

raschender Weise, die zugleich die merkwürdige Zusammensetzung erklärt. Jedes Na-Atom verbindet zwei Ge₄-Tetraeder über 2×3 äquivalente Na-Ge-Bindungen zu einer quasi-linearen Einheit [Na(Ge₄)₂] (Fig. 1a). Die Abstände im Ge₄-Tetraeder sind im Mittel mit $\bar{d}(\text{Ge}-\text{Ge}) = 257.2$ pm zwar so groß wie in den binären Phasen, jedoch im einzelnen sehr unterschiedlich (253–262 pm). Besonders die durch das Na-Atom bedeckte Fläche des Tetraeders ist vergrößert. Von den großen Kationen befinden sich sechs M-Atome jeweils oberhalb der noch freien Dreiecksflächen der Tetraeder und haben noch weitere Kontakte zu benachbarten Anionen. Die Bindungslängen (Na-Ge 298.1, Rb-Ge 361.8 pm) liegen im üblichen Bereich. Die Struktur der aus Na, 6 M und 8 Ge gebildeten Baugruppe (Fig. 1b, c) entspricht zwei kondensierten Cubanen mit einer gemeinsamen Ecke (Na-Atom). Nach $2\text{M}_4\text{Ge}_4 = \text{M}_7\text{Ge}_8 + \text{M}$ wird hierdurch gerade 1/8 der M-Atome ausgeschieden und kann an der Koordination mit Ge₄⁺ nicht mehr teilhaben. Die Packung solcher Doppelcubane gelingt optimal und einfach in der Raumgruppe Pa3, wobei eine Kaverne pro Cuban entsteht^[4]. Tatsächlich befindet sich das siebente der großen Kationen von Rb₇NaGe₈ in einer großen Kaverne (Fig. 1d), umgeben von sechs relativ weit entfernten Ge-Atomen (Rb-Ge 406.6 pm) und zusätzlich von sechs Kationen im Abstand $d(\text{Rb}-\text{Rb}) = 438.9$ pm. Der Strukturtyp ist also durch die Formel Rb[Rb₆[Na(Ge₄)₂]] charakterisiert, in der zum Ausdruck kommt, daß der Aristotyp von einer quaternären Verbindung (z. B. „CsK₆NaGe₈“) repräsentiert wird. Auch diese Verbindung konnten wir kürzlich erhalten und zeigen, daß die erwartete Kationenverteilung in der Struktur exakt erfüllt ist^[6].

Eingegangen am 18. Juli 1983 [Z 474]

CAS-Registry-Nummern:

Rb₇NaGe₈: 87803-53-0 / K₇NaGe₈: 87803-54-1.

- [1] E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 313 (1961) 90; J. Witte, H. G. von Schnering, ibid. 327 (1964) 260.
- [2] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [3] Synthese von Rb₇NaGe₈: Zusammenschmelzen der Elemente im Verhältnis 1.5 : 1 : 1.5 (Rb : Na : Ge) in zugeschweißten Nb-Ampullen bei 1170 K; Abkühlen in 12 h; Abziehen des Metallüberschusses (550 K, 10^{-2} mbar, 6 h). – Kristallstrukturanalyse von Rb₇NaGe₈: Pa3, $a = 13.165(4)$ Å, $Z = 4$, 1048 hkl, $R = 0.042$. K₇NaGe₈: Pa3, $a = 12.684(1)$ Å, nach Pulveraufnahmen isotyp. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50550, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] H. G. von Schnering, R. Nesper, Z. Kristallogr., im Druck.
- [5] K. Schubert: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer, Berlin 1964.
- [6] J. Llanos, Dissertation, Universität Stuttgart 1983.

Ein neuartiges stabiles Silaethen**

Von Nils Wiberg* und Gerhard Wagner

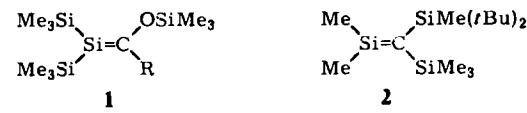
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem konnten Brook et al. den „Sila-Enoether“ 1 ($\text{R} = 1\text{-Adamantyl}$) als erstes bei Raumtemperatur stabiles Silaethen isolieren und spektroskopisch sowie durch Rönt-

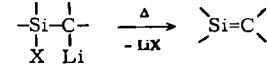
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, G. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 55. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 54. Mitteilung: Siehe [2].

