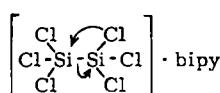


Im letzten Fall ist der Niederschlag nahezu farblos. Das formale $(\text{SiCl}_2)_n$ wurde nicht untersucht. Die Verbindung (1) löst sich wenig in Benzol^[4] und kann durch Extraktion vom praktisch unlöslichen (2) getrennt werden. Analysen und Röntgenpulverdiagramme bestätigten das Vorliegen der beiden Substanzen. Das Debyeogramm von (1) ist identisch mit dem des nach Herzog^[4] aus $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$ und $\text{Li}_2 \cdot \text{bipy}$ dargestellten $\text{SiCl}_2 \cdot 2 \text{bipy}$.

Die Verbindung (1) entsteht nach unseren bisherigen Untersuchungen über eine α -Eliminierung.



Bei der Umlagerung kann ein Zwischenprodukt nachgewiesen werden, das nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dem Produkt der langsamen Zersetzung von $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2 \cdot \text{bipy}$ ^[1] entspricht; die Disproportionierung von Si_2Cl_6 und $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$ läuft daher gleichartig ab.

Im Hinblick auf die Ergebnisse, die für die Disproportionierung von $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2$ mitgeteilt wurden^[3] und die auf einen anderen Reaktionsverlauf hinweisen, müssen weitere Untersuchungen zeigen, inwieweit der jetzt von uns gefundene Reaktionsweg auch bei anderen base-katalysierten Disproportionierungen von Disilanan gilt.

Dichlorsilylen-2-Bipyridyl (1)

Auf eine Lösung von 6.28 g (40.2 mmol) bipy in 100 ml THF werden bei verminderter Druck 3.60 g (13.4 mmol) Si_2Cl_6 kondensiert. Nach dem Aufstauen auf 25 °C wird die fast farblose Reaktionsmischung (Lösung und weißer Niederschlag) während weniger Minuten dunkelgrün. Nach 6 Std. saugt man die Lösung ab und extrahiert den dunkelgrünen Rückstand mit 100 ml Benzol solange bei 30 °C, bis die zunächst grün abfließende Extraktionsflüssigkeit farblos ist (in diesem Fall 25 Tage); Erwärmen auf 40–50 °C beschleunigt die Extraktion. Aus dem eingeengten Extrakt konnten 4.2, aus der ursprünglichen Reaktionslösung weitere 0.8 g (1) isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute 5.0 g (90%) beträgt. Als schwach grün gefärbter Extraktionsrückstand verbleiben 4.7 g (ber. für (2) 4.37 g). Wegen der extremen Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit der Produkte werden alle Operationen in Ganzglasapparaturen mit Zerschlagventilen durchgeführt.

Debyeogramm ($\text{CuK}\alpha$): 6.00 sst, 7.25 m, 7.80 st, 8.60 s, 9.05 m, 9.70 m, 11.20 st, 11.60 m, 12.30 st, 12.85 s, 13.75 st, 14.40 ss, 15.00 st, 16.00 st, 17.30 ss, 18.10 s, 18.20 s, 19.00 ss, 19.70 m, 20.60 ss, 21.10 s, 22.30 m, 22.80 m, 23.30 s, 25.20 s, 26.00 ss, 28.10 ss, 28.80 s, 29.5 ss, 30.5 ss, 33.4 s.

Eingegangen am 28. August 1969 [Z 84]

[*] Doz. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. H. Köster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[1] 2. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 1. Mitteilung: D. Kummer, H. Köster u. M. Speck, Angew. Chem. 81, 574 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969).

[2] $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{bipy}$ wurde nach persönlicher Mitteilung von Dr. T. D. Coyle, National Bureau of Standards (N.B.S.), unabhängig von uns auch von F. E. Brinckman (N.B.S.) auf gleiche Weise dargestellt.

[3] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, J. organometallic Chem. 7, 71 (1967); Angew. Chem. 81, 469 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969); D. R. Weyenberg, Plenarvortrag, 2. Internat. Sypos. Organosiliciumchemie, Bordeaux 1968.

