

JOM 23921

Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit höher koordiniertem Silicium: Modelle zum Studium der nucleophilen Substitution an Silicium-Zentren *

N. Auner, R. Probst, F. Hahn ¹ und E. Herdtweck*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Mai 1993)

Abstract

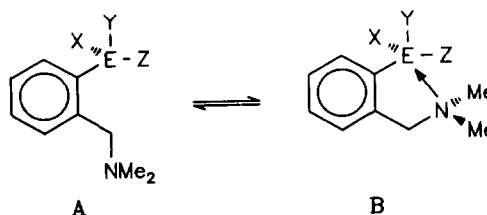
Silicon compounds substituted by 2-(dimethylaminomethyl)phenyl groups $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_nSiX_{4-n}$ ($X = Cl, H$, organo group, $n = 1-4$) are available by the reaction of the appropriate chlorosilanes with 2-(dimethylaminomethyl)phenyllithium. A comparison of the ^{29}Si NMR spectroscopic shifts δ with the values obtained for corresponding phenyl silanes shows that there is higher coordination of the silicon atom by $N \rightarrow Si$ contacts, except for the silanes **11** ($X = Cl; n = 3$) and **12** ($n = 4$). X-ray crystal structure analysis confirms pentacoordination of the silicon atom in the dichlorosilanes **4** ($X = Cl; n = 2$) and **5**. For $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_3SiH$ (**10**) heptacoordination of the silicon atom is found in the crystalline state [$d(N \rightarrow Si) \approx 301$ pm]. The tetrasubstituted derivative $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_4Si$ (**12**) has no $N \rightarrow Si$ contacts in solution and in the solid state: steric congestion does not allow higher coordination. **10**: colourless prisms, monoclinic, space group $P2_1/n$; lattice constants: $a = 889.0(3)$, $b = 1677.5(8)$, $c = 3471(1)$ pm; $\beta = 90.35(3)^\circ$. **12**: colourless prisms, pseudo tetragonal, space group $I4_1/a$; lattice constants: $a = b = 1699.7(4)$, $c = 3398.9(17)$ pm.

Zusammenfassung

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-substituierte Siliciumverbindungen $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_nSiX_{4-n}$ ($X = Cl, H$ oder Organorest; $n = 1-4$) sind aus Umsetzungen von entsprechend substituierten Chlorsilan-Vorstufen mit [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-Lithium zugänglich. Ein Vergleich ihrer ^{29}Si -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungswerte δ mit denen der phenylsubstituierten Analoga zeigt, daß die Verbindungen mit Ausnahme der tris- und tetrakis(aminophenyl)substituierten Silane **11** ($X = Cl; n = 3$) und **12** ($n = 4$) $N \rightarrow Si$ -höher koordiniert vorliegen. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen bestätigen die Silicium-Pentakoordination für die Dichlorsilane **4** ($X = Cl; n = 2$) und **5** auch im kristallinen Zustand. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_3SiH$ (**10**) zeigt eine Silicium-Heptakoordination [$d(N \rightarrow Si) \approx 301$ pm] im Kristall. Durch sterische Überladung in der Silicium-Ligandsphäre liegt das tetraorganosubstituierte Derivat $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_4Si$ (**12**) in Lösung und im Festzustand nur vierfach koordiniert vor. **10**: Farblose Prismen, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: $a = 889.0(3)$, $b = 1677.5(8)$, $c = 3471(1)$ pm; $\beta = 90.35(3)^\circ$. **12**: Farblose Prismen, pseudo tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$; Gitterkonstanten: $a = b = 1699.7(4)$, $c = 3398.9(17)$ pm.

1. Einleitung

Die Tendenz zur Aufweitung der Koordinations-sphäre von Elementen mit zunehmender Ordnungszahl ist in der Gruppe 14 des Periodensystems besonders ausgeprägt ($C < Si \approx Ge < Sn < Pb$). So ist beispiels-



E = Sn: X = Br, Y = Me, Z = Ph
E = Si: X = Cl, Y = Ph, Z = Cl; 1

Correspondence to: Prof. Dr. N. Auner.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Gegenwärtige Adresse: STOE & CIE GmbH, Hilpertstraße 10, D-64295 Darmstadt, Deutschland.

weise in der Reihe der Triorgano-Zinn-Halogenide das Isomere **B** durch $N \rightarrow Sn$ Donorkoordination ($E = Sn$) im Gleichgewicht mit **A** deutlich bevorzugt [1].

Wenn auch für Silicium-höherkoordinierte Verbindungen des Typs **B** (1; $E = Si$) nur wenige stabile Beispiele dieser Klasse strukturell charakterisiert sind [2], so spielen doch gerade diese Derivate eine entscheidende Rolle zum Verständnis des Ablaufs von nucleophilen Substitutionsreaktionen am tetrakoordinierten Silicium [3]; darüberhinaus zeigen experimentelle Untersuchungen, daß anionische Silicium-pentakoordinierte Verbindungen mit Nucleophilen oftmals deutlich schneller reagieren als ihre tetrakoordinierten Analoga [4]. Dies wird wesentlich auf die erhöhte Elektrophilie des Siliciums im pentakoordinierten Zustand zurückgeführt, was auch für die intramolekulare $N \rightarrow Si$ Donorkoordination in Vertretern des Typs **B** (1; $E = Si$) gilt [5]. Vornehmlich aus diesen Gründen gelten deshalb stabile Verbindungen mit höher koordiniertem Silicium-Atom als Modelle für mechanistische Studien zur "Beschreibung" des nucleophilen Angriffs und von Isomerisierungsvorgängen am Silicium-Zentrum [3].

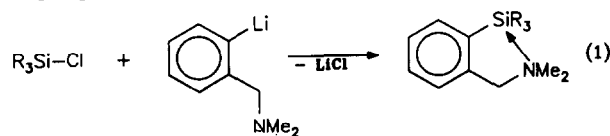
Als wertvolle Sonde zum raschen Nachweis hoher Silicium-Koordinationszahlen hat sich die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie erwiesen [6], da sich die chemischen Verschiebungen derartiger Verbindungen signifikant von denen tetrakoordinierter Analoga unterscheiden. Dies zeigt sich exemplarisch sowohl durch die Ergebnisse temperaturabhängiger NMR-Studien an Verbindung **1** [$\delta(^{29}Si)$: -27.5 , $22^\circ C$; -51.2 ppm, $-70^\circ C$; $\Delta\delta = 23.7$ ppm] [7], als auch durch einen Vergleich der Verschiebungswerte von **2** und **3** mit denen ihrer phenylsubstituierten Analoga [8] bei Raumtemperatur (vgl. auch Tab. 1).

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß eine Höherkoordinierung am Silicium-Kern eine Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals zu höherem Feld zur Folge hat. In pentakoordinierten Verbindungen wird die Ver-

schiebungsdifferenz $\Delta\delta$ dabei umso größer, je elektrophiler das Silicium-Zentrum wird. Dadurch wird offensichtlich die $N \rightarrow Si$ Koordination ausgeprägter, was eine Verkürzung der $N \rightarrow Si$ Donorbindung zur Folge haben sollte. Da die NMR-Lösungsspektren aber nur den Lösungszustand im Sinne des Gleichgewichts $A \rightleftharpoons B$ beschreiben, haben wir zur Absicherung und Quantifizierung dieser Aussage, aber auch um eine Ausweitung dieser Betrachtung auf noch höher koordinierte Silicium-Verbindungen zu ermöglichen, Modellverbindungen synthetisiert und einige davon im kristallinen Zustand röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

2. Ergebnisse

Die Einführung von [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-Liganden an das Silicium-Zentrum erfolgt durch 1:1-Umsetzung von Chlorsilanen mit [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-Lithium (LiR) [9] [Gl. (1)]. Dabei führt die Reaktion zwischen äquimolaren Mengen Trichlorphenylsilan und dem Li-Organyl zu **1**, durch Einsatz von Siliciumtetrachlorid wird **2** zugänglich [7].



Reduktion von **2** mit $LiAlH_4$ führt zu Verbindung **3**. Die Synthesen der Dichlorsilane **4** und **5** erfolgen ebenfalls aus Siliciumtetrachlorid, jedoch mit der doppelt molaren Menge des Phenyllithiumderivats [7,10]; das gemischt substituierte Chlorsilan **6** wird aus Trichlorsilan dargestellt. Umsetzung von **4** mit $LiAlH_4$ führt zu **7**.

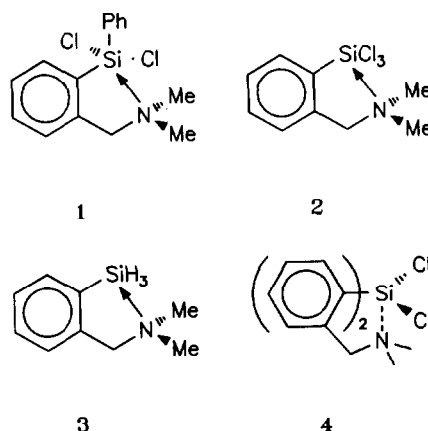
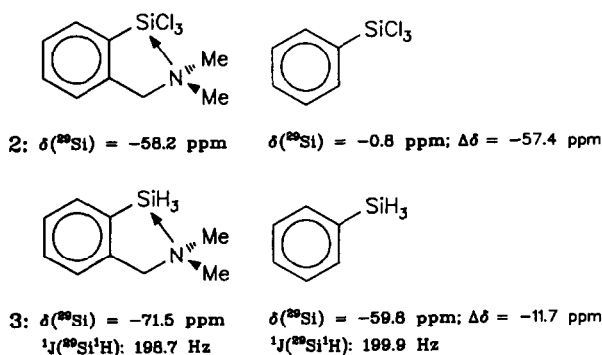
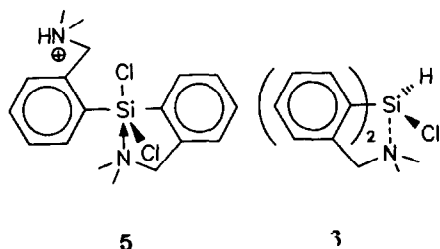


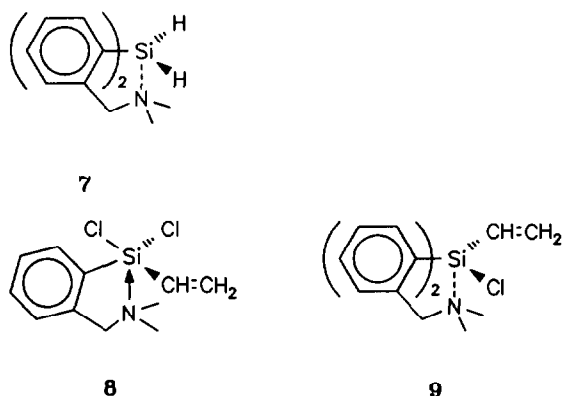
TABELLE 1. Vergleich von ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerten (δ in ppm) für (aminomethyl)phenyl^a- und phenyl^b-substituierte Silicium-Verbindungen; Meßtemperatur: 22°C^c

$\delta_{\text{(Aminomethyl)phenylderivat}}$	$\delta_{\text{phenylsubstituierte Analoga}}$	$\Delta\delta^d$
1: -27.5 (22°C) -51.2 (-70°C)	Ph_2SiCl_2 : +6.3	-33.8 -57.5
2: -58.2	PhSiCl_3 : -0.8	-57.4
3: -71.5; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 198.7 Hz	PhSiH_3 : -59.8; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 199.9 Hz	-11.7
4: -30.1 (23°C) -54.5 (-70°C)	Ph_2SiCl_2 : +6.3	-36.4 -60.8
6: -54.2; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 287.0 Hz	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$: -5.4; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 235.1 Hz	-48.8
7: -49.2; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 210.0 Hz	Ph_2SiH_2 : -33.8; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 200.0 Hz	15.4
8: -38.7	PhViSiCl_2 : +3.8	-42.5
9: -27.7	Ph_2ViSiCl : -5.3	-22.4
10: -34.9; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 226.4 Hz	Ph_3SiH : -21.1; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 205.1 Hz -17.2; $J(^{29}\text{Si}^1\text{H})$ 200.0 Hz	-13.8 -17.7
11: +1.26	Ph_3SiCl : +1.20 +1.50	+0.06 -0.24
12: -11.12	Ph_4Si : -13.98	+2.86
16: +6.8	$(\text{PhClSiCH}_2^t\text{Bu})_2$: +19.7 ^e	-12.9
17: -12.1	$\text{Ph}_2\text{ViSi}^t\text{Bu}$: -14.2	+2.1

^a Von 5 und 15 wurden nur geringe Mengen isoliert, sodaß kein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. ^b Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerte für die aufgelisteten Phenylsilane wurden durch eigene Messungen erhalten oder sind Lit. [8] entnommen. ^c Zusätzliche $\delta(^{29}\text{Si})$ -Verschiebungswerte aus Tieftemperaturmessungen werden in der Tabelle gesondert angegeben. ^d Definition von $\Delta\delta$: $\Delta\delta = \delta_{\text{(Aminomethyl)phenylderivat}} - \delta_{\text{phenylsubstituiertes Analogon}}$. ^e Dieses 1,3-Disilacyclobutan fällt in Form von fünf Strukturisomeren an. Der komplette ^{29}Si -NMR-spektroskopische Datensatz lautet: 22.03 ppm (8.0%); 20.91 ppm (30.3%); 20.46 ppm (10.6%); 19.70 ppm (40.7%); 16.50 ppm (10.4%).

