

tionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.47 \text{ mm}^{-1}$, Daten/Parameter = 2003/231, Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 , H-Atome-Riding-Modell, R -Werte [$I > 4\sigma(I)$]: $R_I = 0.0635$, $wR_2 = 0.171$, GOOF = 1.03, Restelektronendichte = +0.41, -0.42 e/ \AA^{-3} . Die relativ geringe Qualität der Einkristalle von **Fe(3a)₂** ließ die Datensammlung nur bis $\theta = 23^\circ$ zu, womit die hohe Zahl nicht beobachteter Reflexe und die mäßigen R -Werte zusammenhängen.

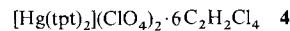
b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401290 (**Fe(3a)₂ · 0.5 H₂O**) und 401324 (**Fe(3d)₂ · H₂O**) [16] angefordert werden.

[16] Röntgenstrukturanalyse von **Fe(3d)₂ · H₂O** ($C_{58}H_{48}FeN_6 \cdot H_2O$): Kristalldimensionen: $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P1$, $Z = 2$, $a = 11.031(2)$, $b = 11.042(2)$, $c = 20.607(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.74(3)$, $\beta = 76.96$, $\delta = 79.47(3)^\circ$, $V = 2398.1(8) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 2.8 - 26^\circ$, $T = 293(2) \text{ K}$, Reflexe (gemessen, unabhängig) = 9943, 9427, empir. Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.36 \text{ mm}^{-1}$, Daten/Parameter = 7209/588, Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 , H-Atome-Riding-Modell, R -Werte [$I > 4\sigma(I)$]: $R_I = 6.10\%$, $wR_2 = 15.3\%$, GOOF = 1.09, Restelektronendichte = +0.50, -0.40 e/ \AA^{-3} [15 b].

Gezielt aus **3** erzeugte und mit der PtS-Struktur verwandte Netze bilden sehr große Kanäle, die die Eignung dieser Verbindungen als Katalysatoren nahelegen^[13]. Im folgenden beschreiben wir das erste kristallographisch charakterisierte 3D-Netz, das aus den „trigonalen“ tpt-Einheiten mit drei Verknüpfungsstellen und Hg-Ionen besteht. Einige Übergangsmetallkomplexe dieses Liganden^[16] und auch Molekülverbindungen, in denen drei Zinkporphyrin-Einheiten an einen tpt-Liganden gebunden sind, wurden synthetisiert^[17].

Unendliche Netze eines einfacheren Bausteins mit drei Verknüpfungsstellen, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, wurden bereits hergestellt^[8, 9]. Aus diesem Liganden und einigen zweifach geladenen, hexakoordinierenden Metall-Ionen erhält man Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$, deren Strukturen aus zwei identischen, voneinander unabhängigen, sich durchdringenden, (6,3)-verknüpften 3D-Netzen mit Rutil-Topologie bestehen^[2, 9].

Reaktionsgemische von tpt **2** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Quecksilberperchlorat in Methanol ergeben glänzende Kristalle mit hohem Solvensgehalt der Zusammensetzung **4**, deren Struk-



tur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Abbildung 1 zeigt die Anordnung der Hg-Ionen und tpt-Komponenten in der kubischen Elementarzelle. Ebenso wie

