

digen Brücken-S-Atomen 2.178(6) bis 2.239(6) Å, zum dreibindigen S-Atom 2.212(6) Å. Die Abstände von Sn zu den zweibindigen S-Atomen sind mit 2.710(8) bis 3.047(8) Å kürzer als die zum dreibindigen S-Atom [2.956(6) und 3.093(6) Å]. Die W...Sn- und Sn...Sn-Abstände betragen 3.508(2) und

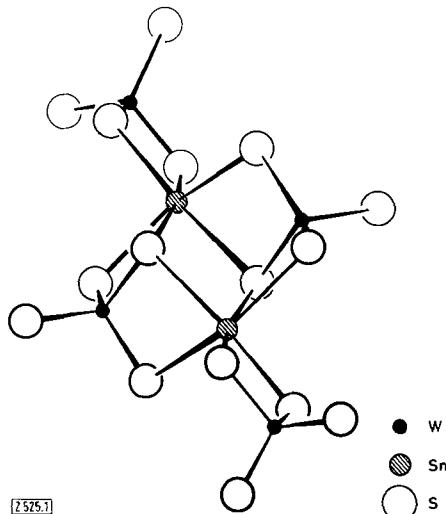
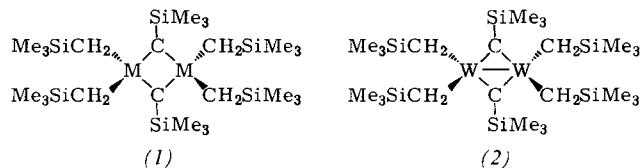


Abb. 1. Struktur des dimeren Anions $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$.

$\text{CR}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{R})_2$, $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, durch Umsetzung von MCl_5 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Diethylether/Petrolether erhalten^[1]. Ihre NMR-Spektren legten die Struktur (1) nahe, die durch Röntgen-Strukturanalyse des Niobkomplexes bewiesen wurde^[2]. Der viergliedrige M_2C_2 -Ring kann als quasiaromatisch angesehen werden, eine direkte Metall-Metall-Bindung ist nicht erforderlich.

Wir haben nun eine neue Alkylmetallverbindung dieses Typs durch Umsetzung von Wolfram(IV)-chlorid mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$ in Tetrahydrofuran synthetisiert^[3]. Im ^1H -



NMR-Spektrum des rotbraunen, polykristallinen Komplexes $(\text{RCH}_2)_2\text{W}(\mu\text{-CR})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{R})_2$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$, beobachtet man drei Signale bei $\tau = 9.72, 9.87$ und 9.45 (Intensitätsverhältnis 18:4:9) für $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{W}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{W}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\text{W}$. Charakteristisch für die Struktur (2) ist das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1), insbesondere die starke Ent-

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten von Alkylmetallverbindungen [a].

	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{W}_2(\text{CSiMe}_3)_2$ [b]	2.20	3.00	354
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Nb}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.41	3.98	406
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ta}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.63	4.97	406
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{Mo}_2$	4.60	65.0	
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$ [c]	4.70	79.6	

[a] Varian XL-100, 25.14 MHz; Lösung in C_6D_6 ; δ -Werte (in ppm, $\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 129$ ppm).

[b] $J^{183}\text{W}^{13}\text{C} = 74$ Hz.

[c] $J^{183}\text{W}^{13}\text{C} = 79$ Hz.

4.647(2) Å. Die viergliedrigen Ringsysteme WS_2Sn und SnS_2Sn sind eben.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist infolge der nicht äquivalenten WS_4^- -Liganden kompliziert und konnte daher nicht zur Strukturermittlung verwendet werden. Im IR-Spektrum treten im Bereich der WS -Valenzschwingung starke und charakteristische Banden auf bei 491 und 485 [$\nu(\text{WS}_{\text{frei}})$] sowie 462, 440, 434 und 422 cm^{-1} [$\nu(\text{WS}_{\text{Brücke}})$].

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 525]

CAS-Registry-Nummern:
(1) : 60364-01-4.

