

Koordinative Wechselwirkungen in Chelatkomplexen des Siliciums, 9<sup>1)</sup>

## Über die Kristallstrukturbestimmung und den Mechanismus von Austauschvorgängen am fünffach koordinierten Silicium

Gerhard Klebe\*<sup>a)</sup>, Marianne Nix<sup>b)</sup> und Karl Hensen

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

Eingegangen am 2. Mai 1983

Die Kristallstrukturbestimmung des 2-[[Methyl(trifluorsilyl)amino]methyl]pyridins (**2b**) zeigt Si, bedingt durch eine intramolekulare Lewisäure-Base-Wechselwirkung, in trigonal-bipyramidaler Geometrie (Si···N-Adduktbindung: 197.4(6)pm, Si–N-„Einfachbindung“: 170.1(10)pm). Unter –10°C wird in Lösung dieser Aufbau NMR-spektroskopisch bestätigt. In eng verwandten Si-Komplexen des Benzyl dimethylamins weisen die NMR-Spektren auf einen isostrukturellen Aufbau bei tiefen Temperaturen hin. In allen Verbindungen treten mit steigender Temperatur zunehmend rascher werdende Austauschvorgänge der Substituenten am Silicium auf. Durch die labil werdende Adduktbindung ändert sich während des Austausches der Koordinationszustand des Si, und der Platzwechsel der Substituenten erfolgt über eine Drehbewegung des zwischenzeitlich tetragonalisierten Silylrestes. Die Äquilibrierungsbarrieren zeigen, daß die koordinativen Wechselwirkungen im vorliegenden Fall als relativ schwach zu bezeichnen sind.

### Coordinative Interactions in Chelated Complexes of Silicon, 9<sup>1)</sup>

#### On the Crystal Structure Determination and the Mechanism of Intramolecular Positional Exchange of Pentacoordinated Silicon

Crystal structure determination revealed trigonal-bipyramidal coordinated silicon in 2-[[methyl-(trifluorosilyl)amino]methyl]pyridine (**2b**). The extended coordination is achieved by intramolecular Lewis acid-base interactions (coordinative Si···N bond: 197.4(6)pm, Si–N “single” bond: 170.1(10)pm). Below –10°C in solution, this geometry is confirmed by NMR spectroscopy. The NMR spectra of closely related Si complexes of benzyl dimethylamine indicate isostructural arrangement around silicon at low temperature. In all compounds intramolecular rearrangements of substituents at silicon are detected which become more and more rapid with increasing temperature. At elevated temperatures the coordinative bond is unstable and the positional exchange of substituents is achieved through a rotation of the intermediate tetragonal silyl group. The equilibrium barriers show that coordinative bonding has to be attributed to weak interaction in the present case.

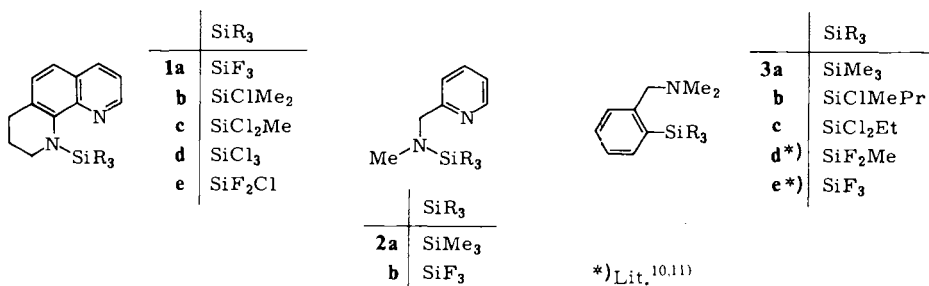
Neue Adressen:

<sup>a)</sup> Institut für Kristallographie und Mineralogie, Univ. Frankfurt, Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/M. 1.

<sup>b)</sup> Institut für Organische Chemie, TH Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt.

Aufgrund seiner Elektronenstruktur ist Silicium, im Gegensatz zum Kohlenstoff, in der Lage, mit Elektronendonatoren höhere Koordinationszustände als die Vierbindigkeit zu erreichen. Diese Koordinationserweiterung tritt in Additionsverbindungen auf, in denen Si als Zentrum einer Lewisäure wirkt und Verknüpfungen zu Donoratomen, wie tertiären Stickstoffatomen, eingeht. Es fragt sich, ob diese „zusätzlichen“ koordinativen Bindungen von ähnlicher Stabilität und Stärke sind wie „normale“ Einfachbindungen, die im nicht koordinationserweiterten Zustand ausgebildet werden.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung haben wir Siliciumkomplexe mit den Liganden 1,2,3,4-Tetrahydro-1,10-phenanthrolin (**1a**–**e**), 2-[(Methylamino)methyl]pyridin (**2a**, **b**) und Benzyltrimethylamin (**3a**–**e**) synthetisiert.



Als gemeinsames Strukturmerkmal besitzen diese Systeme einerseits eine stabile, durch chemische Substitutionsreaktion eingeführte Si–N- bzw. Si–C-Bindung zu dem Ligandengerüst, andererseits ermöglicht ihr stereochemischer Aufbau intramolekular eine günstige Positionierung des lewisbasischen Stickstoffatoms relativ zum Zentralatom. Eine koordinative Wechselwirkung kann zur Bildung eines intramolekularen Chelatfünfringes führen. Ihre Eigenschaften lassen sich, da eine feste Verbrückung zwischen lewisacidem und basischem Molekülede besteht, an molekül-internen Eigenschaften ablesen, die durch das Auftreten bzw. Fehlen der Koordinationsbindung bestimmt werden.

