

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

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

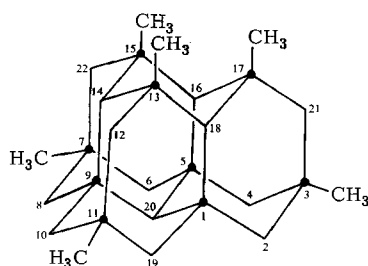
(1c),  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{Cl}$ ;  $R^2 = \text{CH}_3$

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

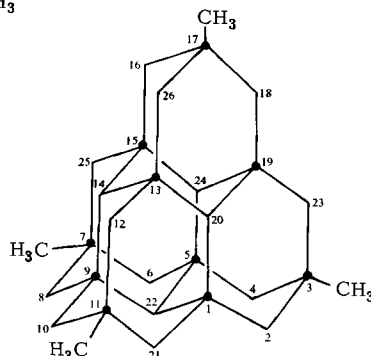
(1e),  $R^1 = \text{Cl}$ ;  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

(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  $\text{CH}_3$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (220 MHz) besteht aus zwei scharfen  $\text{SiCH}_3$ -Signalen ( $\tau = 9.80$  und  $9.81$ ), der komplexeren  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Signalgruppe ( $10.06$  bis  $10.48$ ) und einem  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Triplet ( $10.91$ ), 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  $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}^+$  520.10534).  $^1\text{H}$ -NMR: zwei scharfe  $\text{SiCH}_3$ -Signale ( $\tau = 9.67$  und  $9.84$ ), eine  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Signalgruppe ( $10.20$ ;  $10.21$ ;  $10.28$ ;  $10.74$ ), ein Dublett ( $10.74$ ) sowie ein Quartett ( $10.84$ ) der  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen;  $I_{\text{rel}} = 9 : 9 : 12 : 6 : 3 : 1$ . Die 40 Protonen von (3) verteilen sich auf sechs ( $3 + 3$ )  $\text{SiCH}_3$ -, neun  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ - und vier  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Gruppen. Die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Positionen 2, 4, 6, 8, 10 und 19 sowie 12, 21 und 22 sind äquivalent. Entsprechend sind die  $\text{Si}_3\text{CH}$ -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  $\text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2$ -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  $\text{Si}_{10}\text{C}_{20}\text{H}_{40}^+$  560.08227).  $^1\text{H}$ -NMR: ein scharfes  $\text{SiCH}_3$ - ( $\tau = 9.73$ ), ein  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ - ( $10.19$ ) und ein  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Signal ( $10.87$ );  $I_{\text{rel}} = 12 : 24 : 4$ . Die Methylprotonen der Positionen 3, 7, 11, 17 sind äquivalent; das gilt auch für die  $\text{Si}_2\text{CH}_2$ -Protonen in den Stellungen 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 21, 23, 25, 26 und für die  $\text{Si}_3\text{CH}$ -Protonen in 14, 20, 22, 24.

Die sehr beständigen und reaktionsträgen neuen Verbindungen kristallisieren farblos, sublimieren unzerlegt im Hg-Vakuum [(2) ab  $140^\circ\text{C}$ ; (3) ab  $200^\circ\text{C}$ ; (4) ab  $\approx 200^\circ\text{C}$ ] 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-tetrasilatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan; (2): 1,3,7,9,11,13-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptasilahexacyclo[7.5.1.1<sup>3,13</sup>.1<sup>7,11</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>5,15</sup>]heptadecan; (3): 3,7,11,13,15,17-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17-enneasilenneacyclo[9.7.1.1<sup>1,5</sup>.1<sup>3,17</sup>.1<sup>7,15</sup>.0<sup>5,16</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>9,20</sup>.0<sup>13,18</sup>]docosan; (4): 3,7,11,17-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-decasilauendecacyclo[9.9.1.1<sup>1,5</sup>.1<sup>3,19</sup>.1<sup>5,19</sup>.1<sup>7,15</sup>.1<sup>13,17</sup>.0<sup>9,14</sup>.0<sup>9,22</sup>.0<sup>13,20</sup>.0<sup>15,24</sup>]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, Fortsch. 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  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  bei  $500^\circ\text{C}$  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 $\text{TeCl}_4$ : Tetramere in festen Chalkogen(IV)-halogeniden

Von Bruno Buss und Bernt Krebs[\*]

Aufgrund röntgenographischer<sup>[1]</sup> und spektroskopischer<sup>[2]</sup> 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  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$  sowie  $\text{TeBr}_4$  zwei Strukturmodelle vorgeschlagen: Ein ionisches mit

$\text{ElX}_3^+\text{X}^-$  ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie des Kations) und ein kovalentes mit  $\text{ElX}_4$  ( $\text{C}_{2v}$ ; trigonal-bipyramidal) in Analogie zur Gasphase. Bisher konnte kein eindeutiger Beweis für eine der beiden Möglichkeiten erbracht werden. Lediglich die Struktur von  $\text{TeF}_4$  ist bekannt<sup>[3]</sup>.

