

## Hexakoordinierte Verbindungen von Trichlorsilanen. – Darstellung, Kristall- und Molekülstruktur von $\text{RSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$

Dieter Kummer<sup>a\*</sup>, Subhash C. Chaudhry<sup>a</sup>, Tony Debaerdemaeker<sup>b</sup> und Ulrich Thewalt<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe<sup>a</sup>,  
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm<sup>b</sup>,  
Oberer Eselsweg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 16. Oktober 1989

**Key Words:** Chlorosilanen, hexacoordinated / Silicon complexes, octahedral

### Hexacoordinated Compounds of Trichlorosilanen. – Preparation, Crystal and Molecular Structure of $\text{RSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$

The octahedral Si complexes  $\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$  (**1**),  $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$  (**2**), and  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$  (**3**) are obtained by the reaction of the respective trichlorosilanen and 2,2'-bipyridine (bipy). Their composition is independent of the initial ratio of the components. X-ray structure determinations show the Si atoms of all three complexes to be octahedrally coordinated with the substituted methyl groups in axial positions. The configurations represent steric structures of least steric hindrance as-

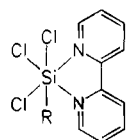
suming spheric substituents and demonstrate the usefulness of this structural model for solid compounds (in contrast possibly to dissolved compounds) even for substituents deviating strongly from this assumption. Bond lengths and angles agree with the presence of hexacoordinated complexes. Deviations from expected values are interpreted in terms of considerable steric interactions. **3** represents a case of strongly hindered coordination requiring interesting steric adjustments.

Strukturuntersuchungen an oktaedrischen 1:1-Komplexen von Halogensilanen und 2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) haben gezeigt, daß die Konfiguration der Komplexe durch die sterischen Erfordernisse bestimmt wird<sup>2-5</sup>. Die Substituenten mit dem größten Platzbedarf besetzen die axialen Positionen senkrecht zur Ebene des zweizähligen Liganden (bipy, phen), in denen sie den weitesten Abstand voneinander haben; die kleineren Substituenten besetzen die sterisch ungünstigeren *cis*-ständigen Positionen in der Ligandenebene, in denen neben dem geringeren *cis*-Abstand zusätzlich starke sterische Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen der den koordinierenden Stickstoffatomen benachbarten CH-Gruppen vorliegen

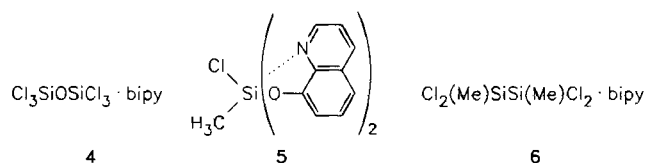
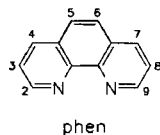
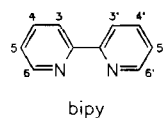
[H6, H6' von bipy; H2, H9 von phen nach üblicher Zählung (s. Formelbilder); für **1**, **2** und **3** wird die Numerierung nach Abb. 1–3 benutzt]. Die wenigen bisher untersuchten Beispiele hatten entweder monoatomare Substituenten am Silicium<sup>4</sup> oder mehratomige Substituenten, die angenähert als kugelförmig ( $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ )<sup>2,5</sup> oder stabförmig vom Koordinationszentrum wegweisend ( $\text{Cl}_3\text{SiO}$ )<sup>3</sup> angesehen werden können. Dadurch liegen besonders einfache und übersichtliche sterische Verhältnisse vor. Es fragt sich daher, ob dieses einfache Modell auch beibehalten werden kann, wenn sterisch weniger ausgeglichene Substituenten vorliegen. Bei unseren Arbeiten zur Koordinationschemie von Halogensilanen erhielten wir eine Reihe von Komplexen, die eine Untersuchung dieser Fragen und des Strukturmodells ermöglichen.

### Darstellung der Komplexe und Vergleich ihrer Strukturen im gelösten und festen Zustand

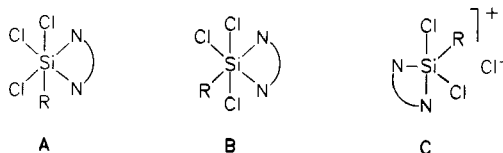
Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird<sup>6</sup>, haben gezeigt, daß durch Reaktion von substituierten Trichlorsilanen  $\text{RSiCl}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{OSiCl}_3$ ) mit bipy und phen in THF,  $\text{C}_6\text{H}_6$  oder Monoglym-Lösungen die Komplexe  $\text{RSiCl}_3 \cdot \text{L}$  ( $\text{L} = \text{bipy}$ , phen) als feste kristalline Verbindungen erhalten werden. Mit bipy bilden sich die 1:1-Verbindungen unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden, mit phen werden im Falle von  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_2$ , O) bei phen-Überschuß Bisphen-Komplexe gebildet. Die Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Lediglich in Tetrahydrofu-



- 1:  $\text{R} = \text{CHCl}_2$   
2:  $\text{R} = \text{CCl}_3$   
3:  $\text{R} = \text{CCl}_2\text{SiCl}_3$



ran konnten Lösungen erhalten werden, deren Konzentration für  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in Lösung ausreichen. Diese ergaben, daß zwei unterschiedliche Strukturen auftreten, die sich durch die symmetrische Äquivalenz bzw. Nicht-Äquivalenz der beiden Hälften des Liganden (bipy, phen) unterscheiden (vier bzw. acht Protonensignale). Die einfachste Deutung für den ersten Fall (vier Protonensignale für die acht Protonen des Liganden) ist das Vorliegen eines oktaedrischen Komplexes der Konfiguration A [gleiche Substituenten am Si in der Ebene von bipy (phen)]. Äquivalenz durch schnellen intra- oder intermolekularen Austausch im  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitmaßstab kann ausgeschlossen werden<sup>6)</sup>. Für den anderen Fall kann in einfachster Deutung die Nichtäquivalenz der Pyridinringe durch verschiedene Substituenten in der Ebene von bipy (phen) bedingt sein (Konfiguration B). Andere Möglichkeiten (sterisch bedingte Unsymmetrie der beiden Ligandhälften, etwa durch gehinderte Rotation der unsymmetrisch substituierten Methylgruppe um die Si-C-Bindung, s. u.) können jedoch über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht ausgeschlossen werden. Struktur C, die eine Ionisierung der SiCl-Bindung voraussetzt, liegt dagegen nicht vor, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Fluorsilankomplexen  $\text{RSiF}_3 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ <sup>6)</sup> zeigt, für die Strukturen mit ionischer SiF-Bindung ausgeschlossen werden können. Die weitgehende Übereinstimmung ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen der Chlorsilan-Komplexe zeigt gleiche Strukturen an.



