

Die Kristallstruktur der Verbindung N-Trimethylsilyl-3,4-Dimethylpyridiniumbromid

The Crystal Structure of N-Trimethylsilyl-3,4-dimethylpyridinium Bromide

Karl Hensen* und Peter Wagner[†]

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-W-6000 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **48b**, 79–81 (1993); eingegangen am 21. Februar 1992

Trimethylbromosilane, 3,4-Dimethylpyridine, Addition Compound, Crystal Structure

Trimethylbromosilane and 3,4-lutidine form a 1:1 compound which is stable at room temperature. Single crystals of this compound can be isolated by sublimation. It crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with lattice constants $a = 737,08(9)$ pm, $b = 1295,7(1)$ pm, $c = 1318,8(3)$ pm. The crystal structure was refined to $R_w = 0,042$ and proves an ionic structure.

1. Einleitung

Bei der Untersuchung von Schmelzdiagrammen binärer Systeme bestehend aus Methylhalogensilanen und tertiären Stickstoffbasen konnten zahlreiche Additionsverbindungen nachgewiesen werden [1–3]. Durch die Konstruktion der Schmelzdiagramme von Trimethylbromosilan und den sechs isomeren Lutidinen [4] gelang der Nachweis von mehreren inkongruent und zwei kongruent schmelzenden Verbindungen. Von der kongruent schmelzenden Verbindung Trimethylbromosilan·3,4-Lutidin, deren Schmelzpunkt bei 87 °C liegt, konnten Einkristalle durch Sublimation gezogen und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Bisherige Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die Additionsverbindungen zwischen Halogensilanen oder Methylhalogensilanen und tertiären Stickstoffbasen von völlig unterschiedlichem strukturellem Aufbau sein können. So wurden sowohl neutrale Additionsverbindungen mit der Koordinationszahl sechs ($\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$) [5] als auch ionische Additionsverbindungen wie $(\text{Me}_3\text{SiPy})^+\text{Br}^-$ [6] mit der Koordinationszahl vier am Zentralatom Silicium gefunden. Zengerly [7] konnte die Koordinationszahl fünf am Siliciumatom in der Verbindung $[(\text{NMI})_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ nachweisen, die von Bassindale und Stout [8] auf Grund von

^{29}Si -kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen postuliert worden war.

In dieser Arbeit soll die Struktur der kongruent schmelzenden 1:1-Verbindung aus Trimethylbromosilan und 3,4-Lutidin vorgestellt werden.

2. Einkristallzucht und Strukturbestimmung

Alle nachstehend beschriebenen Arbeitsschritte erfolgten wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz unter einer Schutzgasatmosphäre (N_2 bzw. Ar).

Die Verbindung wurde durch Zusammengeben der stöchiometrischen Mengen der beiden vorher gereinigten Komponenten dargestellt. Das Silan wurde in einer Glasampulle vorgelegt und die Base zugespritzt. Unter positiver Wärmetönung bildete sich ein weißer Niederschlag, der im Ölpumpenvakuum sechs Stunden lang von eventuell nicht umgesetzten Edukten befreit wurde. Durch Sublimation in evakuierten Glasampullen, die im unteren Bereich (2 cm) auf 28 °C thermostatisiert wurden, konnten im oberen Bereich (Raumtemperatur) zur Strukturanalyse brauchbare Einkristalle gezogen werden. Diese wurden in einem Handschuhkasten in Markröhrchen abgefüllt und die Markröhrchen gasdicht verschlossen.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mittels direkter Methoden [9], Fourier- und Differenzfouriersynthesen [10]. Die Atomkoordinaten von jeweils zwei Wasserstoffatomen der fünf Methylgruppen wurden berechnet.

Die graphische Darstellung der asymmetrischen Einheit (Abb. 1) wurde mit dem Programm OR-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Karl Hensen.

[†] Vorabveröffentlichung von Teilen der Dissertation von Peter Wagner.