[1] H. Vaahenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

Tetrakis(trimethylsilylmethyl)bis(μ -trimethylsilylmethyldi)wolfram^[**]

von Richard A. Andersen, A. Lee Galyer und Geoffrey Wilkinson^[*]

Als erste Metallkomplexe mit brückenbildenden Carbinliganden wurden die Verbindungen $(\text{RCH}_2)_2\text{M}(\mu$ -

[*] Prof. Dr. G. Wilkinson, Dr. R. A. Andersen und Dr. A. L. Galyer
Department of Chemistry

Imperial College of Science and Technology
South Kensington, London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde von der Hercules Inc. sowie vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

schirmung der Brücken-Carbinkohlenstoffatome. In Tabelle 1 sind zum Vergleich auch die Daten der Verbindungen $(\text{RCH}_2)_3\text{M} \equiv \text{M}(\text{CH}_2\text{R})_3$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, mit Metall-Metall-Bindung^[4] aufgeführt. Der neue Wolframkomplex, in dem die Metallatome wie in den entsprechenden Niob- und Tantalkomplexen formal fünfwertig sind, ist diamagnetisch, was auf eine zusätzliche W—W-Einfachbindung schließen lässt.

Daß das Molekül sowohl Alkyl- als auch Alkylidingeruppen enthält, wird durch das Ergebnis der Deuteriolyse bestätigt. Der Wolframkomplex wird im festen Zustand oder in Dekalin-Lösung von D_2O nicht angegriffen, reagiert aber mit 6 M D_2SO_4 unter Bildung von Me_4Si (76 % D_1 , 8.8 % D_2 , 14 % D_3 ; massenspektrometrisch bestimmt). Der Tantalkomplex reagiert bereits mit D_2O zu Me_4Si (74 % D_1 , 8.8 % D_2 , 16 % D_3). Der Niobkomplex ist gegen Wasser beständig, bildet aber mit Chlor $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ und Me_3SiCl ^[1].

Setzt man WCl_6 , WCl_5 oder WCl_4 mit $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$ in Petrolether um, so erhält man nicht den Carbinkomplex, sondern nur $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$. Hingegen entsteht in Tetrahydrofuran aus WCl_6 und $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$ ein rotes Öl, das nach seinem ^1H -NMR-Spektrum sowohl $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$ als auch den Carbinkomplex enthält; Chromatographie in Petrolether an neutralem Al_2O_3 ergibt aber nur das erstgenannte Produkt.

Für die Deprotonierung der Me_3SiCH_2 -Gruppe erscheinen Ether aufgrund ihrer Basizität als Solvens besonders geeignet. Eine Deprotonierung von Methylengruppen wurde auch bei

den Reaktionen von Tetrabenzyltitan mit Tribenzylaluminium^[5] sowie eines Neopentyltantalderivats mit Neopentyllithium^[6] beobachtet.

Arbeitsvorschrift:

Zur Suspension von 2.20 g (6.4 mmol) WCl_4 ^[7] in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man 10.3 ml einer 1.25 M Lösung von Bis(trimethylsilylmethyl)magnesium (13 mmol) in Diethylether. Nach 12 h Röhren wird die Lösung eingeengt und der feste Rückstand 24 h im Vakuum auf 70–100°C erhitzt. Extraktion mit Petrolether (K_p 40–60°C) ergibt eine braunrote Lösung, die filtriert, auf ca. 1 ml konzentriert und auf –70°C gekühlt wird. Es bildet sich ein rotbrauner, polykristalliner, glasiger Festkörper,

der sich bei 140–150°C/10^{–3} Torr sublimieren läßt: $C_{24}H_{62}Si_2W_2$, Ausbeute 0.5 g.

Eingegangen am 24. März 1976 [Z 464]

- [1] W. Mowat u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1120.
- [2] F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 1477.
- [3] Die Verbindung wurde auch von M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine u. B. R. Stults synthetisiert, persönliche Mitteilung.
- [4] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, M. J. Hill, M. Yagupsky u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 533.
- [5] P. Pino, G. Consiglio u. H. J. Ringger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 509.
- [6] R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 96, 6796 (1974); L. J. Guggenberger u. R. R. Schrock, ibid. 97, 2935 (1975).
- [7] Dargestellt durch Umsetzung von WCl_6 mit der stöchiometrischen Menge $W(CO)_6$ in siedendem Chlorbenzol.

