

- 1683; c) H. Brunner, E. Guggolz, W. Meier, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Organometallics* 1 (1982) 1107.
- [3] H. Chanaud, A. M. Ducourant, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 201; R. Weberg, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 4 (1985) 1315.
- [4] Eine Lösung von 333 mg (0.75 mmol) $[\text{C}_3\text{Me}_3(\text{CO})\text{Co}]_2$ in 100 mL Toluol wird mit 98 mg (0.38 mmol) S_8 versetzt und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelgrüne Mischung wird über Al_2O_3 filtriert, auf 15 mL konzentriert und an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II-III) chromatographiert. Mit Toluol wird dabei grünes **1** eluiert. Der Komplex läßt sich aus Toluol umkristallisieren.
- [5] A. Müller, W. Jaegermann, J. E. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 245.
- [6] 1: $\text{P}2_1/\text{n}$, $a=8.112(9)$, $b=14.236(11)$, $c=10.301(9)$ Å, $\beta=110.71(7)^\circ$, $V=1112.70$ Å³, $Z=2$. Stoe-Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$, 739 vermessene Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$, Patterson- (Co , S) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w=0.045$. 2: $\text{P}2_1/\text{a}$, $a=14.980(6)$, $b=10.496(5)$, $c=15.315(5)$ Å, $\beta=109.36(3)^\circ$, $V=2271.82$ Å³, $Z=4$. Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 3774 beobachtete Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, Patterson- (Fe , S) und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w=0.035$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51547, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] 600 mg (1.20 mmol) $[\text{C}_3\text{Me}_3(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ werden mit 380 mg (1.50 mmol) S_8 20 h in 100 mL siedendem Toluol umgesetzt. Die Chromatographie an SiO_2 (Elutionsmittel Toluol) ergibt braunes $[(\text{C}_3\text{Me}_3)_2\text{Fe}_2\text{S}_4]$. Der Komplex läßt sich aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) umkristallisieren. - IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{S}-\text{S})=520$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)=1.70$.
- [8] R. A. Schunn, C. J. Fritchie, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 892.

4-[Tri(*n*-butyl)phosphonio]-2,5-diselenoxo-1,3-diselenacyclopentand**

Von Heinz P. Fritz*, Gerhard Müller, Gabriele Reber und Michael Weis

Die Suche nach elektronisch oder ionisch leitenden Nichtmetallverbindungen konzentriert sich auf Charge-Transfer-Salze, hochkonjugierte Polymere und Graphitintercalationsverbindungen^[1-4]. Für Poly- CSe_2 , das elektronisch leitfähig sein soll^[5,6] und durch Polymerisation von CSe_2 bei Normalbedingungen oder besser unter hohem Druck zugänglich ist, wird eine kettenförmige Struktur $[-\text{Se}-\text{C}(\text{Se})-]_n$ postuliert^[5]. Wir konnten die beiden beschriebenen $(\text{CSe}_2)_n$ -Modifikationen^[5,6] als unterschiedlich zusammengesetzte Polymere charakterisieren, und zwar die elektrisch leitende als $(\text{C}_2\text{Se}_3)_n$ ^[7]. Der Aufbau der amorphen Polymerisate ist unbekannt. Es schien deshalb lohnend, Möglichkeiten für eine einheitlich verlaufende Polymerisation von CSe_2 zu suchen.

Trialkylphosphane reagieren mit CSe_2 zu zwitterionischen, teilweise oligomeren Addukten vom Typ $\text{R}_3\text{P}(\text{CSe}_2)_n$ ^[8], die sich als Bausteine für eine selektive Umsetzung zu einem linearen Polymer nutzen lassen. Die Reaktion von $n\text{Bu}_3\text{P}$ mit CSe_2 liefert dunkelrote, flache Prismen^[9], die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht gut lösen und die wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben die unerwartete Formel $n\text{Bu}_3\text{PC}_3\text{Se}_4$. IR-Absorptionen bei 1465, 968, 902 und 750 cm^{-1} weisen auf $\text{C}=\text{C}$, zwei unterschiedliche $\text{C}=\text{Se}$ - und $\text{P}-\text{C}$ -Streckschwingungen hin. Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta=+20.78$ (gegen H_3PO_4) spricht für einen Phosphor-Ylid-artigen Verbindungstyp; $n\text{Bu}_3\text{P}=\text{Se}$ und $n\text{Bu}_3\text{P}=\text{O}$ zeigen ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta=+37$ bzw. 43.2.

