

Über die Funktion von Di(*tert*-butyl)silandiolat als Anker für Metallfragmente in hohen und mittleren Oxidationsstufen. Synthese und Strukturen von $(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2(\text{TeCl}_2 - \mu\text{-Cl}_2 - \text{TeCl}_2)$ und $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OReO}_3)_2$

Herbert W. Roesky*, Ahmed Mazzah, Detlev Hesse und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 27. August 1990

Key Words: Siloxanes / Rhenium(VII) compounds / Tellurium(IV) compounds

Function of Di(*tert*-butyl)silanediolate as an Anchor for Metal Fragments in High and Medium Oxidation States. Synthesis and Structures of $(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2(\text{TeCl}_2 - \mu\text{-Cl}_2 - \text{TeCl}_2)$ and $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OReO}_3)_2$

The compounds $(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2(\text{TeCl}_2 - \mu\text{-Cl}_2 - \text{TeCl}_2)$ (**2**) and $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OReO}_3)_2$ (**3**) have been prepared by the reactions of $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**1**) with TeCl_4 and Re_2O_7 . The single-crystal

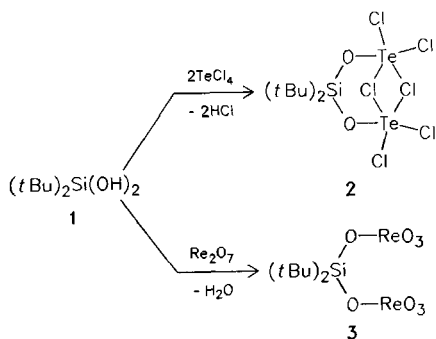
X-ray structures of **2** and **3** are reported. The $(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2$ group functions as an anchor for the metal fragments TeCl_3 and ReO_3 .

Das Interesse an der Synthese und den Eigenschaften von Metallkomplexen mit Metallen in hohen Oxidationsstufen hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Hervorzuheben sind hier die Arbeiten von Herrmann et al.¹⁾ über Rhenium-Verbindungen und Schrock et al. über Alkyliden- und Alkylidin-Komplexe^{2,3)}. Dennoch sind bisher nur vereinzelt Beispiele bekannt geworden⁴⁾, wo zwei Metallzentren hoher Oxidationsstufen miteinander verbrückt werden. Da die R_2SiO -Einheit isoelektronisch zur R_2PN -Gruppierung ist und von Tellur(IV) und Rhenium(VII) stabile Iminophosphorane bekannt sind^{5–7)}, sollten analoge Siloxan-Verbindungen zugänglich sein. Wir haben Di(*tert*-butyl)silandiolat⁸⁾ als Verknüpfungsreagenz eingesetzt, weil es als Anker für zwei Metallfragmente oder zur Ausbildung von metallhaltigen, achtlgliedrigen Siloxan-Ringen dienen könnte⁹⁾.

Nachfolgend berichten wir über die Reaktionen von $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**1**) mit TeCl_4 und Re_2O_7 .

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**1**) mit TeCl_4 im Molverhältnis 1 : 2 führt in guter Ausbeute zu **2**. Dabei dient der $(t\text{Bu})_2\text{SiO}_2$ -Rest als Anker für zwei TeCl_3 -Einheiten, die über Chloro-Brücken miteinander verknüpft sind.



Verbindung **2** ist ein weißer luftempfindlicher Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 205°C . Die in Abb. 1 darge-

stellte Struktur von **2** ist unseres Wissens die erste einer Siloxan-Verbindung, die eine $\text{Si}-\text{O}-\text{Te}(\text{IV})$ -Bindung aufweist.

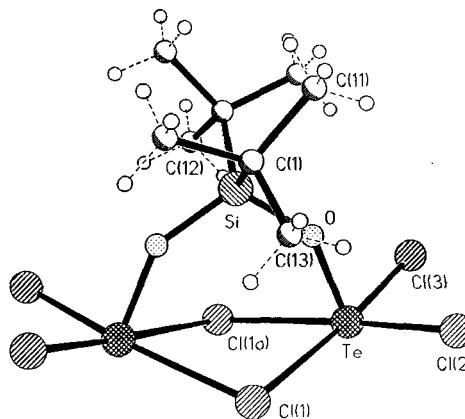


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall

Die Struktur von **2** besitzt einen Bicyclo[3.1.1]heptan-ähnlichen Aufbau. Die tetragonal-pyramidale Atomanordnung der Tellur-Atome entsteht durch Ausbildung von $\text{Te}-\text{O}$ - und $\text{Te}-\text{Cl}$ -Bindungen.

Dabei wird jedes Tellur-Atom von zwei endständigen und zwei verbrückenden Chlor-Atomen sowie einem Sauerstoff-Atom an der Spitze umgeben.