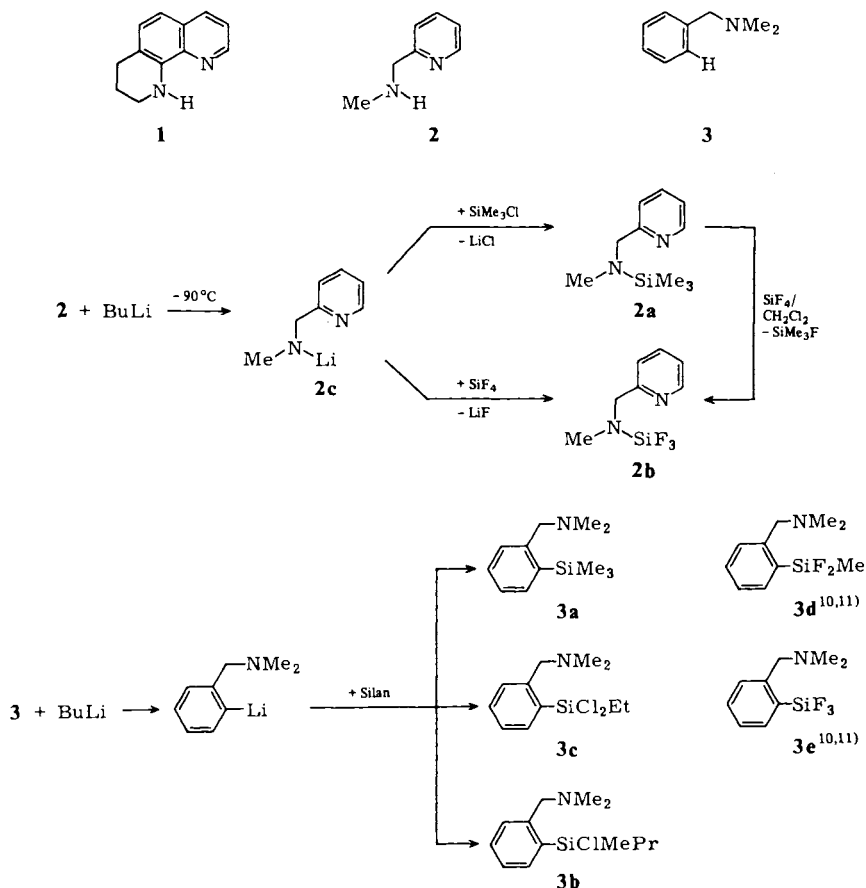
Im Festkörper zeigen **1a**–**d** einen trigonal-bipyramidalen Aufbau um das Silicium<sup>2–4)</sup>. Das koordinierende Stickstoffatom besetzt eine der apicalen Positionen, die Si–N-Bindung zum N des höherhydrierten Ringes liegt in der Äquatorebene. Die koordinative Si···N-Verknüpfung ist in **1a** im Vergleich zur Si–N-Einfachbindung um 13.7% aufgeweitet. Die weiteren Positionen werden durch Fluor besetzt. In Lösung sind NMR-spektroskopisch an **1a** und **1e** intramolekulare Isomerisierungen nachgewiesen worden, die einen wechselseitigen Austausch der axialen und äquatorialen Fluoratome bedingen<sup>5)</sup>. Als mögliche Erklärung für diesen Platzwechsel kommen reguläre Umlagerungen<sup>6)</sup> wie die Berry-Pseudorotation in Frage. Doch scheint im vorliegenden Fall die Äquilibrierung der Substituenten über einen irregulären Prozeß zu verlaufen. Dieser Mechanismus setzt die Labilität der Adduktbindung voraus, und der wechselseitige Austausch verläuft über eine mehr oder weniger stark gehinderte Rotation der zwischenzeitlich tetragonalisierten Silylgruppe um die Si–N-Bindung. Die Austauschbarriere liegt in **1a** mit 7.5 kcal/mol in dem Bereich, der auch für die sterisch gehinderte Drehbewegung von sperrigen Seitengruppen an aromatischen Systemen bestimmt wurde<sup>7,8,9)</sup>. Es fragt sich, ob die koordinative Verknüpfung tatsächlich einen Einfluß

auf die Höhe des Potentials nimmt, das der Rotation der Silylgruppe zugrunde liegt. Weiterhin ist offen, ob der trigonal-bipyramidale Aufbau von **1a–d** tatsächlich eine Folge der koordinativen Wechselwirkung ist oder mehr als „günstigste“ Konformation durch die geringe sterische Flexibilität des Ligandengerüsts erzwungen wird.

Im folgenden wird zuerst geprüft, ob sich trotz des Übergangs zu Liganden mit einem weniger starren Aufbau noch eine koordinative Wechselwirkung im Festkörper nachweisen läßt. Durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Eigenschaften in Lösung der unterschiedlich substituierten Derivate der drei Liganden läßt sich die Annahme einer irregulären Isomerisierung erhärten. Der Einfluß der koordinativen Wechselwirkung auf die Höhe der Äquilibrierungsbarriere kann aus den Resultaten abgeschätzt werden.

### Darstellung der Modellverbindungen

Als flexible Ligandensysteme für die Strukturuntersuchungen wählen wir 2-[(Methylamino)methyl]pyridin (**2**) und Benzyl-dimethylamin (**3**) aus. **2** ist, formal gesehen, ein



Abbauprodukt von **1. 3** ist bezüglich seiner sterischen Flexibilität mit **2** vergleichbar. Allerdings befindet sich der tertiäre Stickstoff, der als Donator bei koordinativen Wechselwirkungen dient, in einer anderen chemischen Umgebung.

