

(1a), $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

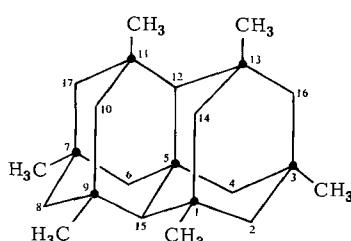
(1b), $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Cl}$

(1c), $R^1 = R^3 = R^4 = \text{Cl}; R^2 = \text{CH}_3$

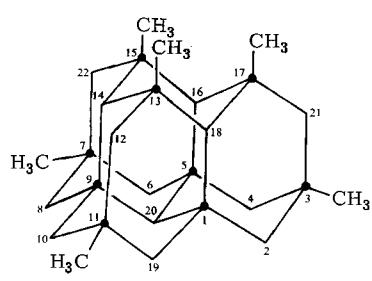
(1d), $R^1 = R^4 = \text{Cl}; R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

(1e), $R^1 = \text{Cl}; R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

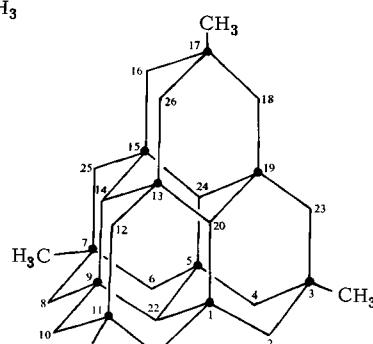
(1f), $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$



(2)



(3)



(4)

• = Si

liegenden Si : C-Verhältnis auch C-C-Gruppierungen auszuschließen sind. Dies gilt entsprechend auch für (3) und (4).

Die sechs CH₃-Gruppen in (2) lassen sich nach ihrer Stellung unterscheiden: die Methylprotonen an den Si-Atomen 1, 9, 11 und 13 sowie an 3 und 7 sind symmetrisch äquivalent. Das ¹H-NMR-Spektrum (220 MHz) besteht aus zwei scharfen SiCH₃-Signalen ($\tau = 9.80$ und 9.81), der komplexeren Si₂CH₂-Signalgruppe (10.06 bis 10.48) und einem Si₃CH-Triplett (10.91), deren relative Intensitäten sich wie 12 : 6 : 16 : 2 verhalten. Die weitere Analyse des Spektrums, ergänzt durch ein Doppelresonanz-Experiment, sichert die Struktur (2) [3].

(3): m/e = 520.10496 (ber. für Si₉C₁₉H₄₀⁺ 520.10534). ¹H-NMR: zwei scharfe SiCH₃-Signale ($\tau = 9.67$ und 9.84), eine Si₂CH₂-Signalgruppe (10.20; 10.21; 10.28; 10.74), ein Dublett (10.74) sowie ein Quartett (10.84) der Si₃CH-Protonen; I_{rel} = 9 : 9 : 12 : 6 : 3 : 1. Die 40 Protonen von (3) verteilen sich auf sechs (3 + 3) SiCH₃, neun Si₂CH₂ und vier Si₃CH-Gruppen. Die CH₂-Protonen der Positionen 2, 4, 6, 8, 10 und 19 sowie 12, 21 und 22 sind äquivalent. Entsprechend sind die Si₃CH-Protonen in den Stellungen 14, 16 und 18 äquivalent und unterscheiden sich vom Proton am C-Atom 20. W-Kopplung (Spin-Spin-Aufspaltung zwischen Protonen in einer planaren H-C-Si-C-H-Anordnung) von C-20-H mit C-14-H, C-16-H bzw. C-18-H bewirkt die Signalaufspaltung für C-20-H in ein Quartett und umgekehrt für C-14-H, C-16-H bzw. C-18-H in ein Dublett; J = 1.8 Hz.

(4): m/e = 560.08118 (ber. für Si₁₀C₂₀H₄₀⁺ 560.08227). ¹H-NMR: ein scharfes SiCH₃- ($\tau = 9.73$), ein Si₂CH₂- (10.19) und ein Si₃CH-Signal (10.87); I_{rel} = 12 : 24 : 4. Die Methylprotonen der Positionen 3, 7, 11, 17 sind äquivalent; das gilt auch für die Si₂CH₂-Protonen in den Stellungen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 21, 23, 25, 26 und für die Si₃CH-Protonen in 14, 20, 22, 24.