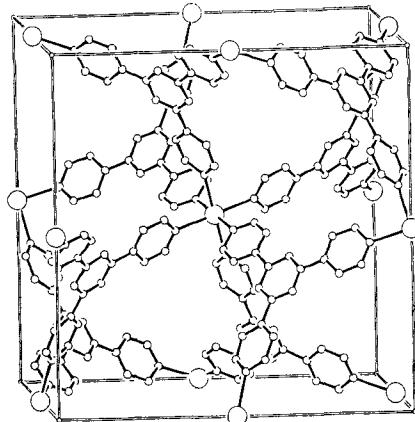


Abb. 1. Die kubische Elementarzelle von **4**, wobei nur die Hg-Ionen und die tpt-Liganden dargestellt sind. Die großen Kreise entsprechen Hg-, die kleinen entweder C- oder N-Atomen. Zur besseren Übersicht wurden die C_6N_4 - und die C_3N_3 -Ringe so dargestellt, daß dahinter liegende Strukturelemente verdeckt werden. Die Hg-Zentren haben eine nur leicht verzerrte oktaedrische Umgebung ($\text{Hg-N} 2.443(8) \text{ \AA}$, $\text{N-Hg-N} 88.8(4), 91.2(4)^\circ$), die durch sechs tpt-Moleküle gebildet wird, von denen jedes an drei Hg-Zentren koordiniert ist, die die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bilden ($\text{Hg} \cdots \text{Hg}$, „Kante“ $13.760(2) \text{ \AA}$).

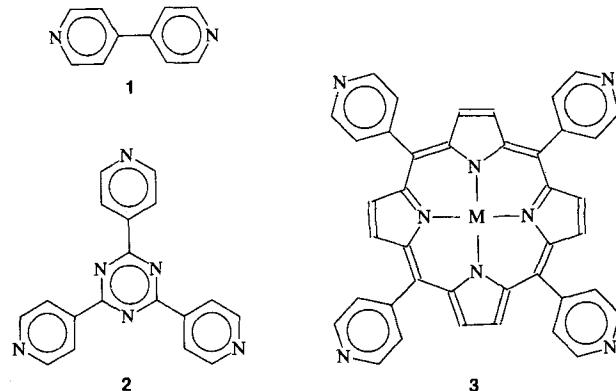
alle tpt-Einheiten sind auch alle Metallzentren, ClO_4^- -Anionen und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -Moleküle äquivalent. Die Hg-Zentren und tpt-Einheiten bilden ein unendliches, (6,3)-verknüpftes Netz, das schätzungsweise etwa die Hälfte des Kristallvolumens einnimmt; die recht großen, vom Netz umrandeten Zwischenräume (intra-framework regions) werden von geordneten $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ -Molekülen und ClO_4^- -Ionen besetzt.

Die dreidimensionale Anordnung der Solvensmoleküle und Gegenionen in diesen Hohlräumen kann am einfachsten mit dem Inhalt eines der äquivalenten Elementarzellen-Oktanten beschrieben werden (Abb. 2). Vier der acht Ecken jedes Oktanten besetzen alternierend die Metallzentren, und drei der vier Metall-Ionen sind durch eine tpt-Einheit verknüpft. Dadurch ist der tpt-Ligand nicht mehr planar, sondern leicht gewölbt; das

2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin, ein Baustein mit drei Verknüpfungsstellen für unendliche Netze**

Stuart R. Batten, Bernard F. Hoskins und Richard Robson*

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind Teil einer Untersuchung über zwei- (2D) und dreidimensionale (3D) Netze aus Koordinationsverbindungen, die Bausteine mit 4-Pyridylsubstituenten wie **1**^[1, 2], **2** (im folgenden tpt genannt) und **3**^[3] enthalten



ten^[4]. Diese Untersuchungen sollen die Grundlagen für eine planbarere Kristallzüchtung (more rational crystal engineering) als bislang möglich erforschen, so daß in Zukunft Festkörper mit maßgeschneiderten, beispielsweise elektronischen oder katalytischen Eigenschaften entworfen und hergestellt werden können. Fujita et al. machten kürzlich die wichtige Beobachtung^[5], daß ein ursprünglich von uns beschriebenes^[2], quadratisch gitterförmiges 2D-Netz, das aus **1** und cadmiumhaltigen Bausteinen aufgebaut ist, katalytische Eigenschaften aufweist.

