

halb von 1.5 h 852 mL (100%) Methan. Nach Abfiltrieren von ca. 0.9 g, Einengen bei 12 Torr und Trocknen ( $10^{-3}$  Torr/60°C) erhält man 8 g (90%) (3a). – IR (Nujol):  $\nu_{\text{NH}} = 3355, 3300$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1535 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = -2.3$  ( $\Delta = 65 \text{ Hz}$ ).

(4a): 50.8 g (218 mmol) (3a) werden auf 120 bis 130°C erhitzt, wobei innerhalb von ca. 2 h 4.8 L (98%) Ethan frei werden. Es bleiben 44 g (99%) (4a) zurück. – IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 48$ .

(5a): Zur Lösung von 30.3 g (149 mmol) (4a) in 250 mL THF tropft man innerhalb von ca. 50 min 24.2 g (171 mmol) Iodmethan, wobei ca. 45°C erreicht werden. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß und Filtration von 18.2 g NaI wird das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Es werden neben 5.3 g Rückstand 25.3 g (87%) (5a) erhalten;  $K_{\text{p}12} = 67\text{--}68^\circ\text{C}$ . – IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 46.4$  ( $\Delta = 190 \text{ Hz}$ ).

Eingegangen am 11. März 1981 [Z 896]

[1] P. Binger, R. Köster, *Synthesis* 1973, 309; R. Köster, L. A. Hagelee, *ibid.* 1976, 118.

[2] Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen (3), (4) und (5) sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren gesichert.

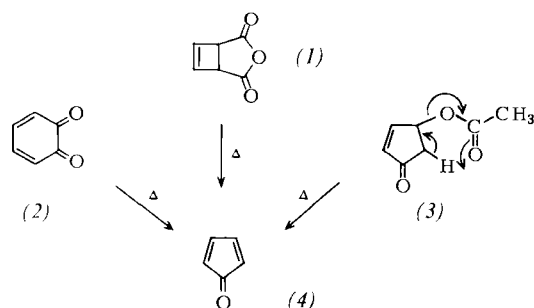
[3] R. Köster, G. Seidel, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Trimethylsilylierte Cyclopentadienone<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Maier, Hans Werner Lage und Hans Peter Reisenauer<sup>[\*]</sup>

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die synthetische Nutzung von unsubstituiertem Cyclopentadienon (4) wird durch seine große Tendenz zur Dimerisierung erschwert. Monomeres (4) ist nur durch Matrixisolation<sup>[1]</sup> – z. B. in Kombination mit der Vakuumblitzpyrolyse von (1), (2) oder (3)<sup>[2]</sup> – in Substanz faßbar<sup>[3]</sup>. Besser geeignet als Synthesebausteine sollten trimethylsilylierte Derivate von (4) sein, deren Schutzgruppen sich hinterher einfach abspalten lassen. Eine jüngst publizierte Arbeit dieser Zielrichtung<sup>[4]</sup> veranlaßt uns, über Ergebnisse von Versuchen zu berichten, bei denen wir über silylierte Vorstufen einen Zugang zum unsubstituierten Tetrahedran<sup>[5]</sup> anstreben.



Trimethylsilylmaleinsäureanhydrid (6) ist zugänglich durch Addition von Trimethylsilan an Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester<sup>[6a]</sup> in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[6b]</sup> und Erhitzen des Primäraddukts auf 190°C. Belichtung von (6) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (5)<sup>[7a]</sup> in Aceton liefert glatt<sup>[7b]</sup> Anhydrid (7). Dessen Photo-

fragmentierung bei direkter Bestrahlung führt zu den stellungsisomeren Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienonen (8) und (9)<sup>[8]</sup> (Tabelle 1). Während (8) bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche vollständig dimerisiert, ist (9) unter diesen Bedingungen stabil.

