

JOM 22870

Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte

XXIII *. Über die Ionisierung der SiCl-Bindung. Temperaturabhängige Übergänge zwischen penta- und tetrakoordinierten SiCl-Verbindungen. Die Kristall- und Molekülstruktur von Chloro-dimethyl-(3,4,7,8-tetrahydro-2*H*,6*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin-1-ylmethyl- C^1, N^9)-silicium

Dieter Kummer und Said H. Abdel Halim

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH), W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

Werner Kuhs und Günter Mattern

Institut für Kristallographie der Universität (TH), W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 13. April 1992)

Abstract

1,3,4,6,7,8-hexahydro-1-trimethylsilyl-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (TMSTBD) ($\overline{BSiMe_3}$) reacts with chloromethyl(methyl)chlorosilanes to give ($\overline{BCH_2SiMe_nCl_{3-n}}$) ($n = 2, 1, 0$) (5–7) and with 1-chloroethyltrichlorosilane to give ($\overline{BCHCH_3SiCl_3}$) (8). Their solid-state and solution structures have been determined by X-ray crystallography (5), IR, ^{29}Si , ^{13}C and 1H NMR spectroscopy. The presence of the strong base B causes interesting changes of coordination at Si of 5 and 6 when compared with 1 and 2 that contain a weaker base B. All compounds are pentacoordinated in the solid-state, and 7 and 8 also in solution. The latter do not differ from their counterpart 3 containing a weak base B. On the other hand, the pentacoordinated solid-state structure of 5 is more strongly distorted towards tetracoordination at Si and ionization of the SiCl bond than 1, as shown *e.g.* by the remarkably long SiCl bond (2.679 Å). Solution data are consistent with the same pattern for the dissolved compounds. An increasing extent of tetracoordination at Si and ionization of the SiCl bond is observed for 5 and 6 when compared with 1 and 2. A shift to tetracoordination and SiCl ionization has been observed for the first time for a dichlorosubstituted silane (6). The extent of penta- or tetracoordination at Si is temperature and solvent dependent. Increase of temperature causes a shift to pentacoordination and *vice versa* (entropy effect). The effect of different solvents on the extent of penta- or tetracoordination at Si (ionization of the SiCl bond) can be correlated with their acceptor numbers (AN).

Zusammenfassung

Reaktion von TMSTBD ($\overline{BSiMe_3}$) mit Chlormethylmethylchlorosilanen führt zu den Verbindungen ($\overline{BCH_2SiMe_nCl_{3-n}}$) ($n = 2, 1, 0$) (5–7), mit 1-Chlorethyltrichlorosilan zu ($\overline{BCHCH_3SiCl_3}$) (8). Strukturuntersuchungen der festen und gelösten Verbindungen (Röntgenstrukturbestimmung (5), IR, ^{29}Si , ^{13}C , 1H NMR) zeigen, daß die Gegenwart der starken Base (B) interessante Änderungen der Koordination am Si von 5 und 6 im Vergleich zu 1 und 2 verursacht, bei denen eine schwächere Base (B) vorliegt. Alle Verbindungen sind im Festzustand pentakoordiniert, 7 und 8 auch in Lösung. Letztere entsprechen damit der analogen Verbindung 3, die eine schwächere Base (B) enthält. Dagegen ist die pentakoordinierte Struktur von 5 im Festzustand gegenüber 1 stärker in Richtung auf Tetrakoordination am Si und Ionisierung der SiCl-Bindung verzerrt, was z.B. aus der ungewöhnlich langen SiCl-Bindung (2.679 Å) hervorgeht. Bei den gelösten Verbindungen wird entsprechendes Verhalten gefunden. Für 5 und 6 liegt gegenüber 1 und 2 Zunahme der Tetrakoordination am Si und Ionisierung der SiCl-Bindung vor. Dabei wurde erstmals für ein dichlorosubstituiertes Silan (6) Übergang von Penta- zu Tetrakoordination unter Ionisierung einer SiCl-Bindung beobachtet.

Correspondence to: Prof. Dr. D. Kummer.

* XXII. Mitteilung siehe Lit. 7.

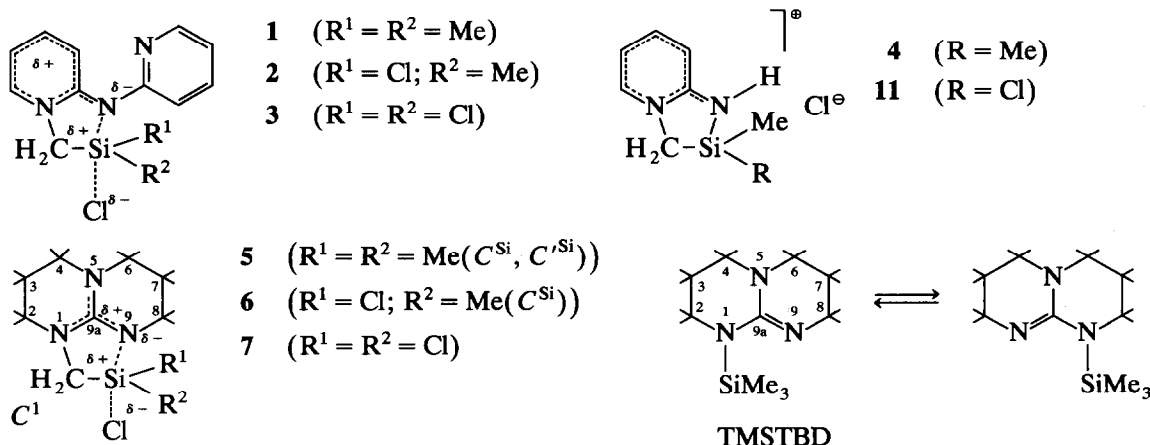
** Professor M.G. Voronkov in Würdigung seiner vielen wichtigen Beiträge zur siliciumorganischen Chemie gewidmet.

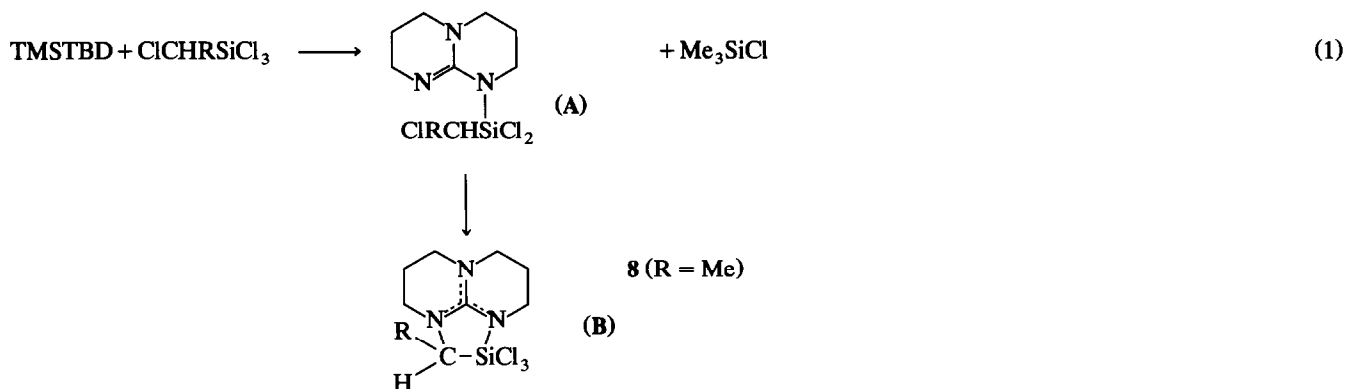
Ausmaß der Penta- oder Tetrakoordination am Si ist abhängig von Temperatur und Lösungsmittel. Temperaturerhöhung hat Verschiebung zu Pentakoordination zur Folge und umgekehrt (Entropie Effekt). Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf das Ausmaß von Penta- oder Tetrakoordination am Si (Ionisierung der SiCl-Bindung) kann mit ihren Acceptorzahlen (AN) korreliert werden.

1. Einleitung

Wir berichteten vor einiger Zeit über die Verbindungen 1–3 [1], von denen 1 in Lösung interessanten temperaturabhängigen Strukturveränderungen unterliegt. Während 2 und 3 unabhängig von der Temperatur am Si pentakoordiniert vorliegen, findet für 1 bei Temperaturerniedrigung ein reversibler Übergang von der pentakoordinierten zur tetrakoordinierten Si-Struktur unter Ionisierung der SiCl-Bindung statt. Die bei Temperaturerhöhung denkbare Dissoziation der SiN-Bindung der pentakoordinierten Verbindung ließ sich dagegen nicht eindeutig nachweisen. Im Festzustand liegt auch bei 1 die pentakoordinierte Struktur mit axialer NSiCl-Anordnung vor. Der Übergang zur ionischen tetrakoordinierten Struktur deutet sich dabei durch eine entsprechende Verzerrung der trigonal bipyramidalen Koordination an. Der SiN-Abstand ist gegenüber der Erwartung verkürzt, der SiCl-Abstand ungewöhnlich lang. Er liegt jedoch unter dem ionischen SiCl-Abstand. Dies läßt sich zusammen mit dem Befund, daß die trigonale Bipyramide (TBP) in Richtung auf ein Tetraeder (SiNC_3) verzerrt ist (s.u.), als eine $\text{Cl} \rightarrow \text{Si}$ Koordination beschreiben. Von Voronkov *et al.* sind andere cyclische dimethylchlor-substituierte Si-Verbindungen als im Festzustand pentakoordinierte Verbindungen mit axialen NSiCl- oder OSiCl-Bindungen beschrieben worden [2–4], die in Lösung ähnliche temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen penta- und tetrakoordinierten Si-Strukturen ausbilden. Bei den festen Verbindungen sind die SiCl-Abstände ebenfalls gegenüber der Erwartung verlängert, die SiN- bzw. SiO-Abstände verkürzt [5,6].

