

3: 1.26 g (4.2 mmol) **2** werden 7 h auf auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.02 g (81 %) blaßgelbe Kristalle, Gemisch aus **3a** und **3b**.

3a: farblose Kristalle, Schmp. 111 °C; ¹⁹F-NMR (376.442 MHz, CDCl₃, C₆F₆/CFCl₃) δ = 20.6/–139.4 (s, 2 F), 32.8/–127.2 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F), 39.7/–120.3 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F); MS (80 eV): *m/z* 598 [M⁺], 458 [M⁺ – 5CO], 318 [M⁺ – 10CO], 299 [(CO)₅Cr(CNCFCF₂)⁺] und weitere kleinere Fragment-Ionen; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2027(w), 1994(vs), 1975(vs), 1902(w) cm^{–1}.

3b: hellgelbe Kristalle, Schmp. 95 °C; ¹⁹F-NMR (376.442 MHz, CDCl₃, C₆F₆/CFCl₃) δ = 21.6/–138.4 (s, 2 F), 35.5/–124.5 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F), 36.7/–123.3 (d, ²J(F,F) = 218 Hz, 2 F); MS (80 eV): *m/z* 598 [M⁺], 458 [M⁺ – 5CO], 318 [M⁺ – 10CO], 299 [(CO)₅Cr(CNCFCF₂)⁺] und weitere kleinere Fragment-Ionen; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2027(w), 2010(w), 1986(s), 1953(w), 1918(m) cm^{–1}.

5: 100 mg (0.17 mmol) **3** werden in einem Schlenk-Kolben in 25 mL THF gelöst und auf –196 °C gekühlt. An einer Glasvakuumapparatur werden 0.85 mmol Dimethylamin **4** zukondensiert. Beim Erwärmen auf –78 °C verfärbt sich die Lösung von gelb über tiefrot nach dunkelblau. Es wird 1 h bei –78 °C gerührt, anschließend wird die Hauptmenge an THF bei –78 °C im Hochvakuum abgepumpt. Nach Übersichten mit *n*-Pentan wird bei –40 °C kristallisiert. Nach einigen Tagen kristallisiert **5** in Form tiefblauer, blättchenförmiger Kristalle, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausbeute: 62 mg (56 %). ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl₃, –100 °C): δ = –113.3, –129.4, ²J(F,F) = 239 Hz, –118.3, –122.3, ²J(F,F) = 234 Hz; ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, THF, CFCl₃, –40 °C): –116.4, –125.9, ²J(F,F) = 239 Hz.

6: 97 mg (0.16 mmol) **3** werden in 20 mL Diethylether gelöst. Man leitet bei Raumtemperatur unter starkem Rühren **4** ein. Nachdem die Lösung eine tiefblaue Farbe angenommen hat, beendet man das Einleiten von **4**. Innerhalb einer halben Stunde ändert sich die Farbe der Lösung von dunkelblau über grün nach gelb. Nach dem Kühlen des Reaktionsgemisches auf –30 °C kristallisiert 63 mg **6** (89 %), das durch Umkristallisieren aus Diethylether weiter gereinigt wird. Ausbeute: 49 mg (70 %) gelbe, luftstabile Kristalle, Zers. >110 °C. ¹⁹F-NMR (84.25 MHz, CDCl₃, CFCl₃) δ = –96.6, –101.2; ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃) δ = 2.98 (s, 6H), 3.29 (s, 3H), 3.95 (s, 3H); MS (80 eV) *m/z* 456 [M⁺], 428 [M⁺ – CO], 400 [M⁺ – 2CO], 372 [M⁺ – 3CO], 344 [M⁺ – 4CO], 316 [M⁺ – 5CO], 301 [M⁺ – 5CO – CH₃]; IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 2061(m), 1983(sh), 1942(vs) cm^{–1}.