In Abhängigkeit vom Substituenten R liegen die Komplexe in Lösung übereinstimmend für bipy und phen ausschließlich in Konfiguration A ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}_2$ ) bzw. in B ( $\text{R} = \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{SiCl}_3, \text{OSiCl}_3$ ) oder in einem Gemisch beider Konfigurationen A und B vor ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiCl}_3$ )<sup>6)</sup>. Wenn Konfiguration B vorliegt, so entspricht ihre Bildung im Falle der sterisch anspruchsvollen Substituenten  $\text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{SiCl}_3$  und  $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$ , die einen größeren Raumbedarf als Chlor haben, nicht dem in der Einleitung beschriebenen Strukturmodell. Dieses fordert, wenn allein das Kriterium der Raumerfüllung berücksichtigt wird, in allen Fällen Konfiguration A.

Aus diesem Grund war eine Untersuchung der Strukturen dieser Verbindungen im Festzustand wünschenswert. Die nachfolgend beschriebenen Röntgenstrukturbestimmungen zeigen, daß die untersuchten Verbindungen  $\text{RSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$  [ $\text{R} = \text{CHCl}_2$  (1),  $\text{CCl}_3$  (2),  $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$  (3)] die Konfiguration A haben, d. h. auch 2 und 3, die in Lösung Strukturen mit symmetrisch nicht äquivalenten Ligandhälften (bipy, phen) aufweisen.

Im Festzustand entsprechen die Konfigurationen damit der Anordnung geringster sterischer Hinderung unter Annahme kugelförmiger Substituenten. Sie zeigen, daß dieses Strukturmodell für feste Verbindungen auch dann noch anwendbar ist, wenn stark von dieser Annahme abweichende

Substituenten wie etwa  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2$  vorliegen. Ob die unterschiedlichen Strukturen solcher Verbindungen in Lösung möglicherweise auf diese Abweichungen zurückzuführen sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Für Verbindung 3, die im Festzustand eine aus sterischen Gründen stark verzerrte Struktur aufweist (s. u.), läßt sich das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung auch mit dem Vorliegen von Konfiguration A erklären, wenn sich durch gehinderte Rotation die im Festzustand vorliegende, bezüglich der beiden Pyridinringe von bipy unsymmetrische Fixierung der  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2$ -Gruppe auswirken kann. Diese Möglichkeit entfällt für 2, das im Festzustand keine Verzerrung der Konfiguration A aufweist, die zu symmetrisch nicht äquivalenten Pyridinringen von bipy führt. Es muß daher das Vorliegen von Konfiguration B angenommen werden. Dieser Befund und die gleichzeitige Existenz beider Isomere A und B für den bipy- und phen-Komplex von  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ <sup>6)</sup> in Lösung spricht dafür, daß auch bei 3 in Lösung Konfiguration B und nicht gehinderte Rotation vorliegt. Eine Diskussion der Gründe für das Auftreten von beiden Konfigurationen in Lösung setzt weitere Untersuchungen zum Ausschluß anderer Isomere und zum eindeutigen Nachweis von Konfiguration B voraus. Eine einfache Deutung für die unterschiedlichen Ergebnisse im Festzustand und in Lösung ist die Annahme, daß Verbindungen vom Typ A weniger löslich sind als solche vom Typ B.

### Strukturen der Komplexe 1, 2 und 3

Die Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen ORTEP-Darstellungen der Komplexe. Bindungsabstände und -winkel für die drei Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In allen Verbindungen ist bipy jeweils an Silicium koordiniert, das dadurch hexakoordiniert ist. Die zweite  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe von 3 verbleibt tetraedrisch. Die bipy-Ebene ist

Tab. 1. Bindungsabstände (in Å) für 1, 2 und 3

Atome	1	2	3
Si(1)-C(1)	1.983(5)	2.067(12)	2.071(5)
Si(1)-C1(1)	2.184(2)	2.165(3)	2.155(2)
Si(1)-C1(2)	2.180(2)	-	2.172(2)
Si(1)-C1(3)	2.207(2)	2.184(4)	2.237(2)
Si(1)-N(1)	1.959(3)	1.966(6)	1.977(4)
Si(1)-N(2)	1.967(3)	-	1.967(4)
N(1)-C(2)	1.346(5)	1.35(1)	1.335(7)
N(1)-C(6)	1.346(5)	1.35(1)	1.351(6)
C(2)-C(3)	1.381(6)	1.39(1)	1.387(8)
C(3)-C(4)	1.371(7)	1.40(1)	1.376(9)
C(4)-C(5)	1.376(7)	1.39(1)	1.359(9)
C(5)-C(6)	1.381(6)	1.40(1)	1.387(7)
C(6)-C(7)	1.466(6)	1.45(1)*	1.475(7)
C(7)-C(8)	1.396(6)	-	1.377(7)
C(7)-N(2)	1.345(5)	-	1.350(6)
C(8)-C(9)	1.370(7)	-	1.393(9)
C(9)-C(10)	1.377(7)	-	1.371(9)
C(10)-C(11)	1.365(7)	-	1.380(8)
C(11)-N(2)	1.354(5)	-	1.333(6)
C(1)-C1(4)	1.798(5)	1.78(1)	1.810(5)
C(1)-C1(5)	1.796(5)	-	1.823(5)
C(1)-C1(6)	-	1.81(1)	-
C(1)-Si(2)	-	-	1.892(5)
Si(2)-C1(6)	-	-	2.035(2)
Si(2)-C1(7)	-	-	2.028(2)
Si(2)-C1(8)	-	-	2.030(2)

