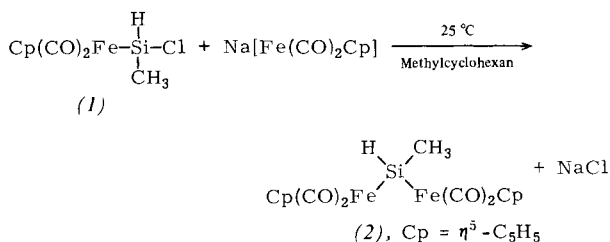


Zweikernige Eisenkomplexe mit unsymmetrisch substituierter Silandiyl-Brücke^[*]

Von Wolfgang Malisch und Wolfgang Ries^[*]

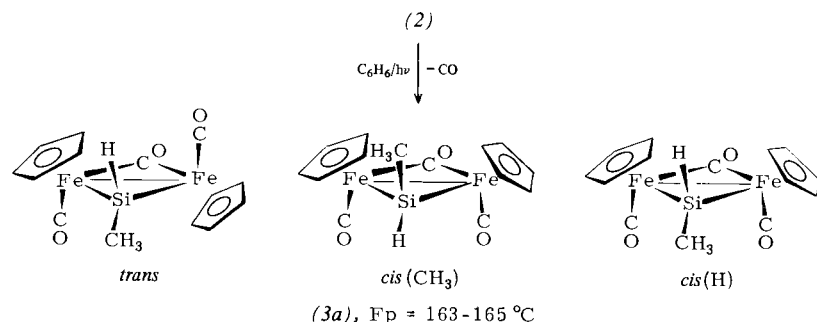
Für Komplexe mit R₂E-Gruppen (E=Ge, Sn, Pb) als Brückenliganden zwischen Übergangsmetallzentren gibt es zahlreiche Beispiele^[2], hingegen nur wenige für entsprechende Komplexe mit Si-Brücken^[3]. Wir fanden jetzt, daß ausgehend von Chlorsilyl-Eisenkomplexen des Typs (1)^[4] durch nucleophile Metallierung mit dem extrem reaktiven Anion [Cp(CO)₂Fe][⊖]^[5] in einfacher Weise über Silicium verbrückte Zweikernkomplexe synthetisiert werden können, wenn die Chlorsilylgruppe noch mindestens ein Wasserstoffatom enthält und die Reaktanden heterogen in Methylcyclohexan umgesetzt werden.



Das als orangegelbe Kristalle isolierbare Diferriosilan (2), Fp=89–90°C, zeigt in der Reihe Pentan, Cyclohexan, Benzol und Toluol zunehmende Löslichkeit und besitzt nach Aussage des IR-Spektrums im gelösten Zustand (Cyclohexan) C₁-Symmetrie^[6]. Durch ¹³C-NMR-Spektroskopie läßt sich der prochirale Charakter^[11] der Cp(CO)₂Fe-Gruppen nachweisen. Die ungewöhnliche Lage der νSiH-Schwingungsbande bei 2025 cm⁻¹ kennzeichnet sie als starke Donoren.

Von diesem „Übergangsmetalleffekt“ rührt auch die ausgeprägte Austausch tendenz der stark hydridischen Si-H-Funktion her, die durch CCl₄ oder Ph₃C[⊕]BF₄[⊖] unter sehr milden Bedingungen (in Benzol, 25°C) halogeniert wird^[1].

Am Tageslicht wandelt sich (2) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung unter CO-Verlust langsam in die cyclische Spezies (3a) um, in der die beiden Eisenatome zusätzlich durch eine CO-Brücke und eine direkte Bindung miteinander verknüpft sind. Diese Umwandlung läßt sich photochemisch beträchtlich beschleunigen^[17].



