

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER HALOGENSILAN-ADDUKTE

XV *. 2,2'-BIPYRIDIN- UND 1,10-PHENANTHROLIN-KOMPLEXE VON HALOGENDISILANEN UND Si_3Cl_8 **

DIETER KUMMER, ALI BALKIR und HARTWIG KÖSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH), Engesserstrasse, D-7500 Karlsruhe 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. April 1979)

Summary

A series of mono-bipy and -phen complexes (bipy = bipyridine, phen = phenanthroline) of the perhalodisilanes, Si_2F_6 , Si_2Cl_6 and Si_2Br_6 , mixed methylhalodisilanes ($\text{Si}_2\text{Me}_n\text{X}_{6-n}$, X = Cl, I; $n = 2, 3$) and $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ have been prepared by reaction of the components, and have been characterized. 1/1 complexes are obtained exclusively.

The structures of all complexes involve coordination of the base to the more acidic silicon and perpendicular alignment of the Si—Si axis on the plane of the ligand. This may be rationalised in terms of steric requirements of the different groups, the more demanding groups occupying the sterically more favorable positions vertical to the plane of the ligand. For $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$, spectroscopic and chemical evidence suggests bipy-coordination to the center silicon. PMR investigations of the dissociation equilibria of the complexes in solution led to determination of the heats of formation of four of the complexes and to a qualitative estimation of the relative acceptor strengths of several disilanes. Contrary to expectation, silyl groups increase the acceptor strength of silicon considerably and in the order $\text{SiMe}_3 < \text{SiMe}_2\text{Cl} < \text{SiMeCl}_2 < \text{SiCl}_3$. The effect of a SiMe_3 substituent group may be compared to that of Cl. Methylchlorosilyl groups may exceed the effect of Cl as indicated by the increase in acceptor strength in the sequence (R =) $\text{Me} < \text{Cl} < \text{SiMe}_2\text{Cl} < \text{SiMeCl}_2$ for the acceptor RSiCl_2Me . Si_3Cl_8 is the strongest acceptor in the series. Assuming the structural suggestion for $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ (center coordination) to be correct an increase in acceptor strength is indicated in the sequence $\text{SiCl}_3(\text{Si}_2\text{Cl}_5) < \text{SiCl}_2(\text{SiCl}_3)_2$ (Si = coordinating center). This may be interpreted mainly in terms of charge accepting capacity of

* XIV. Mitteilung s. Ref. 52.

** Professor Eugene G. Rochow zum 70. Geburtstag gewidmet.

the polarisable silyl groups. Another interesting sequence of acceptor strengths measured in this work is $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$, $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4 < \text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 < 1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$, showing fluorodisilanes to be weaker acceptors than chlorodisilanes. This result is compared to the heats of formation of $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{py}$ complexes.

Zusammenfassung

Mono-bipy- und -phen-Komplexe (bipy = Bipyridin, phen = Phenanthrolin) der Perhalogendisilane, (Si_2F_6 , Si_2Cl_6 und Si_2Br_6), und von Methylhalogendisilanen ($\text{Si}_2\text{Me}_n\text{X}_{6-n}$, $\text{X} = \text{Cl, I}$; $n = 2,3$) und $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ wurden durch Reaktion der Komponenten dargestellt und charakterisiert. Es wurden ausschliesslich 1/1 Komplexe gebildet.

Bei allen Komplexen ist die Base an das acidere Si-Atom koordiniert. Die Ebene der Base liegt senkrecht zur Si-Si-Bindung. Diese Struktur lässt sich mit den sterischen Erfordernissen der verschiedenen Gruppen erklären. Die sterisch anspruchsvolleren Gruppen besetzen die sterisch günstigeren Positionen senkrecht zur Ligandenebene. Beim $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ sprechen spektroskopische und chemische Befunde für die Koordination von bipy an das mittlere Si-Atom. Durch PMR-Untersuchungen der Komplex-Dissoziationsgleichgewichte in Lösung wurden die Bildungsenthalpien von vier Komplexen bestimmt und die relativen Acceptorstärken verschiedener anderer Disilane qualitativ abgeschätzt. Im Gegensatz zur Erwartung erhöhen Silylsubstituenten die Acceptorstärke von Si beträchtlich in der Abstufung $\text{SiMe}_3 < \text{SiMe}_2\text{Cl} < \text{SiMeCl}_2 < \text{SiCl}_3$. Die Wirkung des SiMe_3 -Substituenten ist der von Chlor vergleichbar. Methylchlor-silylgruppen können die Wirkung von Chlor übertreffen wie die Abstufung der Acceptorstärken für den Acceptor RSiCl_2Me mit $\text{R} = \text{Me} < \text{Cl} < \text{SiMe}_2\text{Cl} < \text{SiMeCl}_2$ zeigt. Si_3Cl_8 ist der stärkste Acceptor der untersuchten Reihe. Bei Richtigkeit des Strukturvorschlags für $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ (Koordination am mittleren Si) wird ein Anstieg der Acceptorstärke in der Reihe $\text{SiCl}_3(\text{Si}_2\text{Cl}_5) < \text{SiCl}_2(\text{SiCl}_3)_2$ ($\text{Si} = \text{Koordinationszentrum}$) angezeigt. Die Ergebnisse lassen sich möglicherweise in der Hauptsache auf die Fähigkeit der polarisierbaren Silylgruppen zur Ladungsübernahme zurückführen. Als andere interessante Abstufung der Acceptorstärken wurde in dieser Untersuchung gefunden: $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$, $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4 < \text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 < 1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$. Sie zeigt, dass Fluordisilane schwächere Acceptoren als Chlordisilane sind. Dieses Ergebnis wird mit den Bildungsenthalpien von $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{py}$ -Komplexen verglichen.

Einleitung

Halogenoligosilane erleiden unter dem katalytischen Einfluss von Lewis-Basen Disproportionierung unter Spaltung der Si-Si-Bindung [1-8]. Im Gegensatz zu den zahlreichen stabilen Base-Addukten von Halogenmonosilanen mit Lewis-Basen waren wegen dieser Reaktion Base-addukte von Halogenoligosilanen lange nicht als stabile Verbindungen (20°C) bekannt. Bei den Reaktionen von Trimethylamin mit Si_2Cl_6 und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ konnte zwar bei -78°C die Bildung von Addukten ($\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot n\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $n = 1, 2$) nachgewiesen werden [3,8], bei höheren Temperaturen tritt jedoch Dissoziation und Disproportionierung des Silans ein.

In gleicher Weise führen die Reaktionen von Si_2Cl_6 [7,9], Si_2Br_6 [7] und Si_3Cl_8 [7] mit Pyridin bei und oberhalb 25°C zur Spaltung der Si—Si-Bindung. Vor einiger Zeit haben wir bei der Untersuchung der Reaktionen von Si_2Cl_6 und 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ mit 2,2'-Bipyridin (bipy) gefunden, dass unter bestimmten Bedingungen die Spaltungsreaktion ausbleibt und bei 20°C stabile Baseaddukte entstehen, $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ und $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ [10]. Bei diesen liegen nach spektroskopischen [10] und Röntgenstrukturuntersuchungen (für $\text{Cl}_2\text{Me-SiSiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}$ [11]) molekulare Komplexe vor, in denen die Base an ein Si-Atom koordiniert ist (KZ6) und das andere Si-Atom unkoordiniert verbleibt (KZ4). Damit war eine Klasse von Halogendisilanaddukten zugänglich geworden, über deren weitere Untersuchung hier berichtet wird.

Ergebnisse

Durch Reaktion von verschiedenen Halogendisilanen und Si_3Cl_8 mit 2,2'-Bipyridin (bipy) lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln (Pentan) eine Reihe neuer, bei 20°C stabiler Komplexe erhalten. 1,10-Phenanthrolin (phen) reagiert ähnlich (Benzollösungen). Die isolierten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. In allen Fällen werden auch bei grossem Baseüberschuss ausschliesslich 1/1 Komplexe erhalten. Eine Ausnahme scheint die Reaktion von 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{I}_4$ mit überschüssiger Base zu bilden, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ bildet mit bipy kein Addukt (20°C). Bei tieferen Temperaturen ist jedoch Komplexbildung nachzuweisen (THF-Lösung, PMR). Mit phen wird ein Addukt gebildet, das sich wegen Nebenreaktionen (Disproportionierung) nicht völlig von überschüssigem phen befreien lässt. Die genaue Zusammensetzung des Komplexes, $\text{Me}_2\text{ClSiSiCl}_2\text{Me} \cdot \text{phen}$, wird über PMR-Spektren nachgewiesen. 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ und 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$ reagieren mit bipy und phen auch beim Abkühlen der Reaktionslösungen bis -90°C nicht. PMR-Untersuchungen zeigen, dass zwischen den Komponenten erst unterhalb -90°C geringe Wechselwirkungen auftreten (verschiedene Lösungsmittel). Unterhalb -120°C fällt aus einer Lösung von 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ und bipy (1/1) in Pentan eine gelbe Substanz aus, die sich beim Erwärmen wieder löst und bei der es sich wahrscheinlich um den 1/1 Komplex handelt. Diese Beobachtung und der Befund, dass eine Ver-

TABELLE 1

Bipy- UND phen-KOMPLEXE VON HALOGENDISILANEN UND Si_3Cl_8

Verbindung	Farbe	Verbindung	Farbe
1 $\text{ClMe}_2\text{SiSiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}^{a,b}$	gelb	9 $\text{ClMe}_2\text{SiSiMeCl}_2 \cdot \text{phen}$	gelb
2 $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2 \cdot \text{bipy}^b$ [10]	gelb	10 $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2 \cdot \text{phen}$	gelb
3 $\text{I}_2\text{MeSiSiMeI}_2 \cdot \text{bipy}$	braun		
4 $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$	gelb		
5 $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$	weiss	11 $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{phen}^c$	gelblich weiss
6 $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$			
7 $\text{Si}_2\text{Br}_6 \cdot \text{bipy}$	gelblich weiss	12 $\text{Si}_2\text{Br}_6 \cdot \text{phen}$	hellorange
8 $\text{Si}_2\text{F}_6 \cdot \text{bipy}$	weiss		

^a Nicht isolierbar, unterhalb -80°C in Lösung erhältlich. ^b Keine Reaktion zwischen bipy und $\text{FMe}_2\text{SiSiMeF}_2$ oder $\text{F}_2\text{MeSiSiMeF}_2$ bis -90°C . Die Verbindung wurde auch von anderer Seite dargestellt [12].

suchszeit von dreissig Tagen bei -78°C ebenfalls zu keiner Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern führte, lassen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten als Grund für das Ausbleiben einer Reaktion bei tiefen Temperaturen ausschliessen. Dagegen sprechen die auch bei tiefen Temperaturen kurzen Reaktionszeiten aller anderen Disilane, die an beiden Si-Atomen halogen-substituiert sind. So setzt sich $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ noch bei -110°C augenblicklich mit bipy um. $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$, das von allen untersuchten Disilanen am langsamsten reagiert, setzt sich bei -20°C mit Bipyridin um. Wenn $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ eine dem $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ nahekommende Acceptorstärke hätte, müsste bei dieser Temperatur eine merkliche Bindung von bipy stattfinden (α von 2 ($10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, -20°C) etwa 0.5). Es wird jedoch keine Wechselwirkung beobachtet.

