

raschender Weise, die zugleich die merkwürdige Zusammensetzung erklärt. Jedes Na-Atom verbindet zwei Ge_4 -Tetraeder über 2×3 äquivalente Na-Ge-Bindungen zu einer quasi-linearen Einheit $[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]$ (Fig. 1a). Die Abstände im Ge_4 -Tetraeder sind im Mittel mit $d(\text{Ge-Ge}) = 257.2$ 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 Ge_4^{4-} 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 Rb_7NaGe_8 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 $d(\text{Rb-Rb}) = 438.9$ pm. Der Strukturtyp ist also durch die Formel $\text{Rb}[\text{Rb}_6[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]]$ charakterisiert, in der zum Ausdruck kommt, daß der Aristotyp von einer quaternären Verbindung (z. B. „ $\text{CsK}_6\text{NaGe}_8$ “) repräsentiert wird. Auch diese Verbindung konnten wir kürzlich erhalten und zeigen, daß die erwartete Kationenverteilung in der Struktur exakt erfüllt ist^[5].

Eingegangen am 18. Juli 1983 [Z 474]

CAS-Registry-Nummern:

Rb_7NaGe_8 : 87803-53-0 / K_7NaGe_8 : 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 Rb_7NaGe_8 : 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 Rb_7NaGe_8 : Pa3, $a = 13.165(4)$ Å, $Z = 4$, 1048 hkl, $R = 0.042$. K_7NaGe_8 : Pa3, $a = 12.684(1)$ Å, nach Pulveraufnahmen isotyp. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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

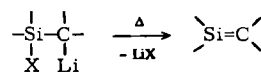
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

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

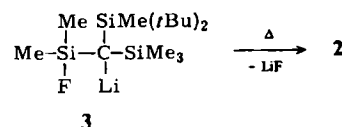
gen-Strukturanalyse charakterisieren^[1]. Als zweites Beispiel stellen wir nun das „Sila-Olefin“ 2 vor.



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



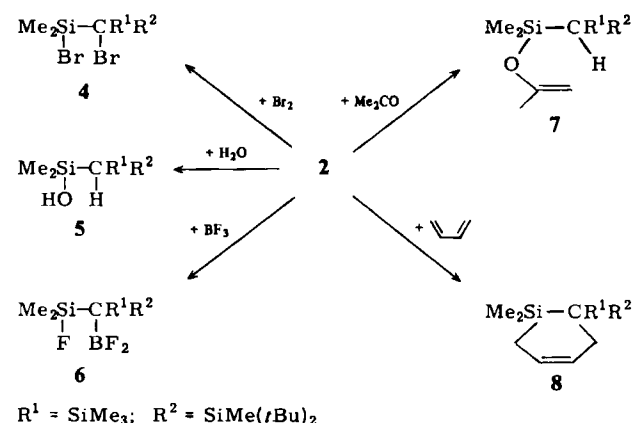
erhalten werden ($\text{X} = \text{elektronegativer Rest}$). Als Silaethen-Vorstufe diente hierbei ein Tetrahydrofuran-Addukt der Verbindung 3^[3], die oberhalb ca. 100°C LiF abspaltet.



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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, THF, 30°C): $\delta = 0.446$ (Me_2Si), 0.082 ($\text{SiMe}(\text{tBu})_2$), 0.049 (SiMe_3), 0.969 ($\text{SiMe}(\text{tBu})_2$).

Die Verbindung 2 zersetzt 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 Luft-sauerstoff 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.



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]

[*] 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].

