

Tc₂-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 Elektronensexett-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 (Cl-Iosobutan): 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; 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 (Cl-Iosobutan): 774 (M⁺); MS (EI, 70 eV): m/z 639 (M⁺-Cp*, 39 %), 505 [M⁺-(Cp* + C₅(CH₃)₄CH₂)₃], 309 [(C₅H₁₀S₂Si-Cp*)², 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 ab kondensiert. 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⁺Si²⁻, 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⁺Si²⁻, 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 eingegengt 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⁺Si²⁻, 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; S, 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. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 305.

- [3] P. Jutzi, A. Mörke, *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 Diselenadisiletane bekannt: a) M. N. Bochkarev, L. P. Sanina, N. S. Vyazankin, *Zh. Ohshch. Khim.* 39 (1965) 135; b) D. P. Thompson, P. Bondjouk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1466.
- [7] Zum intermedien Aufreten 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, $\alpha = 69.92(3)$, $\beta = 88.29(3)$, $\gamma = 79.91(3)$, $V = 2042.9$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.59$ g cm⁻³; Lösung der Struktur mit Schweratommethoden (SHELXTL), $R = 0.067$ für 6658 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$, Synthes-P2,-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_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. B34* (1978) 2390.
- [10] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 67.
- [11] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1538.
- [12] Vergleiche mit dem Te-Te-Abstand von 2.710 Å in *cis*-3,5-Dibenzyliden-1,2,4-tritiurol: M. V. Lakshminathan, M. P. Cava, M. Albeck, L. Engman, P. Carroll, 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^[11] und lässt sich mit dem Elektronenpaarabstoßungsmodell beschreiben, d. h. das nichtbindende Elektronenpaar hat eine sterische Wirkung^[21]. 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 R3} nahezu perfekt oktaedrisch vor (Abb. 1), ist also nicht mit dem Elektronenpaarabstoßungsmodell in Einklang. Kristallographische Alternativen (R3} fehlgeordnet, R3}, R3} inversionsverzwilligt) ergaben keine anderen Strukturen bei gleichzeitig geringfügig schlechteren kristallographischen Merkmalen. Auch zeigt der Vergleich mit dem bekannten quadratisch-planaren BrF₆[⊖]-Ion, daß die Schwingungsamplituden der Fluoratome in BrF₆[⊖] nicht ungewöhnlich sind (Abb. 2)^[6]. Neutronenbeugung an C₅[⊕]BrF₆[⊖]-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 ScCl₆²⁻, TeCl₆²⁻ und SnCl₆⁴⁻: Letztere sind ganz offensicht-

[*] 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
Glienicker Straße 100, D-1000 Berlin 39

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

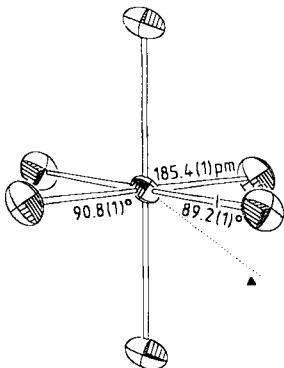


Abb. 1. Struktur des Anions von $\text{Cs}^+\text{BrF}_6^-$ im Kristall. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Gepunktete Linie: dreizählige kristallographische Drehachse. $a = 522.7(1)$ pm, $\alpha = 96.501(2)^\circ$, $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 1$. 2016 gemessene Reflexe zwischen $2^\circ < \theta < 40^\circ$, 580 unabhängige Reflexe, 572 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$, $R = 2.1\%$, $R_w = 2.8\%$. Die Kristalle wurden aus BrF_5^- -Überschuss im eingeschmolzenen PFA⁺-Röhrchen bei 80°C innerhalb einer Woche erhalten. Die Kristalle sind oft entsprechend $x' = -x$, $y' = -y$, $z' = -z + (x + y) \cdot \cos \alpha$ verzwilligt. Ein Einkristall ($0.03 \times 0.04 \times 0.1$ mm) wurde bei ca. -50°C unter Stickstoff in Paraffinöl eingebettet und auf einem CAD-4-Diffraktometer bei -160°C vermessen [13]; Graphitmonochromator, MoK_{α} -Strahlung. Intensitätsmessung mit variabler Geschwindigkeit in Abhängigkeit von I mit größtmöglicher Präzision, w_0 -Scan. Programme SHELLX, XTAL, SFLS [14], kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix [15]. Neutronenbeugung (Institut Laue-Langevin, Grenoble) an $\text{Cs}^+\text{BrF}_6^-$ -Pulver: 298 K: $\text{Br}-\text{F}$ 184.7(1) pm; $\text{F}-\text{Br}-\text{F}$ 91.3, 88.7° , $R = 9.2\%$, $R_w = 13.1\%$. 5 K: $\text{Br}-\text{F}$ 187.7(1) pm; $\text{F}-\text{Br}-\text{F}$ 90.7, 89.3° , $R = 10.9\%$, $R_w = 17.4\%$.