Eigenschaften

Hydrolyse und Disproportionierung

Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Sie sind in unpolaren Lösungsmitteln schwer, in polaren mässig bis gut löslich (Pentan < Benzol < CH_3CN < THF). Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Methylsubstitution. So ist $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{L}$ in THF äusserst wenig löslich, die Methylsilan-Addukte in THF bis -120°C sehr gut und selbst in Pentan noch schwach löslich. $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ist in THF gut löslich. Alle Komplexe sind empfindlich gegenüber einer Spaltung der Si-Si-Bindung, der sich Folgereaktionen unter Bildung dunkelgefärbter Produkte (grün bis rotbraun (bipy), rotbraun (phen)) anschliessen. Die entsprechende Reaktion von $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ in Gegenwart von überschüssigem bipy wurde bereits mitgeteilt [13]. Sie führt zu $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{ bipy}$ und $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$. Die Reaktionen der übrigen Komplexe sind zum Teil komplizierter. Über sie wird an anderer Stelle berichtet. Die Empfindlichkeit gegenüber der Zersetzung ist für die gelösten Verbindungen und die in Kontakt mit Lösungsmittel stehenden festen Verbindungen grösser als für die lösungsmittelfreien Festkörper. Überschüssiger Ligand beschleunigt die Zersetzung. Für die Zunahme der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Base und Substituenten der Silane gilt: unpolare Lösungsmittel < polare Lösungsmittel; bipy < phen; $\text{Si}_2\text{Hal}_6 < \text{Si}_2\text{Me}_2\text{Hal}_4$, $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Hal}_3 < 1,1,1\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$; $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{I}_4$, $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 < \text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$. $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ und $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$ können in Gegenwart von bipy und phen in Pentan oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ bei 25°C gelöst werden. In THF-Lösung zersetzen sie sich in Gegenwart der Basen oberhalb von -10°C innerhalb von Minuten (u.a. unter Bildung von MeSiF_3 bzw. Me_2SiF_2). $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ beginnt in THF bei 25°C im Laufe von Stunden unter Dunkelgrünfärbung zu reagieren. $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3 \cdot \text{bipy}$ ist so empfindlich, dass es bei -15°C und in Tetramethylsilan als Lösungsmittel dargestellt werden muss. Bei 25°C tritt in Pentan-Lösung unter Dunkelgrünfärbung Si-Si-Spaltung ein. Im Festzustand zersetzt sich die Verbindung innerhalb von Stunden. Die übrigen methylhaltigen Disilan-Addukte zersetzen sich im Laufe von Tagen ($1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{phen}$) bis Monaten, die perhalogenierten liegen auch nach längerer Zeit (Jahre) unverändert vor. Die baseinduzierte Si-Si-Spaltung wird auch katalytisch beeinflusst. In einigen Fällen wurden spontane Zersetzungen von $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ innerhalb von Minuten beobachtet. Die katalytisch wirkende Substanz ist unbekannt. Auf der

anderen Seite lässt sich die Verbindung durch vorsichtiges Erwärmen (50°C) i.V. sublimieren und in Form gut ausgebildeter Kristalle erhalten. In der Gasphase ist sie dissoziiert (Massenspektrum). Bei höherer Temperatur (100–200°C) zersetzen sich die bipy-Addukte unter Grün-, die phen-Addukte unter Rotfärbung (Tab. 6).

Farbe

Viele der Addukte sind farbig (Tab. 1), die Ausgangsverbindungen farblos. Eine Aufnahme der Absorptionsspektren war wegen Lösungsschwierigkeiten und der grossen Hydrolyseempfindlichkeit (Reflexionspektren) nur bei einigen Perhalogensilan-bipy-Komplexen für sehr verdünnte Lösungen möglich. Aus der Färbung lässt sich aber qualitativ eine langwellige Verschiebung der Absorption mit Zunahme der Methylsubstitution feststellen.

Die Farbe dürfte ähnlich wie bei bis-bipy- und bis-phen-Komplexen von Halogenmonosilanen [14,15] und bipy-Komplexen von Be- und Borverbindungen [16,17] durch charge transfer-Übergänge zwischen Disilan und Ligand bedingt sein. Ein Vergleich mit dem farblosen $\text{MeSiCl}_3 \cdot \text{phen}$ zeigt, dass die Farbigkeit durch die Si—Si-Bindung bedingt ist. Sie ist als CT-Wechselwirkung von Elektronen der Si—Si-Bindung als der Bindung niedrigsten Ionisierungspotentials mit dem Liganden als π -Acceptor zu verstehen. Die langwellige Verschiebung mit zunehmender Methylsubstitution ist auf die abnehmende Ionisierungsenergie der Disilane zurückzuführen. Damit stellen diese Systeme ein weiteres Beispiel für σ -Donor— π -Acceptor-Wechselwirkungen dar, für die neben den erwähnten Beispielen ähnliche Systeme bei anderen Oligosilan/Acceptor-Kombinationen beschrieben wurden [18,19]. Im Unterschied zu diesen Systemen ist bei den hier beschriebenen Komplexen die CT-Wechselwirkung intramolekular und an die vorhergehende Koordination der Base an das Silan und die damit verbundenen Änderungen der Energien der beteiligten Übergänge gebunden. Si_2Me_6 und bipy oder bipyH^+ bilden keine farbigen Lösungen. Bei Iodsilanen ist auch eine Beteiligung der SiI-Bindung denkbar [14,15].

Die Grösse der Wechselwirkung lässt sich bei Unkenntnis der entsprechenden Parameter schwer abschätzen, dürfte jedoch in Analogie zu näher untersuchten Beispielen [18,19] gering sein.

Ähnlich wie bei anderen Silan-bipy-Komplexen [49,50] ist die langwellige Bande von bipy (λ_{max} 280 nm) langwellig verschoben mit Werten, die denen von bis-bipy-Komplexen entsprechen [49] und die von Bipyridiniumsalzen (λ_{max} 303 nm) übersteigen (λ_{max} (nm, THF-Lösungen): 5 310, 321; 6 315, 326; 7 320, 329).

Struktur

Festkörper (IR-Spektren)

Die Koordination der Base zeigt sich durch charakteristische Änderungen der IR-Spektren von Silan und Ligand an, welche die Komplexbildung nachweisen und eine Unterscheidung von Hydrolyseprodukten (Bipyridinium- bzw. Phenanthroliniumsalze) gestatten. Die Ligandbanden zeichnen sich in den beiden Komplexreihen jeweils durch weitgehende Übereinstimmung und geringe Abhängigkeit ihrer Lage vom jeweiligen Silan aus. Sie sind den früher beschriebenen Ab-

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON HALOGENDISILAN-bipy- UND -phen-KOMPLEXEN UND Si_3Cl_8 bipySi-Halogen-schwingungen (cm^{-1} , mögliche Zuordnungen, Nujolverreibungen)

Verbindung	Ligandschwingungen Si-Ligandschwingungen	Si-Halogen-schwingungen ^a (Bereich $\nu(\text{Hal})$)	
		nicht koordiniert	koordiniert
2	562w, 467s ^b , 427s, 382m, 370m	505(sh), 498vs 546vs, 470vs	345vs, 327s(br), 283s
1,2-Si ₂ Me ₂ Cl ₄ [25]			
10	565w, 523m, 453s, 432m	486vs(br)	386(sh), 356vs(br), 314s, 275s(br)
9	562w, 520w, 465m, 427m	442s	375(sh), 350vs(br), 297s, 267s(br)
1,1,2-Si ₂ Me ₃ Cl ₃ [25]		538s, 472s	
3	529w, 499m, 472(sh), 467s ^b , 457s, 428s	383vs(br), 305(sh), 298m	
1,2-Si ₂ Me ₂ I ₄		400(sh), 380vs(br), 295m, 280(sh)	
4	550m, 468s ^b , 385m		495s, 435vs, 423vs, 405m
1,1,1-Si ₂ Me ₃ Cl ₃ [30]		545vs, 473m	
5	577w, 489w, 472s ^b	533vs, 520vs	447vs, 424vs, 412vs, 403(sh)
Si ₂ Cl ₆ [26]		603vs, 460s	
11	567w, 515(sh)	542vs, 530vs	460vs, 450s, 437m, 410vs(br)
6	457 ^b	543vs(br)	425m, 399s, 382s, 370s
Si ₃ Cl ₈ [27]		625m, 610s, 594vs(br), 479vs, 404vs	
7	512m, 465s ^b	432s, 418vs, 406(sh), 379m	330s(br)
Si ₂ Br ₆ [28]		478vs, 329m	
12	568w, 534m, 497m, 455s	437vs, 427vs, 395vs, 370s	325vs(br), 310(sh)
8	780s, 735s($\gamma(\text{CH})$)	875vs(br)	746vs(br), 720vs(br)
Si ₂ F ₆ [29]		983vs, 823s, 819s, 814(sh)	

^a In diesem Bereich sind neben (auf Grund ihrer Intensität) ermittelten Si-Halogen-banden auch andere Banden angegeben, für die keine einfache Zuordnung möglich ist. ^b Ring-sheering.

sorptionen von bis-bipy- [14, dort weitere Lit. Hinweise] bzw. bis-phen- [15] Komplexen sehr ähnlich. Gesetzmässige Veränderungen der Lage bestimmter Banden in Abhängigkeit von den Substituenten am Silicium, die Hinweise auf die relative Acceptorstärke des Silans geben könnten, sind nicht erkennbar. Typisch sind die gegenüber dem freien Liganden kurzweilig verschobenen Ringschwingungen ($\nu_{\text{Ring}}(\text{CN}, \text{CC})$) bei 1600 cm^{-1} , die CH-Deformationsschwingungen ($\gamma(\text{CH})$) zwischen 800 und 700 cm^{-1} (bipy) bzw. 900 und 700 cm^{-1} (phen) und die Ringdeformationsschwingungen zwischen 700 und 650 cm^{-1} . Die Werte entsprechen etwa denen der bis-Ligand-Komplexe, auf die deshalb verwiesen wird [14,15]. Aus den Absorptionen der gebundenen Silane geht hervor, dass die Base an nur ein Si-Atom koordiniert ist. Alle Si-Halogen- und die mit den Si-Methylgruppen verbundenen Schwingungen ($\rho(\text{CH}_3)$) und $\nu(\text{Si-C})$ treten nach der Komplexbildung in zwei Gruppen auf. Eine Gruppe ist gegenüber dem Ausgangssilan in der Lage wenig, die andere beträchtlich verändert, wie es für nicht koordinierte und koordinierte Silylgruppen erwartet wird. Die Si-Halogen-schwingungen sind in den koordinierten Silylgruppen beträchtlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Auch die nicht koordinierten Silylgruppen werden durch die Komplexbildung am Nachbaratom beeinflusst. Gegenüber dem freien Silan treten langwellige Verschiebungen bis etwa 60 cm^{-1} auf. Als Beispiel sind die entsprechenden Bereiche der IR-Spektren von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ und $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ in Fig. 1 wiedergegeben. Bei den Si-Methylschwingungen werden $\rho(\text{CH}_3)$ bei Komplexbildung kurzweilig, $\nu(\text{Si-C})$ langweilig verschoben. Tab. 2 und 3 fassen die Banden der entsprechenden Bereiche zusammen.

