

Darstellung, Eigenschaften, Kristall- und Molekülstruktur von Dichloro(1,10-phenanthrolin)bis(trichlorsilyl)silicium, $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{phen}$

Dieter Kummer^{*a}, Subhash C. Chaudhry^a, Wulf Depmeier^b und Günter Mattern^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe^a und
Institut für Kristallographie der Universität (TH) Karlsruhe^b,
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 19. April 1990

Key Words: Chlorosilanes, hexacoordinated / Silicon complexes, octahedral

Contributions to the Chemistry of Halogenosilane Adducts, 21¹⁾. – Preparation, Properties, Crystal and Molecular Structure of Dichloro(1,10-phenanthroline)bis(trichlorsilyl)silicon, $(\text{SiCl}_3)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{phen}$

$\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen}$ (**1**) is obtained as a stable solid by the reaction of Si_3Cl_8 with phen. The structure of **1** in solution and its reactions correspond to that of $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ reported earlier (¹H-NMR and IR studies). Rearrangement of **1** occurs in solution to give bis(silyl)-substituted 1,2-dihydrophenanthroline. From THF/ C_6H_6 solution crystalline $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**1a**)

is obtained. The X-ray structure determination shows **1a** to be monoclinic, space group $P2_1/n$ ($Z = 4$). Phenanthroline is coordinated to the central silicon atom of the trisilane with its plane normal to the linear Si_3 chain having two tetrahedral terminal SiCl_3 groups. The coordination octahedron is regular.

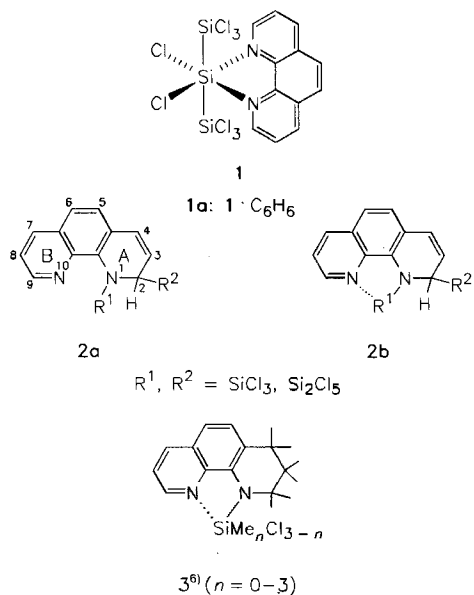
Die Akzeptorstärke von Silanen ist abhängig von den Substituenten. Werden bei Halogensilanen Alkyl- oder Aryl-Gruppen eingeführt, so tritt eine starke Herabsetzung der Akzeptorstärke ein. So bilden SiCl_4 und bipy (2,2'-Bipyridin) den oktaedrischen Komplex $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$, während MeSiCl_3 und bipy nicht miteinander reagieren. Im Gegensatz dazu hat sich gezeigt, daß Silyl-Substituenten trotz der gegenüber Kohlenstoff niedrigeren Elektronegativität von Silicium die Akzeptorstärke von Halogensilanen beträchtlich erhöhen^{2,3)}. Sie sind in ihrer Wirkung mit Chlor als Substituenten vergleichbar. So ist z. B. $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$ gegenüber bipy ein stärkerer Akzeptor als MeSiCl_3 ³⁾. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Verhalten von Si_3Cl_8 , bei dem zwei unterschiedliche potentielle Koordinationszentren vorliegen (mittel- und endständige Silyl-Gruppen). Mit bipy bildet sich der Komplex $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ³⁾. Die eindeutige Strukturbestimmung der Verbindung läßt einen direkten Vergleich des Substituenteneffektes der SiCl_3 -Gruppe und des Chlor-Atoms auf die Akzeptorstärke von Silanen zu. Der Ligand bipy [und ähnliche Liganden wie 1,10-Phenanthroline (phen)] muß sich in einer Konkurrenzreaktion für die endständige Silyl-Gruppe mit drei Chlor-Atomen und einem Silyl-Substituenten ($-\text{Si}_2\text{Cl}_5$) oder für die mittelständige Silyl-Gruppe mit zwei Chlor-Atomen und zwei Silyl-Substituenten ($-\text{SiCl}_3$) entscheiden. Frühere Untersuchungen³⁾ am gelösten $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ hatten wahrscheinlich machen können, daß in der stabilsten Konfiguration bipy an das mittlere Si-Atom koordiniert ist (¹H-NMR). Anschließende Röntgenstrukturuntersuchungen an kristallinem $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ führten zu keiner befriedigenden Lösung der Struktur. Da dabei grundsätzliche Schwierigkeiten auftraten, wurde versucht, das Strukturproblem über die Dar-

stellung und Untersuchung einer analogen Verbindung zu lösen. Das gelang mit dem neuen Komplex $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen}$.