Eingegangen am 4. Mai 1993 [Z 6057]

- [1] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650.
- [2] C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–1985, Band E5.
- [3] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 523, zit. Lit.
- [4] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1445, zit. Lit.
- [5] R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lentz, R. Marschall, A. Scherrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10822; R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lentz, R. Marschall, *ibid.* **1992**, *114*, 1909; D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 777; *Organometallics* **1991**, *10*, 1487; *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 497; D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgen, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 257, zit. Lit.
- [6] D. Lentz, R. Marschall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 1; M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 35; D. Lentz, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 148; D. Lentz, I. Brüdgen, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 921.
- [7] W. P. Fehlhammer, F. Degel, C. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 461.
- [8] D. Lentz, D. Preugschat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1523.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1970**; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [10] M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Ellis Horwood, Chichester, **1976**.
- [11] P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 616; L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *ibid.* **1964**, *86*, 622; P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, *ibid.* **1964**, *86*, 628.
- [12] **3a**: triklin, *P*1̄ (Nr. 2), *a* = 628.0(2), *b* = 1060.2(4), *c* = 1641.4(6) pm, α = 86.03(3), β = 85.24(3), γ = 82.85(3), *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 1.84 g cm^{–3}, *R* = 0.043, *R*_w = 0.043, *w* = [σ(*F*_o)² + 0.0005 *F*_o²]^{–1}, MoKα-Strahlung, λ = 71.069 pm, Datensammlung bei –60 °C, 3784 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 50°, davon 2257 mit *F*_o > 3σ(*F*_o), anisotrope Temperaturfaktoren für Cr, C, F, N und O. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELX-76) [20], 274 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.001, Restelektronendichte (max./min) 0.52/–0.41 eÅ^{–3}.
5: monoklin, *C*2/c (Nr. 15), *a* = 3085(2), *b* = 1038.2(8), *c* = 1694(2) pm, β = 107.6°, *Z* = 8, *ρ*_{ber.} = 1.67 g cm^{–3}, *R* = 0.084, *R*_w = 0.084, *w* = 1, MoKα-Strahlung, λ = 71.069 pm, Datensammlung bei –65 °C, 2404 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 40°, davon 914 mit

*F*_o > 3σ(*F*_o), isotrope Temperaturfaktoren. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELX-76) [20], 161 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.001, Restelektronendichte (max./min) 0.57/–0.51 eÅ^{–3}.

6: orthorhombisch, *Pbc*2₁ (Nr. 29), *a* = 1008.0(2), *b* = 1254.8(4), *c* = 1475.8(3) pm, *Z* = 4, *ρ*_{ber.} = 1.62 g cm^{–3}, *R* = 0.044, *R*_w = 0.042 *w* = [σ(*F*_o)² + 0.0005 *F*_o²]^{–1}, MoKα-Strahlung, λ = 71.069 pm, 3854 kristallographisch unabhängige Reflexe 4 ≤ 2θ ≤ 54°, davon 2484 mit *F*_o > 3σ(*F*_o), anisotrope Temperaturfaktoren für C, Cr, F, N und O. Methylgruppen als starre Gruppen mit H-Atomen auf berechneten Lagen (C–H 95 pm) mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren (*U*_H = 0.081) verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [19], Verfeinerung mit dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren (SHELX-76) [20], 274 verfeinerte Parameter, letzte Parameterveränderung/Standardabweichung (max.) = 0.025, Restelektronendichte (max./min) 0.44/–0.50 eÅ^{–3}. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH; W-76 344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-75 344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] A. Stein, C. W. Lehmann, P. Lugger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7684.
- [14] C. H. Chang, R. F. Porter, S. H. Baer, *J. Mol. Struct.* **1971**, *7*, 89.
- [15] J. W. Emsley, L. Phillips, V. Wray, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1975**, *8*, 85.
- [16] B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**; G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1907; W. P. Fehlhammer, W. Finck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 261; D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 467; *ibid.* **1990**, *123*, 751, zit. Lit.
- [17] C. K. Johnson, ORTEP: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee, **1970**.
- [18] E. Keller, SCHAKAL-88, FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [19] G. M. Sheldrick: SHELXS-86, A Programm for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**.
- [20] G. M. Sheldrick: SHELX-76, A Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge, **1976**.

Das dimere Tris(lithioarsino)german tBuGe[As(Si/Pr₃)Li]₃: ein selbstorganisiertes, solvensfreies Lithium-Hauptgruppenelement- Aggregat mit einem Ge₂As₆Li₆-Rhomben- dodekaeder-Gerüst**

