

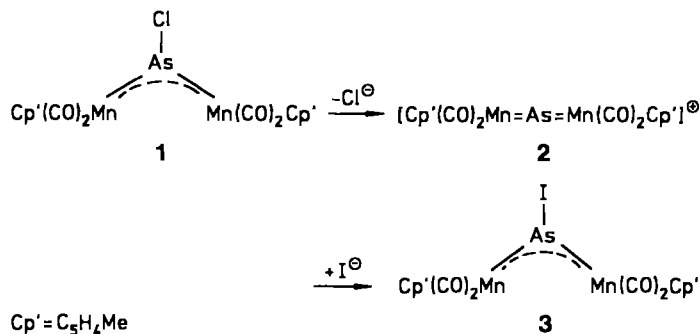
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

[{Cp'(CO)₂Mn}₂PbStBu]⁰; Komplettierung einer isoelektronischen Reihe von zweikernigen Komplexen mit trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelementen **

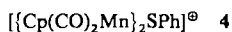
Von Frank Ettel, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

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-



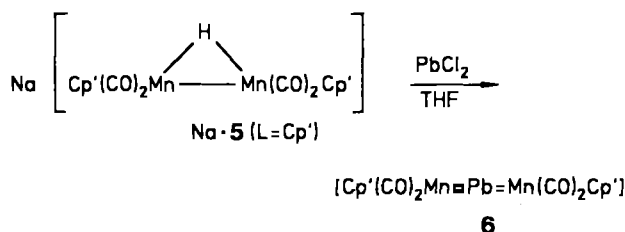
dungsmuster auch mit Elementen der vierten Hauptgruppe als Brückenliganden durch Umsetzung der entsprechenden Heterocumulene mit Lewis-Basen zu verifizieren.

Die Heterocumulene [L(CO)₂Mn=X=Mn(CO)₂L] (L = Cp, Cp') sind zuerst von E. Weiss et al. (X = Ge)^[5,6] und W. A. Herrmann et al. (X = Pb)^[7] beschrieben worden. In der Reaktion des Hydridokomplexes **5**^[8] mit PbCl₂ oder GeCl₄ 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

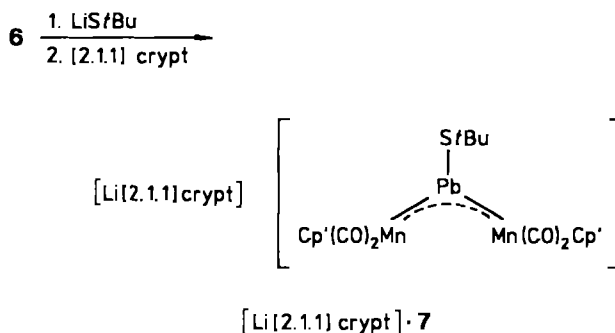
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

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)° gut mit den entsprechenden Winkeln in anderen Verbindungen vom „Iniden“-Typ^[10] überein.

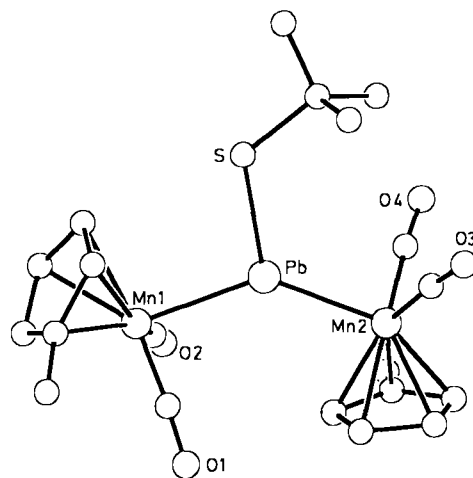


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall.

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

Der *S*tBu-Rest ist so angeordnet, daß eine π -Wechselwirkung zwischen dem S-Atom und dem Dreizentren- 4π -Elektronen-System^[10] des Mn-Pb-Mn-Fragments möglich ist: Das *ipso*-C-Atom des *S*tBu-Substituenten befindet sich nur 7 pm außerhalb der Koordinationsebene des Bleiatoms. Die beobachtete Orientierung des *S*tBu-Substituenten (Abb. 1) führt notwendigerweise zu einer abstoßenden Wechselwirkung mit dem der *t*Bu-Gruppe näheren Cp'(CO)₂Mn-Fragment: Der S-Pb-Mn2-Winkel ist entsprechend stark aufgeweitet (123.98(1)°; dagegen S-Pb-Mn1 100.6(1)°). 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).

