

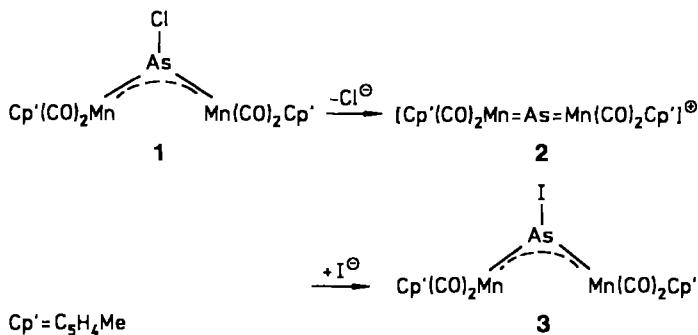
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

$\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PbStBu}]^\ominus$; Komplettierung einer isoelektronischen Reihe von zweikernigen Komplexen mit trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelementen**

Von Frank Ettel, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Frau Professor Margot Becke-Goehring
zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Verwandtschaft zwischen Dimetalla-Allensystemen und „Iniden“-Komplexen^[1] war vor kurzem für Elemente der fünften Hauptgruppe als Zentralatom mit der Reaktionssequenz **1** → **2** → **3** gezeigt worden^[2, 3]. Da das für Elemente der fünften Hauptgruppe am Beispiel der „Iniden“-



Komplexe gefundene und eingehend belegte Bindungsmuster auch mit Elementen der sechsten Hauptgruppe verwirklicht werden kann, z. B. **4**^[4], lag es nahe, dieses Bin-



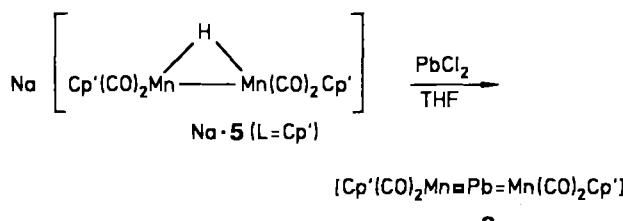
dungsmuster auch mit Elementen der vierten Hauptgruppe als Brückenglied durch Umsetzung der entsprechenden Heterocumulene mit Lewis-Basen zu verifizieren.

Die Heterocumulene $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{X}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$) sind zuerst von *E. Weiss* et al. ($\text{X} = \text{Ge}$)^[5, 6] und *W. A. Herrmann* et al. ($\text{X} = \text{Pb}$)^[7] beschrieben worden. In der Reaktion des Hydridokomplexes **5**^[8] mit PbCl_2 oder GeCl_4 fanden wir nun einen präparativ ergiebigen neuen Zugang zu diesen für die geplanten Untersuchungen notwendigen Edukten.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. F. Ettel, Dr. L. Zsolnai
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

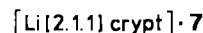
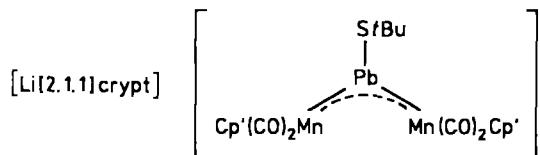
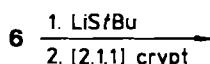
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

Das Pb-Derivat **6** reagiert spontan mit Alkalimetallthiolaten zu anionischen Addukten (bathochrome Verschiebung der ν_{CO} -Schwingungen um ca. 30 cm^{-1}). Aus den rotbraunen



Lösungen lassen sich durch Zugabe von Kryptanden die entsprechenden Salze kristallin erhalten.

Für das Derivat **7** wurde die erwartete trigonal-planare Koordination des Bleiatoms durch Röntgenstrukturanalyse



belegt^[9] (Abb. 1). Die maximale Abweichung von der besten Ebene durch die beiden Mn-Atome, das S-Atom des StBu-Substituenten und das Bleiatom beträgt 2.6 pm , und der Mn-Pb-Mn-Winkel stimmt mit $135.5(1)^\circ$ gut mit den entsprechenden Winkeln in anderen Verbindungen vom „Iniden“-Typ^[10] überein.