Von Laszlo Zsolnai, Gottfried Huttner und Matthias Drieß*

In memoriam Joachim Rudolph

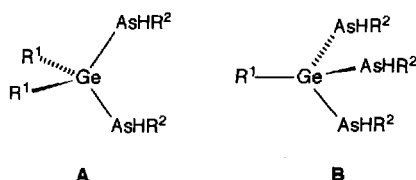
P- und/oder Si-reiche Silylphosphane, d. h. Verbindungen mit Si-P-Bindungen, weisen eine beachtliche Strukturvielfalt und Reaktivität auf^[1]. Ob und inwieweit die schweren Homologen der acyclischen und cyclischen Silylphosphane (Silaphosphane), d. h. Germylarsane (Ge-As), Stannylstibane (Sn-Sb) und Plumbylbismutane (Pb-Bi), eine ähnlich vielseitige Molekülchemie haben, sind herausfordernde Fragen der aktuellen Hauptgruppenelementchemie, die gegenwärtig nicht beantwortet werden können. Bisher ist selbst über die einfachen acyclischen Germylarsane des Typs R₃Ge-AsH_{2–n}R_n (R = H, Alkyl; *n* = 0–2) nur sehr wenig bekannt^[2]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Germylarsane beschäftigen wir uns auch mit der Synthese von primären und sekundären Di- und Triarsinoorganogerman-

* Dr. habil. M. Drieß, Dr. L. Zsolnai^[+], Prof. Dr. G. Huttner^[+]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

[⁺] Röntgenstrukturanalyse

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

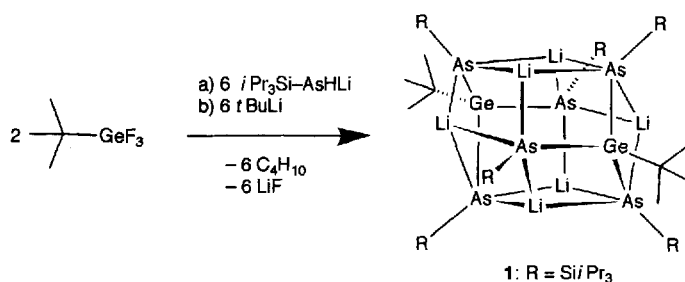
nen des Typs **A** bzw. **B** (Schema 1), die als Synthesebausteine zum Aufbau von cyclischen Germa- und Heterogermaarsanen in Betracht kommen.



Schema 1. R¹ = Alkyl, Aryl; R² = H, Triorganosilyl.

Die ersten Verbindungen des Typs **A** konnten wir kürzlich durch Reaktion von sperrig substituierten Diorganodifluorgermanen mit Lithio(triorganosilyl)arsanen herstellen^[3]. Es schien uns naheliegend zu erproben, ob Derivate des Typs **B** aus Organotrifluorgermanen und drei Moläquivalenten Lithio(triorganosilyl)arsanen erhältlich sind. Wir berichten hier über die Reaktion von *tert*-Butyltrifluorgerman mit Lithio(triisopropylsilyl)arsan, bei der überraschend das dimere solvensfreie Tris[lithio(triisopropylsilyl)arsino]*tert*-butylgerman **1** entsteht.

*t*BuGeF₃ reagiert mit LiAsH(SiPr₃) bereits bei –80 °C in Et₂O im Molverhältnis 1:6, wobei eine klare, orange Lösung entsteht, aus der sich **1** in Form von gelb-orangen Kristallen in 19% Ausbeute isolieren läßt. Offensichtlich erfolgt bei dieser Umsetzung nicht nur die vollständige Substitution der F-Atome am Ge-Atom durch Arsinogruppen sehr leicht, sondern auch die nachfolgende Lithierung der drei As-Atome im intermediär entstandenen *t*BuGe[As(SiPr₃)H]₃. Insgesamt werden drei Äquivalente Lithioarsan zur nucleophilen Substitution und zusätzlich drei zur Lithierung verbraucht. Um einen effizienten Einsatz des Lithioarsans zu gewährleisten, läßt sich allerdings auch *tert*-Butyllithium als Hilfsbase einsetzen, wodurch die Ausbeute an **1** auf 24% gesteigert wird.



