

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 Symmetriearchse<sup>[6]</sup>. Die Si1–Si3-Bindung ist 2.373(3) Å lang, ein typischer Wert für Cyclotetrasilane<sup>[7]</sup>; 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.

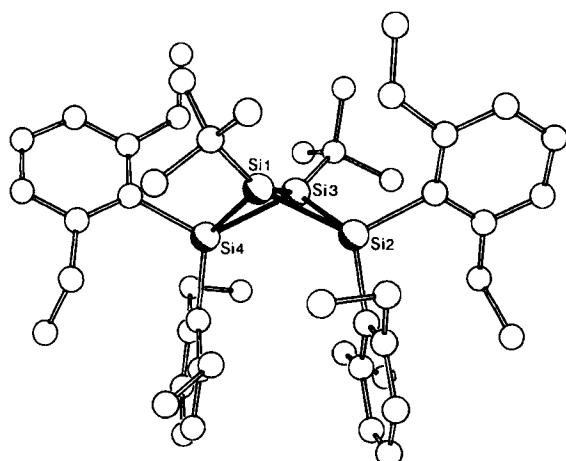


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [5]. Bindungslängen [Å] und -winkel [ $\text{ }^\circ$ ]: Si1-Si2 2.311(3), Si1-Si4 2.336(3), Si2-Si3 2.334(4), Si3-Si4 2.308(3), Si1-Si3 2.373(3); Si1-Si2-Si3 61.4(1), Si1-Si3-Si2 58.8(1), Si1-Si3-Si4 59.8(1), Si1-Si4-Si3 61.4(1), Si2-Si1-Si3 59.8(1), Si3-Si1-Si4 58.7(1), Si2-Si1-Si4 96.8(1), Si1-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)<sup>[1b]</sup> und Hexa-*tert*-butyldisilan (ca. 270 pm)<sup>[8]</sup>, das die bisher längste Si–Si-Bindung aufweist. Zwar kann es sein, daß das Si<sub>4</sub>-Gerüst aufgrund der sperrigen Substituenten gegenüber der Stammverbindung Si<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 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<sup>[9]</sup>, so daß vergleichende Studien der Sila-Analoga von theoretischem und experimentellem Interesse sind.

Eingegangen am 25. September,  
ergänzt am 13. November 1985 [Z 146x]

- [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 Schnerring, *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 Ba<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> liegt das Cluster-Anion Si<sub>4</sub><sup>2-</sup> vor: B. Eisenmann, K. H. Janzen, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **24** (1969) 457; siehe auch H. G. von Schnerring, *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. Nierke, 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. Wartanian, E. Matern, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 87.

[5] Orthorhombisch,  $a = 11.244(3)$ ,  $b = 18.521(5)$ ,  $c = 21.985(6)$  Å,  $V = 4578$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 14$  cm<sup>-1</sup>. Die Kristalle sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und neigen zu Verzwilligung. 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, CuK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -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 [ $\Theta < 58^\circ$ ,  $|F_0| > 3 \sigma(|F_0|)$ ]. Daß der  $R$ -Wert relativ hoch ist, liegt wahrscheinlich an den starken thermischen Bewegungen der Ethylgruppen und an der leichten Verzwilligung 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-(tBuMeSi)<sub>4</sub>* 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. Irgartinger, 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. Gougantas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5865.

## Synthese anionischer Tripeldecker-Komplexe mit abgeschlossener 30e-Valenzschale durch Aufstockung von Sandwich-Anionen mit dem Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment\*\*

Von Gerhard E. Herberich\*, Bernd Heßner,

Judith A. K. Howard, Dieter P. J. Köffer und Roland Saive

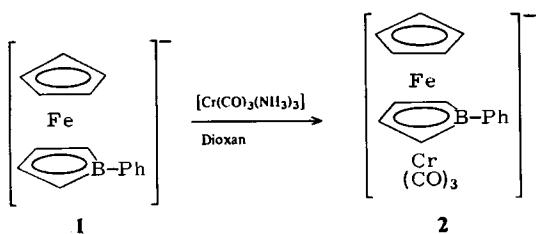
Die 30-Valenzelektronen-Regel<sup>[2]</sup> spielt für Tripeldecker-Komplexe die gleiche Rolle wie die 18e-Regel für einkernige Organometall-Komplexe. Bei den zahlreichen Tripeldecker-Komplexen mit Borheterocyclen als zentralem Liganden sind in der Tat solche mit abgeschlossener 30e-Valenzschale besonders häufig und besonders stabil<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4a]</sup> und das 7,8-Carbololid-Ion [7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2-</sup><sup>[4b]</sup> mit dem 12e-Baustein Cr(CO)<sub>3</sub> aufstocken. So reagiert 1<sup>[5]</sup> mit [Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] regiospezifisch 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<sup>[6]</sup>**; die Phenyl-Gruppe wird dabei nicht angegriffen. **2** ist im Gegensatz zu **1** in wäßriger Lösung existenzfähig und wurde als purpurrotes, luftempfindliches  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salz isoliert<sup>[6]</sup>.



Das Anion **2** hat eine typische Tripeldecker-Struktur (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Die Ringliganden sind fast eben (Abweichungen <0.5 pm) und coplanar (Abweichung 1.9°)<sup>[7]</sup>. Eine CO-Gruppe steht nahezu auf Deckung mit dem B-Atom (Abweichung 11.1°); die gleiche Konformation ist auch in  $[(\mu-\text{EtC}_4\text{H}_3\text{BPh})\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$  gefunden worden<sup>[1]</sup>.

