

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) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 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: $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_{15}\text{B}_2\text{Zr}$ (841.2), ber. C 51.35, H 2.64, gef. C 50.72, H 2.97%. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 200 MHz, 300 K): $\delta = 6.34, 5.69, 5.55, 4.82$ (m, je 1 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 5.51 (s, 5 H, Cp), 5.36 (q, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, $=\text{CHCH}_3$), 1.39, 1.31, 1.25 (s, je 3 H, CH_3), 0.99 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 3 H, $=\text{CHCH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 182.0$ (Zr-C=), 148.9, 139.5, 137.7 ($^1J_{\text{CF}} = 242, 264, 266$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 136.7, 125.0, 124.8, 119.3, 115.5, 114.3, 112.7 (Cp), 105.9 ($=\text{CHCH}_3$), 22.7, 21.6, 15.8, 15.2. $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -16.5$. $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K): $\delta = -131.0$ bis -142.0 (bm, 6 F, $\text{O-C}_6\text{F}_5$), -153.2 (m, 3 F, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), -163.2 (m, 6 F, $m\text{-C}_6\text{F}_5$). Röntgenstrukturanalyse von **3** (Einkristalle aus Ether): $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{BF}_{15}\text{Zr}$, $M_r = 841.57$, Kristallgröße $1.4 \times 0.5 \times 0.2$ mm³, $a = 10.878(1)$, $b = 17.529(1)$, $c = 17.494(1)$ Å, $\beta = 96.91^\circ$, $V = 3311.5(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.688$ g cm⁻³, $\mu = 4.44$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (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⁻¹, 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 rührt 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, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$ (Zers., DSC). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 6.05, 5.69$ (m, je 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 5.54 (s, 5 H, Cp), 4.88 (s, 1 H), 1.27 (s, 6 H, acac). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 50 MHz, 300 K): $\delta = 6.30$ (br.s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 6.24 (s, 5 H, Cp), 5.82 (s, 1 H), 1.96 (s, 6 H, acac). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 50 MHz, 300 K): $\delta = 193.2$ (acac, C), 149.0 ($^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz) und 138.0 ($^1J_{\text{CF}} = 227$ Hz, $o\text{-}$ und $m\text{-C}_6\text{F}_5$; $p\text{-}$ und $ipso\text{-C}_6\text{F}_5$ -M-Signale nicht lokalisiert), 121.3, 119.3, 117.5 ($\text{C}_5\text{H}_4[\text{B}]$), 115.5 (Cp), 104.1 (acac, CH), 25.6 (acac, CH_3). $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -15.8$. $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -138.5$, -153.6 , -161.8 ($o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_6\text{F}_5$). Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{-F}_{15}\text{B}_2\text{Zr}$, $M_r = 831.49$, Kristallgröße $0.5 \times 0.2 \times 0.05$ mm³, $a = 13.207(2)$, $b = 14.918(4)$, $c = 15.891(2)$ Å, $V = 3130.9(10)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.764$ g cm⁻³, $\mu = 4.73$ cm⁻¹, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $\text{P}2(1)2(1)2(1)$ (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⁻¹, 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. Priemeier, *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**, *114*, 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. Frijs, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,

- ibid.* **1992**, *11*, 3476; M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; C. Pellicchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; C. Pellicchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; J. J. Eisch, S. I. Pombrik, 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. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. C. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491; F. Calderazzo, G. Pampaloni, 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 $[\text{Cp}_2\text{Zr-O-CMe}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2]^+$ liegt eine intramolekulare Olefin-Koordination an das Zirconocen-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_2WH_2 mit der Lewis-Säure RBCl_2 beobachtet. Hier fungiert das Metallzentrum selbst als Base, und es entsteht das Substitutionsprodukt $(\text{RCl}_2\text{B-C}_5\text{H}_4)\text{CpWH}_3$: H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613; vgl. auch: R. Gleiter, W. Wittwer, *ibid.* **1994**, *127*, 1797.
- [8] A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; K. Ishihara, N. Hananki, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 577; *ibid.* **1994**, 963; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015; R. Quyoum, 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*): $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{M}-\text{M}(\text{Si}^i\text{tBu}_3)_2$ ($\text{M} = \text{In, Tl}$)**

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

Professor Heinz Peter Fritz gewidmet

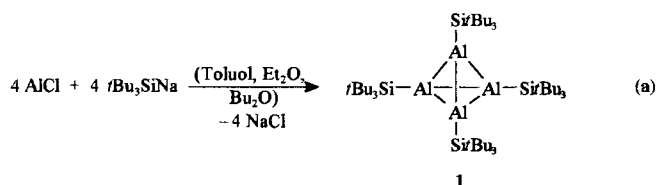
Donorfreie, ungeladene Molekül-Verbindungen (RM)_n und (R_2M)₂ mit Clustern aus den Borhomologen $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Tl}$ sind – anders als solche mit Borclustern^[1] – erst seit ca. zehn Jahren bekannt. Tatsächlich neigen die Verbindungen der Borhomologen zur Disproportionierung ($6\text{RM} \rightarrow 3\text{R}_2\text{M} + 3\text{M} \rightarrow 2\text{R}_3\text{M} + 4\text{M}$), die sich aber mit sperrigen Substituen-

