

- [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. Zybille, 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 Einschlebungreaktionen 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.



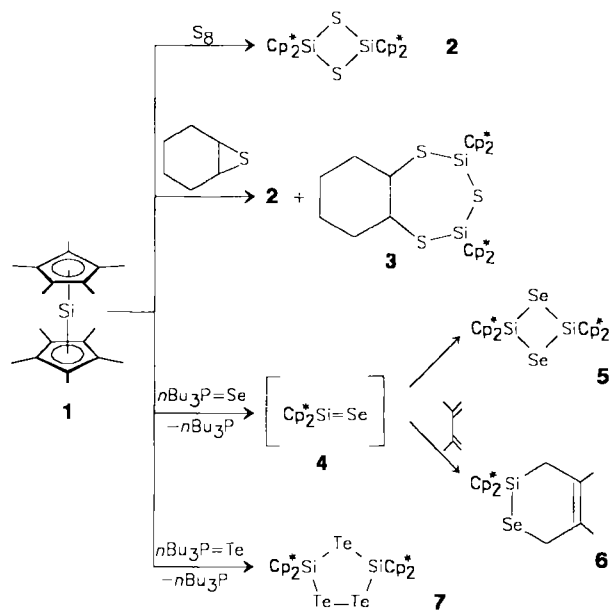
1 reagiert in benzolischer Lösung mit Cyclooctaschwefel schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu 2,2,4,4-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2,4-dithiadisilatan **2** (Schema 1). Das als Zwischenprodukt denkbare Silathion $\text{Cp}_2^*\text{Si}=\text{S}$ ließ sich bisher nicht nachweisen: 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 nahe-
zu quantitativ – das zu **2** analoge Diselenadisilatan **5** gebil-
det^[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 auftre-
tende Silaselon **4** durch [2 + 4]-Cycloaddition abzufan-
gen^[7]. Offensichtlich ist **4** jedoch nicht ausreichend kinetisch
stabilisiert, um unter Normalbedingungen isolierbar zu sein.

Unerwartet verläuft die Umsetzung von **1** mit Tri-*n*-butyl-
phosphantellurid^[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 Sili-
cium-Tellur-Heterocyclus. Die durch Röntgenstrukturanaly-
se^[8] ermittelte Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 1
zusammen mit ausgewählten Bindungsabständen und -win-
keln wiedergegeben. Für molekulare Silicium-Tellur-Syste-
me 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-

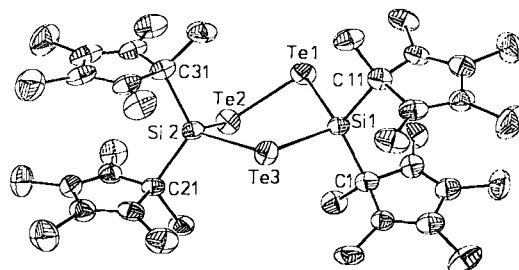


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Te1 2.529(2), Si1-Te3 2.529(3), Te1-Te2 2.681(1); Te2-Te1-Si1 99.4(1), Te1-Te2-Si2 97.8(1), Si1-Te3-Si2 106.8(1), Te1-Si1-Te3 104.3(1), Te2-Si2-Te3 104.4(1).

Te2-Si2 beträgt 51°. Die Si-Te-Abstände in **7** sind mit 2.529 Å geringfügig größer als die terminalen Si-Te-Abstände in den obigen Tellurosilicaten. Zum Vergleich errechnet sich als Summe der Tetraederradien für kovalente Einfachbindungen nach Pauling^[13] ein Abstand von 2.49 Å.

Die Identität der anderen neuen Verbindungen (**2**, **3**, **5**, **6**) ist durch spektroskopische und elementaranalytische Daten gesichert. Die durch die Cp*-Liganden gegebene Funktionalität^[4] macht diese Verbindungen sowie den Heterocyclus **7** auch aus präparativer Sicht sehr interessant.

Es bleibt zu überprüfen, ob auf dem Weg zu den Produkten **2**, **3** und **7** Doppelbindungssysteme des Typs Cp₂Si=X durchlaufen werden. Der Nachweis des Silaselons **4** läßt jedoch Versuche sinnvoll erscheinen, zur Synthese von Verbindungen mit (p-p)π-Bindung zum Silicium auch andere Elektronensextett-Teilchen mit Decamethylsilicocen **1** umzusetzen.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 1.2 g (4.02 mmol) **1** in 20 mL Benzol wird mit 640 mg (20.0 mmol) Schwefel versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Durch Kristallisation aus Toluol werden 1.12 g (84%) **2** erhalten (Fp = 330°C). ¹H-NMR (300.133 MHz, CDCl₃): δ = 1.45, 1.69, 1.84 (je s, 12H: 24H: 24H; C₅(CH₃)₅); MS (CI-Isobutan): m/z 660 (M⁺, 31%) 525 (M⁺ - Cp*, 100).