Die sehr beständigen und reaktionsträgen neuen Verbindungen kristallisieren farblos, sublimieren unzersetzt im Hg-Vakuum [2] ab 140 °C; (3) ab 200 °C; (4) ab \approx 200 °C] und sind wenig löslich in Pentan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, etwas besser in Xylol (die Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab).

Nomenklatur [**]: (1a): 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilacyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane; (2): 1,3,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasilahexacyclo[7.5.1.1^{3,13,17,11,05,12,05,15}]heptadecane; (3): 3,7,11,13,15,17-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17-enneasilaneacyclo[9.7.1.11.5.13.17,17,15.05.16.09.14.09.20.013,18]docosan; (4): 3,7,11,17-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-decasilaundecacyclo[9.9.1.11.5.13.19.15.19.17,15.11.17.09.14.09.22.013.20.015,24]hexacosan.

eingegangen am 16. März 1970 [Z 199]

[*] Prof. Dr. G. Fritz, Dipl.-Chem. F. Diem, Dr. H. Köhler, Doz. Dr. D. Kummer und Dr. H. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[**] Wegen der Kompliziertheit der offiziellen Nomenklatur für solche Verbindungen schlagen wir vor, sie in Anlehnung an die ideale Struktur des Carborunds (Zinkblende-Typ) als *Carborundane* zu bezeichnen.

[1] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 315, 157 (1962); G. Fritz u. G. Götz, ibid., im Druck; G. Fritz, Fortschr. chem. Forsch. 4, 459 (1963); G. Fritz, J. Grobe u. D. Kummer, Advances inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965).

[2] G. Fritz u. W. König, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; G. Fritz, R. Haase u. D. Kummer, ibid. 365, 1 (1969). (1b) wurde auch aus SiCl₄, (CH₃)₃SiCl, AlCl₃ bei 500 °C erhalten [A. L. Smith u. K. A. Clark, J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 (1961)].

[3] G. Fritz, H. Köhler u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Kristallstruktur von TeCl₄: Tetramere in festen Chalkogen(iv)-halogeniden

Von Bruno Buss und Bernt Krebs [*]

Aufgrund röntgenographischer^[11] und spektroskopischer^[12] Untersuchungen über mögliche Strukturen der Tetrahalogenide der Elemente der 6. Hauptgruppe im festen Zustand und den sterischen Einfluß der nichtbindenden Elektronenpaare der Chalkogenatome wurden für SeCl₄, TeCl₄ sowie TeBr₄ zwei Strukturmodelle vorgeschlagen: Ein ionisches mit

EIX_3^+X^- (C_{3v} -Symmetrie des Kations) und ein kovalentes mit EIX_4 (C_{2v} ; trigonal-bipyramidal) in Analogie zur Gasphase. Bisher konnte kein eindeutiger Beweis für eine der beiden Möglichkeiten erbracht werden. Lediglich die Struktur von TeF_4 ist bekannt^[3].

Wir konnten jetzt die Struktur des festen Tellur(IV)-chlorids durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse an einem verzwillingten Kristall aufklären. TeCl_4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C} 2/c$ mit $a = 17.076$ (8), $b = 10.404$ (5), $c = 15.252$ (8) Å; $\beta = 116.82^\circ$; $Z = 16$; $d_{\text{re}} = 2.959$, $d_{\text{exp}} = 3.01$ g/cm³. Die Gitterkonstanten stimmen mit den bekannten Werten^[1b, 1d] etwa überein. Zur Strukturbestimmung wurden ca. 3000 mit einem Vierkreisdiffraktometer gemessene und auf ein Individuum reduzierte unabhängige Reflexe verwendet. Die Verfeinerung (isotrop) erreicht gegenwärtig $R = 0.09$.