lich dynamisch verzerrt, und die Verzerrung des Koordinationsoktaeders wird durch Gitterkräfte je nach Gittertyp fixiert oder aufgehoben^[8]. Beachtenswert ist, daß TeF_6^{2-} bislang nicht nachgewiesen werden konnte.

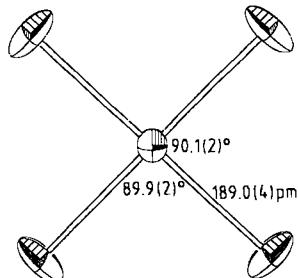


Abb. 2. Struktur des Anions von $\text{Rb}^+\text{BrF}_6^-$ im Kristall. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. $a = 635.1(6)$, $c = 1148.9(10)$ pm, $I4/mcm$ (Nr. 140), $Z = 4$. 704 gemessene Reflexe zwischen $2^\circ < \theta < 30^\circ$, 204 unabhängige Reflexe, 157 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$. $R = 4.5\%$, $R_w = 4.4\%$. -60°C [15]. $\text{Rb}^+\text{BrF}_6^-$ bildete sich als Nebenprodukt beim Versuch, Rb^+BrF_6 zu kristallisieren.

Der Grund für die unterschiedlichen Strukturen von XeF_6 und BrF_6^- ist möglicherweise, daß s-Elektronen am Brom wegen der unvollständigen Abschirmung durch die erste volle d-Schale besonders stark an den Kern gebunden sind und somit die Br-F-Bindung hauptsächlich p-Charakter hat. Der erhebliche Unterschied zwischen den Bindungslängen in BrF_6^- [185.4(1) pm] und denen im gleichfalls oktaedrischen Kation BrF_6^+ (etwa 169 pm^[9]) beruht dann darauf, daß die Kernladung durch das zentrosymmetrische nichtbindende Elektronenpaar des Anions abgeschirmt wird. Der Unterschied macht gleichfalls deutlich, daß die Oktaederstruktur nicht sterisch bedingt ist, schließlich tritt in XeF_6 (189.0 pm) praktisch die gleiche Bindungslänge wie in BrF_6^- auf^[10].

Nach diesen Überlegungen sollte IF_6^- wie XeF_6 nicht oktaedrisch sein. Kristallisationsversuche scheiterten jedoch

bislang: Im System CsF/IF_5 kristallisiert $\text{Cs}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ aus, (vergl. [4]), und im System KF/IF_5 wurden nur Einkristalle der Zusammensetzung $\text{K}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ erhalten. Das in beiden Verbindungen gleich aufgebauten Anion $\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ (Abb. 3) ähnelt einem Ausschnitt aus tetramarem kristallinem XeF_6 ^[11]. Überzeugend ist auch die Analogie zu $\text{CsF} \cdot 3 \text{XeOF}_4$ ^[12].