[*] Dr. R. Robson, S. R. Batten, Dr. B. F. Hoskins

School of Chemistry
University of Melbourne
Parkville, 3052, Victoria (Australien)
Telefax: Int. + 347/5180

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

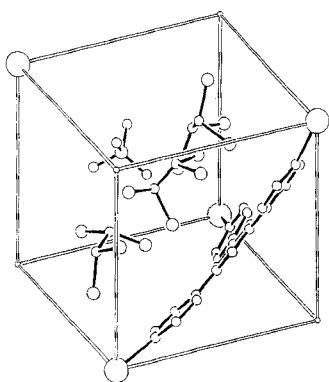


Abb. 2. Ein Oktant der Elementarzelle. Die großen Kreise entsprechen Hg-, die mittleren Cl- und die kleinen C-, N- oder O-Atomen. Der Winkel zwischen den Ebenen des Triazin- und der Pyridinringe beträgt 9.5°. In jedem Oktanten befinden sich drei äquivalente $C_2H_2Cl_4$ -Moleküle entlang einer dreizähligen Achse. In jedem $C_2H_2Cl_4$ -Molekül beträgt der Torsionswinkel H-C-C-H 60.5°.

orientierten tpt-Einheiten beschreiben (Abb. 3), wobei jeder von diesen in zwölf andere Höhlräume über große „Verbindungsfenster“ mündet. Die Ausdehnung dieses Hohlraumsystems spiegelt sich in der starken Solvatation (6 $C_2H_2Cl_4$ pro Hg-Zentrum) wider.

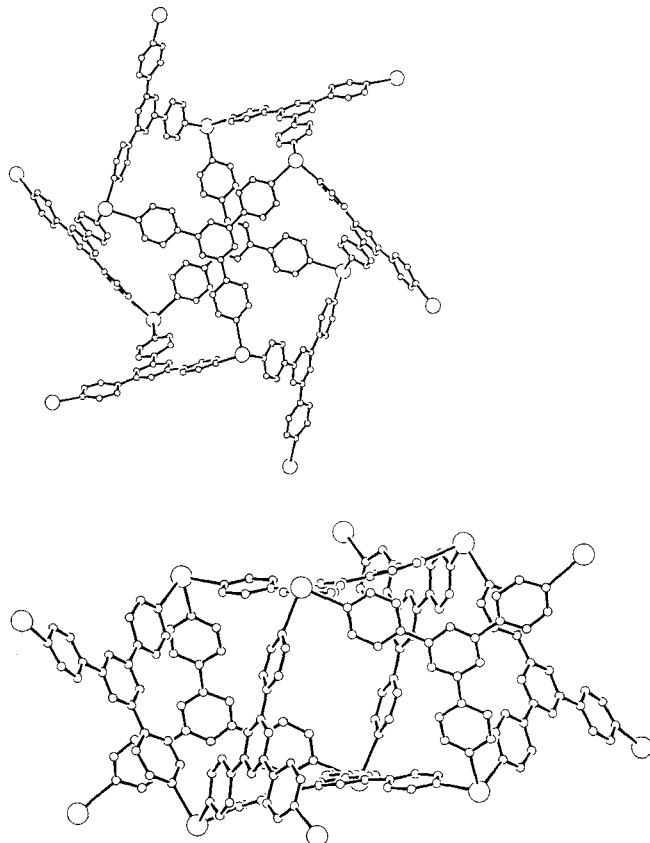


Abb. 3. Ein Hohlraum zwischen face-to-face-orientierten tpt-Einheiten. Oben: Blick etwa in Richtung der dreizähligen Achse; unten: Blick auf die Kante der face-to-face angeordneten tpt-Einheiten. Zur besseren Übersicht werden die C_5N - und die C_3N_3 -Ringe so dargestellt, daß sie dahinter liegende Struktureausschnitte verdecken. Der Abstand der Triazinringe der beiden face-to-face orientierten tpt-Liganden beträgt 9.5 Å.

Zentrum der Triazin-Einheit ist um 0.86 Å gegenüber dem Mittelpunkt des aus den drei koordinierten Hg-Zentren gebildeten Dreiecks verschoben. Das vierte Metall-Ion des Oktaeders befindet sich auf einer dreizähligen, senkrecht zur mittleren tpt-Ebene liegenden Achse. Jeder Oktant enthält ein ClO_4^- -Ion; eine der Cl-O-Bindungen des Ions liegt auf dieser dreizähligen Achse, wobei das Sauerstoffatom auf die tpt-Einheit gerichtet ist. Die großen Zwischenräume im Netz lassen sich – da keine erkennbaren, linearen Kanäle vorliegen – am besten als Hohlräume zwischen face-to-face-ori-

Der hohe Ordnungsgrad der Solvensmoleküle und Anionen in der Struktur von **4** bildet einen krassen Widerspruch zu der ausgeprägten, flüssigkeitsähnlichen Fehlordnung, die ein hervorstehendes Merkmal von hochsolvatisierten Festkörpern ist, die aus unendlichen Netzen aus großen Molekülen bestehen^[3, 10]. Allerdings tragen die Hohlräume im Netz von **4** erheblich weniger zum Kristallvolumen bei als die in anderen Netzwerken.

