, Dissertation, Univ. Münster 1973.

(Grüne Produkte entstehen auch bei Disproportionierungsreaktionen im System Disilan/Bipyridyl^{1,3)}.)

(a) Raumgruppe und vorläufige Gitterkonstanten wurden aus Weissenberg (Cu- K_{α})- und Präzessionsaufnahmen (Mo- K_{α}) bestimmt. Die Intensitäten von insgesamt 1259 Reflexen hkl wurden mit dem Philips-Einkristalldiffraktometer Pailred gemessen (Cu- K_{α} , Graphitmonochromator, ω -scan). Die Rechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden auf der Rechanlage IBM 360/50 der Universität Münster, soweit nicht anders vermerkt, mit eigenen Programmen⁴⁾ durchgeführt. Zur direkten Vorzeichenbestimmung (Symbolische Addition⁵⁾) wurden 249 Reflexe mit $|E| > 1.80$ verwendet. Ausgehend von den ursprungsbestimmenden Reflexen ($\bar{9}30$), ($\bar{8}13$), ($\bar{8}12$) sowie symbolischen Vorzeichen für sechs weitere Reflexe wurden sieben Vorzeichensätze berechnet. Die Lösung, die am besten die Gesamtheit der Σ_2 -Beziehungen erfüllt, war die richtige. Kein Reflex änderte während der Verfeinerung sein Vorzeichen. Die E -Synthese zeigte sechs Atom-Positionen (2Si- und 4Cl-Atome), deren Anordnung dem Strukturvorschlag entsprach. Die Verfeinerung gelang mit einer Serie von Differentialsynthese-Zyklen, Fourier-Synthesen und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Der R -Wert betrug anfangs 0.35 (6 Schweratome) und ließ sich nach Eingabe aller C-Atome (eine Fourier-Synthese ermöglichte ihre Lokalisierung) bei isotroper Verfeinerung auf $R = 0.13$, bei anisotroper Verfeinerung auf $R = 0.10$ senken (für 915 Reflexe mit $|F_o| > 0$). Die Parameter der H-Atome am Ring wurden berechnet (nicht verfeinert). Die abschließende Fourier-Synthese zeigte eine Elektronendichte von durchschnittlich $9 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ an den Orten der C-Atome bzw. 28 bis $35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ an den Orten der Si- und Cl-Atome. Zusätzlich trat ein undefiniertes, breit verschmiertes Elektronendichtemaximum mit $7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auf. Diese „Position X“ wurde mit Kohlenstoff mit mittleren anisotropen Temperaturfaktoren besetzt: $R = 0.09$. Die Verfeinerung der Temperaturkoeffizienten führte schließlich zu $R = 0.07$. Die Verfeinerung der Besetzungsdichte zeigte ein Atom der Ordnungszahl $Z = 3$ an. Das Atom auf der „Position X“ hat zum symmetrieverknüpften einen Abstand von 1.99 \AA , der genau der Bindungslänge Cl–Cl im Cl_2 -Molekül entspricht. In einer Rechnung mit den zuletzt gemessenen Daten $hk4$ und $hk5$ ergab die Verfeinerung der Besetzungsdichten für das tetraedrisch gebundene Cl(2) (vgl. Abb. 1) eine geringfügige negative Abweichung vom Einheitswert. Diese Befunde sowie die zunehmende Grünfärbung der Kristalle im Röntgenstrahl wurden zunächst folgendermaßen gedeutet: unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung wird aus der Additionsverbindung Chlor abgespalten, zum Zeitpunkt der Messung war die „Position X“ zu etwa 17% von elementarem Chlor besetzt.

Wenn diese Deutung richtig ist, sollten bei einem bereits grünen Kristall deutliche Veränderungen im Molekülgerüst sowie höhere Besetzungsdichte der „Position X“ nachweisbar sein.

(b) An einem von vornherein tiefgrünen Kristall wurde eine zweite Messung durchgeführt. Die genauen Gitterkonstanten und die Intensitäten von insgesamt 2010 Reflexen hkl wurden mit einem Syntex-P1-Diffraktometer bestimmt (Mo- K_{α} , Graphitmonochromator, $2\theta/\theta$ -scan, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$). Die nachfolgenden Rechnungen wurden auf dem Nova-1200-Rechner mit dem XTL-System [Syntex] im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt.