Ergebnisse

Si_3Cl_8 und phen reagieren unter Bildung von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen}$ (**1**). Das IR-Spektrum der festen Verbindung zeigt die typischen Banden von an Si koordiniertem phen⁴⁾ und zwei Gruppen von starken Banden bei $\tilde{\nu} = 545-505$ und $400-350 \text{ cm}^{-1}$, die freie und koordinierte SiCl -Gruppen nachweisen⁴⁾ (genaue Bandenlagen: s. Exp. Teil). Das ¹H-NMR-Spektrum der THF-löslichen Verbindung weist ebenfalls die Koordination von phen nach durch charakteristische Tieffeldverschiebungen aller Signale und charakteristische Änderungen der Kopplungskonstanten gegenüber freiem phen⁴⁾ (Tab. 1). Die beiden Hälften von phen sind symmetrisch äquivalent (vier Signale für 2-, 9-H, 3-, 8-H, 4-, 7-H, 5-, 6-H). Die Äquivalenz ist nicht durch schnellen Austausch bei einem oder zwischen mehreren nicht symmetrischen (bezüglich der beiden Hälften des Liganden) Isomeren bedingt (s. u.). Diese Befunde entsprechen den ¹H-NMR-Ergebnissen beim $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ³⁾ und weisen auf gleiche Strukturen der beiden Verbindungen in Lösung hin. Für gelöstes **1** läßt sich daher in Anlehnung an die Befunde beim $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ postulieren, daß phen an das mittelständige Si-Atom mit der Ligandenebene senkrecht zur Si-Si-Si-Achse koordiniert ist. Ein eindeutiger Strukturbeweis ist jedoch über die Spektren nicht möglich. Die strukturelle Übereinstimmung der beiden Verbindungen wird durch die gleichartig verlaufenden Reaktionen von Si_3Cl_8 mit bipy und mit phen bei tiefen Temperaturen gestützt. So tritt beim Erwärmen einer bei -196°C hergestellten Mischung von phen und Si_3Cl_8 in THF schon unterhalb -78°C Bildung eines

Isomerengemisches von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen}$ ein. Die Isomeren sind bezüglich des Liganden phen symmetrisch. Zwischen den Isomeren findet im Zeitmaßstab der Kernresonanz kein schneller inter- oder intramolekularer Ligandenaustausch statt (getrennte Signale). Oberhalb -40°C beginnt eine langsame irreversible Umlagerung in eines der vorliegenden Isomeren, das bei -10°C allein vorliegt. Es entspricht der Verbindung, die bei Durchführung der Reaktion bei 25°C erhalten wird. Bei Erwärmung bis auf 40°C treten keine weiteren Veränderungen auf, insbesondere keine meßbare Dissoziation, während oberhalb 40°C Zersetzung der Verbindung unter Si-Spaltung erfolgt (s. u.). Die Ergebnisse zeigen, daß ähnlich der Reaktion von Si_3Cl_8 mit bipy die Koordinationsreaktion von phen schon bei tiefen Temperaturen schnell verläuft und unter Nichtgleichgewichtsbedingungen auch thermodynamisch nicht stabile Isomere gebildet werden. Sie bleiben zunächst erhalten, da der inter- oder intramolekulare Ligandenaustausch (auch bei Vorliegen von überschüssigem Ligand) langsam ist. Er wird erst oberhalb -40°C meßbar durch Isomerenumlagerung und setzt wahrscheinlich eine Komplexdissoziation voraus. Das IR-Spektrum von festem **1** ist in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag, erlaubt jedoch keine Unterscheidung zwischen den Isomeren. Die Lösungen von **1** in THF und Monoglyme sind nicht stabil. Bei 25°C tritt innerhalb weniger Stunden vollständige Umlagerung unter Bildung von Bis(silyl)-substituiertem 1,2-Dihydrophenanthrolin (**2**) ein. Die Natur der Silyl-Substituenten (SiCl_3 oder Si_2Cl_5) wurde nicht näher untersucht.