\* Bindungslänge zwischen symmetrisch äquivalenten Atomen

Tab. 2. Bindungswinkel (in Grad) für 1, 2 und 3

	1	2	3
C(1) -Si(1) -C1(1)	88.0(1)	90.1(2)	93.6(1)
C(1) -Si(1) -C1(2)	88.6(1)	-	94.4(2)
C(1) -Si(1) -C1(3)	179.1(2)	177.6(3)	173.3(2)
C(1) -Si(1) -N(1)	92.8(2)	90.5(3)	91.4(2)
C(1) -Si(1) -N(2)	91.6(2)	-	88.9(2)
C1(1) -Si(1) -C1(2)	92.8(1)	94.4(2)*	90.8(1)
C1(1) -Si(1) -C1(3)	91.7(1)	91.6(1)	90.7(1)
C1(1) -Si(1) -N(1)	174.0(1)	173.0(4)	173.7(1)
C1(1) -Si(1) -N(2)	93.3(1)	-	94.6(1)
C1(2) -Si(1) -C1(3)	92.2(1)	-	90.7(1)
C1(2) -Si(1) -N(1)	93.2(1)	-	92.5(1)
C1(2) -Si(1) -N(2)	174.0(1)	-	173.5(1)
C1(3) -Si(1) -N(1)	87.4(1)	87.6(5)	83.9(1)
C1(3) -Si(1) -N(2)	87.6(1)	-	85.7(1)
N(1) -Si(1) -N(2)	80.7(1)	80.4(4)*	81.7(2)
Si(1) -N(1) -C(2)	125.5(3)	126.2(5)	126.3(4)
Si(1) -N(1) -C(6)	115.2(3)	115.1(5)	114.8(3)
C(2) -N(1) -C(6)	119.2(3)	118.6(6)	118.8(4)
Si(1) -N(2) -C(7)	115.1(3)	-	114.6(3)
Si(1) -N(2) -C(11)	126.1(3)	-	126.0(4)
C(7) -N(2) -C(11)	118.6(4)	-	119.4(5)
N(1) -C(2) -C(3)	121.7(4)	122.2(8)	121.7(6)
C(2) -C(3) -C(4)	118.7(4)	118.7(6)	119.0(6)
C(3) -C(4) -C(5)	120.1(4)	119.6(8)	119.6(5)
C(4) -C(5) -C(6)	118.8(4)	118.4(8)	119.2(6)
C(5) -C(6) -C(7)	124.6(4)	123.5(5)*	124.9(5)
C(5) -C(6) -N(1)	121.5(4)	122.5(7)	121.6(5)
N(1) -C(6) -C(7)	113.9(3)	113.9(4)*	113.5(4)
C(6) -C(7) -C(8)	124.7(4)	-	124.1(5)
C(6) -C(7) -N(2)	113.3(3)	-	114.8(4)
N(2) -C(7) -C(8)	121.9(4)	-	121.1(5)
C(7) -C(8) -C(9)	118.4(4)	-	118.6(6)
C(8) -C(9) -C(10)	119.6(4)	-	120.4(6)
C(9) -C(10) -C(11)	119.8(4)	-	117.6(6)
C(10) -C(11) -N(2)	121.7(4)	-	122.9(5)
Si(1) -C(1) -C1(4)	116.9(2)	114.3(4)	111.4(2)
Si(1) -C(1) -C1(5)	116.6(2)	-	112.5(2)
C1(4) -C(1) -C1(5)	106.4(3)	108.1(5)*	104.7(3)
C1(4) -C(1) -C1(6)	-	102.7(4)	-
C1(5) -C(1) -C1(6)	-	-	-
Si(1) -C(1) -C1(6)	-	113.5(6)	-
Si(1) -C(1) -Si(2)	-	-	121.9(3)
C1(4) -C(1) -Si(2)	-	-	102.0(2)
C1(5) -C(1) -Si(2)	-	-	102.5(2)
C(1) -Si(2) -C1(6)	-	-	110.4(2)
C(1) -Si(2) -C1(7)	-	-	111.8(2)
C(1) -Si(2) -C1(8)	-	-	113.6(2)
C1(6) -Si(2) -C1(7)	-	-	106.8(1)
C1(6) -Si(2) -C1(8)	-	-	104.2(1)
C1(7) -Si(2) -C1(8)	-	-	109.6(1)

\* Bindungswinkel zwischen symmetrisch äquivalenten Atomen

senkrecht zur nahezu linearen (axialen) ClSiC-Gruppierung angeordnet, d. h. es liegt in allen drei Komplexen Konfiguration A vor. Bei den Bindungslängen und -winkeln treten für die Koordination typische Veränderungen auf, die teilweise durch sterische Wechselwirkungen, insbesondere bei 3, verstärkt werden.

Die oktaedrischen SiCl-Bindungen sind wie in anderen Komplexen von Chlorsilanen gegenüber tetraedrischen SiCl-Abständen verlängert, im Falle von 3 im Mittel 7.7% gegenüber dem Mittelwert der tetraedrischen SiCl-Abstände der SiCl<sub>3</sub>-Gruppe. Legt man diese Abstände auch für einen Vergleich mit 1 und 2 zugrunde, so sind die entsprechenden Werte im Mittel 7.8% bei 1 und 6.9% bei 2. Nimmt man die bei Cl<sub>3</sub>SiOSiCl<sub>3</sub>·bipy (4) gefundene Abstandsverlängerung hinzu (8.1%)<sup>3</sup>, so zeigt sich, daß bei Verbindungen dieses Typs mit elektronegativen Substituenten am Silicium die Abstandsverlängerung um 8% liegt. Einführung von

Methylgruppen führt erwartungsgemäß zu längeren SiCl-Bindungen. Bei Bis(8-chinolinolato)chlormethylsilicium(IV) (5)<sup>7</sup> ist die SiCl-Bindung um den Betrag von 8.7% (gegenüber dem gleichen Bezugswert 2.03 Å), bei Cl<sub>2</sub>(Me)SiSi(Me)-Cl<sub>2</sub>·bipy (6)<sup>5</sup> um 12.1% (gegen die tetraedrischen SiCl-Bindungen des gleichen Moleküls, jeweils Mittelwert) verlängert.