Wir konnten jetzt die Struktur des festen Tellur(IV)-chlorids durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse an einem verzwilligten Kristall aufklären.  $\text{TeCl}_4$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{C } 2/c$  mit  $a = 17.076(8)$ ,  $b = 10.404(5)$ ,  $c = 15.252(8)$  Å;  $\beta = 116.82^\circ$ ;  $Z = 16$ ;  $d_{\text{r0}} = 2.959$ ,  $d_{\text{exp}} = 3.01$  g/cm<sup>3</sup>. Die Gitterkonstanten stimmen mit den bekannten Werten<sup>[1b, 1d]</sup> 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-analogen Aufbau<sup>[4]</sup>, 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 ( $\sigma$  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  $\text{C}_3$ -Achse aus dem Zentrum verschoben ist. Die Te- und Brücken-Cl-Atome besetzen alternierend die Würfecken des cuban-artigen Gerüsts. Die mittleren Bindungswinkel sind  $94.8^\circ$  für  $\text{Cl}(\text{terminal})\text{—Te—Cl}(\text{terminal})$ ,  $85.1^\circ$  für  $\text{Cl}(\text{Brücke})\text{—Te—Cl}(\text{Brücke})$  und  $94.7^\circ$  für  $\text{Te—Cl}(\text{Brücke})\text{—Te}$ . Die  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Baueinheit (exakte Symmetrie  $\text{C}_2$ ) hat fast  $\text{T}_d$ -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  $\text{TeCl}_3^+$ -Ionen mit ungefährr  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie und  $\text{Cl}^-$ -Ionen beschrieben werden.  $\text{TeCl}_3^+$ -Ionen wurden auch in  $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ <sup>[2a, 2e]</sup>,  $\text{TeCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ <sup>[2e, 5]</sup> sowie  $\text{TeCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ <sup>[2e]</sup> nachgewiesen. Die kürzesten Te  $\cdots$  Te-Abstände innerhalb der Tetrameren liegen bei 4.30 Å und schließen Te—Te-Bindungsanteile aus. Die Cl-Atome bilden eine annähernd dichteste Packung ( $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abstände 3.38 bis 4.21 Å), in der 1/4 der Oktaederlücken mit Te besetzt ist (vgl. [1c]).

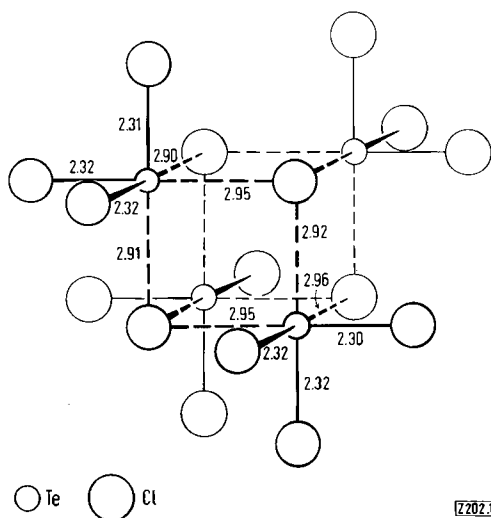


Abb.  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Struktureinheit in festem Tellur(IV)-chlorid.

Bemerkenswert ist, daß die Te—Cl-Bindungsabstände in den  $\text{TeCl}_3^+$ -Gruppen des  $\text{TeCl}_4$  (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)<sup>[6]</sup>,  $\text{TeCl}_6^{2-}$  (2.56 Å)<sup>[7]</sup> oder *trans*- $\text{TeCl}_4(\text{SC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2)_2$  (2.53 Å)<sup>[8]</sup> bestimmte Werte (vgl. auch [9]).

Durch die Kenntnis der Struktur des festen  $\text{TeCl}_4$  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  $\text{TeCl}_4$  tri- oder tetramer vorliegen<sup>[2b, 10]</sup>; dies ist gut aus der Kristallstruktur abzuleiten, wobei unter bestimmten Bedingungen ein Monomerenungleichgewicht nicht auszuschließen ist<sup>[2c, 2e, 2f, 10]</sup>. Weiterhin lassen sich jetzt die Schwingungsspektren eindeutig zuordnen, das Prinzip der Verzwilligung deuten und charakteristische Daten wie Dipolmoment, hoher Siedepunkt, Kernquadrupolresonanzspektrum<sup>[11]</sup> etc. erklären.  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{TeBr}_4$  sind mit  $\text{TeCl}_4$  isotyp (vgl. auch [1c, 1d]).

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. hebdomadaire 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).

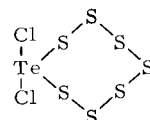
## 8,8-Dichlor-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiatellur(IV)-ocan<sup>[\*\*]</sup>

Von Johannes Weiss und Manfred Pupp<sup>[\*]</sup>

Als Produkt der Reaktion von  $\text{TeCl}_4$  mit Polysulfanen konnten wir eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{TeS}_7$  isolieren. Die orangefarbenen Kristalle sind an der Luft beständig und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; sie lösen sich etwas in  $\text{CS}_2$  (ca. 2 g/l). Beim Erhitzen setzt bei  $95^\circ\text{C}$  Schwarzfärbung ein;  $\text{Fp} = 110\text{--}112^\circ\text{C}$ .

$\text{Cl}_2\text{TeS}_7$  kristallisiert rhombisch, Raumgruppe  $\text{D}_{2h}^{16}\text{-Pmnb}$ , mit  $a = 8.82$ ,  $b = 9.01$ ,  $c = 13.28$  Å;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{r0}} = 2.65$  g/cm<sup>3</sup>.

Nach dem vorläufigen Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse ist die Struktur:



Der achtgliedrige Ring hat die gleiche „Kronenform“ wie der  $\text{S}_8$ -Ring der  $\alpha$ -<sup>[1]</sup> und  $\beta$ -Modifikation<sup>[2]</sup> 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.