Von den 1892 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ wurden zunächst nur 1043 innere Reflexe für die Verfeinerung herangezogen. Die Eingabe der Gerüst- und Ringatomparameter aus (a) und anisotrope Verfeinerung für Si- und Cl-Atome sowie isotrope Verfeinerung für C- und N-Atome ergab $R = 0.127$. Die Ortsparameter wurden nur geringfügig verschoben. Die Verfeinerung der Cl-Besetzungs-

³⁾ D. Kummer und H. Köster, *Angew. Chem.* **81**, 897 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 878 (1969).

⁴⁾ R. Mattes, B. Neukäter, K.-F. Tebbe und H. G. v. Schnering, Rechenprogramme für die IBM 360/50, unveröffentl.

⁵⁾ P. Main, M. M. Wolfson und G. Germain, LSAM Program System; vgl. *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 274 (1970).

dichten erbrachte keinen Hinweis auf eine Cl-Abspaltung. Die ΔF -Synthese zeigt nun zwei Rest-Peaks (1) und (2) in der Nähe der „Position X“. (1) hat die doppelte relative Höhe wie (2) und zum symmetrieverknüpften (1') den Abstand 1.34 Å. Der Abstand (1)–(2) beträgt 1.07 Å, der Winkel (1')–(1)–(2) 175°.

Besetzung von (1) mit Chlor führte bei isotroper Verfeinerung zu $R = 0.091$ (Besetzungsdichte $G = 0.4$, Temperaturfaktor $B = 14.1 \text{ \AA}^2$, die Ortsparameter wurden in Richtung auf die „Position X“ verschoben). Anisotrope Verfeinerung aller Atome führte zu $R = 0.081$ für die 1043 inneren Reflexe bzw. $R = 0.096$ für die 1892 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Da die Abstände (1)–(1'), (1)–(2) und der Winkel (1')–(1)–(2) sehr gut den Abmessungen eines Lösungsmittelmoleküls Acetonitril entsprechen, wurde (1) mit Kohlenstoff ($G = 1.0$) und (2) mit Stickstoff ($G = 0.5$) besetzt. Die isotrope Verfeinerung ergab $R = 0.086$, die anisotrope Verfeinerung aller Atome $R = 0.077$ für die 1043 inneren Reflexe bzw. $R = 0.089$ für die 1892 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die abschließende ΔF -Synthese zeigt in der Nähe der Positionen (1) und (2) noch schwache Rest-Elektronendichte an.

Ergebnis: $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2 \cdot 2,2'$ -Bipyridyl $\cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14) mit $a = 16.649(6) \text{ \AA}$, $b = 12.856(6) \text{ \AA}$, $c = 9.041(4) \text{ \AA}$, $\beta = 112.33(3)^\circ$ und $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 4(e) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Auf die Wiedergabe der umfangreichen Strukturfaktortabelle haben wir verzichtet, sie wird auf Wunsch zugesandt (HGS).

Tab. 1. Ortsparameter, isotrope Temperaturfaktoren $B [\text{Å}^2]$ und anisotrope Temperaturfaktoren $B_{ij} [\text{Å}^2]$ (Standardabweichungen). Die B_{ij} sind definiert für $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$