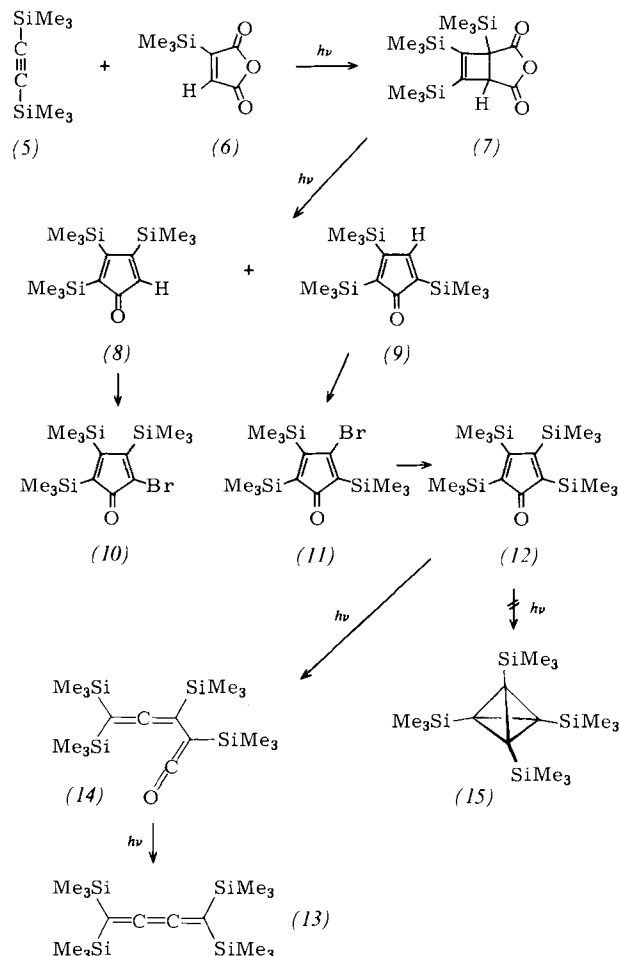


Tabelle 1. Angaben über die Verbindungen (6)–(12): Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften. IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ -Werte rel. TMS (alle Signale sind Singuletts); UV (Cyclohexan) [nm] ( $\epsilon$ ). Alle Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

(6): 65%; farbloses Öl,  $K_{\text{p}} = 50^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ Torr}$ . – IR (Film): 1853, 1815, 1760 (Anhydrid);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.13$  (9H), 6.72 (1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 2.42, 145.28, 157.54, 166.98, 169.80

(7): 80%; farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 54^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1840, 1760 (Anhydrid);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.24 (27H), 3.72 (1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 0.77, 2.36, 2.60, 55.55, 58.80, 170.35, 172.58, 177.16 (2C); UV: 220 (1290), 240 (850)

(8): 32%; orangefarbenes Öl. – IR (Film): 1690 (C=O);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.27 (18H), 0.35 (9H), 5.80 (1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 0.47, 1.38, 1.61, 133.30, 143.61, 169.18, 174.87, 210.16; UV: 230 (sh), 395 (190)

(9): 13%; orangefarbene Kristalle,  $\text{Fp} = 36\text{--}37^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1690 (C=O), 1570 (C=C);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.16 (9H), 0.22 (9H), 0.28 (9H), 7.28 (1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = -1.28, -0.15, 0.84, 133.23, 145.86, 160.60, 167.61, 210.61$ ; UV: 227 (1040), 400 (180)

(10): 17%; rote Kristalle,  $\text{Fp} = 81\text{--}83^\circ\text{C}$ . – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1700 (C=O), 1530 (C=C);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.25 (9H), 0.35 (9H), 0.40 (9H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 0.31, 0.76, 1.64, 129.13, 145.65, 162.66, 181.34, 198.31; UV: 250 (sh), 445 (350)

(11): 41%; gelborange Kristalle,  $\text{Fp} = 50^\circ\text{C}$ . – IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1685 (C=O), 1545 (C=C);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.30 (18H), 0.46 (9H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 0.77, 1.66, 2.23, 130.65, 148.57, 161.49, 168.40, 206.06; UV: 250 (6590), 405 (495)

(12): 49%; orange Kristalle,  $\text{Fp} = 132\text{--}133^\circ\text{C}$ . – IR (KI): 1670 (C=O);  $^1\text{H}$ -NMR: 0.24 (18H), 0.35 (18H);  $^{13}\text{C}$ -NMR: 1.13, 2.36, 146.82, 181.09, 204.81; UV: 423 (290)

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. H. W. Lage, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Bromaddition an (8) mit Pyridiniumperbromid bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan und nachfolgende Dehydrobromierung mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en gibt 2-Brom-3,4,5-

tris(trimethylsilyl)cyclopentadienon (10), Bromierung von (9) bei 0°C und HBr-Eliminierung das stellungsisomere Bromdienon (11).