Analoge Umlagerungen sind an ähnlichen phen- und bipy-Komplexen von Disilanen beobachtet worden⁵⁾ (bei bipy werden die 1,4-Derivate erhalten). Im Festzustand liegt in den Dihydro-Verbindungen Pentakoordination von Si vor (entsprechend **2b**), wie durch die charakteristischen Verschiebungen der Si-Halogen-Banden zu kleineren Wellenzahlen in den Festkörper-IR-Spektren einer Reihe von Dihydrobipyridin-Verbindungen nachgewiesen werden kann⁵⁾.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ Daten von **1a**, **2** und **3** ($[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösungen, innerer Standard TMS, Numerierung der Atome s. **2a**)

| | Temp. [$^\circ\text{C}$] | δ -Werte | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | 2-H | 3-H | 4-H | 5-H | 6-H | 7-H | 8-H | 9-H |
| phen | +32 | 9.08 | 7.58 | 8.29 | 7.80 | 7.80 | 8.29 | 7.58 | 9.08 |
| | -110 | 9.28 | 7.91 | 8.74 | 8.18 | 8.18 | 8.74 | 7.91 | 9.28 |
| 1a | +25 | 10.33 | 8.49 | 9.20 | 8.48 | 8.48 | 9.20 | 8.49 | 10.33 |
| | -70 | 10.38 | 8.57 | 9.36 | 8.62 | 8.62 | 9.36 | 8.57 | 10.38 |
| 2 | +25 | 4.86 | 5.50 | 7.80 | 7.71 | 7.90 | 8.80 | 7.99 | 9.12 |
| | -70 | 4.97 | — | 7.90 | 7.82 | 8.04 | 8.96 | 8.12 | 9.31 |
| 3 ^{7a)} | +25 | 4.10 | 2.09 | 2.90 | 7.41 | 7.24 | 8.41 | 7.67 | 8.89 |

$J[\text{Hz}]$: phen (-80°C): $J(3,4) = 8.0$; $J(2,3) = 4.2$; $J(2,4) = 1.8$; **1a** (-70°C): $J(3,4) = 7.8$; $J(2,3) = 5.5$; $J(2,4) = 1.2$; **2** (-10°C): $J(5,6) = 8.7$; $J(7,8) = 8.3$; $J(3,4) = 8.1$; $J(8,9) = 5.3$; $J(7,9) = 1.25$.

Für den gelösten Zustand war ein eindeutiger Nachweis der Koordination nicht möglich. Die Tieffeldverschiebungen der Protonen von phen gegenüber freiem phen, die bei **1** für die Koordination charakteristisch sind, sind bei **2** (Ring B) bedeutend geringer als bei **1**. Wegen der unbekanntenen Auswirkung der unterschiedlichen Koordinationszahlen von **1** und **2** auf die chemischen Verschiebungen läßt sich daraus jedoch keine sichere Aussage ableiten. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bei variabler Temperatur weisen dagegen auf das Vorliegen einer Koordination (**2b**) hin, da beim Abkühlen auf -70°C kaum Veränderungen der Verschiebungen auftreten. Läge bei 25°C keine oder geringe Koordination vor, würden bei der beträchtlichen Akzeptorstärke der Silyl-Gruppe von **2** eine Zunahme der koordinativen Wechselwirkungen beim Abkühlen und damit Veränderungen der Verschiebungswerte erwartet. Bei den kürzlich eingehend untersuchten 1,2,3,4-Tetrahydro-1-silyl-1,10-phenanthrolinen **3**, die **2** und ähnlichen Umlagerungsverbindungen⁵⁾ weitgehend entsprechen, liegen ähnliche Ergebnisse vor. Röntgenstrukturbestimmungen haben für diese Verbindungen im Festzustand intramolekulare Koordination [Si-N(10)] nachgewiesen⁶⁾. Für den gelösten Zustand wurde über NMR-Untersuchungen auch eine Si-N-Koordination postuliert⁷⁾, die auf Grund der vorliegenden Daten als wahrscheinlich angesehen wird, aber ebenfalls nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.