Das Auftreten des Koordinations-/Ionisierungsgleichgewichts der SiCl-Gruppe in Lösung ist u.a. stark von der Substitution am Si abhängig. Alle bisher bekannten Verbindungen, die diesem Gleichgewicht unterliegen, weisen eine $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ Substitution am Si auf. Bei den höher chloresubstituierten Verbindungen 2 und 3 wird ein solches Gleichgewicht nicht beobachtet. Zudem ist das Auftreten des temperaturabhängigen Gleichgewichts an den Lösungszustand gebunden (Entropieeffekt) und damit ein maßgebender Einfluß des Lösungsmittels auf diesen Vorgang zu erwarten. Wir waren daher an der Untersuchung der Frage interessiert, wie diese und andere Faktoren die unterschiedlich starken Übergänge von der Pentakoordination zur Tetrakoordination am Si durch Dissoziation der SiN-Bindung oder durch Ionisierung der SiCl-Bindung im Festzustand und in Lösung beeinflussen. Dazu wurden die koordinierenden Stickstoffbasen, die Substituenten am Si und die Lösungsmittel variiert. Durch Ersatz des Pyridylsubstituenten von 1 durch Wasserstoff wurde erstmals eine schon im Festzustand ionische SiCl-Verbindung der beschriebenen Art (4) erhalten [7]. Dabei zeigte sich, daß die Ausbildung von Wasserstoffbrücken einen maßgebenden Einfluß auf die Ionisierung der SiCl-Bindung ausübt. Dessen Bedeutung geht auch aus einem Vergleich mit den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen hervor, bei denen der Einfluß der gegenüber Dipyridylamin (in 1–3) und Pyridylamin (in 4) stärkeren, aber NH-freien Stickstoffbase TBD (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin) auf die SiCl-Bindung im festen Zustand und auf das Koordinations-/Ionisierungsgleichgewicht in Lösung untersucht wird.





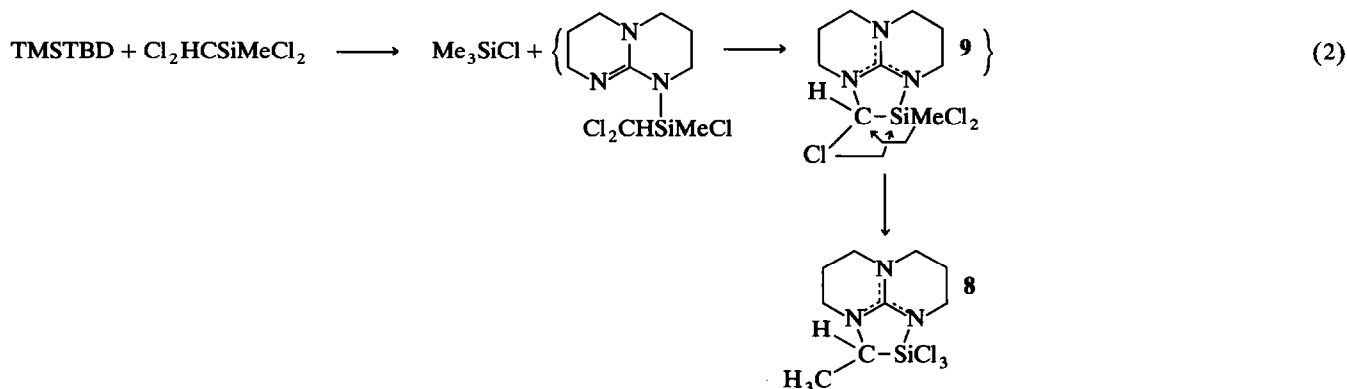
2. Ergebnisse

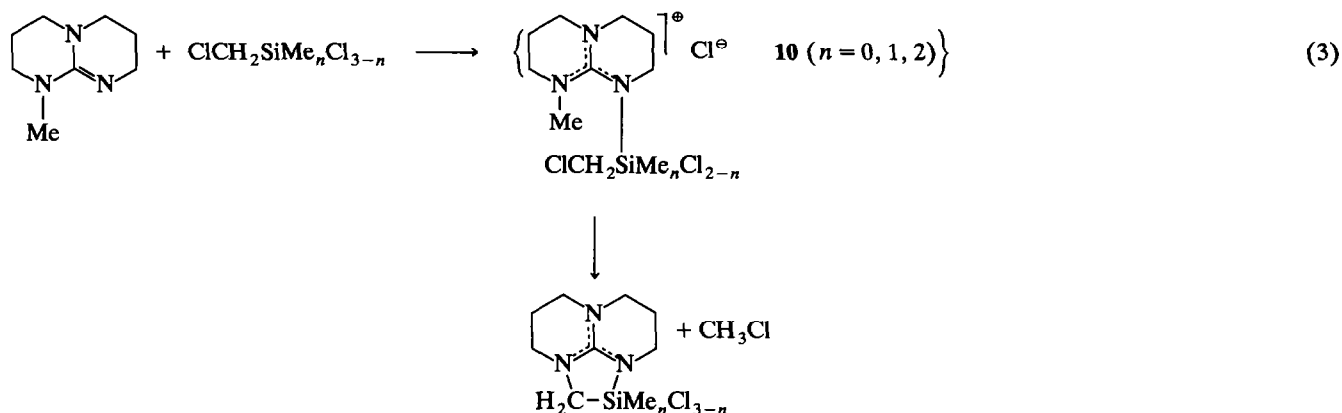
2.1. Darstellung

Verbindungen 5–8 werden nach dem auch für 1–4 [1,7] angewandten Synthesepinzipp durch Reaktion einer silylierten Base, hier 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-1-trimethylsilyl-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (TMSTBD) mit $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$) und $\text{ClCHCH}_3\text{SiCl}_3$ entsprechend der für 8 gegebenen Gl. (1) erhalten. Im Falle der Chlormethylsilane verlaufen die Reaktionen der Transsilylierungsprodukte so schnell, daß sie auch bei langsamer Durchführung der Reaktion (über mehrere Stunden bei 25°C) über $^1\text{H-NMR}$ nicht nachgewiesen werden können. Während der gesamten Reaktionszeit sind nur die langsam wachsenden Signale der Endprodukte, von Me_3SiCl und der langsam verschwindenden Ausgangsverbindung zu beobachten. Im Gegensatz dazu kann bei der Reaktion des Chlorethylsilans das Transsilylierungsprodukt (A) als kristalline Verbindung erhalten werden (NMR-Daten Tab. 4–6), die erst bei Erwärmen (in Lösung oder im Festzustand) langsam in das Endprodukt übergeht. Das unterschiedliche Verhalten läßt sich auf den Ersatz von Wasserstoff durch die sterisch anspruchsvollere Methylgruppe und ihren +I-Effekt zurückführen, die

die Reaktivität der CCl-Bindung herabsetzen. 8 kann auch auf anderem Wege durch Reaktion von Dichlormethylmethyldichlorsilan mit TMSTBD erhalten werden (Gl. (2)). Die Reaktion führt nicht zu der erwarteten, am C-Atom des Sila-rings chlosubstituierten Verbindung 9, sondern durch eine baseinduzierte 1,2-Verschiebung zu 8. Umlagerungen dieser Art sind auch an einer Reihe anderer Chloralkylsilane beobachtet und untersucht worden [8]. Es ist vorgeschlagen worden, daß sie über pentakoordinierte Si-Spezies verlaufen. Dies wird durch die vorliegende Reaktion gestützt, bei der die Pentakoordination von Si in 9 die Umlagerung induzieren kann. Bei den in der Literatur beschriebenen Beispielen sind stets anionische Basen (F^- , OMe^- u.a.) für diese Reaktionen eingesetzt worden. Die vorliegende Umsetzung zeigt, daß auch neutrale Basen, d.h. neutrale pentakoordinierte Si-Zwischenstufen derartige Reaktionen veranlassen können.

Schließlich können die Verbindungen auch durch Reaktion von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-1-methyl-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (MTBD) mit den entsprechenden Chloralkylsilanen unter Eliminierung von CH_3Cl erhalten werden (Gl. (3)). Die dabei zunächst gebildeten Addukte 10 sind bei 25°C nicht stabil und daher in reiner Form nicht isolierbar, sondern reagieren





langsam zu den Endverbindungen weiter. Auf diese Reaktion wird an anderer Stelle ausführlicher eingegangen [9].

2.2. Struktur

Im Festzustand liegen 5–8 als pentakoordinierte Si-Verbindungen vor, wie aus der Röntgenstrukturbestimmung von 5 und aus den IR-Spektren hervorgeht. Für 5 wird eine starke SiCl-Bande bei 315 cm^{-1} gefunden, die einer axialen SiCl-Gruppe zugeordnet werden kann [10], bei 6 werden zwei starke SiCl-Banden bei 320 und 490 cm^{-1} beobachtet, die $\nu(\text{SiCl}_{\text{ax}})$ und

$\nu(\text{SiCl}_{\text{eq}})$ entsprechend der pentakoordinierten Struktur von 6 zugeordnet werden können. Bei 7 und 8 werden jeweils mindestens zwei SiCl-Banden bei 360 bzw. 365 cm^{-1} und 485 bzw. 530 cm^{-1} (breit, mit Andeutungen von Schultern) gefunden ($\nu(\text{SiCl}_{\text{ax}})$, $\nu(\text{SiCl}_{\text{eq}})$). Im Zusammenhang damit, daß höhere SiCl-Substitution den Übergang zur Pentakoordination verstärkt [1], weisen diese Befunde auf die Pentakoordination von 7 und 8 hin. Die Verschiebung von $\nu(\text{SiCl}_{\text{ax}})$ zu höheren Wellenzahlen in der Reihe 5–8 ist zumindest teilweise auf die zunehmende Kovalenz der SiCl-Bindung zurückzuführen. Die sehr niedrigen Werte der Wellenzahlen zeigen die Schwäche der