Die vierte Trimethylsilylgruppe kann durch Umsetzung des reaktiven Michael-Acceptors (11)<sup>[9a]</sup> mit LiSiMe<sub>3</sub> unter Zusatz von CuI<sup>[9b]</sup> eingeführt werden.

Das so erhaltene Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon (12) verhält sich bei photochemischer Anregung völlig anders als das analoge vierfach *tert*-butylsubstituierte Derivat<sup>[5b]</sup>. Endprodukt der Photolyse (Hg-Niederdrucklampe, Rigsolve-Matrix, 77 K, 200 h) ist nicht das Tetraederan (15)<sup>[10]</sup>, sondern Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien (13) (65%)<sup>[11]</sup>. Bei Bestrahlung in einer Argon-Matrix (10 K, 35 h) mit 313 nm-Licht läßt sich das Allenylketen (14) (IR: 1890, 2080 cm<sup>-1</sup>) als Zwischenprodukt nachweisen. Wird bei der Wellenlänge 254 nm (10 K, 10 h) weiterbelichtet, entsteht daraus unter CO-Abspaltung das Butatrien (13) (1543 cm<sup>-1</sup>).

Mit den neuen Trimethylsilylverbindungen (9) und (12) stehen erstmals bei Raumtemperatur beständige Cyclopentadienon-Äquivalente als Synthese zur Verfügung.

Eingegangen am 22. Januar,  
ergänzt am 29. Mai 1981 [Z 908]

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, L. H. Franz, noch unveröffentlicht. IR-Spektrum von (4): 1727, 1724, 1332, 1136, 822, 632 cm<sup>-1</sup> (vgl. G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, Angew. Chem. 88, 252 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 226 (1976); Fußnote [13]). UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 195 (st), 360 (vw) nm.
- [2] K. Hafner, K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); V. Osterthun, E. Winterfeldt, ibid. 110, 146 (1977). – Prof. Winterfeldt danken wir für eine Probe von (3).
- [3] Cyclopentadienon (4) dimerisiert schon beim Auftauen der Argonmatrix. Frühere Angaben (O. L. Chapman, C. L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 770), wonach (4) bei 77 K in kondensierter Phase erhalten wurde, konnten wir nicht bestätigen: Aufdampfen ohne Argon auf ein 10 K kaltes Fenster ergab zwar monomeres (4), bei 77 K wurde jedoch hauptsächlich das Dimer registriert.
- [4] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 92, 1057 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1023 (1980).
- [5] In Analogie zu a) G. Maier, S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 519 (1978); b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, ibid. 90, 552 (1978) bzw. 17, 520 (1978).
- [6] a) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 523 (1978); b) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 86, C 27 (1975).
- [7] a) Herstellung nach D. R. M. Walton, F. Waugh, J. Organomet. Chem. 37, 45 (1972); b) Addition von (5) an Maleinsäureanhydrid: K. Birkofer, D. Eichstädt, ibid. 145, C 29 (1978).
- [8] Eine entsprechende Photoreaktion ist in der Tri-*tert*-butyl-Reihe bekannt: G. Maier, A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1015 (1973).
- [9] a) G. Stork, B. Ganem, J. Am. Chem. Soc. 95, 6152 (1973); b) D. J. Alger, I. Fleming, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 177.
- [10] Kraftfeld-Rechnungen zeigen, daß bei vierfacher Substitution mit Trimethylsilylgruppen der „Korsetteffekt“<sup>[5b]</sup> zur Stabilisierung des Tetraedergerüsts nicht mehr ausreicht. Der Trimethylsilyl- ist zwar größer als der *tert*-Butylrest, entscheidend ist aber der größere Abstand zwischen Si- und Ring-C-Atom (K. Mislow, persönliche Mitteilung).
- [11] Identifiziert durch Vergleich mit authentischer Substanz: J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. 101, 2768 (1979).

## [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup>: Ein 1900 pm langes, hexameres Anion

Von Hans-Jörg Deiseroth und Han Fu-Son<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion von Caesium mit Galliummonoselenid führt – ähnlich wie wir es kürzlich auch im analogen Sy-

stem Rubidium/Indiummonosulfid gefunden haben<sup>[1a]</sup> – zu einer unerwarteten Disproportionierung des Monochalkogenids. Dabei entsteht aus Cs und GaSe neben elementarem Gallium ein ternäres Selenid des dreiwertigen Galliums mit der Zusammensetzung Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>. Die Kristallstruktur dieses Feststoffs zeichnet sich durch das bisher unbekannte lineare, ca. 1900 pm lange, hexamere Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> aus und ist unseres Wissens die erste ternäre Verbindung im System Cs/Ga/Se, deren Aufbau an Einkristallen untersucht wurde.

