

Mesomerie-Stabilisierung durch die Isocyan-Gruppe keine Rolle spielt; vgl.: H. M. Walborsky u. M. P. Periasamy, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3711 (1974). Anmerkungen bei der Korrektur (21. November 1974): [128] Inzwischen wurde als erstes Vinylisocyanid (63) *E/Z*- $\beta$ -Styrylisocyanid (63a) mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/*n*-Pentan/Äther bei  $-110^{\circ}\text{C}$   $\alpha$ -metalliert (nachgewiesen durch Abfangen mit Methyljodid, Trimethylchlorsilan, Kohlendioxid und Carbonylverbindungen); D. Stafforst, Dissertation, Universität Göttingen, voraussichtlich 1975. [129] 3- und 4-Pyridyl-methylisocyanid werden durch Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran bei  $-70^{\circ}\text{C}$  metalliert. Die Umsetzung mit Carbo-nylverbindungen (bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ) ergibt Oxazoline vom Typ (59), welche mit

überschüssiger Base bei  $0^{\circ}\text{C}$  Ringöffnung zu *N*-[1-(3-Pyridyl-1-alkenyl)]form-  
amiden (bzw. den 4-Pyridyl-Derivaten) (71), 3- bzw. 4-Pyridyl statt  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  
erleiden. Die Sequenz mit anschließender saurer Hydrolyse von (71) erlaubt  
die Eintopf-Synthese von 3- und 4-Pyridyl-alkyl- oder -aryl-ketonen vom  
Typ (76), 3- oder 4-Pyridyl statt  $\text{CO}_2\text{R}$ , mit 60–80% Ausbeute; U. Schöll-  
kopf, E. Eilers u. K. Hantke, unveröffentlicht.

[130] Vgl. dazu auch: M. Suzuki, M. Miyoshi u. K. Matsumoto, J. Org. Chem.  
39, 1980 (1974).

[131] Über eine Synthese von 3-Amino-4-hydroxycumarinen aus (15) über  
Oxazole berichten: K. Matsumoto, M. Suzuki, M. Miyoshi u. K. Okumura,  
Synthesis 1974, 500.

## ZUSCHRIFTEN

### Innerkristallines Reaktionsvermögen der Phylloidikieselsäure ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) $_{\infty}$

Von Gerhard Lagaly, K. Beneke, P. Dietz und Armin Weiss<sup>[\*]</sup>

Die Charakterisierung fester Kieselsäuren ist im allgemeinen schwierig: Häufig sind die  $\text{Si-OH}$ -Gruppen thermisch wenig stabil, so daß bereits bei schwachem Erwärmen die Struktur durch Kondensation zu Siloxangruppen  $\text{Si-O-Si}$  verändert wird. Ihre Acidität ist gering; bei Versuchen zur quantitativen Bestimmung in wässrigem Milieu läßt sich eine Siloxan-Spaltung nicht sicher ausschließen, und viele Reagentien sprechen auf  $\text{Si-OH}$ -Gruppen bei etwas dichter Packung nicht mehr quantitativ an.

Eine Ausnahme machen die kristallinen Phylloidikieselsäuren, deren Schichtengitter charakteristische Intercalationskomplexe liefern. Am deutlichsten ausgeprägt ist diese Eigenschaft bei der natürlichen und synthetischen Kieselsäure „H-Magadiit“ ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ )<sup>[1]</sup>.

Wir berichten im folgenden über die „Phylloidikieselsäure“ ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) $_{\infty}$ . Nach den Röntgenogrammen sind drei Formen zu unterscheiden<sup>[2–5]</sup>, von denen wir vor allem Form II untersucht haben. Sie entsteht aus pulverförmigem  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bei Einwirkung von 80proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung<sup>[2]</sup>.

Aus dem relativ scharfen Pulverdiagramm der Form II ergeben sich nach Verfeinerung die Achsen (vgl. <sup>[3]</sup>)  $a_0 = 5,64$ ,  $b_0 = 14,63$  und  $c_0 = 29,71 \text{ \AA}$ .  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind wie in den Tonmineralen so zu Schichten verknüpft, daß zwölfgliedrige Siloxanringe entstehen<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz zu den „Tetraederschichten“ in den Tonmineralen ragen aber hier die freien Tetraederspitzen ( $\text{Si-OH}$ -Gruppen) abwechselnd nach oben und unten aus der Schicht heraus. Die Schichten der freien Säure sind stark gefaltet; Schichtabstand  $d_L = b/2 = 7,3 \text{ \AA}$ .