Im Bereich der Si-Halogenschwingungen (Cl, Br, I) ($<600 \text{ cm}^{-1}$) treten zusätzlich zahlreiche Ligandschwingungen auf, die mit der Komplexbildung verbunden sind. Wegen der Unsicherheit der Zuordnung zu Ligand- oder Si-Halogen-schwingungen sind weitergehende Aussagen zur Symmetrie der koordinierten Silylgruppen und zur Frage einer bei SiI (und evtl. SiBr)-Bindungen denkbaren Ionisierung auf Grund der IR-Spektren nicht möglich. Bei Unsicherheit der Zuordnung sind alle Banden des betreffenden Bereiches (Einschluss von Ligandbanden) angegeben. Zur Absicherung der Zuordnung ist in die Untersuchungen der Halogensilan-Komplexe $\text{MeSiCl}_3 \cdot \text{phen}$ [20] eingeschlossen. Diese Verbindung ist aus den Komponenten leicht zugänglich (in Benzol). Im Gegensatz zu einigen Literaturangaben sind dagegen die entsprechenden bipy-Komplexe von MeSiCl_3 und Me_2SiCl_2 in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Wannagat

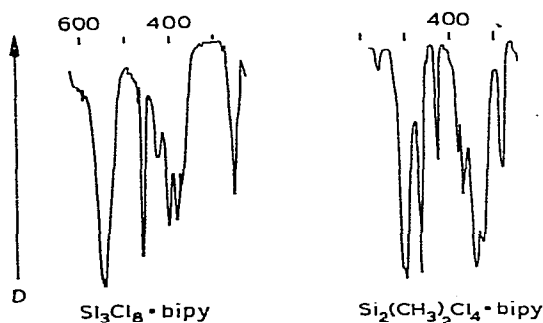


Fig. 1. IR-Spektren von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ und $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$. Bereich der Si-Halogenschwingungen.

TABELLE 3

IR-SPEKTREN VON METHYLHALOGENDISILAN-bipy- UND -phen-KOMPLEXEN

Verbindung	Si-Methylschwingungen (cm^{-1} , mögliche Zuordnungen)			
	$\rho(\text{CH}_3)^a$		$\nu(\text{SiC})$	
	koordiniert	nicht koordiniert	koordiniert	nicht koordiniert
2	832s, 827(sh)	802(sh), 798s	703m	736s
1,2-Si ₂ Me ₂ Cl ₄ ^b		788s, 770s		730s
10 ^c	830s, 825(sh)	792s, 780s	701s	730s
3	^d	^d	675m	710(sh)
1,2-Si ₂ Me ₂ I ₄		782s, 765s		709s
4		845vs(br)		^e
1,1,1-Si ₂ Me ₃ Cl ₃ [30]		845vs, 748m		802(ν_{as})

^a $\delta_s(\text{CH}_3)$ (bei $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$) verändert sich bei Komplexbildung wenig. ^b Unterschiede zu Lit. [25]. Die dort vermessene Probe enthielt möglicherweise Anteile von Si₂Me₂Cl₄. ^c Für 9, das zusätzlich freies phen enthält, ist eine sichere Zuordnung in diesem Bereich nicht möglich. ^d Breite Bande von 850–750 cm^{-1} mit mehreren Schultern. ^e Verdeckt durch Ligandbanden.

[21] und der phen-Komplex von Me₂SiCl₂ nicht darstellbar.

Die Röntgenstrukturuntersuchung von MeCl₂SiSiCl₂Me · bipy hat gezeigt, dass die Koordination von bipy mit der Ebene des Liganden senkrecht zur Si–Si-Bindung und zur Si–CH₃-Gruppe der koordinierten Silylgruppen erfolgt [11]. Die CH₃-Gruppe der unkoordinierten SiCl₂Me-Gruppe steht auf Lücke zu den beiden Chlor des oktaedrischen Si, die beiden Chlor über den Pyridylringen des Liganden (Fig. 2). Diese Struktur entspricht der sterisch günstigsten Anordnung der Liganden um das oktaedrische Si und ist daher durch die sterischen Erfordernisse ohne die Annahme zusätzlicher Effekte bestimmt. Die sterisch anspruchsvolleren Liganden sind in den Positionen senkrecht zur Ligandenebene, die weniger raumbeanspruchenden Liganden auf den sterisch ungünstigeren Plätzen in der Ebene des Liganden. Entsprechende Ergebnisse waren von Boal und Ozin [23] für die Stereochemie von SiCl₂Br₂ · phen, SiCl₂F₂ · phen, SiCl₃F · bipy(phen) und SiCl₃Br · phen gefunden und diskutiert worden. Kontakte zu den Wasserstoffen der Nachbar (α)-CH-Gruppen der Ligandstickstoffe führen dazu, dass die beiden in der Ebene des Liganden liegenden Koordinationsstellen des Siliciums (*cis*-ständig zu H(α)) durch sterisch weniger anspruchsvolle Liganden (Cl bei Si₂Me₂Cl₄ · bipy) besetzt werden. Der intramolekulare Kontakt H(α)-Cl(*cis*) beträgt bei Si₂Me₂Cl₄ · bipy 251–252 pm, die Summe der Van der Waals Radien

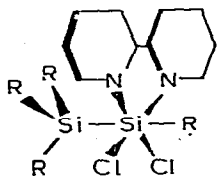
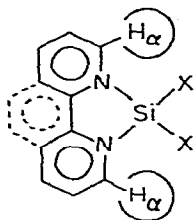


Fig. 2. Molekülgeometrie von mono-bipy(phen)-Disilan-Komplexen im festen und gelösten Zustand (R = Hal, CH₃ entsprechend Tab. 1).



300 pm; die Kontakte führen hier zu einer ungewöhnlichen Verlängerung der SiCl-Abstände (Mittelwert 233 pm; bei $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{PMe}_3$ 225 pm [22]). Kontakte ähnlicher Art sind auch der Grund dafür, dass die Komplexkationen $[\text{SiX}_2 \cdot 2 \text{bipy}]^{2+}$ und $[\text{SiX}_2 \cdot 2 \text{phen}]^{2+}$ nicht in *trans*-Konfiguration bekannt sind [14,15].

Die beiden Positionen senkrecht zur Ligandenebene sind sterisch günstiger und werden von den grösseren Liganden (SiCl_2Me , CH_3) besetzt. Durch diese Anordnung sind alle sterischen Kontakte zwischen den Liganden auf ein Minimum gebracht ($\text{H}(\alpha)$ -Ligand(*cis*); alle Kontakte der vier zueinander *cis*-ständigen Liganden). Diese Befunde lassen die Aussage zu, dass die Molekülgeometrien der anderen Disilan-Komplexe dem gleichen Prinzip folgen. Silyl- und Methyl-Gruppen sind stets senkrecht zur Ligandenebene entsprechend Fig. 2 angeordnet. Diese einfachen Regeln zur Stereochemie der Silan-Komplexe von bipy, phen und verwandter Chelatbasen dürfen als gültig angesehen werden, so lange es sich bei den übrigen Liganden des Siliciums um einzelne Atome oder um Gruppen mit einem grossen Zentralatom handelt. Bei einem kleinen Zentralatom mit grösseren Substituenten ($\neq \text{H}$) können kompliziertere sterische Situationen dadurch entstehen, dass in der Position senkrecht zum Chelatliganden sterische Hinderung durch zu kleine Abstände der Substituenten zum Ringsystem der Base auftritt, z.B. bei CCl_3 . Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden [24]. Diese sterische Wechselwirkung zeigt sich bereits bei der CH_3 -Gruppe des oktaedrischen Siliciums von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ durch ihre Abknickung von der Ebene des bipy (Winkel $> 90^\circ$). Die N—H-Kontakte betragen dabei 250–260 pm (Van der Waals Abstand 270 pm).

Beim $\text{Me}_2\text{ClSiSiCl}_2\text{Me} \cdot \text{phen}$ weist die weitgehende Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem Spektrum von $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me} \cdot \text{phen}$ im Bereich von $400\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ die Koordination der Base an die SiMeCl_2 -Gruppe direkt nach. Die Konformation der tetraedrischen SiMe_2Cl -Gruppe ist nicht mit Sicherheit zu klären. Sterische Argumente sprechen für die unsymmetrische Anordnung B, D (Fig. 3) mit einer Methylposition auf Lücke zu den beiden Chlor des oktaedrischen Si, die mehr Platz bietet als die beiden Stellungen über den Pyridyl-

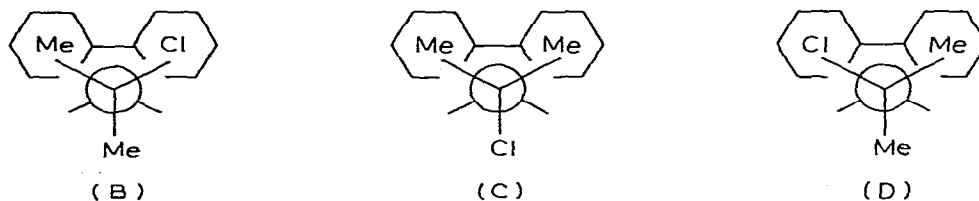


Fig. 3. Newman-Projektionen von $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{bipy}$ längs der Si—Si-Achse.

TABELLE 4

1H-NMR-DATEN VON DISILAN · bipy(phen)KOMPLEXEN UND Si₃Cl₈ · bipy(δ-Werte (ppm) ^a, TMS als innerer Standard, THF-Lösungen)

Verbindung	Temperatur (°C)	SiCH ₃ X ₂	Si(CH ₃) ₂ X	bipy				
				6-H	3-H	4-H	5-H	
1 Si ₂ Me ₃ Cl ₃ · bipy K _b	-115	0,81	-0,02	10,13	9,03	8,69	8,17	
	-110	1,02	0,69	8,73	8,58	8,01	7,49	
2 Si ₂ Me ₂ Cl ₄ · bipy K _b	-80		0,77, 0,84	10,09	8,93	8,59	8,12	
	-80		1,11	8,71	8,57	7,96	7,43	
4 Si ₂ Me ₃ Cl ₃ · bipy K _b	-40	0,22 Si(CH ₃) ₃		10,08	8,93	8,73	8,13	
	-40	0,38		8,73	8,62	7,98	7,45	
6 Si ₃ Cl ₈ · bipy	+39			H 10,17	8,90	8,58	8,13	
	±0			H 10,26	9,03	8,73	8,23	
				K 10,14	8,99	8,67	8,18	
			phen					
				2(9)-H	4(7)-H	5(6)-H	3(8)-H	
9 Si ₂ Me ₃ Cl ₃ · phen K _b	-110	0,92	-0,08	10,33	9,55	8,74	8,60	
	-110	1,02	0,69	9,28	8,74	8,18	7,91	
10 Si ₂ Me ₂ Cl ₄ · phen K _b	-90		0,83, 0,86	10,27	9,23	8,56	8,46	
	-90		1,11	9,21	8,61	8,08	7,82	

^a Von den Kopplungskonstanten der freien Basen (bipy J(5,6) 4,7; (4,5) 7,4; (3,4) 8,0; (4,6) 1,6; (3,5) 1,2; (3,6) 0,9; phen J(3,4) 8,0; (2,3) 4,2; (2,4) 1,8; alle in Hz bei -80°C) werden in den Komplexen nur J(6,6)(bipy) auf etwa 5,7 Hz und J(2,3)(phen) auf etwa 5,2 Hz stärker verändert, b Freie Komponenten.

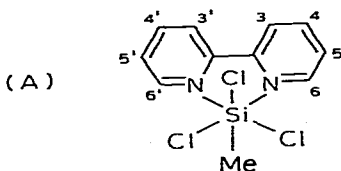
ringen. Die symmetrische Anordnung C mit beiden Methylgruppen über den Ligandringen könnte jedoch durch eine in der symmetrischen Form besser zu erreichenden Anpassung an die sterischen Wechselwirkungen durch Abknickung der Silylgruppe von der Ligand-Ebene bevorzugt sein.