- [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 $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ bei 130°C führt zu $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, das über $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Umsetzung mit Br_2 in CCl_4 bei Raumtemperatur) und $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (einwöchige Umsetzung mit KF in C_6H_6 bei Raumtemperatur in Anwesenheit von [18]Krone-6) in $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ umgewandelt wird (einwöchige Umsetzung mit LiMe in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur). Gelöst in Diethylether lagert sich letztere Verbindung in mehreren Wochen zu 3 um. Benötigtes $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ ist durch Fluorierung von $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ (aus $\text{HSiCl}_3 + 2 \text{Li}t\text{Bu}$ in Pentan bei Raumtemperatur) mit ZnF_2 bei 90°C , benötigtes $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ analog $\text{LiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. [2]) durch Einwirkung von LiBu und Me_3SiCl auf HCB_3 zugänglich.
- [4] Die Kristalle enthalten Tetrahydrofuran, das nach röntgenographischem Befund schwach mit dem Si-Atom der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit von 2 verknüpft ist. Die Thermolyse des Diethyletheraddukts von 3 führt zu lösungsmittel-freiem 2, von dem bisher keine für eine Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

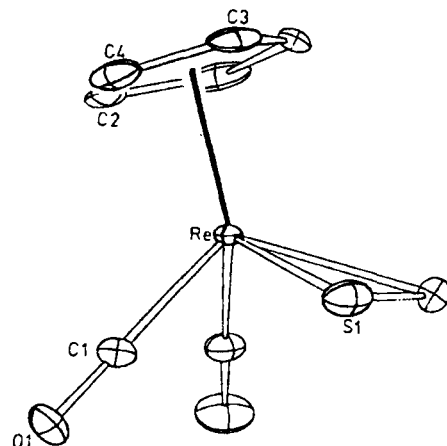


Fig. 1. Molekülstruktur des Dischwefel-Rhenium-Komplexes 2 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Re}-\text{S}1$ 2.410, $\text{S}1-\text{S}1'$ 1.996; $\text{S}1'-\text{Re}-\text{S}1'$ 48.9, $\text{C}1-\text{Re}-\text{C}1'$ 77.9, $\text{Re}-\text{C}1-\text{O}1$ 179.4. Das Molekül hat 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 S_2 ausgeprägte Acceptoreigenschaften hat. Das ergibt sich nun aus den IR- und NMR-Spektren des neuen Dischwefel-Komplexes $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ 2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$). Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), enthält 2 einen η^2 -koordinierten S_2 -Liganden, der die Stelle einer CO-Gruppe im Halbsandwich-Komplex $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ 1 einnimmt.

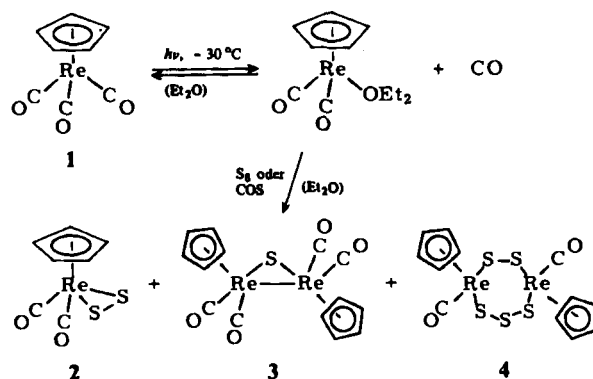


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 1 und 2 sowie 5 und 6.

Komplex	$\text{CpRe}(\text{CO})_3$ 1	$\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ 2	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ 5	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Se}_2$ 6
IR:				
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	2024 (s) [a] 1936 (vs)	2014 (s) [a] 1945 (s)	2002 (s) [b] 1917 (vs)	1987 (vs) [b] 1941 (s)
$k(\text{CO})$ [$\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$]	15.60	15.82	15.28	15.58
$^1\text{H-NMR}$:				
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	5.39 [c]	5.78 [c, e]		
$\delta(\text{CH}_3)$			1.90 [d]	1.91 [d]
$^{13}\text{C-NMR}$ (0°C):				
$\delta(\text{Ring})$	84.4 [c]	90.2 [c]	96.8 [d]	102.6 [d]
$\delta(\text{CH}_3)$			10.3	10.3

[a] In Et_2O ; [b] in THF; [c] in CDCl_3 ; [d] in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; [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 $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{OEt}_2)$. Die weitere Umsetzung mit Schwefel oder Carbonoxidsulfid ergibt ein kompliziertes Produktgemisch, das unter anderem die diamagnetischen Komplexe