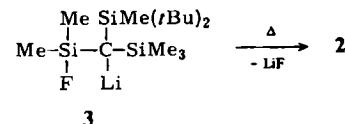
gen-Strukturanalyse charakterisiert^[1]. Als zweites Beispiel stellen wir nun das „Sila-Olefin“ 2 vor.



Wie bereits andere Silaethene zuvor^[2] kann 2 durch „thermische Salzeliminierung“ nach



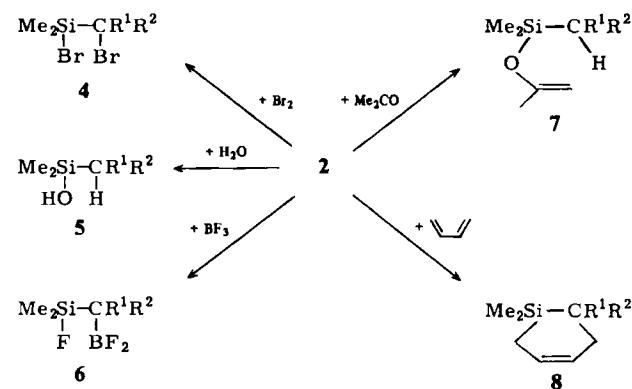
erhalten werden ($\text{X} = \text{elektronegativer Rest}$). Als Silaethen-Vorstufe diente hierbei ein Tetrahydrofuran-Addukt der Verbindung 3^[3], die oberhalb ca. 100°C LiF abspaltet.



In Anwesenheit von Chlor(trimethyl)silan wandelt sich 3 schon bei Raumtemperatur rasch in 2 um, das sich durch langsame Kristallisation aus Diethylether bei -78°C in kristalliner Form gewinnen läßt^[4].

Das Silaethen 2 zeigt das erwartete Massenspektrum (Molekül-Ion bei m/z 300) sowie ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, THF, 30 °C): $\delta = 0.446$ (Me_2Si), 0.082 ($\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$), 0.049 (SiMe_3), 0.969 ($\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$).

Die Verbindung 2 zerstetzt sich bei Raumtemperatur in Tagen (bei 100°C sehr rasch) zu Folgeprodukten, die nach massenspektrometrischem Befund Dimere von 2 enthalten. Sehr heftig reagiert 2 mit Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff oder Brom; im letzteren Fall entsteht das Dibromaddukt 4. Mit Wasser bildet 2 das Silanol 5, mit Bortrifluorid die Verbindung 6. Mit Aceton führt die Umsetzung erwartungsgemäß zu dem En-Reaktionsprodukt 7, mit 1,3-Butadien zu dem Diels-Alder-Addukt 8.



$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; $\text{R}^2 = \text{SiMe}(t\text{Bu})_2$

Die relativ hohe thermische Stabilität von 2 bezüglich einer Dimerisierung ist auf die sperrigen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dimerisiert selbst bei -78°C sehr rasch^[2]). Anders als 1 steht 2 an der Grenze der Isolierbarkeit unter Normalbedingungen und weist noch die für nicht isolierbare Silaethene beobachtete hohe Reaktivität auf.

Eingegangen am 28. Juli,
in veränderter Fassung am 8. September 1983 [Z 493]

- [1] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667.
[2] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087, 3505, 3518.
[3] Herstellung von 3: Die Reaktion von *t*Bu₂SiHF mit LiCH(SiMe₃)₂ bei 130°C führt zu *t*Bu₂SiH—CH(SiMe₃)₂, das über *t*Bu₂SiBr—CH(SiMe₃)₂ (Umsetzung mit Br₂ in CCl₄ bei Raumtemperatur) und *t*Bu₂SiF—CH(SiMe₃)₂ (einwöchige Umsetzung mit KF in C₆H₆ bei Raumtemperatur in Anwesenheit von [18]Krone-6) in *t*Bu₂SiF—CLi(SiMe₃)₂ umgewandelt wird (einwöchige Umsetzung mit LiMe in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur). Gelöst in Diethylether lagert sich letztere Verbindung in mehreren Wochen zu 3 um. Benötigtes *t*Bu₂SiHF ist durch Fluorierung von *t*Bu₂SiHCl (aus HSiCl₃ + 2LiBu in Pentan bei Raumtemperatur) mit ZnF₂ bei 90°C, benötigtes LiCH(SiMe₃)₂ analog LiCBr(SiMe₃)₂ (vgl. [2]) durch Einwirkung von LiBu und Me₃SiCl auf HCB₃ zugänglich.
[4] Die Kristalle enthalten Tetrahydrofuran, das nach röntgenographischem Befund schwach mit dem Si-Atom der Si=C-Einheit von 2 verknüpft ist. Die Thermolyse des Diethyletheraddukts von 3 führt zu lösungsmittelfreiem 2, von dem bisher keine für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