Beim $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ist die Koordination der Base am mittleren oder endständigen Si-Atom möglich. Eine Unterscheidung ist über das IR-Spektrum nicht möglich (Fig. 1). Für die nicht koordinierten SiCl-Gruppen tritt eine breite nichtstrukturierte SiCl-Valenzbande (ν_{as}) auf (ähnlich wie für das freie Si_3Cl_8), im Bereich von $\nu(\text{SiCl})(\text{Komplex})$ liegen zusätzliche Ligandbanden, so dass eine Unterscheidung zwischen SiCl_2 (koord.) und SiCl_3 (koord.) nicht möglich ist. Jedoch spricht die Lage der Bande des nicht koordinierten SiCl (die gegenüber dem freien Silan um 49 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist) für die mittelständige Koordination. Eine ähnlich grosse Veränderung ist für die SiCl_3 -Gruppe, die im endständig koordinierten Komplex nicht direkt an das koordinierte Si gebunden ist, wenig wahrscheinlich. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang wegen einer starken Eigenabsorption der Verbindung bei 6400 \AA unter Fluoreszenz nicht. Sie führt schon bei geringer Strahlungsleistung zu einer Zersetzung der Substanz *. Diese Vorgänge werden weiter untersucht.

Für $\text{Si}_2\text{Br}_6 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ wird eine Struktur entsprechend $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ angenommen. Eine ionische Struktur ist wenig wahrscheinlich, da eine Ionisierung von SiBr-Bindungen bei Reaktionen von SiBr_4 mit bipy und phen trotz gezielter Versuche nicht beobachtet wurde.

Bei $\text{MeI}_2\text{SiSiI}_2\text{Me} \cdot \text{bipy}$ ist dagegen eine ionische Struktur wahrscheinlich. Sie liegt bei vielen Iodsilan-Addukten vor und sollte durch die Anwesenheit von Methylgruppen gefördert werden. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine nicht koordinierte SiMeI_2 -Gruppe an; über die koordinierte Gruppe sind dem Spektrum keine Informationen zu entnehmen.

Da durch die Röntgenstrukturbestimmung nachgewiesen ist, dass die Methylgruppe in Methylchlorsilanen als grösserer Ligand die Stelle mit dem grösseren Platzangebot einnimmt, lässt sich die Molekülgeometrie von $\text{SiMeCl}_3 \cdot \text{phen}$ entsprechend (A) vorhersagen.



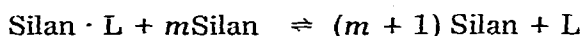
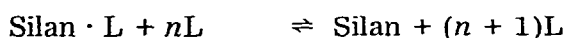
PMR-Spektren (Gleichgewichte, Struktur in Lösung)

Die Komplexe sind mit Ausnahme von $\text{Si}_2\text{Hal}_6 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ in THF bis -120°C gut löslich. Da THF bis zu dieser Temperatur ohne Erstarrung abgekühlt werden kann und seine PMR-Signale nicht mit denen der hier untersuchten Stoffe zusammenfallen, eignet es sich gut als Medium für Tieftemperatur-PMR-Untersuchungen.

In Übereinstimmung mit der Erwartung sind die Komplexe durch z.T. be-

* Wir danken Professor Bürger, Wuppertal, für diese Versuche und die Mitteilung.

trächtliche Tieffeldverschiebungen der Protonen der Base und durch Hochfeldverschiebungen der Protonen der methylhaltigen Silane gekennzeichnet. Bei der Komplexbildung bleiben die Protonen der beiden Ringhälften der Liganden (bipy, phen) auch bei tiefen Temperaturen äquivalent. Aus diesem Grund und da im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen [24] 1/1-Silan-bipy(phen)-Komplexe mit nicht äquivalenten Ringhälften gefunden worden sind, lässt sich schneller Austausch als Grund für die Äquivalenz ausschliessen. Sie ist sicher auf die Molekülsymmetrie zurückzuführen. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind für die untersuchten Verbindungen in Tab. 4 zusammengefasst. Bei den Komplexen liegen in Lösung temperaturabhängige Dissoziationsgleichgewichte vor.



Solange beide Komponenten in dissoziiertem Zustand vorliegen, findet in der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen freien und gebundenen Komponenten statt. Man beobachtet die gemittelten Signale von freien Komponenten und Komplex entsprechend ihren jeweiligen Anteilen. Die Dissoziation wird mit abnehmender Temperatur geringer und ebenfalls die Austauschgeschwindigkeit. Im Temperaturbereich vollständiger Komplexbildung treten getrennte Signale für Komplex und freie Komponenten auf (90 MHz). Aus den Signallagen ergeben sich in diesem Bereich mittlere Lebensdauern für die einzelnen Zustände von 10^{-2} – 10^{-1} sec. Bei den Komplexen von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ wird für die Methylgruppen zunächst ein Signal gefunden, das bei langsamem Austausch in zwei Signale gleicher Intensität aufspaltet. Dieser Befund zeigt, dass der Ligand (bipy, phen) an nur ein Si-Atom gebunden ist. Die Austauschgeschwindigkeit der Methylgruppen entspricht derjenigen der Protonen der Base. Der Austausch ist intermolekular und mit der Dissoziation verbunden. Ein zusätzlicher intramolekularer Austausch, der wegen der beiden Koordinationszentren der Disilane denkbar ist nach (L = bipy, phen):



ist, falls er vorliegt, langsamer.

Die Stöchiometrie der Komplexe ist in Lösung im gesamten untersuchten Temperaturbereich und in Gegenwart überschüssiger Base stets 1/1. Dies gilt auch für das Reaktionsprodukt von 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ mit phen, das mehr phen enthält als der 1/1 Zusammensetzung entspricht. Das überschüssige phen ist nicht an Silicium gebunden.

Die Struktur der Komplexe in Lösung ist die gleiche wie im Festzustand. Die Si—Si- und bei Anwesenheit der SiCH_3 -Gruppe die Si—C-Bindung liegen senkrecht zur Ebene des Liganden. In dieser Konfiguration sind die beiden Hälften des Liganden äquivalent. Die andere Konfiguration mit der Si—Si- und (oder) der Si—C-Bindung in der Ebene des Liganden hebt die Äquivalenz des Liganden auf. Sie wurde bei anderen Silan-Komplexen nachgewiesen [24] (s.o.). Zusätzlich lässt sich die symmetrische Konfiguration beim 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ · bipy (phen) über die Si-Methylresonanzen nachweisen, die zugleich die Koordination

der Base an der chlorreicheren Silylgruppe anzeigen. Die δ -Werte der SiMeCl_2 -Gruppe entsprechen den Werten, die für $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ beobachtet werden. Die Resonanz der SiMe_2Cl -Gruppe ist dagegen um etwa 0.75 ppm zu hohem Feld verschoben. Diese Verschiebung wird für die symmetrische Konfiguration erwartet, bei der die Methylgruppen der nicht koordinierten Silylgruppe einzeln (B, D) oder beide (C) (s.o.) in den abschirmenden Bereich des Ringstroms des Liganden geraten (Fig. 3). Am grössten ist dieser Effekt für C. Abschätzungen seiner Grössenordnung unter Annahme der für Benzol tabellierten Werte [31] führen unter Benutzung der bekannten Molekülparameter von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ [11] zu einer Hochfeldverschiebung der über dem Liganden stehenden Methylgruppe gegenüber der *trans*-Position um etwa 1 ppm. Bei gleicher Besetzung der drei Konformationen ist die durch diesen Effekt bedingte mittlere Hochfeldverschiebung der Methylresonanz der tetraedrischen Gruppen ($\text{SiMe}_x\text{Cl}_{3-x}$) ($x = 1, 2, 3$) gleich. Die gemessenen Werte (Tab. 4) zeigen, dass für 2 und 10 die im Festzustand vorliegende *trans*-Konformation F in Lösung zumindest bevorzugt vorliegt (Fig. 4). Die Hochfeldverschiebungen sind für die Si-Methylgruppen am oktaedrischen und tetraedrischen Si-Atom etwa gleich gross. Die Methylgruppe am oktaedrischen Si liegt in dem Bereich, in dem der Ringstromeffekt sein Vorzeichen wechselt. Ihre Verschiebung ist davon wenig beeinflusst (berechnete Hochfeldverschiebung 0.1 ppm) und hauptsächlich durch den mit der Koordination verbundenen induktiven Effekt bedingt. Bei Vorliegen nennenswerter Anteile der Konformationen E, G sind Methyl-Hochfeldverschiebungen der tetraedrischen Si-Gruppe zu erwarten, welche die der oktaedrischen Gruppe übertreffen und vergleichbar mit den Methyl-Verschiebungen der tetraedrischen Gruppe von 1 und 9 sind. Bei diesen befinden sich zwangsläufig in allen Konformationen Methylgruppen im Ringstrombereich des benachbarten Liganden. Die δ -Werte der oktaedrischen Gruppe von 1 und 9 entsprechen erwartungsgemäss denen von 2 und 10, die Resonanzen der tetraedrischen Gruppe sind jedoch um etwa 0.75 ppm hochfeldverschoben (gegen freies Silan). Welches Gewicht die einzelnen Konformationen haben, lässt sich bei fehlender Kenntnis der genauen Grösse des Ringstromeffekts von bipy und phen und der übrigen Faktoren, die die δ -Werte der Methylgruppen beeinflussen, nicht angeben. Die δ -Werte der Methylgruppen am tetraedrischen Si-Atom von 4 weisen unerwartet kleine Hochfeldverschiebungen auf. Die Gründe dafür sind nicht bekannt. Eingehende Untersuchungen der Verbindung sind wegen der schon oberhalb -10°C beginnenden Zersetzung unter Bildung von Me_3SiCl und der unterhalb -50°C zu geringen Komplexbildungsgeschwindigkeit erschwert. Im gesamten Temperaturbereich treten getrennte Signale für

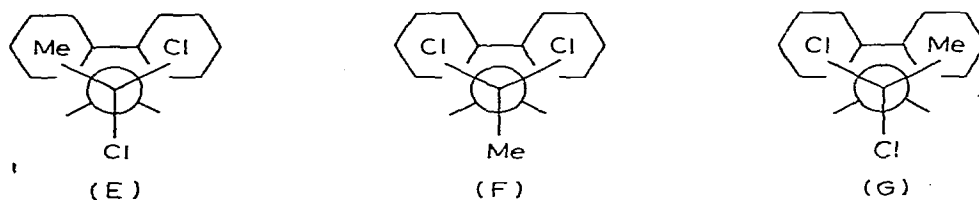
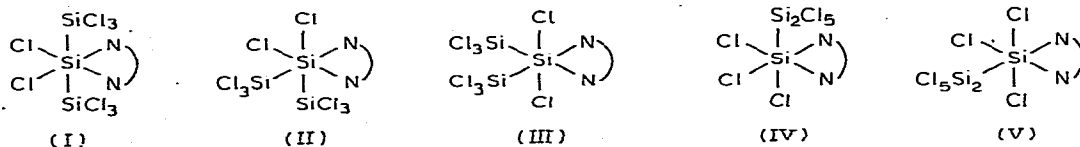


Fig. 4. Newman-Projektionen von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ längs der Si-Si-Achse.

Komplex und Komponenten auf (langsamer Austausch im NMR-Zeitmasstab).

$\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$. Das PMR-Spektrum weist einen bezüglich des Liganden symmetrischen Komplex nach. Von den fünf möglichen Isomeren I–V lassen sich damit zwei, II und V, ausschliessen. Die übrigen Isomeren sind in Übereinstimmung mit dem PMR-Spektrum. Isomer III lässt sich jedoch auf Grund sterischer



Überlegungen mit grosser Wahrscheinlichkeit ausschliessen. Wie vorher gezeigt, bilden sich stets die Isomeren geringster sterischer Hinderung. Von den Isomeren I, III und IV ist III die sterisch ungünstigste Anordnung (6-H/-SiCl₃ Kontakte, *cis*-Stellung der beiden -SiCl₃). Eine Entscheidung zwischen I und IV ist über das PMR-Spektrum nicht möglich. Die Aufnahme eines zuverlässigen ²⁹Si-NMR-Spektrums, das eine Entscheidung ermöglichen könnte, gelang wegen der Zersetzung der Verbindung unter den für die Aufnahme nötigen Bedingungen nicht.

