

von Benzol ($\Delta H_{\text{Hydr}(n)} = 4.8 \pm 0.5$ kcal/mol) und Naphthalin ($\Delta H_{\text{Hydr}(n)} = 1.7 \pm 0.5$ kcal/mol) zu ihren 1,4-Dihydroverbindungen. Zur Berechnung dienten Daten in J. D. Cox, G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Academic Press, London 1970, und die Standardbildungswärmen der Cyclohexadiene [6] und des Tetralins [7].

[6] R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).

[7] W. D. Good, S. H. Lee, J. Chem. Thermodyn. 1976, 643.

[8] a) R. Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974); b) K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).

2-tert-Butyl-2H-isoindol, ein Partner für Reaktionen mit Elektrophilen^[**]

Von Richard Kreher und Götz Use^[*]

Das *o*-chinoide Heteroaren (1) ist aus *N*-tert-Butyl-isoindolin-*N*-oxid durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid/Triethylamin (6 h/0 °C) leicht zugänglich^[1]. Es ist thermisch bemerkenswert stabil und gehört zu den wenigen Verbindungen dieser Reihe^[2], die protonierbar, alkylierbar und elektrophil substituierbar sind.

(1) bildet mit 70proz. Perchlorsäure das kristalline Perchlorat (2a) und mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat das stabile 2-tert-Butyl-3-ethyl-1H-isoindolium-tetrafluoroborat (3). Dabei wandelt sich das in einer vorgelagerten kinetisch kontrollierten Reaktion entstandene 1H-Isoindolium-Salz (2b) durch 1,3-Protonen-Verschiebung in das stabilere Salz (3) um (Tabelle 1).

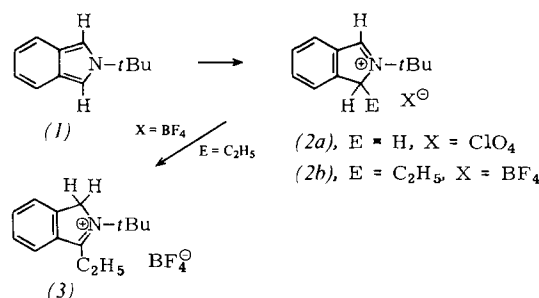


Tabelle 1. Analytische Daten der Verbindungen (1), (2a) und (3).

(1), Ausb. 90%; $K_p = 97\text{--}98^\$

1972, S. 86; A. R. Butler, P. T. Shepherd, J. Chem. Res. (S) 1978, 339; A. H. Jackson, P. V. R. Shannon, A. C. Tinker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 796; B. C. Challis, H. S. Rzepa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 1209.

[5] R. Kreher, G. Use, Tetrahedron Lett. 1978, 4671.

Neuartige Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ [**]

Von Gerhard Cordier, Ralph Cook und Herbert Schäfer[*]

Präparative und strukturelle Untersuchungen an Alkali-metallthioantimoniten haben gezeigt, daß die variationsreichen Bauprinzipien ihrer hochkondensierten anionischen Teilverbände sich auf drei Grundelemente – $\psi\text{-SbS}_3$ -Tetraeder, ψ -trigonale SbS_4 -Bipyramiden, $\psi\text{-SbS}_5$ -Oktaeder – zurückführen lassen^[1]. Hingegen gibt es bisher noch keine auf ähnlich breiter Basis gesicherten Kenntnisse über den Bau entsprechender Verbindungen mit den höheren Homologen des Schwefels. In $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$, einer nach Stöchiometrie und Struktur ungewöhnlichen Verbindung, treten – ausgewiesen durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen^[2] – neben Se_2^{2-} -Ionen (Se—Se-Abstand: 236.7 pm) drei unterschiedliche, isolierte anionische SbSe-Gruppen auf. Sie sind in Abbildung 1 mit Atomabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Neben verzerrten trigonalen SbSe_3 -Pyramiden – ψ -Tetraedern – werden zwei unterschiedliche zweiker-nige Sb_2Se_4 -Einheiten beobachtet, die die *cis*- und *trans*-Konfiguration zweier jeweils über eine gemeinsame Kante verbundener SbSe_3 -Pyramiden repräsentieren. Diese einfache Verknüpfung zu überraschend kleinen isolierten Einheiten ist in der Strukturchemie der Verbindungen des dreiwertigen Antimons bisher singulär.

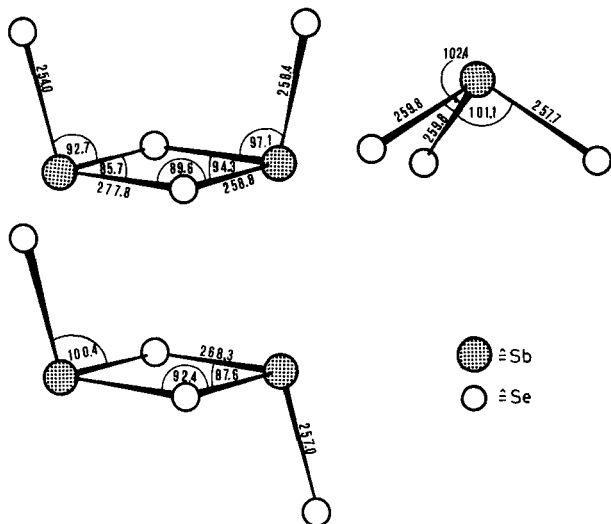


Abb. 1. Die Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$. In der Elementarzelle befinden sich ein *trans*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei *cis*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, zwei SbSe_3^{3-} - und zwei Se_2^{2-} -Ionen, denen acht Ba^{2+} -Ionen gegenüberstehen.