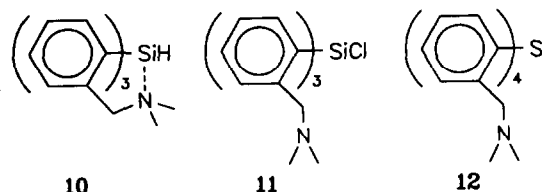


Durch die Reaktion äquimolarer Mengen von LiR mit Trichlorvinylsilan wird 8 gewonnen, die Umsetzung im molaren Verhältnis 1/2 führt zu Chlorvinylsilan 9.



Die tris(aminophenyl)-substituierte Verbindung 10 wird aus der Reaktion von Silicochloroform mit drei Äquivalenten LiR erhalten [11], die Chlorierung von 10 mit N-Chlor-Succinimid führt zum Chlorsilan 11; die Tetraorganoverbindung 12 wird schließlich aus der

Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit vier Moläquivalenten LiR isoliert.



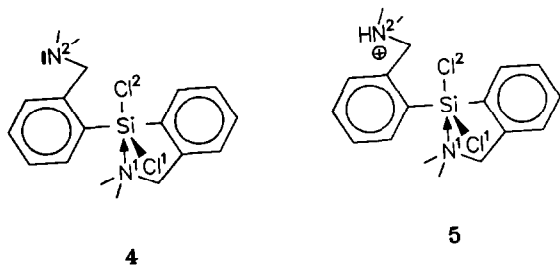
Erste Hinweise auf eine Erhöhung der Koordinationszahl an den Silicium-Zentren der Verbindungen 4 bis 12 sind aus NMR-Studien sowie aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ mit den Werten ihrer phenylsubstituierten Analoga möglich (Tab. 1) [12*,13*].

Tieftemperatur-NMR-Studien erfolgten exemplarisch an den Dichlorsilanen 1 und 4 und zeigen, daß das Silicium-Atom in beiden Verbindungen höherkoordiniert vorliegt [7,10]: Die Anwesenheit einer zweiten N-Donorfunktion in 4 bewirkt, daß bei tiefen Temperaturen eine dynamische Koordination beider Dimethylamino-Substituenten am Silicium-Kern erfolgt; dabei ersetzt ein Donor den zweiten sehr rasch, wobei ein hexakoordinierter C_2 -symmetrischer Übergangszustand durchlaufen wird. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden die $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte für korrespondierende

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

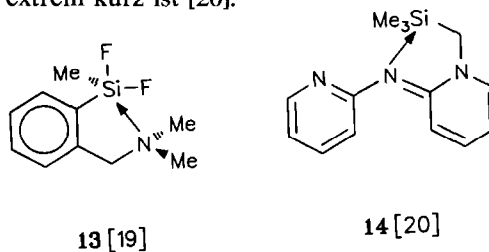
Vergleichspaare $\text{XYZSiC}_6\text{H}_5/\text{XYZSiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ (Z auch C_6H_5 bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$) bei Anwesenheit eines oder zweier stark elektronegativer Substituenten am Silicium-Atom größer als bei entsprechender H-Substitution. Dagegen sind die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen für monochlortriaryl- bzw. für tetraaryl- und die entsprechenden aminophenyl-substituierten Derivate nahezu identisch. Besonders auffällig – und im Trend gegenläufig – ist der $\Delta\delta$ -Wert von ca. -15 ppm für **10**/ Ph_3SiH im Vergleich zu **11**/ Ph_3SiCl ($\Delta\delta \approx 0$ ppm). Eine vergleichende ^{29}Si -NMR-Studie an einigen Silatran/Triethoxysilan-Verbindungen [$\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}/\text{RSi}(\text{OEt})_3$] [15] zeigt einen $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ "Donorverschiebungseffekt" von ca. -20 ppm zu höherem Feld [16,17]. Dabei sind die $\Delta\delta$ -Werte für Derivate mit elektronegativen Resten R am Silicium (R = F, OPh, OEt; $\Delta\delta = -12$ bis -17 ppm) jedoch geringer als diejenigen für organo- oder H-substituierte Verbindungen (R = H: $\Delta\delta = -24$; R = Me, Et, Vi, Ph: $\Delta\delta = -21$ bis -23 ppm). Der Grund für diesen Befund, der unseren Ergebnissen nicht widerspricht, sollte im Substitutionsmuster am zentralen Silicium-Atom zu suchen sein, denn Fluor- und OR-Substituenten reduzieren als Elemente der ersten Achterperiode des Periodensystems die Elektrophilie des Silicium-Atoms (Rückbindung). Beide NMR-Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß kleine $\Delta\delta$ -Werte für einander entsprechende Vergleichspaare einen längeren $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ -Donorkontakt beschreiben, während ausgeprägte $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ -Kontakte durch größere $\Delta\delta$ -Werte belegt sind.

Unsere mit Literaturbefunden im Einklang stehenden NMR-Untersuchungen werden im folgenden mit den Ergebnissen von Festkörperstrukturanalysen zunächst für **4** und **5**, aber auch für **10** und **12** exemplarisch verglichen:

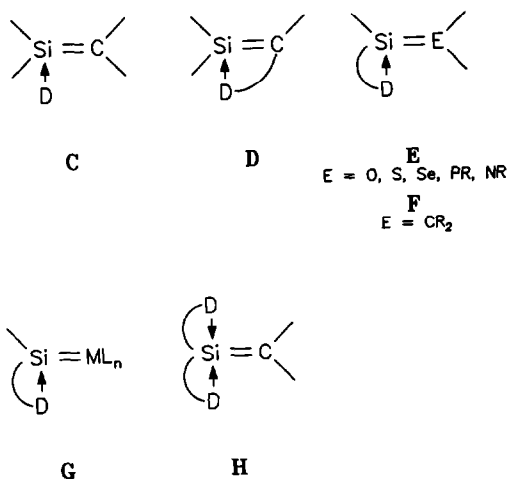


Im Dichlorsilan **4** ähnelt der äquatoriale Si-Cl^1 -Abstand mit 208.1 pm dem Wert in anderen bekannten Si-pentakoordinierten Silanen [7,10]. Entsprechend der relativ schwachen Si-N^1 -Bindung mit einer Länge von 229.1 pm ist das zentrale Silicium-Atom leicht pyramidalisiert. Die axiale Si-Cl^2 -Bindung ist mit 218.1 pm gegenüber derjenigen von Si-Cl^1 um 10 pm – und damit beträchtlich – aufgeweitet. Die Donorfunktion der zweiten Dimethylaminogruppe (N^2Me_2) ist mit

einem nichtbindenden Abstand von 449.3 pm vom Silicium-Zentrum weggerichtet. Die koordinative Si-N -Bindung reagiert in diesen pentakoordinierten Verbindungen sehr sensibel schon auf kleine strukturelle Änderungen in der Pheripherie des Ligandengerüsts, wie dies z.B. durch die Protonierung des Stickstoff-Atoms N^2 in **5** angezeigt wird [7,18]: Die deutlich unterschiedlichen Si-N^1 -Kontaktabstände im Verbindungspaar **4/5** (**4**: 229.1 pm; **5**: 216.3 pm; $\Delta = 12.8$ pm) gehen gleichzeitig mit einer signifikanten Si-Cl^2 -Abstandsveränderung (**4**: 218.1 pm; **5**: 221.9 pm; $\Delta = 3.8$ pm) einher; d.h., schon eine geringfügige Erhöhung der Silicium-Elektrophilie durch die Protonierung von N^2 in **5** hat eine Si-N^1 -Abstandsverkürzung zur Folge – diese schwächt vor allem die *trans*-ständige Si-Cl^2 -Bindung, während die Bindungslänge Si-Cl^1 nahezu unverändert bleibt (**4**: 208.1 ; **5**: 208.5 pm). Diese Resultate stellen die experimentell nachgewiesene Erhöhung der nucleophilen Substitutionsrate beim Übergang von tetrakoordinierten zu Silicium-pentakoordinierten Verbindungen [4] auf eine strukturell gesicherte Basis. Eine Einordnung unserer Ergebnisse in Literaturbefunde zeigt, daß in beiden Verbindungen **4** und **5** die Si-N -Donorbindung deutlich kürzer ist als in **13** [$d(\text{Si-N})$: 235 pm [19]], jedoch länger als in **14**, in der der Si-N -Abstand mit 189.8 pm extrem kurz ist [20].



Die Bereitschaft des Siliciums zur Aufweitung seiner Koordinationssphäre hat auch Konsequenzen für die Chemie ungesättigter Silicium-Verbindungen: Nach Untersuchungen von Wiberg läßt sich die hohe Silicium-Elektrophilie in Silaethenen durch die Ausbildung von Donor-Addukten mit Lewis-Basen belegen, die zu einer *inter* molekularen Stabilisierung dieser sehr reaktiven Verbindungen führt [21] (C); auch auf dem Syntheseweg zu 2-Silazetidinen aus Dichlorneopentylsilaethen und Iminen werden derartige Substrat/Silaethen-Wechselwirkungen diskutiert [22]. In den Neopentylsilaethenen $\text{Cl}_{2-n}(\text{O}^t\text{Bu})_n\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{O}^t\text{Bu})\text{-CH}_2^t\text{Bu}$ spielen *intramolekulare* Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (D) eine entscheidende Rolle, da diese Verbindungen rasch in die Derivate $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}[\text{SiCl}_{2-n}(\text{O}^t\text{Bu})_{n+1}]\text{CH}_2^t\text{Bu}$ ($n = 0-2$) umgewandelt werden [23]. Darüberhinaus war man vor kurzem in der *intramolekularen* Stabilisierung ungesättigter $\text{Si}=\text{E}$ -Verbindungen E ebenso erfolgreich, wie in der



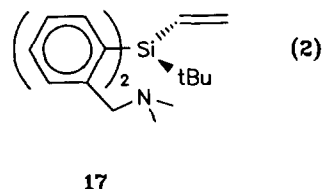
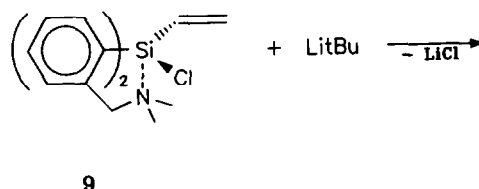
Synthese entsprechender Silandiylkomplexverbindungen (G) [10,24].

In Silicium-aminosubstituierten Silaethenen des Typs F führen Substituenten-Transfer- und Cyclisierungsreaktionen in der Silaetheneinheit zu stabilen Verbindungen mit deutlich abgeschwächter Silicium-Elektrophilie [25]. Hinweise auf die Existenz von Silaethenen mit hexakoordiniertem Silicium-Zentrum (H) gibt es bis heute noch nicht [25]. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über Silaethene des Typs D [D = SiMe₂O^tBu] und F [D = (Me₃Si)₂NCH₂CH₂N(SiMe₃)] zeigen, daß intramolekulare Si/Donor-Wechselwirkungen die Bildung der Silaethene offensichtlich erleichtern, jedoch wird deren Reaktivität gegenüber Dienen dadurch deutlich modifiziert. Eine Donorwechselwirkung bereits in den als Ausgangsverbindung dienenden Chlorvinylsilanen läßt sich bisher nicht sicher ableiten.

