

ten hier über die Struktur dieser Verbindung im Kristall^[5].

Senkrecht zur Si1–Si3-Bindung hat das Molekül (Abb. 1) annähernd eine nicht-kristallographische, zweizählige Symmetrieachse^[6]. Die Si1–Si3-Bindung ist 2.373(3) Å lang, ein typischer Wert für Cyclotetrasilane^[7]; die anderen Si–Si-Bindungen sind kürzer. Bemerkenswert ist die leichte Alternanz der vier äußeren Bindungslängen. Der Diederwinkel zwischen den beiden Dreiringen beträgt 121° und der Si2–Si4-Abstand 3.475 Å. Die Länge der Si–C-Bindungen ist mit 1.921(7)–1.959(7) Å normal.

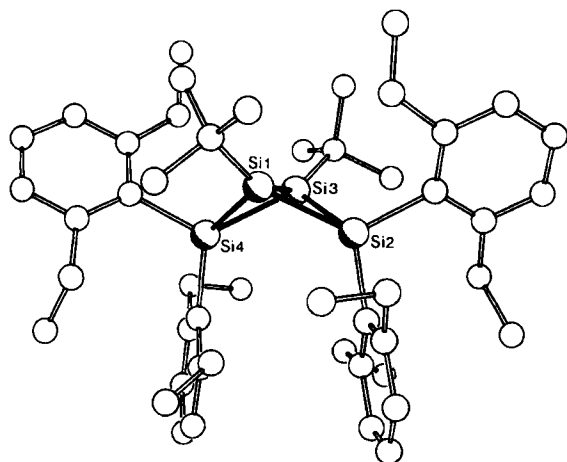


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [5]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si2 2.311(3), Si1–Si4 2.336(3), Si2–Si3 2.334(4), Si3–Si4 2.308(3), Si1–Si3 2.373(3); Si1–Si2–Si3 61.4(1), Si1–Si3–Si2 58.8(1), Si1–Si3–Si4 59.8(1), Si1–Si4–Si3 61.4(1), Si2–Si1–Si3 59.8(1), Si3–Si1–Si4 58.7(1), Si2–Si1–Si4 96.8(1), Si2–Si3–Si4 96.9(1).

Angesichts der sehr leichten Ringinversion überrascht der relativ geringe Si1–Si3-Abstand. Er ist kürzer als die Si–Si-Bindung in Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (ca. 251 pm)^[1b] und Hexa-*tert*-butyldisilan (ca. 270 pm)^[8], das die bisher längste Si–Si-Bindung aufweist. Zwar kann es sein, daß das Si₄-Gerüst aufgrund der sperrigen Substituenten gegenüber der Stammverbindung Si₄H₆ etwas verzerrt ist, doch sollte die Si1–Si3-Bindung auf jeden Fall gebogen sein und hohen p-Charakter haben. Das Kohlenstoff-Bicyclobutansystem wurde intensiv untersucht^[9], so daß vergleichende Studien der Sila-Analoga von theoretischem und experimentellem Interesse sind.

Eingegangen am 25. September,
ergänzt am 13. November 1985 [Z 1468]

- [1] a) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150; b) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *ibid.* 105 (1983) 6524; c) S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2131; d) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* 3 (1984) 333; e) J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 892; f) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *ibid.* 1983, 781; g) H. Watanabe, Y. Kougo, Y. Nagai, *ibid.* 1984, 66; h) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
- [2] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552. 1 ist das erste Bicyclobutan-Derivat, dessen Gerüst nur aus Elementen der 4. Hauptgruppe schwerer als Kohlenstoff besteht [4c]. Bicyclobutan-Derivate aus Elementen der 5. Hauptgruppe sind bekannt [4a,b].
- [3] In Ba₃Si₄ liegt das Cluster-Anion Si₄²⁻ vor: B. Eisenmann, K. H. Janzen, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 457; siehe auch H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.