2/3: In 15 mL Toluol werden 1.66 g (5.56 mmol) **1** und 790 mg (6.92 mmol) Cyclohexensulfid 2.5 h auf 105°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Rückstand in 20 mL n-Hexan aufgeschlämmt. 1.2 g (65%) von unlöslichem **2** werden abgetrennt. Durch Einengen der n-Hexanphase werden 400 mg (19%) **3** in Form von farblosen Nadeln erhalten (Fp = 251°C, Zers.). ¹H-NMR (300.133 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 6H; C₅(CH₃)₅), 1.28 (m, 4H; -CH₂-CH₂-CH=), 1.39, 1.66, 1.74, 1.76, 1.82, 1.90, 1.99, 2.03 (je s, 6H: 12H: 6H: 6H: 6H: 6H: 6H: 6H: C₅(CH₃)₅), 2.31 (m, 4H; -CH₂-CH₂-CH=), 3.48 (m, 2H, =CH-S-); ²⁹Si-NMR (59.595 MHz, CDCl₃): δ = 14.9; MS (CI-Isobutan): 774 (M⁺); MS (EI, 70 eV): m/z 639 (M⁺ - Cp*, 39%), 505 [M⁺ - (Cp* + C₅(CH₃)₄CH₂), 3], 309 [(C₆H₁₀S₂Si-Cp*)⁺, 100].

5: 500 mg (1.7 mmol) **1** in 10 mL Benzol werden mit 560 mg (2.0 mmol) Tri-n-butylphosphanselenid versetzt. Die Lösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wird mit n-Pentan gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 560 mg (89%) **4** als farblose Nadeln (Fp = 335°C). ¹H-NMR (300.133 MHz, CDCl₃): δ = 1.55, 1.68, 1.85 (je s, 12H: 24H: 24H; C₅(CH₃)₅); MS (70 eV): m/z 756/754 (M⁺, 1%), 621/619 (M⁺ - Cp*, 10), 487/485 [M⁺ - (Cp* + C₅(CH₃)₄CH₂), 41], 163 (Cp*Si⁺, 100).

6: 640 mg (2.1 mmol) **1** werden in 5 mL Toluol und 5 mL 2,3-Dimethylbutadien gelöst und mit 620 mg (2.2 mmol) Tri-n-butylphosphanselenid 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus wenig n-Pentan umkristallisiert. Man erhält 586 mg (58%) **4** (Fp = 121°C). ¹H-NMR (300.133 MHz, C₆D₆): δ = 1.13 (s, 6H; C₅(CH₃)₅), 1.71 (s, 15H; C₅(CH₃)₅/C=C-CH₃), 1.85 (s, 9H; C₅(CH₃)₅/C=C-CH₃), 1.89 (s, 2H; Si-CH₂-), 1.97 (s, 6H; C₅(CH₃)₅), 2.84 (s, 2H; Se-CH₂-); ²⁹Si-NMR (59.595 MHz, CDCl₃): δ = 25.2; MS (70 eV): m/z 460 (M⁺, 5%), 325 (M⁺ - Cp*, 73), 243 [M⁺ - (Cp* + C₆H₁₀), 69], 135 (Cp*⁺, 100).

7: Zu einer Lösung von 1.2 g (4.0 mmol) **1** in 15 mL Toluol wird bei Raumtemperatur innerhalb 1 h eine Lösung von 1.32 g (4.0 mmol) Tri-n-butylphosphantellurid in 10 mL Toluol getropft. Die tiefdunkelrote Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit n-Pentan gewaschen. Durch Kristallisation aus siedendem Toluol werden 1.49 g (76%) **7** in Form dunkelroter Prismen erhalten (Fp = 227°C, Zers.). ¹H-NMR (300.133 MHz, CDCl₃): δ = 1.25, 1.72, 1.92 (je s, breit; 12H: 24H: 24H; C₅(CH₃)₅); ²⁹Si-NMR (59.595 MHz, CDCl₃): δ = 13.0; ¹²⁵Te-NMR (94.714 MHz, CDCl₃): δ = -564, -255; MS (70 eV): m/z 846 (M⁺ - Cp*, 4%), 711 (M⁺ - 2 Cp*, 4), 163 (Cp*Si⁺, 100).