Als Silylderivate von **2** stellten wir  $(C_7H_9N_2)SiMe_3$  (**2a**) und  $(C_7H_9N_2)SiF_3$  (**2b**) dar. **2a** entsteht bei der Zugabe von  $Me_3SiCl$  zum Lithiumsalz **2c** bei tiefen Temperaturen. In analoger Weise kann **2b** durch Einleiten von  $SiF_4$  in eine Suspension von **2c** in Ether bei  $-130^\circ C$  dargestellt werden. Wesentlich bessere Ausbeuten an **2b** sind bei der Umsilylierung von **2a** mit  $SiF_4$  in  $CH_2Cl_2$  zu erzielen.

Die Darstellung der silylierten Derivate von **3** hielt sich an analoge Vorschriften von Corriu, Royo et al.<sup>10</sup>.

### Röntgenstrukturbestimmung von **2b**

Zur Klärung der Frage, ob der trigonal-bipyramidale Aufbau von **1a** als stereochemisch günstigste Anordnung im Festkörper durch die Starrheit des Ligandengerüsts bedingt wird, wurde die Molekülstruktur von **2b** bestimmt. Beide Verbindungen ermöglichen eine vergleichbare Koordinationsgeometrie in der unmittelbaren Umgebung des Siliciums. Durch den „Abbau“ des Ringsystems fehlt **2b** die starre Verbrückung, wie sie in **1a** vorliegt. Prinzipiell ist eine freie Drehbarkeit um die C–N-Bindungsachse zu dem „aliphatischen“ Stickstoffatom gegeben. Damit sind Konformationen mit relativ großem Abstand zwischen Si und Pyridinstickstoffatom möglich.

Die Atompositionen, Abstände und Winkel von **2b** sind mit der in Abb. 1 angegebenen Numerierung in den Tabellen 1, 2 enthalten\*).

In **2b** besitzt das Silicium eine trigonal-bipyramidale Pentakoordination. Die Abstände und Bindungswinkel im Koordinationspolyeder um das Si ähneln denen in **1a**. Das koordinierende Stickstoffatom N1 des Pyridinringes besetzt eine der apicalen Positionen. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich ein Fluoratom. In der äquatorialen Ebene ordnen sich der „aliphatische“ Stickstoff N2 und zwei weitere Fluoratome an.

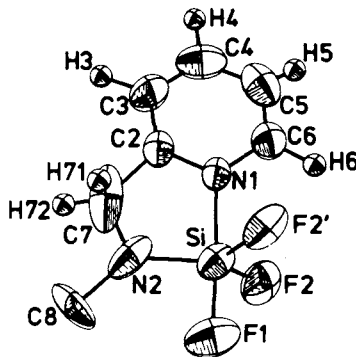


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b**; die Temperaturellipsoide umfassen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome willkürlich skaliert)

\*) Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Atompositionen sowie der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50408, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atompositionen und arithmetisches Mittel des auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoids von **2b**, in Klammern die Standardabweichungen

Atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
F1	.3475(8)	.2500(0)	.0898(6)	0.098(5)
F2	.5355(5)	.9321(5)	.6891(4)	0.072(3)
Si	.5393(4)	.2500(0)	.2439(3)	0.054(2)
N1	0.779(1)	0.250(0)	.4274(7)	0.039(5)
N2	0.708(1)	0.250(0)	0.149(1)	0.069(6)
C2	0.960(2)	0.250(0)	0.409(1)	0.043(6)
C3	1.144(2)	0.250(0)	0.520(1)	0.069(7)
C4	1.138(2)	0.250(0)	0.659(1)	0.082(9)
C5	0.951(2)	0.250(0)	0.681(1)	0.065(9)
C6	0.774(2)	0.250(0)	0.564(1)	0.056(7)
C7	0.918(4)	0.250(0)	0.241(3)	0.064(16)
C8	0.677(2)	0.250(0)	-0.014(9)	0.097(9)
H3	1.292(1)	0.250(0)	0.496(7)	
H4	1.294(10)	0.250(0)	0.754(7)	
H5	0.933(1)	0.250(0)	0.755(8)	
H6	0.618(1)	0.250(0)	0.562(7)	
H71	1.030(7)	0.365(7)	0.217(5)	
H72	0.922(1)	0.174(9)	0.238(8)	

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **2b**, in Klammern die Standardabweichungen

Atom 1 - Atom 2	Abstand (pm)	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel(Grad)
Si - F1	162.1(5)	F1 - Si	- N2		91.3(4)
Si - F2	160.3(4)	F1 - Si	- N1		178.0(4)
Si - N2	170.1(10)	F1 - Si	- F2		95.1(2)
Si - N1	197.4(6)	N2 - Si	- N1		86.7(4)
N2 - C7	143(2)	N2 - Si	- F2		125.2(2)
N2 - C8	150(1)	N1 - Si	- F2		86.1(2)
N1 - C6	132(1)	F2 - Si	- F2'		108.3(3)
N1 - C2	133(1)	Si - N2	- C7		115.(1)
C6 - C5	136(2)	Si - N2	- C8		131.8(6)
C5 - C4	139(2)	C7 - N2	- C8		113.(1)
C4 - C3	134(2)	Si - N1	- C6		125.6(7)
C3 - C2	136(1)	Si - N1	- C2		116.0(6)
C2 - C7	153(3)	C6 - N1	- C2		118.4(7)
		N1 - C6	- C5		120.(1)
		C6 - C5	- C4		121.(1)
		C5 - C4	- C3		119.4(10)
		C4 - C3	- C2		116.(1)
		N1 - C2	- C3		125.(1)
		N1 - C2	- C7		106.(1)
		C5 - C2	- C7		128.(1)
		N2 - C7	- C2		116.(2)