- [4] a) Tetraphosphabicyclobutan-Derivate: R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1056; E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *ibid.* 94 (1982) 553 bzw. (1982) 544; b) 2,4-Di-*tert*-butyltetraarsabicyclobutan: M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *ibid.* 96 (1984) 361 bzw. 23 (1984) 379; c) 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan: G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 87.
- [5] Orthorhombisch, $a = 11.244(3)$, $b = 18.521(5)$, $c = 21.985(6)$ Å, $V = 4578$ Å³, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 14$ cm⁻¹. Die Kristalle sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und neigen zu Verzwillingung. Die Daten für einen kleinen schwach verzwilligten Kristall [6], der unter Argon in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschmolzen war, wurden auf einem Nicolet-R3M-Diffraktometer gemessen. Graphit-Monochromator, Cu_K α -Strahlung, ω -Scan. Die Struktur wurde mit direkten Methoden anisotrop verfeinert, wobei die aromatischen Reste idealisiert als starre Körper behandelt wurden. $R = 0.0734$, $R_w = 0.071$ für 2546 unabhängig beobachtete Reflexe [$\theta \leq 58^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$]. Daß der R -Wert relativ hoch ist, liegt wahrscheinlich an den starken thermischen Bewegungen der Ethylgruppen und an der leichten Verzwillingung des einzigen brauchbaren Kristalls [6]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [6] Die Molekülkonformation im Kristall ist chiral, und die Raumgruppe, die nicht zentrosymmetrisch ist, enthält nur Moleküle einer Chiralität.
- [7] In *trans,trans,trans*-(*t*BuMeSi)₄ ist die Si–Si-Bindung beispielsweise 2.377 Å lang: C. J. Hurt, J. C. Calabrese, R. West, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 273. Weitere Beispiele siehe Fußnote [14] in [1a].
- [8] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79.
- [9] Neuere Literatur siehe zum Beispiel: H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, C. L. Go, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 113; M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 61; P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougontas, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5865.

Synthese anionischer Tripeldecker-Komplexe mit abgeschlossener 30e-Valenzschale durch Aufstockung von Sandwich-Anionen mit dem Cr(CO)₃-Fragment**

Von Gerhard E. Herberich*, Bernd Heßner,
Judith A. K. Howard, Dieter P. J. Köffer und Roland Saive

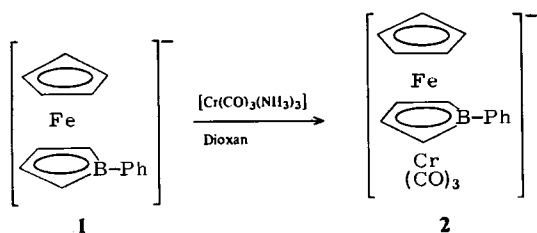
Die 30-Valenzelektronen-Regel^[2] spielt für Tripeldecker-Komplexe die gleiche Rolle wie die 18e-Regel für einkernige Organometall-Komplexe. Bei den zahlreichen Tripeldecker-Komplexen mit Borheterocyclen als zentralem Liganden sind in der Tat solche mit abgeschlossener 30e-Valenzschale besonders häufig und besonders stabil^[3]. Um so mehr erstaunt, daß es bisher keine anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe gab. Dies liegt im wesentlichen daran, daß keine Aufstockungsreaktionen bekannt waren, durch die 12e-Fragmente in einen Sandwich-Komplex eingeführt werden können.

Wie wir nun fanden, lassen sich (Borol)metall-Sandwich-Anionen genau wie die isolobalen Systeme Benzol, Cyclopentadienid, das 1-Methylboratabenzol-Ion^[4a] und das 7,8-Carbolliid-Ion [7,8-C₂B₉H₁₁]²⁻^[4b] mit dem 12e-Baustein Cr(CO)₃ aufstocken. So reagiert 1^[5] mit [Cr(CO)₃(NH₃)₃] regio-spezifisch zum Tripeldecker-Anion

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, Dipl.-Chem. D. P. J. Köffer, Dipl.-Chem. R. Saive
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
Dr. J. A. K. Howard
Department of Inorganic Chemistry, The University of Bristol
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (England)

[**] Tripeldecker-Komplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: [1].

2^[6]; die Phenyl-Gruppe wird dabei nicht angegriffen. 2 ist im Gegensatz zu 1 in wässriger Lösung existenzfähig und wurde als purpurrotes, luftempfindliches [NMe₃Ph]⁺-Salz isoliert^[6].



Das Anion 2 hat eine typische Tripeldecker-Struktur (Abb. 1)^[7]. Die Ringliganden sind fast eben (Abweichungen <0.5 pm) und coplanar (Abweichung 1.9°)^[7]. Eine CO-Gruppe steht nahezu auf Deckung mit dem B-Atom (Abweichung 11.1°); die gleiche Konformation ist auch in [(μ-2-EtC₄H₃BPh){Mn(CO)₃}₂] gefunden worden^[11].

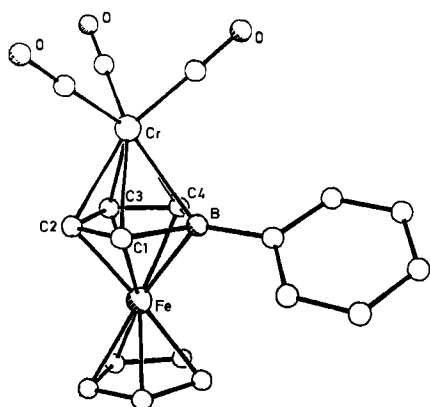


Abb. 1. Struktur des Anions 2 im Kristall seines [NMe₃Ph]⁺-Salzes. Ausgewählte Abstände [pm]: Cp-Fe 165.4, C₄B-Fe 163.9, C₄B-Cr 186.5; Fe-B 215.3(3), Fe-C(C₄B) 205.6 (Mittelwert), Cr-B 232.0(3), Cr-C(C₄B) 224.3 (Mittelwert), B-C1 156.5(4), B-C4 156.5(4), C1-C2 144.7(4), C3-C4 144.3(4), C2-C3 146.2.

Die Abstände Cr-CO (Mittel 180.8 pm) sind nicht signifikant länger als in [NMe₄][CpCr(CO)₃] (Mittel 180 pm^[8]); die Ladungsverteilungen in der Cr(CO)₃-Gruppe von 2 und von [CpCr(CO)₃]⁻ sind demnach sehr ähnlich. In Übereinstimmung damit zeigen die ν(CO)-Daten des [NMe₃Ph]⁺-Salzes von 2 [(CH₂Cl)₂]: 1895 (s), 1779 (s), 1764 (s) cm⁻¹ und von [NMe₃Ph][CpCr(CO)₃] [(CH₂Cl)₂]: 1888 (s), 1773 (s), 1756 (s, sh) cm⁻¹, daß das Donorvermögen von 1 nur wenig schwächer als das von Cp⁻ ist.

Andere 18e-Anionen mit Borol-Liganden, z. B. [CoL₂]⁻, [RhL₂]⁻ und [LMn(CO)₃]⁻ (L = C₄H₄BMe und C₄H₄BPh), liefern mit [Cr(CO)₃(NH₃)₃] ebenfalls die entsprechenden anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe^[9].

Eingegangen am 4. Oktober 1985 [Z 1483]

- [1] G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 141.
[2] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
[3] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582; G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 381; W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.