Strukturbeschreibung von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**1a**) und Diskussion

Aus der Röntgenstrukturbestimmung von **1a** geht als wichtiges Ergebnis hervor, daß Koordination von phen am mittelständigen Si-Atom vorliegt und die beiden endständigen tetraedrischen SiCl_3 -Gruppen senkrecht zur Ebene des Liganden (phen) gebunden sind (Abb. 1). Sie bestätigt den aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen und chemischem Verhalten abgeleiteten Strukturvorschlag für die gelöste Verbindung und damit wegen der vorher beschriebenen weitgehenden Übereinstimmung auch den Strukturvorschlag für das früher dargestellte $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ³⁾. Die Verbindung liegt bis auf geringfügige Abweichungen unverzerrt in dieser Anordnung vor. Die drei Si-Atome sind nahezu linear angeordnet

$[\text{Si}(1)-\text{Si}(2)-\text{Si}(3) 177.3(2)^\circ]$. Die leichte Knickung der Achse weist auf Cl(5) zu und läßt sich auf sterische Wechselwirkungen mit dem eingelagerten C_6H_6 -Molekül zurückführen (s. u.). Die Ebenen von Cl(1), Cl(2), Cl(3) und Cl(6), Cl(7), Cl(8) sowie Cl(4), Cl(5)Si(2), N(1), N(10) sind nahezu parallel. Die Si-Si-Abstände sind [ähnlich wie beim $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}^{2,8}$ (4)] gegenüber denen einer Reihe von Disilanen (2.32 bis 2.34 Å⁹) und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (2.342 Å nach Librationskorrektur⁹) verlängert. Die relativen Verlängerungen sind jedoch geringer als bei den Si-Cl-Abständen. Die oktaedrischen Si-Cl-Abstände sind wesentlich länger als die tetraedrischen Abstände und entsprechen den Werten anderer oktaedrischer Komplexe von Chlorsilanen mit elektronegativen Substituenten^{10,11}. Sie unterscheiden sich jedoch von den Werten von 4, die wesentlich größer sind⁸. Darauf wird später eingegangen. Die tetraedrischen SiCl-Abstände, die Si-N-Abstände und die Abstände und Winkel im phen-Liganden entsprechen den Befunden bei anderen oktaedrischen Chlorsilan- und phen-Komplexen^{10,11}. Es besteht dabei eine weitgehende Analogie zu entsprechenden oktaedrischen bipy-Komplexen^{1,8,11-13}. Im Gegensatz zu den oktaedrischen SiCl_2 -Bindungen von 1a und 4 liegen keine Unterschiede zwischen den Si-N-Abständen der beiden Verbindungen vor. Kürzliche Strukturbestimmungen an einer Reihe oktaedrischer $\text{RSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$ -Komplexe¹ haben ebenfalls nur geringe Variationen der Si-N-Abstände zwischen 1.96 und 2.02 Å ergeben. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese relative Konstanz zufällig durch den Einfluß gegensätzlicher Faktoren (Bindungsverkürzung durch elektronegative Substituenten, Verlängerung der Si-N-Bindungen bei Verkürzung der Si-Cl-Bindungen) oder durch den geringen Einfluß anderer Faktoren auf die Si-N-Bindungslängen bedingt sind.

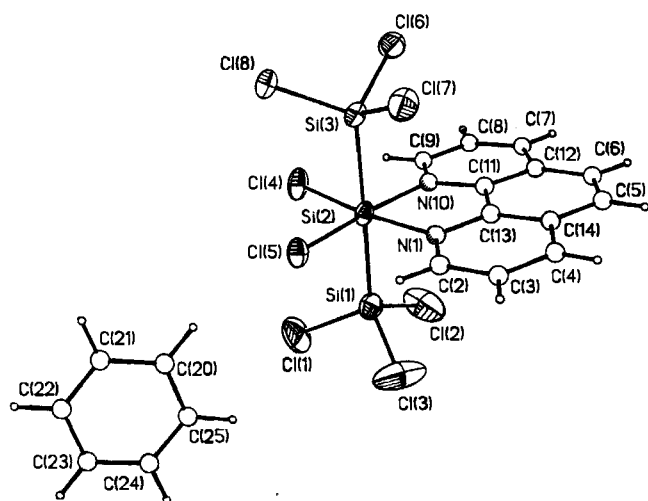
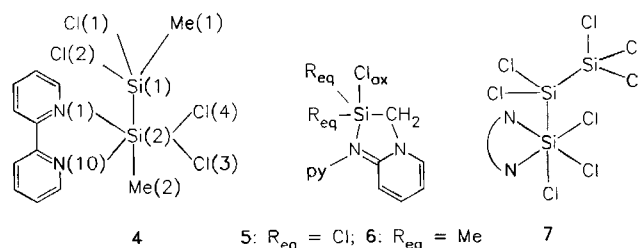


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (1a) mit den Schwingungsellipsoiden der Gerüstatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und der Bezeichnung der Atome