Soweit uns bekannt ist, wurde das (6,3)-verknüpfte Netz von **4** bislang noch nicht beschrieben, wenn auch dieselbe Topologie vor kurzem rein zufällig in unserer Arbeitsgruppe in Kristallen von $Cd(CN)_2 \cdot 2/3 Et_3N$ entdeckt wurde^[11].

Gut charakterisierte Hexapyridinkomplexe sind, zweifellos aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen ihren Pyridin- α -Wasserstoffatomen, selten (oktaedrische Tris-2,2'-bipyridin(bpy)-Komplexe, in denen solche sterischen Probleme nicht auftreten, sind natürlich stabil und bekannt). Uns sind lediglich drei kristallographisch charakterisierte, kationische Hexapyridinkomplexe bekannt: In $[Fe(py)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ (py = Pyridin) sind die Fe-N-Bindungen deutlich verlängert (2.25–2.29 Å); das Kation weist High-spin-Elektronenkonfiguration auf, während $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ in der Low-spin-Konfiguration vorliegt^[12]. Die koordinativen Bindungen in $[Ru(py)_6](BF_4)_2$ sind kürzer als die im Fe-Komplexkation (2.10–2.14 Å) und die Spins gepaart^[13]. Der dritte Hexapyridinkomplex ist $[Hg(py)_6](CF_3SO_3)_2$, in dem die Hg-N-Abstände mit 2.42–2.48 Å denen in **4** (2.443(8) Å) sehr ähneln^[14].

Das der Struktur von **4** zugrundeliegende Netz kann auf das kubische Pyrite zurückgeführt werden. Dafür muß man in Gedanken zunächst die zwei Zentren eines face-to-face angeordneten tpt-Paars (siehe Abb. 3) aufeinander zu drücken, daß die tpt-Einheiten pyramidalisiert werden und ihr intermolekularer Abstand abnimmt. Danach werden die beiden so angenäherten Zentren miteinander verbunden, wobei ihre Konnektivität von drei auf vier ansteigt und sich ein neues Netz mit Pyrit-Topologie bildet.

Die (6,3)-verknüpfte Topologie des $[Hg(tpt)_2]^{2+}$ -Netzes unterscheidet sich deutlich von der vieler zweifach geladener Derivate des trigonalen Bausteins $C(CN)_3^-$, die eine Rutil-ähnliche Verknüpfung aufweisen^[2, 9]. Ein wesentliches Merkmal des Rutilgitters sind viergliedrige „Ringe“ aus je zwei oktaedrischen und trigonalen Zentren. Um ein Rutilgitter zu bilden, müßte das $[Hg(tpt)_2]^{2+}$ -Netz die analogen „Vierringe“ aus zwei oktaedrischen Quecksilberzentren und zwei planaren tpt-Einheiten bilden, die dazu annähernd coplanar angeordnet sein müßten. Dies aber würde zu starken Wechselwirkungen zwischen den α -Wasserstoffatomen der einzelnen tpt-Einheiten führen. Planares oder nahezu planares tpt erscheint daher von vornehmerein ungeeignet zur Bildung eines Rutilgitters.

Nach einer auf dem Abstand zwischen den oktaedrischen und trigonalen Zentren beruhenden Abschätzung ist das (6,3)-Netz von **4** um ca. 10% dichter als Rutilgitter, was angesichts der Tatsache, daß die kleinsten „Ringe“ in **4** „sechs“ und nicht „viergliedrig“ wie bei Rutiltypen sind, erstaunt. Es wäre interessant zu spekulieren, warum das Netz von **4** anscheinend nicht von AX_2 -Festkörpern gebildet wird. Gegenwärtig untersuchen wir andere dreidimensionale Netze mit tpt als Baustein, von denen zahlreiche ebenfalls große Hohlräume und Kanäle aufweisen.