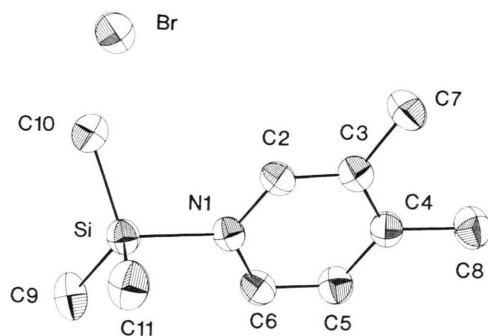


Abb. 1. Struktur der asymmetrischen Einheit der Verbindung $[\text{Me}_3\text{Si}(3,4\text{-Lutidin})]^+\text{Br}^-$; die Temperaturellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. II. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Verbindung $[\text{Me}_3\text{Si}(3,4\text{-Lutidin})]^+\text{Br}^-$ (Standardabweichungen in Klammern).

Si–Br	407,94(6)	C9–Si–C10	112,7(3)
Si–N1	186,3(4)	C10–Si–C11	115,1(3)
Si–C9	183,9(5)	C11–Si–C9	113,4(3)
Si–C10	184,1(5)	C9–Si–N1	105,5(2)
Si–C11	182,7(6)	C10–Si–N1	105,5(2)
N1–C2	134,8(6)	C11–Si–N1	103,2(2)
N1–C6	135,0(6)	C2–N1–C6	118,5(4)
C2–C3	136,9(7)	C3–C2–N1	123,5(4)
C3–C7	149,9(7)	C5–C6–N1	121,1(4)
C3–C4	140,6(6)	C2–C3–C4	118,2(4)
C4–C8	149,5(7)	C2–C3–C7	120,3(4)
C4–C5	138,6(6)	C7–C3–C4	121,5(4)
C5–C6	137,7(7)	C3–C4–C8	121,3(4)
		C8–C4–C5	120,6(4)
		C4–C5–C6	120,6(4)

TEP [11] gefertigt. Die wesentlichen kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tab. I aufgelistet; Tab. II gibt ausgewählte Abstände und Winkel wieder*.

* Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56172, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NSiBr}$
Molmasse	260,26 [g/mol]
Raumgruppe	$P2_12_1$ Nr. 19 [14]
Kristallsystem	orthorhombisch
<i>a</i>	737,08(9) [pm]
<i>b</i>	1295,7(1) [pm]
<i>c</i>	1318,8(3) [pm]
Zellvolumen	$1259,44 \cdot 10^6$ [pm ³]
Formeleinheiten	4
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 154,178$ [pm])
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Absorptionskoeffizient	$\mu = 51,0$ [cm ⁻¹]
Reflexe (gemessen)	2138
Reflexe (verfeinert)	2100*
Röntgendifichte (ber.)	1,37 (g/cm ³)
$\Delta\rho_{(\text{max})}$	$0,56 \cdot 10^{-6}$ [e/pm ³]
$R; R_w$	0,040; 0,042

* Nach der Absorptions- und anschließender Datenreduktion wurden alle $F_{\text{obs}} < 0$ auf $F_{\text{obs}} = 0$ gesetzt.

Tab. III. Ortsparameter der absoluten Struktur der Atome der Verbindung $[\text{Me}_3\text{Si}(3,4\text{-Lutidin})]^+\text{Br}^-$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br	−0,1150(1)	0,97485(5)	0,44678(5)
Si	0,4873(2)	0,8829(1)	0,6420(1)
N1	0,3081(5)	0,8410(3)	0,7327(3)
C2	0,2359(6)	0,7457(3)	0,7254(4)
C3	0,1078(7)	0,7082(3)	0,7910(3)
C4	0,0475(6)	0,7729(3)	0,8696(4)
C5	0,1203(7)	0,8713(3)	0,8759(3)
C6	0,2514(7)	0,9031(3)	0,8085(4)
C7	0,0345(8)	0,6010(4)	0,7781(4)
C8	−0,0934(7)	0,7380(4)	0,9436(4)
C9	0,4930(7)	1,0245(4)	0,6504(4)
C10	0,4121(9)	0,8365(4)	0,5169(4)
C11	0,6919(7)	0,8211(4)	0,6913(5)