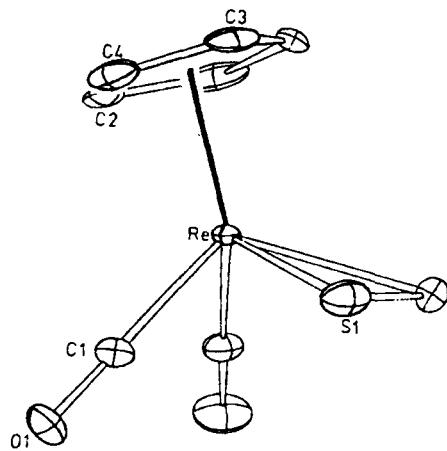


Fig. 1. Molekülstruktur des Dischwefel-Rhenium-Komplexes 2 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re—S1 2.410, S1—S1' 1.996; S1—Re—S1' 48.9, C1—Re—C1' 77.9, Re—C1—O1 179.4. Das Molekül hat kristallographische Spiegelsymmetrie. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50557, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dischwefel und Diselen als starke Acceptorliganden in ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ und [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$] $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ **

Von Max Herberhold*, Dietmar Reiner und Ulf Thewalt
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Dischwefel-Komplexe von Übergangsmetallen zeichnen sich durch besondere Vielfalt ihrer Struktur- und Bindungsmöglichkeiten aus^[1]. Es scheint aber bisher nicht deutlich geworden zu sein, daß der Ligand S₂ ausgeprägte Acceptor-eigenschaften hat. Das ergibt sich nun aus den IR- und NMR-Spektren des neuen Dischwefel-Komplexes CpRe(CO)₂S₂ 2 (Cp = η^5 -Cyclopentadienyl). Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), enthält 2 einen η^2 -koordinierten S₂-Liganden, der die Stelle einer CO-Gruppe im Halbsandwich-Komplex CpRe(CO)₃ 1 einnimmt.

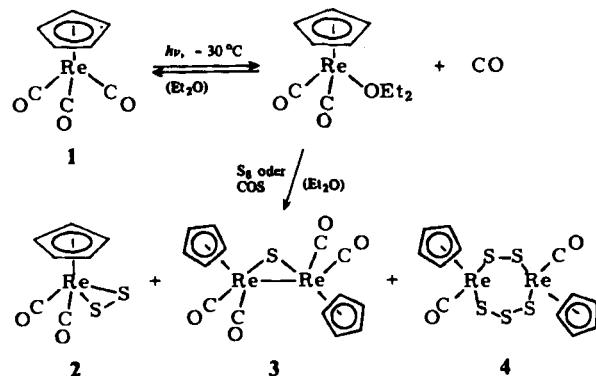


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 1 und 2 sowie 5 und 6.

Komplex	CpRe(CO) ₃ 1	CpRe(CO) ₂ S ₂ 2	Cp*Mn(CO) ₃ 5	Cp*Mn(CO) ₂ Se ₂ 6
IR:				
ν(CO) [cm ⁻¹]	2024 (s) [a] 1936 (vs)	2014 (s) [a] 1945 (s)	2002 (s) [b] 1917 (vs)	1987 (vs) [b] 1941 (s)
k(CO) [N · cm ⁻¹]	15.60	15.82	15.28	15.58
¹H-NMR:				
δ(C ₅ H ₅)	5.39 [c]	5.78 [c, e]	1.90 [d]	1.91 [d]
δ(CH ₃)				
¹³C-NMR (0°C):				
δ(Ring)	84.4 [c]	90.2 [c]	96.8 [d]	102.6 [d]
δ(CH ₃)			10.3	10.3

[a] In Et₂O; [b] in THF; [c] in CDCl₃; [d] in [D₆]Aceton. [e] –20°C.

* Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. D. Reiner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Photolyse von 1 in Diethylether führt unter CO-Abspaltung primär zum solvens-stabilisierten Komplex CpRe(CO)₂(Et₂O). Die weitere Umsetzung mit Schwefel oder Carbonoxidsulfid ergibt ein kompliziertes Produktgemisch, das unter anderem die diamagnetischen Komplexe