Die beiden SiCl_3 -Gruppen von 1a stehen mit je einem Chlor-Atom auf Lücke zur oktaedrischen SiCl_2 -Gruppe. Die Si(1)Cl(1)Cl(2)Cl(3)-Gruppe wird jedoch durch das benach-

barte C_6H_6 -Molekül um 15° [um die Si(1)-Si(2)-Achse] aus der Idealstellung gedreht [im Sinne Cl(1)→Cl(2)] [kürzeste Cl-C₆H₆ Abstände: Cl(5)-H(20) 2.744 Å, Cl(1)-H(25) 3.465 Å, Cl(3)-H(25) 3.867 Å]. Die Cl-Si-Cl-Winkel in den tetraedrischen SiCl_3 -Gruppen sind systematisch verkleinert auf etwa $104-105^\circ$. Entsprechende Winkelverkleinerungen finden sich bei 4. Diese dürften daher durch verstärkte Cl-Cl-Kontakte benachbarter SiCl-Gruppen beim Übergang von der tetraedrischen zur oktaedrischen Struktur der mittelständigen SiCl_2 -Gruppe bedingt sein. Das Vorliegen direkter Cl-Cl-Kontakte zwischen benachbarten SiCl-Gruppen läßt sich auch Winkeländerungen am oktaedrischen Si(2)-Atom entnehmen.



Es ist interessant, die ausgeglichene Struktur von 1a mit der Struktur von 4 zu vergleichen. Bei 4 treten stärkere Winkelabweichungen (vom idealen Oktaeder) und längere und ungleiche oktaedrische Si-Cl-Bindungslängen auf [Si(2)-Cl(3) 2.274(8) Å, Si(2)-Cl(4) 2.392(10) Å. Beides muß bei Vergleich mit der Struktur von 1a und der beiden kürzlich von uns bestimmten Strukturen von 5 und 6 hauptsächlich auf elektronische Faktoren zurückgeführt werden. In 6 ist die SiCl_3 -Gruppe von 5 durch die SiMe_2Cl -Gruppe ersetzt, was zu einer Verlängerung der SiCl_{ox} -Bindung von 2.238 auf 2.598 Å führt¹⁴. Damit ist für die gegenüber 1 Methylreichere Verbindung 4 ebenfalls ein Anwachsen der Si-Cl-Bindungslängen am koordinierten Si-Atom zu erwarten. In den ungleichen Längen dieser beiden Bindungen von 4 kann sich die beginnende Ionisierung der längeren der beiden Si-Cl-Bindungen andeuten. Bei 6 wird die Ionisierung der Si-Cl-Bindung bei tiefen Temperaturen als Gleichgewichtsreaktion tatsächlich beobachtet¹⁴. Den strukturellen Besonderheiten von 4 liegt evtl. auch ein Übergang zur Disproportionierung des Disilans unter Bildung von MeSiCl_3 und $\text{SiMeCl} \cdot \text{bipy}$ zugrunde, die in THF und ähnlichen Lösungsmitteln leicht eintritt³, da die vorliegende Struktur von 4 mit ihren ungewöhnlichen Veränderungen der Bindungswinkel und -längen einem Zwischenzustand dieses Reaktionsablaufs nahekommt. Der intramolekulare Abstand des Chlor-Atoms der längeren oktaedrischen Si-Cl-Bindung [Cl(4)] zum Si(1)-Atom der benachbarten ClMe_2Si -Gruppe beträgt nur 3.057 Å [gegenüber 3.146 Å für Cl(3)-Si(1)] und entspricht einer Annäherung des Chlor-Atoms an diese Gruppe. Die analogen Abstände in 1a betragen trotz der kürzeren Si(2)Cl₂-Bindungen 3.208 Å [Cl(4)-Si(3)] und 3.215 Å [Cl(5)-Si(3)]. Gleichzeitig sind die Winkel zwischen der $\text{Cl}_2\text{MeSi}(1)$ -Gruppe und Cl(3) bzw. Cl(4) von 4 kleiner als 90° [Si(1)-Si(2)-Cl(4) 79.9° , Si(1)-Si(2)-Cl(3)

85.3°], was wegen des größeren Platzbedarfs der Methyl-Gruppe gegenüber dem Chlor-Atom ungewöhnlich ist. Wie die Struktur von **1a** zeigt, werden ähnliche Winkelverkleinerungen und damit verbunden eine Winkelaufweitung zwischen der Ebene des Liganden (phen) und der axialen Silyl-Gruppe bei einer SiCl₃-Gruppe als Substituent nicht beobachtet. Die in **4** beobachteten Winkeländerungen sind daher nicht sterisch bedingt. Weitere Strukturuntersuchungen an ähnlichen Verbindungen sind zur Klärung dieser Fragen nötig.