Verbindung **1** ist das erste Lithioarsinoorganogerman-Derivat. Seine Molekülstruktur wurde durch eine Kristallstrukturanalyse^[4] bestimmt (Abb. 1). **1** hat ein Ge₂As₆Li₆-Molekülgerüst mit Symmetriezentrum, wobei dieses neuartige Lithium-Hauptgruppenelement-Aggregat die Topologie eines verzerrten Rhombendodekaeders aufweist. Die Ge-Atome sind jeweils an drei As-Atome im Molekülgerüst gebunden und annähernd ideal tetraedrisch umgeben. Die Ge-As-Abstände (gemittelt 2.444(2) Å) unterscheiden sich nur geringfügig und gleichen den Werten in der Zintl-Phase Ba₄GeAs₄^[5] und in 1,3-Diarsa-4-sila-2-germacyclobutanen^[3]. Die Ge-Li-Abstände von 3.18–3.19 Å sind deutlich länger als die Summe der van-der-Waals-Radien (ca. 2.02 Å) und somit ohne Bedeutung für die Interpretation der Bin-

dungsverhältnisse im Aggregat. Jedes As-Atom ist jeweils an drei Li-Atome, ein Ge-Atom und an eine exocyclische SiPr₃-Gruppe gebunden und somit fünffach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie am Arsenatom entspricht aber nicht einer idealen tetragonalen Pyramide: die Silylgruppe wird aufgrund der sterischen Hinderung durch die benachbarte *tert*-Butylgruppe am Germaniumatom aus ihrer idealen Position herausgedrängt (Abb. 1). Bemerkenswert ist auch, daß

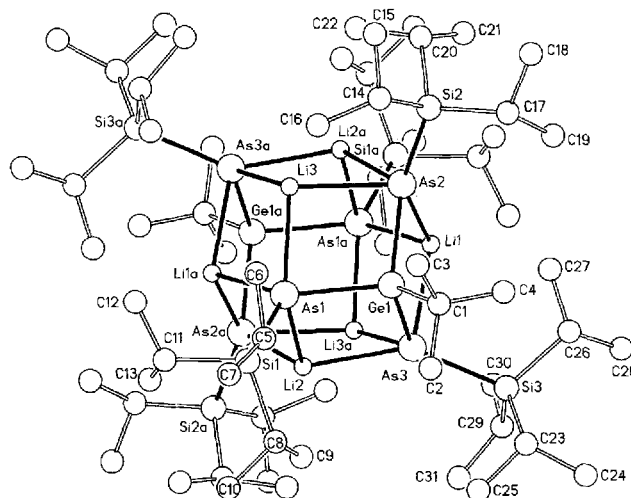


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1-Ge1 2.442(2), As1-Li1 2.59(2), As1-Li3 2.56(1), As1-Si1 2.331(3), As1-Li1a 2.62(1), As2-Ge1 2.447(1), As2-Li1 2.54(2), As2-Li2a 2.62(1), As3-Ge1 2.448(2), As3-Li1 2.59(1), As3-Li2 2.52(2), As3-Li3a 2.62(1), Ge1-C1 1.998(7), Li3-As2-Li2a 67.6(5), Li2-As3-Li3a 68.3(5), Si3-As3-Li2 147.1(2), Si3-As3-Li1 99.6(3), Si2-As2-Li2a 114.3(3), Li1-As2-Si2 145.1(3), As2-Li3-As3a 110.3(6), As1-Li3-As2 96.1(4), As3-Li2-As2a 112.2(6), As3-Li1-As1a 110.4(5), As2-Li1-As3 97.9(6), Ge1-As2-Li3 80.2(2), Ge1-As1-Li3 80.8(3), As1-Ge1-As2 102.7(1), As1-Ge1-As3 103.9(1).

die Li-As-Abstände mit Werten zwischen 2.54(2) und 2.62(1) Å deutlich verschieden groß sind, was vermutlich ebenfalls sterische Gründe hat. In den bisher einzigen strukturanalytisch untersuchten Lithiosilylarsanen [LiAs(SiMe₃)₂ · dme] (dimer im Kristall)^[6a] und Is₂SiF–As(SiPr₃)Li(thf)₂ (monomer im Kristall)^[6b] betragen die Li-As-Abstände 2.59(2) bzw. 2.46(3) Å. Besonderes beachtenswert ist die für die Lithiumsilylpnictogenide bisher präzedenslose Koordinationsform der Lithiumzentren in **1**. Durch Selbstorganisation von zwei Tris[lithio(triisopropylsilyl)arsino]*tert*-butylgerman-Molekülen können die Li-Zentren ohne zusätzliche Koordination von Solvensmolekülen (**1** wird in Et₂O hergestellt!) elektronisch stabilisiert werden. Allerdings dürfte die überraschende Stabilität des Aggregats auch aus der räumlichen Abschirmung durch die sperrigen Silyl- und *tert*-Butylgruppen resultieren. Die Bindungssituation der Lithiumatome läßt sich im wesentlichen wie folgt beschreiben: Die Beiträge zur elektronischen Absättigung sind hauptsächlich auf Lithium-Arsen-Mehrzentrenbindungen im Sinne einer Clusterbetrachtung und in untergeordneter Weise auch auf Li-H-C-Wechselwirkungen zurückzuführen; letztere kommen zwischen Lithium- und einigen Wasserstoffatomen von nahegelegenen Methylgruppen der SiPr₃-Gruppen zustande, was durch die beobachteten relativ kurzen Li-H-Abstände (2.34(7)–2.6(1) Å) nahegelegt wird. Die Lageparameter der Methyl-H-Atome, die wegen ihrer kurzen Li-H-Abstände für Li-H-C-Wechselwirkungen in Betracht kommen (C9, C13, C16, C22, C27 und C30), wurden in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und