[*] Prof. Dr. H. P. Fritz, Dr. G. Müller, cand. chem. G. Reber, Dipl.-Chem. M. Weis
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

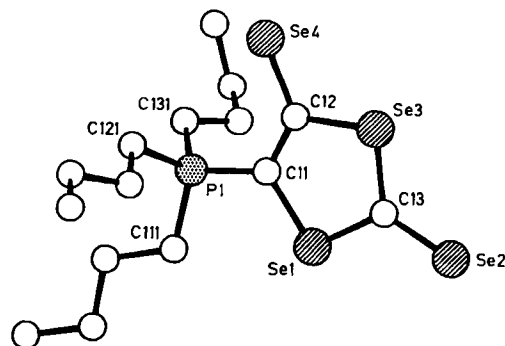
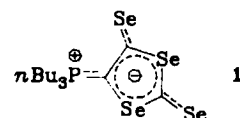


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **1** (PLUTO). Wichtige Bindungslängen [Å] für beide Moleküle: P1-C11 1.77(1)/1.78(1), C11-C12 1.42(2)/1.38(2), C12-Se3 1.91(1)/1.88(1), C13-Se3 1.86(1)/1.87(2), C13-Se1 1.88(1)/1.88(1), C11-Se1 1.89(1)/1.91(1), C12-Se4 1.82(1)/1.87(1), C13-Se2 1.79(1)/1.77(1).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] ergibt das Vorliegen planarer C_3Se_2 -Fünfringe in beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen im Kristall (Abb. 1). Der ylidartige Charakter wird durch die Länge der $\text{P}-\text{C}_{\text{Ring}}$ -Bindung (1.78(1) Å) unterstrichen. Die Längen der exo- und endocyclischen $\text{C}-\text{Se}$ -Bindungen (1.77(1)–1.91(1) Å) sprechen für eine Bindungsordnung zwischen formaler Doppel- und Einfachbindung^[11]. Die annähernd gleichen $\text{C}-\text{Se}$ -Abstände und die gegenüber Einfachbindungen leicht verkürzte $\text{C}-\text{C}$ -Bindung im Ring deuten auf eine teilweise Delokalisierung der Elektronenpaare am ylidischen Kohlenstoff und an den Se-Atomen hin. Dies wird durch die ylidische $\text{P}-\text{C}$ -Bindung unterstrichen, die deutlich länger als in einfachen Alkylidenphosphoranen ist. Die Verbindung wird folglich am besten mit Formel **1** beschrieben.



Außer der bekannten, spontanen Oligomerisierung von CSe_2 bestimmt hier offensichtlich auch die Chalkogenabstraktion und Adduktbildung der Phosphane den Reaktionsverlauf. In Einklang mit dieser Hypothese reagiert $n\text{Bu}_3\text{P}$ mit CS_2 nur zu dem Zwitterion $n\text{Bu}_3\text{P}^+-\text{CS}_2^{2-}$ ^[7]; für das entsprechende Triethyl-Derivat liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor^[12].

1 repräsentiert einen neuen Typ von Phosphor-Ylid und ist einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich. Die Anordnung der Se-Atome im Fünfring erinnert an Tetraselenabisfulvalen-Derivate, in denen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen für die (Supra)Leitfähigkeit entscheidend sind. In Dibenzotetraselenabisfulvalen etwa finden sich intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände von 4.03 bis 4.09 Å^[13], in $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ (TMTSF = Tetramethyltetraselenabisfulvalen) solche von 3.87 bis 4.98 Å^[14] (van-der-Waals-Radien für Se: 2.0^[15] oder 1.9 Å^[16]). Die kürzesten intermolekularen $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände in **1** betragen nur 3.49(1) und 3.91(1) Å (Se1 bzw. Se4). Die mit Gleich- und Wechselstrom an Präblingen gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten sind sehr niedrig (10^{-9} bzw. 10^{-8} S/cm bei Raumtemperatur), was auf die nicht coplanare Anordnung der Ringsysteme im Kristall zurückzuführen ist. Dennoch könnten Derivate von **1** Eigenschaften von „organischen Metallen“ haben.

Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1413]

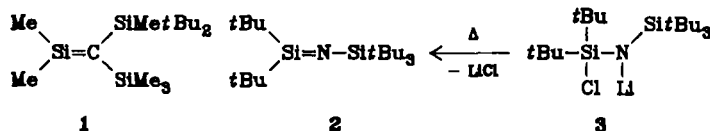
- [1] R. L. Greene, G. B. Street, *Science* 226 (1984) 651.
 [2] G. Wegner, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 281; *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
 [3] R. H. Baughman, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 321.
 [4] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 950.
 [5] Y. Okamoto, P. S. Wojciechowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 386.
 [6] A. Kobayashi, N. Sasagawa, Y. Sasaki, K. Asakura, T. Yokoyama, H. Ishii, N. Kosugi, J. Kuroda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1985, 1.
 [7] H. P. Fritz, M. Weis, unveröffentlicht.
 [8] K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 549.
 [9] **Arbeitsvorschrift:** Alle Arbeiten werden unter N₂ ausgeführt. Zu 1 mL (15.77 mmol) CSe₂ in 30 mL Ether werden unter Rühren und 2-Propanol/CO₂-Kühlung 3.9 mL (15.77 mmol) *n*Bu₃P in 30 mL Ether getropft. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterer Zugabe von Ether zum Sieden erhitzt; Polymere werden abfiltriert, vom Filtrat wird Ether abgezogen, und der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert. Man erhält 1.62 g (80%) dunkelrote, flache Prismen, die sich bei 93.5°C zersetzen. Die Elementaranalyse (C,H,P) ergibt korrekte Werte. IR (KBr): $\nu = 2950$ (m), 2920 (m), 2860 (m), 1465 (m), 1385 (s), 1092 (m), 968 (s), 902 (vs), 750 (m), 510 (w), 378 (w) cm⁻¹; ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.5 < \delta < 2.5$ (m, 27 H); ³¹P-NMR (36.43 MHz, C₆D₆): $\delta = 20.78$ (s, 1 P); MS: m/z 554 (0.20%, M⁺), 478 (0.20), 396 (0.12), 282 (11.98), 226 (21.73), 172 (100), 92 (24.14), 80 (56.52).
 [10] Kristallstrukturdaten: C₁₅H₂₇PSe₄, $M = 554.20$; monoklin, C2/c; $a = 39.17(1)$, $b = 13.414(3)$, $c = 15.842(4)$ Å, $\beta = 95.78(2)^\circ$, $V = 8281.5$ Å³; $\rho_{\text{calc}} = 1.778$ g/cm³ für $Z = 16$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 70.85$ cm⁻¹, $F(000) = 4288$, $T = -35^\circ\text{C}$. 5713 gemessene, unabhängige Reflexe, von denen 2688 beobachtet mit $I > 3.0\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.55$, $+h, +k, \pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁). Lösung durch direkte Methoden, $R = 0.048$, $R_w = 0.043$, $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.00006 F_o^2]$ (anisotrop, H konstant, 361 Parameter, volle Matrix, SHELX 76). $\Delta\rho(\text{final}) = +0.86/-0.63$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51552, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [11] Vgl. $d(\text{C-Se})$ 1.692(2) Å in CSe₂ (A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 215) und 1.98(1) Å in Se(CH₃)₂ (E. Goldish, K. Hedberg, R. E. Marsh, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2948).
 [12] T. N. Margulis, D. H. J. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 995.
 [13] K. Lerstrup, M. Lee, F. M. Wiygul, T. J. Kistenmacher, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 294.
 [14] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7064.
 [15] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
 [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.

Isolierung des stabilen Silaketimins

$t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3^{**}$

Von Nils Wiberg*, Klaus Schurz und Gerd Fischer
 Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem konnten wir das bei Raumtemperatur stabile Silaethen 1 isolieren^[1]. Nun gelang uns die Herstellung des ersten stabilen Silaketimins 2.



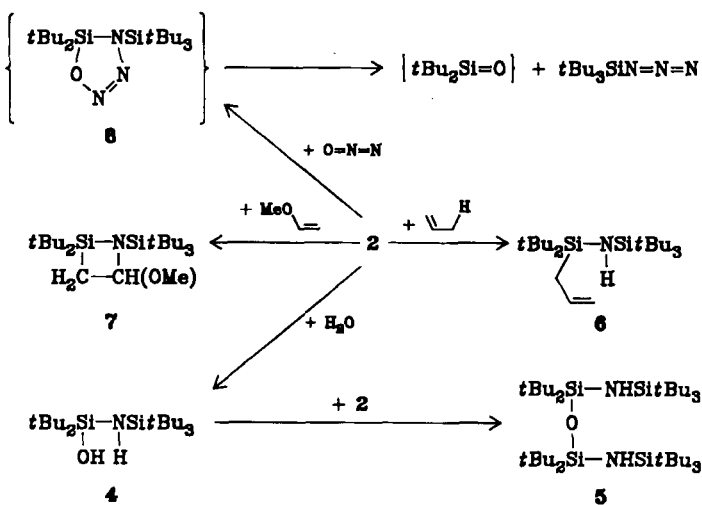
Wie 1 kann auch 2 durch „thermische Salzeliminierung“ erhalten werden. Als Vorstufe diente ein Tetrahydrofuran(THF)-Addukt der Verbindung 3^[2], das bei erhöhter Temperatur langsam LiCl abgespalten^[3]. In Anwesen-