Atom	x	y	z	B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃					
Cl(1)	0.51005(23)	0.13454(28)	0.15453(48)	4.89(27)	4.94(14)	5.25(16)	6.79(17)	-1.36(12)	2.73(13)	-0.31(13)					
Cl(2)	0.71369(22)	0.08908(27)	0.37268(39)	4.41(26)	5.85(15)	3.87(12)	3.87(12)	0.62(11)	1.57(11)	1.29(10)					
Cl(3)	0.77982(20)	0.32037(28)	0.14866(37)	3.78(24)	4.07(12)	6.02(15)	3.33(11)	0.05(11)	2.96(10)	-0.13(10)					
Cl(4)	0.56216(21)	0.35460(28)	-0.05772(34)	3.60(24)	4.91(12)	4.86(13)	1.55(9)	0.65(11)	1.47(8)	0.45(9)					
Si(1)	0.63453(22)	0.17274(28)	0.17259(38)	2.89(25)	4.13(13)	3.57(12)	1.80(10)	-0.17(10)	1.30(9)	-0.45(9)					
Si(2)	0.66314(21)	0.35300(26)	0.21401(38)	2.69(25)	3.41(12)	3.68(12)	1.66(9)	0.17(9)	1.97(9)	0.15(8)					
C(1)	0.6511(9)	0.1048(10)	-0.0009(15)	4.36(34)	8.07(95)	4.31(77)	2.67(76)	0.24(74)	3.10(69)	-2.34(64)					
C(2)	0.6782(8)	0.4984(9)	0.2105(13)	3.44(32)	6.91(87)	2.66(74)	1.71(63)	-0.46(60)	2.04(62)	-0.25(51)					
Ring (a)															
N(1)	0.5670(6)	0.3691(7)	0.2984(10)	2.43(22)	3.23(52)	3.15(53)	1.70(50)	0.25(45)	1.56(44)	-0.19(41)					
C(3)	0.4846(8)	0.3940(10)	0.2106(13)	3.15(30)	3.82(75)	4.16(77)	2.20(69)	0.91(64)	1.55(63)	0.41(59)					
C(4)	0.4221(7)	0.3973(10)	0.2774(15)	3.85(32)	2.73(68)	4.73(81)	3.92(77)	0.61(62)	1.25(62)	-0.23(65)					
C(5)	0.4481(9)	0.3772(10)	0.4401(15)	3.79(32)	5.75(73)	4.71(77)	3.73(72)	-0.01(67)	3.94(64)	0.44(60)					
C(6)	0.5310(8)	0.3533(10)	0.5270(14)	3.43(32)	4.59(77)	5.39(79)	2.59(68)	0.34(64)	2.59(62)	-0.58(56)					
C(7)	0.5923(8)	0.3498(8)	0.4590(14)	3.06(30)	4.75(76)	2.17(64)	3.10(67)	0.14(54)	2.16(62)	-0.06(50)					
Ring(b)															
N(2)	0.7318(6)	0.3372(7)	0.4494(10)	2.61(22)	3.14(51)	3.13(53)	2.23(50)	0.22(43)	1.65(42)	-0.43(43)					
C(8)	0.6851(7)	0.3321(9)	0.5428(12)	2.57(28)	3.83(70)	3.22(66)	0.90(61)	0.44(54)	1.03(53)	0.02(49)					
C(9)	0.7240(8)	0.3137(11)	0.7026(14)	4.05(33)	4.94(77)	5.69(82)	1.90(69)	-0.04(69)	1.48(62)	-0.42(62)					
C(10)	0.8107(9)	0.2997(11)	0.7715(14)	4.59(35)	5.84(83)	6.89(90)	1.19(60)	1.06(74)	1.20(61)	0.34(59)					
C(11)	0.8596(8)	0.3081(10)	0.6778(15)	4.26(33)	4.38(74)	4.44(75)	3.38(70)	0.77(62)	0.84(64)	-0.61(64)					
C(12)	0.8174(7)	0.3253(10)	0.5183(13)	3.12(29)	3.17(63)	4.61(73)	1.90(63)	-0.05(55)	0.89(52)	-0.05(56)					
Acetonitril															
C	0.4760(16)	0.9551(18)	0.4546(26)	7.99(55)	11.2(19)	8.2(20)	6.0(18)	-0.9(14)	5.3(15)	-2.0(13)					
N	0.4483(36)	0.8899(33)	0.4006(50)	7.22(105)	16.2(37)	4.8(26)	2.1(22)	-2.3(26)	3.1(22)	-1.1(19)					
Berechnete Ortsparameter der H-Atome am Ringsystem (multipliziert mit 10 ³)															
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H(3)	462	410	077	H(5)	404	383	499	H(9)	688	309	778	H(11)	931	296	736
H(4)	357	413	213	H(6)	549	336	652	H(10)	846	281	898	H(12)	856	330	448

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt ein Molekül $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2\text{-bipy}$ mit der Bezeichnung der Atome und den Abständen und Winkeln.