Im Vergleich mit H-Magadiit sind die Phylloidikieselsäuren wesentlich reaktionsträger. Sie reagieren mit Formamid, Acetamid, Harnstoff, Pyridin, Pyridin-*N*-oxid und deren Methyl- oder Äthylderivaten nicht direkt zu Intercalationskomplexen. Bei der Umsetzung mit stärkeren Basen läßt sich nicht sicher entscheiden, ob einfache Intercalationskomplexe oder in einer Säure-Base-Reaktion neue Silicate unter Erhaltung der Schichtstruktur gebildet werden. So wird z. B. durch Einwirkung wässriger Hydrazinlösungen  $d_L$  in Abhängigkeit ihres Wassergehalts von  $7,3 \text{ \AA}$  auf  $9,8$ – $10,5 \text{ \AA}$  vergrößert (Tabelle 1). Die Zunahme des Schichtabstands ist von gleicher Größenordnung wie beim Kaolinit (von  $7,15$  auf  $10,4 \text{ \AA}$ )<sup>[6]</sup>. Beim Auswaschen mit Wasser erhält man die Phylloidikieselsäure

zurück. Methylhydrazin ( $\text{pK}_B = 7,9$ ) erhöht den Schichtabstand auf  $10,0 \text{ \AA}$ , mit *N,N'*-Dimethylhydrazin ( $\text{pK}_B = 7,5$ ) findet keine Reaktion statt. Dies macht deutlich, daß die Basenstärke allein nicht ausschlaggebend ist, sondern sterische Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

Tabelle 1. Schichtabstände  $d_L$  und Herstellungsbedingungen von Intercalationsverbindungen der Phylloidikieselsäure ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) $_{\infty}$ .

Zwischenschicht- verbindung	$d_L$ [ $\text{\AA}$ ]	Herstellung	$\text{pK}_B$ [a]
$\text{N}_2\text{H}_4$	10,5 10,1 <sub>5</sub> 10,0 9,9 9,8 9,8	direkte Umsetzung mit	
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$	10,0	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}$	5,8
		Methylhydrazin	7,9
$\text{NH}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ Piperazin	9,8 10,0 10,9 11,0	direkte Umsetzung mit	
		Ammoniak (1 N, [a])	4,8
		Methylamin (40 %, [a])	3,3
		Äthylamin (33 %, [a])	3,2
Piperidin Pyridin Cyclohexylamin Anilin	11,6 13,4 18,3 22,0	durch Verdrängung von	
		Äthylamin	2,9
		Butyl- oder Hexylamin	8,7
		Äthyl-, Butyl- oder Hexylamin	3,7
		Butylamin	9,4

[a] Wäßrige Lösung

Wässriges  $\text{NH}_3$ , Methylamin sowie Äthylamin reagieren unter Aufweitung des Schichtabstandes auf  $9,8$ ,  $10,0$  bzw.  $10,9 \text{ \AA}$ . Längerkettige Amine lassen sich hingegen nicht direkt einsetzen. Läßt man allerdings auf die Äthylaminverbindung einen Überschuß von Propylamin einwirken, so wird das Äthylamin aus dem Schichtzwischenraum verdrängt, und es bildet sich die Propylaminverbindung; der Schichtabstand wächst dabei von  $10,9$  auf  $17,1 \text{ \AA}$ . Analog kann aus der Propylamin- die Butylaminverbindung und aus dieser die Pentylaminverbindung etc. hergestellt werden („proping open“<sup>[7]</sup>). Die Verdrängungsreaktionen sind umkehrbar.