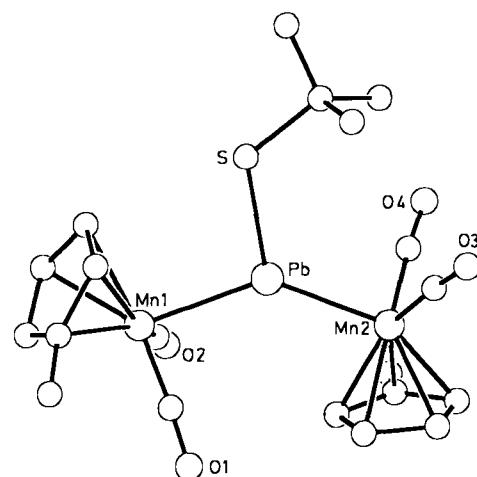


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall.

Die Pb-Mn-Bindungen in **7** sind mit $257.4(3) \text{ pm}$ etwas länger als im Cumulen **6** mit Cp statt Cp' ($246.3(1) \text{ pm}$)^[7]. Diese Abstandsänderung entspricht qualitativ denen, die bei den isoelektronischen Arsenverbindungspaaren **1/2** und **3/2** beobachtet wurden^[2, 11].

Der StBu-Rest ist so angeordnet, daß eine π -Wechselwirkung zwischen dem S-Atom und dem Dreizentren-4 π -Elektronen-System^[10] des Mn-Pb-Mn-Fragments möglich ist: Das *ipso*-C-Atom des StBu-Substituenten befindet sich nur 7 pm außerhalb der Koordinationsebene des Bleiatoms. Die beobachtete Orientierung des StBu-Substituenten (Abb. 1) führt notwendigerweise zu einer abstoßenden Wechselwirkung mit dem der tBu-Gruppe näheren Cp'(CO)₂Mn-Fragment: Der S-Pb-Mn2-Winkel ist entsprechend stark aufgeweitet (123.98(1) $^\circ$; dagegen S-Pb-Mn1 100.6(1) $^\circ$). Die π -Wechselwirkung zwischen S und der Mn₂P-Einheit deutet sich auch in einer kurzen Pb-S-Bindung von 257.4(4) pm an (vgl. [Cp'(CO)₂MnPb(SMes)₃][⊖]: Pb-S 260.3(6) pm^[12]).

7 ist der erste „Iniden“-Komplex mit einem schweren Element der vierten Hauptgruppe als Brückenatom (Abb. 2).

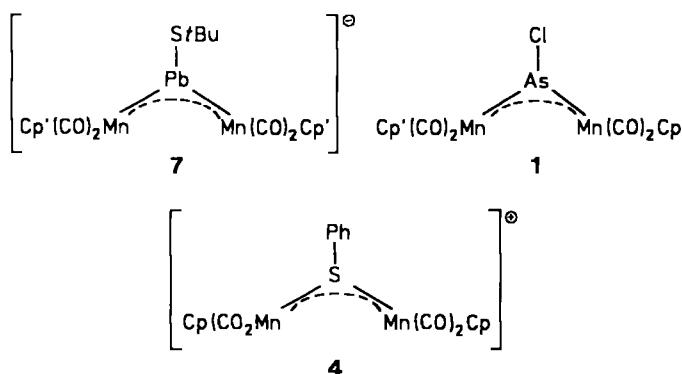
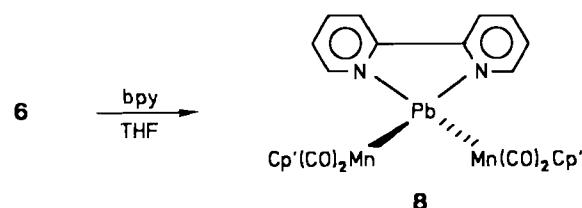


Abb. 2. „Iniden“-Komplexe von Elementen der vierten, fünften [10] und sechsten Hauptgruppe [4].

Die Hauptgruppenatome in solchen Verbindungen sind koordinativ ungesättigt und können daher Basen addieren. Bei Verbindungen mit Brückenelementen aus der fünften Hauptgruppe ist dieses ungesättigte Verhalten durch viele Reaktionen belegt^[10]. Die erhaltenen Basenaddukte sind dann besonders stabil, wenn das basische Zentrum über eine Chelatbrücke am Hauptgruppenelement verankert ist^[13].

Ganz entsprechend entstehen aus 6 mit neutralen Chelatliganden wie tmida^[12], 1,10-Phenanthrolin (phen)^[12] und 2,2'-Bipyridin (bpy) neutrale Chelatkomplexe wie 8.