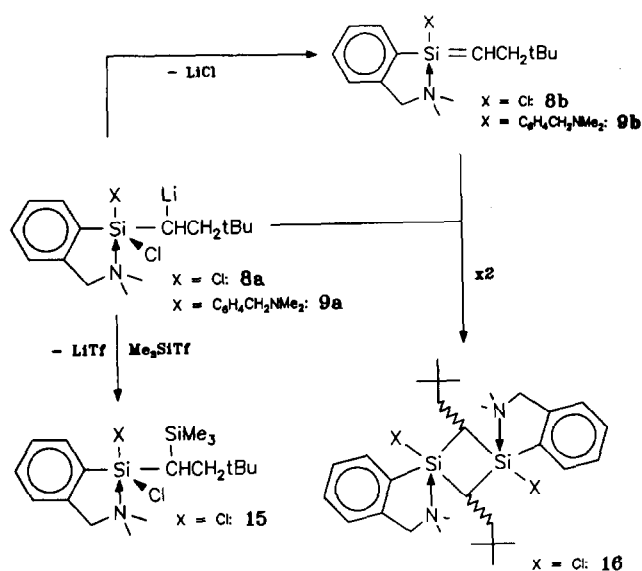
Unsere Studien zur Erzeugung der N → Si-donorsubstituierten Silaethene 8b und 9b vom Typ F [D = C₆H₄CH₂N(CH₃)₂, Schema 1] [26*] belegen, daß eine Koordinationsaufweitung an den Silicium-Atomen der mono- und bis(aminophenyl)-substituierten Chlorvinylsilane 8 und 9 – ausgewiesen durch charakteristische ²⁹Si-NMR-Signale bei –38.7 und –27.7 ppm – zu einem gegenüber den analogen phenylsubstituierten Si=C-Vorstufen Ph_nCl_{3-n}SiCH=CH₂ (n = 1, 2) [27] deutlich verändertem Reaktionsverhalten führt: Zwar kann das Lithium-Addukt 8a noch mit Trimethylsilyltriflat zum Substitutionsprodukt 15 abgefangen werden, doch bleiben für 8b silaethentypische Folgereaktionen wie Cycloadditionen (z.B. mit Butadienen) oder der Einschub der Si=C-Spezies in die Si-O-Bindung von Methoxytrimethylsilan [28], aus; alle Umsetzungen führen ausschließlich zur Bildung des E/Z-isomeren 1,3-Disilacyclobutans 16 (Schema 1).

Zur Deutung dieser experimentellen Befunde bieten sich zwei Erklärungen an: Möglicherweise begünstigt die hohe Polarität der Si=C-Bindung in 8b (Ylid-Formalismus) die rasche Dimerisierung zu 16; zusätzlich verhindert die sterische Abschirmung am Silaethen-Si-Atom (>C=SiCCCN-Fünfringbildung) offensichtlich den Zutritt weiterer Reaktionspartner. Ein alternativer Bildungsweg für 16 basiert auf der Folge intermolekularer Kopplungsreaktionen der lithiierten Si=C-Vorstufe 8a, ohne, daß die freie Silaethenzwischenstufe 8b durchlaufen wird.

Die Ergebnisse unserer Strukturuntersuchungen an den Dichlorsilanen 4 und 5 legen nahe, daß die hohe Silicium-Koordinationszahl im Bis-Donor-Addukt 9 mit einer geringen Si-Cl-Bindungsstärke verbunden ist, was konsequenterweise zu einer deutlich erhöhten Reaktivität führen sollte. Zusätzlich kann der Einbau von zwei Aminophenylresten in das Chlorvinylsilan eine Verringerung des Si-β-Effektes bewirken, durch den die Addition von Li^tBu an die Vinylgruppe unter Bildung von 9a erst ermöglicht wird [29]. Damit wird verständlich, daß die Reaktion von 9 mit dem Lithiumorganyl nicht zu 9a, sondern in guter Ausbeute zum Substitutionsprodukt 17 führt [Gl. (2)]. Eine vergleichbare Austauschreaktion Si-Cl → Si-^tBu wurde bisher mit keinem anderen Chlorvinylsilan nachgewiesen und bedeutet, daß die N → Si-Koordination in 9 zu einer Aktivierung der Si-Cl-Bindung gegenüber Substitutionsreaktionen führt.



Untersuchungen an dianionischen hexakoordinierten Silicium-Verbindungen zeigen, daß auch diese Derivate mit Nucleophilen rasch reagieren [30], jedoch ist der Mechanismus für derartige Substitutionsreaktionen noch nicht geklärt. Zur Deutung des Reaktionsverlaufs wird u.a. ein Reaktionsweg über Silicium-heptakoordinierte Verbindungen in Erwägung gezogen [2,11], jedoch fehlten bis vor kurzem strukturell gesicherte Hinweise für derartige Derivate [31*]. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, legt besonders der ²⁹Si-



Schema 1.

NMR-spektroskopisch ermittelte $\Delta\delta$ -Wert für das Tris(aminophenyl)/Triaryl-Vergleichspaar $\mathbf{10}/\text{Ph}_3\text{SiH}$ eine Höherkoordination des Siliciumatoms von $\mathbf{10}$ in Lösung nahe. Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an der homologen Germaniumverbindung ($\mathbf{10a}$) bestätigen eine Germanium-Heptakoordination auch im kristallinen Zustand. Durch einen Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von $\mathbf{10}$ und $\mathbf{10a}$ kann für beide homologen Verbindungen auf vergleichbare Bindungsverhältnisse im festen Zustand geschlossen werden [11]. Da wir $\mathbf{10}$ jetzt auch in Form von Einkristallen isolieren konnten, wurde dieses Silan röntgenstrukturanalytisch untersucht.

3. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{SiH}$ ($\mathbf{10}$)

Das Tris(aminophenyl)silan $\mathbf{10}$ wird durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten n-Hexan-Lösung auf -35°C in Form farbloser Prismen erhalten.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\mathbf{10}$ monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 889.0(3)$, $b = 1677.5(8)$, $c = 3471(1)$ pm und $\beta = 90.35(3)^\circ$ kristallisiert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle A und B, die sich in ihrer Geometrie nur unwesentlich unterscheiden [32*]. Im Kristallverband werden keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nachgewiesen; alle intermolekularen Abstände liegen oberhalb von 350 pm. Das Molekülpaar A, B ist in Abb. 1 dargestellt. Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten; in Tabelle 3 sind die Werte ausgewählter Bindungslängen und

-winkel im Vergleich zu denen anderer Triarylsilane aufgelistet.

Der strukturelle Aufbau von $\mathbf{10}$ ist propellerartig mit angenäherter C_3 -Symmetrie, die Si-H-Bindung fällt mit der Pseudosymmetrieachse zusammen. Das Silicium-Zentrum ist durch drei auf das zentrale Silicium-Atom ausgerichtete Dimethylaminomethylfunktionen und durch die drei *ipso*-Kohlenstoff-Atome der Arylreste sowie durch das Wasserstoff-Atom heptakoordiniert, es bildet sich ein verzerrtes Oktaeder $(\text{MZ})\text{X}_3\text{Y}_3$ aus. Die dem Molekül zugrundeliegende tetraedrische Geometrie wird durch die Winkel H-Si-Ar $[111^\circ]$ und Ar-Si-Ar $[107.8^\circ]$ (gemittelte Werte) angezeigt.

Die Ar-Si-N-Winkel liegen in den Bereichen von $69.7(2)$ bis $70.9(2)^\circ$ [z.B. C(11)-Si(1)-N(1)], von $172.8(2)$ bis $178.7(2)^\circ$ [z.B. C(11)-Si(1)-N(3)] und von $74.4(2)$ bis $81.0(2)^\circ$ [z.B. C(11)-Si(1)-N(2)]. Diese Werte sind

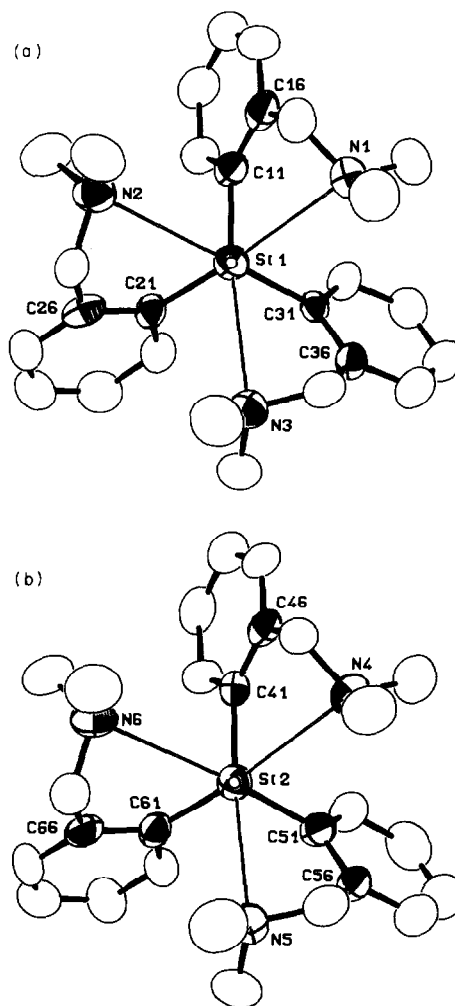


Abb. 1. Molekülstruktur von $\mathbf{10}$ im Kristall (A: oben (a); B: unten (b)); ORTEP; ohne Wasserstoffatome; 50% Ellipsoide.