Abbildung 1 gibt die Schichtabstände der *n*-Alkylaminverbindungen mit  $n = 1$  bis 18 C-Atomen in der Alkylkette an. Sie nehmen für  $n > 2$  nahezu linear mit der Kettenlänge zu. Die mittlere Schichtabstandszunahme beträgt  $2,8 \text{ \AA}/\text{CH}_2$ . Dieser Wert ist deutlich höher als der Maximalwert  $2,5 \text{ \AA}$ , den man für eine bimolekulare Anordnung von Alkylaminmolekülen im Schichtzwischenraum erwartet, wenn ihre Längsachsen senkrecht zu den Silicatschichten ausgerichtet sind. Offenbar ist dies bei den Alkylamin-Komplexen der Phylloidikieselsäure nicht der Fall. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Ketten gegen

[\*] Prof. Dr. G. Lagaly und K. Beneke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60  
Prof. Dr. A. Weiss und Dipl.-Chem. P. Dietz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1–3

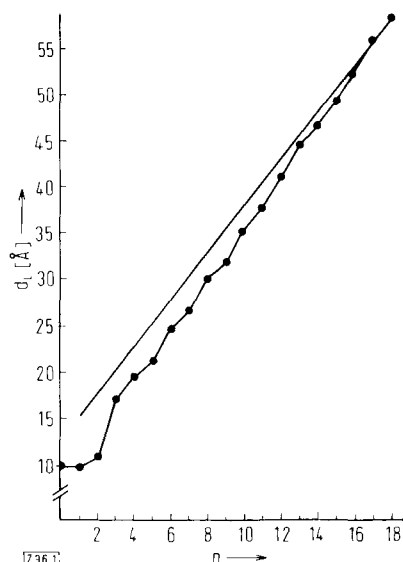
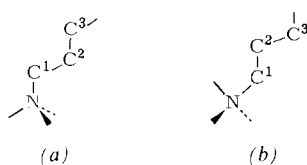


Abb. 1. Schichtabstände  $d_L$  von Intercalationsverbindungen der Phyllosilikiesäure mit prim. n-Alkylaminen in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der C-Atome in der Alkylkette: ● — Meßwerte; — berechnet für bimolekulare Schichten mit senkrecht angeordneten Alkylketten nach  $d_L = 9.8 + 2 \cdot 1.26 \cdot n + 3$  [Å] (9.8 = Schichtabstand der  $\text{NH}_3$ -Verbindung, 1.26 = Projektion der C—C-Bindung auf die Kettenlängsachse, 3 = van-der-Waals-Radius der Methylengruppe).

die Silicatschicht geneigt sind und der Neigungswinkel mit der Kettenlänge zunimmt und gegen  $90^\circ$  strebt. Dies zeigt sich auch in den Absolutwerten: Ausgehend von der  $\text{NH}_3$ -Verbindung ( $d_L = 9.8 \text{ Å}$ ) errechnet man für senkrecht stehende Ketten mit z. B. 8 bzw. 18 C-Atomen in der n-Alkylgruppe 33.0 bzw. 58.2 Å; gefunden wurden 30.0 bzw. 58.4 Å. Wahrscheinlich erzwingt die Anpassung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen an die gewellte Silicatschicht eine Schrägstellung der kürzeren Alkylketten, die mit zunehmender Kettenlänge und van-der-Waals-Energie aufgehoben wird. Eine ähnliche Änderung in der Anordnung wurde auch bei Übergangsmetalldisulfid-Alkylamin-Komplexen gefunden<sup>[8]</sup>. Für die Schrägstellung der kürzeren Alkylketten spricht auch die Alternanz des Schichtabstandes. Die Abstandszunahme  $\Delta d_L = d_L(n+1) - d_L(n)$  ist für ungerade  $n$  größer als für gerade  $n$ . Dies weist auf eine bestimmte Orientierung ( $b$ ) der  $-\text{NH}_2$ -Gruppen zur Silicatschicht hin<sup>[9]</sup>.



Eine Stauchung der kürzeren Alkylketten durch Einbau von *gauche*-Bindungen scheidet wohl aus, weil dieser Effekt normalerweise bevorzugt bei langen Alkylketten<sup>[10]</sup> auftritt.

Aus der Äthyl- oder Butylaminverbindung können auch andere Aminkomplexe hergestellt werden (Tabelle 1).

In einigen Fällen werden bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen der Phyllosilikiesäure, z. B. mit Dimethylsulfoxid, die (0k0)-Interferenzen sehr stark verbreitert oder die Präparate sogar amorph. Vermutlich wird durch starke Wechselwirkung der eingelagerten Moleküle mit den Kieselsäureschichten deren Faltung verändert und die parallele Lagerung in weiten Bereichen zerstört. Beim Entfernen der eingelagerten Moleküle kann sich die ursprüngliche Ordnung nicht wieder einstellen — es entstehen bisher unbekannte parakristalline Kieselsäuren.