[4] S. Herzog u. F. Krebs, Z. Chem. 8, 149 (1968).

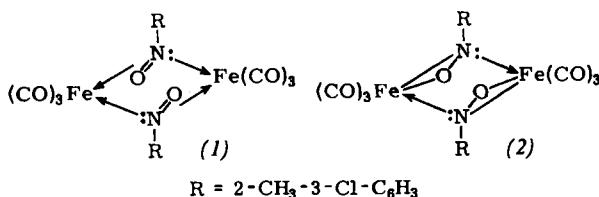
Kristallstruktur von Bis(tricarbonyl-2-methyl-3-chlor-nitrosobenzoleisen)

Von M. J. Barrow und O. S. Mills [*]

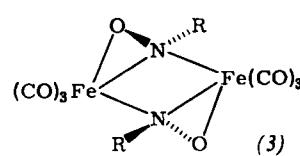
Die Einwirkung von γ - oder UV-Strahlung auf Nitrobenzole in Gegenwart von Pentacarbonyleisen erzeugt Tricarbonylnitrosobenzoleisen-Komplexe^[1]. Ihren kolligativen Eigenschaften ist zu entnehmen, daß diese Komplexe in Abhängigkeit vom verwendeten Nitrobenzol-Derivat monomer oder dimer sind. Aufgrund der IR- und UV-Spektren konnte die Molekülstruktur nicht eindeutig gesichert werden. Später wurde mit Hilfe des Mößbauer-Effekts gezeigt^[2], daß im Falle dimerer Komplexe beide Fe-Atome identisch koordiniert sein müssen. Die einzige derartige Verbindung, die unseres Wissens bisher in einer für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Form kristallisiert^[3], entsteht aus 2-Methyl-3-chlor-nitrobenzol.

Dieser Komplex ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClFeNO}_4$)_n, Mol.-Gew. = n · 295.5, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h} , Nr. 14) mit $a = 18.26$, $b = 7.25$, $c = 8.71 \text{ \AA}$; $\beta = 90.85^\circ$; $V = 1151 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ber}} = 1.71 \text{ gcm}^{-3}$; $Z = 4$ oder 2 für $n = 1$ bzw. 2. Die Strukturbestimmung nach konventionellen Fourier-Methoden (1008 Reflexe; Übereinstimmungsfaktor gegenwärtig $R = 0.11$) ergibt ein dimeres Molekül; der Raumgruppe entsprechend muß es zentrosymmetrisch sein, was mit dem Ergebnis der Mößbauer-Untersuchung übereinstimmt. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt die Massenlinie für das Monomerion und Signale geringer Intensität bei bis zu 50% größeren m/e -Werten, woraus auf die leichte Dissoziation des Dimeren geschlossen werden kann.

Die Struktur (vgl. Formel (3)) hat zwei neuartige Merkmale. Die Tricarbonyleisen-Gruppen sind über zwei Nitrosobenzol-Brücken verknüpft, worin aber nur die N-Atome an beide



$R = 2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_3$



Fe-Atome gebunden sind. Der so gebildete viergliedrige Ring ist exakt planar mit einer Kantenlänge von 2.00(3) Å; ähnliche Werte (1.96–2.02 Å) wurden auch an anderen N-verbrückten Bis(tricarbonyleisen)-Komplexen gefunden^[4–8]. Die NO-Gruppen sind unsymmetrisch zwischen den Fe-Atomen angeordnet: die Abstände O–Fe^I und O–Fe^{II} betragen 1.91 bzw. 2.7 Å. Der kürzere Abstand ist kleiner als die O–Fe-Abstände in Bis(tricarbonyl- μ -phenoxycarben-eisen)^[9] (1.97), Tri-2,4-pentandionatoeisen^[10] (1.99) und Tri-N-nitrosophenylhydroxylamineisen^[11] (2.00 Å), wo die Bindungen kovalenten Charakter haben. Die Fe–O- und Fe–N-Abstände lassen sich anhand der Strukturformeln (1) bzw. (2) mit einer π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen der NO-Gruppe und dem Metallatom bzw. zwei σ -Bindungen diskutieren. Der N–O-Abstand, gegenwärtig 1.39 Å, gehört zu den größten bisher beobachteten und spricht zugunsten Formel (2).