Akzeptorstärke und Substituenteneinfluß

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß bei der Koordination das mittelständige Si-Atom von Si₃Cl₈ gegenüber den endständigen Si-Atomen bevorzugt wird und die tetraedrischen endständigen Silyl-Gruppen senkrecht zur Ligandenebene (phen, bipy) angeordnet sind. Dabei ist die lineare Anordnung der drei Si-Atome sterisch bedingt. Die größeren (gegenüber Cl) Silyl-Substituenten sind in *trans*-Stellung am weitesten voneinander entfernt. Die Positionen in der Ebene des Liganden sind wegen der größeren sterischen Wechselwirkungen der Silyl-Gruppen untereinander (*cis*-Stellung) und mit den H-Atomen der den N-Atomen des Liganden benachbarten CH-Gruppen (6-, 6'-H von bipy; 2-, 9-H von phen) ungünstiger und werden daher allgemein von den kleineren Substituenten eingenommen^{1,3,15}.

Die Bevorzugung des mittelständigen Si-Atoms gegenüber einer Koordination der endständigen Si-Atome, die **7** entspräche, kann dagegen sowohl sterisch wie elektronisch bedingt sein.

Ein Vergleich der beiden Strukturmöglichkeiten (**1**, **7**) läßt keine deutliche Bevorzugung eines der beiden Isomeren aus sterischen Gründen erkennen. Die höhere Stabilität von **1** ist daher hauptsächlich elektronisch bedingt. Sie läßt sich auf die größere Anzahl von Silyl-Substituenten (zwei SiCl₃-Gruppen und zwei Chlor-Atome) im Vergleich zum endständigen Si-Atom (eine Si₂Cl₅-Gruppe und drei Chlor-Atome) zurückführen. Damit wird die frühere Annahme³ bestätigt, daß die SiCl₃-Gruppe als Substituent die Akzeptorfähigkeit eines Silans stärker erhöht als das Chlor-Atom. Dieses Ergebnis findet eine weitere Bestätigung in der nicht vollständig gelösten Röntgenstrukturbestimmung von Si₃Cl₈ · bipy, aus der jedoch ebenfalls die Koordination von bipy an das mittelständige Si-Atom und die dem Si₃Cl₈ · phen entsprechende Konfiguration sicher hervorgeht.

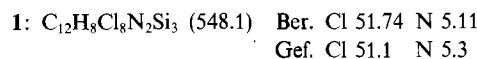
Die Arbeit wurde mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. S. C. C. dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium und der *Himachal Pradesh University* für eine Forschungsurlaubung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden wegen der Hydrolyse-Empfindlichkeit der Verbindungen in Ganzglasapparaturen im Vakuumsystem durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet, bipy und phen (Merck) durch Sublimation i. Vak. gereinigt und getrocknet und Si₃Cl₈ i. Vak. fraktioniert. Die Mittelfraktion wurde eingesetzt, wobei beim Einkondensieren für die einzelnen

Reaktionen jeweils die ersten Anteile zur restlosen Entfernung von HCl-Spuren verworfen wurden.

Darstellung von 1 und 1a: 551 mg (1.5 mmol) Si₃Cl₈ wurden in ein Reaktionsgefäß kondensiert, in 50 ml C₆H₆ gelöst und sehr langsam unter Rühren mit einer äquivalenten Menge von in 50 ml C₆H₆ gelöstem bipy (225 mg, 1.5 mmol) versetzt. Dabei bildete sich ein gelblichweißer Niederschlag, der nach 2stdg. Rühren abfiltriert, dreimal mit zurückkondensiertem Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Die feste Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen. — ¹H-NMR: Tab. 1. — IR (charakteristische Banden im Bereich $\tilde{\nu} = 1700-1500$ und $600-350$ cm⁻¹): 1636 cm⁻¹ m, 1601 m, 1582 s, 1520 m, 560 m, 545 vs, 538 s, 518 s, 505 m, 450 m, 435 m, 400 m, 380 vs.



Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden durch Lösen von **1** (500 mg) in 30 ml THF und vorsichtiger Übersichtung dieser Lösung mit 15 ml Benzol erhalten. Nach etwa 1 h entwickelten sich durch langsame Diffusion von Benzol gut ausgebildete kleine Kristalle von **1a**, die nach 3 h abfiltriert, mit wenig zurückkondensiertem Benzol/THF-Gemisch dreimal gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Die so isolierten Kristalle enthalten ein Äquivalent Benzol (¹H-NMR).