Zur Herstellung der neuen Verbindung werden Cs und GaSe im Molverhältnis 1:1 nach schon früher beschriebenem<sup>[1a]</sup> Verfahren bei 200°C (24 h) umgesetzt<sup>[1b]</sup>. Das bei 750°C flüssige Reaktionsgemisch wird zur vollständigen Homogenisierung 1 h bei dieser Temperatur belassen, dann langsam (2°C/h) auf 580°C abgekühlt und noch 24 h bei 580°C getempert. Das Produkt besteht überwiegend aus blaßgelb durchscheinenden, blättchenförmigen Kristallen von Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>, die mit Tröpfchen von metallischem Ga durchsetzt sind und sich an Luft unter Braunfärbung zersetzen. DTA-Abkühlendiagramme zeigen bei 610°C ein scharfes Signal (exotherm), das der Kristallisation der ternären Verbindung zuzuordnen ist. Vermutlich ist Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub> im System Cs<sub>2</sub>Se/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thermodynamisch stabil.

Das auffälligste Strukturelement dieser Verbindung ist das Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup>, das sich aus sechs linear kantenverknüpften GaSe<sub>4</sub>-Tetraedern zusammensetzt. Diese ungewöhnlich langen diskreten Anionen mit der Punktsymmetrie C<sub>2h</sub> sind im Kristall längs [10 $\bar{1}$ ] orientiert (Abb. 1). Atomabstände und Winkel der individuellen GaSe<sub>4</sub>-Tetraeder entsprechen in der Größenordnung den beim TiGaSe<sub>2</sub><sup>[2]</sup> gefundenen Werten. Die spezielle Geometrie der begrenzten Kantenverknüpfung führt beim hexameren [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> jedoch zu deutlichen Abstufungen vom Zentrum zu den beiden Enden des Anions hin. Die Koordination der Kationen Cs<sup>+</sup> ist durch mittlere Cs–Se-Abstände zwischen 359 und 388 pm gekennzeichnet (KZ: 5–8).

[Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> repräsentiert strukturell ein Bindeglied zwischen den eindimensional-unendlich kantenverknüpften

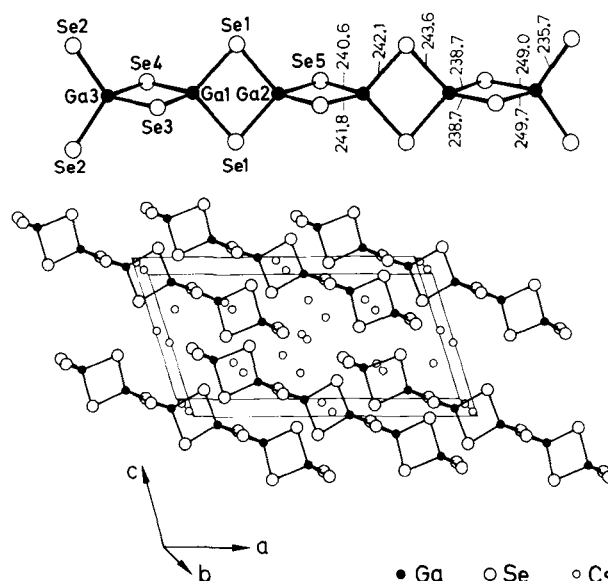


Abb. 1. Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> (Abstände in pm) und Projektion der Atomanordnung in Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>. Kristallographische Daten (T = 293 K): C<sub>2</sub>/m, a = 1823.3(7), b = 1288.9(5), c = 966.8(3) pm, β = 108.20(3)°, Z = 2; R = 0.047, R<sub>w</sub> = 0.053 (1907 Reflexe mit I > 2σ(I)). Die Ga–Ga-Abstände betragen: Ga<sub>2</sub>–Ga<sub>2</sub> 313.9, Ga<sub>1</sub>–Ga<sub>2</sub> 317.8, Ga<sub>1</sub>–Ga<sub>3</sub> 323.0 pm.

[\*] Dr. H.-J. Deiseroth [\*], Dr. Han Fu-Son [<sup>+</sup>]  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[<sup>+</sup>] Korrespondenzautor.

[<sup>+</sup> <sup>+</sup>] Permanente Adresse:

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing (China).