[*] 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

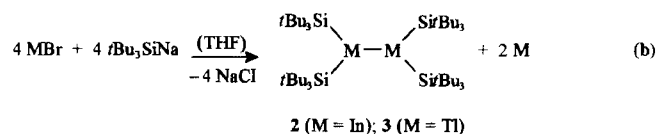
[**] Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 7. Mitteilung: N. Wiberg in Progress in Organosilicon Chemistry (Hrsg.: B. Marciniak, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Amsterdam, **1995**, S. 19–39. – 6. Mitteilung: 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^F), $Si(SiMe_3)_3$ (Hypersilyl), Si^iBu_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 $[(Me_3Si)_2CH]_4M_2$ ($M = Al, Ga, In$)^[1], $(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_4M_2$ ($M = Al, Ga$)^[2], $[2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]_4M_2$ ($M = Ga, In$)^[1] und $[Si(SiMe_3)_3]_4Ti_2$ ^[3] bzw. $(RAI)_4$ ($R = Si^iBu_3, Cp^*$)^[4], $(RGA)_4$ ($R = C(SiMe_3)_3$)^[1], $Si(SiMe_3)_3$ ^[5] und $[(Me_3Si)_3Cl]_4$ ^[6]. In den Verbindungen $(Cp^*In)_6$ ^[7] und $(Cp^{**}M)_2$ ($M = In, Tl$)^[8] liegen nur sehr schwache M-M-Wechselwirkungen vor.

Mit der von uns vielfach genutzten, leicht zugänglichen und chemisch vergleichsweise inerten Supersilyl(iBu_3Si)-Gruppe^[4a] sollten sich wegen des sehr hohen sterischen Anspruchs^[9] und der ausgeprägten Tendenz dieser Gruppe zur clusterstabilisierenden Elektronenabgabe an ihre Bindungspartner^[11, 4c] Verbindungen des Typs $(RM)_n$ stabilisieren lassen. In der Tat setzt sich Aluminiummonochlorid in Toluol/Diethylether^[10] mit Supersilylnatrium iBu_3SiNa in Dibutylether bei $-78^\circ C$ unter anderem zum tiefviolettten Tetraatetatetraederan $(iBu_3SiAl)_4$ **1** um [Gl. (a)], das erwartungsgemäß metastabil ist (Sublimation bei $180^\circ C$ im Hochvakuum; Al-Al ber. 2.64 \AA , Al-Al-Dissoziationsenergie pro Tetraederkante: ber. ca. 100 kJ mol^{-1} ; zum Vergleich $(Cp^*Al)_4$: Thermolyse bei $70^\circ C$; Al-Al: gef. 2.77 \AA ; Al-Al-Dissoziationsenergie pro Tetraederkante: ber. 25 kJ mol^{-1})^[4, 11].



Zu unserer Überraschung führten die Umsetzungen von Indium- und Thalliumbromid mit Supersilylnatrium iBu_3SiNa in Tetrahydrofuran bei $-78^\circ C$ nicht zu den Tetraedranen $(iBu_3SiM)_4$ ($M = In, Tl$)^[6], sondern zur Diindiumverbindung **2** und Indium bzw. zur Dithalliumverbindung **3** und Thallium [Gl. (b)]. Darüber hinaus entstanden iBu_3SiH , iBu_3SiBr und $(iBu_3Si)_2$.



Daß hier **2** bzw. **3** gebildet werden, beruht wahrscheinlich auf der Art der Reaktionsführung, da aus entsprechenden Ausgangsverbindungen das Tetraindatetraederan $[(Me_3Si)_3Cl]_4$ zugänglich ist^[6]. Möglicherweise entstehen **2** und **3** an der Oberfläche der in THF unlöslichen MBr -Kristalle. Die Bildung von $(iBu_3Si)_2$ in hohen Ausbeuten deutet zudem auf intermediär entstehende iBu_3Si^{\cdot} -Radikale.

Die Verbindung **2** fällt in tiefviolettten 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 iBu_3SiH und $(iBu_3Si)_2$ sowie andere iBu_3Si -haltige Verbindungen bzw. elementares Thallium^[12]. Von Methanol wird **2** bei Raumtemperatur nur sehr langsam angegriffen^[12].

