

mit einigen methodischen Fehlern behaftet, als relatives Maß sind sie dennoch sehr gut geeignet^[1, 5]. Für π -Komplexe und verwandte Strukturen werden sie stets zu groß errechnet; daher erwarten wir, daß sich bei Raumtemperatur die sechs gleichwertigen π -Komplexe rasch umlagern.

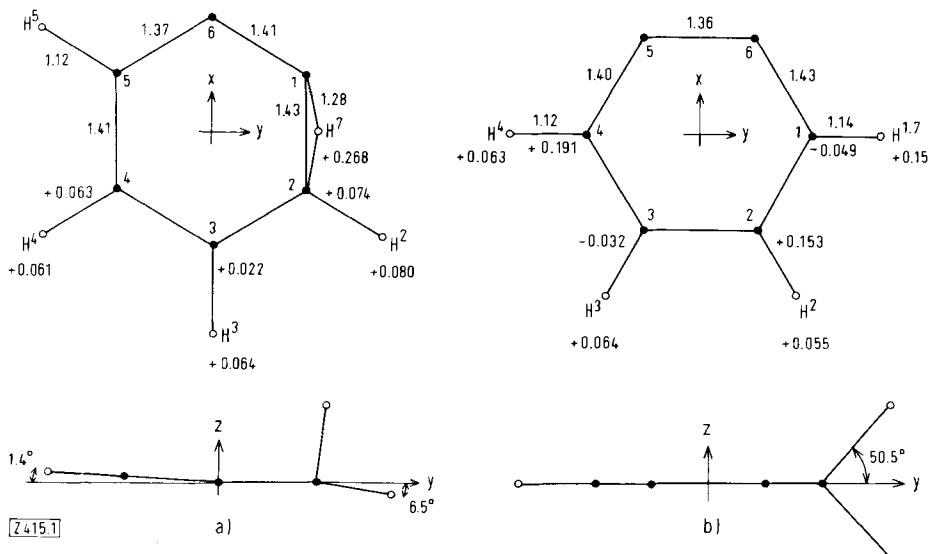


Abb. 1. Struktur und Ladungsverteilung von a) Zwischenstufe (π -Komplex) und b) Übergangszustand (σ -Komplex) der Reaktion $C_6H_6 + H^+$ (Bindungslängen in Å; alle C—H-Abstände in der Ringebene wurden mit 1.12 Å wie im CNDO/2-Energieminimum des Benzols angenommen).

Zum Vergleich: C_6H_6 : $R_{CC} = 1.38$, $R_{CH} = 1.12$ Å; $q_C = +0.011$, $q_H = -0.011$. $-B_2H_6$: $R_{BB} = 1.60$, R_{BH} (Brücke) = 1.33, $R_{BH}(\text{ext.}) = 1.16$ Å; $q_B = -0.065$, q_H (Brücke) = +0.196, $q_H(\text{ext.}) = -0.065$.

Um die Natur der Bindung des siebten Protons im Komplex $[C_6H_7]^+$ besser erklären zu können, wurden die kanonischen SCF-Molekülorbitale nach der Methode von Boys^[7] lokalisiert. Das Proton bildet zusammen mit den beiden nächsten C-Atomen eine dreizentrische Bindung, welche zwei Elektronen aufnimmt und erstaunlich große Ähnlichkeit mit den „Hydridbrücken“ in Diboran, B_2H_6 , aufweist (Tabelle). Im Falle von B_2H_6 ist ein Vergleich von CNDO/2- und ab-initio-Berechnungen möglich^[8], welcher die Verlässlichkeit der gewählten Näherung zeigt.

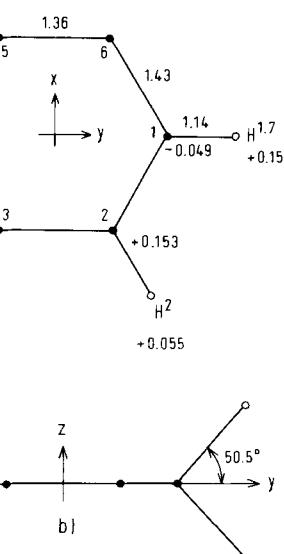
Im 1H -NMR-Spektrum des Kations $[C_6H_7]^+$ finden Olah et al.^[3] bei Raumtemperatur ein einziges Signal, welches bei tieferer Temperatur aufspaltet. Er ordnet dem solvatisierten Kation die Struktur eines σ -Komplexes zu.