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

[**] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 10. Mitteilung; Verbindungen des Siliciums, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 9. bzw. 60. Mitteilung: [1].

heit von CF₃SO₃SiMe₃ wandelt sich 3 schon bei Raumtemperatur rasch in das ungesättigte System 2 um, das sich aus Pentan bei -78°C kristallin gewinnen läßt^[5]. Das Silaketimin 2 liefert das erwartete Massen-, ¹H-NMR- und ²⁹Si-NMR-Spektrum (vgl. Arbeitsvorschrift).

Der ungesättigte Charakter zeigt sich in einer Reihe von Additionsreaktionen von 2 (vgl. Arbeitsvorschrift). Mit Wasser bildet 2 das Additionsprodukt 4 (Insertionsprodukt von 2 in eine OH-Bindung von H₂O), welches sich seinerseits an 2 unter Bildung von 5 addieren kann. Propen bildet das En-Reaktionsprodukt 6, Methylvinylether das [2+2]-Cycloaddukt 7. Auch Distickstoffoxid setzt sich mit 2 um; primäres Reaktionsprodukt ist wohl das [2+3]-Cycloaddukt 8, das jedoch instabil ist und unter Bildung von Tri-*tert*-butyl-silylazid und bisher noch nicht aufklärten Folgeprodukten von *t*Bu₂SiO zerfällt.



Arbeitsvorschriften

Herstellung von 2: Zu 6.27 g (15.98 mmol) *t*Bu₂SiCl-NH(Si^{*t*}Bu)₃ 9, gelöst in 50 mL THF bei -78°C, werden 15.99 mmol MeLi in 17 mL THF getropft. Man läßt das Gemisch bei -60°C 70 h reagieren (quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR-Spektrum). Nach Abkondensieren alles Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur wird der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen und die Lösung mit 2.9 mL (16 mmol) CF₃SO₃SiMe₃ versetzt. Nach 1 d filtriert man die Lösung von gebildetem Niederschlag (CF₃SO₃Li) ab und engt auf 50 mL ein. Bei -78°C kristallisiert THF-haltiges 2 aus (80%). MS (15 eV): m/z 355 (M⁺, 0.1%), 298 (M⁺-*t*Bu, 100%), 256, 214, 172, 130 (298⁺ - *n* × Propen, 3, 14, 7, 25). ¹H-NMR (THF, 28°C): $\delta = 1.178$ (*t*Bu₂Si), 1.107 (Si^{*t*}Bu₃). ²⁹Si-NMR (THF, 28°C): $\delta = -2.555$ (*t*Bu₂Si), -16.571 (*t*Bu₃Si).

Umsetzungen von 2: 0.427 g (1 mmol) 2, gelöst in Benzol, werden bei Raumtemperatur mit 0.5 oder 1 mmol H₂O bzw. bei 60°C mit 10 mmol Propen oder 10 mmol Methylvinylether umgesetzt. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man die analysenreinen Produkte 4-7. Für die durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisierten Proben wurden folgende Schmelzpunkte und ¹H-NMR-Signale (C₆D₆) gefunden: 4: Fp = 130°C; $\delta = 1.099$ (s, Si^{*t*}Bu₂), 1.216 (s, Si^{*t*}Bu₃), 1.443 (s, OH). - 5: Fp = 344°C (Zers.); $\delta = 1.279$ (s, Si^{*t*}Bu₃), 1.380 (s, Si^{*t*}Bu₂). - 6: Fp = 121°C; $\delta = 1.176$ (s, Si^{*t*}Bu₂), 1.192 (s, Si^{*t*}Bu₃), 2.074 (m, SiCH₂), 5.129 (m, CH₂), 6.070 (m, CH). - 7: Fp = 114°C (Zers.); $\delta = 1.148$, 1.214 (s, Si^{*t*}Bu₂), 1.290 (s, Si^{*t*}Bu₃), 2.907 (s, CH₃), 4.934 (m, CH).

Eingegangen am 5. August,
 ergänzte Fassung am 18. September 1985 [Z 1415]

[1] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 229.

[2] 3 wurde in Zusammenarbeit mit Dr. P. Karampatsis synthetisiert. Wichtiges Zwischenprodukt ist die Verbindung 9, die mit MeLi in 3 übergeht (vgl. Arbeitsvorschrift). Synthese von 9:

