

## Experimentelles

Reaktion von **1** mit Tris(pentafluorophenyl)boran: 640 mg (1.94 mmol) **1** [9] werden in 50 mL Toluol gelöst und mit einer Lösung von 980 mg (1.94 mmol) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 35 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen (2 × 25 mL) und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.12 g (78%) **3**, gelbliches Pulver, Schmp. 101 °C (Zers., DSC). Elementaranalyse: C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>F<sub>12</sub>BZr (841.2), ber. C 51.35, H 2.64; gef. C 50.72, H 2.97%. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, 300 K): δ = 6.34, 5.69, 5.55, 4.82 (m, je 1 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>[B]), 5.51 (s, 5 H, Cp), 5.36 (q, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, =CHCH<sub>3</sub>), 1.39, 1.31, 1.25 (s, je 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 3 H, =CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 50 MHz, 300 K): δ = 182.0 (Zr=C), 148.9, 139.5, 137.7 (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 242, 264, 266 Hz, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 136.7, 125.0, 124.8, 119.3, 115.5, 114.3, 112.7 (Cp), 105.9 (=CHCH<sub>3</sub>), 22.7, 21.6, 15.8, 15.2. <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ = -16.5. <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 300 K): δ = -131.0 bis -142.0 (bm, 6 F, o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -153.2 (m, 3 F, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -163.2 (m, 6 F, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). Röntgenstrukturanalyse von **3** (Einkristalle aus Ether): C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>12</sub>Zr, M<sub>r</sub> = 841.57, Kristallgröße 1.4 × 0.5 × 0.2 mm<sup>3</sup>,  $\alpha$  = 10.878(1),  $b$  = 17.529(1),  $c$  = 17.494(1) Å,  $\beta$  = 96.91°,  $V$  = 3311.5(4) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.688 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 4.44 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur,  $Z$  = 4, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 223 K, 7067 gemessene Reflexe ( $+h, -k, \pm l$ ),  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}}$  = 0.59 Å<sup>-1</sup>, 6707 unabhängige und 4745 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 482 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.044,  $wR^2$  = 0.145, Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, SCHAKAL-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404021 angefordert werden.

Umsetzung von **3** mit Acetylaceton: 380 mg (0.45 mmol) **3** werden in 25 mL Toluol gelöst. Man gibt eine Lösung von 100 mg (1.00 mmol) Acetylaceton in 5 mL Toluol zu und röhrt 1 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 306 mg (81%) **4** als farbloses Pulver, Fp = 152 °C (Zers., DSC). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 50 MHz, 300 K): δ = 6.05, 5.69 (m, je 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>[B]), 5.54 (s, 5 H, Cp), 4.88 (s, 1 H), 1.27 (s, 6 H, acac). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 MHz, 300 K): δ = 6.30 (br.s, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>[B]), 6.24 (s, 5 H, Cp), 5.82 (s, 1 H), 1.96 (s, 6 H, acac). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, 50 MHz, 300 K): δ = 193.2 (acac, C), 149.0 (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz) und 138.0 (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 227 Hz, o- und m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; p- und ipso-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-M-Signale nicht lokalsiert), 121.3, 119.3, 117.5 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>[B]), 115.5 (Cp), 104.1 (acac, CH), 25.6 (acac, CH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ = -15.8. <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ = -138.5, -153.6, -161.8 (o-, p-, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). Röntgenstrukturanalyse von **4**: C<sub>33</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>F<sub>12</sub>BZr, M<sub>r</sub> = 831.49, Kristallgröße 0.5 × 0.2 × 0.05 mm<sup>3</sup>,  $\alpha$  = 13.207(2),  $b$  = 14.918(4),  $c$  = 15.891(2) Å,  $V$  = 3130.9(10) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.764 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 4.73 cm<sup>-1</sup>,  $Z$  = 4, orthorhombisch, Raumgruppe P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19), Enraf-Nonius-Mach-III-Diffraktometer,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 173 K, 3107 gemessene Reflexe ( $+h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}}$  = 0.62 Å<sup>-1</sup>, 3096 unabhängige und 1815 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 469 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.121,  $wR^2$  = 0.351.