Die Struktur besteht aus einer Anordnung isolierter $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Einheiten (Abb.) mit cuban-analogem Aufbau^[4], die zu benachbarten Tetrameren nur van-der-Waals-Kontakte ($\text{Cl} \cdots \text{Cl}$) haben. Jedes Te-Atom ist einseitig im mittleren Abstand 2.31 Å (σ der Einzelwerte 0.006 Å) von drei endständigen Cl-Atomen umgeben und bildet mit diesen eine gleichseitige trigonale Pyramide mit Te an der Spitze. Die Koordination um das Te-Atom wird durch drei mit durchschnittlich 2.93 Å sehr viel weiter entfernte Brücken-Cl-Atome zu einem Oktaeder ergänzt, in dem Te parallel zur C_3 -Achse aus dem Zentrum verschoben ist. Die Te- und Brücken-Cl-Atome besetzen alternierend die Würfecken des cuban-artigen Gerüstes. Die mittleren Bindungswinkel sind 94.8° für $\text{Cl}(\text{terminal})\text{--Te--Cl}(\text{terminal})$, 85.1° für $\text{Cl}(\text{Brücke})\text{--Te--Cl}(\text{Brücke})$ und 94.7° für $\text{Te--Cl}(\text{Brücke})\text{--Te}$. Die $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Baueinheit (exakte Symmetrie C_2) hat fast Td -Symmetrie. Während die kurzen Te-Cl-Bindungen entsprechend der Summe der Kovalenzradien ideale (kovalente) Einfachbindungen sind, muß für die sehr viel schwächeren Te-Cl-Brückenbindungen mit vorwiegend ionischen Bindungsanteilen gerechnet werden. Die Struktur kann also auch in guter Näherung im polaren Grenzfall als Anordnung von TeCl_3^+ -Ionen mit ungefährer C_{3v} -Symmetrie und Cl^- -Ionen beschrieben werden. TeCl_3^+ -Ionen wurden auch in $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ ^[2a, 2e], $\text{TeCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ ^[2e, 5] sowie $\text{TeCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ ^[2e] nachgewiesen. Die kürzesten Te-Te-Abstände innerhalb der Tetrameren liegen bei 4.30 Å und schließen Te-Te-Bindungsanteile aus. Die Cl-Atome bilden eine annähernd dichteste Packung (Cl-Cl-Abstände 3.38 bis 4.21 Å), in der 1/4 der Oktaederlücken mit Te besetzt ist (vgl. [1c]).

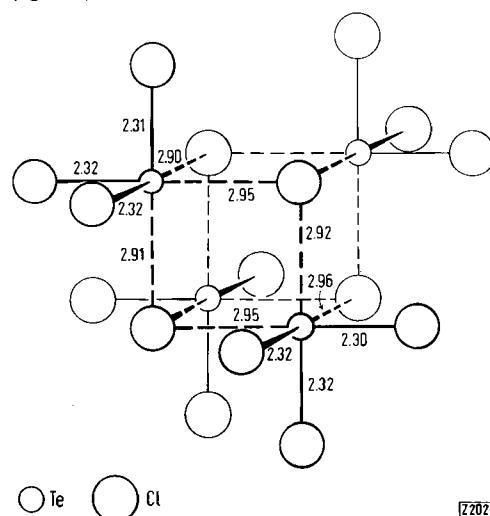


Abb. $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Struktureinheit in festem Tellur(IV)-chlorid.

Bemerkenswert ist, daß die Te-Cl-Bindungsabstände in den TeCl_3^+ -Gruppen des TeCl_4 (2.31 Å) wesentlich kürzer sind als bisher für $\text{Te}^{\text{IV}}\text{--Cl}$ z. B. an $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ (2.51 Å)^[6], TeCl_6^{2-} (2.56 Å)^[7] oder *trans*- $\text{TeCl}_4(\text{SC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2)_2$ (2.53 Å)^[8] bestimmte Werte (vgl. auch^[9]).