Tabelle. Lokalisierte dreizentrische Molekülorbitale.

Atom	Funktion	Linearkombinationskoeffizienten		
		$[C_6H_7]^+$	B_2H_6	B_2H_6 , ab initio [8] [a]
C^1, B^1	2 s	0.2419	0.2701	0.1569
	$2 p_x$	0.2595	0.3069	0.1995
	$2 p_y$	0.0404	0	0
	$2 p_z$	0.4208	0.3632	0.2143
H	1 s	0.5980	0.6315	0.5600
C^2, B^2	2 s	0.2419	0.2701	0.1569
	$2 p_x$	-0.2595	-0.3069	-0.1995
	$2 p_y$	0.0404	0	0
	$2 p_z$	0.4208	0.3632	0.2143
Lokalisierte Anteil (%)		96.7	99.7	

[a] Die Linearkombinationskoeffizienten von CNDO-Rechnungen beziehen sich auf orthogonalisierte (Löwdin-)Atomorbitale und sind deshalb in bindenden Molekülorbitalen ihrem Absolutbetrag nach größer als die entsprechenden Koeffizienten bei „ab-initio“-Rechnungen, welche sich auf gewöhnliche, nicht orthogonale Atomorbitale beziehen.

Nach unseren Rechnungen sollte in der Gasphase der π -Komplex stabiler sein. Dies muß kein Widerspruch sein, da sich σ - und π -Komplex hinsichtlich ihrer Solvatisierungsenergien und der Wechselwirkung mit dem Gegenion beträchtlich unterscheiden können.



Kürzlich erschien eine Arbeit von Helgstrand mit CNDO/2-Rechnungen über den σ -Komplex von $[C_6H_7]^+$ ^[9]. Seine Ergebnisse, insbesondere Bindungswinkel und CH-Abstände am C^1 , stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein.

Eingegangen am 8. Februar 1971 [Z 415]

- [1] 2. Mitteilung über LCAO-MO-Berechnung chemischer Reaktionsabläufe. – 1. Mitteilung: W. Jakubetz u. P. Schuster, Tetrahedron 27, 101 (1971).
- [2] Vgl. E. Berliner, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 253 (1964).
- [3] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2546 (1970).
- [4] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 129 (1965); J. A. Pople u. G. A. Segal, ibid. 43, S 136 (1965); 44, 3289 (1966).
- [5] P. Schuster, Theoret. Chim. Acta 19, 212 (1970).
- [6] M. J. S. Dewar in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 1, Kap. 5.
- [7] S. F. Boys, Rev. Modern Phys. 32, 296 (1960); J. M. Foster u. S. F. Boys, ibid. 32, 300 (1960).
- [8] E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb u. M. D. Newton, J. Chem. Phys. 51, 2085 (1969).
- [9] E. Helgstrand, Acta Chem. Scand. 24, 3687 (1970).

Si-Fluorierte Carbosilane

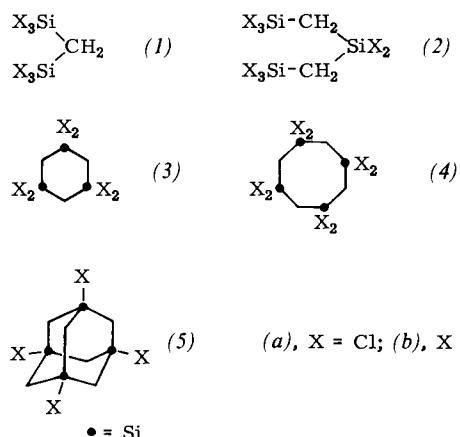
Von Gerhard Fritz und Malte Berndt^[1]

Im Zusammenhang mit der Untersuchung perchlorierter „Carbosilane“^[1-4] berichten wir nun über die Bildung und Eigenschaften Si-fluorierter Verbindungen dieses Typs.