Eingegangen am 7. Juli,  
veränderte Fassung am 6. Oktober 1995 [Z 8177]

**Stichworte:** Betaine · Borverbindungen · Metallocene · Substitutionen · Zirconiumverbindungen

- [1] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458; Übersicht: W. E. Watts in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, Vol. 8, Kap. 59, S. 1013.
- [2] a) W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1196; W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 111; M. D. Rausch, J. F. Lewison, W. P. Hart, *ibid.* **1988**, 358, 161; S. S. Jones, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *ibid.* **1990**, 396, 279; M. Ogasa, D. T. Mallin, D. W. Macomber, M. D. Rausch, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *ibid.* **1991**, 405, 41; S. S. Jones, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *ibid.* **1993**, 450, 27; b) K. P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *ibid.* **1984**, 277, 113; C. P. Casey, F. Nief, *Organometallics* **1985**, 4, 1218; D. Morcos, W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 15; W. A. Schenk, C. Labude, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1489; M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 279; c) P. Burger, H. H. Brintzinger, *ibid.* **1991**, 407, 207; W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priemer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 20, 2040; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *104*, 10983; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, 12, 2140, zit. Lit.
- [3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [4] Andere Beispiele stabiler Metallocen-Betaine und verwandter Systeme: G. G. Hlatky, H. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728; M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; D. M. Amoroso, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,

113, 3623; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375; C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112; G. G. Hlatky, R. R. Eckman, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413; C. J. Schaverien, *ibid.* **1992**, *11*, 3476; M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; J. J. Eisch, S. I. Pombruk, G.-X. Zheng, *Organometallics* **1993**, *12*, 3856; D. J. Gillis, M. J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543; K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *ibid.* **1993**, *115*, 10990; A. R. Siegle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491; F. Calderazzo, G. Pampanoli, L. Rocchi, U. Englert, *ibid.* **1994**, *13*, 2592; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373; B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755; siehe auch: G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4174; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1213; G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805; F. Barsan, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1065.

[5] Im System [Cp<sub>2</sub>Zr-O-CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> liegt eine intramolekulare Olefin-Koordination an das Zirconium-Kation vor. Die entsprechenden Abstände im Kristall betragen 2.89(2) Å (Zr-C4) und 2.68(2) Å (Zr-C5): Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867.

[6] Nur wenige Bor-substituierte Metallocene mit anderen Zentralmetallen sind bekannt: B. Lockman, T. Onak, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2552; W. Ruf, M. Füller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45; J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702; B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 121; C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 333; A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621; M. Bochmann, S. J. Lancaster, O. B. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2081, zit. Lit.; siehe auch: H. Grundke, P. I. Paetzold, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1136.

[7] Eine ähnliche Reaktion wurde kürzlich bei der Umsetzung des basischen Metallocenkomplexes Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub> mit der Lewis-Säure RBCl<sub>3</sub> beobachtet. Hier fungiert das Metallzentrum selbst als Base, und es entsteht das Substitutionsprodukt (RCl<sub>2</sub>B-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CpWH<sub>2</sub>: H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613; vgl. auch: R. Gleiter, W. Wittner, *ibid.* **1994**, *127*, 1797.

[8] A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; K. Ishihara, N. Hananuki, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 577; *ibid.* **1994**, *963*; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015; R. Quyoun, Q. Wang, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *ibid.* **1994**, *116*, 6435; R. Gómez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607; T. Nagata, T. Toshihiro, T. Yamada, K. Imagawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2614; B. Temme, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 177; D. Röttger, S. Schmuck, G. Erker, *ibid.*, im Druck.

[9] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829; D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, *10*, 825.