Die Bindungslängen in der nahezu linearen Anordnung N1 – Si – F1 decken sich innerhalb der Fehlergrenzen mit denen in **1a**. Abweichungen treten bei den äquatorialen Verknüpfungsabständen auf. So ist die Distanz zum „aliphatischen“ Stickstoff in **2b** kürzer als in **1a** (**2b**: 170.1(10), **1a**: 173.7(4)pm), dagegen weisen die Abstände zu den Fluoratomen in der Basisfläche größere Werte auf. Durch die Verkürzung der Si–N-„Einfachbindung“ in **2b** fällt die relative Aufweitung der Koordinationsbindung im Vergleich zur internen „Einfachbindung“ mit 16.0% größer aus als in **1a** (13.7%). Deutliche Unterschiede ergeben sich auch bei den N–C- und C–C-Bindungen in der Brücke zwischen den beiden Stickstoffatomen. Dies ist sicherlich auf die verschiedenartige Flexibilität der Liganden in **1a** und **2b** zurückzuführen. Weiterhin unterscheiden sich die beiden Komplexe geringfügig in den Verknüpfungswinkeln in der äquatorialen Ebene.

**1a** und **2b** kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1$  bzw.  $P2_1/m$ . In der zentrischen Raumgruppe, die in beiden Fällen für die Strukturverfeinerung gewählt wurde, liegen das Zentralatom, das axiale Fluoratom und der überwiegende Teil des Ligandengerüsts auf der Spiegelebene. Diese Anordnung bedingt eine schichtartige Stapelung der Moleküle entlang der  $b$ -Achse. Die Periodizität der Schichtung deckt sich aus Symmetriegründen mit der halben Elementartranslation entlang der zweizähligen Achse. Durch die äquatorialen F-Atome werden die einzelnen Molekülschichten untereinander verzahnt. Dabei bleiben alle intermolekularen Abstände deutlich über 300 pm.

Die Gitterkonstanten  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  von **1a** und **2b** weisen sehr ähnliche Werte auf. Die deutliche Abweichung der  $a$ -Gitterkonstante läßt sich aus der molekularen Verteilung im Kristall verstehen. **1a** ordnet sich mit der „Längsseite“ seines phenanthrolinähnlichen Gerüsts näherungsweise entlang der  $a$ -Achse an. Da sich **2b** in der Elementarzelle in einer sehr ähnlichen Orientierung wie **1a** befindet, wird durch die geringere räumliche Ausdehnung des Liganden in **2b** eine kürzere Periodizitätslänge entlang  $a$  erzielt.

## NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung

### Nachweis der Koordinationserweiterung

Der Aufbau der bisher untersuchten pentakoordinierten Silicium-Verbindungen mit Chelatliganden, die einerseits über eine „Einfachbindung“, andererseits über eine „Koordinationsbindung“ mit dem Zentralatom verknüpft sind, zeigen alle eine axial-äquatoriale Anordnung des Liganden (vgl. **1a** – **d**, **2b**)<sup>1–5,12,13</sup>. In den am Si halogenierten Derivaten ist stets ein Halogen auf der dem koordinierenden Atom gegenüberliegenden axialen Position aufgefunden worden. Wenn die verbleibenden Substituenten im Silylrest alle chemisch gleich sind (**1a**, **2a,b**, **3a,e**), müssen sie bei einem trigonal-bipyramidalen Aufbau des Koordinationspolyeders topologisch verschiedene Positionen besetzen. Dies kann zu unterschiedlichen Resonanzeigenschaften der entsprechenden Kerne führen.

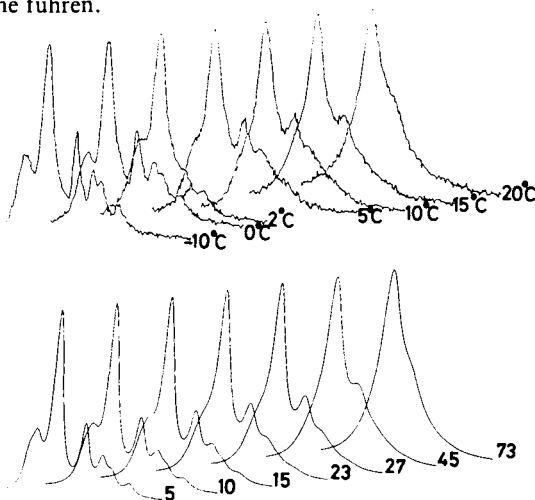


Abb. 2. Experimentelle und berechnete  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **2b** in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Geschwindigkeitskonstanten ( $\text{s}^{-1}$ )

In **2b** wird (vgl. **1a**<sup>1)</sup> und **3e**<sup>11,14)</sup> durch das Resonanzverhalten der <sup>19</sup>F-Kerne (AB<sub>2</sub>-Spinsystem) unter -10°C der trigonal-bipyramidale Aufbau im Festkörper bestätigt (Abb. 2). Numerisch konnte der Übergang eines AX<sub>2</sub>-Kopplungsschemas (Dublett/Triplett) in die in Abb. 2 gezeigte Form bestätigt werden. Die chemische Verschiebung zwischen axialem und äquatorialem Fluor ist in **2b** wesentlich geringer als in **1a** und **3e**. Im Festkörper ist in **2b** ein kleinerer Unterschied zwischen axialem und äquatorialem Si-F-Abstand als in **1a** nachzuweisen. Hierin könnten die verschiedenartigen spektroskopischen Eigenschaften von **1a** und **2b** begründet liegen.