Das ¹H-NMR-Spektrum von (3a) in Benzol enthält neben vier Cyclopentadienyl-Signalen je drei HSi- und CH₃-Signale (als Quartett bzw. Dublett) und beweist so, daß das Ringsystem in Lösung als ein Gemisch aller drei in Frage kommenden Stereoisomere vorliegt^[18]. Eine Si-

gnalzuordnung (vgl. Tabelle 1) ist nur für die *trans*-Form zweifelsfrei möglich (zwei C₅H₅-Signale gleicher Intensität). Unter der Annahme sterischer Begünstigung der *cis*(H)-Form ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 56/*cis*(H):26/*cis*(CH₃):18/*trans*. Sofort nach dem Lösen von kristallinem (3a) aufgenommene Spektren zeigen nur die beiden *cis*-Isomere [86/*cis*(H):14/*cis*(CH₃)], die Gleichgewichtskonzentration der *trans*-Form wird erst nach ca. 20 min erreicht. Demnach läuft bereits bei Raumtemperatur eine – prinzipiell sowohl aus der *cis*(H)- als auch der *cis*(CH₃)-Form mögliche – *cis*/*trans*-Isomerisierung ab^[9].

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der μ-Silandiyl-Eisenkomplexe (2), (3a) und (3b) [a].

(2): ¹H-NMR (C₆H₆): δC₅H₅=4.37 (s, 10H); δCH₃=1.14 (d, 3H), ³J_{HCSiH}=3.6; δHSi=5.46 (q, 1H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δC₅H₅=84.3; δCH₃=12.0; δ₁CO=216.52; δ₂CO=216.65. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δSi=62.8. – IR (Cyclohexan): νCO=1990 (vs), 1952 (s), 1943 (s), 1935 (m) cm⁻¹.

(3a): ¹H-NMR (C₆D₆):

	δC ₅ H ₅ (s, 5H bzw. 10H)	δCH ₃ (d, 3H)	³ J _{HCSiH} (q, 1H)	δSiH (q, 1H)
<i>trans</i>	δ ₁ =4.37	δ ₂ =4.29	1.38	3.6
<i>cis</i> (H)	4.16	1.47	3.8	7.77
<i>cis</i> (CH ₃)	4.09	1.24	3.7	6.91

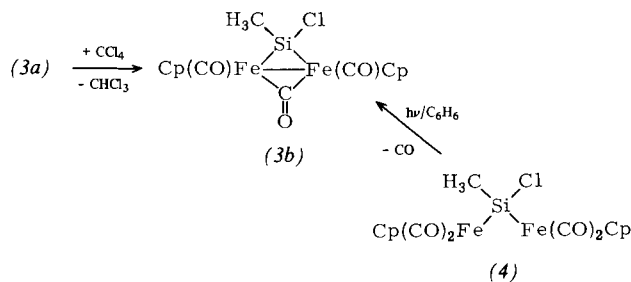
IR (Cyclohexan): νCO=1999 (w), 1976 (vs), 1958 (s), 1939 (s), 1794 (sh) cm⁻¹.

(3b): ¹H-NMR (C₆D₆): *trans*: δC₅H₅=4.42, 4.28 (s, 5H); δCH₃=1.62 (s, 3H) / *cis*(Cl): δC₅H₅=4.23 (s, 10H); δCH₃=1.71 (s, 3H) / *cis*(CH₃): δC₅H₅=4.03 (s, 10H); δCH₃=1.59 (s, 3H). – IR (Cyclohexan): νCO=2000 (w), 1980 (vs), 1968 (sh), 1946 (s), 1791 (vs) cm⁻¹.

[a] Chemische Verschiebungen zu niedrigerem Feld rel. TMS int.; Kopplungskonstanten in Hz. Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

Wasserstoffaustausch an der Silandiyl-Brücke von (3a) erfolgt in Einklang mit dem noch geringeren Si–H-Valenzschwingungswert (νSiH=2015 cm⁻¹) rascher als bei der offenkettigen Spezies (2).