Experimentelles

Ein Gemenge von wasserfreiem Bariumacetat, Antimon und Selen (Molverhältnis $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Sb} : \text{Se} = 1 : 1 : 10$) wird im Korundtiegel unter Argon bei 600 °C geschmolzen; nach Abkühlen wird fein zermörsert und erneut auf

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. G. Cordier, cand. ing. R. Cook
Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. Keulen, Application Laboratory for X-Ray Diffraction N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Almelo, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.

650 °C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam während 12 h abgekühlt. Der Regulus wird grob gebrochen und das überschüssige Selen im Vakuum bei 320 °C absublimiert. Es bleiben leistenförmige, dunkelgraue Kristalle zurück.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 437]

- [1] H. A. Graf, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 27, 735 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 211 (1975); G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 183 (1977); 441, 93, 98 (1978); K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 34, 380 (1979); B. Eisenmann, H. Schäfer, ibid. B 34, 383 (1979); K. Volk, H. Schäfer, ibid. B 33, 827 (1978); B 34, 172 (1979); B 35, im Druck.
[2] Orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm, $a = 891.7(3)$, $b = 2797.6(7)$, $c = 927.6(3)$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 5.47$, $\rho_{\text{exp}} = 5.45$ g/cm³; Vierkreisdiffraktometer PW 1100, ω -Scan, $\mu = 233.4$ cm⁻¹, keine Absorptionskorrektur, 3559 symmetrie-unabhängige Reflexe; Lösung mit direkten Methoden (Programm SHELX-76, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England), Verfeinerung bis $R = 0.0936$ für alle beobachteten Reflexe.

Matrixisolation von OSiS: IR-spektroskopischer Nachweis einer Si=S-Doppelbindung [**]

Von Hansgeorg Schnöckel[*]

Während für monomeres SiO_2 in einer Argonmatrix^[1] die Bindungskraftkonstante $f(\text{SiO})$ allein aus der Lage der asymmetrischen Valenzschwingung nicht eindeutig bestimmt werden konnte, sollte sie sich für ein substituiertes Molekül OSiX anhand zusätzlicher Isotopenverschiebungen genau berechnen lassen. Es ist jetzt gelungen, das Molekül OSiS in einer Argonmatrix herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen.

Neben der SiO- ist die SiS-Bindung in diesem dreiatomigen Molekül von besonderem Interesse. Eine echte Si=S-Doppelbindung kennt man bisher nur beim SiS ($f(\text{SiS}) = 4.94 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$)^[2], das als monomere Spezies jedoch nur bei hoher Temperatur stabil ist. OSiS, das erste Beispiel für eine Verbindung des vierwertigen Siliciums mit einer Si=S-Doppelbindung entsteht in der Argonmatrix durch Reaktion von SiS^[3] mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff^[1]. Für ein gestrecktes OSiS-Molekül sind zwei symmetriegleiche Valenz- und eine dazu orthogonale Deformationsschwingung zu erwarten^[4]. Das Matrixspektrum von ¹⁶OSiS zeigt – neben starken Absorptionen von nicht umgesetztem SiS – zwei mittelstarke Banden^[5] zwischen 1200 und 1300 cm⁻¹, die der Grundschiwingung $\nu(\text{SiO})$ und der Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ zugeordnet werden können. Aufgrund einer Wechselwirkung (Fermi-Resonanz) wird die wahre Bandenlage dieser Schwingungen verfälscht und die Intensität der Grundschiwingung zugunsten der Oberschwingung verringert. Nach Isotopensubstitution zu ¹⁸OSiS entfällt ein derartiger Intensitätsausgleich^[6], die Oberschwingung $2\nu(\text{SiS})$ wird nicht mehr beobachtet^[7]. Da also die genau meßbare ¹⁶O/¹⁸O-Verschiebung von $\nu(\text{SiO})$ infolge Fermi-Resonanz verfälscht ist, läßt sich die Potentialfunktion nur durch die ¹⁶O/¹⁸O-Aufspaltung der Si—S-Schwingung zuverlässig eingrenzen. Diese Schwingung ist jedoch um fast eine Größenordnung intensitätsschwächer als die Si—O-Schwingung, daher hat auch die ¹⁶O/¹⁸O-Verschiebung von $\nu(\text{SiS})$ mit $10.4 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ eine verhältnismäßig große Fehlerbreite. Mit dieser Aufspaltung und den Schwingungsfrequenzen von ¹⁸OSiS (Tabelle 1) ergeben sich folgende Kraftkonstanten:

[*] Dr. H. Schnöckel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Prof. Dr. H. J. Becher danke ich für Diskussionsbeiträge, Herrn H. J. Gökke für experimentelle Hilfe.