## Tetrasupersilyldiindium(*In-In*) und -dithallium(*Tl-Tl*): (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>M–M(Si*t*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = In, Tl)\*\*

Nils Wiberg\*, Kerstin Amelunxen, Heinrich Nöth, Martin Schmidt und Holger Schwenk

Professor Heinz Peter Fritz gewidmet

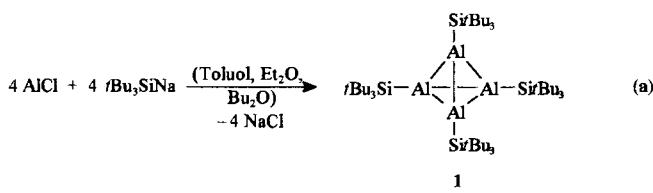
Donorfreie, ungeladene Molekül-Verbindungen (RM)<sub>n</sub> und (R<sub>2</sub>M)<sub>2</sub> mit Clustern aus den Borhomologen M = Al, Ga, In, Tl sind – anders als solche mit Borclustern<sup>[1]</sup> – erst seit ca. zehn Jahren bekannt. Tatsächlich neigen die Verbindungen der Borhomologen zur Disproportionierung (6 RM → 3 R<sub>2</sub>M + 3 M → 2 R<sub>3</sub>M + 4 M), die sich aber mit sperrigen Substituenten

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. K. Amelunxen, Prof. Dr. H. Nöth  
Dr. M. Schmidt, Dipl.-Chem. H. Schwenk  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München

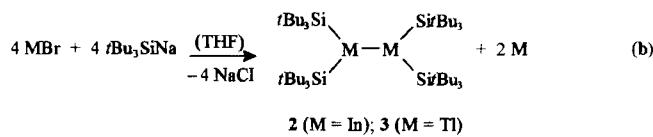
[\*\*] Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 7. Mitteilung: N. Wiberg in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: B. Marciniak, J. Chojnowski, Gordon and Breach, Amsterdam, **1995**, S. 19–39. – 6. Mitteilung: Lit. [9b]. Zugleich 99. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. 98. Mitteilung: N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1241.

ten R wie  $C_5Me_5$  ( $Cp^*$ ),  $C_5(CH_2Ph)_5$  ( $Cp^{**}$ ),  $CH(SiMe_3)_2$  (Disyl),  $C(SiMe_3)_3$  (Trisyl),  $2,4,6-iPr_3C_6H_2$  (Trip),  $2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2$  (R<sup>F</sup>),  $Si(SiMe_3)_3$  (Hypersilyl),  $SiBu_3$  (Supersilyl) auf der  $(RM)_n$ - (sehr sperrige Reste) oder der  $(R_2M)_2$ -Stufe (mittelsperrige Reste) aufhalten läßt. Bisher bekannte Beispiele für  $R_4M_2$ - und  $(RM)_n$ -Verbindungen mit normalen kovalenten M-M-Bindungen sind  $[(Me_3Si)_2CH]_4M_2$  ( $M = Al, Ga, In$ )<sup>[11]</sup>,  $(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_4M_2$  ( $M = Al, Ga$ )<sup>[21]</sup>,  $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_4M_2$  ( $M = Ga, In$ )<sup>[11]</sup> und  $[Si(SiMe_3)_3]_4Tl_2$ <sup>[31]</sup> bzw.  $(RAI)_4$  ( $R = SiBu_3, Cp^*$ )<sup>[44]</sup>,  $(RGA)_4$  ( $R = C(SiMe_3)_3$ <sup>[11]</sup>,  $Si(SiMe_3)_3$ <sup>[51]</sup>) und  $[(Me_3Si)_3Cl]_4$ <sup>[6]</sup>. In den Verbindungen  $(Cp^*In)_6$ <sup>[7]</sup> und  $(Cp^{**}M)_2$  ( $M = In, Tl$ )<sup>[8]</sup> liegen nur sehr schwache M-M-Wechselwirkungen vor.