Experimentelles

Nach dem Vermischen von $Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (14 mg, 0.031 mmol) in 10 mL Methanol mit tpt (25 mg, 0.080 mmol) in 10 mL $C_2H_2Cl_4$ fällt zunächst ein feiner, wolkig weißer Niederschlag aus. Im Verlauf von drei Tagen wachsen große, farblose Kristalle von $[Hg(tpt)_2](ClO_4)_2(C_2H_2Cl_4)_6$ (45 mg, 70%), die empfindlich auf einen Verlust der Lösungsmittelmoleküle reagieren.

Elementaranalyse für $\text{Hg}(\text{ptp})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ca.} 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$: ber.: C 29.6, H 1.8, N 9.0, Cl 41.8; gef.: C 29.2, H 1.5, N 9.2, Cl 41.0. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschmolzen. Kristalldaten von **4**: $M = 2031.25$, kubisch, Raumgruppe $P\bar{a}\bar{3}$ (Nr. 205), $a = 19.460(3) \text{ \AA}$, $V = 7369(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Kristalldimensionen: $0.29 \times 0.23 \times 0.14 \text{ mm}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.830$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.85(1) \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3976$, 5382 gemessene Reflexe, davon 3580 unabhängig, $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$. Die Intensitätsdaten wurden bei $295(1) \text{ K}$ mit MoK_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Enraf-Nonius-CAD-4MachS-Diffraktometer nach der $\omega/2\theta$ -Abtastung gesammelt. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 30.1 \text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.5505/0.6878). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Die Verfeinerung wurde mit voller Matrix nach dem Kleinstfehlerquadrate-Verfahren (SHELXS-76) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome durchgeführt; die Pyridin-H-Atome wurden auf berechneten Positionen eingefügt und mit gewöhnlichen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Tetrachlorethan-H-Atome wurden weder beobachtet noch bei der Verfeinerung berücksichtigt; um den H-C-C-H-Torsionswinkel zu bestimmen, wurden ihre Positionen aber berechnet. Bei Konvergenz betrugen $R = 0.0442$, $R_w = 0.0395$ für die 1149 beobachteten Reflexe mit $|F| \geq 3\sigma(F)$ und mit 146 Parametern. Maximale Restelektronendichte = 0.91 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1994 [Z 7383]

Stichworte: Komplexe mit Stickstoffliganden · Netze · Quecksilberverbindungen · Triazine

- [1] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [2] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture* (Hrsg.: T. Bein), ACS, Washington, DC, **1992**, S. 261.
- [3] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727.
- [4] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
- [6] H. Biedermann, K. Wichmann, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 360.
- [7] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714.
- [8] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1193.
- [9] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445.
- [10] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
- [11] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, unveröffentlicht.
- [12] R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4847.
- [13] J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4906.
- [14] R. Akesson, M. Sandstrom, C. Stalhandske, I. Persson, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 16.

Die Chemie von Silylenoiden: Synthese und Reaktivität von (Alkoxy)silyllithiumverbindungen**

Kohei Tamao* und Atsushi Kawachi

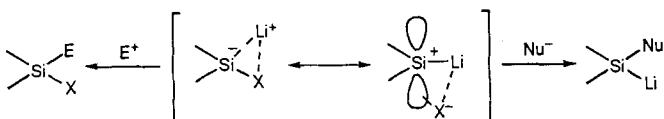
In den letzten Jahrzehnten wurde eine beträchtliche Zahl von Untersuchungen auf dem Gebiet der Carbenoide durchgeführt^[1], das sind am α -C-Atom Heteroatom-substituierte Organometallverbindungen, die sowohl nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften haben. Dagegen wurden die silicium-

* Prof. Dr. K. Tamao, A. Kawachi
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto 611 (Japan)
Telefax: Int. + 774/33-7688