Alle bekannten Eisenkomplexe mit C- oder N-Brücken haben Metall-Metall-Abstände, die als Fe–Fe-Bindungen aufgefaßt werden können. Das ruft die Frage hervor, ob diese Fe–Fe-Bindungslängen notwendige Konsequenzen aus der Anwesenheit der Brückennitratome sind oder nicht, d.h. ist der

Fe—Fe-Abstand durch die Winkelerfordernisse am Brückenatom bestimmt oder ist es eine Metall-Metall-Bindung mit einem optimalen Bindungsabstand, die die Winkel beeinflußt? N-Brücken sind mit den kürzesten bekannten Abständen zwischen Fe⁰-Atomen, 2.37–2.43 Å^[4–8], in Zusammenhang gebracht worden. Der jetzt von uns gemessene Wert von 3.13 Å beweist endgültig, daß solche kürzeren Abstände nicht ausschließlich auf die N-Brücken zurückgehen; wir interpretieren den großen Abstand als nicht-bindend, und die Erklärung des Diamagnetismus von Bis(tricarbonyl-2-methyl-3-chlor-nitrosobenzoleisnen) braucht auch gar keine Annahme einer Bindung. Zum Vergleich bietet sich der nicht-bindende Fe—Fe-Abstand (3.06 Å) in Bis(diaryl)diazomethan-tris(tricarbonyleisen)^[12] an. Der Bindungswinkel zwischen den Fe-Atomen und dem N-Atom ist mit 100° ca. 25–30° größer als in Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen.

Eingegangen am 19. August 1969 [Z 87]

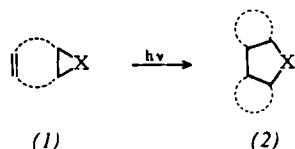
[*] Dr. M. J. Barrow und Prof. Dr. O. S. Mills
Department of Chemistry, The University
Manchester 13 (England)

- [1] E. Koerner v. Gustorf, M. C. Henry, R. E. Sacher u. C. di Pietro, Z. Naturforsch. 21b, 1152 (1966); s. auch dort zitierte Lit.
 - [2] E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1968, 1378.
 - [3] Wir danken Dr. E. Koerner v. Gustorf für Kristalle.
 - [4] P. E. Baikie u. O. S. Mills, Inorg. chim. Acta 1, 55 (1967).
 - [5] P. E. Baikie u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1967, 1106.
 - [6] D. Bright u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1967, 245.
 - [7] J. A. J. Jarvis, B. E. Job, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston u. P. F. Todd, Chem. Commun. 1967, 1149.
 - [8] R. J. Doedens, Inorg. Chem. 7, 2323 (1968).
 - [9] P. F. Lindley u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 840.
 - [10] J. Iball u. C. H. Morgan, Acta crystallogr. 23, 239 (1967).
 - [11] D. van der Helm, L. L. Merritt, R. Degeilh u. C. H. MacGillavry, Acta crystallogr. 18, 355 (1965).
 - [12] P. E. Baikie u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1967, 1228.

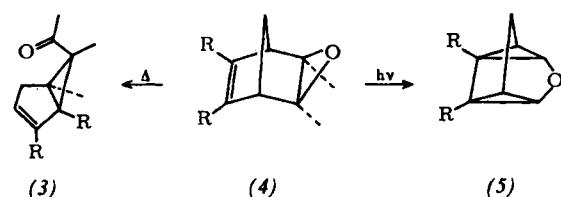
5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-bicyclo-[2.1.0]penten

Von *M. Klaus, H. Prinzbach und H. Achenbach* [*]

Die schon mehrfach realisierte intramolekulare Äthylen/Cyclopropan \rightarrow Cyclopantan-Photoisomerisierung [(1) \rightarrow (2), X = CR₂]^[1] versuchen wir an analogen Äthylen/Oxiran-Substraten nachzuvollziehen [(1) \rightarrow (2), X = O].