Mit der von uns vielfach genutzten, leicht zugänglichen und chemisch vergleichsweise inerten Supersilyl( $tBu_3Si$ )-Gruppe<sup>[4a]</sup> sollten sich wegen des sehr hohen sterischen Anspruchs<sup>[9]</sup> und der ausgeprägten Tendenz dieser Gruppe zur clusterstabilisierenden Elektronenabgabe an ihre Bindungspartner<sup>[1, 4c]</sup> Verbindungen des Typs  $(RM)_n$  stabilisieren lassen. In der Tat setzt sich Aluminiummonochlorid in Toluol/Diethylether<sup>[10]</sup> mit Supersilylnatrium  $tBu_3SiNa$  in Dibutylether bei  $-78^\circ C$  unter anderem zum tiefvioletten Tetraalatetrahedran  $(tBu_3SiAl)_4$  **1** um [Gl. (a)], das erwartungsgemäß metastabil ist (Sublimation bei  $180^\circ C$  im Hochvakuum; Al-Al ber.  $2.64 \text{ \AA}$ , Al-Al-Dissoziationsenergie pro Tetraederkante: ber. ca.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; zum Vergleich  $(Cp^*Al)_4$ : Thermolyse bei  $70^\circ C$ ; Al-Al: gef.  $2.77 \text{ \AA}$ ; Al-Al-Dissoziationsenergie pro Tetraederkante: ber.  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[4a, 11]</sup>.



Zu unserer Überraschung führten die Umsetzungen von Indium- und Thalliumbromid mit Supersilylnatrium  $tBu_3SiNa$  in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ C$  nicht zu den Tetraedranen  $(tBu_3SiM)_4$  ( $M = In, Tl$ )<sup>[6]</sup>, sondern zur Diindiumverbindung **2** und Indium bzw. zur Dithalliumverbindung **3** und Thallium [Gl. (b)]. Darüber hinaus entstanden  $tBu_3SiH$ ,  $tBu_3SiBr$  und  $(tBu_3Si)_2$ .



Daß hier **2** bzw. **3** gebildet werden, beruht wahrscheinlich auf der Art der Reaktionsführung, da aus entsprechenden Ausgangsverbindungen das Tetraindatetrahedran  $[(Me_3Si)_3Cl]_4$  zugänglich ist<sup>[6]</sup>. Möglicherweise entstehen **2** und **3** an der Oberfläche der in THF unlöslichen  $MBr$ -Kristalle. Die Bildung von  $(tBu_3Si)_2$  in hohen Ausbeuten deutet zudem auf intermediär entstehende  $tBu_3Si^+$ -Radikale.

Die Verbindung **2** fällt in tiefvioletten und die Verbindung **3** in schwarzgrünen Kristallen an, die sich bei ca.  $125$  bzw.  $52^\circ C$  zersetzen. In  $[D_8]$ Toluol thermolysiert **2** bei  $40^\circ C$  langsam ( $t_{1/2} \approx 8 \text{ d}$ ), **3** sehr rasch. Hierbei bilden sich  $tBu_3SiD$  und  $(tBu_3Si)_2$  sowie andere  $tBu_3Si$ -haltige Verbindungen bzw. elementares Thallium<sup>[12]</sup>. Von Methanol wird **2** bei Raumtemperatur nur sehr langsam angegriffen<sup>[12]</sup>.

Die Strukturen der isomorph kristallisierenden Verbindungen **2** und **3** wurden röntgenographisch aufgeklärt (Abb. 1)<sup>[13]</sup>. Allerdings konnten von **3** wegen dessen Zersetzung im Röntgenstrahl lediglich die Tl- und Si-Lagen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, so daß die Kristallstrukturanalyse hier nur als Beweis für die Konstitution der Verbindung gewertet