Es ist bemerkenswert, daß bei allen drei Verbindungen ebenso wie bei Cl<sub>3</sub>SiOSiCl<sub>3</sub>·bipy (4)<sup>3</sup> die axialen SiCl-Bindungen länger sind als die äquatorialen (in der bipy-Ebene). Obwohl die Unterschiede für 1 und 3 größer als die Standardabweichungen sind, muß dieser Befund ebenso wie bei 4<sup>3</sup> und SiF<sub>4</sub>·bipy<sup>8</sup> mit der Einschränkung betrachtet werden, daß keine Korrektur für anisotrope Schwingungen durchgeführt wurde und deshalb die einzelnen Werte mit

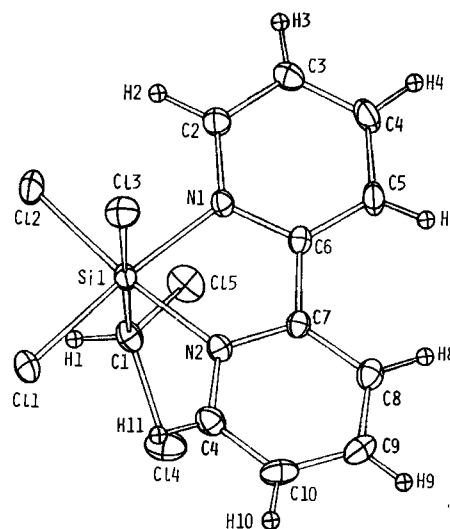


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von CHCl<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>·bipy (1) mit den Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome willkürlich skaliert) und der Bezeichnung der Atome

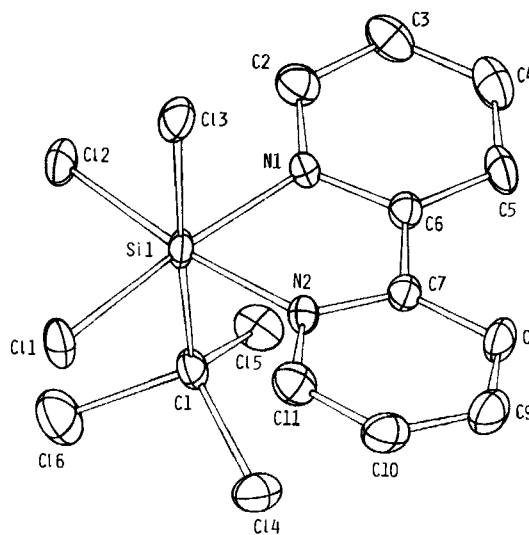


Abb. 2. Perspektivische Darstellung von CCl<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>·bipy (2) (ohne H-Atome) mit den Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und der Bezeichnung der Atome

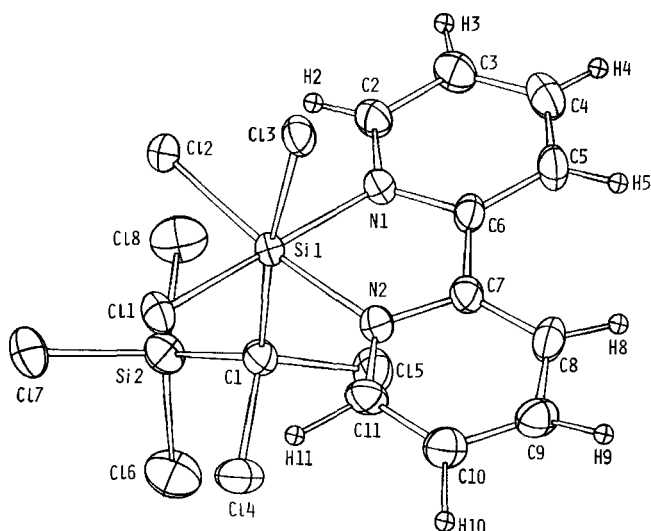


Abb. 3. Perspektivische Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3 \cdot \text{bipy}$  (**3**) mit den Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome willkürlich skaliert) und der Bezeichnung der Atome

beträchtlichen individuellen Fehlern behaftet sein können. Die Beobachtung, daß diese Unterschiede bei allen vier untersuchten Verbindungen (unter Einschluß von **4**) auftreten, spricht jedoch für das Vorliegen eines realen Effekts. Genauere Überprüfungen sind nötig, bevor endgültige Aussagen gemacht werden können. Es fällt auf, daß die größte Differenz [ $\bar{d}\text{SiCl}(\text{ax}) - \bar{d}\text{SiCl}(\text{eq})$ ] bei der sterisch am stärksten gehinderten Verbindung **3** vorliegt (1 0.025 Å; 2 0.019 Å; 3 0.074 Å; 4 0.024 Å<sup>3)</sup>, was dafür spricht, daß die längeren Abstände ganz oder teilweise sterisch bedingt sein können. Dies ist im Hinblick darauf von Interesse, daß auch andere Effekte diskutiert werden<sup>9)</sup>. Bei **3** führt der große Platzbedarf des zweiten axialen Substituenten  $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$  dazu, daß die äquatorialen Gruppen stärker als bei **1** und **2** (und auch **4**<sup>3)</sup>) in Richtung auf das *trans*-ständige axiale Chloratom abgewinkelt werden und die kleinsten Winkel zwischen diesem axialen Chloratom und äquatorialen Gruppen in der Reihe der Verbindungen **1–4** vorliegen [etwa 84° Cl(ax)/bipy; etwa 91° Cl(ax)/Cl(eq)]. Dadurch werden die nichtbindenden geminalen Abstände dieser Atome (Oktaederkanten) gegenüber denen von **1**, **2** und **4** verkürzt. Durch eine Verlängerung der axialen SiCl-Bindung ist ein Ausgleich dieses Effekts möglich. Obwohl die vorliegenden geminalen Abstände der oktaedrischen Gruppen (Oktaederkanten) größer

Tab. 3. Intramolekulare Abstände zu axialen und äquatorialen Chloratomen<sup>a)</sup> [Å]

Atome <sup>b)</sup>	1	2	3	4 <sup>3)</sup>
Cl1 – Cl2	3.150	3.117	3.138	–
Cl1 – Cl3	3.162	3.117	3.126	3.136
Cl1 – N1	2.894	2.878	2.825	2.831
Cl1 – N2	2.884	2.878	2.865	2.837
Cl2 – Cl3	3.159	3.178	3.081	–

<sup>a)</sup> Numerierung entsprechend der Formel und abweichend von den Abb. 1, 2, 3. – <sup>b)</sup> Geminale Mindestabstände<sup>10)</sup> Cl – Cl 2.88; Cl – N 2.58 Å.

als die geminalen Mindestabstände<sup>10)</sup> sind (Zusammenstellung in Tab. 3) und damit kein direkter Nachweis dieser sterischen Deutung vorliegt, spricht für sie, daß in allen Verbindungen **1–4** die entsprechenden Abstände praktisch übereinstimmen, jedoch für **3** trotz der längsten Bindung (Si – Cl<sub>ax</sub>) Abweichungen zu kleineren Werten aufweisen.