Die SiCl-Gruppe in Carbosilanan mit unsubstituierter CH_2 -Brücke läßt sich mit ZnF_2 in die SiF-Gruppe über-

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. M. Berndt
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

führen. Ohne Spaltung des Molekülgerüsts entstehen so aus den Verbindungen (1a)–(5a) die Derivate (1b)–(5b). (1a) und (2a) reagieren mit ZnF_2 bei $20^\circ C$ in Hexachlorbutadien zu (1b)^[5] (Ausbeute 80%) bzw. (2b). Aus (3a) bzw. (4a) erhält man durch entsprechende Umsetzung bei



$80^\circ C$ in Acetonitril (3b)^[6] ($F_p = 143^\circ C$; Subl. bei $75^\circ C/10^{-3}$ Torr) bzw. (4b) ($F_p = 75^\circ C$; Subl. bei $60^\circ C/10^{-3}$ Torr). Beim Erhitzen eines Gemisches von (5a) und ZnF_2 auf 100 – $160^\circ C$ bildet sich (5b) ($F_p = 260^\circ C$; Subl. bei 60 – $70^\circ C/10^{-3}$ Torr), oberhalb $200^\circ C$ wird jedoch (5a) gespalten. Die Si–F-haltigen Produkte sind weniger hydrolyseempfindlich als die Si–Cl-haltigen Ausgangsverbindungen.

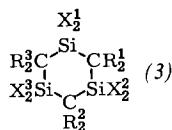
Die Umsetzung der perchlorierten Verbindungen $(Cl_3Si)_2CCl_2$ (1c) und $(Cl_3Si—CCl_2)_2SiCl_2$ (2c) mit ZnF_2 bei $20^\circ C$ in Hexachlorbutadien führt zu $(F_3Si)_2CCl_2$ (1d)^[5] (Ausbeute $\approx 95\%$) bzw. $(F_3Si—CCl_2)_2SiF_2$ (2d).

Bei der Bildung von (2d) treten allerdings schon Zersetzungsreaktionen ein, die – in Abwesenheit des Lösungsmittels – bei $100^\circ C$ überwiegen und SiF_4 , F_3SiCCl_2H sowie $(F_3Si)_2CCl_2$ ergeben.

Der Chlor/Fluor-Austausch an Siliciumatomen perchlorierter cyclischer Carbosilane mit ZnF_2 oder $SbF_3/SbCl_5$ gelingt hingegen nicht. $(Cl_2Si—CCl_2)_3$ (3c) sowie $[(SiCl_4)CCl_2]_6$ (5c) reagieren z. B. mit ZnF_2 bei Raumtemperatur gar nicht und bei höherer Temperatur (80 bis $150^\circ C$) nur unter Gerüstspaltung. Die vollständig Si-fluorierten Derivate lassen sich auch nicht durch Einwirkung von ZnF_2 auf die SiH-Gruppen der entsprechenden C-chlorierten Carbosilane darstellen. So reagiert $(H_3Si—CCl_2)_2SiH_2$ (2e) nicht mit ZnF_2 , während sich $(C_2H_5)_3SiH$ mit PF_5 leicht zu $(C_2H_5)_3SiF$ umsetzt.

Si-Fluorierte, C-chlorierte Cyclocarbosilane wie (3d), (4c) und (5d) werden aber durch Photochlorierung der CH_2 -Gruppen in Verbindungen des Typs (3b)–(5b) in guter Ausbeute zugänglich (vgl. Tabelle). Aus der Beobachtung des Reaktionsverlaufs in CCl_4 -Lösung anhand des 1H -NMR-Spektrums geht hervor, daß so auch teilchlorierte Derivate wie (3e) und (3f) erhalten werden können. (3e) ist auch durch Fluorierung von (3g)^[2, 4] mit ZnF_2 bei $80^\circ C$ in Acetonitril oder Benzol darstellbar und analog (3h) aus (3i)^[7].