RUNDSCHAU

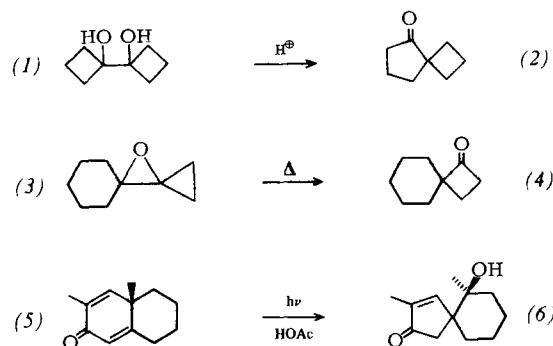
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über den Einfluß der Isotopensubstitution auf die Diffusion in Flüssigkeiten berichten R. Mills und K. R. Harris. Wenn man die Isotopenzusammensetzung eines diffundierenden Moleküls ändert und die daraus resultierende Änderung seiner Beweglichkeit mißt, kann man den Einfluß der Masse auf die Diffusionsgeschwindigkeit erfassen. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt von Faktoren wie Masse, Form und Wechselwirkungspotentialen ab. Wenn die diffundierenden Moleküle verschieden sind, wird der Einfluß der Masse gewöhnlich überdeckt. Die meisten Selbstdiffusionsdaten lassen sich mit der klassischen Theorie erklären. Bei der Diffusion von Tracern spielt die Massenänderung kaum eine Rolle. [The Effect of Isotopic Substitution on Diffusion in Liquids. Chem. Soc. Rev. 5, 215–231 (1976); 52 Zitate]

[Rd 881 –F]

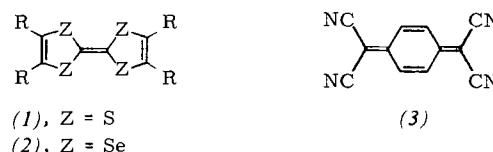
Über die Synthese von Spiroverbindungen mit Kohlenstoffgerüst durch Umlagerungen gibt A. P. Krapcho einen Überblick. Die sauer katalysierten Reaktionen umfassen u. a. Pinakolummlagerungen [(1) → (2)]; Beispiele für thermische Umlagerungen finden sich u. a. bei Oxiranen [(3) → (4)] und Alkenen.



Spiroverbindungen lassen sich auch durch photochemische Anregung cyclischer kreuz-konjugierter Dienone und anderer Verbindungen gewinnen [(5) → (6)], ebenso durch Reduktions-, Solvolyse- und Eliminierungsreaktionen. [Synthesis of Carbocyclic Spiro Compounds via Rearrangement Routes. Synthesis 1976, 425–444; 184 Zitate]

[Rd 885 –M]

Die Synthese von Tetrathiafulvalenen (1) und Tetraselenafulvalenen (2) behandeln M. Narita und C. U. Pittman, Jr. in einer Übersicht. Zu (1) führen u. a. die Entprotonierung von 1,3-Dithioliium-Ionen und die Entschwefelung von 2-Thioxo-1,3-dithiolen mit P^{III}-Verbindungen. Analog sind die Verbindungen (2) aus 2-Selenoxo-1,3-diselenolen zu erhalten. (1)



und (2) interessieren vor allem, weil sie mit Tetracyanochinodimethan (3) und anderen Elektronenacceptoren Charge-Transfer-Komplexe bilden, die sich bei Raumtemperatur in elektrischer und optischer Hinsicht wie eindimensionale Metalle verhalten. [Preparation of Tetrathiafulvalenes (TTF) and their Selenium Analogs – Tetraselenafulvalenes (TSF). Synthesis 1976, 489–514; 91 Zitate]

[Rd 886 –M]

Mit Reaktionen an Einkristalloberflächen befaßt sich G. A. Somorjai. Katalytische und andere Reaktionen an festen Oberflächen können nur dann verstanden werden, wenn man die Elementarschritte der chemischen Reaktionen an festen Oberflächen kennt. Bewährt hat sich die Kombination von Untersuchungen der Oberflächenstruktur und -zusammensetzung mit der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Reaktionsweges. Für die beschriebenen Studien werden frisch gespaltene Metall-Einkristalle verwendet. Ihre Oberfläche wird vor und nach der Reaktion untersucht. Das Gas oder Gasgemisch wird in Form eines Molekularstrahls zugeführt, dessen Streuung und Zusammensetzung sich verfolgen lassen. [Reactions on Single-Crystal Surfaces. Acc. Chem. Res. 9, 248–256 (1976); 42 Zitate]

[Rd 888 –L]