Die Knickung des axialen Chloratoms gegen die äquatoriale bipy-Ebene ist für **1** und **2** (etwa 87°) geringer als für **3** (etwa 84°), während die Winkel gegen die äquatorialen Chloratome etwa gleich bleiben (91–92°). Dadurch liegen die vier äquatorialen, an Silicium gebundenen Atome zusammen mit Silicium praktisch in einer Ebene (anders als bei **3**, in dem Si in Richtung auf den sperrigen axialen Substituenten  $\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$  aus der äquatorialen Ebene herausgehoben ist). Man könnte annehmen, daß die Abwinkelungen des axialen Chloratoms sterisch durch die Auswirkungen der raumbanspruchenden  $\text{CHCl}_2$ - bzw.  $\text{CCl}_3$ -Gruppen bedingt sind (s. nächster Abschnitt). Dieser Annahme widersprechen jedoch die Befunde bei **4**<sup>3)</sup>. Bei **4** liegt anstelle der Chloralkylgruppen von **1** und **2** das kleinere Chloratom als zweiter axialer Substituent vor. Trotzdem ändert sich die Abwinkelung des axialen Chloratoms gegenüber **1** und **2** nicht, und das zweite axiale Chloratom weist die gleiche Abknickung zum bipy auf. Diese Befunde sprechen weniger für einen sterischen und mehr für einen elektrostatischen Effekt. Es wird schwer sein, zwischen diesen Einflüssen zu unterscheiden. In Abb. 4 sind die Abwinkelungen der Liganden von den Oktaederwinkeln für **1**, **2**, **3**, **4** und **6** in Blickrichtung der äquatorialen Ebene schematisch dargestellt.

Bemerkenswert konstant sind die SiN-Abstände mit etwa 1.97 Å, die auch bei **4**<sup>3)</sup> vorliegen. Die Verlängerung der

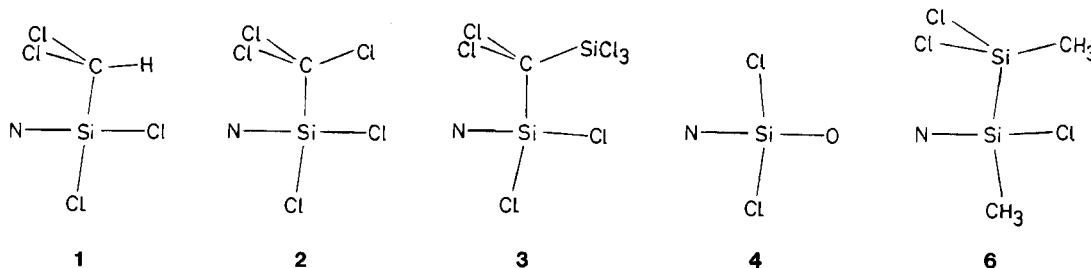


Abb. 4. Schematische Darstellung der Abweichungen der Oktaederwinkel am hexakoordinierten Silicium für **1**, **2**, **3**, **4**<sup>3)</sup>, **6**<sup>5)</sup> in Blickrichtung der äquatorialen Oktaederkanten N – N, Cl – Cl (bzw. Cl – O **4**)

koordinativen SiN-Bindung gegenüber der tetraedrischen kovalenten SiN-Bindung (Standardlänge 1.741 Å<sup>11</sup>) beträgt 12.6%. Sie entspricht den bei SiF<sub>4</sub>·bipy gefundenen Werten<sup>8</sup> und ist kleiner als in Cl<sub>2</sub>(Me)SiSi(Me)Cl<sub>2</sub>·bipy (**6**)<sup>9</sup> [SiN (Mittel) 2.018 Å; 15.9% gegen 1.741 Å] oder in **5** (2.015 Å, 15.7%)<sup>7</sup>, die beide ähnlich wie bei den SiCl-Abständen deutlich den Einfluß der Alkylsubstitution auf die Bindungslängen nachweisen (weitere koordinative SiN-Abstände<sup>12</sup>).

Die SiC-Abstände sind für das hexakoordinierte Si-Atom ebenfalls gegenüber den freien Silanen verlängert (Si—C [Å]: **1** 1.983; Cl<sub>2</sub>HCSiCl<sub>3</sub> 1.910<sup>13</sup>; **2** 2.067; Cl<sub>3</sub>CSiCl<sub>3</sub> 1.931<sup>14</sup>; **3** 2.071). Bei **3** sind daher die beiden SiC-Bindungen verschieden. Der tetraedrische SiC-Abstand hat einen Wert von 1.892 Å, der dem Abstand im freien Silan entsprechen dürfte. Dieser im Vergleich zu den beiden anderen Bezugswerten tetraedrischer Silane kürzere Abstandswert könnte u. a. auf die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden (bei den freien Silanen Elektronenbeugung) zurückzuführen sein. Auf ihn als Referenzwert bezogen, beträgt die Verlängerung der oktaedrischen SiC-Bindung von **3** 9.5%. Komplexe mit unsubstituierten Alkyl- oder Arylgruppen an Si weisen gegenüber den Ausgangssilanen praktisch keine SiC-Bindungsverlängerungen auf. So sind in **6** die SiC-Bindungen der tetraedrischen und oktaedrischen Silylgruppen praktisch gleich lang<sup>9</sup> mit Werten um 1.90 Å, die freien Alkylsilanen entsprechen, ebenso wie in **5**<sup>7</sup> und in zahlreichen penta-koordinierten Alkyl- und Arylsilankomplexen<sup>9</sup> (in äquatorialen Positionen) (ebenfalls Werte um 1.90 Å). Im vorliegenden Fall dürfte der Grund in den sterischen Bedingungen liegen. In **1**, **2**, **3** liegen zunehmend stärkere Abstoßungen zwischen den Chloratomen der Chloralkylgruppen und bipy vor, die sich auch in den Winkeln äußern, und die durch die SiC-Bindungsverlängerung verringert werden. So betragen die nichtbindenden Abstände (Mittelwerte, außer für die nichtäquivalenten Positionen von **3**) zwischen den über der bipy-Ebene liegenden Chloratomen der CCl<sub>2</sub>R-Gruppe und ihren jeweils nächsten N-Atomen von bipy für **1** 2.98, für **2** 2.91, für **3** 2.908 und 3.205 Å. Diese Werte liegen zwischen den van-der-Waals-Abständen (Cl/N 3.0 Å<sup>15</sup>) und den geminalen (Zweibindungs-)Abständen (Cl/N 2.58 Å<sup>10</sup>) mit dem Abstandsminimum für das sterisch am stärksten gehinderte **3**. Das Vorliegen direkter Kontakte weisen auch die Winkel nach. Ob neben diesen sterischen Gründen auch die größere Polarität der SiC-Bindung (gegenüber unchlorierten Kohlenstoffgruppen) eine Rolle für die Bindungs-Verlängerungen spielt, läßt sich den vorliegenden Daten nicht entnehmen.