verfeinert. Die beobachteten Lagen der relevanten Ligandenatome zu den Lithiumzentren lassen sich so deuten, daß jedem Li-Atom eine angenähert tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie zuzuschreiben ist, wobei jedes Li-Atom jeweils mit drei As- und zwei H-Atomen von verschiedenen Methylgruppen stärkere Wechselwirkungen eingeht. Deutlich kürzere Li-H-Abstände werden bei solvensfreien Organolithiumverbindungen (z. B. 2.04(2) Å in $(n\text{BuLi})_6$)^[7a] beobachtet, während im solvensfreien, hexameren Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid^[7b] ähnliche Werte wie in **1** gefunden wurden.

Die relativ hohe Stabilität des „innerkomplexierten“ $\text{Ge}_2\text{As}_6\text{Li}_6$ -Aggregats wird auch anhand des Löslichkeitsverhaltens von **1** in Abhängigkeit von der Donorfähigkeit des Solvens deutlich. So ist **1** in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie in Diethylether nahezu unlöslich, während es sich in gut koordinierenden Lösungsmittelgemischen wie THF/TMEDA (Tetramethylethylen-diamin) und THF/PMDETA (Pentamethyldiethylentriamin) leicht löst. Dabei erfolgt vermutlich ein vollständiger Abbau des Aggregats in zwei isolierte Tris(triisopropylsilylarsanid)tert-butylgerman-Anionen und sechs solvenskoordinierte Lithium-Kationen (Chelatkomplexierung der Lithiumatome). Die Molekülstrukturen der so erhaltenen Komplexe sind bisher noch nicht genau bekannt. Weitere Untersuchungen sollen die Strukturen dieser Komplexe sowie die Reaktivität von **1** ermitteln und feststellen, ob auch das Phosphor-Analogon synthetisiert werden kann.

Experimentelles

Eine Lösung von 878 mg (4.69 mmol) $t\text{BuGeF}_3$ in 20 mL Et_2O wird bei -80°C mit 14.08 mmol LiHAs-SiPr_3 [gelöst in Et_2O , hergestellt aus 3.296 g (14.08 mmol) $\text{H}_2\text{As-SiPr}_3$ und 901 mg (14.08 mmol) $t\text{BuLi}$ (1.5 M Lösung in Pentan) bei -80°C in 10 mL Et_2O] versetzt. Die Lösung wird anschließend innerhalb zwei Stunden auf ca. -20°C erwärmt, danach wieder auf -80°C abgekühlt und eine Lösung von 901 mg $t\text{BuLi}$ (14.08 mmol) in Pentan zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum (10^{-2} Torr) verbleibt ein oranges, zähes Öl, das in 10 mL Hexan aufgenommen wird. Nach ca. 2 Wochen kristallisiert **1** vollständig aus. Ausbeute: 96 mg (0.59 mmol, 24%), gelb-orange Kristalle; korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 4. Juni 1993 [Z 6123]