Eingegangen am 8. Juni 1989 [Z 3385]

CAS-Registry-Nummern:

1, 100189-23-9; **2**, 123100-78-7; **3**, 123100-79-8; **5**, 123100-80-1; **6**, 123100-81-2; **7**, 123100-82-3; nBu₃P=Se, 39181-26-5; nBu₃P=Te, 2935-46-8; **5**, 7704-34-9; Cyclohexensulfid, 286-28-2; 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 513-81-5.

[1] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 164.

[2] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Böggc, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 305.

[3] P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem.* **101** (1989) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 762.

[4] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 133.

[5] **1** reagiert nur bei erhöhter Temperatur mit elementarem Selen oder Tellur; dabei entstehen komplexe Produktgemische.

[6] Bisher waren nur wenige Diselenadisilicane bekannt: a) M. N. Bochkarev, L. P. Sanina, N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (1965) 135; b) D. P. Thompson, P. Bondjouk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1466.

[7] Zum intermediären Auftreten eines R₂Si=Se-Systems siehe [6b].

[8] **7** kristallisiert triklin: *P* $\bar{1}$, *a* = 8.886(3), *b* = 15.794(7), *c* = 15.749(7) Å, α = 69.92(3), β = 88.29(3), γ = 79.91(3)°, *V* = 2042.9 Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.59 g cm⁻³; Lösung der Struktur mit Schweratommethoden (SHELXTL), *R* = 0.067 für 6658 unabhängige Reflexe mit *F*_o > 3.92 σ(*F*_o), Synthes-P₂-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54136, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] G. Dittmar, *Angew. Chem.* **89** (1977) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 554; *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 2390.

[10] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 67.

[11] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 1538.

[12] Vergleiche mit dem Te-Te-Abstand von 2.710 Å in *cis*-3,5-Dibenzyliden-1,2,4-tritellurol: M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, M. Albeck, L. Engman, P. Carrol, I. Bergman, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4199.

[13] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 237.

Die Struktur von BrF₆⁻ und verwandten Verbindungen**

Von Ali Reza Mahjoub, Andrzej Hoser, Joachim Fuchs und Konrad Seppelt*

Gasförmiges Xenonhexafluorid hat eine nichtstarre C_{3v}-Struktur^[1] und läßt sich mit dem Elektronenpaarabstoßungsmodell beschreiben, d.h. das nichtbindende Elektronenpaar hat eine sterische Wirkung^[2]. Über die Strukturen der zu XeF₆ isoelektronischen Anionen IF₆⁻ und BrF₆⁻ war bisher nur bekannt, daß sie verschieden sind, was aus Pulveraufnahmen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen folgt^[3-5].

Uns gelang es, bei 80°C Einkristalle von Cs⁺BrF₆⁻ aus BrF₅-Lösungen zu züchten. Gemäß einer Röntgenstrukturanalyse liegt das BrF₆⁻-Ion in der Raumgruppe R $\bar{3}$ nahezu perfekt oktaedrisch vor (Abb. 1), ist also nicht mit dem Elektronenpaarabstoßungsmodell in Einklang. Kristallographische Alternativen (R $\bar{3}$ fehlgeordnet, R $\bar{3}$, R $\bar{3}$ inversionsverzwillingt) ergaben keine anderen Strukturen bei gleichzeitig geringfügig schlechteren kristallographischen Merkmalen. Auch zeigt der Vergleich mit dem bekannten quadratisch-planaren BrF₄⁻-Ion, daß die Schwingungsamplituden der Fluoratome in BrF₆⁻ nicht ungewöhnlich sind (Abb. 2)^[6]. Neutronenbeugung an C₆D₆BrF₆⁻-Pulver ergab ebenfalls eine oktaedrische Struktur des Anions. Die bei Raumtemperatur und bei 5 K gemessenen Bindungslängen und -winkel stimmen mit denen aus der Röntgenstrukturanalyse überein.

Die Oktaedersymmetrie kann nicht vom Kristallaufbau erzwungen sein, da in Acetonitril gelöstes BrF₆⁻ schwingungsspektroskopisch auch als oktaedrisch nachgewiesen wird^[7]. Insofern unterscheidet sich BrF₆⁻ von Anionen wie SeCl₆²⁻, TeCl₆²⁻ und SnCl₆⁴⁻. Letztere sind ganz offensichtlich

* Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. R. Mahjoub, Prof. Dr. J. Fuchs Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

Dr. A. Hoser
Hahn-Meitner-Institut GmbH
Glienicke Straße 100, D-1000 Berlin 39

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