Die Röntgenstrukturanalyse von 8^[9] ergab (Abb. 3), daß das Bleiatom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist und die Pb-Mn-Bindungen mit 252.8(3) pm länger als im Edukt 6 sind. Der Mn-Pb-Mn-Winkel liegt mit 146.9(1) $^\circ$ in einem Bereich, der für isoelektronische Chelatkomplexe von Elementen der fünften Hauptgruppe^[13] charakteristisch ist. Die Pb-N-Bindungen sind mit 255.9(9) pm vergleichsweise lang^[14]; allerdings liegen in den Vergleichsverbindungen Pb^{IV}-Zentren vor, während 8, ebenso wie 6 und 7, Blei in der formalen Oxidationsstufe 0 enthält.

Vom Typ her analog zu Basenaddukten wie 8 sind die Siliciumverbindung $[(\text{hmpa})_2\text{Si}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ^[15] und die an-

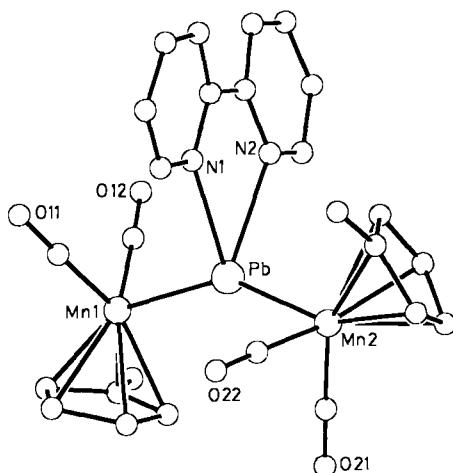


Abb. 3. Struktur von 8 im Kristall.

ionischen Basenadduktkomplexe von Thallium $\text{Et}_4\text{N}[\{\text{Fe}_2(\text{CO})_8\}\text{Tl}]$ (L = tmida, phen, bpy, en)^[16]. Die koordinativ ungesättigten Stammverbindungen dieser Analoga zu 8, $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{XR}]^{n\ominus}$ ($\text{X} = \text{Si}$, $n = 1$; $\text{X} = \text{Tl}$, $n = 2$) und $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{X}]^{m\ominus}$ ($\text{X} = \text{Si}$, $m = 0$; $\text{X} = \text{Tl}$, $m = 1$), sind bisher unbekannt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (0.05–0.2 mm, Fa. J. T. Baker Chemicals) wurde 3 d im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G.

6: 1.0 g (2.5 mmol) $\text{Na} \cdot 5$ ($\text{L} = \text{Cp}'$) werden in 100 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 2.0 g (10 mmol) getrocknetem PbCl_2 läßt man 1 h bei Raumtemperatur röhren. Dabei verfärbt sich die ursprünglich rote Lösung schmutzig-braun, und es bildet sich ein grauer Niederschlag. Nach Abfiltrieren über Kieselgur und Aufwaschen auf silanisiertes Kieselgel claut man bei der anschließenden Säulenchromatographie (Kieselgel, $l = 25$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit Pentan eine gelbe $[(\text{MnCp}(\text{CO}))_3]$ und mit Toluol/Pentan 1/2 eine grüne Zone $[(\mu\text{-Pb})\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3]$. Danach erhält man mit Diethylether eine dunkelrote Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels 370 mg (0.63 mmol) 6 liefert. Ausbeute: 25% bezogen auf 5; Charakterisierung durch Vergleich mit authentischem 6 (IR (THF): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1925m, 1899vs, 1860s)^[7].

[$\text{Li}[2.1.1]\text{crypt}$] · 7: Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) 6 in 5 mL THF gibt man 16.4 mg $\text{LiS} \cdot \text{Bu}$ in 5 mL THF. Die rote Farbe der Lösung vertieft sich augenblicklich, die Umsetzung ist quantitativ. Kristalle werden folgendermaßen erhalten: Nach Zugabe von 30 mg [2.1.1]Crypt engt man auf etwa 5 mL ein und überschichtet die rote Lösung mit 10 mL Et_2O . [$\text{Li}[2.1.1]\text{crypt}$] · 7 fällt innerhalb von 5 d in Form analysenreiner, roter Nadeln aus. Ausbeute: 38 mg (20% bezogen auf 6); $\text{Fp} = 100^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte C, H, S-Analysc. IR (THF): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1897m, 1873vs, 1837s.