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2) für 10

Atom	x	y	z	U_{eq}^a (\AA^2)
<i>Molekül A</i>				
Si1	0.45998(18)	0.06338(12)	0.26134(6)	0.0446(8)
N1	0.2468(6)	0.1906(3)	0.2344(2)	0.053(3)
N2	0.6646(6)	0.1507(4)	0.3177(2)	0.062(3)
N3	0.6310(6)	0.0221(4)	0.1899(2)	0.058(3)
C11	0.3365(6)	0.0937(5)	0.3023(2)	0.043(3)
C12	0.3154(7)	0.0418(5)	0.3329(2)	0.054(3)
C13	0.2261(7)	0.0620(6)	0.3637(2)	0.063(3)
C14	0.1523(8)	0.1330(6)	0.3651(3)	0.066(4)
C15	0.1725(7)	0.1860(5)	0.3353(3)	0.069(4)
C16	0.2592(7)	0.1661(5)	0.3035(2)	0.054(3)
C17	0.2769(9)	0.2269(5)	0.2714(2)	0.064(4)
C18	0.2857(9)	0.2449(6)	0.2025(3)	0.084(4)
C19	0.0918(7)	0.1673(5)	0.2290(3)	0.073(4)
C21	0.6085(6)	-0.0066(4)	0.2802(2)	0.039(3)
C22	0.5843(8)	-0.0881(5)	0.2777(2)	0.056(3)
C23	0.6940(9)	-0.1428(6)	0.2905(2)	0.070(4)
C24	0.8271(10)	-0.1151(6)	0.3048(2)	0.073(4)
C25	0.8553(9)	-0.0361(7)	0.3074(2)	0.069(4)
C26	0.7454(8)	0.0181(5)	0.2951(2)	0.053(3)
C27	0.7812(7)	0.1061(5)	0.2980(2)	0.063(4)
C28	0.6610(11)	0.1291(6)	0.3588(2)	0.082(5)
C29	0.6855(9)	0.2367(5)	0.3121(3)	0.091(5)
C31	0.3363(6)	0.0073(3)	0.2267(2)	0.034(3)
C32	0.2068(7)	-0.0303(4)	0.2406(2)	0.049(3)
C33	0.1056(8)	-0.0688(5)	0.2166(3)	0.067(4)
C34	0.1308(9)	-0.0717(5)	0.1784(3)	0.072(4)
C35	0.2573(8)	-0.0361(5)	0.1637(2)	0.069(4)
C36	0.3602(7)	0.0033(4)	0.1875(2)	0.045(3)
C37	0.4924(7)	0.0444(5)	0.1704(2)	0.064(4)
C38	0.6685(10)	-0.0600(5)	0.1823(3)	0.081(4)
C39	0.7556(10)	0.0744(6)	0.1801(3)	0.094(5)
<i>Molekül B</i>				
Si2	0.25558(18)	0.24934(12)	0.01653(5)	0.0444(7)
N4	0.4882(6)	0.2835(4)	0.0765(2)	0.055(3)
N5	0.0637(6)	0.1264(4)	0.0559(2)	0.058(3)
N6	0.4245(6)	0.1543(3)	-0.0441(2)	0.058(3)
C41	0.3913(7)	0.3254(4)	-0.0026(2)	0.042(3)
C42	0.3485(8)	0.3743(5)	-0.0336(2)	0.059(3)
C43	0.4415(9)	0.4289(5)	-0.0500(2)	0.063(3)
C44	0.5844(9)	0.4381(5)	-0.0346(2)	0.066(3)
C45	0.6330(8)	0.3927(5)	-0.0039(2)	0.059(3)
C46	0.5378(7)	0.3360(4)	0.0123(2)	0.047(3)
C47	0.5935(7)	0.2848(5)	0.0448(2)	0.056(3)
C48	0.4783(10)	0.3602(5)	0.0956(3)	0.077(4)
C49	0.5313(9)	0.2197(7)	0.1029(3)	0.093(5)
C51	0.1382(6)	0.2991(5)	0.0543(2)	0.047(3)
C52	0.1097(7)	0.3802(5)	0.0523(2)	0.060(3)
C53	0.0213(8)	0.4206(6)	0.0784(3)	0.078(4)
C54	-0.0355(9)	0.3793(7)	0.1088(3)	0.084(4)
C55	-0.0090(8)	0.3006(6)	0.1126(3)	0.076(4)
C56	0.0752(7)	0.2581(6)	0.0858(2)	0.060(4)
C57	0.1021(9)	0.1700(5)	0.0906(2)	0.068(4)
C58	-0.0970(8)	0.1276(7)	0.0488(3)	0.091(5)
C59	0.1257(11)	0.0471(5)	0.0571(3)	0.097(5)
C61	0.1247(7)	0.2251(4)	-0.0243(2)	0.043(3)
C62	-0.0059(7)	0.2686(4)	-0.0308(2)	0.058(3)
C63	-0.1030(7)	0.2574(5)	-0.0603(2)	0.070(4)
C64	-0.0735(8)	0.1984(5)	-0.0860(3)	0.070(4)
C65	0.0497(9)	0.1515(5)	-0.0814(2)	0.063(4)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a (Å ²)
C66	0.1498(7)	0.1619(4)	-0.0509(2)	0.051(3)
C67	0.2865(7)	0.1081(4)	-0.0464(2)	0.063(4)
C68	0.4593(9)	0.1922(5)	-0.0806(2)	0.081(4)
C69	0.5498(9)	0.1027(6)	-0.0321(3)	0.091(4)

^a U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalen U_{ij} -Matrix.

vergleichbar mit denen, wie sie auch in anderen Silicium-penta- [39] oder hexakoordinierten [40] Silanen und im Ar_3GeH (**10a**) [11] gefunden werden und belegen nachdrücklich den isostrukturellen Charakter von **10** und **10a** im Festkörper. Die Bindungslängen $d(Si-H)$ (das Proton am Silicium-Atom ist röntgenographisch lokalisiert und frei verfeinerbar) und $d(Si-C_{ipso})$ zeigen mit 141/150 und 187.7(6) pm (Durchschnittswert) im Vergleich zu anderen Arylsilanen keine Auffälligkeiten.

Die Annäherung der Stickstoff-Liganden auf das Silicium-Zentrum erfolgt von der gegenüberliegenden Seite einer zweiten Silicium-Aminophenylbindung; die $N \rightarrow Si$ -Abstände liegen mit 298 bis 304 pm im Bereich einer nur "lockeren" Koordination, denn entsprechende $N \rightarrow Si$ -Abstände in Silicium-penta- und hexakoordinierten Verbindungen sind um *ca.* 75 bzw. 30 pm kürzer. Eine genaue Betrachtung der Ausrichtung der Aminomethylgruppen belegt, daß die $Si-H$ -Funktion nicht an der Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen beteiligt ist. Damit in Übereinstimmung sind auch die Strukturbefunde an der analogen Fluorverbindung [31*], s.u. Mit den hier gefundenen $Si-N$ -Wechselwirkungen ergibt sich jetzt ein nahezu vollständiges Bild

einer $Si^{(n)}-N$ -Abstands-"Rangfolge" (n = Koordinationszahl) mit $Si-N$ -Abständen von $d(Si^{(3)}=N) \approx 157$ [41], $d(Si^{(4)}=N) \approx 157-162$ [41,42], $d(Si^{(4)}-N) \approx 164-178$ [43], $d(Si^{(5)} \leftarrow N) \approx 190-235$ [19,20], $d(Si^{(6)} \leftarrow N) \approx 260-280$ [40] und $d(Si^{(7)} \leftarrow N) \approx 298-304$ pm.

Für den Aufbau hoher Silicium-Koordinationszahlen müssen bestimmte elektronische und sterische Voraussetzungen in der Silicium-Ligand-Koordinationsphäre erfüllt sein: Obwohl der Chlorsubstituent im Tris(aminophenyl)-Derivat **11** eine höhere Elektronegativität aufweist als das hydridische Wasserstoffatom in **10**, liegt in **11** – zumindest in Lösung – kein höher koordiniertes Silicium-Atom vor. Der Grund hierfür ist offensichtlich im größeren sterischen Anspruch des Chlorsubstituenten zu suchen, denn der Austausch gegen einen kleineren Fluorrest bewirkt trotz Erniedrigung der Si -Elektrophilie wiederum die Koordination der drei Stickstoff-Donorgruppen an das Silicium-Zentrum [31*]; die $N \rightarrow Si$ -Donorabstände sind von vergleichbarer Größenordnung (*ca.* 301 pm). Das Zusammenspiel zwischen elektronischen und sterischen Einflüssen auf das Silicium-Atom zeigt sich auch beim Ersatz des Wasserstoffs in **10** gegen einen weiteren Aminophenylrest (in **12**), der keine Si -Octa-

TABELLE 3. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **10** mit Werten weiterer Triarylsilane Ph_3SiR

	10(A) d.A.	10(B) d.A.	Ph_3SiH [33]	$Ph_3SiCOMe$ [34]	Ph_3SiNCS [35]	Ph_3SiCF_3 [36]	Ph_3SiS^- [37]	Ph_3SiPh [38]
Si-Ar1	187.2(7)	188.0(7)	183.8(14)	186.0(14)	185.2(5)	185.9(3)	188.3(3)	187.7(2)
Si-Ar2	188.2(6)	187.6(7)	185.5(13)	186.4(14)	184.6(4)	186.0(3)	188.6(3)	187.7(2)
Si-Ar3	187.7(6)	187.4(6)	186.2(13)	186.7(14)	185.4(5)	185.5(3)	187.7(3)	187.7(2)
Si-R	141(4)	150(4)	149(3)	192.6(14)	173.5(5)	192.3(3)	207.9(1)	187.7(2)
Si...N1	300.0(6)	298.1(6)						
Si...N2	303.9(6)	300.9(6)						
Si...N3	299.7(3)	304.3(6)						
C-C(Ar1)	138.2(12)	138.8(10)	139.0(18)	139.5	138.1(6)	138.1(4)		138.3(3)
C-C(Ar2)	138.2(12)	138.0(12)	138.9(24)	138.3	138.1(5)	137.9(4)		138.3(3)
C-C(Ar3)	138.0(11)	137.8(10)	139.4(23)	138.7	138.0(5)	137.9(4)		138.3(3)
R-Si-Ar1	111.5(16)	113.1(14)	106.7(14)	107.6(6)	105.8(2)	106.4(1)	110.0(1)	108.1(1)
R-Si-Ar2	110.8(15)	109.2(16)	106.3(16)	105.5(6)	107.4(2)	105.6(1)	110.7(1)	110.0(1)
R-Si-Ar3	111.1(16)	114.0(15)	110.7(14)	109.1(6)	105.7(2)	106.8(1)	111.6(1)	110.0(1)
Ar1-Si-Ar2	108.6(3)	107.8(3)	112.4(7)	112.2(6)	111.9(2)	113.1(1)	108.2(2)	110.0(1)
Ar1-Si-Ar3	106.2(3)	106.1(3)	110.8(6)	111.3(6)	113.6(2)	112.1(1)	108.3(2)	110.0(1)
Ar2-Si-Ar2	108.5(3)	106.3(3)	109.8(7)	110.5(6)	111.8(2)	112.2(1)	107.9(2)	108.1(1)

koordination bewirkt, sondern durch die jetzt vorhandene sterische Überladung am Silicium sogar die drei übrigen N → Si-Donorkontakte bricht. Dies belegt eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung an der tetra(aminophenyl)-substituierten Verbindung **12**, in der das Silicium-Zentralatom im kristallinen Zustand und auch in Lösung tetrakoordiniert vorliegt.

4. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Si}$ (**12**)

Durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten *n*-Hexan-Lösung auf -35°C wird Verbindung **12** in Form farbloser Prismen isoliert. Diese kristallisieren pseudo tetragonal in der Raumgruppe

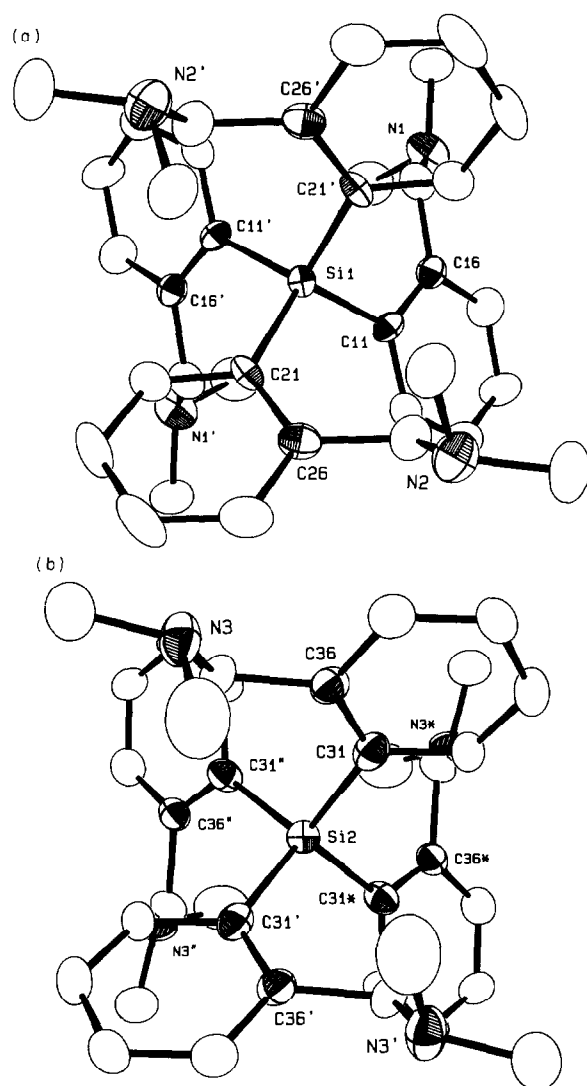


Abb. 2. Molekülstruktur von **12** im Kristall (A: oben (a); lokale C_2 -Symmetrie; B: unten (b); lokale S_4 -Symmetrie; ORTEP; ohne Wasserstoffatome; 30% Ellipsoide).