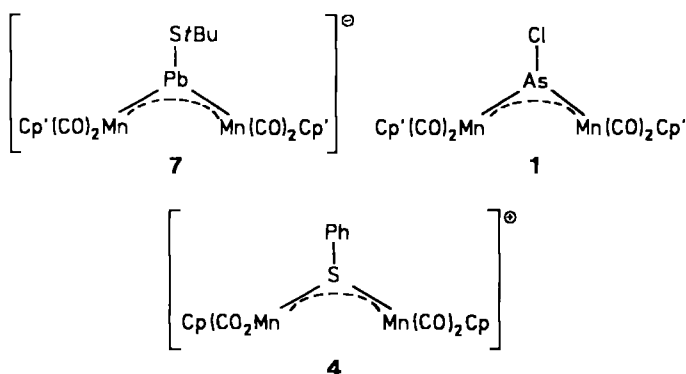
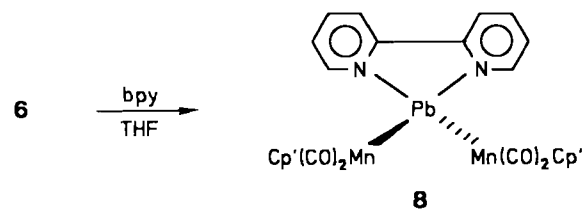


Abb. 2. „Iniden“-Komplexe von Elementen der vierten, fünften [10] und sechsten Hauptgruppe [4].

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 tmeda^[12], 1,10-Phenantrolin (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)° 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 Siliciumverbindungen [(hmpa)₂Si{Fe(CO)₄}₂]^[15] und die an-

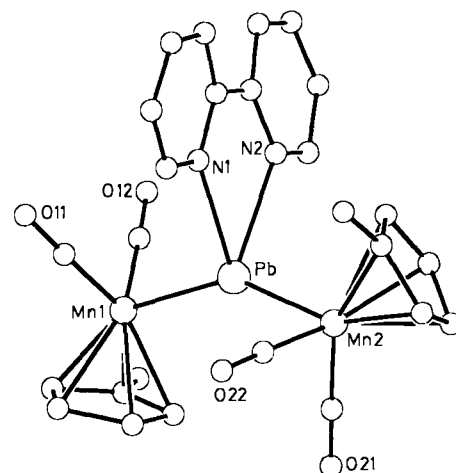


Abb. 3. Struktur von 8 im Kristall.

ionischen Basenaddukt-komplexe von Thallium Et₄N[{Fe₂(CO)₈}TIL] (L = tmeda, phen, bpy, en)^[16]. Die koordinativ ungesättigten Stammverbindungen dieser Analoga zu 8, [(L_nM)₂XR]^{n⊖} (X = Si, n = 1; X = Tl, n = 2) und [(L_nM)₂X]^{m⊖} (X = Si, m = 0; X = Tl, m = 1), sind bisher unbekannt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln unter N₂ 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 N₂ aufbewahrt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G.

6: 1.0 g (2.5 mmol) Na·5 (L = Cp') werden in 100 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 2.0 g (10 mmol) getrocknetem PbCl₂ läßt man 1 h bei Raumtemperatur rühren. Dabei verfärbt sich die ursprünglich rote Lösung schmutzig-braun, und es bildet sich ein grauer Niederschlag. Nach Abfiltrieren über Kieselgur und Aufziehen auf silanisiertes Kieselgel eluiert man bei der anschließenden Säulenchromatographie (Kieselgel, l = 25 cm, Ø = 2 cm) mit Pentan eine gelbe ([MnCp(CO)₃]) und mit Toluol/Pentan 1/2 eine grüne Zone ([{(μ₃Pb){Cp'(CO)₂Mn₂}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].