Zumeist jedoch sind solche Einlagerungsverbindungen gut geordnet, und durch vorsichtiges Abdampfen der eingelagerten Komponente oder Extraktion mit einem inerten Lösungsmittel

läßt sich die ursprüngliche Kieselsäure in einem mehr oder weniger gut geordneten Zustand zurückgewinnen.

Auch aus den n-Alkylaminverbindungen ist das Amin mit wasserfreiem Äthanol auswaschbar. Dies spricht für das Vorliegen echter Intercalationsverbindungen und gegen die Bildung von n-Alkylammoniumsilicaten durch direkte Säure-Base-Reaktion. Wahrscheinlich fungieren die freien d-Orbitale der Si-Atome als Acceptoren gegenüber den eingelagerten Lewis-Basen. Möglicherweise kommen die Intercalationsverbindungen der kristallinen Kieselsäuren als Modelle für Adsorptionssysteme mit amorphen  $\text{SiO}_2$ -Präparaten in Frage.

Die innerkristalline Reaktivität der Phyllosilikiesäure und die Strukturstabilität bei Einlagerungsreaktionen werden stark durch das Herstellungsverfahren beeinflusst. Die Dikieselsäure entsteht aus  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  nicht nur durch Umsetzung mit 80proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>, sondern z. B. auch mit 40proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1N HCl oder  $\text{H}^+$ -Ionenaustauschern bei Raumtemperatur. Im Röntgendiagramm unterscheiden sich die Interferenzen der Präparate lediglich in der Schärfe. Trotzdem ergeben sie — mit Ausnahme des erstgenannten — mit Hydrazinhydrat weitgehend röntgenamorphe Produkte; wahrscheinlich ist die Faltung der Schichten weniger regelmäßig und sind die Bereiche mit gleicher Faltungsrichtung wesentlich kleiner. Alterungserscheinungen<sup>[3,4]</sup> hängen vermutlich ebenfalls mit der Gleichmäßigkeit und Größe der Faltungsbereiche zusammen.

Eingegangen am 17. Mai 1974 [Z 96]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ : 53352-59-3 /  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ : 53352-60-6 /  
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$ : 53352-61-7 /  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ : 53352-62-8 /  
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ : 53352-63-9 /  
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Piperazin}$ : 53352-64-0 /  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Piperidin}$ : 53352-65-1 /  
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Pyridin}$ : 53352-66-2 /  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cyclohexylamin}$ : 53352-67-3 /  
 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Anilin}$ : 53352-68-4.

- [1] G. Lagaly, K. Beneke u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 28b, 234 (1973).
- [2] R. Schwarz u. E. Menner, Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 1477 (1924).
- [3] F. Liebau, Z. Kristallogr. 120, 427 (1964).
- [4] F. Wödicke u. F. Liebau, Z. Anorg. Allg. Chem. 335, 178 (1965).
- [5] M.-Th. Le Bihan, A. Kalt u. R. Wey, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 94, 15 (1971).
- [6] A. Weiss, W. Thielepape, W. Ritter, H. Schäfer u. G. Göring, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 183 (1963).
- [7] G. W. Brindley u. S. Ray, Amer. Mineral. 49, 106 (1964).
- [8] A. Weiss u. R. Ruthardt, Z. Naturforsch. 28b, 249 (1973).
- [9] G. Lagaly u. A. Weiss, Kolloid Z. Z. Polym. 238, 485 (1970).
- [10] G. Lagaly u. A. Weiss, Angew. Chem. 83, 580 (1971); 85, 915 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 558 (1971); 12, 850 (1973).

## Anionenstruktur des sogenannten Ammoniumdimolybdates $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Von Imme Knöpnadel, Hans Hartl, Wolf-Dietrich Hunnius und Joachim Fuchs[\*]

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  kristallisiert aus einer  $60^\circ\text{C}$  warmen konzentrierten Lösung von Ammoniumheptamolybdat,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der Ammoniak und Ammoniumchlorid zugefügt wurde, in farblosen Täfelchen<sup>[1]</sup>.

Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  enthält zwei Formeleinheiten. Ihre Gitterkonstanten sind:  $a = 7.261 \pm 0.001$ ,  $b = 7.961 \pm 0.001$ ,  $c = 7.326 \pm 0.001 \text{ Å}$ ;  $\alpha = 82.63 \pm 0.05$ ,  $\beta = 94.47 \pm 0.05$ ,  $\gamma = 114.64 \pm 0.05^\circ$ .

[\*] Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Dr. W.-D. Hunnius und Dipl.-Chem. I. Knöpnadel  
 Institut für Anorganische Chemie FB 21 — WE 1 der Freien Universität  
 1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

Die Struktur wurde anhand dreidimensionaler Diffraktometerdaten unter Auswertung von 3607 unabhängigen Reflexen aufgeklärt und bis zum R-Wert 5.4% verfeinert.

Das Salz enthält kein dimeres, sondern ein *polymeres* Anion, in dem MoO<sub>6</sub>-Oktaeder und MoO<sub>4</sub>-Tetraeder zu Ketten verbunden sind (Abb. 1). Die Verknüpfung ist völlig andersartig als in dem aus Schmelzen darstellbaren Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, das ebenfalls tetraedrische und oktaedrische Bauelemente enthält<sup>[2]</sup>.

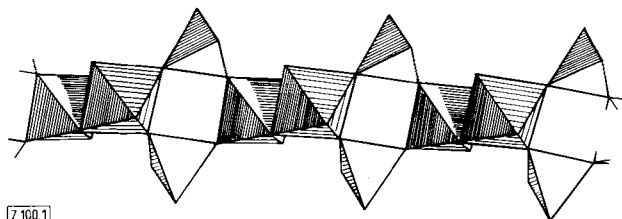


Abb. 1. Anionenstruktur von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Zwei MoO<sub>6</sub>-Oktaeder sind durch eine gemeinsame Kante [Sauerstoffatome O<sup>6</sup> und O<sup>6'</sup>; vgl. Abb. 2] über ein Symmetriezentrum zu einer Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Einheit verbunden. Die Mo<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Einheiten sind stufenförmig durch jeweils zwei MoO<sub>4</sub>-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome [O<sup>3</sup> bzw. O<sup>7</sup>] zu unendlichen Ketten verbrückt. Die Abstände zwischen den Molybdänatomen betragen 3.518 [Mo<sup>1</sup>—Mo<sup>2</sup>] und 3.169 Å [Mo<sup>2</sup>—Mo<sup>2</sup>]. Die Molybdän-Sauerstoff-Abstände zeigt Abbildung 2. Die Anionenketten sind über ein System von Wasserstoffbrückenbindungen durch Ammonium-Ionen miteinander vernetzt. Die Abstände der Stickstoffatome zu nächstbenachbarten Sauerstoffatomen betragen 2.79 bis 2.99 Å.

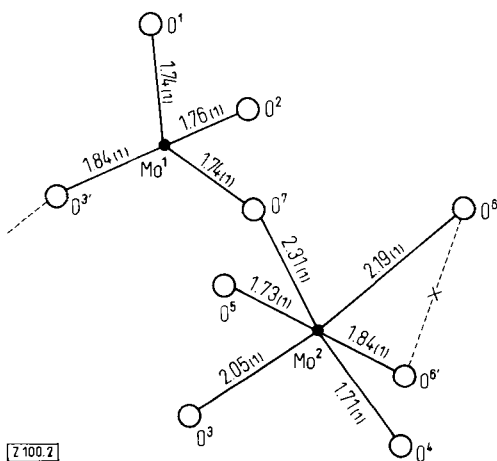


Abb. 2. Molybdän-Sauerstoff-Abstände [Å] in (Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>; in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle.

Die Verbindung wird zweckmäßig unter Angabe des „Base-Säure-Verhältnisses“ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O:MoO<sub>3</sub>=1:2 als Ammonium-(1:2)-molybdat bezeichnet. Die Kenntnis ihrer Struktur ist von Interesse für das Verständnis der Bildung von Polyanionen in wässriger Lösung.

Eingegangen am 21. Juni 1974 [Z 100]

CAS-Registry-Nummern:  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 27546-07-2.

[1] W.-D. Hunnius, Z. Naturforsch., im Druck.