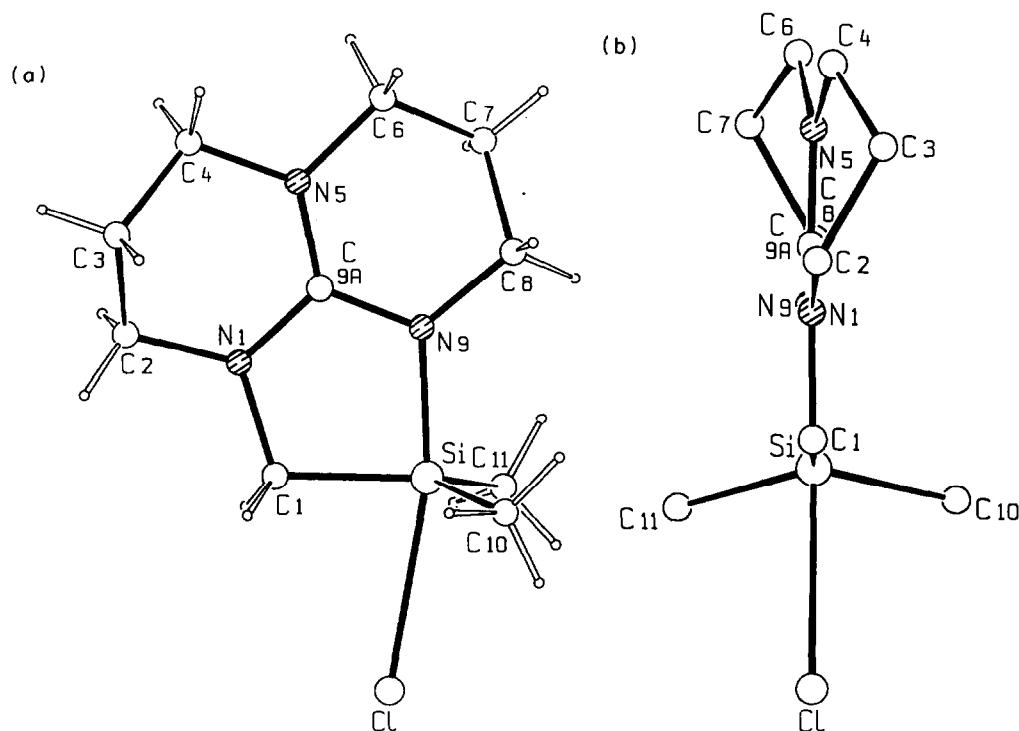


Abb. 1. Molekülstruktur von 5: (a) Aufsicht mit Bezeichnung der Atome; (b) Seitensicht.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Si-Cl	2.679(3)	N5-C4	1.468(8)
Si-N9	1.852(5)	N9-C8	1.450(8)
Si-C11	1.865(6)	C3-C4	1.50(1)
N1-C9a	1.344(8)	Si-C10	1.869(6)
N5-C9a	1.337(7)	N1-C2	1.444(8)
C2-C3	1.51(1)	N5-C6	1.462(8)
C7-C8	1.51(1)	N9-C9a	1.343(8)
Si-Cl	1.868(6)	C6-C7	1.495(9)
N1-C1	1.466(8)		

Bindung an, die durch die Strukturbestimmung bestätigt wird. Ähnliche IR-Ergebnisse liegen bei **1-3** vor ($\nu(\text{SiCl}_{\text{ax}})$: 350 (**1**), 345 (**2**), 378 cm^{-1} (**3**)). Darüberhinaus sind die Banden von **1-3** in Übereinstimmung mit den kürzeren axialen SiCl-Abständen gegenüber **5-8** kurzweilig verschoben ($d(\text{SiCl}_{\text{ax}})$: 2.679 (**5**), 2.598 (**1**), 2.238 Å (**3**)).

2.3. Röntgenstrukturbestimmung von **5**

Die Strukturbestimmung zeigt, daß eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination von Si vorliegt. Die Koordination ist stark verzerrt in Richtung auf eine Ionisierung der axialen SiCl-Bindung unter Ausbildung von Tetrakoordination am Si. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur mit der Bezeichnung der Atome, Abb. 2 die Elementarzelle in Blickrichtung der *a*-Achse. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und 2, die Atoomkoordinaten in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Struktur ist hinsichtlich der strukturellen Umgebung von Si der von **1** [1] vergleichbar, wobei jedoch interessante Abweichungen bei den axialen SiCl- und SiN-Abständen auftreten. Die SiCl-Bindung ist mit 2.679 Å signifikant länger und die SiN-Bindung mit 1.852 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in **1**. Trotz des wesentlich stärkeren Übergangs zur ionischen Form des Moleküls, die sich

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungswinkel in **5** (°) (Standardabweichungen in Klammern)

N9-Si-Cl	167.9(2)	N5-C9a-N9	122.8(5)
N9-Si-C1	86.8(3)	N9-Si-C10	99.3(2)
N9-Si-C11	99.4(2)	C1-Si-C10	119.5(3)
C1-Si-C11	121.6(3)	C10-Si-C11	116.6(3)
C1-N1-C2	122.7(5)	C1-N1-C9a	114.5(5)
C2-N1-C9a	122.8(5)	C4-N5-C6	115.9(5)
C4-N5-C9a	122.3(5)	C6-N5-C9a	121.7(5)
Si-N9-C8	127.4(4)	Si-N9-C9a	113.3(4)
C8-N9-C9a	119.0(5)	Si-C1-N1	108.9(4)
N1-C2-C3	109.1(6)	C2-C3-C4	111.6(6)
N5-C4-C3	110.9(5)	N5-C6-C7	111.3(5)
C6-C7-C8	110.0(5)	N9-C8-C7	109.8(5)
N1-C9a-N5	120.6(5)	N1-C9a-N9	116.6(5)

TABELLE 3. Relative Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome von **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}^{\text{a}}$
Cl	0.4734(2)	0.3974(1)	0.3899(1)	0.0438(6)
Si	0.6068(2)	0.0466(1)	0.1419(1)	0.0265(5)
N1	0.3823(6)	0.1511(3)	0.0920(3)	0.028(2)
N5	0.4858(6)	0.2731(3)	0.1277(2)	0.029(2)
N9	0.6187(6)	0.1545(3)	0.1572(2)	0.026(2)
C1	0.4125(8)	0.0659(3)	0.0927(3)	0.027(2)
C2	0.2458(8)	0.1859(4)	0.0546(4)	0.038(3)
C3	0.2934(9)	0.2657(5)	0.0253(4)	0.041(3)
C4	0.3643(8)	0.3167(4)	0.0850(4)	0.038(3)
C6	0.5963(9)	0.3210(3)	0.1720(4)	0.036(2)
C7	0.6845(8)	0.2718(4)	0.2276(3)	0.035(3)
C8	0.7497(8)	0.1982(4)	0.1911(3)	0.031(2)
C10	0.7958(7)	0.0323(3)	0.0870(3)	0.033(2)
C11	0.6112(8)	0.0126(3)	0.2401(3)	0.038(2)
C9a	0.4964(7)	0.1944(3)	0.1260(3)	0.021(2)
H11	0.4181(8)	0.0506(3)	0.0416(3)	0.02(1)*
H12	0.3256(8)	0.0383(3)	0.1164(3)	0.02(1)*
H21	0.1657(8)	0.1922(4)	0.0926(4)	0.06(2)*
H22	0.2056(8)	0.1510(4)	0.0170(4)	0.06(2)*
H31	0.2007(9)	0.2921(5)	0.0051(4)	0.03(1)*
H32	0.3709(9)	0.2569(5)	-0.0133(4)	0.03(1)*
H41	0.4245(8)	0.3589(4)	0.0628(4)	0.04(1)*
H42	0.2843(8)	0.3381(4)	0.1177(4)	0.04(1)*
H61	0.5291(9)	0.3593(3)	0.1961(4)	0.04(1)*
H62	0.6688(9)	0.3472(3)	0.1387(4)	0.04(1)*
H71	0.6092(8)	0.2589(4)	0.2661(3)	0.04(1)*
H72	0.7731(8)	0.3009(4)	0.2483(3)	0.04(1)*
H81	0.8295(8)	0.2133(4)	0.1552(3)	0.03(1)*
H82	0.7995(8)	0.1668(4)	0.2290(3)	0.03(1)*
H101	0.8333(7)	-0.0213(3)	0.0880(3)	0.06(1)*
H102	0.7637(7)	0.0459(3)	0.0376(3)	0.06(1)*
H103	0.8809(7)	0.0668(3)	0.1028(3)	0.06(1)*
H111	0.6803(8)	-0.0327(3)	0.2424(3)	0.045(9)*
H112	0.6531(8)	0.0532(3)	0.2718(3)	0.045(9)*
H113	0.5047(8)	-0.0017(3)	0.2562(3)	0.045(9)*

^a $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$; * U_{iso} = isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter.

in diesen Änderungen der Bindungsabstände und im Verhalten der Verbindung in Lösung ausdrückt (stärkere Ionisierung von **5** in Lösung als von **1** (s.u.)), ist der andere Parameter, der ein Maß für den Übergang von der tbp- zur tetraedrischen Koordination am Si (unter Ionisierung der SiCl-Bindung) darstellt, die Verschiebung von Si aus der equatorialen Ebene der TBP in Richtung auf das axiale N-Atom [1,11], gegenüber dem Wert für **1** unverändert (0.166(20) Å in **5**, 0.167 Å in **1**). Ein höherer Wert wäre zu erwarten gewesen. Dabei ist jedoch die hohe Standardabweichung (in Klammern) zu berücksichtigen, die diesen Parameter weniger zuverlässig macht. Daneben könnten auch Verzerrungen der Struktur zu diesem Befund beitragen, die durch das gespannte Ringsystem bedingt sind. Die equatorialen SiC-Bindungslängen stimmen dagegen praktisch mit denen von **1** überein.

In Übereinstimmung mit dem kürzeren SiN-Abstand ist der Ringwinkel am Si größer als in **1**, aber kleiner als in der ionischen Verbindung **4** mit ihrer noch kürzeren SiN-Bindung. Die übrigen Winkel am Si unterscheiden sich dagegen nur wenig von denen von **1**. Der Fünfring und das zentrale CN₃-System sind angenähert planar (Abweichungen von der Ebene N1, N5, N9 (Å): Si -0.086; C1 -0.040; C9a +0.001; C2 -0.031; C8 -0.072; C4 -0.185; C6 +0.173; C3 -0.861; C7 -0.740). Die beiden Sechsringe des Ringgerüsts von Pyrimidopyrimidin liegen wegen der weitgehenden Planarität des zentralen CN₃-Systems angenähert in Halbwannenform in *trans*-Anordnung vor (Abb. 1(b)). Das Gesamtmolekül ist dadurch chiral. Die beiden enantiomeren Konformeren der *trans*-Form liegen in der Kristallstruktur jeweils in Paaren vor, die in Abb. 2 zu erkennen sind. Die Bindungslängen im Ringsystem entsprechen den Erwartungen mit drei praktisch gleichen, gegenüber den CN-Einfachbindungen der peripheren CN-Bindungen verkürzten CN-Abständen des zentralen C9a-Atoms.

2.4. Struktur in Lösung

Für die Untersuchung der Ionisationsgleichgewichte von **5–8** in Lösung hat die ²⁹Si-NMR die größte Bedeutung, während die ¹H und ¹³C NMR vergleichsweise weniger Informationen dazu liefern. Im Gegensatz zu **1–4**, bei denen das Pyridingerüst mit seinen Protonen und in geringerem Maße auch den ¹³C-Atomen als Sonde empfindlich auf Bindungsänderungen am Si-Atom anspricht, sind die Änderungen der ¹H- und ¹³C-Spektren bei **5–8** weniger stark ausgeprägt.