- [4] a) G. E. Herberich, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 143; b) M. F. Hawthorne, H. W. Ruhle, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 176.
[5] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; vgl. G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 996; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1503.
[6] *Arbeitsvorschrift*: 230 mg (0.88 mmol) [CpFeH(C₄H₄BPh)], photochemisch aus [Fe(CO)₅(C₄H₄BPh)] [5] und C₆H₆ hergestellt, werden in 20 mL Dioxan mit NaH umgesetzt. Nach Ende der Gasentwicklung dekantiert man, versetzt die orangefarbene Lösung mit 165 mg (0.88 mmol) [Cr(CO)₃(NH₃)₃] und erhitzt 4 h auf 100°C. Abziehen des Solvens, Fällung aus 20 mL H₂O mit 232 mg (0.88 mmol) [NMe₃Ph]⁺ in 10 mL H₂O und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O ergeben 220 mg (0.41 mmol, 47%) tiefrote, luftempfindliche Nadeln des [NMe₃Ph]⁺-Salzes von 2, analysenrein, Fp = 138°C (Zers.). - ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): δ = 8.04, 7.70, 7.19, 7.04 (4 m, 2 H, 5 H, 2 H, 1 H; 2 Ph), 4.11 (m, 3-/4-H), 3.86 (s, Cp), 3.85 (s, 3 Me), 2.53 (m, 2-/5-H). - ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 9.4.
[7] Nicolet P3m, MoKα-Strahlung, 220 K. [NMe₃Ph]⁺-Salz von 2: P₂/c, a = 1334.6(10), b = 635.1(2), c = 2940(2) pm; β = 97.05(6)°; V = 2.473(3) nm³; Z = 4; ρ_{ber.} = 1.432 g cm⁻³; 3727 unabhängige Reflexe mit I > 3.5 σ(I), R = 0.0340, R_w = 0.0355, w⁻¹ = σ²(F_o) + 0.00035|F_o|². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51654, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 173.
[9] G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, R. Saive, unveröffentlicht.

Die dreidimensionale, nichtmolekulare, polyadamantanartige Struktur von Cd(SPh)₂**

Von Don Craig, Ian G. Dance* und Robert Garbutt

Eine charakteristische Eigenschaft der lange bekannten Verbindungen M(SPh)₂ ist ihre schlechte Löslichkeit in inerten Solventien, die der nichtmolekularen Kristallstruktur zugeschrieben wurde. Wenn M tetraedrisch koordiniert ist, sind bei den möglichen nichtmolekularen Strukturen auch eindimensional kantenverknüpfte Tetraeder ¹[M(μ-SPh)_{4/2}] sowie zweidimensional eckenverknüpfte Tetraeder ²[M(μ-SPh)_{4/2}] zu berücksichtigen. Die gesicherte Struktur von [Zn₄(SPh)₈(MeOH)]^[1] legte für M(SPh)₂ eine nichtmolekulare Struktur aus zweidimensional verknüpften adamantanartigen Käfigen ²[(μ-SPh)₆M₄(μ-SPh)_{4/2}] nahe^[2]. Nichtmolekulare Strukturen mit dreidimensionaler Verknüpfung sind für homoeptische Metallthiolate bis jetzt weder nachgewiesen noch vorgeschlagen worden.

Bis(benzolthiolato)cadmium(II) 1, das nach Standardmethoden aus Benzolthiol, Triethylamin und Cadmiumnitrat in Ethanol hergestellt und aus Dimethylformamid (DMF) durch Zugabe von Alkoholen, Aceton oder Acetonitril kristallin erhalten wurde, hat eine dreidimensionale, polyadamantanartige Struktur ³[(μ-SPh)₆Cd₄(SPh)_{4/2}] (Abb. 1)^[3]. Jeder Käfig ist durch seine vier terminalen PhS⁻-Liganden mit vier umgebenden Käfigen verknüpft. Die Käfige bilden Zickzackketten (entlang 2₁-Achsen) parallel a und b; in der dritten, orthogonalen Richtung sind die Käfige jedoch um Pseudo-4₁- (genau 2₁-)Schraubenachsen angeordnet (in Abb. 1 markiert)^[4].

Bei einer anderen Beschreibung der Struktur von 1 wird der Cd₄S₁₀-Adamantanoid-Käfig als großes, kantenzen-triertes Tetraeder aus vier eckenverknüpften CdS₄-Koordinations-tetraedern angesehen. Ähnliche Eckenverknüpfungsmuster findet man in α-Cristobalit und vielen ver-

[*] Prof. Dr. I. G. Dance, D. Craig, R. Garbutt
School of Chemistry, University of New South Wales
PO Box 1, Kensington, NSW 2033 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Grants Scheme gefördert.