Die CCl-Abstände entsprechen mit etwa 1.80 Å den üblichen Werten. Winkelabweichungen in den tetraedrischen Gruppen sind sterisch bedingt (Kontakte mit den äquatorialen Liganden). Die sterischen Parameter des Liganden bipy entsprechen denen früher beschriebener Komplexe<sup>3,5</sup>.

### Zur Struktur von **3**

Die Struktur von **3** ist ein Beispiel dafür, daß koordinative Wechselwirkungen auch bei Vorliegen starker sterischer Hinderung wirksam werden können durch Anpassung von

Bindungslängen und Bindungswinkeln, selbst wenn stärkere Abweichungen von den Standardwerten erforderlich werden. Die Bildung von **3** ist nur dadurch möglich, daß insbesondere die SiC-Bindungen verlängert werden (s. o.), der SiCSi-Winkel aufgeweitet (121.9°) und die in den übrigen Komplexen übliche symmetrische Anordnung des oder der axialen Liganden in bezug auf die äquatorialen Liganden nicht beibehalten wird. Abb. 5 zeigt eine Darstellung der Verbindung in Blickrichtung der axialen Liganden, aus der hervorgeht, daß die substituierte Methylgruppe aus der bei den anderen Verbindungen vorliegenden Konfiguration mit beiden Chloratomen der CCl<sub>2</sub>R-Gruppen symmetrisch über den beiden Pyridinringen herausgedreht ist.

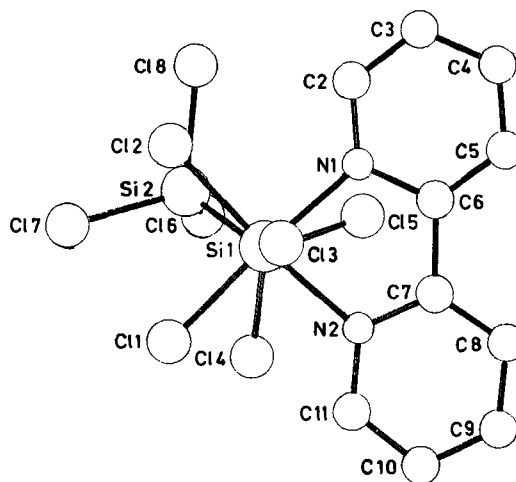


Abb. 5. Perspektivische Darstellung von **3** in Blickrichtung der Oktaederachse Cl<sub>3</sub>—Si<sub>1</sub>—Cl<sub>1</sub>

Insgesamt wird durch die sterischen Veränderungen gegenüber **1** und **2** die günstigste sterische Anordnung von **3** erreicht, die sich auch aus dem Kalottenmodell ergibt. In Anbetracht der allgemein schwachen Wechselwirkungen zwischen Chlorsilanen und aromatischen Stickstoffbasen ist zu fragen, wie es trotz der ungünstigen sterischen Bedingungen zur Bildung von **3** kommen kann. Beobachtungen sprechen dafür, daß die Gitterenergie einen wesentlichen Beitrag dazu liefert. Werden verdünnte Lösungen der Komponenten zusammengegeben, so fällt zunächst kein Niederschlag aus. In Übereinstimmung damit zeigen <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen, daß bei Raumtemperatur praktisch die unveränderten Ausgangsverbindungen vorliegen. Die reversible Bildung eines (löslichen) 1:1-Addukts (mit symmetrisch nicht äquivalenten Pyridinringen von bipy, s. o.) tritt merklich erst unterhalb 0°C ein (THF-Lösung). Bei längerem Stehenlassen bei 25°C oder in konzentrierten Lösungen fällt jedoch das 1:1-Addukt aus, das in fester Form unter diesen Bedingungen stabil ist und sich beim Erwärmen erst oberhalb 60°C unter Braunfärbung und ohne Schmelzpunkt zersetzt.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. S. C. C. dankt der A. v. Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium und der Himachal Pradesh University für eine Forschungsbeurlaubung.

**Experimenteller Teil**

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Arbeiten im Vakuumsystem in Ganzglasapparaturen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet. bipy (Merck) wurde durch Sublimation i. Vak. gereinigt und getrocknet. Die Chlorsilane wurden i. Vak. fraktioniert und die mittleren Fraktionen zur Reaktion eingesetzt. Von diesen wurden vor der Reaktion wiederum die ersten Anteile abkondensiert, um Spuren von HCl zu entfernen.

*Darstellung von 1, 2 und 3:*  $\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$  reagieren in verschiedenen Lösungsmitteln (THF,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Monoglym, Acetonitril) mit bipy unabhängig vom Molverhältnis unter Ausfällung der schwerlöslichen 1:1-Komplexe. Selbst  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ , das zwei potentielle Koordinationszentren aufweist, bildet mit überschüssigem bipy kein 1:2-(Silan:bipy)-Addukt. Ebenso tritt keine Reaktion der  $\text{CCl}_2$ -Gruppen ein<sup>6</sup>. Die ausgefällten Verbindungen wurden abfiltriert, dreimal mit zurückkondensiertem Lösungsmittel der Mutterlauge gewaschen und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren war wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln (s. o.) nicht möglich. — <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): **1** (−60 °C):  $\delta = 8.92$  (3-, 3'-H), 8.13 (5-, 5'-H), 10.11 (6-, 6'-H); **2** (−90 °C):  $\delta = 8.96$  (3-, 3'-H), 8.15 (5-, 5'-H), 9.64 (6-H), 10.32 (6'-H); **3** (−40 °C):  $\delta = 8.87$  (3-, 3'-H), 8.03 (5-, 5'-H), 9.93 (6-H), 10.08 (6'-H); Signale von 4-H, 4'-H bei **1, 2, 3** verdeckt durch Lösungsmittelsignale.