Einwirkung von CCl₄ liefert glatt den chlor-substituierten Cyclus (3b), Fp=183–185°C, der thermisch sowie solvolytisch deutlich stabiler als das Hydrosilan (3a) ist und bei dem sich das Isomerengleichgewicht weiter zugunsten der *cis*(X)-Form verschiebt [83/*cis*(Cl):5/*cis*(CH₃):12/*trans*]. Das



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. W. Ries
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Derivat (3b) kann auch aus (4)^[1] durch Photolyse erzeugt werden.

Arbeitsvorschrift

(2): Zu 1.57 g (6.12 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHCH}_3\text{Cl}^{[4]}$ in 50 ml Methylcyclohexan gibt man 1.58 g (7.88 mmol) trockenes $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[5]}$, rührt unter Lichtausschluß 6 d bei 25°C, filtriert von Unlöslichem ab, dampft im Vakuum ein und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Pentan. Ausfrieren bei -78°C ergibt 1.43 g (59%) (2).

(3a): 492 mg (1.24 mmol) (2) in 60 ml Benzol werden ca. 6 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt, wobei entstehendes Kohlenmonoxid mit einem N_2 -Strom aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Die filtrierte Lösung wird auf 7 ml eingengt und (3a) mit 5 ml Pentan bei Raumtemperatur gefällt. Die tiefroten Kristalle werden zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 271 mg (59%).

(3b): 270 mg (0.73 mmol) (3a) werden bei 25°C 30 min in 5 ml CCl_4 belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile, mehrmaligem Extrahieren des festen Rückstands mit 10 ml Toluol/Methylcyclohexan (1:1) und Ausfrieren bei -78°C werden 242 mg (82%) (3b) erhalten.

Eingegangen am 3. November,
in veränderter Form am 10. November 1977 [Z 881]

- [1] Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 12. Mitteilung: W. Malisch, W. Ries, Chem. Ber., im Druck.
- [2] R. D. Adams, M. D. Brice, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 13, 1080 (1974).
- [3] B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, J. Chem. Res. (S) 1, 148 (1977); C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, Adv. Organomet. Chem. 11, 253 (1973).
- [4] W. Malisch, M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).
- [5] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, J. Am. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).
- [6] Die νCO -Banden (Tabelle 1) zeigen mit sinkender Wellenzahl monoton abnehmende Intensität. Vgl. N. Flitcroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1130.
- [7] Eine analoge Cyclisierungsreaktion wurde bereits an $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ -verbrückten Komplexen beobachtet: R. C. Job, M. D. Curtis, Inorg. Chem. 12, 2514 (1973).
- [8] Dieser Befund wird durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in C_6D_6) bestätigt: $\delta\text{C}_5\text{H}_5 = 83.83, 84.27, 84.86, 85.30$; $\delta\text{CH}_3 = 7.89, 8.97, 10.09$; $\delta\text{CO}_{\text{terminal}} = 212.57$.
- [9] Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Aktivierungsparameter dieses Vorgangs soll klären, ob die Isomerisierungen *cis/cis* und *cis/trans* voneinander unabhängige Prozesse sind.

Kristallstruktur von Sb_2O_5 [**]

Von Martin Jansen[*]

Die Natur des Antimon(v)-oxids blieb bisher umstritten, denn obwohl das System $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ mehrfach und mit verschiedenen Methoden untersucht worden ist^[1], fehlt es noch an gesicherter Kenntnis der darin auftretenden Phasen sowie ihrer Homogenitätsbereiche. Bei neuen präparativen und strukturanalytischen Untersuchungen konnten erstmals die Kristallstrukturen von Sb_2O_5 und $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3/5\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Sb}_5\text{O}_{12}\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^{[2]}$ bestimmt werden.

Raumgruppe, Gitterkonstanten und Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle von Sb_2O_5 sind: $\text{C}2/c$; $a = 1455$,

[*] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$b = 478.2$, $c = 2289$ pm, $\beta = 90^\circ$; $Z = 20$. Da Reflexe hkl mit ungeradem l nur für den Fall $l = 5$ und auch dann nur mit geringer Intensität zu finden sind, läßt sich eine Subzelle mit $a' = a$, $b' = b$, $c' = c/2$ angeben. Daraus folgt, daß von den 3347 vermessenen unabhängigen Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K α , Graphitmonochromator, ω -Scan) nur 1243 Nettointensitäten $> 1.5 \sigma(I)$ besitzen. Alle untersuchten Einkristalle waren mikroverzerrt, die Strukturaufklärung gelang mit Patterson- und Fourier-Methoden.