Die endständigen $\text{Te}-\text{Cl}$ -Bindungen [231.6(1) und 234.1(1) pm] sind vergleichbar mit denen von TeCl_4 [231.0(6) pm]¹⁰⁾ und entsprechen einer berechneten $\text{Te}-\text{Cl}$ -Bindung¹¹⁾. Sie sind beträchtlich kürzer als im Me_2TeCl_2 [251(10) pm]¹²⁾ und im $(\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_3)_2$ [244.3–256.3(3) pm]⁵⁾. Die $\text{Te}-\text{Cl}$ -Brückenbindungen [281.5(1) und 285.1(1) pm] sind etwa 10 pm kürzer als im tetrameren TeCl_4 , in dem das Tellur-Atom jeweils drei Brückenbindungen ausbildet¹⁰⁾. Der Abstand zwischen den Tellur- und den Sau-

erstoff-Atomen [188.0(2) pm] ist vergleichbar mit den äquatorialen Te–O-Abständen im trigonal-bipyramidalen α -¹³ und β -TeO₂¹⁴ [α : 190.3(2); β : 188.0(2), 193.0(2) pm]. Er ist jedoch wesentlich kürzer als die axialen Te–O-Abstände [α : 208.2(2); β : 207.0(2), 219.0(2) pm]. Ein Vergleich der Bindungswinkel zwischen Cl(terminal)–Te–Cl(terminal) [88.6(1)°], Cl(Brücke)–Te–Cl(Brücke) [79.0(1)°] und Te–Cl(Brücke)–Te [96.6(1)°] macht deutlich, daß die Abweichungen untereinander verhältnismäßig gering sind.

Verbindung **3** entsteht in 79proz. Ausbeute als farblose Kristallnadeln, die sich an der Luft langsam und bei 108°C schnell zersetzen.

Das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt (Abb. 2), daß zwei annähernd tetraedrische ReO₄-Einheiten über Sauerstoff-Atome an einem Silicium-Atom gebunden sind. Auffallend sind die unterschiedlichen Winkel Si–O(1)–Re(1) [168.4(5)°] und Si–O(2)–Re(2) [157.3(4)°], die sich durch eine sterische Hinderung der beiden raumerfüllenden *tert*-Butyl-Gruppen am Silicium-Atom erklären lassen. Die Bindungswinkel C(1)–Si–C(2) [122.5(4)°] und O(1)–Si–O(2) [103.7(4)°] zeigen eindeutig, daß das Silicium-Atom verzerrt tetraedrisch von den beiden *tert*-Butyl-Gruppen und den beiden O₃ReO-Einheiten umgeben ist.

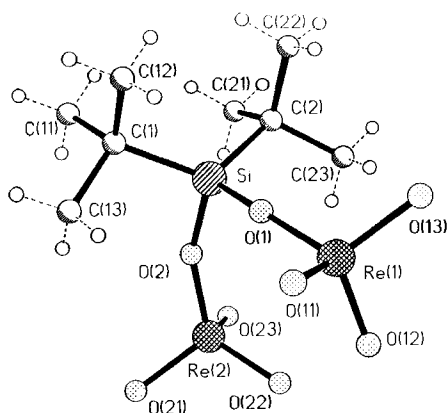


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall

Der mittlere Bindungsabstand zwischen den endständigen Sauerstoff-Atomen und den Rhenium-Atomen beträgt 167.4 pm und liegt so zwischen den Werten, die im Me₃SiOReO₃ [161 pm]¹⁵ und im Re₂O₇(H₂O)₂ [174 pm]¹⁶ bestimmt worden sind. Zwischen den verbrückenden Sauerstoff-Atomen und den Rhenium-Atomen wurde im Mittel ein Abstand von 180.2 pm festgestellt, der mit dem des tetraedrisch umgebenen Rhenium-Atoms im Re₂O₇(H₂O)₂ übereinstimmt¹⁶.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. A. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂ als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter N₂ destilliert. — IR: Perkin-Elmer Spektro-

graph 735 B; es werden nur die stärksten Banden angegeben. — ¹H-NMR: Bruker WP 80 SY (80.13 MHz). — ¹³C-, ²⁹Si-, ¹²⁵Te-NMR: Bruker AM 250. — MS: Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 8230. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Di-μ-chloro-tetrachloro-μ-[di(tert-butyl)silandioldioxo]ditellur-(IV) (**2**): Eine Lösung von 0.61 g (3.4 mmol) **1** in 20 ml CHCl₃ wird zu 1.86 g (6.8 mmol) TeCl₄ in 15 ml CHCl₃ bei 0°C getropft. Nach Beendigung der Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch weitere 3 h. Danach erhitzt man die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluß. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit CHCl₃ (20 ml) gewaschen. Man erhält 1.84 g (83%) **2**, Zers.-P. 205°C. Einkristalle von **2** konnten aus CHCl₃ bei Raumtemp. gewonnen werden. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 920

Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung zu **2** und **3**

	2	3
Formel	C ₈ H ₁₈ Cl ₆ O ₂ SiTe ₂	C ₈ H ₁₈ O ₈ Re ₂ Si
Molmasse	642.2	642.7
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
a [pm]	1473.1(2)	1018.4(2)
b [pm]	1593.9(2)	869.5(2)
c [pm]	853.9(1)	1837.9(4)
β [°]	92.24(1)	95.63(3)
V [nm ³]	2.0034(4)	1.6196(6)
Z	4	4
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.13	2.64
μ _{Mo-Kα} [mm ⁻¹]	3.78	15.24
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo-Kα, T = 20°C		
Profiloptimierte 2θ, ω-Abtastungen		
Kristallgröße [mm]	0.4 × 0.4 × 1.0	0.4 × 0.4 × 0.8
Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastungen		
Transmission, min/max.	0.244/0.328	0.278/0.387
Reflexe bis 2θ _{max} [°]	45	45
gemessen	2722	2256
symmetrieunabhängig	1306	2088
mit F _o > p · σ(F _o); p	3	3
beobachtete Reflexe m	1266	1920
verfeinerte Parameter n	90	173
Übereinstimmungsgüte		
[Σw(F _o - F _c) ² /(m - n)] ^{1/2}	2.27	1.84
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o	0.018	0.028
wR = R _w = [Σw(F _o - F _c) ² /Σw F _o ²] ^{1/2}	0.030	0.032
Wichtungsschema		
W ⁻¹ = [σ ² (F _o) + g F _o ²]; g	0.0001	0.0001
Restelektronendichte	0.5/-0.2	0.9/-0.8
[10 ⁶ e pm ⁻³], max/min		
Programme SHELXS-86, Göttingen 1986; SHELX76, Cambridge 1976		

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) von **2** und äquivalente isotrope Thermalparameter (× 10⁻³) [pm²]; U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Te	6044(1)	6095(1)	5867(1)	34(1)
Cl(1)	5829(1)	5750(1)	9108(1)	49(1)
Cl(2)	7583(1)	6368(1)	6216(1)	62(1)
Cl(3)	6145(1)	6475(1)	3231(1)	57(1)
O	5701(1)	7186(1)	6435(3)	33(1)
Si	5000	7799(1)	7500	27(1)
C(1)	5703(2)	8408(2)	8909(4)	36(1)
C(11)	6202(3)	9144(3)	8073(5)	62(2)
C(12)	5102(3)	8758(3)	10261(5)	60(2)
C(13)	6428(3)	7851(3)	9596(5)	74(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von **3** und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-3}$) [pm^2]; $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si ¹	2305(2)	7676(3)	-1209(1)	33(1)
O(1)	2834(7)	7000(8)	-390(3)	61(3)
Re(1)	3104(1)	6049(1)	482(1)	45(1)
O(11)	4083(8)	7113(10)	1060(4)	93(4)
O(12)	1707(7)	5792(9)	869(4)	76(3)
O(13)	3819(7)	4336(9)	398(5)	83(3)
O(2)	802(5)	8366(7)	-1098(4)	53(2)
Re(2)	-814(1)	8413(1)	-777(1)	39(1)
O(21)	-1221(7)	10218(8)	-556(4)	70(3)
O(22)	-907(7)	7281(9)	-51(4)	68(3)
O(23)	-1933(6)	7779(9)	-1455(4)	68(3)
C(1)	3382(8)	9366(10)	-1377(5)	42(3)
C(11)	2980(14)	10087(15)	-2132(7)	92(6)
C(12)	4797(9)	8915(12)	-1315(7)	72(5)
C(13)	3225(12)	10552(13)	-785(7)	87(5)
C(2)	2081(9)	6028(11)	-1851(5)	46(3)
C(21)	1281(15)	6550(16)	-2547(6)	121(8)
C(22)	3345(11)	5385(15)	-2042(8)	94(6)
C(23)	1356(15)	4749(15)	-1521(7)	107(7)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**