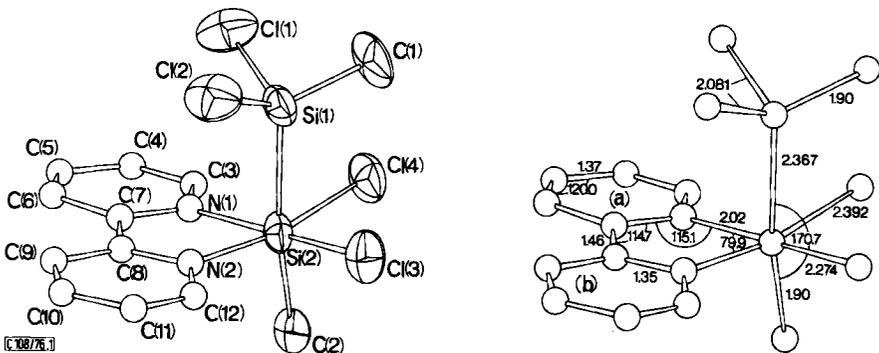


Abb. 1. Ein Molekül $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2\text{-bipy}$ (ORTEP-Zeichnung⁶⁾) mit der Bezeichnung der Atome und den Schwingungsellipsoiden der Gerüstatome (*links*) und den wichtigsten Abständen und Winkeln (*rechts*)

Die beiden Si-Atome von $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2\text{-bipy}$ haben verschiedene Bindungszustände. Si(1) ist tetraedrisch an die Cl-Atome Cl(1) und Cl(2), an eine Methylgruppe C(1) und an das Si-Atom Si(2) gebunden. Die sechs Bindungen am oktaedrischen Si(2) führen zu Si(1), Cl(3) und Cl(4), zu der zweiten Methylgruppe C(2) sowie zu den beiden N-Atomen N(1) und N(2) des bipy. Die Bindungslänge Si(1)–Si(2) ist mit 2.367 Å gegenüber der im elementaren Silicium (2.345 Å) geringfügig verlängert. Die Abstände zu den CH_3 -Gruppen sind im Si-Tetraeder und Si-Oktaeder gleich groß und entsprechen mit 1.90 Å denen in anderen Verbindungen^{7, 8)}. Die Si–Cl-Abstände sind am tetraedrischen Si(1) praktisch gleich groß (2.081 Å). Sie entsprechen den in anderen Strukturen beobachteten Werten^{9, 10)} und auch der Summe der Kovalenzradien (2.10 Å). Die Summe der Ionenradien für Si^{4+} und Cl^- (2.22 Å) liefert nach der Reduktion auf KZ = 4 einen Wert von 2.07 Å, was ebenfalls den gefundenen Abständen entspricht. Am oktaedrischen Si(2) sind die Si–Cl-Abstände bedeutend größer und auch unterschiedlich (2.274 bzw. 2.392 Å, Mittelwert = 2.333 Å). Nach allen Erfahrungen sollten beim Übergang vom Si-Cl-Tetraeder zum Si-Cl-Oktaeder die Abstände um 7% größer werden. Man hätte also mit Werten von 2.23 Å zu rechnen. Solche Werte sind auch bei $\text{trans-SiCl}_4 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ gefunden worden (2.20 bzw. 2.30 Å; Mittelwert = 2.25 Å)¹¹⁾. In der hier untersuchten Verbindung müssen zusätzliche sterische Faktoren die Vergrößerung der Si–Cl-Abstände beim Übergang vom Tetraeder zum Oktaeder um 12% bedingen. Einen Hinweis liefern die engsten inter- und

⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee 1971, Version ORTEP II.

⁷⁾ E. W. Krahe, R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. G. v. Schnering und G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 74 (1972).

⁸⁾ G. Sawitzki und H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

⁹⁾ G. Sawitzki und H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 257 (1973).

¹⁰⁾ P. R. Jansen, A. Oskam und K. Olie, Cryst. Struct. Commun. **4**, 667 (1975).

¹¹⁾ G. E. Blayden und M. Webster, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 703 (1970).