Für **2a** und **3a** ergaben sich aus den <sup>1</sup>H- und breitbandenkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bis -110°C keinerlei Hinweise auf eine trigonal-bipyramidale Geometrie am Si, die eine spektroskopische Unterscheidung der CH<sub>3</sub>-Gruppen bedingen. Koordinative Wechselwirkungen scheinen in **2a** und **3a** zu schwach zu sein, um experimentell überprüfbar in Erscheinung zu treten<sup>15)</sup>.

In den gemischt substituierten Derivaten **3c, d**<sup>4,16)</sup> ordnet sich ein Halogenatom mit großer Wahrscheinlichkeit (s. oben) axial an. Dieser Aufbau bedingt ein Chiralitätszentrum am Si. Die Protonen in den benachbarten Methylgruppen am Stickstoff und in der Methylenbrücke verhalten sich, wie bei tiefen Temperaturen aus den NMR-Spektren abzulesen ist, zueinander diastereotop<sup>16,17)</sup>. Zusätzlich ist in **3d** der Nachweis der Pentakoordination durch die unterschiedliche chemische Verschiebung der Fluorkerne auf axialer und äquatorialer Position möglich<sup>1)</sup>. In **3c** sollte der chirale Aufbau am Si ein diastereotopes Verhalten der Protonen in der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Ethylsubstituenten bedingen. Doch zeigt diese Gruppe spektroskopisches Verhalten höherer Ordnung. Aufgrund mangelnden Auflösungsvermögens ist bei tiefen Temperaturen nur ein Singulett für diese Gruppe zu registrieren.

In allen untersuchten Fällen (**1a, 2b, 3c-e**) koaleszieren mit steigender Temperatur die Signale der Gruppen, die bei tiefen Temperaturen einen trigonal-bipyramidalen Aufbau anzeigen. Als Äquilibration kommen irreguläre und reguläre Austauschvorgänge in Frage. Im ersten Fall tritt als Folge der bei erhöhter Temperatur labilen Koordinationsbindung eine zwischenzeitliche Änderung des Koordinationszustandes am Silicium auf, und der Platzwechsel erfolgt über eine Drehbewegung der tetragonalisierten Silylgruppe. Bei einer regulären Umlagerung bleibt die Pentakoordination in allen Phasen der Umwandlung erhalten, und die Adduktbindung ist als stabil anzusehen.

### Mechanismus der dynamischen Umlagerung

In **3c** und **d** geht die Diastereotopie benachbarter Gruppen zum Si bei erhöhter Temperatur verloren, d. h. im zeitlichen Mittel wird das Chiralitätszentrum am Silicium nicht mehr „wahrgenommen“. Im Fall eines irregulären Prozesses ist das Silicium zwischenzeitlich tetraedrisch koordiniert und damit achiral. Reguläre Umwandlungsprozesse wie die Berry-Pseudorotation und der Turnstile-Mechanismus können rechts- und linkshändige Molekülform ineinander überführen<sup>18-20)</sup>. Das temperaturabhängige Verhalten von **3c** und **d** läßt somit keine Unterscheidung der Mechanismen zu.

Der Nachweis, ob bei erhöhten Temperaturen eine Adduktbindung vorliegt, läßt sich aus dem Verhalten von **3b** entnehmen. Diese Verbindung besitzt sowohl im nicht koordinationserweiterten (tetraivalenten) wie im pentavalenten Zustand ein Chiralitätszentrum

am Si. Nimmt man an, in den vorliegenden Komplexverbindungen verläuft die Äquilibrierung über einen regulären Prozeß, so sind **3b**–**d** in gleicher Weise zu behandeln. Ihre strukturelle Verwandtschaft darf aufgrund aller bisher erhaltenen Ergebnisse angenommen werden. Durch die reguläre, auf der NMR-Zeitskala schnelle Umwandlung wird jeweils das Enantiomerenpaar wechselseitig ineinander übergeführt, so daß im zeitlichen Mittel die Chiralität am Si verlorenght und die Diastereotopie nicht mehr in Erscheinung tritt. Die Methylgruppen am Stickstoff und die Protonen in der Seitenkette dürfen nur ein „gemittelt“ Signal bei Raumtemperatur zeigen. Dem Protonenspektrum von **3b** ist bei 25 °C für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe ein Singulett, für die CH<sub>2</sub>-Gruppe ein Doppeldublett zu entnehmen. Das Signalmuster zweier magnetisch nicht äquivalenter, koppelnder Kerne zeigt, daß im zeitlichen Mittel am Silicium ein Chiralitätszentrum vorliegt. Sein Einfluß wird über die starre Verbrückung des aromatischen Rings auf die CH<sub>2</sub>-Gruppe übertragen. Eine reguläre Isomerisierung, die gleichartiges spektroskopisches Verhalten von **3b**–**d** fordert, kann ausgeschlossen werden. Dagegen stehen die Ergebnisse mit einem irregulären Prozeß im Einklang. Bei Raumtemperatur ist die Adduktwechselwirkung so schwach, daß der Stickstoff weitgehend ungehindert invertieren und die NMe<sub>2</sub>-Gruppe um die C–N-Bindung rotieren kann. Die beiden Methylgruppen erscheinen daher NMR-spektroskopisch äquivalent.

In den Chelatkomplexen ist die temperaturabhängige Äquilibrierung der bei tiefen Temperaturen spektroskopisch differenzierbaren Gruppierungen auf eine zunehmend schnellere Drehung der intermediär tetragonalisierten Silylgruppe zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeit der Koordinationserweiterung macht deutlich, daß die Adduktverknüpfung als zeitabhängiges Phänomen angesehen werden kann.