** Wir danken Prof. Y. Ito, Kyoto Universität, für nützliche Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit, Prof. P. von R. Schleyer für fruchtbare Diskussionen sowie Shin-etsu Chemical Co. und Nitto Kasei Co. für die Spende von Chlorphenylsilanen bzw. Dichlordimethylstannan. A. K. dankt der Japan Society for the Promotion of Science für ein Stipendium (Fellowship for Japanese Junior Scientists).

analogen Silylenoide^[2] bisher sehr viel weniger umfassend untersucht. Nur eine theoretische Studie über SiH_2LiF ist bekannt^[3]. Sie ergab, daß die Si-F-Bindung geschwächt wird, wenn das Lithiumatom an das Siliciumatom bindet. Dies führt zu einer positiven Ladung am Silicium. Einige experimentelle Befunde sprechen für Silylenoide $\text{R}_2\text{Si}(\text{X})\text{M}$ als Intermediate bei der Reduktion von Dihalogensilanen R_2SiX_2 mit Alkalimetallen M, besonders bei der Synthese von Polysilanen^[4]. Die Reaktivität von Silylenoiden wurde jedoch noch nie untersucht. Eine solche Untersuchung könnte neues Licht auf den Mechanismus der Polysilansynthese werfen.

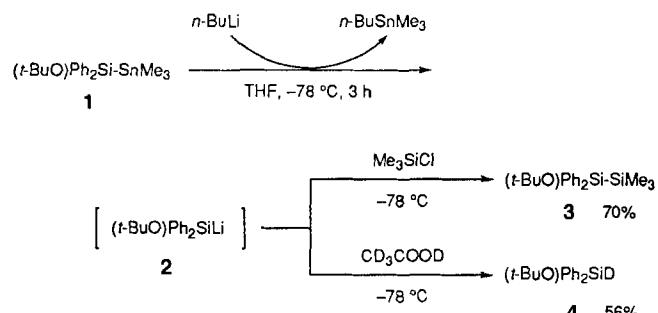
Wir berichten nun über die ersten experimentellen Aspekte der Silylenoidchemie (Schema 1) am Beispiel von (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen^[5]. Die bereits früher beschriebenen



Schema 1. Nucleophiles und elektrophiles Verhalten von Silylenoiden.

(Aminosilyl)lithiumverbindungen waren stabile funktionalisierte Silyl-Anionen^[6] und wiesen keinen Silylenoid-Charakter auf^[7]. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilität und kinetischen Labilität von Substituenten lassen (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen^[8] ein Silylenoid-Verhalten erwarten. Unsere besondere Aufmerksamkeit richtete sich auf die nach der Theorie zu erwartenden elektrophilen Eigenschaften der (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen als größten diagnostischen Hinweis auf deren Silylenoid-Charakter. Die hier beschriebenen Resultate können als die Siliciumversion der Chemie von Lithium(alkoxy)carbenoiden, über die Wittig et al. 1957^[1g] berichteten, betrachtet werden.

Eine Zinn-Lithium-Austauschreaktion^[6, 9] bei tiefen Temperaturen ist der Schlüsselschritt in der Synthese von [(tert-Butoxy)diphenylsilyl]lithium **2** (Schema 2)^[10]: Das (tert-Butoxysilyl)stannan **1**^[11] wurde bei -78°C mit 2 Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ zu



Schema 2. Synthese von **2**.

einer gelben Lösung von **2** umgesetzt. Dieses wurde mit Me_3SiCl als korrespondierendes Disilan **3** in 70 % Ausbeute und mit $[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$ als deuteriertes Silan **4** in 56 % Ausbeute abgefangen. Nach 6 h bei -78°C lieferte **2** immer noch das Abfangprodukt **3** in 66 % Ausbeute, dagegen reagiert es bei 0°C innerhalb von 2 h fast vollständig in einer Selbstkondensation ab (siehe Schema 3). Dieser Befund steht in auffallendem Gegensatz zu der hohen Stabilität der (Aminosilyl)lithiumverbindungen, die bei 0°C mehrere Tage haltbar sind^[6].