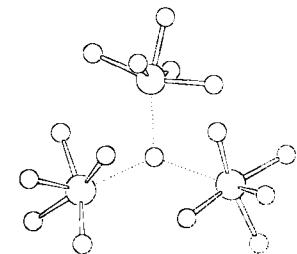


Abb. 3. Struktur des Anions von $\text{Cs}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ und $\text{K}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ im Kristall. $\text{Cs}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$: $a = 1379.0(11)$ pm, $P43n$ (Nr. 218), $Z = 8$. 4896 Reflexe, $2^\circ < \theta < 25^\circ$, 521 unabhängige Reflexe, 362 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$, $R = 3.2\%$, $R_w = 2.8\%$. -60°C . Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{I}-\text{F}_{ax}$ 181(2), $\text{I}-\text{F}_{eq}$ 185–190, $\text{I}-\text{F}$ 252.4(7); $\text{F}_{ax}-\text{I}-\text{F}_{ax}$ 79–81, $\text{F}^\ominus-\text{I}-\text{F}_{ax}$ 146.8(8), $\text{I}-\text{F}^\ominus-\text{I}$ 118.7(4) [15]. $\text{Cs}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ ähnelt kristallographisch und strukturell dem Salz $\text{Cs}^+\text{Xe}_3\text{O}_3\text{F}_{16}^-$. Letzteres kristallisiert jedoch in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) [13]. $\text{K}^+\text{I}_3\text{F}_{16}^-$: $a = 1353.5(5)$, $b = 1363.8(2)$, $c = 1342.1(4)$ pm, $\beta = 90.49(3)$, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$. 7941 Reflexe zwischen $2^\circ < \theta < 30^\circ$, 7180 unabhängige Reflexe, 6559 mit $I \geq 3 \sigma(I)$, $R = 6.0\%$, $R_w = 5.9\%$, -150°C . Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{I}-\text{F}_{ax}$ 182.5–185.2, $\text{I}-\text{F}_{eq}$ 187.3–193.0, $\text{I}-\text{F}^\ominus-\text{I}$ 247.7–251.4; $\text{F}_{ax}-\text{I}-\text{F}_{ax}$ 77.8–82.0, $\text{F}^\ominus-\text{I}-\text{F}_{ax}$ 141.4–149.0, $\text{I}-\text{F}^\ominus-\text{I}$ 114.6–122.4 [15].

Das Anion $\text{I}_3\text{F}_{16}^-$ besteht aus drei quadratisch-pyramidalen IF_5 -Molekülen, deren Bindungslängen und -winkel sich nicht wesentlich von denen in gasförmigem IF_5 unterscheiden. Diese drei Moleküle sind durch ein Brücken-Fluorid-Ion verbunden, das jedoch nicht die sechste Koordinationsstelle der Oktaeder um die Iodatome besetzt, sondern sich seitlich davon befindet. Dadurch wird die sterische Wirkung des nichtbindenden Elektronenpaares von IF_5 indirekt gut sichtbar.

Eingegangen am 12. Juni 1989 [Z 3391]

- [1] Ausführliche Diskussion des Strukturproblems von gasförmigem XeF_6 : S. Y. Wong, L. L. Lohr, Jr., *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 3901; *ibid.* 61 (1974) 4110; K. S. Pitzer, C. S. Bernstein, *ibid.* 63 (1975) 3849; W. E. Falconer, F. A. Stevie, *ibid.* 66 (1977) 5335.
- [2] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 339; R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* 79 (1967) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 819.
- [3] R. Bougon, P. Charpin, M. Soriano, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 272 (1971) 565.
- [4] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1215.
- [5] H. Klamm, H. Meinert, P. Reich, K. Witke, *Z. Chem.* 8 (1968) 393, 469.
- [6] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 493; W. G. Sly, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 378.
- [7] K. O. Christe, *Winter Fluorine Conf.* 8th, FL-St. Petersburg, USA 1989.
- [8] W. Abriel, *Acta Crystallogr.* B42 (1986) 449.
- [9] Bindungslängen geschätzt aus der Berechnung der Kraftkonstante von BrF_6^- -AsF₆⁺ [K. O. Christe, D. D. Wilson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 694].
- [10] R. M. Gavin, Jr., L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2460.
- [11] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science (Washington D.C.)* 168 (1970) 248; *ibid.* 171 (1971) 485; *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 43.
- [12] J. H. Holloway, V. Kaucic, D. Martin-Rovet, D. R. Russell, G. J. Schrobilgen, H. Selig, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 678.
- [13] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.* B30 (1974) 1806; H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 67.
- [14] Programm zur Berechnung von verzwilligten Kristallen: H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 5; M. Eitel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1985.
- [15] 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-54031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.