#### Aktivierungsparameter des Isomerisierungsprozesses

Über den rein qualitativen Nachweis von dynamischen Strukturumwandlungen hinaus ermöglicht die numerische Linienformanalyse<sup>21)</sup> Aussagen über die dem Prozeß zugrunde liegenden Aktivierungsparameter (Tab. 3). In **3d** weisen die drei koaleszierenden Gruppen unterschiedliche Aktivierungsenergien auf<sup>1)</sup>. Dieses Ergebnis spricht gegen eine konzertierte Äquilibrierung und steht mit dem vorgeschlagenen Mechanismus in Einklang. Die Austauschbarrieren der SiF<sub>3</sub>- und SiF<sub>2</sub>Me-Gruppen sind vergleichbar

Tab. 3. Aktivierungsenthalpien der koaleszierenden Gruppen in den verschiedenen Chelatkomplexen, in Klammern die Standardabweichungen

Verbindung	austauschende Kerne	$\Delta H^*$ [kcal/mol]
<b>1a</b> <sup>5)</sup>	F <sub>ax</sub> /F <sub>aq</sub>	7.5(2)
<b>2b</b>	F <sub>ax</sub> /F <sub>aq</sub>	13.2(9)
<b>3e</b> <sup>1)</sup>	F <sub>ax</sub> /F <sub>aq</sub>	18.6(6)
<b>3d</b> <sup>1)</sup>	F <sub>ax</sub> /F <sub>aq</sub>	13.3(2)
<b>3c</b>	–CH <sub>2</sub> –	9.3(5)
<b>3d</b> <sup>1)</sup>	–CH <sub>2</sub> –	8.5(2)
<b>3c</b>	NMe <sub>2</sub>	9.1(4)
<b>3d</b> <sup>1)</sup>	NMe <sub>2</sub>	4.0(4)



mit denen von sperrigen Seitengruppen an aromatischen Ringsystemen<sup>7-9</sup>. Es fragt sich, ob aus einem Vergleich der Aktivierungsenthalpien der Einfluß der Adduktwechselwirkung auf die Höhe des Rotationspotentials in der Silylgruppe abschätzbar ist.

In **3e**, **2b** und **1a** kann man einen sehr ähnlichen Raumbedarf für die SiF<sub>3</sub>-Gruppe annehmen. Wäre der Fluoraustausch rein auf eine gehinderte Rotation zurückzuführen, so sollte ihre Behinderung mit der Verkürzung der „Drehachse“ (**3e**: Si–C; **2b**, **1a**: Si–N) ansteigen. Si–C-Bindungen (Mittelwert: 187 pm) sind im Festkörper stets deutlich länger als Si–N-Verknüpfungen (175 pm). Durch den größeren Abstand zwischen „drehender Gruppe“ und Ligandengerüst sollte die Barriere in **3e** kleiner sein als in **1a** und **2b**. Der höhere Wert in **3e** läßt sich durch den Einfluß der koordinativen Wechselwirkung auf die Äquilibrierungsbarriere erklären. Dem „aliphatischen“ Stickstoff in **3e** wird eine höhere Lewisbasizität als dem Pyridin-Stickstoff in **2b** zugeschrieben. Damit ist in **3e** eine stärkere „Adduktwechselwirkung“ zu überwinden. In **1a** und **2b** sollten die koordinierenden Stickstoffe sehr ähnliche Lewisbasizität besitzen. Die höhere Barriere in **2b** liegt eventuell in einer stärkeren sterischen Behinderung begründet, da für die Si–N-Bindung in **2b** im Festkörper ein kürzerer Wert als in **1a** zu finden ist.

Die Variation der Lewisacidität des Silylrestes unter Konstanzhaltung der Basizität des Stickstoffs (vgl. **3d**, **e**) unterstreicht ebenfalls das Auftreten von koordinativen Wechselwirkungen. So wird die höhere Energieschwelle in **3e** trotz des größeren sterischen Raumbedarfs des Silylrestes in **3d** verständlich<sup>1)</sup>.

In **3c** und **d** wird ein sehr ähnliches  $\Delta H^*$  für die Koaleszenz der Protonen in der Methylenbrücke gefunden. Dagegen ist die Austauschbarriere der NMe<sub>2</sub>-Gruppe in **3d** deutlich kleiner als in **3c**. Verläuft die Äquilibrierung in der oben skizzierten Weise über eine Inversionsschwingung des Stickstoffs und eine Drehung der NMe<sub>2</sub>-Gruppe um die C–N-Bindung in der Seitenkette, so sollte dieser Vorgang in **3c** durch die voluminöseren Substituenten (Cl, Et) im Silylrest stärker gehindert sein als in **3d** (F, Me). Diese sterischen Effekte könnten für die unterschiedlichen Barrieren in **3c** und **d** verantwortlich sein.

In den vorliegenden Chelatkomplexen ist eindeutig eine Beeinflussung der Äquilibrierungsbarriere durch die koordinative Wechselwirkung nachzuweisen, die allerdings als schwach einzustufen ist.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. R. J. P. Corriu und Herrn Prof. Dr. G. Royo (Montpellier, Frankreich) möchten wir unseren Dank für fruchtbare Diskussionen aussprechen. Herrn Prof. Dr. H. Fuess (Frankfurt/M.) danken wir für die Bereitstellung von Meßzeit auf dem Vierkreisdiffraktometer sowie für hilfreiche Diskussionen und das große Interesse an dieser Arbeit. Dem *Rechenzentrum der Universität* gilt unser Dank für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

## Experimenteller Teil

Die starke Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen **2a**, **b** und **3a–c** erforderte ein Ausführen sämtlicher Arbeitsschritte unter getrocknetem Inertgas in geschlossenen Glas-Schlenkapparaturen. Die eingesetzten Reagentien und Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet und von Säurespuren befreit.