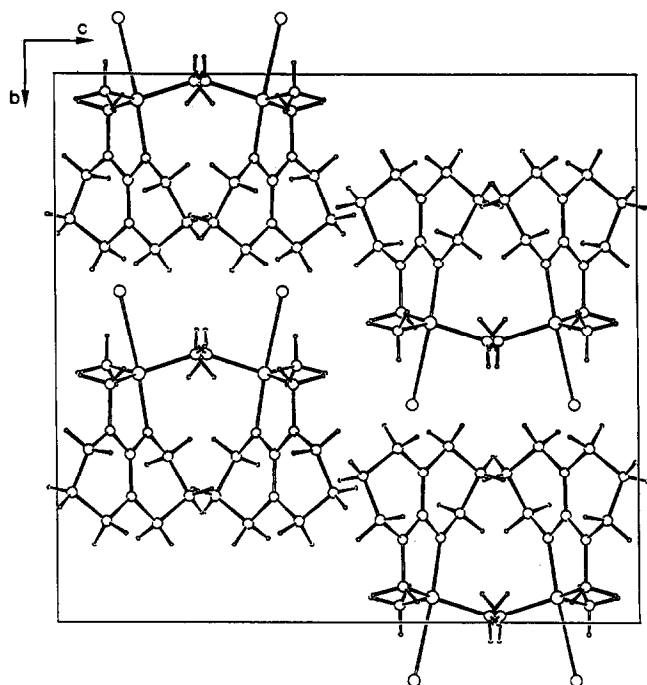


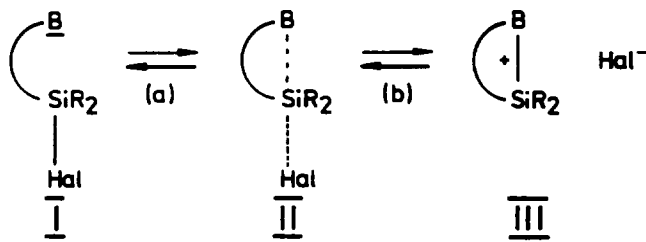
Abb. 2. Elementarzelle von **5** in Blickrichtung der *a*-Achse.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen bei variablen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tab. 4–7 zusammengestellt. In allen Fällen wurden für die ²⁹Si-Resonanz unabhängig von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur nur Einzelsignale erhalten. Ähnliches gilt für die ¹H- und ¹³C-Spektren, bei denen Signalaufspaltungen, die auf das Vorliegen verschiedener Si-Verbindungen hin-

TABELLE 4. ²⁹Si-NMR-Daten von **5–8**. Chem. Verschiebungen δ ppm, TMS als innerer Standard

Verbindung	<i>T</i> (°C) ^a	Lösungsmittel				
		CDCl ₃	C ₂ D ₂ Cl ₄	CD ₂ Cl ₂	C ₆ H ₅ CN	C ₆ D ₆
5		+15.0	+17.3(135)	7.2(70)	-13(160)	
	80				-12.3	
	25	+17.1 ^b	+18.1	11.1	-10.6	-49.1
	-70	+19.1	-	17.5 18.3(-110)		
6			-32.9(170)	-	-54.7(160)	
	90	-	-29.0	-47.5(50)	-55.9(100)	
	25	-19.3	-26.0	-46.9	-56.9	
	-90	+3.2	-	-40.3(-50) -22.9(-120)	-57.2(-20)	
7	90	-81.9	-80.8(170)		-81.0(170)	
	25	-	-79.5		-80.9(0)	
	-60	-81.5	-			
8	90	-77.9				
	25	-77.6				
	-80	-76.9				

^a Abweichende Temperaturen in Klammern. ^b Konz. 0.53 mol/l; 16.7 ppm bei 0.13 mol/l.



Schema 1

weisen würden, nicht auftreten. Die schon bei früheren Untersuchungen offen gebliebene Frage [1], ob bei den nachfolgend beschriebenen Ionisierungsvorgängen nur eine Spezies mit kontinuierlicher temperaturabhängiger Veränderung der Bindungsparameter oder temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen zwei (oder mehreren) Spezies (pentakoordinierte und ionische tetrakoordinierte Si-Verbindungen (diese evtl. in Form unterschiedlicher Ionenpaare u.ä.)) vorliegen, läßt sich auch mit diesen Untersuchungen nicht beantworten. Es gibt zwar Hinweise, die mit dem Vorliegen eines kontinuierlichen Übergangs zwischen den begrenzenden Strukturen (I, II, III (Schema 1)) in Übereinstimmung sind [3,12,13], ein eindeutiger Beweis steht aber aus. Zu diesen Hinweisen gehört auch der Befund, daß die chemischen Verschiebungen der hier beschriebenen Verbindungen unabhängig von der Konzentration sind. Bei Vorliegen ionischer Spezies in einem Gleichgewicht wäre bei Verdünnung eine zunehmende Dissoziation und damit eine zunehmende Ionisierung der im Gleichgewicht befindlichen pentakoordinierten Form zu erwarten, die mit Veränderungen der chemischen Verschiebungen, z.B. einer Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanz, verbunden wäre. Eine sichere Aussage ist diesem Befund jedoch ebenfalls nicht zu entnehmen. Auch Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen werfen in diesem Zusammenhang wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen und der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten große Probleme auf (ein kürzlich beschriebenes Beispiel dafür in [14]).

Die ^{29}Si -Spektren zeigen, daß in CDCl_3 -Lösung im Temperaturbereich zwischen $+90$ und -90°C (die genauen Temperaturen sind in den Tabellen angegeben) **5** als ionische Verbindung mit tetrakoordiniertem Si vorliegt, **6** in starkem Ausmaß einem reversiblen temperaturabhängigen Übergang von Penta- zu Tetrakoordination am Si unter Ionisierung einer SiCl-Bindung unterliegt und **7** und **8** im gesamten Temperaturbereich Pentakoordination am Si beibehalten. Die gemessenen Verschiebungswerte lassen durch Vergleich Aussagen darüber zu

(1) ob das jeweilige Gleichgewicht auf der Seite der

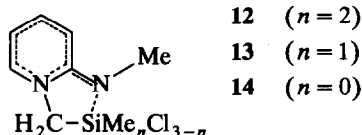
Bildung oder Dissoziation (oder Verkürzung oder Aufweitung) der SiN-Bindung (Vorgang (a), Schema 1) oder auf der Seite der Bildung oder Dissoziation (Verkürzung oder Aufweitung) der SiCl-Bindung (Vorgang (b), Schema 1) befindet und

(2) welches quantitative Ausmaß des Übergangs von I nach II oder von II nach III (Schema 1) jeweils vorliegt. Dazu ist die Kenntnis der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale der begrenzenden Strukturen (I, II, III (Schema 1)) nötig, die durch die vorliegenden Messungen und Literaturwerte erhalten wurde.

Aussagen zu (1) ergeben sich aus der Richtung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung. Übergängen von I nach II und von III nach II entsprechen Hochfeldverschiebungen der ^{29}Si -Resonanz mit einem Maximum bei II (entsprechend der bekannten Hochfeldverschiebung bei Zunahme der Koordination [15] und unter der Annahme, daß vollständige Pentakoordination (im Falle der TBP dadurch charakterisiert, daß Si in der trigonalen Ebene der TBP liegt) der größten ^{29}Si -Hochfeldverschiebung entspricht). Temperaturerhöhung hat bei (a) (Schema 1) Erhöhung der SiN-Dissoziation (Tieffeldverschiebung) d.h. Übergang von II nach I, bei (b) Erhöhung der Pentakoordination d.h. Übergang von III nach II (s.u.) (Hochfeldverschiebung) zur Folge. Da die Temperaturabhängigkeit der Vorgänge (a) und (b) gegenläufig ist, läßt sich durch entsprechende Messungen feststellen, ob ein Gleichgewicht auf der Seite von (a) oder von (b) vorliegt.

Die Gleichgewichte der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen liegen (mit einer möglichen Ausnahme) alle auf der Seite von (b), d.h. je nach Reaktionsbedingungen auf oder zwischen den Extremen II und III. Wenn angenommen wird, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Tieffeldverschiebung des ^{29}Si -Signals (bezogen auf die Differenz der begrenzenden Werte von II und III) und dem Ausmaß des Übergangs von Penta- zu Tetrakoordination (in %) besteht, sind Abschätzungen dieses Vorgangs über die ^{29}Si -Verschiebungswerte der verschiedenen Verbindungen möglich. (Alle Werte der folgenden Untersuchungen sind, wenn nicht anders vermerkt, in CDCl_3 Lösungen bestimmt worden.) Für **5** liegen die Verschiebungswerte zwischen 15 (bei 80°C) und 19.1 ppm (bei -80°C). Obwohl sich die Konstanz des letzteren Wertes und damit das Vorliegen des ionischen Extrems III (Schema 1) bei weiterer Temperaturerniedrigung wegen der zunehmenden Viskosität des Lösung nicht direkt nachweisen ließ, zeigt ein Vergleich mit ähnlichen von uns früher und kürzlich dargestellten Verbindungen mit der $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppe die Berechtigung dieser Annahme [1,7,9]. So

liegt das ^{29}Si -Signal vom bereits im Festzustand ionischen **4** bei 18.4 (+80°) und 19.0 ppm (−80°) und bestätigt den Wert von 19 ppm als Grenzwert des ionischen Extrems. Dies wird gestützt durch die δ -Werte von **1** und **12**. Die Substitution der NH- durch die N-2-pyridyl- und NMe-Gruppe hat gegenüber **4** eine Verschiebung zur Pentakoordination zur Folge. Dennoch nähern sich beim Abkühlen bei beiden Verbindungen die δ -Werte mit 18.4 (−70°C) für **1** und 16.7 ppm (−80°C) für **12** dem Grenzwert von 19 ppm. Der Grenzwert für **5** in der pentakoordinierten Form wird dem Wert von **12** in C_6D_6 -Lösung (−57 ppm) entnommen, der den höchsten bekannten Wert für derartige Verbindungen (mit dem $\overline{\text{BCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}}$ -Gerüst) darstellt. Die aus den beiden unterschiedlichen Werten von **12** in CDCl_3 und C_6D_6 er-



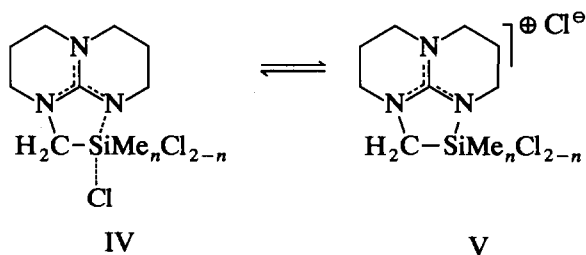
sichtliche Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung wird weiter unten behandelt. In Benzol tritt allgemein ein weitgehender Übergang zur Pentakoordination ein. So wird auch der δ -Wert von **5** in Benzol (in dem sich **5** nur wenig löst) bis nahe an den angenommenen Grenzwert der Pentakoordination verschoben (−49.1 ppm). In der Literatur sind als höchste Werte für andere derartige Verbindungen Werte um −53 ppm zu finden [2–4], die ebenfalls die Annahme des vorgeschlagenen Grenzwerts stützen. (Bei diesen, nur durch wenige Beispiele abgestützten Werten lassen sich kleinere Abweichungen von bei Vorliegen einer größeren Anzahl von Verbindungen genauer zu bestimmenden Grenzwerten nicht ausschließen. Die Abweichungen dürften aber einige ppm nicht überschreiten und führen daher zu einer für die vorliegenden Betrachtungen genügenden Aussagekraft der daraus abgeleiteten Werte und Folgerungen.)