Die Strukturen der isomorph kristallisierenden Verbindungen **2** und **3** wurden röntgenographisch aufgeklärt (Abb. 1)^[13]. Allerdings konnten von **3** wegen dessen Zersetzlichkeit 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

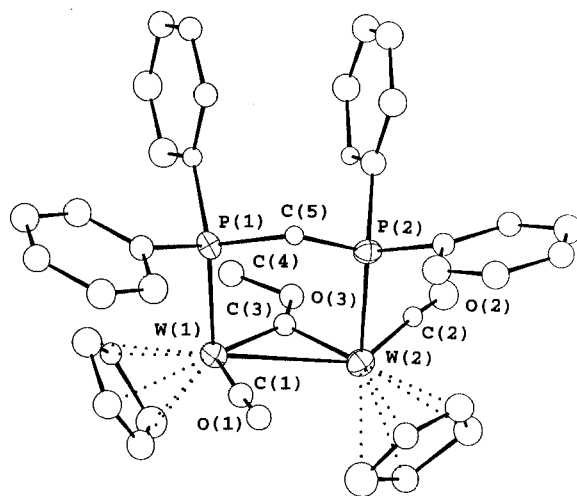


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In1-In2 $2.9217(11)$, In1-Si1 $2.778(4)$, In1-Si2 $2.779(4)$, In2-Si3 $2.778(4)$, In2-Si4 $2.778(4)$, Si1-C1 $1.95(2)$, Si1-C5 $1.94(2)$, Si1-C9 $1.95(2)$ [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 $115.60(9)$, In1-Si1-C1 $108.0(5)$, In1-Si1-C5 $109.7(6)$, In1-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 [\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 Fehlergrenzen gleich groß]; Si1-Tl1-Si2 $130.3(4)$, Si3-Tl2-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 Fehlergrenzen 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° , Abb. 1). Der hohe sterische Anspruch der Supersilylgruppen führt zu sehr langen M-M-Abständen von 2.921 \AA (**2**; zum Vergleich $[(Me_3Si)_2CH]_4In_2$: 2.828 \AA ^[11]) und 2.966 \AA (**3**; zum Vergleich $[(Me_3Si)_3Si]_4Ti_2$: 2.914 \AA ^[3]). In Verbindungen R_4M_2 sind bei Vorliegen von weniger sperrigen Substituenten R die Winkel zwischen den MMR_2 -Ebenen deutlich kleiner (z.B. $[(Me_3Si)_2CH]_4M_2$ ^[1]: 8° ($M = Al$), 5.0° ($M = Ga$), 6.7° ($M = In$); $(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_4Ga_2$: 43.8° ^[2]; zur Konformation von R_4M_2 siehe Lit. [1]). Die SiMSi- und MMSi-Winkel betragen in beiden Verbindungen ca. 130 bzw. 115° . Der CSiC-Winkel der Supersilylgruppe iBu_3Si in **2** ist mit durchschnittlich 109.7° sehr klein (Normalbereich 110 – 112° , extreme CSiC-Winkel weisen das sterisch besonders gespannte $(iBu_3Si)_2$ mit 107.3° ^[9a] und das sterisch wenig gespannte iBu_3SiH mit 113.7° ^[14] auf).

Experimentelles

2: Zu einer Suspension von 0.566 g (2.91 mmol) InBr in 15 mL THF werden bei $-78^\circ C$ 2.91 mmol iBu_3SiNa in 10 mL THF getropft. Man rührt die tiefbraune Reaktionslösung 12 h bei $-78^\circ C$ und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur. Laut 1H -NMR-Spektrum des Rohgemisches werden **2** (33%), iBu_3SiH (5%), iBu_3SiBr (4%) und $(iBu_3Si)_2$ (58% , Ausbeuten bezogen auf eingesetztes iBu_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 dunkelviolett Lösung ab. Aus dieser fallen bei -23°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 erhaltene kristalline Verbindung **2** bei 105°C ein Gas (Pentan?) ab und zersetzt sich bei 125°C irreversibel zunächst unter Orange-, dann unter Schwarzfärbung und gleichzeitiger Bildung von $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.35$ (s; 12 tBu); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 26.82$ (12 CMe_3), 34.00 (12 CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , INEPT, TMS, extern): $\delta = 76.83$ (4 SiR₃); MS: m/z : 513 [$(\text{M}/2)^+$]; C,H-Analyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{In}_2\text{Si}_4$, 1027.4): ber. C 56.12, H 10.60; gef. C 55.75, H 10.53.