8: Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) 6 in 5 mL THF gibt man 26.5 mg (0.17 mmol) bpy in 5 mL THF. Sofort nach der Zugabe weist das IR-Spektrum die ν_{CO} -Banden von 8 auf. Tiefdunkelrote, analysenreine Kristalle von 8 erhält man, indem man bei -20°C THF bis zur beginnenden Trübung abzieht, die Lösung dann bei 25°C mit 10 mL Et_2O überschichtet und 5 d diffundieren läßt. Ausbeute: 38 mg (30% bezogen auf 6); $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$ (Zers.); korrekte C, H, N-Analysc. IR (THF): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1925w, 1899s, 1887vs, 1860m, 1846s.

Eingegangen am 23. Mai 1989 [Z 3356]

CAS-Registry-Nummern:

Na · 5, 119391-00-3; 6, 107474-14-6; 7, 123074-13-5; 8, 123052-75-5.

[1] Die Termini Arsiniden und Stibiniden werden hier anstelle der IUPAC-Bezeichnungen Arsandiyl bzw. Stibandiyl verwendet.

[2] A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. 100* (1988) 1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1529.

[3] A. Strube, G. Huttner, unveröffentlicht.

[4] H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. 100* (1988) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 698.

[5] W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451.

[6] D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 67.

[7] W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 122 (1989) 445.

- [8] P. Oltmanns, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 87; K. Plößl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 101 (1989) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 446.
- [9] $[\text{Li}[2.1.1]\text{Crypt}] \cdot 7$: $a = 11.771(5)$, $b = 12.165(4)$, $c = 15.472(5)$ pm, $\alpha = 82.69(3)$, $\beta = 67.85(2)$, $\gamma = 71.17(3)^\circ$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.039$. – 8 : $a = 11.141(5)$, $b = 9.093(3)$, $c = 25.760(1)$ pm, $\alpha = 90.00(3)$, $\beta = 105.04(3)$, $\gamma = 90.00(3)^\circ$, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $Z = 4$, $R_1 = 0.061$, $R_2 = 0.049$. – Messung auf Nicolet(Syntex)-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo_α -Strahlung, Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmystem SHELLXTL (G. Sheldrick, SHELLXTL, Revision 4, Göttingen 1984). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53922, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585.
- [11] J. von Seyerl, B. Sigwarth, H. G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1392.
- [12] F. Ettel, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [13] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 500; A. Lombard, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 352 (1988) 303; J. von Seyerl, B. Sigwarth, G. Huttner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1407.
- [14] R. Allmann, A. Waskowska, R. Hohfeld, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 155; T. N. Tarkova, E. V. Chuprunov, L. E. Nicolaeva, M. A. Simonov, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 23 (1978) 281.
- [15] C. Zibyll, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583.
- [16] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1435.

Reaktion von Decamethylsilicocen mit Schwefel, Selen und Tellur: Vom p_π - p_π -System zu neuen Heterocyclen

Von Peter Jutzi*, Andreas Mörk, Achim Müller und Hartmut Böggie

Decamethylsilicocen 1 ist die erste stabile Verbindung mit zweiwertigem Silicium^[1]. Dieser π -Komplex reagiert nach unseren bisherigen Untersuchungen im Sinne eines Dialkylsilandiyls, wie Einschiebungsreaktionen in Element-Wasserstoff-Bindungen^[2] sowie [2 + 1]-Cycloadditionen mit Doppelbindungssystemen des Typs $X=C=Y$ ^[3] zeigen. Ursache hierfür ist die leichte η^5 - η^1 -haptotrope Umlagerung des Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^{*})-Liganden. Erfahrungsgemäß ist ein η^1 -gebundener Cp^{*}-Ligand am Silicium sehr sperrig^[4]. Es schien uns deshalb aussichtsreich zu prüfen, ob durch einfache Kombination von 1 mit Elektronensextett-Teilchen X p_π - p_π -Systeme des Typs Cp^{*}Si=X dargestellt und ausreichend kinetisch stabilisiert werden können [Gl. (a)]. Wir haben die Reaktion von 1 mit Schwefel-, Selen- und Tellurquellen (X = S, Se, Te) untersucht.



1 reagiert in benzolischer Lösung mit Cyclooctaschwefel schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu 2,2,4,4-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2,4-dithiadisiletan 2 (Schema 1). Das als Zwischenprodukt denkbare Silathion Cp^{*}Si=S ließ sich bisher nicht nachweisen: Abfangversuche, z. B. mit 2,3-Dimethylbutadien, blieben erfolglos. Verwendet man Cyclohexensulfid als Schwefelquelle, sind höhere Reaktionstemperaturen notwendig. Neben 2 entsteht in diesem Fall unerwartet der neuartige Bicyclus 3. Wir konnten nachweisen, daß 3 nicht aus Cyclohexensulfid und 2 gebildet wird.