TABELLE 4: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2) für **12**

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Molekül A				
Si1	1/2	1/4	0.21412(4)	2.25(3)
N1	0.6243(3)	0.3807(2)	0.1125(1)	5.1(1)
N2	0.6152(3)	0.1192(3)	0.3164(1)	4.6(1)
C11	0.5791(3)	0.2090(3)	0.1809(1)	2.6(1)
C12	0.5959(3)	0.1314(3)	0.1795(1)	3.4(1)
C13	0.6531(3)	0.1000(3)	0.1544(1)	4.6(1)
C14	0.6938(3)	0.1458(3)	0.1308(1)	4.9(1)
C15	0.6789(3)	0.2261(3)	0.1306(1)	4.9(1)
C16	0.6223(3)	0.2598(3)	0.1540(1)	3.2(1)
C17	0.6085(3)	0.3462(3)	0.1523(1)	4.0(1)
C18	0.5682(4)	0.3524(3)	0.0844(1)	7.3(2)
C19	0.6274(4)	0.4669(3)	0.1150(1)	5.3(1)
C21	0.4551(2)	0.1726(2)	0.2472(1)	2.7(1)
C22	0.3751(3)	0.1648(3)	0.2483(1)	3.8(1)
C23	0.3357(3)	0.1126(4)	0.2736(1)	4.9(1)
C24	0.3780(3)	0.0633(3)	0.2970(1)	5.3(1)
C25	0.4583(3)	0.0666(3)	0.2963(1)	5.2(1)
C26	0.4991(3)	0.1212(3)	0.2722(1)	3.5(1)
C27	0.5874(3)	0.1251(3)	0.2755(1)	4.4(1)
C28	0.5926(3)	0.1864(3)	0.3394(1)	4.7(1)
C29	0.7000(3)	0.1089(3)	0.3164(1)	5.4(1)
Molekül B				
Si2	0	1/4	5/8	2.99(3)
N3	-0.1478(3)	0.3394(2)	0.5182(1)	4.7(1)
C31	-0.0708(3)	0.1929(3)	0.5916(1)	3.5(1)
C32	-0.0699(2)	0.1122(3)	0.5934(1)	3.7(1)
C33	-0.1157(3)	0.0658(3)	0.5693(1)	4.6(1)
C34	-0.1670(3)	0.0993(3)	0.5433(1)	4.6(1)
C35	-0.1700(3)	0.1805(3)	0.5410(1)	4.3(1)
C36	-0.1212(2)	0.2277(3)	0.5643(1)	3.5(1)
C37	-0.1286(3)	0.3162(3)	0.5582(1)	4.1(1)
C38	-0.0846(5)	0.3237(4)	0.4920(2)	8.5(2)
C39	-0.1690(3)	0.4200(4)	0.5161(1)	5.9(1)

^a B_{eq} ist definiert als $(4/3) \times (a^2\beta_{1,1} + b^2\beta_{2,2} + c^2\beta_{3,3})$.

$I4_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 1699.7(4)$ und $c = 3398.9(17)$ pm [44*]. Wie im Tris(aminophenyl)silan **10** befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle A und B, die sich in ihrer Geometrie nur unwesentlich unterscheiden, in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Beide Moleküle liegen auf einer zweizähligen Achse, wobei B noch zusätzlich über ein Inversionszentrum verfügt und damit $\bar{4}$ Symmetrie aufweist. Für die Konformation der Moleküle im Kristallverband sind mehrheitlich schwache *inter*-molekulare van der Waals Kontakte ausschlaggebend. Störungen, die eine Abweichung von den idealen Tetraedergeometrien am zentralen Silicium-Atom bewirken, sind dagegen auf überwiegend *intramolekulare* Wechselwirkungen in der sterisch stark überladenen Ligandensphäre zurückzuführen. Alle *inter* molekularen Abstände liegen oberhalb von 350 pm. Die vier Stickstoffatome des Aminophenylligandengerüsts sind mit Abständen zwischen 457 bis 462 pm vom Silicium-

Zentrum weggerichtet und bilden damit keine Kontakte aus. Das Molekülpaar A, B ist in Abb. 2 dargestellt; Tabelle 4 enthält die Atomkoordinaten, in Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu Werten anderer homoleptischer tetra-substituierter Verbindungen der 14. Gruppe aufgelistet.

5. Diskussion und Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen, daß (Aminomethyl)phenyl-Substituenten geeignet sind, höhere Koordinationszahlen am Silicium-Atom sowohl in Lösung als auch im Festzustand zu stabilisieren. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten derartiger Organosilicium-Verbindungen mit den Werten von Si-phenyl-substituierten Analoga weist in allen Fällen eine Tendenz zur Höherkoordination dann nach, wenn noch andere Silicium-Substituenten zugegen sind; es liegen dann temperaturabhängige Gleichgewichte tetra- und pentakoordinierter Spezies vor. Insbesondere Chlorsubstituenten begünstigen eine Höherkoordination am Silicium-Zentrum, die mit repulsiven, sterischen Wechselwirkungen konkurriert, so daß für drei- und besonders vierfach (dimethylaminomethyl)phenyl-substituierte Verbindungen höhere Silicium-Koordinationszahlen nicht mehr zugelassen werden. Im Festzustand sind auch kleine Änderungen in der Peripherie des Ligandensystems deutlich durch entsprechende Änderungen in den Bindungsabständen, besonders in

den N → Si-Kontakten, nachzuweisen. Dabei gelingt es erstmals, diese Koordinationseffekte direkt mit Befunden aus Reaktivitätsstudien in Beziehung zu setzen; dies gilt auch für Si=C-Mehrfachbindungssysteme.

Ein Sonderfall stellt $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{SiH}$ (**10**) mit drei (Aminomethyl)phenyl-Substituenten und einem H-Atom am Silicium dar. Der geringe Raumanspruch des Wasserstoff-Atoms ermöglicht eine schwache, aber deutlich ausgeprägte Wechselwirkung der Substituent-N-Atome mit dem Silicium-Koordinationszentrum, so daß letzteres heptakoordiniert vorliegt. Damit läßt sich eine komplette Reihe von Si–N-Abständen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Silicium-Atoms aufstellen.

Diese Höherkoordination für **10** ist auch in Lösung wirksam, wie sich aus der ^{29}Si -NMR-Resonanz ablesen läßt. Wasserstoffbrücken-Bindungen $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Si}$ lassen sich dagegen ausschließen: Die (Aminomethyl)phenyl-Substituenten weisen eindeutig auf Silicium als Koordinationszentrum, ein Vergleich mit der analogen Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{SiF}$ [**31***] ergibt analoge Werte. Zudem sollte die Si–H-Funktion zweifelsfrei $\text{Si}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ polarisiert sein, wie entsprechende Rechnungen ergeben [51]. Das Konzept der Silicium-Heptakoordination wird durch die Strukturbestimmung an der tetrakis-(Dimethylaminomethyl)phenyl-Verbindung **12** gestützt, die keine Si–N-Wechselwirkungen unter 350 pm aufweist. Diese Wechselwirkung ist für **12** offensichtlich aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. Hierzu trägt auch bei, daß eine

TABELLE 5. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **12** mit Werten weiterer homoleptischer, tetrasubstituierter Verbindungen der 14. Gruppe ^a

	12 (A) C ₂ ; d.A.	12 (B) S ₄ ; d.A.	Ph ₄ C S ₄ ; [45]	Ph ₄ Si S ₄ ; [38]	Ph ₄ Ge S ₄ ; [46]	Ph ₄ Sn S ₄ ; [47]	Ph ₄ Pb S ₄ ; [48]	(C ₆ H ₁₁) ₄ Si C ₂ ; [49]	(C ₆ F ₅) ₄ Si S ₄ ; [50]
Si–R1	189.0(3)	192.9(4)	155.1(3)	187.7(2)	195.15(6)	213.9(4)	219(3)	190.9(5)	186.6(4)
Si–R2	189.2(3)	192.9(4)	155.1(3)	187.7(2)	195.15(6)	213.9(4)	219(3)	191.4(5)	186.6(4)
Si–R3	189.0(3)	192.9(4)	155.1(3)	187.7(2)	195.15(6)	213.9(4)	219(3)	190.9(5)	186.6(4)
Si–R4	189.2(3)	192.9(4)	155.1(3)	187.7(2)	195.15(6)	213.9(4)	219(3)	191.4(5)	186.6(4)
Si ⋯ N1	461.6(4)	466.8(5)							
Si ⋯ N2	456.9(4)	466.8(5)							
Si ⋯ N3	461.6(4)	466.8(5)							
Si ⋯ N4	456.9(4)	466.8(5)							
C–C(R1)	138.0(5)	138.2(5)	138.9(3)	138.3(3)	138.0(1)	137.8(7)	139.7(–)	153.4(7)	138.3(5)
C–C(R2)	139.1(5)	138.2(5)	138.9(3)	138.3(3)	138.0(1)	137.8(7)	139.7(–)	153.4(7)	138.3(5)
C–C(R3)	138.0(5)	138.2(5)	138.9(3)	138.3(3)	138.0(1)	137.8(7)	139.7(–)	153.5(7)	138.3(5)
C–C(R4)	139.1(5)	138.2(5)	138.9(3)	138.3(3)	138.0(1)	137.8(7)	139.7(–)	153.5(7)	138.3(5)
R1–Si–R2	112.8(1)	107.4(2)	106.8(2)	108.1(1)	108.8(2)	111.2(2)	111.5(–)	106.8(2)	105.1(2)
R1–Si–R3	106.5(2)	110.5(1)	110.8(2)	110.0(1)	109.8(2)	108.6(1)	108.5(–)	114.8(3)	111.7(1)
R1–Si–R4	108.9(1)	110.5(1)	110.8(2)	110.0(1)	109.8(2)	108.6(1)	108.5(–)	107.3(1)	111.7(1)
R2–Si–R3	108.9(1)	110.5(1)	110.8(2)	110.0(1)	109.8(2)	108.6(1)	108.5(–)	107.3(1)	111.7(1)
R2–Si–R4	107.1(2)	110.5(1)	110.8(2)	110.0(1)	109.8(2)	108.6(1)	108.5(–)	114.1(3)	111.7(1)
R3–Si–R4	112.8(1)	107.4(2)	106.8(2)	108.1(1)	108.8(2)	111.2(2)	111.5(–)	106.8(2)	105.1(2)

^a Die Angabe der lokalen Symmetrie am Zentralatom erfolgt mit dem Literaturzitat.

Abweichung von der Tetraedersymmetrie mit einem vergleichsweise hohen Energieaufwand verbunden wäre. Homoleptische Tetraarylsilane und deren Homologe L_4M kristallisieren vorwiegend in tetragonalen Raumgruppen (Tab. 5) [52]. Dies ist hauptsächlich auf die günstige Gitterenergie für eine Tetraedersymmetrie (S_4) zurückzuführen, die nicht nur für das Molekül selbst günstig ist, sondern auch für den ganzen Kristall zur Energieminimierung führt. Dieser Effekt ist vom Platzbedarf der Liganden L abhängig, führt aber beim Germanium i.a. zu einer optimalen Annäherung an die Tetraedergeometrie. Sowohl *inter-* als auch *intramolekulare* N → Si-Kontakte würden durch Erhöhung der Koordinationszahl am Silicium zu einer Symmetrierniedrigung führen und damit die Gitterenergie erniedrigen – ein Effekt, der durch den geringen Energiegewinn als Folge einer Ausbildung von N → Si-Donorwechselwirkungen nicht ausgeglichen werden kann. Damit wird eine Koordinationszahl-Erhöhung am Silicium in homoleptischen Verbindungen (z.B. **12**) unwahrscheinlich.

Diese symmetriedominierte Argumentation entfällt für **10**, so daß auch schwache N → Si-Kontakte zum Tragen kommen können. Die damit einhergehende Koordinationsaufweitung am Silicium-Zentrum wird besonders beim Vergleich der Winkel H–Si–C_{aryl} in **10(A)**/**10(B)** mit entsprechenden Winkeln R–Si–C_{aryl} in Verbindungen Ar₃SiR (Tab. 3) augenfällig. Ähnliche Winkelverhältnisse wie in **10** findet man im [Ph₃SiS][–]Na⁺·3H₂O [37], was auf die Anion-Natur und die damit verbundenen elektrostatischen Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann.

Wenn auch damit für **10** zusätzlich schwache N → Si-Kontakte im Sinne einer Silicium-Heptakoordination sicher nachgewiesen sind, so muß – vor allem auch im Hinblick auf die Silicium-Tetraoordination im [C₆H₄CH₂N(CH₃)₂]₃SiCl (**11**) – offen bleiben, ob heptakoordinierte Spezies als reaktive Zwischenstufen in der Organosilicium-Chemie eine Rolle spielen. Dagegen kann mit den hier vorgestellten Ergebnissen ein sicherer und auch quantifizierbarer Zusammenhang zwischen reaktionskinetischen Untersuchungen zur nucleophilen Substitution am Silicium-Atom und strukturellen Aspekten an pentakoordinierten Organosilicium-Verbindungen aufgezeigt werden.

6. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, entgasten Lösungsmitteln und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsprodukte wurden durch die Aufnahmen von Massen- und NMR-(¹H, ¹³C, ²⁹Si)Spektren identifiziert. Dabei erfolgte die Registrierung der Massen-

spektren – auch zur Überprüfung der Reinheit der Organosilicium-Verbindungen – z.T. mit Hilfe der GC/MS-Analysentechnik. Die Massenspektren wurden wahlweise mit einem Varian-MAT-Spektrometer 311A bzw. durch GC/MS-Messungen mit einem Gerät der Firma Finnigan MAT, gekoppelt mit einem Kapillarsäulengaschromatographen CP9000 der Firma Chrompack, registriert. Aufnahmebedingungen: Elektronenstoßionisation, Elektronenstrom 300 μA, Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 250°C; diese Spektren werden mit "EI" gekennzeichnet. Chemische Ionisation ("CI") erfolgt mit Methanol als Reaktandgas. Zu NMR-Untersuchungen wurden die Proben in CDCl₃ oder C₆D₆ als Lösungsmittel und internen Standard (²⁹Si: TMS) vermessen. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens (¹H-entkoppelt). Die chemischen Verschiebungen der ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-Kerne werden in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten J in Hz. Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in früheren Arbeiten detailliert beschrieben wurden [53]; die elementaranalytischen Untersuchungen wurden am hiesigen Institut durchgeführt. Li^tBu (1.7-molare Lösung in n-Pentan) und die verwendeten Chlorsilane sind im Handel erhältlich.

6.1. *o*-Lithium-*N,N*-dimethylbenzylamin; C₆H₄CH₂NMe₂Li (LiR)

Die Darstellung der Organolithiumverbindung erfolgt in Anlehnung an die Literatur [9] aus 225.3 ml (1.50 mol) Dimethylbenzylamin (in 400 ml Diethylether) und 140 ml (1.40 mol) *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan). Nach Mischung beider Komponenten färbt sich die Lösung orange und das Lithiumorganyl fällt als weißer Feststoff aus. Das Salz wird über eine Fritte von der Lösung abgetrennt und mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 166 g (84%) an feinkristallinem Produkt.

Die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-substituierten Chlorsilane **1**, **2**, **4** und **5** wird unter Lit. [7] und [10] beschrieben; das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **5** ist Gegenstand einer gesonderten Mitteilung [18].

6.2. **3**: [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]silan

22.90 ml (0.20 mol) SiCl₄ werden in 300 ml Diethylether auf 0°C abgekühlt und mit 14.20 g (0.20 mol) *o*-Lithium-*N,N*-dimethylbenzylamin versetzt. Nach 3 h wird die Mischung auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Der ausgefällte weiße Feststoff wird an-

schließend über eine Fritte von der farblosen Lösung getrennt, das überschüssige SiCl_4 wird abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in Ether aufgenommen und zu einer auf 0°C abgekühlten Ether/ LiAlH_4 -Suspension (7.60 g LiAlH_4 , 0.20 mol) getropft. Nach 12 h Reaktionszeit bei RT werden Feststoff und Lösung voneinander getrennt; durch destillative Aufarbeitung wird **3** bei 110°C (10^{-1} mbar) als farblose Flüssigkeit rein isoliert (13.20 g, 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.8 (s, 6H, NCH_3); 3.1 (s, 2H, NCH_2); 4.5 (s, 3H, $^1J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) = 198.7$ Hz, SiH_3); 6.8 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1$ Hz), 7.0–7.1 (m, 2H), 7.8 (d, 1H, CH= , $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 43.2 (NCH_3); 63.2 (NCH_2); 125.8, 126.7, 130.1 (CH=); 131.5 (C_q); 138.9 (CH=); 146.0 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ -71.5 (qd, $^1J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 198.7$ Hz, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.3$ Hz). IR (THF-Diff., cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2052.5 (w), 2139.5. MS (CI): m/e (%) = 165 (M^+ , 100), 150 ($\text{M}^+ - 15$, 1), 134 (1). Gef.: C, 65.21; H, 9.01; N, 8.22; Si, 8.37. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NSi}$ (165.31) ber.: C, 65.39; H, 9.15; N, 8.47; Si, 16.99%.

6.3. 6: Chlor-bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silan

1 ml Trichlorsilan (10 mmol) werden in einem 250 ml Kolben mit Tropftrichter in 100 ml Diethylether vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird die Lithiumverbindung LiR (2.82 g, 20 mmol), suspendiert in 70 ml Ether, langsam zugetropft. Nach 4 h Reaktionszeit wird der LiCl -Niederschlag von der farblosen Lösung abgetrennt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 2.60 g (79%) an Chlorsilan **6** (Smp.: 93°C).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.7 (s, 12H, NCH_3); 3.3, 3.4 (dd, 4H, $^2J(^1\text{H}^1\text{H}) = 13.7$ Hz, NCH_2 , AB-System); 5.9 (s, 1H, SiH); 6.9–7.9 (m, 8H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 45.3 (NCH_3); 63.7 (NCH_2); 127.2, 127.6, 128.3, 129.7 (CH=); 136.0, 143.8 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ -54.2 ppm ($^1J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 287.0$ Hz). IR (THF-Diff., cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2147. MS (EI): m/e (%) = 332 (M^+ , 0.5), 297 ($\text{M}^+ - 35$, 8), 274 ($\text{M}^+ - 58$, 11), 198 ($\text{M}^+ - 134$, 60), 58 (100). Gef.: C, 64.49; H, 7.48; Cl, 10.48; N, 8.27; Si, 8.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{Si}$ (332.95) ber.: C, 64.93; H, 7.57; Cl, 10.65; N, 8.41; Si, 8.44%.

6.4. 7: Bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silan

3 g (8.2 mmol) Dichlorsilan **4** werden in 40 ml Diethylether gelöst und bei RT zu 40 ml einer LiAlH_4 /Ether-Suspension (0.31 g LiAlH_4 , 8.2 mmol) getropft. Nach 12 h Reaktionszeit wird für weitere 6 h zum Sieden erhitzt. Der Feststoff wird über eine Fritte von der Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Es verbleiben 2 g (82%) **7** als farbloser, öliges Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.16 (s, 12H, NCH_3); 3.7 (s, 4H, NCH_2); 4.9 (s, 2H, SiH_2); 7.1–7.4 (m, 8H, CH=).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.1 (NCH_3); 61.3 (NCH_2); 127.1, 129.0, 129.5 (CH=); 136.5 (C_q); 137.3 (CH=); 140.9 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -49.2 ppm ($^1J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 210.0$ Hz). IR (THF-Diff., cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2154 (vs), 2098.5 (vs). MS (EI): m/e (%) = 298 (M^+ , 15), 254 ($\text{M}^+ - 44$, 55), 240 ($\text{M}^+ - 58$, 67), 164 ($\text{M}^+ - 134$, 100), 58 (60). Gef.: C, 72.35; H, 8.70; N, 9.21; Si, 9.36. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ (298.51) ber.: C, 72.43; H, 8.78; N, 9.38; Si, 9.41%.

6.5. 8: Dichlor-[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-vinylsilan und 9: Chlor-[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-vinylsilan

0.2 mol (32.30 g) Trichlorvinylsilan werden in 500 ml Diethylether vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Dazu werden 0.20 (für **9**: 0.40) mol des Lithiumorganyls (28.20; 56.40 g) gegeben. Nach 4 h wird die Mischung auf RT erwärmt und noch weitere 12 h gerührt. Der ausgefällte weiße Feststoff wird von der Lösung abgetrennt; nach Abkondensieren des Lösungsmittels werden die Chlorvinylsilane **8** und **9** als farblose Flüssigkeit (**8**: 46.80 g, 90%; Sdp.: 110 – $130^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar) bzw. als schwach gelber, stark öliges Feststoff (**9**: 61.00 g, 85%) isoliert.

8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.0 (s, 6H, NCH_3); 3.4 (s, 2H, NCH_2); 5.9–6.7 (m, 3H, CH=CH_2); 7.1 (m, 1H, CH=); 7.4 (m, 3H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 44.7 (NCH_3); 62.2 (NCH_2); 126.1, 127.3 (CH=); 130.6 (CH=CH_2); 131.3 (CH=); 132.2 (C_q); 136.5 (CH=CH_2); 139.2 (CH=); 144.46 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -38.7 ppm. MS (CI): m/e (%) = 260 (M^+ , 12); 225 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100); 190 ($\text{M}^+ - 26$, 38); 139 ($\text{Cl}_2\text{SiCH=CH}_2$, 7). Gef.: C, 50.93; H, 6.01; Cl, 27.01; N, 5.41; Si, 10.93. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (260.24) ber.: C, 50.77; H, 5.81; Cl, 27.25; N, 5.38; Si, 10.79%.

9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.0 (s, 12H, NCH_3); 3.6 (s, 4H, NCH_2); 5.8–6.9 (m, 3H, CH=CH_2); 7.6, 8.1, 8.4 (je s, 8H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 44.9 (NCH_3); 63.3 (NCH_2); 126.0, 127.3, 129.1 (CH=); 133.8 (CH=CH_2); 134.4 (C_q); 134.6 (CH=CH_2); 135.3 (CH=); 143.8 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -27.7 ppm. MS (CI): m/e (%) = 358 (M^+ , 10); 323 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100); 252(1); 137(1). Gef.: C, 58.33; H, 7.04; Cl, 15.59; N, 6.07; Si, 12.38. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNSi}$ (225.80) ber.: C, 58.52; H, 7.14; Cl, 15.70; N, 6.20; Si, 12.44%.

6.6. 10: Tris[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silan

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung aus 0.99 ml (10 mmol) Trichlorsilan in 500 ml Diethylether werden 4.23 g (30 mmol) RLi gegeben. Die weiße Suspension wird 3 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf RT erwärmt. Nach weiteren 12 h wird das ausgefällte Lithiumchlorid über eine Fritte von der Lösung abgetrennt; nach Einengen der Lösung

auf 200 ml kristallisiert das Produkt aus (3.87 g, 90%; Smp.: 124°C).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.9 (s, 18H, NCH_3); 3.6 (s, 6H, NCH_2); 5.8 (s, 1H, SiH); 7.1–7.8 (m, 12H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 44.5 (NCH_3); 64.9 (NCH_2); 126.2, 128.2, 128.4, 137.2 (CH=); 138.6, 145.3 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ -34.9 ppm (d, $^1J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 226.4$ Hz). IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2189.5 (s), 2173.3 (s). MS (CI): m/e (%) = 430 (R_3Si^+ , 28), 387 (11), 371 (10), 328 (18), 297 ($\text{M}^+ - \text{R}$, 100). Gef.: C, 74.26; H, 8.35; N, 9.41; Si, 6.58. $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Si}$ (431.21) ber.: C, 75.17; H, 8.58; N, 9.74; Si, 6.49%.

6.7. 11: Chlor-tris[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silan

4.31 g (10 mmol) von **10** und 1.30 g (10 mmol) N-Chlor-Succinimid werden bei 0°C zu 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Die weiße Suspension wird nach 5 h auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Danach wird der weiße Feststoff über eine Fritte von der Lösung getrennt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleiben 3.70 g (80%) eines weißen, festen Produktes (**11**).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 2.1 (s, 18H, NCH_3); 3.8 (s, 6H, NCH_2); 7.1–8.1 (m, 12H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 44.4 (NCH_3); 63.5 (NCH_2); 125.6, 130.1, 132.8 (CH=); 136.4 (C_q); 136.7 (CH=); 145.9 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ +1.26 ppm. MS (CI): m/e (%) = 403 ($\text{M}^+ + 1$, 3), 366 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 268 (7). Gef.: C, 69.38; H, 7.60; Cl, 7.58; N, 8.95; Si, 5.89. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{ClN}_3\text{Si}$ (466.15) ber.: C, 69.57; H, 7.78; Cl, 7.61; N, 9.01; Si, 6.03%.