Für **5** liegt daher der vollständige Übergang von der Pentakoordination zur ionischen tetrakoordinierten Verbindung (Schema 2) zwischen −57 und +19 ppm ($\Delta\delta = 76$ ppm). Daraus folgt, daß **5** bei −80°C vollständig als ionische tetrakoordinierte Verbindung vorliegt, während die Werte bei 25°C einem Übergang von 97%, bei 80°C von 95% von der Penta- zur Tetrakoordination entsprechen. Die selbst bei +80°C noch nahezu vollständige Ionisierung der SiCl-Bindung von **5** weist auf die Bedeutung des Lösungsmittels für den Ionisationsvorgang hin, da die feste Verbindung pentakoordiniert ist, wenn auch mit stark aufgeweiteter SiCl-Bindung.

Für **6** läßt sich der Wert der größten Hochfeldverschiebung, der vollständiger Pentakoordination ent-

spricht, von Messungen an **6** selbst oder von **13** [9] ableiten. So beträgt δ von **6** in Benzonitril-Lösung −56.9 ppm (25°C). Eine etwas größere Hochfeldverschiebung wurde für **13** [9] in CD_2Cl_2 und Benzonitril-Lösungen mit −59.6 und −60.2 ppm gefunden (25°C). Als Bezugswert wird daher −60 ppm angenommen. Als Grenzwert für die ionische Form wird der δ -Wert von **11** [9] in CDCl_3 bei −80°C mit +14.6 ppm gewählt. Zwar ist nicht abgesichert (ähnlich wie bei **5**), daß bei −80°C der Wert der größten Tieffeldverschiebung vorliegt, da eine Konstanz des Wertes bis −80°C nicht erreicht wurde. Der Vergleich der Verschiebungsdifferenzen von penta- und tetra-koordinierter Form von **5** ($\Delta\delta = 76$ ppm) und **6** (+14.6 bis −60; $\Delta\delta = 74.6$ ppm) zeigt aber, daß der Wert, wenn überhaupt, nur sehr wenig über 14.6 ppm hinausgehen dürfte. Bei **6** liegt eine starke Abhängigkeit der Verschiebungen von der Temperatur vor, d.h. es finden große Änderungen in der Lage des Systems zwischen IV und V (Schema 2) statt. Die Verschiebungswerte entsprechen mit +3.2 ppm (−90°C) einem Übergang von 85%, mit −19.3 ppm (25°C) von 55% und mit −28.6 ppm, (+90°C) von 42% zur ionischen Form (V). **7** und **8** liegen vollständig pentakoordiniert vor. Die chemische Verschiebung ist bei beiden Verbindungen unabhängig von der Temperatur, zeigt aber einen Unterschied von 3 ppm (81.5 ppm für **7**, −77.6 ppm für **8** (25°C)). Die Differenz ist auf den Ersatz der cyclischen CH_2 - durch die CHCH_3 -Gruppe zurückzuführen, wie der mit **7** übereinstimmende Wert einer anderen von uns kürzlich dargestellten Verbindung dieses Typs (**14**) von −81.2 ppm zeigt [9].

Bei den ^1H -Signalen liegen auch bei 300 MHz weitgehende Überlappungen vor, so daß nur die in der Tabelle 5 ersichtlichen Werte einzelner H-Atome ohne größeren Aufwand zugänglich sind. Dabei zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit der Signale klein ist. Anders als bei den Pyridylaminoderivaten [1] werden die ^1H - und ^{13}C -Signale des Pyrimido-pyrimidinring-systems von den Veränderungen der Bindungsverhältnisse am Si bei Temperaturänderungen nur wenig berührt. So betragen die Änderungen der 3H- und 6H-Signale von **6** (alle anderen Signale des Ringsystems überlappen) im Bereich von +80 bis −80°C, in dem eine starke Änderung der ^{29}Si -Resonanz eintritt, nur 0.10 und 0.14 ppm. Diese liegen in der Größenordnung der in die gleiche Richtung gehenden generellen Temperaturverschiebungen der Signale. Sie betragen bei Verbindung **7**, die keine temperaturabhängigen Veränderungen der Koordination zeigt, im gleichen Temperaturbereich 0.07 und 0.08 ppm. Auch die Veränderung der CH_2Si -Resonanz ist bei **6** relativ klein mit 0.18 ppm (gegenüber 0.12 ppm Temperaturverschiebung bei **7**). Das Signal spaltet unterhalb



Schema 2.

–60°C in ein AB Multipllett auf, bedingt durch die benachbarte SiMeCl-Gruppe und Einfrieren der dissoziativen oder nicht dissoziativen Platzwechsellvorgänge am pentakoordinierten Si und/oder Übergang zu tetraedrischer Koordination. (Austauschvorgänge liegen auch bei der Ausgangsverbindung TMSTBD und der durch Substitution der Trimethylsilyl- durch die $\text{CHClCH}_3\text{SiCl}_2$ -Gruppe davon abgeleiteten Verbindung (A ($\text{R} = \text{CH}_3$)) (Gl. (1)) vor. Der im NMR Zeitmaßstab schnelle Austausch der Silylgruppen zwischen den benachbarten N1,N9-Atomen (Äquivalenz sich jeweils entsprechender CH_2 -Gruppen der beiden Sechsringe (3 Signalgruppen)) wird unterhalb –30 (TMSTBD) bzw. 25°C (A s.o.) so verlangsamt, daß Aufspaltungen der Signale eintreten, zunächst bei dem unterschiedlichsten Paar 2H, 8H).

Ebenso wie die ^1H -Spektren weisen die ^{13}C -Resonanzen des Pyrimido-pyrimidin Ringsystems von 5–8 (Tab. 6) praktisch keine Temperaturabhängigkeit auf, die auf Koordinationsänderungen am Si zurückgeht. Dies ist im Fall von 5 und besonders von 6 bemerkenswert, da bei beiden Verbindungen temperaturabhängige Koordinationsübergänge mit entsprechenden Änderungen der ^{29}Si -Resonanz vorliegen. Die geringen temperaturabhängigen Änderungen der ^{13}C -Verschiebungen entsprechen nach Größe und Richtung der "normalen" Temperaturverschiebung. So wird für 6 im Bereich zwischen +80 und –60°C, in dem eine ^{29}Si -Verschiebung von 29 ppm eintritt, für 4C, 6C eine Hochfeldverschiebung von etwa 0.5 ppm, für 3C, 7C von 0.8 ppm, für 2C von 0.4 ppm, für 8C von 0.7 ppm und für 9aC von 0.8 ppm gefunden. Diese sind vergleichbar mit den in gleiche Richtung gehenden "normalen" Temperaturverschiebungen von 7 und 8, deren Koordination keine Temperaturabhängigkeit aufweist. Für 8 liegen im gleichen Temperaturbereich folgende Verschiebungen vor (in der obigen Reihenfolge 4C,6H; 3C,7C; 2C; 8C; 9aC): ~ 0.6; 0.3; 0.6; 0.6; 1.0 ppm. Andererseits führen unterschiedliche Substituenten am Si, aber sonst gleiche Zusammensetzung (5, 6 und 7), zu größeren Unterschieden der ^{13}C -Verschiebungen der C-Atome 2, 8, 9a. Weitere Untersuchungen sind zur Klärung dieses Befunds nötig, der

möglicherweise auf gegenläufige Faktoren zurückgeht (Anstieg der Ladung, Ablösung von Cl bei Temperaturenniedrigung). Die am Si gebundenen CH_2 - und CH_3 -Gruppen zeigen dagegen die mit Temperaturänderungen erwarteten Veränderungen der ^{13}C -Signale. Mit Temperaturenniedrigung treten signifikante Hochfeldverschiebungen dieser Gruppen bei 5 und 6 (nicht dagegen bei 7 und 8) ein, die auf die zunehmende Ionisierung der SiCl-Bindung zurückgehen.

2.5. Lösungsmittelleffekte

Der temperaturabhängige Übergang zwischen pentakoordinierter und ionischer tetrakoordinierter Verbindung wird in der Hauptsache auf einen Entropieeffekt zurückgeführt [1,7,16]. Durch die zunehmende Ausbildung ionischer Strukturen tritt eine zunehmende

TABELLE 5. ^1H -NMR-Daten von 5–8, TMSTBD und A. Chem. Verschiebungen δ ppm, TMS als innerer Standard, CDCl_3 -Lösungen, Signalmultiplizität in Klammern

Verbindung	T (°C)	3H,7H	4H,6H,2H,8H	$\text{CH}_2(\text{C}^1)$	CH_3
5	80	2.069(5)	3.347(3)	2.966	0.570
		2.146(5)	3.44–3.50 ^a		
	25	2.080(5)	3.356(3)	2.975	0.574
6	80	2.154(5)	3.46–3.52 ^a	3.010	0.591
		2.128(5)	3.390(3)		
	–70	2.186(5)	3.47–3.55 ^a		
7	80	1.985(5)	3.28–3.40 ^a	3.118	0.984
		2.101(5)			
	25	2.018(5)	3.34–3.43 ^a	3.166	1.003
8	80	2.126(5)	3.44–3.55 ^a	3.301 ^b	1.072
		2.205(5)			
	–80	2.126(5)	3.44–3.55 ^a		
TMSTBD	80	1.873(5)	3.182(3)	3.037	–
		2.039(5)	3.23–3.35 ^a		
	25	1.908(5)	3.226(3)	3.087	–
A (R = CH ₃) (Gl. (1))	80	2.076(5)	3.28–3.36 ^a	3.157	–
		1.947(5)	3.287(3)		
	–70	2.123(5)	3.34–3.43 ^a		
8	25	1.887(5)	3.21–3.35 ^a	2.953(4) (CH)	1.543(2)
		2.044 ^f			
	–60	1.843 ^c	3.127(3) ^d	–	0.236
TMSTBD	80	1.797(5)	3.043(3) ^d	–	0.179
		3.172(3) ^e			
	25	1.809(5)	3.065(3) ^d	–	0.196
A (R = CH ₃) (Gl. (1))	80	3.183(3) ^e		–	0.236
		3.095(3) ^e			
	–60	3.314(3) ^e			
A (R = CH ₃) (Gl. (1))	25	2.015(5)	3.239(3) ^d	3.778(4) (CH)	1.613(2)
		3.291(3) ^e			
	–60	3.298(3) ^e			

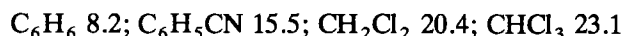
^a Komplexe, überlappende Multiplletts. ^b AB Multipllett, $J = 17.0$ Hz. ^c Austauschverbreiterung; ^d 4H,6H. ^e 2H,8H. ^f Multipllett höherer Ordnung (durch Nichtäquivalenz der CH_2 -Protonen, s. Darstellung).