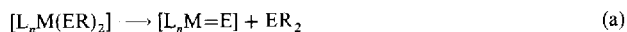
- [1] Übersicht: D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth in The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1991, Kap. 5,6, S. 151–211.
- [2] J. W. Anderson, J. E. Drake, *J. Chem. Soc. A* 1970, 3131, zit. Lit.
- [3] M. Drieß, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1378.9(6)$, $b = 1406.0(6)$, $c = 1418.2(7)$ pm, $\alpha = 91.00(4)$, $\beta = 113.52(3)$, $\gamma = 118.65(3)^\circ$, $V = 2136.64 \cdot 10^{-6}$ pm³, $Z = 1$; 5010 beobachtete Reflexe (Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan, $I > 2\sigma(I)$, $T = 190$ K); Strukturlösung mit Direkten Methoden, sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Li-H-C-Wasserstoffatome an C9, C13, C16, C22, C27 und C30 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert; 460 verfeinerte Parameter, eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. $R1 = 0.042$, $Rw = 0.038$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 1981, 93, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 197.
- [6] a) G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 492, 28; b) M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 1992, 104, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 316.
- [7] a) I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* 1966, 51, 225; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 1985, 24, 353; T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* 1993, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 580; b) E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 775.

Synthese monomerer terminaler Chalkogenide durch templatinduzierte Disilylchalkogenid-Eliminierung; die Struktur von $[\text{ETa}\{(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}]$ (E = Se, Te) **

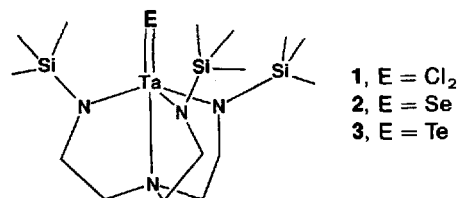
Von Victor Christou und John Arnold*

Verbindungen der leichteren Elemente der 6. Hauptgruppe, Sauerstoff und Schwefel, mit terminalen $\text{M}=\text{E}$ -Bindungen sind weit verbreitet und für ihre interessante und ungewöhnliche Reaktivität bekannt^[1,2]. Ihre schwereren Analoga, terminale Selenide und Telluride, wurden erst kürzlich beschrieben^[3,4]. Zur Zeit besteht großes Interesse an Metallchalkogeniden im Hinblick auf ihre Verwendung als Dünnschicht-Halbleiter^[5]; man nimmt an, daß terminale Metallchalkogenide als Zwischenstufen bei den Zersetzungsreaktionen monomerer Vorstufen („Precursor“) auftreten^[6,7]. Daher erschien es uns lohnenswert, neue terminale Seleniden und Telluride herzustellen und ihre Reaktivität zu studieren. Wir berichten hier über die Synthese monomerer, terminaler Metallchalkogenide und die erste vergleichende Strukturbestimmung bei eng verwandten Verbindungen mit terminalen $\text{M}=\text{Se}$ - und $\text{M}=\text{Te}$ -Bindungen.

Zur Stabilisierung terminaler Chalkogenide schien das substituierte Amin $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{HNCH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$ ($\text{H}_3[\text{TMStren}]$)^[8] geeignet, mit dem auch eine Reihe von Metallkomplexen hergestellt werden konnte^[8,9]. Dieser Ligand sollte eine gute Löslichkeit des Endprodukts gewährleisten, durch Abschirmung des terminalen Chalkogenidatoms die Oligomerisierung verhindern sowie die in Gleichung (a) zusammengefaßte Eliminierungsreaktion^[6,10] fördern.



Die Behandlung von TaCl_5 mit $\text{Li}_3[\text{TMStren}]$ ^[11] in Et_2O ergab $[\text{TaCl}_2(\text{TMStren})]$ **1** in Ausbeuten von 40–60%. Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten $(\text{THF})_2\text{LiESi}(\text{SiMe}_3)_3$ (E = Se^[12], Te^[13]) bei -78°C und anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur führte zur Bildung der terminalen Chalkogenide **2** und **3** und einen Äquivalent Disilylchalkogenid $\text{E}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$. Nach den ^1H -NMR-Spektren ist diese Reaktion quantitativ; **2** und **3** wurden als analytisch reine, farblose bzw. orange Kristalle in Ausbeuten von 55–80% isoliert und durch Raman-, ^{77}Se -NMR- bzw. ^{125}Te -NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.



Wie schon bei **1**, bestätigen auch bei **2** und **3** die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) die dreizählige Symmetrie des $\text{Ta}(\text{TMStren})$ -Fragments. Das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2** weist ein Signal bei $\delta = 1518$ auf; das terminale Selenid $[\text{PPh}_4]_2[\text{W}_2\text{Se}_6]$ ergibt ein Signal bei

[*] Prof. Dr. J. Arnold, Dr. V. Christou
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/642-8369

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9210406) gefördert. Wir danken Joe Shiang für seine Hilfe bei der Raman-Spektroskopie.