2-[[Methyl(trimethylsilyl)amino]methyl]pyridin (**2a**): Zur Lösung von 4.5 g (37 mmol) 2-[(Methylamino)methyl]pyridin in 200 ml *n*-Hexan wird bei  $-80^{\circ}\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 3.5 h die 1.5fach stöchiometrische Menge *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Die zu Beginn orangefarbene Lösung verfärbt sich im Verlauf der Reaktion nach Schokoladenbraun. Anschließend wird die dreifach stöchiometrische Menge Chlortrimethylsilan bei  $-90^{\circ}\text{C}$  zugespritzt, und unter Rühren läßt man über 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Von der gelben Lösung setzt sich LiCl ab, das sich über eine Fritte abtrennen läßt. Nach Befreien vom Lösungsmittel wird das verbleibende Öl i. Vak. rektifiziert. 4.1 g (21 mmol, 57%) farbloses Öl gehen bei  $56-58^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr über. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  1:1):  $\delta_{\text{TMS}} = 8.47$  (mc, 6-H); 7.58 (mc, 4-H); 7.29 (mc, 3-H); 7.04 (mc, 5-H); 3.98 (s,  $\text{CH}_2$ ), 2.41 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 0.09 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$  (194.4) Ber. C 61.80 H 9.34 N 14.42 Gef. C 61.52 H 9.30 N 14.40

### 2-[[Methyl(trifluorsilyl)amino]methyl]pyridin (**2b**)

a) *Über Lithiierung des Liganden*: Zur Lösung von 3.5 g (29 mmol) 2-[(Methylamino)methyl]pyridin in 250 ml Diethylether wird bei  $-110^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 3.5 h die stöchiometrische Menge *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Nach Abkühlen auf  $-130^{\circ}\text{C}$  wird die 3.5fach stöchiometrische Menge  $\text{SiF}_4$ , das zuvor in einer Kühlfalle ausgefroren wird, eingeleitet. Die Lösung hellt sich beim Erwärmen auf Raumtemp. langsam auf. Der Ether wird abgezogen und das Rohprodukt i. Vak. vom überschüssigen  $\text{SiF}_4$  befreit. Die Abtrennung vom LiF erfolgt durch Umfällen mit 100 ml Ether, aus dem 1.2 g (58 mmol, 20 %) **2b** als farbloser Feststoff beim Eintropfen in *n*-Hexan ausfallen.

b) *Über Umsilylierung von 2a*: In die Lösung von 8.8 g (45 mmol) **2a** in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-25^{\circ}\text{C}$  die 2.5fach stöchiometrische Menge  $\text{SiF}_4$  eingeleitet. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung auf die Hälfte eingengt. Durch Eintropfen des Reaktionsgemisches in 200 ml *n*-Hexan lassen sich 5.8 g (28 mmol, 62%) farbloses Pulver isolieren, das i. Vak. sublimiert wird. Dabei entstehen Kristalle ausreichender Größe für die röntgenographischen Untersuchungen. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 8.45$  (mc, 6-H); 8.01 (mc, 4-H); 7.52 (mc, 3-, 5-H); 4.20 (q,  $\text{CH}_2$ ); 2.88 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\delta_{\text{CFCl}_3} = 163.38$ .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{Si}$  (206.3) Ber. C 40.76 H 4.40 F 27.64 N 13.59  
Gef. C 40.72 H 4.22 F 27.30 N 13.66

*N,N*-Dimethyl-1-[2-(trimethylsilyl)phenyl]methanamin (**3a**): 4.6 g (34 mmol) Benzoldimethylamin werden in 200 ml Ether bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 24 h spritzt man 10.3 g (95 mmol) Chlortrimethylsilan zu der Suspension des Lithiumsalzes und läßt 12 h weiterrühren. Isolierung analog der von **2a**; bei  $110^{\circ}\text{C}/15$  Torr gehen 2.5 g (12 mmol, 35%) farblose Flüssigkeit über. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  1:1):  $\delta_{\text{TMS}} = 7.49$  (dd, 3- oder 6-H); 7.33 (dd, 6- oder 3-H); 7.18 (mc, 4-, 5-H); 3.46 (s,  $\text{CH}_2$ ); 2.16 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 0.3 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  1:1):  $\delta_{\text{TMS}} = 146.5$  (C-2); 139.9 (C-1); 136.0 (C-6); 130.2, 129.9, 127.4 (C-3, C-4, C-5); 66.0 ( $\text{CH}_2$ ), 46.1 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}$  (207.4) Ber. C 69.50 H 10.21 N 6.76 Gef. C 69.23 H 10.20 N 6.61

1-[2-(Chlormethylpropylsilyl)phenyl]-*N,N*-dimethylmethanamin (**3b**) und 1-[2-(Dichlorethylsilyl)phenyl]-*N,N*-dimethylmethanamin (**3c**): Das wie bei **3a** dargestellte Lithiumsalz des Liganden wird in Ether (250 ml) zu einer stöchiometrischen Menge des Silans (**3b**: Dichlormethylpropylsilylan, **3c**: Trichlorethylsilylan) in 150 ml Ether getropft. Nach Aufarbeitung analog **3a** Sdp. von **3b**  $118^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr, 2.0 g (7.8 mmol, 26%), **3c**: Sdp.  $125^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr, 2.5 g (9.5 mmol, 23%).