Ordnung der umgebenden Solvensmoleküle ein, die mit einer hohen negativen Entropie verbunden ist. Temperaturerhöhung fördert daher die Bildung der pentakoordinierten Spezies, Temperaturniedrigung die Bildung der ionischen Spezies. Dies läßt erwarten, daß Lösungsmittel, die stärker mit den mehr oder weniger stark ionisierten Spezies in Wechselwirkung treten können, die Ionisierung entsprechend stärker fördern sollten als andere. Diese Erwartung wurde durch die Untersuchung des Einflusses einer Reihe von Lösungsmitteln (Benzol, Benzonitril, Dichlormethan, sym. Tetrachlorethan, Chloroform) auf die Ionisierung von 5, 6, 7 und 8 bestätigt. Die Ionisierung wird dabei über die Acceptoreigenschaften der Lösungsmittel bestimmt, die zu einer Wechselwirkung mit dem Halogen der Verbindungen führt. Die bestenfalls sehr schwachen Donoreigenschaften dieser Lösungsmittel sind dagegen ohne Bedeutung. Ein einfach anzuwendender empirischer Parameter, der diese Acceptoreigenschaften beschreibt, ist die Acceptorzahl (AN) [17]. Sie erlaubt einfacher als andere geeignete Solvensparameter und im Gegensatz zu klassischen Solvensparametern wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder Polarisierbarkeit die Deutung zahlreicher solvens-abhängiger NMR-, IR-, UV- und kinetischer Daten, die auf der Ionisierung kovalenter Verbindungen beruhen [17]. Das gilt auch für

die hier beschriebenen Verbindungen. Wie die nachfolgenden Ergebnisse und ein anderes von uns kürzlich beschriebenes Beispiel [7] zeigen, besteht Übereinstimmung zwischen der Reihenfolge der Lösungsmittel nach steigender Acceptorstärke (Acceptorzahl) und ihren steigenden ionisierenden Eigenschaften. So nimmt die Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -Signale von 5 und 6 in der Folge zu (entsprechend einer zunehmenden Ionisierung der SiCl-Bindung):



In gleicher Richtung nimmt die Acceptorzahl (AN) zu [17]:



Je stärker die Wechselwirkung des Solvens mit der Verbindung (d.h. je größer die Acceptorzahl), umso stärker ist die Ionisierung der SiCl-Bindung und damit der Übergang von der pentakoordinierten zur ionischen tetrakoordinierten Spezies. Die hohe Wirksamkeit (und hohe AN) der (wenig polaren) Chlorkohlenwasserstoffe ist insbesondere auf die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen, die besonders ausgeprägt beim Chloroform vorliegt. Bei 4 konnten Wasserstoffbrücken zwischen Chloroform und Cl^- im Festzustand direkt nachgewiesen werden [7]. Ebenso ließ sich die starke und mit Tem-

TABELLE 6. ^{13}C -NMR-Daten von 5–8. Chem. Verschiebungen δ ppm, TMS als innerer Standard, CDCl_3 -Lösungen

Verbindung	T (°C)	3C,7C	8C	2C	4C,6C	9aC	$\text{CH}_2(\text{C}^1)$	CH_3
TMSTBD	25	23.40	41.47		48.18	152.60	–	1.09
	–60	21.93	40.71		47.76	152.60	–	0.93
		23.63	41.12					
5	80	20.84	39.15	46.61	46.95	154.66	38.62	–1.07
		21.37			47.00			
	25	20.70	39.03	46.47	46.83	154.38	38.33	–1.23
		21.23						
6	80	20.95	39.45	45.72	46.98	153.81	42.50	6.81
		21.43			47.12			
	25	20.75	39.27	45.60	46.83	153.61	42.02	6.20
		21.43			46.95			
	–60	20.18	38.75	45.36	46.46	153.05	40.52	3.84
		20.67			46.49			
7	80	21.06	40.19	44.79	46.89	151.50	44.30	–
		21.50			47.36			
	25	20.87	40.01	44.58	46.72	151.52	44.01	–
		21.32			47.17			
8	90	21.27	40.18	41.78	46.94	150.61	49.17	13.66
		21.40			47.38		(CH)	
	25	21.05	39.98	41.57	46.75	150.27	48.90	13.61
		21.20			47.17		(CH)	
	–60	20.54	39.52	41.19	46.33	149.59	48.36	13.52
		20.74			46.71		(CH)	

peraturniedrigung zunehmende Wechselwirkung von CHCl_3 mit den untersuchten Verbindungen über Wasserstoffbrücken in Lösung und damit der Entropieeffekt nachweisen. So wird bei Abkühlung von Chloroformlösungen sowohl für die ionisierenden (**5**, **6**) wie für die nicht ionisierenden Verbindungen (**7**, **8**) eine Tieffeldverschiebung der ^1H -Resonanz von Chloroform beobachtet, die auf zunehmende Wasserstoffbrückenbindung zurückgeht. Die Verschiebung ist jedoch bei **5** und **6** bei gleicher Konzentration bedeutend größer als bei **7** und **8** und nimmt mit Abkühlung schneller zu. Dieser Befund entspricht einer steigenden Ionisierung der SiCl-Bindung, die zu stärkerer Halogen/Solvens Wechselwirkung führt.

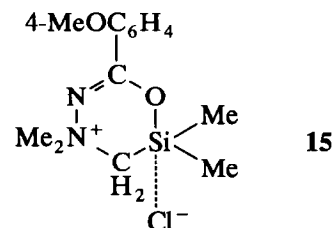
In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Messungen der ^{29}Si -Resonanzen der Verbindungen in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen zusammengefaßt. Um bessere Vergleiche zu ermöglichen, sind in Tab. 7 die Verschiebungswerte nach der im vorgehenden Abschnitt beschriebenen Methode in Werte umgerechnet worden, die das Ausmaß (%) der Verschiebung der Verbindungen von der vollständigen Pentakoordination zum tetrakoordinierten Kation (II \rightarrow III, Schema 1) angeben. Zum Vergleich sind auch die Werte von **1** und **4** eingeschlossen.

Die Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si -Resonanz von **6** in Benzonitril ist bisher bei dieser Verbindungsreihe das einzige Beispiel, bei dem eine Tieffeldverschiebung mit Temperaturerhöhung eintritt. Diese läßt sich durch Annahme einer Dissoziation der SiN-Bindung (Übergang von II nach I, Schema 1) deuten. Sie wird möglich, wenn vollständige Pentakoordination (II) oder ein Zu-

stand zwischen I und II (Schema 1) vorliegt. Da jedoch in keinem anderen Fall selbst bei Erwärmen bis auf 170°C eine Tieffeldverschiebung beobachtet wurde und die SiN-Bindung von **6** stark ist (Resonanzeffekt), sind weitere Untersuchungen zur sicheren Klärung dieses Befunds nötig.

3. Diskussion

Wird die Pyridylaminobase in **1–3** durch die wesentlich stärkere Guanidinbase TBD ersetzt (**5–7**), so führt dies bei **5** und **6** zu einer signifikanten Verschiebung der Bindungsverhältnisse am Si in Richtung auf eine stärkere Ionisierung der SiCl-Bindung und verstärktem Übergang zu Tetrakoordination am Si. Für **7** bleibt dagegen vollständige Pentakoordination erhalten, wie sie auch beim analogen **3** vorliegt. Das gilt sowohl für die festen wie auch die gelösten Verbindungen. Bei **5** übertrifft im Festzustand die SiCl-Bindungslänge mit 2.679 \AA die von **1** (2.598 \AA) und selbst die noch größere Bindungslänge in **15** (2.624 \AA) [6] be-



trächtlich. Sie liegt aber unter dem van der Waals Abstand (3.75 \AA [18]; 3.68 \AA [19]). Vollständige Ionisierung ist damit auch bei **5** im Festzustand noch nicht erreicht. Das geht auch aus dem SiCl-Abstand in der ionischen Verbindung **4** hervor, der mit 3.908 \AA bedeu-

TABELLE 7. Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangs von Penta- zu Tetrakoordination am Si durch SiCl-Ionisierung Ausmaß der Tetrakoordination (%)