Wird der Komplex durch Aufkondensieren von Si_3Cl_8 auf eine Lösung von bipy in THF dargestellt und das Gemisch auf -78°C erwärmt, so liegen zwei Isomere (H und K) im Molverhältnis von etwa 1/2 vor (Fig. 5). H entspricht dem bei 25°C vorliegenden Komplex. Am deutlichsten ist dies bei der 6-H-Resonanz zu erkennen. Beide Isomere sind bezüglich des Liganden symmetrisch (je vier Protonenresonanzen). Eine zufällige Übereinstimmung der δ -Werte für nicht äquivalente Ringhälften kann praktisch ausgeschlossen werden, da eine

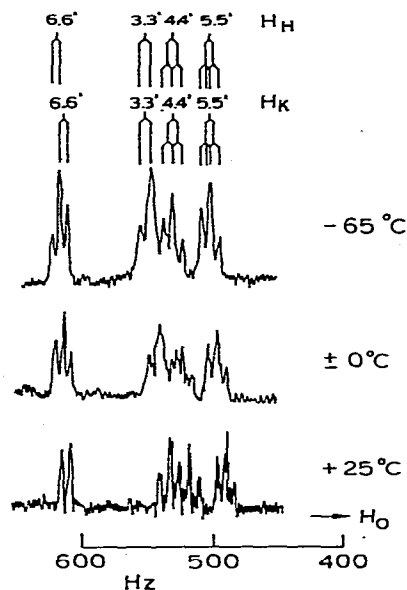


Fig. 5. PMR-Spektren von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ (60 MHz, THF-Lösung, TMS innerer Standard). Vorgänge beim Erwärmen der bei -196°C zusammengegebenen Komponenten. K wird beim Abkühlen nicht zurückgebildet.

Reihe von Komplexen mit nicht äquivalenten Ringhälften bekannt sind, bei denen erwartungsgemäss unterschiedliche δ -Werte für sich entsprechende Protonen in beiden Ligandhälften gefunden werden [24]. Die stärksten Unterschiede für δ treten bei 6-H auf. Auch eine Mittelung unterschiedlicher Signale durch schnellen Austausch kann ausgeschlossen werden. Ein Austausch (in der NMR-Zeitskala) mit freiem Liganden findet bis 40°C (höchste Messtemperatur) nicht statt.

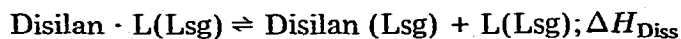
Beim Erwärmen findet eine irreversible Umlagerung des zunächst in grösserer Menge vorliegenden Isomeren K in H statt. Bei 25°C liegt schliesslich reines H vor. Bei Erwärmen bis auf 40°C treten keine weiteren Änderungen ein, insbesondere keine Dissoziation in die Komponenten. Oberhalb von 40°C tritt Zersetzung unter Si-Si-Spaltung ein. Beim langsamen Abkühlen auf -50°C oder beim Abschrecken auf -196°C und Erwärmen auf -78°C wird K nicht zurückgebildet. Es ist ein thermodynamisch instabileres Isomeres, das nur durch Reaktion der Ausgangskomponenten unter Nichtgleichgewichtsbedingungen erhalten wird. Das Beispiel zeigt, dass die Koordinationsreaktion schon bei tiefen Temperaturen schnell verläuft, der inter- und intramolekulare Ligandaustausch mit und ohne überschüssigem Ligand dagegen langsam ist. Er wird erst um 0°C messbar und setzt offensichtlich die Dissoziation des Komplexes voraus. Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass es sich bei den beiden Isomeren um I (= H) und IV (= K) handelt, die den beiden grundsätzlich verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten am Si_3Cl_8 , endständig oder mittelständig, entsprechen und die nur über einen dissoziativen Prozess ineinander überführt werden können. Das ausschliessliche Auftreten des jeweils sterisch günstigsten Isomeren der beiden Reihen ist wahrscheinlich auf ihre sofortige Bildung bei der Reaktion zurückzuführen. Die Umwandlung der verschiedenen Isomeren einer Reihe unterhalb -78°C in das jeweils beobachtete Isomere durch intramolekulare nicht dissoziative Prozesse ist wegen der hohen Aktivierungsenergien [48] unwahrscheinlich. Das ursprüngliche Isomerenverhältnis (es wird stets mehr K als H gebildet) spricht für eine Zuordnung von H zu dem mittelständigen Isomeren I, von K zu dem endständigen Isomeren IV, das bei statistischen Bedingungen doppelt so häufig gebildet werden sollte. Das unter Gleichgewichtsbedingungen allein vorliegende stabile Isomere ist nach diesem Hinweis der mittelständig koordinierte Komplex.

Komplex-Gleichgewichte

Die Lage der Dissoziationsgleichgewichte ist unter sonst gleichen Bedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur) abhängig von den Substituenten der jeweiligen Silane. Nimmt man vereinfachend an, dass jeweils gleiche Differenzen der Lösungsenthalpien von Komponenten und Komplex vorliegen, so lassen Untersuchungen dieser Gleichgewichte Aussagen über die relativen Acceptor- und Donorstärken der beteiligten Verbindungen zu. Die obige Annahme dürfte bei der Ähnlichkeit der untersuchten Verbindungen berechtigt und Abweichungen nicht so gross sein, dass sie Einfluss auf die Schlussfolgerungen haben. Durch unabhängige Versuche wurde sichergestellt, dass die untersuchten Silane mit THF (als einem potentiellen Donor) bis -120°C keine Wechselwirkungen zeigen.

Für die Verbindungen $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ und $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{bipy}(\text{phen})$ liegen die Dissoziationsgleichgewichte in dem PMR-Messungen zugäng-

lichen Bereich zwischen +60 und -100°C .



Figur 6 zeigt als Beispiel graphisch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für die bipy-Protonen von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$, über die der Dissoziationsgrad α und seine Temperaturabhängigkeit bestimmt wird ($\delta_T = \delta_{K,T} + \alpha_T(\delta_{L,T} - \delta_{K,T})$) bei schnellem Austausch ($T = \text{Mess-temp.}$, $\delta_T = \text{gemessene mittlere chem. Verschiebung (ppm)}$ bei der Temperatur T ; $\delta_{L,T}$, $\delta_{K,T} = \text{chemische Verschiebungen des Protons im freien Ligand bzw. im undissoziierten Komplex}$; δ_T , $\delta_{L,T}$ sind den Spektren direkt zu entnehmen, $\delta_{K,T}$ wird durch Extrapolation erhalten (Fig. 6)), und $\alpha_T = I_{L,T}/(I_{L,T} + I_{K,T})$ bei langsamen Austausch ($I =$

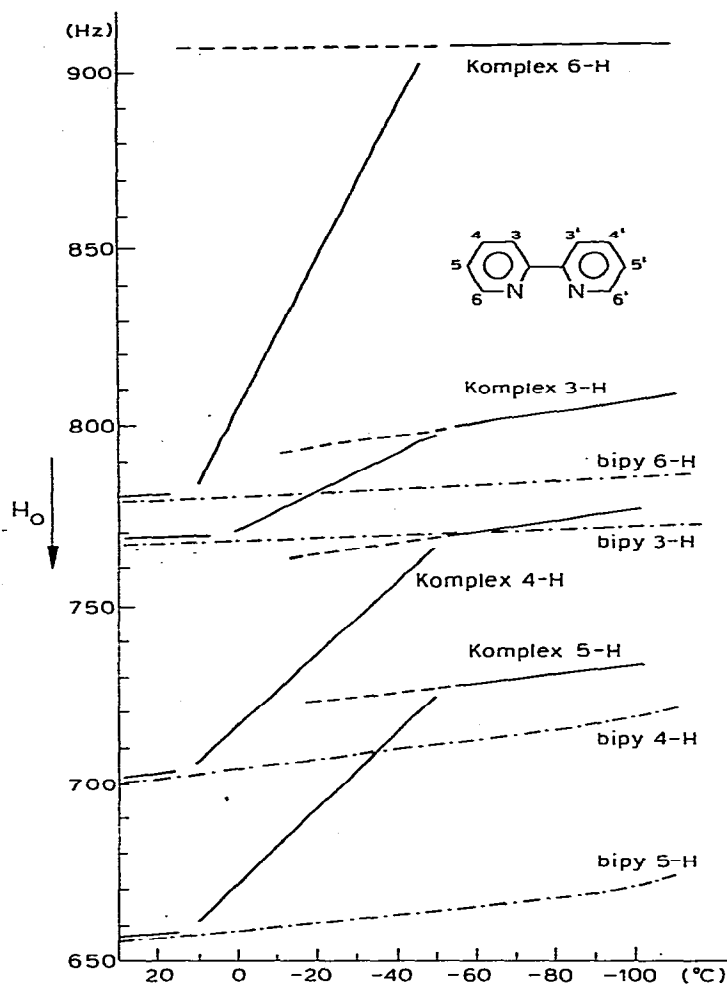


Fig. 6. $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \div \text{bipy} = \text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$.

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der bipy-Protonen bei der Komplexbildung. Freies bipy (strichpunktierte Linien) und 1/1-Gemisch von bipy mit $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ (durchgezogene Linien) (Messwerte). Die gestrichelten Linien sind die extrapolierten Werte für den Komplex oberhalb des Dissoziationsbeginns (THF-Lösungen, 90 MHz, TMS als innerer Standard).

Flächenintensitäten der Protonensignale). Zur Auswertung lassen sich alle vier Protonensignale von bipy(phen) unabhängig heranziehen).

Mit Hilfe der einschlägigen Gleichungen lässt sich daraus ΔH_{Diss} der Dissoziationsreaktion ermitteln.

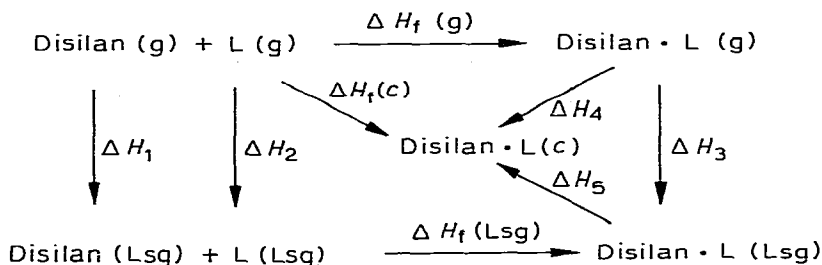
$$K_{\text{Diss}, T} = \frac{[\text{Disilan}][L]}{[\text{Disilan} \cdot L]} = \frac{(\alpha^2 + m\alpha) \cdot c}{(1 - \alpha)} [\text{mol l}^{-1}];$$

$$\frac{d \ln K_{\text{Diss}}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_{\text{Diss}}}{R} = \frac{d \ln \frac{(\alpha^2 + m\alpha) \cdot c}{(1 - \alpha)}}{d(1/T)}$$

c ist die Konzentration der Komponente im Unterschuss, m der Überschuss der konzentrierteren Komponente in Vielfachen von c . Ist c während einer Messreihe konstant (keine Zersetzungsreaktion des Disilans, keine Niederschlagsbildung), so gilt:

$$\frac{d \ln \frac{\alpha^2 + m\alpha}{(1 - \alpha)}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_{\text{Diss}}}{R}$$

Die Enthalpiewerte $-\Delta H_{\text{Diss}} = \Delta H_f(\text{Lsg})$ sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die ermittelten Enthalpiewerte gelten für die gelösten Spezies. Zur Ableitung relativer Donor- und Acceptorstärken werden im Idealfall die Bildungsenthalpien $\Delta H_f(\text{g})$ der gasförmigen Komplexe benötigt [32–36].