**3b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 8.01$  (mc, 6- oder 3-H); 7.26 (mc, 4-, 5-H); 7.14 (mc, 3- oder 6-H); 3.49 (dd,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J_{(\text{H}-\text{H})} = 13.1$  Hz); 2.12 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.06 (mc,  $\text{SiC}_3\text{H}_7$ ); 0.63 (s,  $\text{SiCH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClNSi}$  (255.9) Ber. C 61.02 H 8.67 Cl 13.85 N 5.48  
Gef. C 62.05 H 8.85 Cl 11.92 N 5.70

**3c:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  3:1, 298 K):  $\delta_{\text{TMS}} = 8.17$  (mc, 6- oder 3-H); 7.33 (mc, 4-, 5-H); 7.14 (d, 3- oder 6-H); 3.60 (s,  $\text{CH}_2$ ); 2.19 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.22 (mc,  $\text{SiC}_2\text{H}_5$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  3:1, 168 K):  $\text{CH}_2$  Aufspaltung 240 Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Aufspaltung 140 Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$  3:1, 298 K):  $\delta_{\text{TMS}} = 146.5$  (C-2); 140.0, 132.0, 128.3, 128.3 (C-3, -4, -5, -6), 133.0 (C-1), 64.0 ( $\text{CH}_2$ ), 45.8 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 16.9 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.9 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NSi}$  (262.3) Ber. C 50.38 H 6.53 Cl 27.03 N 5.34  
Gef. C 51.10 H 6.70 Cl 24.65 N 5.05

### Linienformanalyse

Die temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Varian-XL100- bzw. Bruker-WH270-Spektrometer vermessen. Die Meßtemperaturen haben einen Fehler von  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Die numerisch simulierten Spektren wurden mit dem FORTRAN-DNMR3-Programm<sup>22)</sup> auf einem DEC 1091-Computer berechnet. Die Bestimmung der Eingabeparameter wie Linienbreite und Geschwindigkeitskonstante erfolgte durch visuellen Vergleich der experimentellen mit den berechneten Spektren. Die Aktivierungsparameter wurden nach Eyring mit dem FORTRAN-ACTPAR-Programm<sup>21)</sup> bestimmt.

### Kristallstrukturanalyse

**2b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  ( $Z = 2$ ) mit  $a = 695.1(2)$ ,  $b = 713.7(3)$ ,  $c = 954.1(4)$  pm,  $\beta = 109.52(3)^\circ$ ,  $V = 446.1(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> ( $F_{000} = 212$ ). Zur Einkristallstrukturbestimmung wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer in einer Hemisphäre des reziproken Raums mit graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung im  $\omega$ -Scan 2093 Reflexe bis  $\sin\theta/\lambda = 0.638 \text{ \AA}^{-1}$  vermessen. Auf eine Absorptionskorrektur ( $\mu = 2.72 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte verzichtet werden. Nach Anwendung der Untergrundkorrektur (SDP-System<sup>23)</sup>) und Mittelung der symmetrieäquivalenten Beobachtungen verblieben 941 Reflexe, die zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen wurden. Ein brauchbares Strukturmodell konnte mit Hilfe der Direkten Methoden (MULTAN<sup>24)</sup>) erhalten werden. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung führte unter Freigabe der Ortskoordinaten aller Atome und der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome zu  $R_w(F) = 0.056$ .

- 1) 8. Mitteil.: R. J. P. Corriu, K. Hensen, G. Klebe, M. Nix, M. Poirier und G. Royo, J. Organomet. Chem., in Vorbereitung.
- 2) 4. Mitteil.: G. Klebe, K. Hensen und H. Fuess, Chem. Ber. **116**, 3125 (1983).
- 3) 3. Mitteil.: G. Klebe, J. W. Bats und K. Hensen, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 825 (1983).
- 4) 5. Mitteil.: G. Klebe, J. W. Bats und K. Hensen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., eingereicht.
- 5) 7. Mitteil.: G. Klebe und K. Hensen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.
- 6) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek und P. Gillespie, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1971).
- 7) A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron Lett. **1969**, 1227.
- 8) A. Manschreck und L. Ernst, Tetrahedron Lett. **1968**, 5939.
- 9) C. A. Cupas, J. M. Bollinger und M. Haslinger, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5502 (1968).
- 10) R. J. P. Corriu, G. Royo und M. Poirier, mündl. Mitteilung.
- 11) R. J. P. Corriu, G. Royo und M. Poirier, J. Organomet. Chem. **233**, 165 (1982).
- 12) K. D. Onan, A. T. McPhail, C. H. Yoder und R. W. Hillyard, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 209.

- 13) M. G. Voronkov, Yu. L. Frolov, V. M. D'Yakov, N. N. Chipanina, L. I. Gubanova, G. A. Gavrilova, L. V. Klyba und T. N. Aksamentova, *J. Organomet. Chem.* **201**, 165 (1980).
- 14) C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, A. De Saxcè, M. Poirier und G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **205**, C1 (1981).
- 15) 6. Mitteil.: G. Klebe, K. Hensen und J. v. Jouanne, *J. Organomet. Chem.* **258**, 137 (1983).
- 16) R. J. P. Corriu, G. Royo und A. De Saxcè, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 892.
- 17) G. v. Koten und J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5393 (1976).
- 18) W. H. Stevenson und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 309 (1982).
- 19) W. B. Farnham und R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4608 (1981).
- 20) R. J. P. Corriu und M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **74**, 1 (1974).
- 21) G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- 22) D. A. Kleier und G. Binsch, DNMR3: A Computer Program for the Calculation of Complex-Broadened NMR-Spectra, Program 165, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana Univ. 1969.
- 23) SDP-Program-System, Fa. Enraf-Nonius, Delft (Niederlande).
- 24) P. Main, L. Lessinger, M. M. Wolfson, G. Germain und J. P. Declercq, MULTAN, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Version 1980, Univ. York.

[158/83]