3: Zu einer Suspension von 0.826 g (2.88 mmol) TIBr in 15 mL THF werden bei -78°C 2.88 mmol tBu_3SiNa in 10 mL THF getropft, wobei die Lösung zunächst eine rote, dann eine grüne und schließlich eine braune Farbe annimmt. Man rührt die Reaktionsmischung 12 h bei -78°C und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden **3** (27%), tBu_3SiH (12%), tBu_3SiBr (4%) und $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ (57%), Ausbeuten bezogen auf eingesetztes tBu_3SiNa gebildet [15]. Man entfernt alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 20 mL Et₂O auf und filtriert den dunklen Niederschlag (TI) von der tiefgrünen Lösung ab. Aus dieser fallen bei -23°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°C unter Schwarzfärbung und Bildung von Silylverbindungen wie $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.32$ (d, $^4J(\text{H},\text{Ti}) = 6.7$ Hz; 12 tBu); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 28.57$ (d, $^2J(\text{C},\text{Ti}) = 155.8$ Hz; 12 CMe_3), 33.12 (d, $^3J(\text{C},\text{Ti}) = 49.9$ Hz; 12 CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_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 SiR₃); MS: m/z : 601/603 [$(\text{M}/2)^+$ mit ^{203}Ti bzw. ^{205}Ti]; C,H-Analyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Ti}_2\text{Si}_4$, 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. Hl, *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. Schluter, 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. Fetting, 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. Görlitz, J. Loebe, 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 AlCl₃ in 20 mL Toluol/Et₂O [10] und 4.75 mmol tBu_3SiNa in 25 mL Bu₂O von -78°C nimmt die Lösung bei ca. 0°C eine dunkelrote Farbe an. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden tBu_3SiH (60%), $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ (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°C im Hochvakuum als tiefvioletter, röntgenamorpher, pentanlöslicher, sauerstoff- und hydrolyseempfindlicher Feststoff isolieren. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.35$ (br., 12 tBu); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, extern): $\delta = 15.34$ (br., 4 SiR₃); $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , Al(NO₃)₃, extern in D₂O): $\delta = 64.48$ (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 AgF₃ in Heptan bei Raumtemperatur unter anderem zu $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{InF}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{FInSi}_2$ (532.7); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.27$ (s, 6 tBu); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , INEPT, TMS, intern): $\delta = 50.27$

(d, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 6.5$ Hz; 2 SiR₃); MS: m/z : 532 [M^+]). Dessen Thermolyse in C_6D_6 bei 40°C liefert tBu_3SiF , $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ und In. Bei der Umsetzung von **3** mit AgF₃ in Et₂O bei Raumtemperatur entstehen – möglicherweise über $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{TiF} - \text{tBu}_3\text{SiF}$, $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ und TI. – Die Reaktion von **2** und **3** mit Na in C_6D_6 bei 40°C führt nach 3 d zu tBu_3SiNa , $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$, tBu_3SiD , $\text{tBu}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$ und In bzw. nach 1 d zu tBu_3SiNa , tBu_3SiD sowie zu zwei weiteren tBu_3Si -haltigen Verbindungen und TI. – **3** weist in C_6D_6 bei Raumtemperatur ein linienreiches ESR-Signal auf (Dissoziation in intermediäre $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{Ti}^{\cdot}$ -Radikale?). – **2** und **3** weisen eine sehr tiefe Farbe auf (tiefviolett und schwarzgrün; zum Vergleich $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{In}_2$ und $[2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{In}_2$: orangefarben [1]; $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Ti}_2$: dunkelrot [3]), die auf anwesende Radikale wie $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{Ti}^{\cdot}$ 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, $\beta = 99.84(1)^{\circ}$, $V = 13095(4)$ Å³; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.042$ g cm⁻³, $\mu = 8.01$ cm⁻¹, $F(000) = 4400$. Kristallgröße $0.6 \times 0.6 \times 0.5$ mm³. Der Einkristall wurde in Perfluoretheröl fixiert, und alle Messungen wurden bei 183 K durchgeführt. Datensammlung: ω -Scans, $2\theta = 3-50^{\circ}$ in $-24 < h < 3$; $0 < k < 18$; $-47 < l < 48$. 11816 gemessene Reflexe, 10938 symmetrieabhängig, 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 Restriktionen, $R_1 = 0.086$, $wR2 = 0.229$, $\text{GOF} = 1.129$; größte Restelektronendichte $= 1.889$ e 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 rotationsfrei 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** ($\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Ti}_2\text{Si}_4$, $M_r = 1206.4$): $a = 20.309(6)$, $b = 15.387(4)$, $c = 41.572(2)$ Å, $\beta = 99.44(3)^{\circ}$, $V = 12814.5$ Å³; 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: ω -Scans, $2\theta = 3-46^{\circ}$ in h , k , $\pm l$. 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 $R_1 = 0.135$, $wR2 = 0.417$, $\text{GOF} = 1.097$. 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 tBu_3Si -haltige Thalliumverbindung in Spuren [$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_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 CpTi mit tBu_3SiNa 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.).