Wegen der unbekanntenen Lösungsenthalpien ΔH_3 sind diese nicht zugänglich ($\Delta H_f(\text{g}) = \Delta H_f(\text{Lsg}) - [\Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2]$). Man ist daher auf die obige vereinfachende Annahme hinsichtlich $[\Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2]$ angewiesen.

TABELLE 5
BILDUNGSENTHALPIEN VON DISILAN KOMPLEXEN

Verbindung	$\Delta H_f(\text{Lsg})$ (kJ mol ⁻¹)	Temperatur-Bereich (°C)
1 1,1,2-Si ₂ Me ₃ Cl ₃ · bipy	-39.7 ± 8	-80/-120
2 1,2-Si ₂ Me ₂ Cl ₄ · bipy	-65.0 ± 5	0/-40
9 1,1,2-Si ₂ Me ₃ Cl ₃ · phen	-48.5 ± 5	-10/-50
10 1,2-Si ₂ Me ₂ Cl ₄ · phen	-81.0 ± 5	+60/+20

Auch mit anderen Messmethoden der Bildungsenthalpien von Silan-Komplexen [32–36] erhält man nicht $\Delta H_f(g)$. Die Umsetzung der gasförmigen oder flüssigen Komponenten führt direkt zu den wenig löslichen festen Komplexen, beim Verdampfen tritt praktisch vollständige Dissoziation ein. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Werte von $\Delta H_f(c)$ enthalten die (unbekannten) Gitterenergien der Komplexe. Vergleiche der Acceptorstärken von Silanen sind über die $\Delta H_f(c)$ -Werte nur unter der Annahme ähnlicher Sublimationsenthalpien etwa einer Reihe von ähnlichen Komplexen (gleicher Ligand) möglich. Da die Lösungsenthalpien ΔH_s ebenfalls unbekannt sind, sind direkte quantitative Vergleiche der bisher vorliegenden Werte einiger anderer Silan-Komplexe und der jetzt mitgeteilten Werte nicht durchführbar. Die vorliegenden Messungen, die an anderen Komplexen wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht möglich waren, bieten wegen des für alle Komplexe gleichen Mediums (gleicher Referenzzustand) und der geringen Polarität der Silane eine besonders geeignete Grundlage für den Vergleich der relativen Donor- und Acceptorstärken.

Für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Komplexe war die direkte Bestimmung von $\Delta H_f(Lsg)$ nicht möglich, da entweder im Messbereich keine Komplexbildung ($\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ und bipy) oder Zersetzung eintritt ($\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$, 1,1,1- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{bipy}$, vergl. vorhergehende Abschnitte). Da die Verbindungen als Glieder einer Serie ähnlich sind, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass unter gleichen Versuchsbedingungen (c , T) eine direkte Beziehung zwischen der Bildungsenthalpie und damit der Acceptorstärke und dem Dissoziationsgrad besteht. Unter diesen Voraussetzungen ist eine Einordnung aller untersuchten Silane in eine Reihenfolge steigender relativer Acceptorstärke gegenüber den Bezugsbasen bipy und phen möglich, wobei zusätzliche PMR-Untersuchungen der Komplexbildung anderer Silane eingeschlossen sind: 1. 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$, 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4 < 1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 < 1,1,1\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \sim 1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 < \text{Si}_3\text{Cl}_8$ und 2. $\text{SiMeCl}_3 < 1,1,1\text{- und } 1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$. Gegenüber dem gleichen Bezugsdisilan gilt für die Donorstärke: (py) $<$ bipy $<$ phen.

Für Pyridin (py) liegen keine exakten Bestimmungen von $\Delta H_f(Lsg)$ vor. Mit Si_2Cl_6 reagiert py unter Zersetzung [7,10] und Bildung unlöslicher Produkte. 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ reagiert bei 25°C nicht mit py, Komplexbildung tritt in THF-Lösung erst unterhalb -90°C ein (90 MHz, schneller Austausch, gemittelte Signale von py (frei)/Komplex bis -120°C (tiefste Messtemperatur, $\alpha \sim 0.5$ (siehe Experimentelles)), Si-Methylsignal stark verbreitertes Singulett). Diese Ergebnisse legen für py trotz des mit den Chelatliganden nicht mehr ohne Einschränkungen durchführbaren Vergleichs die oben angegebene und im Vergleich mit anderen Lewis-Basen erwartete Einordnung nahe.

Diskussion

Halogendisilane und Si_3Cl_8 bilden mit den Basen bipy und phen bei 25°C stabile Komplexe. Die Isolierung von Oligosilan-Komplexen ist von der Basizität des Liganden, daneben auch vom Lösungsmittel abhängig. Pyridin verursacht selbst in Pentanlösungen bei 25°C eine völlige Zersetzung von Si_2Cl_6 oder Si_3Cl_8 . Die Bestimmung der Bildungswärmen einiger Komplexe zeigt, dass bei den Verbindungen relativ schwache Wechselwirkungen vorliegen (Tab. 5). Direkte Vergleiche mit Bildungswärmen anderer Silan-Komplexe sind wegen der

unterschiedlichen Zustandsformen und der unbekanntenen Werte zur Umrechnung nicht möglich. Abschätzungen lassen aber erkennen, dass sie von der gleichen Grössenordnung sind, möglicherweise mit den kleineren Werten und schwächeren Wechselwirkungen bei den Komplexen der Tabelle 5 gegenüber den Komplexen $\text{SiHal}_4 \cdot 2 \text{py}$. Die Strukturen der Disilan-Komplexe folgen einem einfachen Schema, Anordnung der Ligandenebene senkrecht zur Si—Si Achse, und sind auch in weiteren Einzelheiten durch die sterischen Erfordernisse der Substituenten zu erklären. Die Besonderheiten von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ sind im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der Komplexe ist ausschliesslich 1/1. Ausgenommen von diesen Untersuchungen sind bisher Joddisilane. Die ausbleibende Koordination eines zweiten Ligandmoleküls an das koordinierte Si-Atom ist im Vergleich mit Halogenmonosilanen (F, Cl, Br) nicht unerwartet. Die Disilane und Si_3Cl_8 besitzen jedoch ein zweites Koordinationszentrum. Dass es ungenutzt bleibt, ist auf sterische und induktive Effekte zurückzuführen. Schon beim $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ treten sterische Kontakte zwischen den Substituenten der tetraedrischen Silylgruppe mit dem benachbarten Chelatliganden und den in der Ligandenebene liegenden Substituenten des oktaedrischen Si-Atoms auf [11]. Die Koordination von bipy oder phen an das zweite Si-Atom würde eine Verkleinerung der Tetraederwinkel seiner Substituenten auf Oktaederwinkel und damit eine zu starke Annäherung (auf Bindungsabstand) der Liganden und Substituenten der beiden benachbarten oktaedrischen Si-Atome bedingen. Zusätzlich wird bei der Komplexbildung negative Ladung auf die tetraedrische Silylgruppe übertragen und dadurch ihre Acceptorstärke erniedrigt. Hinweise für diesen induktiven Effekt sind den fast übereinstimmenden Hochfeldverschiebungen der beiden Si-Methylresonanzen von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{L}$ zu entnehmen. Ein durch den Ringstrom bedingter Anteil am $\delta(\text{CH}_3)$ -Wert der tetraedrischen Silylgruppe lässt sich zwar nicht mit Sicherheit ausschliessen. Gegen ihn spricht jedoch der grosse Unterschied zum δ -Wert der entsprechenden Resonanz von $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{L}$. Bei freier Rotation der tetraedrischen Silylgruppe wäre für alle Komplexe die gleiche Verschiebung der CH_3 -Resonanz durch diesen Effekt und damit eine grössere Hochfeldverschiebung der SiMeCl_2 -Gruppe zu erwarten (s.o.).

$\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ hat zwei zusätzliche potentielle Koordinationszentren. Wenn Koordination von bipy am mittleren Si-Atom vorliegt, entspricht der Komplex mit seinen beiden endständigen SiCl_3 -Gruppen den Disilan-Komplexen. Eine über 1/1 hinausgehende Zusammensetzung wird dann nicht erwartet. Bei einer endständigen Koordination ist dagegen an das koordinierte Si-Atom eine Si_2Cl_5 -Gruppe gebunden. Deren SiCl_3 -Gruppe ist so weit vom ersten Koordinationszentrum entfernt, dass die Koordination eines zweiten bipy-Moleküls an diese Gruppe sterisch möglich erscheint. Tatsächlich ist auch ein bis-phen-Komplex eines formal ähnlichen, sterisch aber günstigeren (O anstatt SiCl_2) Silans, $\text{Cl}_3\text{SiO-SiCl}_3$, durch Reaktion der Komponenten erhalten worden [24]. Der Ligand ist jeweils endständig koordiniert entsprechend der Formulierung $\text{phen} \cdot \text{Cl}_3\text{SiO-SiCl}_3 \cdot \text{phen}$. Lässt man den induktiven Effekt des endständig koordinierten Siliciums auf die endständige Silylgruppe ausser Betracht, dessen Auswirkung schwer abgeschätzt werden kann, so spricht die ausschliessliche Bildung des 1/1

Komplexes $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ ebenso wie die spektroskopischen Untersuchungen (Abschnitt Struktur) für eine mittelständige Koordination.

Relative Acceptorstärken

Von besonderem Interesse sind die Aussagen, die sich aus dieser Arbeit zu den relativen Acceptorstärken und deren Abhängigkeit von den Substituenten der Silane ergeben (gegen die Bezugsbasen *bipy* und *phen*).

1. Silylgruppen als Substituenten erhöhen die Acceptorstärke beträchtlich. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Alkyl- und Arylgruppen, die eine Erniedrigung der Acceptorstärke bedingen, und sind in ihrer Wirkung mit Chlor als Substituenten vergleichbar. Die steigende Acceptorstärke der nachfolgenden Verbindungen verdeutlicht diese Aussage: $\text{MeSiCl}_3 < \text{Me}_3\text{SiSiCl}_3, \text{ClSiCl}_3$. MeSiCl_3 bildet mit *bipy* kein unlösliches Addukt [21]. PMR-Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben zusätzlich gezeigt, dass zwischen beiden Komponenten in THF-Lösung bis -120°C keine Wechselwirkung auftritt. Ein genauer Vergleich von $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$ und SiCl_4 ist wegen der Schwerlöslichkeit von $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ nicht möglich. Beide Silane dürften jedoch nach den vorliegenden Ergebnissen vergleichbare Acceptorstärken haben.

2. Zunehmende Chlorsubstitution von Silylgruppen als Substituenten führt zu einer Erhöhung der Acceptorstärke des zentralen Siliciums. So gilt (Koordinationszentrum kursiv): $\text{Me}_2\text{ClSiSiCl}_2\text{Me} < \text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$. Chlorsubstituierte Silylgruppen können als Substituenten in dieser Hinsicht die Wirkung von Chlor übertreffen: $\text{ClSiCl}_2\text{Me} < \text{Me}_2\text{ClSiSiCl}_2\text{Me}$.

Der stärkste Acceptor in der untersuchten Verbindungsreihe ist Si_3Cl_8 (keine Dissoziation von $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ bis 40°C). Wegen der Schwerlöslichkeit von $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ und $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ ist ein direkter Vergleich der drei Komplexe nicht möglich. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen aber klar, dass für die perhalogenierten Silane die Acceptorstärke in der Reihenfolge steigt: $\text{SiCl}_4 < \text{Si}_2\text{Cl}_6 < \text{Si}_3\text{Cl}_8$.