Als erstes Beispiel haben wir vor kurzem die Umwandlung (4) \rightarrow (5) beschrieben [2].

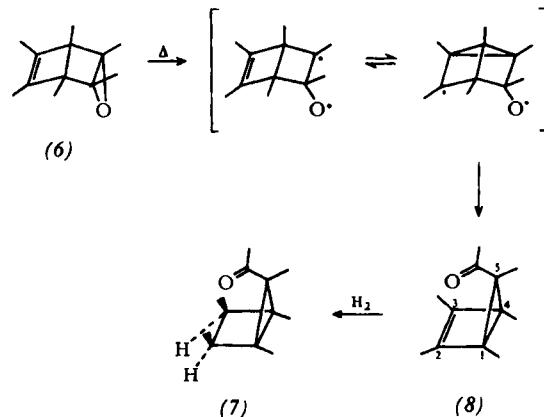


Bemühungen, durch direkte Lichtanregung das wahrscheinlich in der *endo*-Form^[3] vorliegende Epoxid (6)^[4] des Hexamethyl-Dewarbenzols^[5] in Hexamethyl-oxaquadricyclan^[6] umzuwandeln, blieben bislang ohne Erfolg^[7]; jedoch haben

wir gefunden, daß die Pyrolyse von (6) u. a. zu dem wegen (4) \rightarrow (3) erwarteten, sehr stabilen Bicyclo[2.1.0]penten-Derivat (8) führt^[8].

Nach Erhitzen von (6) (190 °C; 9 Std.) in einem gut gereinigten Teflongefäß wird destillativ ein Produktgemisch (ca. 90%) isoliert, welches sich durch fraktionierende Destillation und anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 8 : 2) in Hexamethylbenzol (5%), 5-Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien (das Produkt der sauer katalysierten Isomerisierung^[3,4]) (3–7%), Hexamethylcyclohexadienon (69%)^[9] sowie (8) (16%) trennen läßt.

Über Pd/C nimmt er selektiv ein mol Wasserstoff zu (7) auf. Einleiten von HCl in die CCl₄-Lösung von (8) sowie Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure bewirkt nicht die Isomerisierung zu 5-Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien [4].



	¹ H-NMR in C ₆ D ₆ [a]	UV in C ₂ H ₅ OH	IR [d] (cm ⁻¹)	m/e	(I _{rel})
(7), Kp = 68–70 °C/11 Torr	7.84 (2 H, br. m) 8.31 (3 H, q) [b] 8.54 (3 H, q) [b] 8.70 (3 H, s) 8.94 (3 H, d) [c] 9.02 (3 H, s) 9.10 (3 H, d) [c]	$\epsilon_{220} = 5500$	2960 2920 2870 1696 1459 1448 1374 1230 920	180 151 137 124 109 43	(2) (6) (6) (100) (29) (90)
(8), Kp = 68–71 °C/11 Torr Fp = 13 °C	8.32 (3 H, q) [b] 8.45 (3 H, q) [b] 8.50 (6 H, s) 8.68 (3 H, s) 9.02 (3 H, s)	$\epsilon_{220} = 2400$ $\epsilon_{227} = 1800$ (Sch) $\epsilon_{290} = 26$	2958 2920 136 2860 1686 1435 1370 1075 978 880	178 135 124 109 43	(58) (67) (65) (92) (63) (100)

[a] τ -Werte, TMS als interner Standard. [b] Kopplungskonstante ca. 1 Hz. [c] Kopplungskonstante 6.8 Hz. [d] Rein, flüssig.

Die Strukturen (7) und (8) wurden vor allem durch die spektroskopischen Daten bestätigt. Moleküllionen, die im Massenspektrum von (8) mit mittlerer Intensität erscheinen, treten im Spektrum von (7) nur sehr schwach auf. Bei beiden Verbindungen führt die Eliminierung von C-2 und C-3 zu der intensiven Spur bei $m/e = 124$ (schwache metastabile Signale bei $m/e = 85$ bzw. 85.5). Die dieser Spur entsprechende Spezies kann durch Abspaltung eines Methylenradikals in das