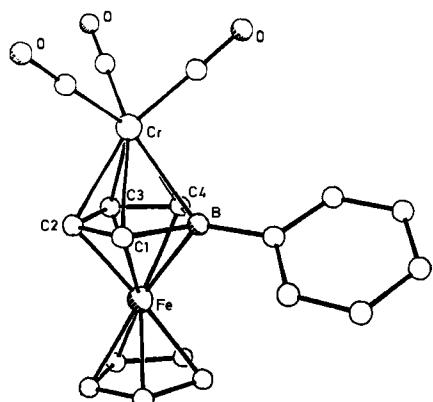


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall seines  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes. Ausgewählte Abstände [pm]: Cp-Fe 165.4,  $\text{C}_4\text{B}$ -Fe 163.9,  $\text{C}_4\text{B}$ -Cr 186.5; Fe-B 215.3(3), Fe-C( $\text{C}_4\text{B}$ ) 205.6 (Mittelwert), Cr-B 232.0(3), Cr-C( $\text{C}_4\text{B}$ ) 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  $[\text{NMe}_4][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$  (Mittel 180 pm<sup>[18]</sup>); die Ladungsverteilungen in der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe von **2** und von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$  sind demnach sehr ähnlich. In Übereinstimmung damit zeigen die  $\nu(\text{CO})$ -Daten des  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes von **2**  $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$ : 1895 (s), 1779 (s), 1764 (s)  $\text{cm}^{-1}$  und von  $[\text{NMe}_3\text{Ph}][\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$   $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$ : 1888 (s), 1773 (s), 1756 (s, sh)  $\text{cm}^{-1}$ , daß das Donorvermögen von **1** nur wenig schwächer als das von  $\text{Cp}^-$  ist.

Andere 18e-Anionen mit Borol-Liganden, z. B.  $[\text{CoL}_2]^-$ ,  $[\text{RhL}_2]^-$  und  $[\text{LMn}(\text{CO})_3]^-$  ( $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_4\text{BMe}$  und  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$ ), liefern mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  ebenfalls die entsprechenden anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe<sup>[9]</sup>.

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. Wadeohl, 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. Lüthe, 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)  $[\text{CpFeH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]$ , photochemisch aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]$  [5] und  $\text{C}_4\text{H}_4$ , 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)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  und erhitzt 4 h auf 100°C. Abziehen des Solvens, Fällung aus 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  mit 232 mg (0.88 mmol)  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ergeben 220 mg (0.41 mmol, 47%) tiefrote, luftempfindliche Nadeln des  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salzes von **2**, analysenrein,  $F_p = 138^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 8.04$ , 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). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 9.4$ .

- [7] Nicolet P3m,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 220 K.  $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ -Salz von **2**:  $P2_1/c$ ,  $a = 1334.6(10)$ ,  $b = 635.1(2)$ ,  $c = 2940(2)$  pm;  $\beta = 97.05(6)^\circ$ ;  $V = 2.473(3)$  nm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.432$  g cm $^{-3}$ ; 3727 unabhängige Reflexe mit  $I > 3.5\sigma(I)$ ,  $R = 0.0340$ ,  $R_w = 0.0355$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00035|F_0|^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51654, den 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 $\text{Cd}(\text{SPh})_2^{**}$

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

Eine charakteristische Eigenschaft der lange bekannten Verbindungen  $\text{M}(\text{SPh})_2$  ist ihre schlechte Löslichkeit in inerten Solventien, die der nichtmolekularen Kristallstruktur zugeschrieben wurde. Wenn  $\text{M}$  tetraedrisch koordiniert ist, sind bei den möglichen nichtmolekularen Strukturen auch eindimensional kantenverknüpfte Tetraeder  $\overset{1}{\omega}[\text{M}(\mu-\text{SPh})_4]_2$  sowie zweidimensional eckenverknüpfte Tetraeder  $\overset{2}{\omega}[\text{M}(\mu-\text{SPh})_4]_2$  zu berücksichtigen. Die gesicherte Struktur von  $[\text{Zn}_4(\text{SPh})_8(\text{MeOH})]^{[1]}$  legte für  $\text{M}(\text{SPh})_2$  eine nichtmolekulare Struktur aus zweidimensional verknüpften adamantanartigen Käfigen  $\overset{2}{\omega}[(\mu-\text{SPh})_6\text{M}_4(\mu-\text{SPh})_4]_2$  nahe<sup>[2]</sup>. Nichtmolekulare Strukturen mit dreidimensionaler Verknüpfung sind für homoleptische 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  $\overset{3}{\omega}[(\mu-\text{SPh})_6\text{Cd}_4(\text{SPh})_4]_2$  (Abb. 1)<sup>[3]</sup>. Jeder Käfig ist durch seine vier terminalen  $\text{PhS}^-$ -Liganden mit vier umgebenden Käfigen verknüpft. Die Käfige bilden Zickzackketten (entlang 2<sub>1</sub>-Achsen) parallel  $a$  und  $b$ ; in der dritten, orthogonalen Richtung sind die Käfige jedoch um Pseudo-4<sub>1</sub>- (genau 2<sub>1</sub>-)Schraubenachsen angeordnet (in Abb. 1 markiert)<sup>[4]</sup>.

Bei einer anderen Beschreibung der Struktur von **1** wird der  $\text{Cd}_4\text{S}_{10}$ -Adamantanoid-Käfig als großes, kantenverknüpftes Tetraeder aus vier eckenverknüpften  $\text{CdS}_4$ -Koordinationstetraedern angesehen. Ähnliche Eckenverknüpfungsmuster findet man in  $\alpha$ -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.