[Li{2.1.1}crypt]·7: Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) 6 in 5 mL THF gibt man 16.4 mg Li*S*tBu 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 Et₂O. [Li{2.1.1}crypt]·7 fällt innerhalb von 5 d in Form analysenreiner, roter Nadeln aus. Ausbeute: 38 mg (20% bezogen auf 6); Fp = 100°C (Zers.); korrekte C,H,S-Analyse. 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 Et₂O überschichtet und 5 d diffundieren läßt. Ausbeute: 38 mg (30% bezogen auf 6); Fp = 130°C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse. 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 Arsanidyl bzw. Stibandyl 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. Gäde, 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. Plöbl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **101** (1989) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 446.
- [9] [Li{2.1.1}Crypt]·7: $a = 11.771(5)$, $b = 12.165(4)$, $c = 15.472(5)$ pm, $\alpha = 82.69(3)^\circ$, $\beta = 67.85(2)^\circ$, $\gamma = 71.17(3)^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.039$. – 8: $a = 11.141(5)$, $b = 9.093(3)$, $c = 25.760(1)$ pm, $\alpha = 90.00(3)^\circ$, $\beta = 105.04(3)^\circ$, $\gamma = 90.00(3)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $R_1 = 0.061$, $R_2 = 0.049$. – Messung auf Nicolet(Syntex)-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELXTL (G. Sheldrick, SHELXTL, 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.* **B40** (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. Zybail, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (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 π - π -System zu neuen Heterocyclen

Von Peter Jutzi*, Andreas Möhrke, Achim Müller und Hartmut Bögge

Decamethylsilicocen **1** ist die erste stabile Verbindung mit zweiwertigem Silicium^[1]. Dieser π -Komplex reagiert nach unseren bisherigen Untersuchungen im Sinne eines Dialkylsilandiyls, wie Einschleibungsreaktionen in Element-Wasserstoff-Bindungen^[2] sowie [2 + 1]-Cycloadditionen mit Doppelbindungssystemen des Typs $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ ^[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 Elektronenextett-Teilchen X π - π -Systeme des Typs $\text{Cp}_2^*\text{Si}=\text{X}$ dargestellt und ausreichend kinetisch stabilisiert werden können [Gl. (a)]. Wir haben die Reaktion von **1** mit Schwefel-, Selen- und Tellurquellen ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) untersucht.



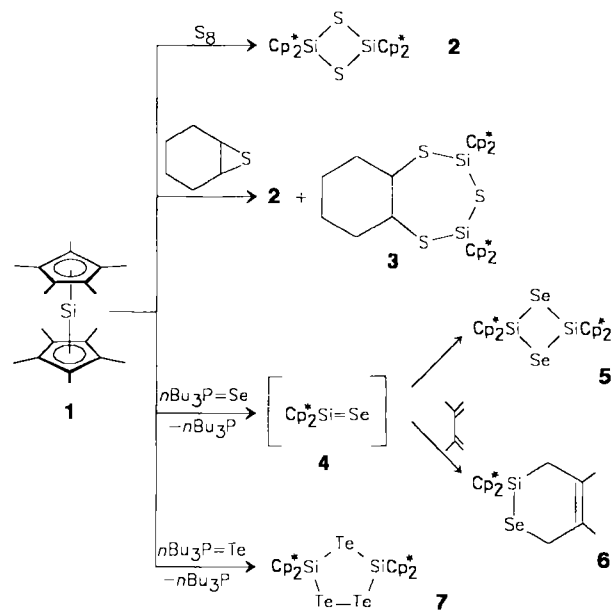
1 reagiert in benzolischer Lösung mit Cyclooctaschwefel schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu 2,2,4,4-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2,4-dithiadisilatan **2** (Schema 1). Das als Zwischenprodukt denkbare Silathion $\text{Cp}_2^*\text{Si}=\text{S}$ ließ sich bisher nicht nachweisen: 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. Möhrke, Prof. Dr. A. Müller [*], Dr. H. Bögge [*]
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[*] Röntgenstrukturanalyse

Bei der Umsetzung von **1** mit Tri-*n*-butylphosphansele-nid^[5] in Benzol bei Raumtemperatur wird – wiederum nahezu quantitativ – das zu **2** analoge Diselenadisilatan **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 intermediär 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^[5]. 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 \AA vergleichsweise^[12] kurz; der Diederwinkel Si1-Te1-

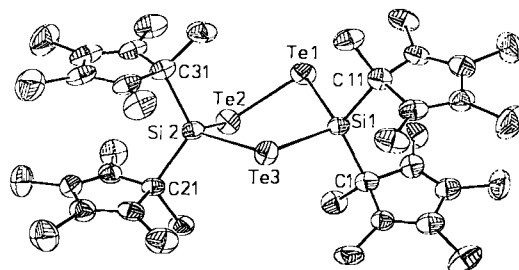


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Te1 2.529(2), Si1-Te3 2.529(3), Te1-Te2 2.681(1); Te2-Te1-Si1 99.4(1), Te1-Te2-Si2 97.8(1), Si1-Te3-Si2 106.8(1), Te1-Si1-Te3 104.3(1), Te2-Si2-Te3 104.4(1).