6.8. 12: Tetrakis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silan

1.69 g (10 mmol) Tetrachlorsilan werden in 500 ml Diethylether vorgelegt und auf -20°C abgekühlt. Anschließend werden 5.64 g (40 mmol) der Lithiumverbindung LiR, suspendiert in 70 ml Diethylether, langsam zugetropft. Die weiße Suspension wird 3 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf RT erwärmt. Das ausgefällte Lithiumchlorid wird nach 12 h von der Lösung abgetrennt; nach Einengen der Lösung kristallisiert das Produkt aus (3.22 g, 57%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.8 (s, 24H, NCH_3); 3.1 (dd, 8H, $^2J(^1\text{H}^1\text{H}) = 15$ Hz, NCH_2 , AB-System); 7.1–7.7 (m, 16H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 44.8 (NCH_3); 63.8 (NCH_2); 125.9, 127.9, 130.2 (CH=); 132.8 (C_q); 137.9 (CH=); 146.4 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ -11.12 ppm. MS (CI): m/e (%) = 565 ($\text{M}^+ + 1$, 77), 520 (57), 459 (4), 430 (100), 385 (17), 327 (4). Gef.: C, 76.50; H, 8.49; N, 9.89; Si, 4.92. $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}$ (564.90) ber.: C, 76.54; H, 8.56; N, 9.91; Si, 4.97%.

6.9. 15: 1,1-Dichlor-4,4-dimethyl-1-[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-2-trimethylsilyl-1-silapentan

4.68 g (18 mmol) **8** werden in 200 ml n-Pentan bei -78°C mit 10.6 ml (18 mmol) Li^tBu zusam-

mengegeben und danach auf ca. -20°C erwärmt. Dazu tropft man 5.58 g (25 mmol) Trimethylsilyltriflat. Nach Erwärmung der Mischung auf RT werden Feststoff und Lösung voneinander getrennt. **15** zersetzt sich zwar beim Versuch der destillativen Aufarbeitung, läßt sich jedoch nach Methanolyse der Reaktionslösung GC/MS-analytisch als Dimethoxyverbindung $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{OMe})_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2^1\text{Bu}$ nachweisen.

MS (CI): m/e (%) = 382 ($\text{M}^+ + 1$, 100), 367 (22), 350 (27), 324 (17), 308 (52), 224 (34).

6.10. 16: 1,3-Dichlor-1,3-bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan

4.68 g (18 mmol) **8** werden in 200 ml n-Pentan bei -78°C mit der äquimolaren Menge Li^tBu versetzt und langsam auf RT erwärmt. Nach Trennung der Lösung vom Feststoff wird **16** durch Abkondensieren des Lösungsmittels als weißer Feststoff erhalten (2.81 g, 56% bezogen auf **8**). GC/MS-Analyse: vier Strukturisomere. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum wird jedoch nur ein Isomer detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.6, 0.8 (je s, je 9H, ^tBu); 0.4–0.9 (m, 4H); 2.0 (m, 2H); 2.8 (s, 12H, NCH_3); 4.2 (m, 4H, NCH_2); 7.1–7.9 (m, 8H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 18.8, 22.0 (CH); 28.6, 29.0, 29.1, 29.5, 31.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 37.6, 38.1 (CH_2); 42.3 (NCH_3); 61.1 (NCH_2); 128.8, 130.7, 132.6, 135.7, 136.7 (CH=); (C_q)*. $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ +6.8 ppm. MS (CI): m/e (%) = 563 ($\text{M}^+ + 1$, 21), 527 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 509 (28), 507 (22), 428 (15), 280 (12).

6.11. 17: tert-Butyl-bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-vinylsilan

Zu einer Lösung aus 6.84 g (19.1 mmol) **9** in 700 ml n-Pentan werden bei -78°C 11.23 ml (19.7 mmol) Li^tBu eingetropt. Aus der intensiv gelb gefärbten Suspension fällt bei -50°C ein weißer Feststoff aus. Nach dessen Abtrennung über eine Fritte wird das n-Pentan von der Lösung abkondensiert. Es verbleiben 6.10 g eines öligen, gelben Feststoffes als Reaktionsrückstand (**17**; 84%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.2 (s, 9H, ^tBu); 1.9 (s, 12H, NCH_3); 3.3 (s, 4H, NCH_2); 5.6–6.9 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.1–7.9 (m, 8H, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 32.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 37.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 45.0 (NCH_3); 63.6 (NCH_2); 125.7, 127.7, 129.2 (CH=); 133.8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 135.8 (CH=); 136.0 (C_q); 137.8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 145.4 (C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -12.1 ppm. MS (CI): m/e (%) = 381 ($\text{M}^+ + 1$, 79), 354 (8), 324 (28), 247 (17).

* Die Signale der quartären C-Atome werden von den Resonanzlinien der tert-Butyl- und Phenylgruppen überlagert.

Als weiteres Reaktionsprodukt wird $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_2Si(^tBu)CH_2CH_2^tBu$ GC/MS-analytisch nachgewiesen. Plausible Bildungswege sind Lit. [29], N. Auner et al., zu entnehmen.

6.12. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_3SiH$ (10)

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **10** wurde ein farbloses Prisma mit den Maßen $0.28 \times 0.40 \times 1.00$ mm verwendet. Summenformel $C_{27}H_{37}N_3Si$ (431.7 a.m.u.). **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 889.0(31)$, $b = 1677.5(8)$, $c = 3471(1)$ pm und $\beta = 90.35(3)^\circ$, bestimmt aus einer least-squares-Verfeinerung von 138 Reflexen im Winkelbereich $8.1^\circ < 2\theta < 52.1^\circ$, $V = 5176 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $d_{calc} = 1.108$ g cm⁻³ und $F_{000} = 1872$. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur auf einem Einkreisdiffraktometer mit Flächendetektor (IPDS [54*] der Fa. STOE) mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) und Graphitmonochromator. Im Meßbereich $8.1^\circ < 2\theta < 52.1^\circ$ und $0^\circ < \varphi < 180^\circ$ wurden innerhalb von 24 h 35829 Reflexe nach der Rotationsmethode [55] vermessen. Insgesamt wurden 180 Aufnahmen registriert. Bei jeder dieser Aufnahmen rotierte der Kristall während der vier-minütigen Belichtung mit $\Delta\varphi = 1^\circ$ um die φ -Achse. Die Bruttointensität eines jeden Reflexes ergab sich aus der Intensität einer kreisförmigen Integrationsfläche von $d = 1.35$ mm, abzüglich des Untergrundes, wie er sich aus einer ringförmigen Fläche von $d = 1.50$ mm und einer Breite von 0.15 mm um das Reflexzentrum errechnet. Von den insgesamt 35829 erfassten Intensitäten wurden 21428 Reflexe mit negativen Werten, ausgelöschte Reflexe und Reflexe unterhalb der Beobachtungsgrenze $I < 4.3\sigma(I)$, eliminiert. Die verbleibenden 14401 Daten ergaben einen Datensatz von 4470 unabhängigen Reflexen ($R_{merge} = 0.033$). Gegen Ende der Verfeinerung mußten weitere 5 Reflexe, offensichtlich Meßfehler, entfernt werden. Mit diesem Datensatz konvergierte die least-squares-Verfeinerung von 640 Parametern und 4465 Meßwerten bei $R = 0.083$ bzw. $R_w = 0.046$. Während der Messung wurde kein Intensitätsverlust registriert. Eine Absorptionskorrektur war nicht nötig. Extinktionseffekte wurden berücksichtigt und der Extinktionsparameter ϵ zu $0.20 \cdot 10^{-6}$ verfeinert. Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden [56] und Differenz-Fouriersynthesen. Lediglich das Si-Wasserstoffatom konnte eindeutig lokalisiert und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert werden. Alle anderen Wasserstoffatome sind dagegen in idealer Geometrie ($d_{C-H} = 95$ pm) berechnet worden. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden in die Strukturfak-

torberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Lit. [57] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [58]. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus betrug die min/max Restelektronendichte $-0.30/+0.50$ e Å⁻³ bei einem maximalen shift/err von 0.003. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-IV [59] mit den Programmen SHELX-86 [56], SHELX-76 [60], ORTEP-II [61] sowie PLATON und PLUTON [62] auf einer MicroVAX 3100.

6.13. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]_4Si$ (12)

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **12** wurde ein farbloses Kristallbruchstück mit den Maßen $0.55 \times 0.60 \times 0.70$ mm verwendet. Summenformel $C_{36}H_{48}N_4Si$ (564.9 a.m.u.). **12** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Int. Tab. Nr. 88) mit den Gitterkonstanten $a = b = 1699.7(4)$ und $c = 3398.9(17)$ pm; bestimmt aus einer least-squares-Verfeinerung von 25 Reflexen im Winkelbereich $80.2^\circ < 2\theta < 96.7^\circ$, $V = 9819 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 12$, $d_{calc} = 1.146$ g cm⁻³ und $F_{000} = 3672$. Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung bei -80°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4; Enraf-Nonius) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm) und Graphitmonochromator. Im Meßbereich $1.0^\circ < 2\theta < 60.0^\circ$ ($-h, \pm k, -l$) wurden innerhalb von 219 h 7923 Reflexe registriert. Von den erfaßten Intensitäten wurden 899 Reflexe mit negativen Werten und 154 ausgelöschte Reflexe eliminiert. Die verbleibenden 6870 Daten ergaben einen Datensatz von 3671 unabhängigen Reflexen ($R_{merge} = 0.067$). 1029 Reflexe unterhalb der Beobachtungsgrenze von $I < 2.0\sigma(I)$ blieben in den Verfeinerungen unberücksichtigt. Gegen Ende der Verfeinerung mußte ein weiterer Reflex, offensichtlich ein Meßfehler, entfernt werden. Mit diesem Datensatz konvergierte die least-squares-Verfeinerung von 278 Parametern und 2641 Meßwerten bei $R = 0.096$ bzw. $R_w = 0.077$. Während der Messung wurde ein Intensitätsverlust von 22% registriert und nach der Datenreduktion korrigiert. Eine Absorptionskorrektur war ebensowenig notwendig wie die Berücksichtigung von Extinktionseffekten. Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden [56] und Differenz-Fouriersynthesen. 58% der Wasserstoffatome konnten eindeutig lokalisiert werden. Alle Wasserstoffatome sind auf dieser Basis in idealer Geometrie ($d_{C-H} = 95$ pm) berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen worden, wurden aber nicht verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Lit. [57] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [58]. Nach

dem letzten Verfeinerungszyklus betrug die min/max Restelektronendichte $-0.50/+0.63 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ bei einem maximalen shift/err von 0.001. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-IV [59] mit den Programmen SHELX-86 [56], SDP [63], ORTEP-II [61], PLATON und PLUTON [62] auf einer MicroVAX 3100. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **10** und **12** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57333, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden; oder direkt beim Autor (E.H.).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fond der Chemischen Industrie sowie der Fa. Dow Corning Limited (Barry) für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur und Bemerkungen