Tab. 2. Abstände [Å] (Standardabweichungen) und Bindungswinkel [°]. Die mittleren Standardabweichungen der Bindungswinkel sind 0.5° im Gerüst, 1.2° im Ringsystem

Bindungslängen		Bindungswinkel		Abstände zwischen nicht gebundenen Atomen	
Gerüst					
Si(1) - Cl(1)	2.075(6)	Si(1) - Cl(2)	C(1) - Si(2)	Cl(1) - Cl(2)	3.262
- Cl(2)	2.087(7)	Cl(1) - Cl(3)	103.3	106.3	112.3
- C(1)	1.905(15)	Cl(2) - Cl(3)	103.7	110.2	
- Si(2)	2.367(5)	C(1) - Cl(3)		119.7	
Si(2) - Cl(3)	2.274(8)	Si(2) - Cl(4)	C(2) - Si(1)	N(1) - N(2)	
- Cl(4)	2.392(10)	Cl(3) - Cl(4)	94.1	92.7	85.3
- C(2)	1.888(12)	Cl(4) - C(2)		91.2	79.9
- Si(1)	2.367(5)	C(2) - Si(1)		170.7	92.0
- N(1)	2.029(12)	Si(1) - N(1)		91.1	93.9
- N(2)	2.007(11)	N(1) - N(2)			79.9
Ringsystem					
N(1) - C(3)	1.337(14)	N(1) - C(3)	C(7)	N(2) - C(12)	C(8)
- C(7)	1.372(15)	Si(2) - C(3)	125.4	114.2	Si(2) - C(12)
- C(8)	1.348(18)	C(3) - C(7)	120.3		C(12) - C(8)
- C(12)	1.330(14)				
Mittelwert N-C: 1.347(18)					
C(3) - C(4)	1.388(21)	N(1) - C(3)	C(4)	121.3	
C(4) - C(5)	1.390(18)	C(3) - C(4)	C(5)	118.1	
C(5) - C(6)	1.339(18)	C(4) - C(5)	C(6)	120.0	
C(6) - C(7)	1.378(22)	C(5) - C(6)	C(7)	121.2	
C(8) - C(9)	1.361(15)	C(8) - C(9)	C(10)	120.5	
C(9) - C(10)	1.350(19)	C(9) - C(10)	C(11)	116.8	
C(10) - C(11)	1.384(23)	C(10) - C(11)	C(12)	118.3	
C(11) - C(12)	1.361(16)	C(11) - C(12)	N(2)	123.0	
Mittelwert C-C im Ring: 1.369(19)					
C(7) - C(8)	1.456(16)	C(7) - C(8)	C(9)	C(7)	
		N(1) - C(8)	119.0	114.7	N(2) - C(9)
		C(6) - C(8)	126.3		C(9) - C(7)
Acetontril					
N - C	0.992(47)	N - C - C	174(5)		
C - C	1.465(44)				
C _{108/76} Tab. 2					

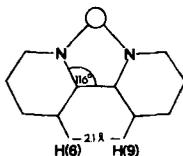
intramolekulare H-Cl-Kontakte. Die intramolekularen Kontakte Cl(3)-H(12) (2.52 Å) und Cl(4)-H(3) (2.51 Å) sowie der intermolekulare Kontakt Cl(4)-H(6) (2.56 Å) sind auffallend kurz. Die Summe der van der Waalsschen Radien beträgt 3.0 Å¹²⁾, die übrigen kürzesten Ring-H-Cl-Kontakte liegen in diesem Bereich. Bei geradliniger Verkürzung der Bindungen Si-Cl(4) und Si-Cl(3) würde zwar der intermolekulare H-Cl-Kontakt erweitert, die intramolekularen jedoch noch enger. Eine Aufweitung der intramolekularen Kontakte ließe sich erreichen, wenn die Cl-Atome Cl(3) und Cl(4) stärker aus der Äquator-ebene des Oktaeders ausweichen könnten. Unterhalb dieser Ebene liegt die tetraedrische SiCl₂CH₃-Gruppe, deren CH₃-Gruppe zu den Cl-Atomen des oktaedrischen Si(2) auf Lücke steht. Aus den Abständen C(1)-Cl(3) und C(2)-Cl(4) von 3.45 bzw. 3.49 Å geht hervor, daß in diesem Bereich H-Cl-Kontakte von etwa 2.9 Å auftreten. Oberhalb der Ebene liegt die CH₃-Gruppe C(2) des oktaedrischen Si(2). Die Achse Si(1)-C(2) ist von 180° auf 170.7° abgelenkt. Die CH₃-Gruppe wird dadurch von der Ebene des bipy-Systems entfernt und an die Cl-Atome Cl(3) und Cl(4) angenähert. Die N-H-Kontakte liegen mit 2.5–2.6 Å