*Strukturbestimmung von 1a*¹⁶: Die Gitterkonstanten sowie die Intensitäten der Röntgenreflexe eines säulenförmigen Kristalls von **1a** (Abmessungen 0.2 × 0.2 × 0.5 mm) wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex R3 bei -40°C gemessen. Im Meßbereich (4.5° ≤ 2Θ ≤ 40°, -10 ≤ h ≤ 5, 0 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12, Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator) des ω-Scans ergaben sich nach Mittelung (R_{int} = 0.05) über symmetrisch äquivalente Reflexe 2367 unabhängige Intensitätsdaten. Davon wurden 1188 Reflexe mit I ≥ 2.5σ(I) als be-

Tab. 2. Relative Ortskoordinaten (× 10⁴) und gemittelte Temperaturfaktoren U (× 10³) [Å²] der Atome von **1a** (Standardabweichungen in Klammern)

| atom | x | y | z | U |
|-------|----------|-----------|----------|--------|
| Si(1) | 4974(4) | -1459(2) | 1285(3) | 33(2)* |
| Cl(1) | 3823(4) | -2057(3) | 2094(3) | 68(2)* |
| Cl(2) | 4868(4) | -353(2) | 1791(4) | 83(2)* |
| Cl(3) | 4198(4) | -1461(3) | -177(3) | 86(2)* |
| Si(2) | 6950(4) | -1944(2) | 1408(3) | 23(1)* |
| Cl(4) | 6853(3) | -2304(2) | 3012(2) | 36(1)* |
| Cl(5) | 6255(3) | -3040(2) | 735(3) | 31(1)* |
| Si(3) | 8910(4) | -2477(2) | 1474(3) | 27(1)* |
| Cl(6) | 10150(3) | -1833(2) | 2363(3) | 44(2)* |
| Cl(7) | 9601(3) | -2541(2) | 59(3) | 43(1)* |
| Cl(8) | 9089(3) | -3565(2) | 2052(3) | 38(1)* |
| N(1) | 7168(8) | -1516(5) | 25(7) | 14(3) |
| C(2) | 6936(11) | -1830(7) | -904(9) | 31(4) |
| C(3) | 7190(11) | -1479(8) | -1803(9) | 32(4) |
| C(4) | 7732(11) | -755(7) | -1743(9) | 29(4) |
| C(5) | 8512(12) | 359(8) | -670(10) | 32(4) |
| C(6) | 8698(12) | 658(8) | 251(11) | 37(4) |
| C(7) | 8549(12) | 550(7) | 2180(10) | 30(4) |
| C(8) | 8236(12) | 120(8) | 2959(10) | 40(4) |
| C(9) | 7776(11) | -615(7) | 2767(9) | 25(4) |
| N(10) | 7621(9) | -908(6) | 184(7) | 23(3) |
| C(11) | 7927(11) | -473(7) | 1047(9) | 22(3) |
| C(12) | 8413(11) | 287(7) | 1173(9) | 24(4) |
| C(13) | 7709(11) | -801(7) | 64(9) | 19(3) |
| C(14) | 8011(11) | -402(7) | -810(9) | 24(4) |
| C(20) | 3751(14) | -4411(9) | 686(11) | 46(5) |
| C(21) | 3648(13) | -5187(8) | 891(11) | 42(4) |
| C(22) | 2561(15) | -5514(8) | 916(11) | 44(4) |
| C(23) | 1545(15) | -5081(10) | 731(12) | 57(5) |
| C(24) | 1671(15) | -4332(9) | 503(11) | 53(5) |
| C(25) | 2751(15) | -3987(9) | 485(11) | 48(5) |