3. Ergebnisse und Diskussion

In der betrachteten Verbindung Trimethylbromsilan·3,4-Lutidin wird das Bromatom des Trimethylbromsilans durch nukleophilen Angriff der Lewisbase (3,4-Lutidin) unter Beibehaltung der Vierfachkoordination am Siliciumatom verdrängt. Hierdurch entsteht eine ionische Verbindung mit einem Si–Br-Abstand von 407,94(6) pm, der um etwa 30 pm über der Summe der van der Waals-Radien der beiden Atome liegt [12].

Die an das Siliciumatom koordinierten Atome weisen in ihrer Lage eine deutliche Abweichung von der Tetraedergeometrie mit Verzerrung in Richtung einer trigonalen Pyramide auf. Dies ist sowohl an der Vergrößerung der C–Si–C-Winkel

als auch an der Verkleinerung der N-Si-C-Winkel (s. Tab. II) zu erkennen. Eine durch die drei Kohlenstoffatome der Methylgruppen, die an das Siliciumatom gebunden sind, gelegte Ebene bildet mit dem Ring des Lutidins, der als planar angesehen werden kann, einen Winkel von $87,1^\circ$.

Der Si-N-Bindungsabstand von 186,3(4) pm stimmt innerhalb der Standardabweichung mit dem für die Verbindung $(\text{Me}_3\text{SiPy})^+\text{Br}^-$ [7] (Py = Pyridin) gefundenen von 185,6(7) pm überein, unterscheidet sich aber von dem für die Verbindung $(\text{Me}_3\text{SiNMI})^+\text{Br}^-$ [13] (NMI = N-Methylimidazol) gefundenen von 182,0(6) pm. Diese beiden

Verbindungen weisen die gleichen Strukturmerkmale (ionische Struktur, vierfache Koordination am Silicium) wie die hier untersuchte Verbindung auf. Anhand der Si-N-Bindungslänge zeigt sich, daß NMI im Vergleich zu Pyridin und 3,4-Lutidin eine deutlich stärkere Lewis-Basizität besitzt, sofern die Si-N-Bindungslänge ein für diese Eigenschaft hinreichend gutes Maß ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. J. W. Bats danken wir für die sorgfältige Betreuung der Vierkreisdiffraktometermessung.

-
- [1] K. Hensen und R. Busch, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1174 (1982).
 [2] K. Hensen und J. Gaede, *Z. Naturforsch.* **42a**, 341 (1982).
 [3] K. Hensen und M. Dräbing, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1172 (1989).
 [4] K. Hensen und P. Wagner, *Z. Naturforsch.* **47b**, 329 (1992).
 [5] V. A. Bain, R. C. G. Killean und M. Webster, *Acta Crystallogr.* **B25**, 156 (1969).
 [6] K. Hensen, Th. Zengerly, P. Pickel und G. Klebe, *Angew. Chem.* **95**, 738 (1983).
 [7] K. Hensen, Th. Zengerly, Th. Müller und P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558**, 21 (1988).
 [8] A. R. Bassindale und T. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1387.
 [9] P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. Declercq, Multan, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Version 1980, University York.
 [10] J. M. Stewart, The X-Ray-System, Version of June 1972, update 10. Nov. 1975, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 [11] C. J. Johnson, ORTEP, FORTRAN. Thermal Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations ORNL-3794 Revised Oak Ridge Nat. Lab.
 [12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
 [13] H. Burger, K. Hensen und P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 93 (1992).
 [14] International Tables for X-Ray Crystallography Vol. I-IV, Kynoch Press, Birmingham (1965, 1959, 1962, 1974).