Die trockenen festen Verbindungen sind unter Schutzgas stabil. Sie zersetzen sich beim Erwärmen unter Dunkelbraunfärbung ohne zu schmelzen. In den Reaktionslösungen oder im Kontakt mit den Lösungsmitteln tritt innerhalb von Tagen ebenfalls Zersetzung unter Dunkelbraunfärbung ein.

- 1  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{N}_2\text{Si}$  (374.5) Ber. Cl 47.32 N 7.48  
Gef. Cl 47.0 N 7.5
- 2  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Si}$  (409.0) Ber. Cl 32.30 N 6.84  
Gef. Cl 33.3 N 7.3
- 3  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{N}_2\text{Si}_2$  (508.0) Ber. Cl 55.83 N 5.52  
Gef. Cl 56.1 N 5.6

*Röntgenstrukturbestimmungen:* Geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden nach dem gleichen Verfahren erhalten: Äquimolare Lösungen (2.5 mmol) Silan und bipy in jeweils 30 ml Monoglym wurden getrennt hergestellt. Die bipy-Lösung wurde dann tropfenweise unter Rühren zu der Silanlösung gegeben, bis eine leichte Trübung sichtbar wurde (nach Zugabe von etwa 10 ml). Die Lösung wurde dann 48 h stehengelassen. Dabei wuchsen gut ausgebildete, relativ kleine Kristalle, deren Größe für die Röntgenstrukturuntersuchung gerade ausreichte (bis 0.7 mm Kantenlängen). Die Kristalle wurden abfiltriert, dreimal mit zurückkondensiertem Lösungsmittel der Mutterlauge gewaschen und i. Vak. getrocknet. Kristalle von **3** wurden in Acetonitril als Lösungsmittel erhalten. Eine Lösung von 0.45 g (2.9 mmol) bipy in 30 ml Acetonitril wurde unter Rühren zu einer Lösung von 1.03 g (2.9 mmol)  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$  in 30 ml Acetonitril gegeben. Dabei fand keine Niederschlagsbildung statt. Die klare Lösung wurde 60 h stehengelassen. Während dieser Zeit entwickelten sich gut ausgebildete, kleine, farblose Kristalle. Sie wurden abfiltriert, zweimal mit rückkondensiertem Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Strukturanalyse von 1<sup>17)</sup>:* Die Messungen erfolgten bei 20 °C an einem Kristallfragment der Abmessungen ca. 0.6 × 0.3 × 0.3 mm mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer. Kristalldaten: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.365(3)$ ,  $b = 8.940(3)$ ,  $c = 8.580(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116.04(3)$ ,  $\beta = 84.76(3)$ ,  $\gamma = 94.66(2)^\circ$  (die Stan-

Tab. 4. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$  von **1** (ohne H-Atome);  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ATOM	X	Y	Z	$U_{eq}$
C(1)	0.4167(4)	0.2221(5)	0.0755(6)	0.036(4)
C(10)	0.0813(4)	0.2327(6)	-0.2503(5)	0.043(4)
C(11)	0.1131(4)	0.1853(5)	-0.1282(6)	0.037(3)
C(2)	0.2921(4)	0.5699(5)	0.4770(5)	0.035(3)
C(3)	0.3104(5)	0.7412(5)	0.5493(6)	0.042(4)
C(4)	0.2930(5)	0.8223(5)	0.4498(6)	0.043(4)
C(5)	0.2557(4)	0.7337(5)	0.2824(6)	0.037(4)
C(6)	0.2371(3)	0.5627(4)	0.2173(5)	0.026(3)
C(7)	0.1886(3)	0.4543(4)	0.0464(5)	0.027(3)
C(8)	0.1588(4)	0.5088(5)	-0.0751(6)	0.036(4)
C(9)	0.1057(4)	0.3953(6)	-0.2249(5)	0.039(4)
Cl(1)	0.2108(1)	-0.0299(1)	0.0332(1)	0.044(1)
Cl(2)	0.3219(1)	0.2042(1)	0.3971(1)	0.044(1)
Cl(3)	0.0422(1)	0.2553(1)	0.3142(1)	0.041(1)
Cl(4)	0.4277(1)	0.1633(1)	-0.1542(1)	0.053(1)
Cl(5)	0.5262(1)	0.4004(1)	0.1706(1)	0.048(1)
N(1)	0.2566(3)	0.4818(3)	0.3128(4)	0.026(2)
N(2)	0.1691(3)	0.2942(4)	0.0185(4)	0.028(2)
Si(1)	0.2401(1)	0.2382(1)	0.1902(1)	0.027(1)

Tab. 5. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$  von **2** (ohne H-Atome);  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Si(1)	0.3882(2)	0.7500(0)	0.4771(3)	0.033(2)
Cl(1)	0.4010(1)	0.8685(1)	0.6420(2)	0.050(2)
Cl(3)	0.2141(2)	0.7500(0)	0.4940(3)	0.047(2)
N(1)	0.3735(4)	0.8446(4)	0.3090(6)	0.031(5)
C(2)	0.3638(6)	0.9449(6)	0.3209(9)	0.048(8)
C(3)	0.3607(6)	1.0069(6)	0.1951(10)	0.053(8)
C(4)	0.3714(7)	0.9642(7)	0.0522(9)	0.056(9)
C(5)	0.3802(6)	0.8614(7)	0.0386(8)	0.048(8)
C(6)	0.3802(5)	0.8039(5)	0.1700(7)	0.034(6)
Cl(1)	0.5524(8)	0.7500(0)	0.4512(11)	0.038(10)
Cl(4)	0.6040(1)	0.8575(1)	0.3584(2)	0.053(2)
Cl(6)	0.6245(3)	0.7500(0)	0.6286(4)	0.072(4)