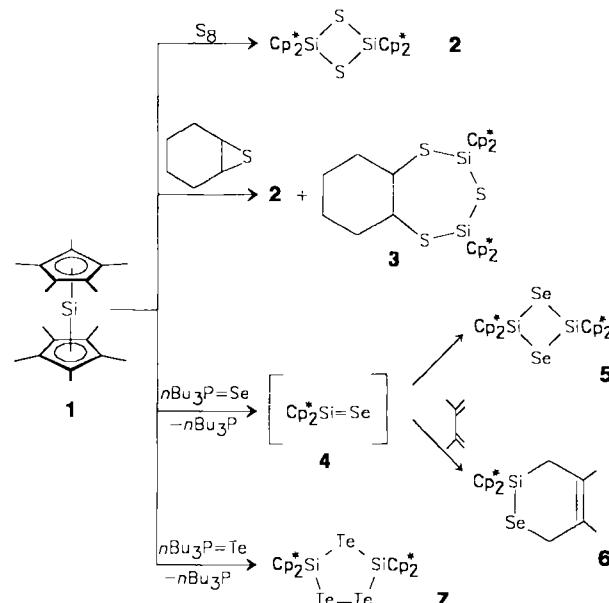
[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Mörk, Prof. Dr. A. Müller [[†]], Dr. H. Böggie [[†]]

Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[[†]] Röntgenstrukturanalyse

Bei der Umsetzung von 1 mit Tri-n-butylphosphanselenid^[5] in Benzol bei Raumtemperatur wird – wiederum nahezu quantitativ – das zu 2 analoge Diselenadisiletan 5 gebildet^[6]. Führt man diese Reaktion in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbutadien durch, erhält man in guter Ausbeute den Heterocyclus 6. Hier gelingt es also, das intermedial auftretende Silaselon 4 durch [2 + 4]-Cycloaddition abzufangen^[7]. Offensichtlich ist 4 jedoch nicht ausreichend kinetisch stabilisiert, um unter Normalbedingungen isolierbar zu sein.

Unerwartet verläuft die Umsetzung von 1 mit Tri-n-butylphosphantellurid^[8]. Bei Raumtemperatur, aber auch schon bei -30°C , bildet sich in guter Ausbeute das dunkelrote 1,2,4,3,5-Tritelluradisilol 7. Zwischenprodukte waren bisher



Schema 1: Reaktionen von 1 mit Schwefel, Selen und Tellur.

nicht nachzuweisen. Verbindung 7 ist der erste neutrale Silicium-Tellur-Heterocyclus. Die durch Röntgenstrukturanalyse^[8] ermittelte Molekülstruktur von 7 ist in Abbildung 1 zusammen mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln wiedergegeben. Für molekulare Silicium-Tellur-Systeme gibt es bisher keine Röntgenstrukturdaten, wohl aber für die Tellurosilicate $\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ ^[9], $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ ^[10] und $\text{K}_4\text{Si}_4\text{Te}_{10}$ ^[11]. Auffällig an der Struktur von 7 sind die großen C-Si-C-Winkel von etwa 118° , die durch die sperrigen Cp^{*}-Liganden erzwungen werden. Die Te-Si-Te-Winkel sind mit etwa 104° entsprechend kleiner, als für tetraedrisch koordiniertes Silicium erwartet. Der Te-Te-Abstand ist mit 2.681 Å vergleichsweise^[12] kurz; der Diederwinkel Si1-Te1-

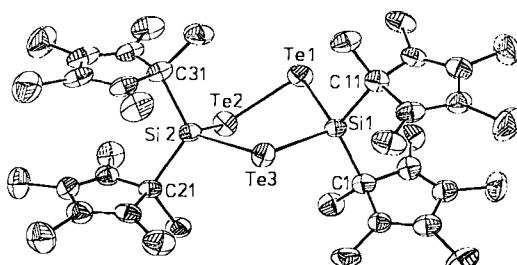


Abbildung 1. Struktur von 7 im Kristall. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Te1 2.529(2), Si1-Te3 2.529(3), Te1-Te2 2.681(1); Te2-Te1-Si1 99.4(1), Te1-Te2-Si2 97.8(1), Si1-Te3-Si2 106.8(1), Te1-Si1-Te3 104.3(1), Te2-Si2-Te3 104.4(1).