Verbindung	T (°C)	Lösungsmittel				
		CDCl_3	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	CD_2Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	C_6H_6
5	80	95	98 (135°C)	84 (70°C)	59	–
	25	97	99	90	61	10
	–80	100	–	98	–	–
6			36 (140°C)		7.1 (160°C)	
	80	42	41	17 (50°C)	–	–
	25	54	46	18	4.1	–
	–80	85	–	50 (–120°C)	3.7 (–20°C)	–
1	80	67				
	25	83				
	–80	99				
4	80	99	–	97	87 (160°C)	–
	–80	100	–	100	92	–
7,8		vollständige Pentakoordination zwischen –80 und +90°C (CDCl_3) bzw. +170°C ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)				

tend länger ist [7]. In Übereinstimmung mit dem gegenüber **1** längeren SiCl-Abstand in **5** ist der SiN-Abstand gegenüber **1** verkürzt (von 1,898 auf 1,852 Å). Er ist aber länger als der Abstand in **4** (1,766 Å) oder der SiN-Standardabstand (1,721 Å) [20]. In Lösung geht das stärkere Ausmaß der Ionisation und Tetrakoordination von **5** und **6** gegenüber **1** und **2** aus den chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Signale und insbesondere aus den daraus abgeleiteten Werten (Tab. 7) hervor, die dieses Ausmaß direkt angeben. Dabei ist von besonderem Interesse, daß mit **6** erstmalig eine dichlorsubstituierte Si-Verbindung erhalten wurde, die der temperaturabhängigen Ionisierung unterliegt. Diese war bisher nur bei Chelatverbindungen mit der monochlor-substituierten $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ -Gruppe bekannt. Der Befund macht den Einfluß der Basestärke auf die Ionisation besonders deutlich. Die trichlorsubstituierten Verbindungen **7** und **8** werden jedoch auch durch die stärkere Base nicht zu einer Änderung ihrer Pentakoordination in Richtung einer Tetrakoordination und Ionisierung einer SiCl-Bindung veranlaßt. Der Wert der ^{29}Si -Verschiebung beträgt bei **7** und einer Reihe ähnlicher inzwischen untersuchter CH_2SiCl_3 -substituierter Verbindungen -81 ppm (bei **8** wegen der Methylsubstitution der CH_2 -Gruppe -77 ppm) unabhängig von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel [9]. Er entspricht vollständiger Pentakoordination. Bemerkenswert ist der Lösungsmittelinfluß auf das Koordinationgleichgewicht (II/III, Schema 1). Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, kann dieser mit den Acceptorzahlen (AN) der Lösungsmittel korreliert werden. Dabei ist es in günstigen Fällen möglich, durch die geeignete Wahl von Lösungsmitteln und Temperatur die Lage des Gleichgewichts praktisch über den ganzen Bereich zwischen Penta- und kationischer Tetrakoordination zu steuern. So wird z.B. bei **6** mit CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ein Ausmaß der Penta-(Tetrakoordination) erreicht, das von 85(15)% bis 4(96)% reicht (Tab. 7). Da die unterschiedliche Fähigkeit der Lösungsmittel zur Ionisation durch die Acceptorzahl beschrieben werden kann, eignet sich diese für die gezielte Auswahl von Lösungsmitteln für derartige Gleichgewichte. Auffällig ist das unterschiedliche Ausmaß der temperaturabhängigen Verschiebungen innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs in den verschiedenen Lösungsmitteln. Dieses wurde auch bei **4** beobachtet [7]. Es wird durch die neuen Befunde bestätigt (Tab. 4). So sind die Temperaturverschiebungen in den stärker ionisierenden Lösungsmitteln (CHCl_3 , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, CD_2Cl_2) größer als in dem schwächer ionisierenden Benzonitril. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß in Benzonitril, das nur sehr schwache Wechselwirkungen zu Cl-Ionen ausbilden kann und daher die Ionisation beträchtlich zu-

rückdrängt, gleichzeitig wegen dieser schwächeren Wechselwirkungen die Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si -Verschiebung geringer ist als in den erstgenannten Lösungsmitteln. Diese bilden insbesondere durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken starke Wechselwirkungen zu Cl-Ionen aus [7].

Schließlich ist noch auf die Frage einzugehen, ob bei den untersuchten Verbindungen, deren Koordinationsgleichgewichte mehr oder weniger stark auf der Seite des Übergangs von penta- zu kationisch tetrakoordinierter Struktur liegen, durch Temperaturerhöhung schließlich eine Dissoziation der SiN-Bindung der pentakoordinierten Struktur erreicht werden kann (Übergang II \rightarrow I, Schema 1). Diese Frage hatte sich bei **1** und **2** nicht eindeutig beantworten lassen [1]. Für die jetzt untersuchten Verbindungen ist mit einer Ausnahme gefunden worden, daß in den verschiedenen Lösungsmitteln bis zu den höchstmöglichen, vom jeweiligen Solvens abhängigen Temperaturen Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanz bei T-Erhöhung eintritt, die Pentakoordination zur Seite der SiN-Dissoziation also nicht überschritten wird. Dies ist verständlich, da bei **5** und **6** in keinem Fall wenigstens die Stufe der vollständigen Pentakoordination von (b) (Schema 1) her erreicht wird. Bei **7** und **8** liegt vollständige Pentakoordination vor, die unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel ist. Die Substitution der CH_2 -Gruppe von **7** durch die CHCH_3 -Gruppe in **8** bleibt ohne Einfluß auf diesen Befund. Das Ausbleiben der SiN-Dissoziation muß auf hohe SiN-Bindungsenergien bei beiden Verbindungen zurückgeführt werden, die bis 170°C meßbare Dissoziation nicht eintreten läßt. Das einzige System, das im Rahmen dieser Untersuchungen Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanz bei Temperaturerhöhung zeigt, ist die Lösung von **6** in Benzonitril. Da die Verschiebungswerte dieser Lösung nahe am Grenzwert für Pentakoordination liegen, und von dieser Lage aus ein leichter Übergang zur Dissoziation (II \rightarrow I, Schema 1) denkbar ist, ist dieses Verhalten am einfachsten mit einer zunehmenden Dissoziation der SiN-Bindung zu erklären (oder einer kontinuierlichen Verlängerung der Bindung; zwischen beiden Möglichkeiten ist bisher ebenfalls keine Unterscheidung möglich; vergl. dazu [12]).

Die Ergebnisse lassen für die offen gebliebene Frage der SiN-Dissoziation von **1**–**3** den Schluß zu, daß diese bei **1** und **3** bis 170°C nicht in meßbarem Umfang eintreten wird, während für **2** entsprechend den Ergebnissen bei **6** weitere Untersuchungen nötig sind.

4. Experimentelles

Die Darstellung der Verbindungen wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit nach der Ganz-

glastechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, die Chlorsilane durch Destillation gereinigt. Vor Verwendung wurde ein Anteil des Silans abkondensiert, um Reste von HCl vollständig zu entfernen. MTBD (Fluka) wurde mit Molekularsieb 4 Å (Merck), TBD (Merck-Schuchardt) durch vorsichtiges Erwärmen im Vak. getrocknet. Die ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR-Messungen wurden an einem Bruker Spektrometer WH 300 bei 300 (^1H), 75.43 (^{13}C) und 59.62 MHz (^{29}Si) durchgeführt, die Massenspektren mit einem MAT 711 Spektrometer und die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer IR Spektrometer 283 aufgenommen (Nujol Verreibungen, CsI Fenster). Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen ausgeführt.

4.1. Darstellung von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-1-trimethylsilyl-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TMSTBD) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}$ (211.4)

Zu einer Lösung von 10.7 g (0.077 mol) 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD) in 50 ml Benzol wurde unter Rühren langsam eine Lösung von 0.077 mol $^n\text{BuLi}$ (Alfa Products) in 50 ml Hexan getropft. Dabei bildete sich ein gelblich weißer Niederschlag. Nach 2 h wurde abfiltriert, der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen und die Suspension unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 9.5 g Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl) (0.086 mol) in 50 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen unter Rückfluß (3 h) wurde LiCl abfiltriert und dreimal mit je 40 ml Pentan gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wurde durch fraktionierte Destillation 12.2 g TMSTBD als farblose Flüssigkeit (Sdp. $86\text{--}88^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mmHg}$) erhalten (75% Ausbeute bez. auf TBD). Massenspektrum (MS) $m/z = 211.1495$ (ber. 211.1504 für $^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3^{29}\text{Si}$): NMR-Daten Tab. 4, 5, 6.

4.2. Darstellung von Chloro-dimethyl-, Dichloromethyl- und Trichloro-(3,4,7,8,-tetrahydro-2H,6H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-ylmethyl- C^1N^9)-silicium (5, 6, 7)

4.2.1. Darstellung über TMSTBD (Gl. (1))

Zu einer eingewogenen Menge TMSTBD wurde im Reaktionsgefäß unter Kühlung mit flüssigem N_2 eine den equimolaren Betrag etwas überschreitende Menge an Silan kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann langsam auf 25°C erwärmt und mehrere Stunden gerührt. Dabei bildete sich bei allen Reaktionen ein weißer Festkörper. Anschließend wurde das gebildete Me_3SiCl abkondensiert und zur Kontrolle des quantitativen Ablaufs der Umsetzung auf Reinheit (^1H NMR) und Menge untersucht. In allen Fällen wurde die

equimolare Menge erhalten (und gegebenenfalls die über die equimolare Menge hinausgehende Menge an Ausgangssilan). Die zurückbleibenden weißen Festsubstanzen wurden schließlich noch einmal im Vak. zur völligen Entfernung flüchtiger Anteile gelinde erwärmt. Die nachfolgenden Ausbeuten sind auf TMSTBD bezogen.

5: TMSTBD 1.23 g (0.0058 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 0.85 g (0.0059 mol). Ausbeute 1.35 g (94%).

6: TMSTBD 1.45 g (0.0069 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$ 1.15 g (0.0070 mol). Ausbeute 1.62 g (88.5%).

7: TMSTBD 1.38 g (0.0065 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 1.26 g (0.0068 mol). Ausbeute 1.75 g (93.5%).

4.2.2. Darstellung über MTBD (Gl. (3))

Eine equimolare Menge von Silan wurde auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Lösung von MTBD in Benzol kondensiert und die Mischung dann auf 25°C erwärmt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Unter Rühren wurde der Niederschlag im Laufe einiger Stunden viskos, wobei sich unter Blasenbildung CH_3Cl bildete. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der Rückstand unter Vakuum gehalten, bis die CH_3Cl -Bildung (Bläschenbildung) aufhörte und die Substanz wieder festspröde wurde (nach mehreren Stunden). Sie bestand jeweils aus reinem 5, 6, 7. Die Ausbeuteangaben sind auf MTBD bezogen.

5: MTBD 1.13 g (0.0074 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 1.10 g (0.0077 mol); Ausbeute 1.62 g (89.5%).

6: MTBD 1.31 g (0.0079 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$ 1.31 g (0.0080 mol); Ausbeute 1.80 g (86%).

7: MTBD 1.10 g (0.0072 mol); $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ 1.35 g (0.0073 mol); Ausbeute 1.90 g (92%).

4.2.3. Analytische Daten

Schmp. 5 200, 6 183, 7 205, 8 210°C . Massenspektrum (Molekülion mit ^{12}C , ^{35}Cl , ^{29}Si) m/z (gef./ber.): 5 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{ClSi}$ 245.1110 (245.1115); 6 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Si}$ 265.0574 (265.0569); 7 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ 285.0038 (285.0023); 8 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ 299.0160 (299.0179). Elementaranalysen: (Molare Masse) % gef. (ber.): 5 (245.9) N, 16.9 (17.1); Cl, 14.4 (14.4); 6 (266.3) N, 15.2 (15.8); Cl, 26.1 (26.6); 7 (286.7) N, 14.6 (14.7); Cl, 36.7 (37.1); 8 (300.7) N, 14.5 (14.0); Cl, 34.5 (35.4); ^{29}Si , ^1H , ^{13}C -NMR-Daten Tab. 4–6.