Tab. 6. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$  von **3** (ohne H-Atome);  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ATOM	X	Y	Z	$U_{eq}$
C(1)	0.7984(3)	0.2969(5)	0.6586(6)	0.045(5)
C(10)	0.9243(4)	-0.1712(6)	0.9165(9)	0.060(6)
C(11)	0.8834(3)	-0.0745(5)	0.7714(8)	0.051(5)
C(2)	0.5288(3)	0.3064(6)	0.7755(8)	0.054(6)
C(3)	0.4504(4)	0.3178(7)	0.9162(8)	0.065(7)
C(4)	0.4625(5)	0.2193(7)	1.0718(8)	0.066(7)
C(5)	0.5518(4)	0.1156(6)	1.0871(7)	0.058(6)
C(6)	0.6280(4)	0.1090(5)	0.9430(6)	0.045(5)
C(7)	0.7295(3)	0.0054(5)	0.9433(6)	0.043(5)
C(8)	0.7636(5)	-0.0918(6)	1.0922(7)	0.056(6)
C(9)	0.8629(4)	-0.1799(6)	1.0774(9)	0.058(6)
Cl(1)	0.8454(1)	0.0876(1)	0.3785(1)	0.051(1)
Cl(2)	0.6389(1)	0.3160(1)	0.3880(1)	0.049(1)
Cl(3)	0.6459(1)	-0.0008(1)	0.5476(1)	0.052(1)
Cl(4)	0.9359(1)	0.2222(1)	0.6504(2)	0.063(1)
Cl(5)	0.7598(1)	0.3336(1)	0.8925(1)	0.067(1)
Cl(6)	0.8742(1)	0.5809(1)	0.6285(2)	0.084(2)
Cl(7)	0.8403(1)	0.4732(1)	0.2587(2)	0.068(1)
Cl(8)	0.6441(1)	0.6118(1)	0.5443(2)	0.078(2)
N(1)	0.6152(3)	0.2019(4)	0.7868(5)	0.043(4)
N(2)	0.7898(3)	0.0139(4)	0.7846(5)	0.044(4)
Si(1)	0.7260(1)	0.1584(1)	0.5884(1)	0.037(1)
Si(2)	0.7879(1)	0.4806(1)	0.5255(2)	0.053(1)

dardaufstellung ist 8.940, 9.284, 10.365 Å,  $\alpha = 90.35$ ,  $\beta = 94.66$ ,  $\gamma = 123.86^\circ$ ; Z = 2; Intensitätsdaten:  $\Theta/2\Theta$ -Betrieb; Meßbereich  $2^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$ ; 2512 unabhängige Reflexe erfaßt. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 10.0 \text{ cm}^{-1}$ ) angebracht; 2301 Reflexe mit  $I \geq 1.5 \sigma(I)$  wurden für die weiteren Rechnungen benutzt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Zufallsphasen unter Anwendung

der XMY-Methode<sup>18)</sup> mit dem Programm XMY 84<sup>19)</sup>. Sämtliche H-Atome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden in den folgenden Rechnungen bei  $F_c$ -Berechnungen berücksichtigt. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-H-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome führten zu  $R = 0.050$  (Einheitsgewichte). Atomparameter s. Tab. 4. Maximale Restelektronendichte  $0.68 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Benutzte Formfaktorwerte aus Lit.<sup>20)</sup>, Korrekturwerte aus Lit.<sup>21)</sup>. Benutztes Verfeinerungsprogramm SHELX 76<sup>21)</sup>.

**Strukturanalyse von 2**<sup>17)</sup>: Meßbedingungen und Strahlung wie bei 1. Kristallabmessungen ca.  $0.5 \times 0.3 \times 0.7 \text{ mm}$ . Kristalldaten:  $Pnma$ ,  $a = 12.514(3)$ ,  $b = 13.413(4)$ ,  $c = 8.868(3) \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ . Meßbereich  $2^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$ ; 1371 unabhängige Reflexe. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 11.3 \text{ cm}^{-1}$ ); 1001 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  für die weiteren Rechnungen. Strukturbestimmung mittels XMY-Methode wie bei 1. H-Atome nicht lokalisiert. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern führte zu  $R = 0.067$  (Einheitsgewichte). Atomparameter s. Tab. 5. Maximale Restelektronendichte  $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Benutzte Formfaktorwerte und Programme wie bei 1.

**Strukturanalyse von 3**<sup>17)</sup>: Meßbedingungen und Strahlung wie bei 1. Kristall (Abmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ ) in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen. Kristalldaten:  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.645(4)$ ,  $b = 9.916(4)$ ,  $c = 7.464(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.88(3)$ ,  $\beta = 82.11(3)$ ,  $\gamma = 73.71(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Meßbereich  $2^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$ ; 3332 unabhängige Reflexe. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 12.1 \text{ cm}^{-1}$ ); 2919 Reflexe mit  $I \geq 3.0\sigma(I)$  für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels XMY-Methode wie bei 1; Sämtliche H-Atome in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert; diese in den folgenden Rechnungen berücksichtigt. Die Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen und der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.073$ . Atomparameter s. Tab. 6. Maximale Restelektronendichte  $0.59 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Benutzte Formfaktorwerte und Programme wie bei 1.

## CAS-Registry-Nummern

1: 125804-01-5 / 2: 125804-02-6 / 3: 125804-03-7 / bipy: 366-18-7 /  $\text{Cl}_2\text{CHSiCl}_3$ : 1558-24-3 /  $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ : 17760-13-3 /  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ : 18157-09-0

- <sup>1)</sup> 19. Mitteilung: D. Kummer, S. C. Chaudhry, B. Deppisch, G. Mattern, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>2)</sup> D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 29.
- <sup>3)</sup> D. Kummer, S. C. Chaudhry, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553** (1987) 147.
- <sup>4)</sup> D. H. Boal, G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2484.
- <sup>5)</sup> G. Sawitzki, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3728.
- <sup>6)</sup> D. Kummer, A. Balkir, B. Kost, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>7)</sup> G. Klebe, Duc Tran Qui, *Acta Cryst., Sect. C*, **40** (1984) 476.
- <sup>8)</sup> A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser, M. Onyszchuk, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1402, und dort zitierte Literatur.
- <sup>9)</sup> S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **131** (1986) 99.
- <sup>10)</sup> C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) 219.
- <sup>11)</sup> G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 147.
- <sup>12)</sup> G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 825.
- <sup>13)</sup> E. Vajda, T. Szekely, I. Hargittai, A. K. Maltsev, E. G. Baskir, O. Nefedov, *J. Mol. Struct.* **73** (1981) 243.
- <sup>14)</sup> Y. Morino, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 185.
- <sup>15)</sup> L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- <sup>16)</sup> A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 2455.
- <sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54201, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>18)</sup> T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, *Acta Cryst., Sect. A*, **39** (1983) 193.
- <sup>19)</sup> T. Debaerdemaeker, XMY 84 (1984), Universität Ulm.
- <sup>20)</sup> D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- <sup>21)</sup> B. Doyle, A. Turner, *Acta Cryst., Sect. A*, **24** (1968) 390.
- <sup>22)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for crystal structure determination*, Univ. of Cambridge, England 1976.

[339/89]