Vom $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ ausgehend, ist ein Chlor durch eine SiCl_3 -Gruppe ($\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$) oder durch eine Si_2Cl_5 -Gruppe ($\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$, Koordination am endständigen Si) oder zwei Chlor durch zwei SiCl_3 -Gruppen ($\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$, Koordination am mittleren Si) ersetzt. Beide Möglichkeiten beim $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{bipy}$ führen zu einer Erhöhung der Acceptorstärke gegenüber Si_2Cl_6 . Es ist anzunehmen, dass die Wirkung von SiCl_3 - bei der Si_2Cl_5 -Gruppe verstärkt vorliegt. Ein Vergleich des end- und mittelständigen Si-Atoms von Si_3Cl_8 spricht jedoch dafür, dass das mittelständige Si-Atom wegen des unmittelbaren Einflusses von zwei Silylgruppen der stärkere Acceptor ist. Eine endgültige Klärung dieser Frage ist zu erwarten, wenn die Struktur des Komplexes eindeutig gelöst ist. In Übereinstimmung mit den Erwartungen sprechen viele Befunde (s.o.) für das Vorliegen des Isomeren mit mittelständiger Koordination. In ihren sterischen Anforderungen sind beide Isomere ähnlich, so dass die Acceptorstärke bestimmend sein dürfte.

In der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten [37–40] erschienen, in denen auf Grund des besonderen reaktiven Verhaltens von Di- und Trisilanen im Vergleich zu Monosilanen eine erhöhte Lewis-Acidität der Oligosilane postuliert wird. Diese Vermutungen werden mit der jetzt eindeutig nachgewiesenen Erhöhung der Acceptorstärke von Silanen durch Silylgruppen bestätigt.

Die beschriebene Substituentenwirkung von Silylgruppen, die im Fall der SiMe_3 -Gruppe dem erwarteten induktiven Effekt (elektronenabgebend) entgegen gerichtet ist, lässt sich am einfachsten auf ihre Fähigkeit zurückführen, Ladung zu übernehmen. Die grossen Silylgruppen sind gut polarisierbar und dadurch zu einem wirkungsvollen Ladungsausgleich befähigt. Inwieweit besondere Bindungswechselwirkungen diesen Vorgang unterstützen (in früheren Arbeiten [37–40] werden $(\text{Si}-\text{Si}) d\pi-d\pi$ -Wechselwirkungen vermutet, für die jedoch keine weiteren spektroskopischen oder anderen Nachweise vorliegen), lässt sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht abschätzen. Der Einfluss von Chlor in den Silylsubstituenten ist über seinen induktiven Effekt erklärbar und in Übereinstimmung mit der Erwartung.

3. Fluordisilane sind schwächere Acceptoren als Chlordisilane. Unter den vorher gegebenen Einschränkungen gilt: $1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$, $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4 < 1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3 < 1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$.

Der Unterschied in der Komplex-Bildungstendenz zwischen den entsprechenden Chlor- und Fluorsilanen ist so gross, dass auch mögliche Unterschiede der Lösungswärmen (ΔH_1 , ΔH_3) ohne Einfluss auf diesen Befund bleiben. Si_2F_6 lässt sich wegen der Schwerlöslichkeit seines bipy-Komplexes in die Vergleiche nicht einbeziehen.

Die Frage, ob Fluorsilane bessere oder schlechtere Acceptoren gegenüber aromatischen Stickstoffbasen sind, hat sich durch frühere Untersuchungen nicht eindeutig klären lassen. Enthalpiemessungen von 2/1 Pyridin- (und Isochinolin)-Komplexen der Tetrahalogensilane [32–36] hatten für $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{py}$ (a) und $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{py}$ (b) ähnliche $-\Delta H_f(c)$ -Werte ergeben (213.8; 222.2 (a) und 231.8; 226.4 (b) kJ mol^{-1} ; zu dem abweichenden Wert für $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{py}$ in Lit. [32] vergl. [41]). Obwohl die Werte für den SiF_4 -Komplex geringfügig niedriger sind, lässt sich daraus keine eindeutige Aussage zur relativen Acceptorstärke ableiten. Aus allen bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass der grösste Anteil der Bildungsenthalpie der festen Komplexe durch die Gitterenergie beigesteuert wird (praktisch vollständige Dissoziation der Komplexe beim Verdampfen; besonders aufschlussreich ist das direkte experimentelle Ergebnis der Messungen an $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NHEt}_2$ [36], bei dem allerdings zusätzliche Beiträge von Wasserstoffbrückenbindungen vorgeschlagen werden: $-\Delta H_f(c)$ 222.6; $-\Delta H_f(1)$ 44.8 kJ mol^{-1} (für die Bildung aus den gasförmigen Komponenten)). Eine rechnerische Abschätzung der Gitterenergie von $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{py}$ [41] führt zu der gleichen Aussage.

Schon relativ geringe Unterschiede in den Beträgen der Gitterenergien der einzelnen Komplexe können bei den kleinen Unterschieden von $\Delta H_f(c)$ für $\text{SiHal}_4 \cdot 2 \text{py}$ zu einer veränderten Reihenfolge der $\Delta H_f(g)$ -Werte für die gasförmigen Komplexe führen [34] und damit zu einer veränderten Abstufung der Acceptorstärke.

Die jetzt vorliegenden Ergebnisse scheinen jedoch die für die festen Komplexe $\text{SiHal}_4 \cdot 2 \text{py}$ gefundene Reihenfolge zu bestätigen. Weitere Untersuchungen an anderen geeigneten Systemen sind zur endgültigen Klärung dieser Frage nötig, da der Unterschied der Acceptorstärken von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ und $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ (bezw. $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ und $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$) unerwartet hoch ist. Er könnte auf eine mögliche Sonderstellung von Fluordisilanen hinweisen, die auch bei einer Reihe anderer Reaktionen ungewöhnliches Verhalten aufweisen [45,46,51].

Experimentelles

Wegen der grossen Hydrolyseempfindlichkeit wurden alle Arbeiten unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit nach der Ganzglastechnik am Vakuumsystem durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden getrocknet. Im Bedarfsfall wurden sie abschliessend mit SiCl_4 · bipy behandelt und von dem Gemisch in die Reaktionsgefässe kondensiert.

IR-Spektren: Perkin—Elmer Spektrophotometer 457 und 283 (Nujolverreibungen, CsI-Fenster). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 56/60 (60 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz). UV-Spektren: Perkin—Elmer UV-Spektrometer 137. Messung in abgeschmolzenen Küvetten mit Ansatz, der eine Änderung der Konzentration ermöglichte. Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien Dr. Pascher, Bonn, und A. Bernhard, Elbach.

Ausgangsverbindungen: 2,2'-Bipyridin (Merck, p.a.) vor Gebrauch vakuumsublimiert; 1,10-Phenanthrolin wurde durch Entwässern des Monohydrats (Merck, p.a.) bei 100°C im Ölpumpenvakuum in Gegenwart von P_2O_5 und anschliessender Vakuumsublimation erhalten. Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 (Alfa Inorganics) wurden in Vorratsampullen destilliert, von denen für Reaktionen abkondensiert wurde. Die ersten abkondensierten Anteile wurde jeweils verworfen. Analog wurde mit allen flüchtigen Silanen verfahren. Si_2F_6 [42], Si_2Br_6 [43], 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ [44], 1,1,1- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ [30], 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ [44] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt und durch ihre Eigenschaften charakterisiert. 1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ und 1,1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$ wurden aus den Chlordisilanen durch Umsetzung mit getrocknetem ZnF_2 in Hexachlorbutadien dargestellt. Ansatz: Reaktionsampulle mit fünffachem Überschuss an ZnF_2 (auf Disilan berechnet), 15 min im Ölpumpenvakuum bei 100°C getrocknet, Zugabe von Hexachlorbutadien (10 ml auf 1 ml Disilan) und Disilan. Die evakuierte Ampulle wird abgeschmolzen und 2—3 Tage bei 25°C stehen gelassen. Anschliessend werden die Reaktionsprodukte am Standardvakuumsystem fraktioniert ($-15^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$). Das reine Fluordisilan wird in der mittleren Kühlfalle (-78°C) erhalten. Beide Disilane sind gegen die bei dieser Umsetzung als Nebenreaktion auftretende Spaltung der Si—Si-Bindung, die bei der entsprechenden Reaktion von Si_2Cl_6 zu starken Verlusten führen kann, weniger empfindlich. Die Ausbeuten sind hoch ($\sim 80\%$). Beide Verbindungen sind inzwischen auch auf anderem Wege erhalten worden [45—47]. Die Eigenschaften stimmen überein. Für die Daten wird daher auf diese Arbeiten verwiesen.

1,2- $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{I}_4$ wurde durch Reaktion von $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ mit überschüssigem NH_2Et und anschliessender Umsetzung des Tetra-amino-disilans mit HI in Pentan dargestellt. In eine Pentanlösung (500 ml) von 20 g Disilan wird so lange NH_2Et unter Erwärmen zum Rückfluss eingeleitet, bis kein Aminsalz mehr gebildet wird. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird in die Lösung unter Rühren (mit Petroläther auf 800 ml verdünnt) und Eiskühlung HI eingeleitet, bis kein Aminsalz mehr ausfällt (13 h). Es wird abfiltriert und der Rückstand sorgfältig mehrmals mit Petroläther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden vom Petroläther befreit. Die zurückbleibenden Kristalle werden in Pentan umkristallisiert. 19.6 g (37%), Smp. $153\text{—}154^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS innerer Standard): CH_3 1.73 ppm (s), $J(\text{HC}^{29}\text{Si})$ 7.0 Hz; $J(\text{HCSi}^{29}\text{Si})$ 3.2 Hz, $J(\text{H}^{13}\text{C})$ 126.0 Hz; C, 4.11; H, 1.10; I, 85.31; Si, 9.40. $\text{C}_2\text{H}_6\text{I}_4\text{Si}_2$ (593.9) ber.: C, 4.04; H, 1.02; I, 85.48; Si, 9.46%.

Darstellung der Komplexe

Sie erfolgte nach einer früher gegebenen Vorschrift [14] in einer Ganzglasapparatur. Als Lösungsmittel wurde für die bipy-Reaktionen Pentan, für die phen-Reaktionen Benzol verwendet. Es wurde stets die Baselösung in kleinem Unterschuss zur Silan-Lösung gegeben. Baseüberschuss begünstigt die Zersetzung. Die Reaktionen verlaufen bezüglich der Base praktisch quantitativ, die isolierte Menge Komplex hängt von Löslichkeit und Zahl der Waschvorgänge ab. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls nach der früheren Vorschrift [14]. Neben diesen für die präparative Darstellung günstigsten Bedingungen wurden Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 , Si_3Cl_8 und $1,2\text{-Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ mit bis zu sechsfachen bipy-Überschüssen umgesetzt. Dabei können leicht Folgereaktionen eintreten. Es wurden stets die 1/1 Komplexe erhalten.

$1,1,2\text{-Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ ergibt mit bipy in Pentan eine Lösung, aus der erst beim Abkühlen (Gelbfärbung) zwischen -60 bis -100°C (je nach Konzentration) eine gelbe Substanz ausfällt, die sich beim Erwärmen wieder löst. Sie wurde nicht isoliert. Bei der Reaktion von $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ mit phen bildete sich neben dem gelben Komplex ein weisser Niederschlag. Nach dem Einengen der Lösung wurde abfiltriert und mehrfach mit wenig Benzol gewaschen, wobei sich der weisse Niederschlag bevorzugt löste. Die zurückbleibende gelbe Verbindung enthält nach Analyse, PMR- und IR-Spektrum etwa ein Äquivalent überschüssiges, (nicht an Si gebundenes) phen. $\text{Si}_2\text{Me}_3\text{F}_3$ und $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{F}_4$ bilden mit bipy ebenfalls keine unlöslichen Produkte. Si_2F_6 wurde mit bipy in Benzol umgesetzt (Löslichkeit von Si_2F_6). $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$ zersetzt sich in Gegenwart von bipy sehr leicht. Als bestes Lösungsmittel hat sich Tetramethylsilan erwiesen. Die gelösten Reaktionspartner werden bei -15°C zusammengegeben und die Lösung vor dem Aufarbeiten einen Tag bei dieser Temperatur stehen gelassen und zwischenzeitlich kurz auf 10°C erwärmt, um die Fällung des Komplexes zu vervollständigen. Die Verbindung zersetzt sich auch als Festsubstanz bei 25°C innerhalb einiger Tage unter Grünfärbung.