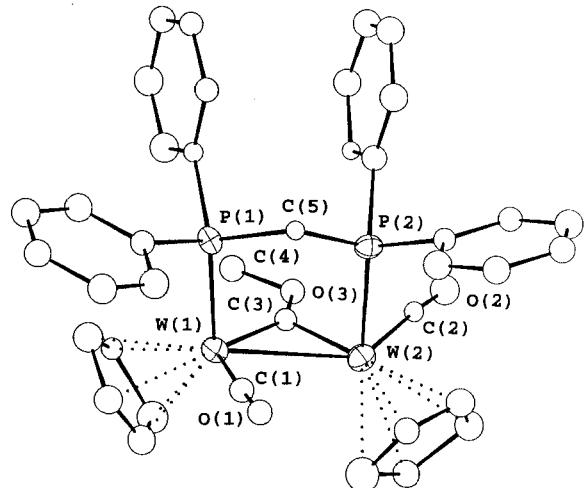


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $In1-In2 2.9217(11)$ ,  $In1-Si1 2.778(4)$ ,  $In1-Si2 2.779(4)$ ,  $In2-Si3 2.778(4)$ ,  $In2-Si4 2.778(4)$ ,  $Si1-C1 1.95(2)$ ,  $Si1-C5 1.94(2)$ ,  $Si1-C9 1.95(2)$  [Mittelwert der Si-C-Abstände 1.95],  $C1-C2 1.50(3)$ ,  $C1-C3 1.48(3)$ ,  $C1-C4 1.59(3)$ ;  $Si1-In1-Si2 129.43(11)$ ,  $Si3-In2-Si4 129.25(12)$ ,  $In2-In1-Si1 115.27(9)$ ,  $In2-In1-Si2 115.30(9)$ ,  $In1-In2-Si3 115.15(9)$ ,  $In1-In2-Si4 115.60(9)$ ,  $Si1-Si1-C1 108.0(5)$ ,  $Si1-Si1-C5 109.7(6)$ ,  $Si1-Si1-C9 110.1(6)$ ,  $C1-Si1-C5 110.8(8)$ ,  $C1-Si1-C9 109.0(7)$ ,  $C5-Si1-C9 109.2(9)$  [Mittelwert der CSiC-Winkel 109.7°]. – Struktur von **3** im Kristall (Tl statt In in Abb. 1). Die Verbindung ist isomorph zu **2**. Lediglich die Tl- und die Si-Lagen können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $Tl1-Tl2 2.966(2)$ ,  $Tl1-Si1 2.801(11)$ ,  $Tl1-Si2 2.765(12)$ ,  $Tl2-Si3 2.800(12)$ ,  $Tl2-Si4 2.790(11)$  [die Tl-Si-Bindungslängen sind im Rahmen der Fehlertgrenzen gleich groß];  $Si1-Tl1-Si2 130.3(4)$ ,  $Si3-Tl1-Si4 130.1(3)$ ,  $Tl2-Tl1-Si1 114.4(2)$ ,  $Tl2-Tl1-Si2 115.2(3)$ ,  $Tl1-Tl2-Si3 114.7(2)$ ,  $Tl1-Tl2-Si4 115.2(3)$  [die Bindungswinkel sind innerhalb der Fehlertgrenzen gleich groß].

werden sollte. Zentrales Strukturelement beider Verbindungen ist die M-M-Gruppierung. Die M-Atome sind jeweils trigonal planar von zwei Si-Atomen und einem M-Atom koordiniert, wobei die  $MMSi_2$ -Ebenen zueinander orthogonal sind (SiIn-Si-Winkel zwischen  $89.5$  und  $90.5^\circ$ , Abb. 1). Der hohe sterische Anspruch der Supersilylgruppen führt zu sehr langen M-M-Abständen von  $2.921 \text{ \AA}$  (**2**; zum Vergleich  $[(Me_3Si)_2CH]_4In_2$ :  $2.828 \text{ \AA}$ <sup>[11]</sup> und  $2.966 \text{ \AA}$  (**3**; zum Vergleich  $[(Me_3Si)_3Si]_4Tl_2$ :  $2.914 \text{ \AA}$ <sup>[31]</sup>). In Verbindungen  $R_4M_2$  sind bei Vorliegen von weniger sperrigen Substituenten R die Winkel zwischen den  $MMR_2$ -Ebenen deutlich kleiner (z.B.  $[(Me_3Si)_2CH]_4M_2$ <sup>[11]</sup>:  $8^\circ$  ( $M = Al$ ),  $5.0^\circ$  ( $M = Ga$ ),  $6.7^\circ$  ( $M = In$ );  $(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_4Ga_2$ :  $43.8^\circ$ <sup>[21]</sup>; zur Konformation von  $R_4M_2$  siehe Lit. [1]). Die SiMSi- und MMSi-Winkel betragen in beiden Verbindungen ca.  $130$  bzw.  $115^\circ$ . Der CSiC-Winkel der Supersilylgruppe  $tBu_3Si$  in **2** ist mit durchschnittlich  $109.7^\circ$  sehr klein (Normalbereich  $110$ – $112^\circ$ , extreme CSiC-Winkel weisen das sterisch besonders gespannte  $(tBu_3Si)_2$  mit  $107.3^\circ$ <sup>[9a]</sup> und das sterisch wenig gespannte  $tBu_3SiH$  mit  $113.7^\circ$ <sup>[14]</sup> auf).