¹²⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

im Bereich des van der Waalsschen Abstandes (2.7 Å). Die Abstände H(Methyl)-Cl(3), -Cl(4) liegen bei etwa 2.8 Å. Jedes weitere Abweichen der Atome Cl(3) und Cl(4) aus der Äquatorebene würde engere Kontakte H(Methyl)-Cl bedingen. Die sehr großen und unterschiedlichen Abstände Si(2)–Cl(3) und Si(2)–Cl(4) ergeben sich offenbar aus der optimalen Anpassung der Cl-Atome an die Lage der umgebenden H-Atome. Eine Verkürzung des van der Waalsschen Abstandes von 3.0 Å auf Werte um 2.6 Å scheint dabei gerade noch verträglich zu sein. Eine Wasserstoffbrückenbindung C–H...Cl mit einem 125°-Winkel am H-Atom ist chemisch höchst unwahrscheinlich.

Zum Vergleich sei hier die Struktur SiF₄-bipy genannt¹³⁾. Zwar ist auch dort die Achse F–Si–F auf 170.5° abgelenkt, jedoch bei gleichzeitiger Annäherung der axialen F-Atome an die Ringebene. Die in der bipy-Ebene liegenden Si–F-Abstände werden kürzer (1.629 bzw. 1.623 Å) als die axialen Si–F-Abstände (1.654 bzw. 1.659 Å).

Der bipy-Ligand ist *cis-cis*-ständig bezüglich der SiCl₂Me-Gruppe gebunden. Abstände und Winkel entsprechen weitgehend denen im freien transplanaren 2,2'-Bipyridyl¹⁴⁾. Taube und Herzog¹⁵⁾ stellen für oktaedrische bipy-Komplexe einen Zusammenhang zwischen Größe des Zentralatoms (ZA) und Winkel am ZA her. Grundlagen der Berechnung sind Planarität des Liganden (gegen eine starke Verdrehung der Ringe aus der gemeinsamen Ebene spricht der damit verbundene Verlust an Konjugation zwischen den Ringen) sowie Beibehaltung der Geometrie des freien bipy (C–C- und C–N-Abstände im Ring = 1.4 Å, C–C-Abstand zwischen den Ringen = 1.5 Å und Valenzwinkel am C im Chelatring = 116°). In dieser *cis*-planaren Anordnung beträgt der Abstand H(6)-H(9) etwa 2.1 Å (vgl. Skizze).



Der Winkel am C kann nicht aufgeweitet werden. Das ZA muß sich dem starren System anpassen. Mit zunehmender Größe des ZA wird der Winkel am ZA kleiner, der Winkel am N größer. Tatsächlich ist der bipy-Ligand im allgemeinen^{13, 16–18)} nicht völlig eben. Die beiden Ringe des Systems sind gegeneinander geknickt oder – vornehmlich bei großen ZA wie Sn¹³⁾ oder Ga¹⁸⁾ – um ihre Verbindung gedreht. Der Winkel am C im Chelatring weicht dabei nur geringfügig von 116° ab. Die größte Abweichung wurde beim SiF₄-bipy¹³⁾ gefunden: Verengung des Winkels auf 113° im Sinne einer Aufweitung des H-H-Kontaktes. Bemerkenswert scheint, daß der Winkel am N im Chelatring nicht auf Werte unter 115° verkleinert wird, während der Winkel am ZA stärker vom Oktaederwinkel abweichen kann, als das starre System bedingen würde.

Dem Abstand Si–N = 2.02 Å im Si₂Cl₄Me₂-bipy entsprechen im starren System Winkel am C, N und ZA im Chelatring von 116°, 111.5° und 85°. Die hier gefundenen

¹³⁾ A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser und M. Onyszchuk, Inorg. Chem. **11**, 1402 (1972).