Pyridin wurde mit $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ in Pentan umgesetzt. Bei 25°C liegt eine farblose Lösung vor, die sich beim Abkühlen reversibel gelb färbt (-50 bis -80°C). Bei der 1/2 (py)-Umsetzung in THF-Lösung liegen bei -120°C folgende Tieffeldverschiebungen der py-Protonenresonanzen gegenüber freiem py bei gleicher Temperatur vor: 2(6)-H 0.46, 4-H 0.27, 3(5)-H 0.28 ppm. Vergleichswerte für undissoziierte py-Komplexe bietet $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3 \cdot 2 \text{py}$ [24]: 2(6)-H 1.09, 4-H 0.42, 3(5)-H 0.48 ppm (0°C), woraus folgt: $\alpha \sim 0.5$, wenn der Komplex $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{py}$ gebildet wird. MeSiCl_3 und Me_2SiCl_2 ergeben in Pentan mit bipy keinen Niederschlag, mit phen fiel nur mit MeSiCl_3 ein weisser Niederschlag aus. THF-Lösungen von Me_2SiCl_2 mit phen und der beiden Chlorsilane mit bipy führten bis -120°C zu keiner Veränderung der Protonenresonanzen gegenüber den Lösungen der reinen Komponenten.

Alle isolierten Komplexe wurden elementaranalytisch (Tab. 6), IR- und PMR-spektroskopisch (Tab. 2, 3, 4) und durch ihre Röntgenpulverdiagramme charakterisiert. Letztere gestatten zusätzlich zu den IR-Spektren eine Unterscheidung von Hydrolyseprodukten (Bipyridinium (oder phen H^+)-Salze). In allen Fällen wurden die Komplexe frei von den analytisch sehr ähnlichen Hydrolyseprodukten erhalten. Wegen der meist vor Erreichen des Schmelzpunktes eintreten-

TABELLE 6
ELEMENTARANALYSEN UND ZERSETZUNGSPUNKTE

	Molekular- Gewicht	Analysen (Gef. (ber.) (%))					Zersetzung ab °C				
		C	H	Hal	N	Si					
2 (2,2'-Bipyridin)dichloro- (dichloromethylsilyl)- methylsilicium	384.2			36.20 (36.90)	7.48 (7.29)	16.30 (14.62)	102 (Grünl.)				
3 (2,2'-Bipyridin)diodo- (diodomethylsilyl)- methylsilicium	750.0	19.28 (19.22)	2.98 (1.88)	67.56 (67.68)	3.60 (3.74)	7.65 (7.49)	175 (Schwarzf.)				
4 (2,2'-Bipyridin)tri- chloro(trimethylsilyl)- silicium	363.8	41.05 (42.21)	4.68 (4.71)	28.99 (29.23)	7.65 (7.70)	16.01 (15.44)	60 (Grünl.)				
5 (2,2'-Bipyridin)trichloro- (trichlorosilyl)silicium	425.1			49.08 (50.04)	6.75 (6.59)	13.20 (13.22)	108 (Grünl.)				
6 Oktachlorotrisilan/2,2'- Bipyridin (1/1)	524.1	23.60 (22.92)	1.76 (1.54)	52.71 (54.12)	5.49 (5.35)	16.20 (16.08)	110 (Braunf.)				
7 (2,2'-Bipyridin)tribromo- (tribromosilyl)- silicium	691.8	16.45 (17.36)	2.11 (1.17)	68.56 (69.30)	4.04 (4.05)	8.60 (8.12)	160 (Grünl.)				
8 (2,2'-Bipyridin)trifluoro- (trifluorosilyl)silicium	326.4	37.96 (36.80)	2.67 (2.47)	32.97 (34.93)	8.72 (8.59)	17.38 (17.21)	120 (Grünl.)				
10 (Dichloro)dichloromethyl- silyl(methyl)-1,10-phenan- throlinsilicium	408.3	41.92 (41.19)	3.65 (3.46)	34.43 (34.73)	6.91 (6.86)	13.70 (13.76)	130 (Braunf.)				
11 (Trichloro)trichlorosilyl- (1,10-phenanthrolin)- silicium	449.1	32.98 (32.09)	2.00 (1.80)	47.80 (47.36)	6.21 (6.24)	12.40 (12.51)	130 (Braunf.)				
12 (Tribromo)tribromosilyl- (1,10-phenanthrolin)- silicium	715.8	19.70 (20.13)	1.19 (1.13)	66.12 (66.98)	3.79 (3.91)	8.01 (7.85)	110 (Braunf.)				

den Zersetzung der Si—Si-Bindungen sind Schmelzpunktbestimmungen zur Charakterisierung weniger geeignet. In einigen Fällen konnten durch schnelles Erwärmen ungefähre Schmelzpunkte der Komplexe erhalten werden. In Tab. 6 sind wegen dieser Unsicherheiten alle Messwerte als Zersetzungstemperaturen angegeben.

$\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{bipy}$ [10] wurde in einem 50 cm langem Sublimationsrohr (1.5 cm Durchmesser) in Ölpumpenvakuum auf 50°C erwärmt. Im Laufe einer Woche wachsen im kälteren Teil des Rohrs reingelbe, durchsichtige, säulenförmige Kristalle in Drusen. Im Massenspektrum traten nur die Massen der beiden Komponenten und ihrer Fragmentierungsprodukte auf. Auf eine Wiedergabe des Spektrums wird daher verzichtet.

PMR-Untersuchungen

Die Messungen wurden in abgeschmolzenen Röhrchen durchgeführt. Es wurden gelöste Komplexe verwandt oder die Komponenten im NMR-Röhrchen zusammengegeben. Bei letzterem wurde das Silan in das gekühlte Röhrchen (-196°C) mit der Base/Lösungsmittelmischung kondensiert und im NMR-Gerät oder in einem Kühlbad auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Mengenverhältnisse der Bestandteile wurden bei quantitativen Messungen durch Einwaage bestimmt und durch Integration der Signale überprüft. Der Konzentrationsbereich der untersuchten Lösungen lag zwischen 10^{-2} — 10^{-1} mol l^{-1} . Bei variablen Temperaturmessungen wurde die Reproduzierbarkeit der Vorgänge durch wiederholtes Abkühlen und Aufwärmen und durch Abschrecken auf bestimmte Temperaturen sichergestellt.

Die Tieftemperaturmessungen der Fluoridisan/bipy-Systeme wurden in THF und in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (1/2) durchgeführt, die der übrigen Systeme in THF. Bei beiden Fluoridisilanen treten im 1/1 Gemisch mit bipy erst bei etwa -100°C geringfügige Verschiebungen der Protonenresonanzen (wenige Hertz) gegenüber den reinen Verbindungen unter gleichen Bedingungen auf (bipy-Resonanzen zu Tieffeld, Silan zu Hochfeld), die neben der (reversiblen) Gelbfärbung der Lösungen eine beginnende Komplexbildung anzeigen.

Bei den variablen Temperaturmessungen wurden die Protonenverschiebungen von Reaktionslösungen und reinen Ausgangsverbindungen (Fig. 6) unter gleichen Bedingungen gemessen.

Dank

Herrn Domnick wird für die Aufnahme der zahlreichen Spektren gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literatur

- 1 C.J. Wilkins, J. Chem. Soc., (1953) 3409.
- 2 G.D. Cooper und A.R. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5042.
- 3 G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 409.
- 4 G. Urry und Mitarbeiter, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 421, 427, 435.
- 5 E. Wiberg und A. Neumaier, Angew. Chem., 74 (1962) 514; Angew. Chem. Int. Ed., 1 (1962) 517.

- 6 J. Urenovitch, R. Pejic und A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5563.
- 7 U. Wannagat, K. Hensen und F. Vielberg, *Mh. Chem.*, 99 (1968) 431.
- 8 A. Kaczmarczyk und G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1965) 415.
- 9 D. Kummer und H. Köster, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 408; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 412.
- 10 D. Kummer, H. Köster und M. Speck, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 574; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 599.
- 11 G. Sawitzki und H.G. v. Schnering, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3728.
- 12 K. Hensen und U. Tröbs, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3176.
- 13 D. Kummer und H. Köster, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 897; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 878.
- 14 D. Kummer, K.E. Gaisser und T. Seshadri, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1950.
- 15 D. Kummer und T. Seshadri, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2355.
- 16 G.E. Coates und S.I.E. Green, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3340.
- 17 L. Banford und G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3564.
- 18 V.F. Traven und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6824.
- 19 H. Sakurai, M. Kira und T. Uchida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6826.
- 20 F. Huber, H.J. Haupt und E. Schönafinger, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 923.
- 21 U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, *Mh. Chem.*, 98 (1967) 1415.
- 22 G.E. Blayden und M. Webster, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 703.
- 23 D.H. Boal und G.A. Ozin, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2484.
- 24 D. Kummer, A. Balkir und B. Kost, unveröffentlicht.
- 25 F. Höfler und E. Hengge, *Mh. Chem.*, 103 (1972) 1506.
- 26 H. Bürger und H. Falius, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 363 (1968) 24.
- 27 F. Höfler, *Mh. Chem.*, 104 (1973) 694.
- 28 F. Höfler, W. Sawodny und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, A26 (1970) 819.
- 29 F. Höfler, S. Waldhör und E. Hengge, *Spectrochim. Acta*, A28 (1972) 29.
- 30 C.R. Bettler, J.C. Sendra und G. Urry, *Inorg. Chem.*, 9 (1969) 1060.
- 31 F.A. Bovey, *NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969, S. 264.
- 32 U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen und W. Sarholz, *Mh. Chem.*, 100 (1969) 1127.
- 33 G. Vandrish und M. Onyszchuk, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3327.
- 34 J.M. Miller und M. Onyszchuk, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1132.
- 35 I.R. Beattie, *Quart. Rev.*, 17 (1963) 382.
- 36 B.J. Aylett, I.A. Ellis und C.J. Poritt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1953.
- 37 C.H. Van Dyke und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 744.
- 38 F.K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 516.
- 39 A.J. Vanderwielen und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 246.
- 40 J.J. Watkins, M.D. Sefcik und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 3146.
- 41 H.B. Wagner, *Dissertation, Universität Frankfurt/M.*, 1973, S. 73.
- 42 R.B. Johannsen, T.C. Farrar, F.E. Brinckman und T.D. Coyle, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 962.
- 43 H.J. Emeleus und M. Tufail, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2081.
- 44 M. Kumada, H. Sakurai und T. Watanabe, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 15.
- 45 K. Tamao, M. Kumada und T. Takahashi, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 367.
- 46 K. Sharp und P.A. Sutor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8046.
- 47 K.G. Sharp und K.L. Serris, *J. Magn. Resonance*, 28 (1977) 297.
- 48 E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5097.
- 49 D. Kummer und T. Seshadri, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 428 (1977) 129.
- 50 D. Kummer und H. Köster, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 402 (1973) 297.
- 51 K. Tamao, T. Hayashi und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) C10.
- 52 D. Kummer, K.E. Gaisser, J. Seifert und R. Wagner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.