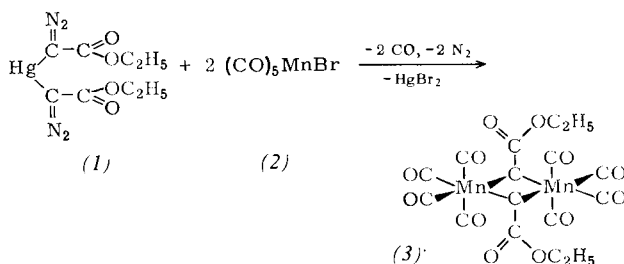
[2] I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 4, 1066 (1950); M. Seleborg, ibid. 21, 499 (1967).

## Pentacarbonylmanganbromid – ein Organometall-Abfangreagens für Äthoxycarbonylcarbin<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang Anton Herrmann<sup>[\*]</sup>

Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (1) ergibt bei der UV-Photolyse in Cyclohexen Folgeprodukte, die auf die intermediäre Bildung von Äthoxycarbonylcarbin (Äthoxycarbonylmethylidin) zurückgeführt werden<sup>[2]</sup>. Es ist nun gelungen, diese extrem reaktive Zwischenstufe erstmals direkt abzufangen.

Setzt man die Diazoverbindung (1) mit Pentacarbonylmanganbromid (2) im Molverhältnis 1:2 in Diäthyläther um, so isoliert man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts eine blaßgelbe, gut kristallisierende, im festen Zustand bis etwa 130°C luftbeständige Neutralverbindung, der nach Totalanalyse und osmotrischer Moleku-



largewichtsbestimmung die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>Mn<sub>2</sub> zukommt. Aufgrund der analytischen Daten sowie der im folgenden aufgeführten Argumente ist dem neuen Komplex die Struktur (3) zuzuschreiben, in der zwei Tetracarbonylmangan-Fragmente über zwei Äthoxycarbonylcarbin-Liganden symmetrisch verbrückt sind.

1. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz; 33°C) treten die Methylenprotonen als Quartett bei τ = 5.64 ppm, die Methylprotonen als Triplet bei τ = 8.65 ppm im Intensitätsverhältnis 2:3 auf (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; int. TMS). Eine Behinderung der freien Rotation der Estergruppen um die C—C-Achsen kann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bis -70°C nicht beobachtet werden.

2. Im Massenspektrum (70 eV; Direkteinlaß bei 120°C; T<sub>0</sub> = 40–60°C) tritt neben dem Molekül-Ion M (m/e = 504) u.a. die vollständige Fragmentierungssequenz M – n CO (n = 1–8) auf. Demzufolge enthält (3) acht metallgebundene Carbonylgruppen.

3. Das IR-Spektrum (n-Hexan) weist übereinstimmend mit der gruppentheoretischen Voraussage für ein Molekül der Punktgruppe D<sub>2h</sub> vier Banden im Bereich der ν<sub>CO</sub>-Fundamentalschwingungen auf (B<sub>3u</sub>(a): 2076 m, B<sub>1u</sub>: 2004 sst, B<sub>3u</sub>(b): 1993 s-st, B<sub>2u</sub>: 1956 cm<sup>-1</sup> sst), die nach Lage und Intensität den IR-Absorptionen der isostrukturellen Komplexe [(CO)<sub>4</sub>MX]<sub>2</sub> (M = Mn, Tc, Re; X = Cl, Br, J) gleichen<sup>[3]</sup>.

4. Die Anzahl errechneter und gefundener Raman-aktiver ν<sub>CO</sub>-Fundamentalschwingungen stimmt überein: Die vier Emissionsbanden (B<sub>2g</sub>: 2090 sst, B<sub>1g</sub>: 1999 sst, A<sub>g</sub>(a): 1954 m, A<sub>g</sub>(b): 1935 cm<sup>-1</sup> m) fallen infolge des für (3) wegen Zentrosymmetrie geltenden Alternativverbots nicht mit IR-aktiven Absorptionen zusammen.

5. Die aus der vorgeschlagenen Struktur resultierende hochsymmetrische Ladungsverteilung wird durch annähernde Dipollosigkeit von (3) bestätigt (μ = 0.18 ± 0.15 Debye; Cyclohexan, 25°C).

[\*] Dr. W. A. Herrmann

Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31