4.3. Darstellung von Trichloro-(1-(3,4,7,8-tetrahydro-2H,6H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl)-ethyl- C^1N^9)-silicium (8)

TMSTBD 1.26 g (0.0060 mol); $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$ 1.21 g (0.0061 mol); Ausbeute 1.62 g (90.5%).

Bei Durchführung der Reaktion nach dem oben gegebenen Schema wird zunächst die feste Verbindung

A ($R = \text{CH}_3$, Gl. 1) (Transsilylierung) erhalten. Unmittelbar nach Lösen in CDCl_3 oder C_6D_6 liegt A in reiner Form vor, wandelt sich dann aber langsam, schneller bei Erwärmen, in **8** um. In C_6D_6 -Lösung liegt im $^1\text{H-NMR}$ Zeitmaßstab schneller Austausch der Silylgruppe zwischen N1 und N9 vor (nur je eine Signalgruppe für sich entsprechende CH_2 -Gruppen der beiden Ringe (3H, 7H 1.21(5); 4H, 6H 2.15(3); 2H, 8H 3.03(3); CH_3 1.75(2); CH 4.08(4) (ppm bezogen auf C_6H_6 mit 7.16 ppm, Multiplizität in Klammern). In CDCl_3 -Lösung ist das 2H, 8H-Triplett aufgespalten, was einen langsameren Silylaustausch anzeigt (3H, 7H 2.015(5); 4H, 6H 3.239(3); 2H, 8H 3.291(3), 3.298(3); CH_3 1.613(2); CH 3.778(4) ($J(\text{HH}) = 8.85$ Hz); (ppm, TMS innerer Standard)). Die Umsetzung von A zu **8** verläuft in Benzol langsamer als in Chloroform. Nach 24 h ist in Benzol noch keine Reaktion eingetreten, in CDCl_3 hat sich 30% zu **8** umgesetzt (25°C). Vollständige Umsetzung liegt in CDCl_3 nach vier Tagen, bei C_6D_6 nach dreizehn Tagen vor (25°C). Für die präparative Umsetzung wurde A in Benzollösung erwärmt. Nach 3 h (es lag dann **8** vor) wurde durch Abdampfen von Benzol **8** als reine feste Verbindung ($^1\text{H-NMR}$) erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** in CDCl_3 und C_6D_6 unterscheiden sich stark. In CDCl_3 liegen weitgehende Überlappungen der 2H,8H,4H,6H-Signalgruppen vor (300 MHz), die eine Auswertung erschweren. In C_6D_6 liegen dagegen zufriedenstellende Signaltrennungen vor. Dadurch läßt sich die auf Grund der Asymmetrie der CHCH_3 -Gruppe zu erwartende zusätzliche Aufspaltung der Signale der Ring- CH_2 Protonen in AB Multipletts für die Protonen der CH_2 Gruppe von 4C und 8C direkt beobachten. Für die übrigen CH_2 -Gruppen sind AB-Aufspaltungen nicht zu beobachten, da starke Überlappungen der Signale oder zu geringe Verschiebungsdifferenzen der AB-Signale vorliegen (δ ppm, TMS innerer Standard, C_6D_6 -Lösung): CH_3 1.617(2), CH 2.971(4), 3H3'H (oder 7H7'H) 1.040(5), 7H7'H (oder 3H3'H) 1.242 (komplexes Multiplett), 4H4'H, 6H6'H, 2'H (oder 8'H) komplexe überlappende Multipletts zwischen 2.12 und 2.32, 2H (oder 8H) 2.566 (A-Teil eines komplexen AB Multipletts), 8H (oder 2H) 3.371, 8'H (oder 2'H) 3.092. Die δ -Werte ändern sich bis 60°C nur wenig. Zuordnungen durch $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz. Zuordnung zu den jeweiligen Ringen nicht gesichert. Die wahrscheinlichere ist angegeben (auf Grund der Annahme, daß die Verschiebungsdifferenz der 2H und 2'H Protonen größer ist als bei den 8H und 8'H Protonen, da sie der CHCH_3 -Gruppe näher stehen und daß die 8H, 8'H Protonen wegen der benachbarten SiCl_3 -Gruppe eine größere Tieffeldverschiebung als die 2H,2'H Protonen aufweisen sollten. Die in Klammern gegebene alterna-

tive Zuordnung kann damit jedoch nicht sicher ausgeschlossen werden.

Analytische Daten s. 4.2.3.

4.4. Reaktion von TMSTBD mit $\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$

Unter Kühlung mit flüssigem N_2 wurden auf 1.08 g TMSTBD (0.0051 mol) in einem Reaktionsgefäß 1.10 g Dichlormethyltrichlorsilan (0.0056 mol) kondensiert. Die Komponenten wurden dann langsam unter Rühren auf 25°C erwärmt. Dabei bildete sich eine viskose Substanz. Nach eintägigem Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert (Me_3SiCl ($^1\text{H-NMR}$) in äquivalenter Menge). Es verblieb eine sehr viskose Substanz, die nach dreiwöchigem Stehen fest wurde. $^1\text{H-NMR}$; Massen- und IR-Spektren wiesen das Vorliegen von **8** nach.

4.5. Einkristalle von **5**

Durch Erwärmen in Benzol wurde eine konzentrierte Lösung von **5** hergestellt, die ungestört aufbewahrt wurde. Nach einer Woche hatten sich nadelförmige Kristalle genügender Größe gebildet. Sie wurden durch Filtration von der Lösung getrennt, mit wenig Benzol gewaschen und in Vak. getrocknet. Aus diesen wurde ein geeigneter Kristall ausgewählt und in ein Markröhrchen überführt.

4.6. Strukturbestimmung von **5**

Die Gitterkonstanten sowie die Intensitäten der Röntgenreflexe eines Kristalls von **5** (Abmessungen $0.1 \times 0.2 \times 0.5$ mm) wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex R3 bei -40°C mit ω -Scans gemessen. Im Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$, $-11 \leq h \leq +11$, $-24 \leq k \leq 24$, $-15 \leq l \leq 25$, (Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) ergaben sich 18710 Reflexe und nach Mittelung ($R_{\text{int}} = 0.07$) über symmetrisch äquivalente Reflexe 3866 unabhängige Intensitätsdaten. Davon wurden 1209 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden bestimmt. Verfeinerung mit anisotropen atomaren Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome und fixierten isotropen Auslenkungsparametern für die Wasserstoffatome. Es wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert mit $w = [\sigma^2(F_o) + 0.000136 \cdot |F|^2]^{-1}$.

Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.0722$ ($R_w = 0.0516$) mit 172 Parametern und 1209 Reflexen. Maximale Restelektronendichte: $1.49 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in der Nähe von Si. Alle Messungen wurden mit dem SHELX-76 Programm [21] durchgeführt. **5** kristallisiert orthorhombisch; Raumgruppe $Pbca$; $a = 8.286(3)$, $b = 16.955(7)$, $c = 18.054(9)$ Å; $Z = 8$; $V = 2536.39$ Å³.

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 und 2, die Atomkoordinaten in Tab. 3 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Untersuchung wurde durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 D. Kummer, S. C. Chaudhry, J. Seifert, B. Deppisch und G. Mattern, *J. Organomet. Chem.*, **382** (1990) 345.
- 2 M. Voronkov, V. A. Pestunovich und Yu. I. Baukov, *Metalloorg. Khim.*, **4** (1991) 1210 und dort zit. Lit.
- 3 I. D. Kalikhman, V. A. Pestunovich, B. A. Gostevskii, O. B. Bannikova und M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **338** (1988) 169.
- 4 I. D. Kalikhman, A. I. Albanov, O. B. Bannikova, L. I. Belousova, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, A. G. Shipov, E. P. Kramarova und Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **361** (1989) 147.
- 5 (a) A. G. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov und Yu. T. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 683; (b) A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, M. G. Voronkov, B. A. Gostevskii, I. D. Kalikhman, O. B. Bannikova und V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.*, **340** (1988) 23.
- 6 A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, B. A. Gostevskii, I. D. Kalikhman, O. B. Bannikova, M. G. Voronkov und V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.*, **356** (1988) 23.
- 7 D. Kummer, S. H. Abdel Halim, W. Kuhs und G. Mattern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **614** (1992) 73.
- 8 (a) R. Damrauer, V. E. Yost, S. E. Danahey und B. K. O'Connell, *Organometallics*, **4** (1985) 1779; (b) J. J. Eisch und C. S. Chiu, *J. Organomet. Chem.*, **358** (1988) C 1; (c) J. Y. Corey, E. R. Corey, V. H. T. Chang, M. A. Hauser, M. A. Lieber, T. E. Reinsel und M. E. Riva, *Organometallics*, **3** (1984) 1051 und dort zit. Lit.; (d) R. L. Creeger, P. R. Menard, E. A. Sans und H. Schechter, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 1115; (e) M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, V. V. Keiko, V. A. Pestunovich, E. O. Tsetlina, V. Khvalovskii und Ya. Vchelak, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1975) 2052.
- 9 D. Kummer und S. H. Abdel Halim, in Vorbereitung.
- 10 D. Boal und A. G. Ozin, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 609.
- 11 H. B. Bürgi, *Angew. Chem.*, **27** (1975) 460; H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, **16** (1983) 153.
- 12 A. I. Albanov, L. I. Gubanova, M. F. Larin, V. A. Pestunovich und M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 5.
- 13 A. R. Bassindale und M. Borbaruah, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1499, 1501.
- 14 G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li und G. K. Surja Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5991.
- 15 (a) H. Marsmann, in P. Diehl, E. Fluck und R. Koesfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer Verlag, Berlin, 1981, S. 65; (b) V. F. Sidorkin, V. A. Pestunovich und M. G. Voronkov, *Magn. Res. Chem.*, **23** (1985) 491; (c) R. K. Harris, J. Jones und Soon Ng, *J. Magn. Reson.*, **30** (1978) 521.
- 16 J. Chojnowski, M. Cypryk und M. Michalski, *J. Organomet. Chem.*, **161** (1978) C31.
- 17 V. Gutmann, *The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978.
- 18 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 19 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
- 20 G. Klebe, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 147.
- 21 G. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, 1976.