* U = 1/3 (U₁₁ + U₂₂ + U₃₃).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **1a** (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|-------------|-----------|-------------------|-----------|
| Si(1)-Cl(1) | 2.027(6) | Cl(1)-Si(1)-Cl(2) | 104.7(3) |
| Si(1)-Cl(3) | 2.034(5) | Cl(2)-Si(1)-Cl(3) | 106.0(3) |
| Si(2)-Cl(4) | 2.200(5) | Cl(1)-Si(1)-Cl(3) | 104.3(3) |
| Si(2)-Si(3) | 2.387(6) | Cl(4)-Si(2)-Cl(5) | 95.2(2) |
| Si(2)-N(10) | 2.012(11) | Si(1)-Si(2)-Si(3) | 177.3(2) |
| Si(3)-Cl(7) | 2.071(5) | Si(1)-Si(2)-N(1) | 89.6(3) |
| N(10)-C(11) | 1.353(16) | Cl(5)-Si(2)-N(1) | 91.5(3) |
| Si(1)-Cl(2) | 2.037(6) | Si(1)-Si(2)-N(10) | 91.7(3) |
| Si(1)-Si(2) | 2.371(6) | Cl(5)-Si(2)-N(10) | 172.8(4) |
| Si(2)-Cl(5) | 2.211(5) | N(1)-Si(2)-N(10) | 81.4(4) |
| Si(2)-N(1) | 1.991(9) | Si(2)-Si(3)-Cl(7) | 113.9(2) |
| Si(3)-Cl(6) | 2.066(5) | Si(2)-N(1)-C(13) | 112.9(7) |
| Si(3)-Cl(8) | 2.037(5) | Si(2)-N(10)-C(11) | 113.4(8) |
| N(1)-C(13) | 1.380(15) | N(1)-C(13)-C(11) | 116.1(10) |
| | | N(10)-C(11)-C(13) | 116.0(11) |
| | | Cl(4)-Si(2)-N(1) | 173.0(3) |
| | | Si(3)-Si(2)-N(1) | 89.5(3) |
| | | Cl(4)-Si(2)-N(10) | 91.9(3) |
| | | Si(3)-Si(2)-N(10) | 90.7(3) |
| | | Cl(6)-Si(3)-Cl(7) | 104.1(2) |
| | | Cl(6)-Si(3)-Cl(8) | 104.5(2) |
| | | Cl(7)-Si(3)-Cl(8) | 104.4(2) |

obachtet eingestuft. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 1.0 \text{ mm}^{-1}$). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden bestimmt. Verfeinerung: „Kaskaden-least-squares“ mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Silicium- und Chlor-Atome, isotropen Temperaturfaktoren für die Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome und fixierten isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoff-Atome. Es wurde die Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert, mit $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0005 \cdot F_o^2]^{-1}$.

Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.055$ ($R_w = 0.0489$) mit 180 Parametern und 1188 Reflexen. Maximale Restelektronendichte: 0.59 e \AA^{-3} . Alle Rechnungen wurden mit SHELXTL¹⁷⁾ und einem Nova-3-Computer durchgeführt.

1a kristallisiert monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 11.259(2)$, $b = 17.350(5)$, $c = 13.078(4) \text{ \AA}$; $\beta = 94.88(2)^\circ$; $Z = 4$ ($d_{\text{ber.}} = 1.634 \text{ Mg} \cdot \text{m}^3$; $V = 2545.4 \text{ \AA}^3$). Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt den Plot der Molekülstruktur.

Umlagerungsreaktion von 1: Die Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch in THF-Lösung (zugeschmolzenes NMR-Röhrchen)

verfolgt. Bei Raumtemperatur tritt in einigen Stunden Bildung des 1,2-Dihydrophenanthrolin-Derivats (¹H-NMR-Daten: Tab. 1) unter vollständigem Verbrauch von **1** ein. Bei 100°C läuft die Reaktion in wenigen Minuten ab.

CAS-Registry-Nummern

1: 128660-44-6 / **1a:** 128660-45-7 / **2b:** 128660-42-4 / Si₃Cl₈: 13596-23-1

20. Mitteilung: D. Kummer, S. C. Chaudhry, T. Debaerdemacker, U. Thewalt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 945.
- 21) D. Kummer, H. Köster, M. Speck, *Angew. Chem.* **81** (1969) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 599.
- 22) D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 29.
- 23) D. Kummer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2355.
- 24) D. Kummer, H. Köster, A. Balkir, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 25) G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 147; G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1 und dort zitierte Literatur.
- 26) ^{7a)} G. Klebe, K. Hensen, J. von Jouanne, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) 137. — ^{7b)} G. Klebe, K. Hensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 5.
- 27) G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3728.
- 28) D. K. Fleming, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 1233.
- 29) G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 825.
- 30) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **131** (1986) 99.
- 31) G. Sawitzki, H. G. von Schnering, D. Kummer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3705.
- 32) A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser, M. Onyszczuk, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1402.
- 33) D. Kummer, S. C. Chaudhry, J. Seifert, B. Deppisch, G. Mattern, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 345.
- 34) D. H. Boal, G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2484.
- 35) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54201, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 36) G. M. Sheldrick, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen (1978).
- 37) C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta* **12** (1975) 219.

[143/90]