- G. van Koten und J.G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5393. Zu Röntgenstrukturuntersuchungen an derartigen Derivaten siehe: G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, W.M.F.G. Pontenagel, J. Kroon und A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5021. Durch den Einsatz des 2,6-Bis(dimethylamino)methylphenyl-Liganden werden sogar Triorgano-Zinn-Kationen stabilisiert: G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, A.L. Spek und J.C. Schoone, *J. Organomet. Chem.*, **148** (1978) 233.
- F. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi und C. Reyé, *J. Organomet. Chem.*, **446** (1993) C6; siehe auch Lit. [19].
- R.J.P. Corriu und C. Guérin, *J. Organomet. Chem.*, **198** (1980) 231; W.B. Farnham und R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4608; R.J.P. Corriu und M. Henner, *J. Organomet. Chem.*, **74** (1974) 1; R.J.P. Corriu, G. Dabosi und M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, **150** (1978) 27; R.J.P. Corriu, G. Dabosi und M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, **186** (1980) 25; Übersichten: R.J.P. Corriu, C. Guérin und J.J.E. Moreau, *Top. Stereochem.*, **15** (1984) 43; D.Y. Gogah und W.B. Farnham, in H. Sakurai (Hrsg.), *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Harwood, Chichester, 1985, S. 219.
- A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu und C. Reyé, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988) 101; R.J.P. Corriu, C. Guérin, B.J.L. Henner und W.W.C. Wong Chi Man, *Organometallics*, **7** (1988) 237; J.L. Bréfort, R.J.P. Corriu, C. Guérin, B.J.L. Henner und W.W.C. Wong Chi Man, *Organometallics*, **9** (1990) 2080; siehe auch Lit. [30].
- Quantenmechanische Berechnungen von Voronkov zeigen, daß die positive Kernladung am Silicium-Zentrum durch Koordination von Nucleophilen ansteigt: Yu. L. Frolov, S.G. Sherchenko und M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **292** (1985) 159.
- B.J. Helmer, R. West, R.J.P. Corriu, M. Poirier, G. Royo und A. De Saxce, *J. Organomet. Chem.*, **251** (1983) 295.
- Bei tiefen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ (1; E = Si) auf die Seite von B: H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprof, E. Herdtweck, J. Blümel, N. Auner und C. Zybilla, *Organometallics*, **12** (1993) 2162.
- H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR - Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin, 1981, S. 65.
- L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 8068; F.N. Jones und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1962) 4389; G. van Koten, A.J. Leusink und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **84** (1975) 117.
- R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, N. Auner und C. Zybilla, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 1155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1132.
- C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu und G. Royo, *Organometallics*, **7** (1988) 1006.
- Der Vergleich der ²⁹Si-NMR-Werte δ erfolgt unter Vernachlässigung möglicher sterischer Einflüsse der CH_2NMe_2 -Liganden am Phenylrest auf die Silicium-Zentren.
- Aussagen über eine elektronische Ent- oder Abschirmung am Silicium-Kern sollten allerdings unter Vorbehalt diskutiert werden, da keine lineare Korrelation zwischen den Summen der Elektronegativitäten und der chemischen Verschiebung δ der ²⁹Si-NMR-Signale besteht: Nach Berechnungen sind die dia- und paramagnetischen Beiträge zur Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ zwar von gleicher Größenordnung, jedoch von entgegengesetztem Vorzeichen [14]. Dennoch sind – unter Berücksichtigung der elektronischen und sterischen Natur der Substituenten – bei ausreichend großen Unterschieden in den chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ eines Vergleichspaares qualitative Aussagen zulässig.
- C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 5375.
- Vergleichspaare $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}/\text{RSi}(\text{OEt})_3$: P. Hensei und H.C. Marsmann, *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.*, **105** (1980) 79; vergleichende Wertung der ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Verschiebungswerte in E.A. Williams, *Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Recent Advances in Silicon-29 NMR-Spectroscopy*, **15** (1983) 235.
- ²⁹Si-NMR-Experimente von Bassindale, der den Effekt der Silicium-Pentakoordination in Reaktionen von Silanen R_3SiH mit Nucleophilen (zu R_3SiHNu) untersuchte, belegen ebenfalls eine Verschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals der Silicium-pentakoordinierten Spezies zu höherem Feld: A.R. Bassindale und J. Jiang, *J. Organomet. Chem.*, **446** (1993) C3.
- Ein Vergleich der ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Verschiebungswerte für Verbindungspaare $\text{HSi}(\text{OR})_3/\text{HSi}(\text{OR})_4^-\text{K}^+$ zeigt eine Hochfeldverschiebung für die Si-pentakoordinierten Derivate um 20–27 ppm: R.J.P. Corriu, in A.R. Bassindale und P.P. Gaspar (Hrsg.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 1991, S. 185.
- Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **5** wird an anderer Stelle publiziert: N. Auner, R. Probst, S. Gamper, G. Müller und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu und C. Reyé, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 474; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 489.
- D. Kummer, G.C. Chaudhry, J. Seifert, B. Deppisch und G. Mattern, *J. Organomet. Chem.*, **382** (1990) 345.
- N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1455; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, **6** (1987) 35; N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1467; N. Wiberg und H. Kopf, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 653.
- N. Auner, A.W. Weingartner und G. Bertrand, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 581.
- W. Ziche, N. Auner und P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4910; W. Ziche, N. Auner und J. Behm, *Organometallics*, **11** (1992) 3805.

- 24 R.J.P. Corriu, G. Lanneau und C. Priou, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1153; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1130; siehe auch Lit. [10].
- 25 N. Auner, E. Penzenstadler und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1377.
- 26 Die Synthesen der Silaethene **8b** und **9b** wurden in der üblichen Weise durch Umsetzung der Chlorvinylsilane **8** und **9** mit Li^tBu in n-Pentan als Lösungsmittel durchgeführt.
- 27 PhClSi(Cl)CH=CH₂ reagiert mit Li^tBu erwartungsgemäß zum 1,3-Disilacyclobutan (PhClSiCHCH₂Bu)₂; darüberhinaus läßt sich Ph(Cl)Si=CHCH₂Bu mit Dienen oder mit Methoxytrimethylsilan zu Additionsverbindungen umsetzen: N. Auner und V. Popkova, in Vorbereitung. Zur Erzeugung und zum Cycloadditionsverhalten von Ph₂Si=CHCH₂Bu siehe: N. Auner, W. Ziche und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 1.
- 28 N. Auner, N. Sewald, A. Wolff und W. Ziche, *Organometallics*, im Druck.
- 29 J.B. Lambert, G.-T. Wang und D.H. Teramura, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 5422; C. Dallaire und M.A. Brook, *Organometallics*, 9 (1990) 2873; N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 59.
- 30 A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu und C. Reyé, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 472; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 473; A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu und C. Reyé, *Organometallics*, 7 (1988) 1165.
- 31 In seinem Vortrag auf den Münchner Silicontagen 1992 präsentierte R.J.P. Corriu die Einkristallröntgenstrukturanalyse des Tris(aminophenyl)-Derivates R₃SiF; die Struktur von **10** wurde von uns auf der gleichen Tagung vorgestellt.
- 32 Eine Mittelung in der Lauegruppe *mmm* führt zu einem sehr hohen Mittelungs-R-Wert von 0.308, sodaß die orthorhombische oder eine höhere Symmetrie eindeutig ausscheiden.
- 33 J. Allemand und R. Gerdil, *Cryst. Struct. Commun.*, 8 (1979) 927.
- 34 P.C. Chieh und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1778.
- 35 G.M. Sheldrick und R. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 145.
- 36 H. Beckers, D.J. Brauer, H. Bürger und C.J. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 31.
- 37 W. Wojonowski, K. Peters, E.-M. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, 174 (1986) 297.
- 38 V. Gruhnert, A. Kirfel, G. Will, F. Wallrafen und K. Recker, *Z. Kristallogr.*, 163 (1983) 53.
- 39 C. Brelière, F.H. Carré, R.J.P. Corriu, M. Poirier und G. Royo, *Organometallics*, 5 (1986) 388.
- 40 C. Brelière, R.J.P. Corriu, G. Royo und J. Zwecker, *Organometallics*, 8 (1989) 1834.
- 41 N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 591.
- 42 R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C17.
- 43 E. Lukevics, O. Pudova und R. Sturkovich, in *Molecular Structure of Organosilicon Compounds* (English Edition), Ellis Harwood Limited, Chichester, England, 1989.
- 44 Nicht nur die unbefriedigenden R-Werte sind ein Hinweis auf eine tatsächlich niedrigere Symmetrie im Festkörper. So sind die Gitterkonstanten – auf der Basis des selben Reflexsatzes – mit monokliner Metrik sinnvoller zu verfeinern. Die maximale Differenz zwischen $2\theta_{\text{obs}}$ und $2\theta_{\text{calc}}$ beträgt in monokliner 0.022° gegenüber 0.201° in tetragonaler Aufstellung; für die mittlere Abweichung gilt 0.006° gegenüber 0.076°. Dies führt auch zu akzeptableren Standardabweichungen der Gitterparameter; $a = 1702.1(1)$, $b = 1699.1(1)$, $c = 3398.0(2)$ und $\gamma = 90.15(1)^\circ$. Darüber hinaus müssen Reflexe als ausgelöscht eingestuft werden, die deutlich (bis $I \leq 10 \cdot \sigma(I)$) meßbar sind. Hierfür könnten auch Baufehler im Realkristall verantwortlich gemacht werden. Rechnungen, die sich eingehend mit dem Problem der korrekten Raumgruppe und zusätzlicher Zwillingsbildung, wie sie beim Symmetrieabbau von tetragonal $I4_1/a$ nach monoklin $I2/a$ unumgänglich ist, befassen, sind im Gange. Die erwarteten Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie sind minimal. Im Zweifelsfall ist die Rechnung in höherer Symmetrie dann zu bevorzugen, wenn ein Gutteil der Wasserstoffpositionen lokalisiert werden kann: W.H. Baur und E. Tillmanns, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 42 (1986) 95.
- 45 A. Robbins, G.A. Jeffrey, J.P. Chesick, J. Donohue, F.A. Cotton, B.A. Frenz und C.A. Murillo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 2395.
- 46 P.C. Chieh, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3243.
- 47 V.K. Belsky, A.A. Simonenko, V.O. Reikhsfeld und I.E. Saratov, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 125.
- 48 V. Buseti, M. Mammi, A. Signor und A. del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 424.
- 49 A. Karipides, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 260.
- 50 A. Karipides und B. Foerst, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 3494.
- 51 H. Bock, *persönliche Mitteilung*, anl. der Verleihung der "Walter Hieber-Gastprofessur", Technische Universität München, Mai 1993.
- 52 Diese Aussage resultiert aus einer Strukturrecherche in der "Cambridge Crystallographic Data Base", Stand Juli 1991; sowie aus eigenen Arbeiten von E.H..
- 53 N. Auner und C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 909.
- 54 Allgemeine Beschreibung der Intensitätssammlung mit dem STOE IPDS: Bei der Rotationsmethode wird der Kristall während der Belichtung eines unbewegten Flächendetektors (Imaging Plate) langsam um den Betrag $\Delta\varphi$ um die φ -Achse eines Einkreisdiffraktometers gedreht (typischerweise: $\Delta\varphi = 0.1^\circ$ bei orientierenden Aufnahmen, $\Delta\varphi = 1^\circ$ bei der Datensammlung). Bei der Datensammlung grenzen die einzelnen φ -Bereiche aneinander (keine Überlappung). Man unterscheidet zwischen rotierenden (φ -Achse bewegt sich nur in einer Richtung) und oszillierenden Aufnahmen (φ -Achse führt oszillierende Bewegungen durch). Letztere liefern bei langen Belichtungszeiten oder sich schnell zersetzenden Kristallen in der Regel bessere Daten. Die Belichtung mit Röntgenstrahlung erzeugt auf der ebenen Imaging Plate (Durchmesser: 180 mm) ein metastabiles Bild in Form von F-Zentren, welches anschließend durch einen Laser-Scan (He-Ne, 632 nm, 15 mW) ausgelesen wird. Die Abtastung der Plattenoberfläche erfolgt derart, daß sich die Platte mit zunehmender Geschwindigkeit dreht und dabei ein Lesekopf vom Plattenrand ausgehend in Richtung Plattenmittelpunkt – ebenfalls mit zunehmender Geschwindigkeit – fährt. Dies ergibt eine konstante Integrationszeit von 100 μs pro Pixel (Pixeldurchmesser: 150 μm). Gleichzeitig erfaßt ein Photomultiplier die resultierende Lumineszenz (Maximum bei ca. 390 nm). Mittels eines ADC-Wandlers (16-bit) wird das elektrische Signal digitalisiert. Nach dem Auslesevorgang wird die Imaging Plate durch kurze Bestrahlung mit einer Halogenlampe für die nächste Aufnahme vorbereitet, d.h., die Restinformation wird gelöscht.
- 55 U.W. Arndt und A.J. Wonacott, *The Rotation Method in Crystallography*, North-Holland, Amsterdam, 1977.
- 56 G.M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 57 D.T. Cromer und J.D. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 3211.
- 58 D.T. Cromer und D.I. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 42 (1970) 1891.
- 59 W. Scherer, R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und

- E. Herdtweck, *STRUX-IV*, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980), TU München, Deutschland (1985, 1989).
- 60 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, A Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1976.
- 61 C.K. Johnson, *ORTEP-II*, A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, TN, USA, 1965.
- 62 A.L. Spek, *PLATON* und *PLUTON*, An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) C34.
- 63 B.A. Frenz, *Enraf-Nonius SDP-PLUS* Structure Determination Package, Version 4.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1988.