#### Experimentelles

2: Zu einer Suspension von  $0.566 \text{ g}$  ( $2.91 \text{ mmol}$ )  $InBr$  in  $15 \text{ mL}$  THF werden bei  $-78^\circ C$   $2.91 \text{ mmol}$   $tBu_3SiNa$  in  $10 \text{ mL}$  THF getropft. Man röhrt die tiefbraune Reaktionslösung  $12 \text{ h}$  bei  $-78^\circ C$  und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum des Rohgemisches werden **2** (33%),  $tBu_3SiH$  (5%),  $tBu_3SiBr$  (4%) und  $(tBu_3Si)_2$  (58%, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes  $tBu_3SiNa$ )

gebildet. Man entfernt alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 20 mL Pentan auf und filtriert den dunklen Niederschlag (In) von der dunkelvioletten Lösung ab. Aus dieser fallen bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in einer Woche 0.483 g (0.47 mmol, 16.2%) **2** in Form tiefvioletter Kristalle aus. Diese lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Alkanen sehr gut, in polaren wie THF und Aceton nur mäßig. Beim Erwärmen gibt die aus Pentan erhaltenen kristallinen Verbindung **2** bei  $105^{\circ}\text{C}$  ein Gas (Pantan?) ab und zersetzt sich bei  $125^{\circ}\text{C}$  irreversibel zunächst unter Orange-, dann unter Schwarzfärbung und gleichzeitiger Bildung von  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.35$  (s; 12  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 26.82$  (12  $\text{CMe}_3$ ), 34.00 (12  $\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 76.83$  (4  $\text{Si}/\text{Bu}_3$ ); MS:  $m/z: 513$  [ $(M/2)^+$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{In}_2\text{Si}_4$ , 1027.4): ber. C 56.12, H 10.50; gef. C 55.75, H 10.53.

**3:** Zu einer Suspension von 0.826 g (2.88 mmol)  $\text{TIBr}$  in 15 mL THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.88 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in 10 mL THF getropft, wobei die Lösung zunächst eine rote, dann eine grüne und schließlich eine braune Farbe annimmt. Man röhrt die Reaktionsmischung 12 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden 3 (27%),  $t\text{Bu}_3\text{SiH}$  (12%),  $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  (4%) und  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  (57%, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ) gebildet [15]. Man entfernt alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und filtriert den dunklen Niederschlag (Tl) von der tiefgrünen Lösung ab. Aus dieser fallen bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in einer Woche 0.314 g (0.26 mmol, 9.0%) **3** in Form schwarzgrüner Kristalle aus. **3** weist eine ähnliche Löslichkeit wie **2** auf. Es zersetzt sich oberhalb von  $52^{\circ}\text{C}$  unter Schwarzfärbung und Bildung von Silylverbindungen wie  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.32$  (d,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 6.7$  Hz; 12  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 28.57$  (d,  $^2J(\text{C},\text{H}) = 155.8$  Hz; 12  $\text{CMe}_3$ ), 33.12 (d,  $^3J(\text{C},\text{H}) = 49.9$  Hz; 12  $\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 100.2$  (d,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{205}\text{TI}) = 1451$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{203}\text{Ti}) = 1436$  Hz; 4  $\text{Si}/\text{Bu}_3$ ); MS:  $m/z: 601/603$  [ $(M/2)^+$  mit  $^{203}\text{TI}$  bzw.  $^{205}\text{TI}$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Th}_2\text{Si}_4$ , 1206.4): ber. C 47.79, H 9.02; gef. C 53.54, H 10.08.