Durch die Kenntnis der Struktur des festen TeCl_4 ist es möglich, auch scheinbar sich widersprechende Befunde zu erklären, wie die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung in der Schmelze und ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Benzol. Im Benzol soll TeCl_4 tri- oder tetramer vorliegen^[2b, 10]; dies ist gut aus der Kristallstruktur abzuleiten, wobei unter bestimmten Bedingungen ein Monomerengleichgewicht nicht auszuschließen ist^[2c, 2e, 2f, 10]. Weiterhin lassen sich jetzt die Schwingungsspektren eindeutig zuordnen, das Prinzip der Verzwilligung deuten und charakteristische Daten wie Dipolmoment, hoher Siedepunkt, Kernquadrupolresonanzspektrum^[11] etc. erklären. SeCl_4 und TeBr_4 sind mit TeCl_4 isotyp (vgl. auch^[1c, 1d]).

Ein eingegangen am 18. März 1970 [Z 202]

[*] Stud.-Ref. B. Buss und Priv.-Doz. Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] a) W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta crystallogr. 9, 295 (1956); b) A. W. Cordes, R. F. Kruh, E. K. Gordon u. M. K. Kemp, ibid. 17, 756 (1964); c) C. B. Shoemaker u. S. C. Abrahams, ibid. 18, 296 (1965); d) P. Khodadad, P. Laruelle u. J. Flahaut, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 259, 794 (1964).

[2] a) H. Gerding u. H. Houtgraaf, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 737, 759 (1954); b) N. N. Greenwood, B. P. Straughan u. A. E. Wilson, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1479; 1968, 2209; c) D. M. Adams u. P. J. Lock, ibid. 1967, 145; d) G. C. Hayward u. P. J. Hendra, ibid. 1967, 643; e) I. R. Beattie u. H. Chudzynska, ibid. 1967, 984; f) N. Katsaros u. J. W. George, Inorg. chim. Acta 3, 165 (1969).

[3] A. J. Edwards u. F. I. Hewaidy, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2977.

[4] Ein ähnlicher Aufbau wurde für Trimethylplatin(IV)-chlorid beschrieben: R. E. Rundle u. J. H. Sturdivant, J. Amer. chem. Soc. 69, 1561 (1947).

[5] W. Sawodny u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 349, 169 (1967).

[6] G. D. Christofferson, R. A. Sparks u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. 11, 782 (1958).

[7] A. C. Hazell, Acta chem. scand. 20, 165 (1966).

[8] S. Husebye u. J. W. George, Inorg. Chem. 8, 313 (1969).

[9] O. Foss u. S. Husebye, Acta chem. scand. 20, 132 (1966); O. Foss, K. Johnsen, K. Maartmann-Moe u. K. Maroy, ibid. 20, 113 (1966).

[10] V. S. Yarkovleva u. B. P. Troitskii, Chem. Abstr. 54, 11799f (1960); K. J. Wynne u. P. S. Pearson, Inorg. Chem. 9, 106 (1970).

[11] A. Schmitt u. W. Zeil, Z. Naturforsch. 18a, 428 (1963).

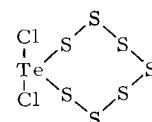
8,8-Dichlor-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiatellur(IV)-ocan^[**]

Von Johannes Weiss und Manfred Pupp^[*]

Als Produkt der Reaktion von TeCl_4 mit Polysulfanen konnten wir eine Verbindung der Zusammensetzung Cl_2TeS_7 isolieren. Die orangefarbenen Kristalle sind an der Luft beständig und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; sie lösen sich etwas in CS_2 (ca. 2 g/l). Beim Erhitzen setzt bei 95 °C Schwarzfärbung ein; $F_p = 110$ –112 °C.

Cl_2TeS_7 kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{16}\text{-Pmnb}$, mit $a = 8.82$, $b = 9.01$, $c = 13.28$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{re}} = 2.65$ g/cm³.

Nach dem vorläufigen Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse ist die Struktur:



Der achtgliedrige Ring hat die gleiche „Kronenform“ wie der S_8 -Ring der α -^[11] und β -Modifikation^[2] des Schwefels. Das Te-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert: Die Cl-Atome besetzen die Spitzen der Pyramide; eine äquatoriale Position nimmt das nichtbindende Elektronenpaar ein.