Te-Cl(1)	285.1 (1)	Te-Cl(2)	231.6 (1)
Te-Cl(3)	234.1 (1)	Te-O	188.0 (2)
Te-Cl(1A)	281.5 (1)	Cl(1)-TeA	281.5 (1)
O-Si	170.9 (2)		
Cl(1)-Te-Cl(2)	93.2(1)	Cl(1)-Te-Cl(3)	175.3(1)
Cl(2)-Te-Cl(3)	88.6(1)	Cl(1)-Te-O	83.5(1)
Cl(2)-Te-O	93.7(1)	Cl(3)-Te-O	92.1(1)
Cl(1)-Te-Cl(1A)	79.0(1)	Cl(2)-Te-Cl(1A)	172.2(1)
Cl(3)-Te-Cl(1A)	99.0(1)	O-Te-Cl(1A)	84.6(1)
Te-Cl(1)-TeA	96.6(1)	Te-O-Si	147.1(1)
O-Si-OA	110.3(2)		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**

Si-O(1)	165.6 (7)	Si-O(2)	167.4 (6)
Si-C(1)	187.8 (9)	Si-C(2)	185.6 (9)
O(1)-Re(1)	180.1 (6)	Re(1)-O(11)	166.5 (8)
Re(1)-O(12)	166.8 (8)	Re(1)-O(13)	167.1 (8)
O(2)-Re(2)	180.3 (6)	Re(2)-O(21)	168.3 (7)
Re(2)-O(22)	166.9 (7)	Re(2)-O(23)	169.6 (7)
O(1)-Si-O(2)	103.7(4)	O(1)-Si-C(1)	106.5(4)
O(2)-Si-C(1)	107.2(4)	O(1)-Si-C(2)	108.2(4)
O(2)-Si-C(2)	107.3(4)	C(1)-Si-C(2)	122.5(4)
Si-O(1)-Re(1)	168.4(5)	O(1)-Re(1)-O(11)	110.0(4)
O(1)-Re(1)-O(12)	112.3(3)	O(11)-Re(1)-O(12)	106.6(4)
O(1)-Re(1)-O(13)	110.9(4)	O(11)-Re(1)-O(13)	108.4(4)
O(12)-Re(1)-O(13)	108.5(4)	Si-O(2)-Re(2)	157.3(4)
O(2)-Re(2)-O(21)	110.8(3)	O(2)-Re(2)-O(22)	111.9(3)
O(21)-Re(2)-O(22)	108.8(4)	O(2)-Re(2)-O(23)	108.8(3)
O(21)-Re(2)-O(23)	108.5(3)	O(22)-Re(2)-O(23)	108.0(3)

cm^{-1} sst, 876 sst, 827 st, 438 m, 341 sst. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.2$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 22.4$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 27.7 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.5$ (s). — $^{125}\text{Te-NMR}$ [CDCl_3 , $\text{Te}(\text{Me}_2)$]: $\delta = 1673$ (s, $h_{1/2} = 80$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{SiTe}_2$ (642.2) Ber. C 14.9 H 2.8 Cl 33.2
Gef. C 14.1 H 2.6 Cl 33.9

Di(*tert*-butyl)silandioldiperrhenat (**3**): 1.52 g (3.1 mmol) Re_2O_7 und 0.57 g (3.2 mmol) **1** werden in 40 ml Toluol suspendiert und

12 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Der erhaltene Rückstand wird auf einem Glasfilter mehrmals mit 20 ml Hexan extrahiert. Die gelbe Lösung wird 2 d bei 4°C zur Kristallisation stehen gelassen. Man erhält 1.57 g (79%) **3** als farblose Kristalle, die sich ab 108°C zersetzen. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 895 \text{ cm}^{-1}$ sst, 963 sst, 1018 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.2$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 23.5$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 26.6 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.9$ (s). — MS (EI): m/z (%) = 642 (4) [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Re}_2\text{Si}$ (642.7) Ber. C 14.9 H 2.8 Gef. C 15.0 H 2.7

Kristallstrukturanalyse von **2** und **3**¹⁷⁾: Die Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerungen von **2** und **3** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 und 3 enthalten die Atomkoordinaten und Tab. 4 und 5 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

CAS-Registry-Nummern

2: 130933-28-7 / **3**: 130933-27-6

- W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* **7** (1988) 73; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297; W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **9** (1990) 489.
- J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1373; R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1423; R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 158.
- A. D. Horton, R. R. Schrock, *Polyhedron* **7** (1988) 1841; R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2686.
- H. W. Roesky, D. Hesse, M. Rietzel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 72.
- J. Müntzenberg, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1915.
- K. V. Katti, U. Seseke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 814.
- K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **8** (1989) 707.
- M. Weidenbruch, H. Pesel, D. Van Hien, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 31.
- A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* **82** (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 463; *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2795.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York 1960.
- G. D. Christofferson, R. A. Sparks, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 782.
- D. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 977.
- H. Beyer, *Z. Kristallogr.* **124** (1967) 228.
- G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2160.
- H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **376** (1970) 87.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54811, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[285/90]