Eingegangen am 9. August 1995 [Z 8296]

**Stichworte:** Indiumverbindungen · Siliciumverbindungen · Tetrahedrane · Thalliumverbindungen

- [1] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386, zit. Lit.
- [2] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [3] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [4] a) N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263–270; b) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564. c) Zu ab-initio-Rechnungen siehe N. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *ibid.* **1992**, *104*, 327 bzw. **1992**, *31*, 353.
- [5] G. Linti, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [6] R. D. Schlüter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25; W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1.
- [7] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegrie, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346.
- [8] a) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789; H. Schumann, C. Janiak, F. Görlich, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 243. b) Zu ab-initio-Rechnungen siehe C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924.
- [9] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79; b) N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *ibid.* **1993**, *105*, 1140 bzw. **1993**, *32*, 1054.
- [10] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895.
- [11] Ergänzende Angaben zu Lit. [4a] (gemeinsam mit H. Schnöckel, T. Passler, C. Dohmeier erarbeitet): Beim Erwärmen von 4.70 mmol  $\text{AlCl}$  in 20 mL Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  [10] und 4.75 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in 25 mL  $\text{Bu}_2\text{O}$  von  $-78^{\circ}\text{C}$  nimmt die Lösung bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  eine dunkelrote Farbe an. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden  $t\text{Bu}_3\text{SiH}$  (60%),  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  (27%), **1** (13%) sowie laut ESR-Spektrum intermediär Spuren eines Radikals (linienreiches, auf Spezies mit drei Al-Atomen deutendes Signal) gebildet. **1** ließ sich bisher nicht durch Kristallisation aus der Reaktionslösung, sondern durch Sublimation des Reaktionsgemisches bei  $180^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum als tiefvioletter, röntgenamorpher, pentanlöslicher, sauerstoff- und hydrolyseempfindlicher Feststoff isolieren.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.35$  (br., 12  $t\text{Bu}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, extern):  $\delta = 15.34$  (br., 4  $\text{Si}/\text{Bu}_3$ );  $^{27}\text{Al-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , extern in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 64.48$  (Linienbreite 148 Hz); MS:  $m/z: 904$  [ $M^+$ ].
- [12] N. Wiberg, K. Amelunxen, noch unveröffentlichte Ergebnisse. Weitere Eigenschaften von **2** und **3**: **2** reagiert mit  $\text{AgF}_2$  in Heptan bei Raumtemperatur unter anderem zu  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{InF}$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{FlnSi}_2$ , 532.7);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.27$  (s, 6  $t\text{Bu}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, intern):  $\delta = 50.27$

(d,  $^2J(\text{Si},\text{F}) = 6.5$  Hz; 2  $\text{Si}/\text{Bu}_3$ ); MS:  $m/z: 532$  [ $M^+$ ]). Dessen Thermolyse in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  liefert  $t\text{Bu}_3\text{SiF}$ ,  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  und In. Bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{AgF}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur entstehen – möglicherweise über  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{TiF}$  –  $t\text{Bu}_3\text{SiF}$ ,  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  und Ti. – Die Reaktion von **2** und **3** mit Na in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  führt nach 3 d zu  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ,  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$ ,  $t\text{Bu}_3\text{SiD}$ ,  $t\text{Bu}_3\text{SiC}_2\text{D}_5$  und In bzw. nach 1 d zu  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ,  $t\text{Bu}_3\text{SiD}$  sowie zu zwei weiteren  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -haltigen Verbindungen und Ti. – **3** weist in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur ein linienreiches ESR-Signal auf (Dissoziation in intermediäre  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ti}^{\cdot}$ -Radikale?). – **2** und **3** weisen eine sehr tiefe Farbe auf (tiefviolettt und schwarzgrün; zum Vergleich  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{In}_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{In}_2$ : orangefarben [1];  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Ti}_2$ : dunkelrot [3]), die auf anwesende Radikale wie  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Ti}^{\cdot}$  zurückzuführen sein könnte.