Im Gegensatz zu As_2O_5 ^[3] sind in Sb_2O_5 alle Kationen oktaedrisch koordiniert ($d_{\text{Sb-O}} = 191\text{--}208$ pm), die Koordinationszahlen von Sauerstoff gegenüber Antimon betragen 2 und 3. In Abbildung 1 ist die Kristallstruktur von Sb_2O_5 , Blickrichtung längs $[010]$, wiedergegeben. Man erkennt „Schichten“ mit Rutilstruktur, die über gemeinsame Oktaederecken miteinander verknüpft sind. Die Beziehungen zum Rutil-Typ werden deutlicher, wenn man sich – im Sinne der in das Bild eingezeichneten Pfeile – durch Translationen die Rutilstruktur vollständig regeneriert vorstellt. Die Möglichkeit, auf diese Weise Kristallstrukturen von Oxiden der Zusammensetzung MO_{2+x} vom Rutil-Typ abzuleiten, wurde bereits diskutiert^[4].

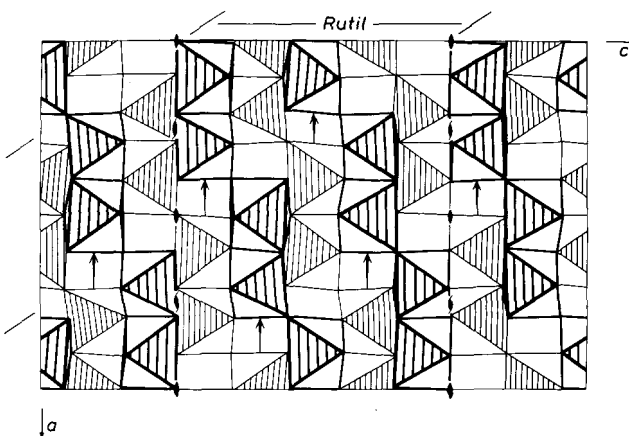


Abb. 1. Kristallstruktur von Sb_2O_5 , Blickrichtung längs $[010]$.

Mit Sb_2O_5 liegt das erste Pentoxid eines Hauptgruppenelementes vor, das bezüglich der Koordinations- und Verknüpfungsprinzipien mit dem entsprechenden Oxid eines Nebengruppenelementes, nämlich $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ ^[5], übereinstimmt.

Experimentelles

Unsere Befunde bestätigen frühere Angaben^[1b], nach denen Sb_2O_5 unter Normaldruck nicht darstellbar ist.

Zur Darstellung von kristallinem Sb_2O_5 wurde Antimon-(III)-oxid (p.a. Merck) in einem Stahlautoklaven (Korundfingertiegel, gasdurchlässig mit einem Korundstopfen verschlossen) erhitzt; der Autoklav (Volumen: 20 ml, Probenvolumen einschließlich Korundtiegel: 6 ml) war mit 9 ml flüssigem Sauerstoff beschickt. Reaktionsdauer und -temperatur: 3 Wochen bei 700°C.

Eingegangen am 4. Januar 1978 [Z 900]

- [1] a) G. Jander, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 127, 68 (1923); A. Simon, E. Thaler, ibid. 161, 113 (1927); H. E. Swanson, M. I. Cook, E. H. Evans, J. H. de Groot, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539-10, 10 (1969); b) D. J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse, F. W. D. Woodhams, Can. J. Chem. 50, 690 (1972); E. Schwarzmann, H. Rumpel, W. Berndt, Z. Naturforsch. B 32, 617 (1977).
- [2] M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [3] M. Jansen, Angew. Chem. 89, 326 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 314 (1977); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.