Die Si-fluorierten, C-chlorierten Carbosilane werden schon von Luftfeuchtigkeit rasch unter Hydrolyse angegriffen und unterscheiden sich in ihrem weiteren chemischen Verhalten deutlich von den entsprechenden perchlorierten Verbindungen. So reagiert $(F_3Si)_2CCl_2$ (1d) mit $LiCH_3$ zu



	X^1	X^2	X^3	R^1	R^2	R^3	F_p ($^\circ C$)	Subl. ($^\circ C/10^{-3}$ Torr)
(3d)	F	F	F	Cl	Cl	Cl	64	40–60
(3e)	F	F	F	H	Cl	H	43	40
(3f)	F	F	F	Cl	Cl	H	—	—
(3g)	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	— [2, 4]	— [2, 4]
(3h)	F	F	F	H	Br	H	66	50
(3i)	Cl	Cl	Cl	H	Br	H	— [7]	— [7]
$(F_3Si—CCl_2)_4$ (4c)							75	60
$[(FSi)_4CCl_2]_6$ (5d)							240	180

$[(CH_3)_3Si]_2CCl_2$, während bei $(Cl_3Si)_2CCl_2$ (1c) die Methylierung an der C–Cl-Bindung beginnt und zunächst $(Cl_3Si)_2C(CH_3)Cl$ entsteht^[3].

Ein eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 432]

[1] G. Fritz, J. Grobe u. D. Ksinsik, Z. Anorg. Allg. Chem. 302, 175 (1959); G. Fritz, D. Habel u. G. Teichmann, ibid. 303, 85 (1960); G. Fritz u. N. Szczepanski, ibid. 367, 44 (1969); G. Fritz u. E. Bosch, Z. Naturforsch. 25b, 1313 (1970).

[2] G. Fritz, P. Böttiger u. N. Braunagel, Z. Naturforsch., im Druck.

[3] G. Fritz, R. Riekins, T. Günther u. M. Berndt, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] G. Fritz u. H. Fröhlich, Z. Naturforsch. 25b, 1311 (1970); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[5] R. Müller, S. Reichel u. Ch. Dathe, Chem. Ber. 97, 1673 (1964).

[6] R. Haase, Dissertation, Universität Gießen 1967.

[7] G. Fritz u. I. Arnason, unveröffentlicht.

Stufenweiser Aufbau verbrückter zweikerniger Carbonyl-Metall-Komplexe^[1]

Von Heinrich Vahrenkamp und Winfried Ehrl^[1]

Metall-Carbonyl-Komplexe, in denen zwei Metallatome nur durch ein lewis-basisches Atom zusammengehalten werden, sind bisher nicht beschrieben worden; ihre Synthese, z. B. von $(CO)_5W—P(CH_3)_2—Re(CO)_5$ ^[2], bereitet Schwierigkeiten. Hingegen kennt man recht stabile Zweikernkomplexe wie $(CO)_4Fe—P(CH_3)_2—P(CH_3)_2—Fe(CO)_4$ ^[3], in denen Carbonylmetall-Gruppen über Diphosphane oder Diarsane verknüpft sind. Alle bekannten Komplexe dieser Art sind symmetrisch, d. h. zwei gleiche Brückenatome verbinden zwei gleiche Metallatome.

Uns ist nun der stufenweise Aufbau solcher zweigliedrige Brücken enthaltender Komplexe mit je zwei verschiedenen Metall- und Brückenatomen gelungen. Dazu verwendeten wir zunächst Derivate von Hexacarbonylchrom und -wolfram mit Dimethylphosphido- und Dimethylarsenido-Liganden. Die photochemisch leicht zugänglichen reaktiven Komplexe $(CO)_5M—E(CH_3)_2—Sn(CH_3)_3$ (1) ergeben mit den Halogeniden $(CH_3)_2E'Cl$ die Lewis-Basen $(CO)_5M—E(CH_3)_2—E'(CH_3)_2$ (3). Auch die Reaktion der Komplexe $(CO)_5M—E(CH_3)_2Cl$ (2) mit den Zinnverbindungen $(CH_3)_2E'—Sn(CH_3)_3$ führt zu (3). Aus den Verbindungen (3) lassen sich wiederum photochemisch mit Hexacarbonylmetall in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe (4) erhalten.

[*] Dr. H. Vahrenkamp und Dipl.-Chem. W. Ehrl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1