- [13] Kristallographische Daten von **2** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{In}_2\text{Si}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $M_r = 1027.34$ ):  $a = 20.471(3)$ ,  $b = 15.553(3)$ ,  $c = 41.746(6)$  Å,  $\beta = 99.84(1)^{\circ}$ ,  $V = 13095(4)$  Å $^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.042$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 8.01$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 4400$ . Kristallgröße  $0.6 \times 0.6 \times 0.5$  mm $^3$ . Der Einkristall wurde in Perfluoretheröl fixiert, und alle Messungen wurden bei 183 K durchgeführt. Datensammlung:  $\omega$ -Scans,  $\theta = 3-50^{\circ}$  in  $-24 < h < 3$ ;  $0 < k < 18$ ;  $-47 < l < 48$ . 11816 gemessene Reflexe, 10938 symmetriuneabhängig, 6720 mit  $F > 4\sigma(F)$ , max./min. Transmission: 0.645/0.569. Strukturlösung und Verfeinerung: Schweratommethode, Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$ , 604 Parameter verfeinert, 105 Restraints,  $R_1 = 0.086$ ,  $wR_2 = 0.229$ ,  $\text{GOF} = 1.129$ ; größte Restelektronendichte = 1.889 Å $^{-3}$ . Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert, die H-Atome in berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Die Temperaturfaktoren deuten darauf hin, daß die *tert*-Butylgruppen rotationsgeordnet sind. Bei 8 der 36 Methylgruppen wurde diese Fehlordnung durch Verfeinerung der Lagen in zwei Positionen berücksichtigt. Die relativ große Restelektronendichte, die nicht in der Nähe der In- oder Si-Atome auftritt, weist darauf hin, daß möglicherweise ein weiteres fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle vorliegt. – **3** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Th}_2\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1206.4$ ):  $a = 20.309(6)$ ,  $b = 15.387(4)$ ,  $c = 41.57(2)$  Å,  $\beta = 99.44(3)^{\circ}$ ,  $V = 12814.5$  Å $^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.251$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 51.2$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 4912$ . Kristall in Perfluoretheröl fixiert; Messungen bei 213 K. Datensammlung:  $\omega$ -Scans,  $\theta = 3-46^{\circ}$  in  $h$ ,  $k$ ,  $\pm 1$ ; 7738 gemessene Reflexe, davon 7354 unabhängig und 4339 mit  $F > 4\sigma(F)$ . Strukturlösung und Verfeinerung: Schweratommethode, Ti- und Si-Atome anisotrop verfeinert, C-Atome isotrop. Die Strukturlösung konvergierte ohne Einbeziehung von H-Atomen und eventuell vorhandenen Lösungsmittelmolekülen bei  $R_1 = 0.135$ ,  $wR_2 = 0.417$ ,  $\text{GOF} = 1.097$ . Der Kristall zersetzte sich während der Messung erheblich; die Messung wurde abgebrochen als die Intensität von zwei Standardreflexen kleiner 50% wurde, weshalb die C-Atome nicht anisotrop verfeinert wurden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404429 angefordert werden.
- [14] S. H. Down, L. S. Wartell, *J. Molec. Struct.* **1980**, *67*, 249.
- [15] Die Lösung enthält eine weitere  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -haltige Thalliumverbindung in Spuren [ $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 99.79$  (d,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{205}\text{TI}) = 1652$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{203}\text{Ti}) = 1636$  Hz)]. Diese entsteht bei der Umsetzung von  $\text{CpTi}$  mit  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF (rote Reaktionslösung) in größerer Menge.

## O-Protonierung eines neutralen Carbonylkomplexes mit Diwolframzentrum unter Bildung eines stabilen Hydroxycarbinkomplexes\*\*

M. Angeles Alvarez, Claudette Bois, M. Esther García, Victor Riera und Miguel A. Ruiz\*

Metall-Metall-Bindungen wirken in metallorganischen Verbindungen als nucleophile Zentren und können daher mehrmals protoniert werden. Dabei entstehen hydridoverbrückte Kom-

[\*] Dr. M. A. Ruiz, Dr. M. A. Alvarez, Dr. M. E. García, Prof. Dr. V. Riera  
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica – IUQOEM  
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)  
Telefax: Int. + 8/5103446

Dr. C. Bois  
Université P. et M. Curie, Paris (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.I.C.Y.T.) und der Fundación para el fomento en Asturias de la Investigación Científica aplicada y la Tecnología (F.I.C.Y.T.) (Stipendium für M. A. A.).