¹⁴⁾ L. L. Merrit und E. D. Schroeder, Acta Crystallogr. **9**, 801 (1956).

¹⁵⁾ R. Taube und S. Herzog, Z. Chem. **2**, 225 (1962).

¹⁶⁾ R. J. Majeste und E. A. Meyers, J. Phys. Chem. **74**, 3497 (1970).

¹⁷⁾ J. J. Daly und F. Sanz, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2584.

¹⁸⁾ R. Restivo und G. J. Palenik, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 341.

Werte sind 115° , 115° und 80° . Die beiden Ringe des Liganden sind gegeneinander geknickt, die Flächennormalen schließen einen Winkel von 5° ein. Die geringfügigen Verdrillungen des bipy-Liganden gegenüber freiem bipy bewirken eine Aufweitung des H6-H9-Kontaktes auf etwa 2.2 \AA (vgl. Skizze).

Zur Einlagerung von Acetonitril

Während die Ringebenen (b) (vgl. Abb. 1) im konstanten Abstand von $6.43 \text{ \AA} = b/2$ aufeinander folgen (2_1 -Achse), bestehen zwischen den Ringebenen (a) unterschiedliche Abstände von 3.26 und 9.60 \AA (Inversionszentrum). In den großen Zwischenraum kann zwischen zwei Disilan-bipy-Molekülen maximal ein Molekül Acetonitril eingelagert werden. Abb. 2 zeigt die Lage des Acetonitrils zwischen den Bipyridylringen. Über die exakte Besetzungsdichte der Acetonitrilposition kann keine Aussage gemacht werden, da Besetzungsdichte und Temperaturparameter sehr hoch korreliert sind. Die beiden nicht identischen Gruppen $-\text{C}-\text{N}$ und $-\text{CH}_3$ mit annähernd gleichem Raumbedarf wurden in der Rechnung über ein Inversionszentrum verknüpft, die beiden Einstellmöglichkeiten $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ und $\text{NC}-\text{CH}_3$ sind dabei gleich wahrscheinlich. Hohe anisotrope Temperaturfaktoren sowie die Restelektronendichte in der abschließenden ΔF -Synthese deuten auf eine geringfügige Abweichung von der Zentrosymmetrie hin. („Verschmierung“ des Moleküls über einen größeren Bereich.)

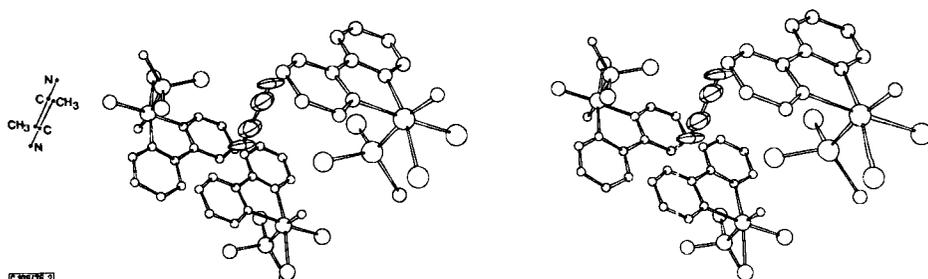


Abb. 2. ORTEP-Stereopaar⁶⁾ zur Lage des Acetonitril-Moleküls zwischen zwei Molekülen $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2$ -bipy. Am linken Rand sind die beiden Orientierungen des Acetonitril-Moleküls angegeben (vgl. Text)

Der kürzeste Abstand $\text{C}(\text{Ring})-\text{N}(\text{Acetonitril})$ ist mit 3.19 \AA gleich dem van der Waals-Abstand (3.20 \AA), charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen Bipyridyl und Acetonitril sind daher sehr unwahrscheinlich. Die zunehmende Grünfärbung der Kristalle kann nur damit erklärt werden, daß unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung der Disproportionierungsprozeß^{1, 3)} in sehr geringem Ausmaß abläuft. Veränderungen im Kristall sind röntgenographisch nicht nachweisbar.

Wir danken Herrn Professor *D. Kummer* (Karlsruhe) für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die Überlassung von Kristallen sowie Herrn Dr. *K. Peters* (Stuttgart) für die Messung der Intensitäten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ein Stipendium und materielle Unterstützung.