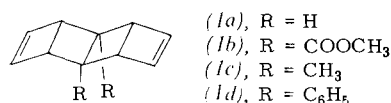
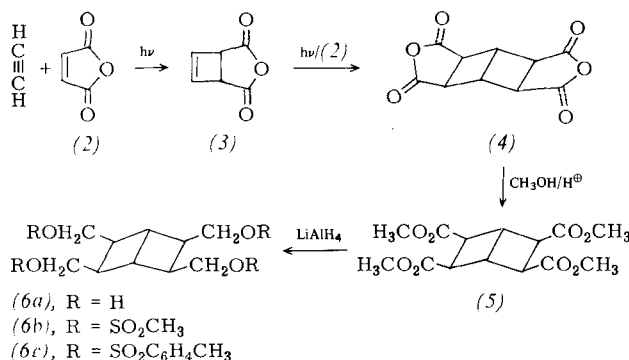


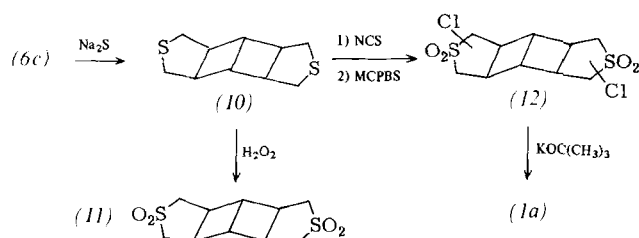
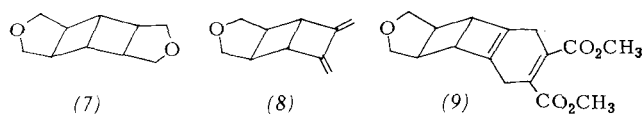
werden. Pterodactyladien (1a) ließ sich auf diese Weise nicht synthetisieren. Wir berichten hier über einen dritten Syntheseweg, auf dem auch (1a) erhalten werden kann.



Maleinsäureanhydrid (2) addiert sich photochemisch an Acetylen; dabei entsteht (3) und schließlich das Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivat (4)^[3]. (Photolysebedingungen: Aceton, Benzophenon, 700W-Hg-Hochdruckbrenner, Solidex-Filter, (3): -30°C, (4): Raumtemperatur.)



Umsetzung mit CH₃OH/H⁺ führt zum all-*exo*-Ester (5) [¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.4 (C-1, C-4), 45.8 (C-2, C-3, C-5, C-6)], der sich mit LiAlH₄/Tetrahydrofuran (THF) zu (6a), Fp = 134°C, reduzieren läßt. Bei der Herstellung des Sulfonates (6c), Fp = 147°C, aus dem Alkohol (6a) entsteht als Nebenprodukt der Bisether (7), Fp = 62°C. Das Sulfonat (6b), Fp = 134°C, reagiert mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Dien (8) [¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.75 (mc; 2H, CH=CH₂), 2.85 (s; 2H, CH=C=), 3.19-4.00 (m; 4H, CH₂-O-), 4.68 (s; 2H, =CH₂), 5.10 (s; 2H, =CH₂)], das mit Acetylendicarbonylsäuremethylester das Diels-Alder-Addukt (9),



Fp = 152°C, ergibt. (6c) läßt sich mit wasserfreiem Natriumsulfid in DMSO zum Bisthioether (10), Fp = 126°C, cyclisieren, der mit H₂O₂ (Perhydrol)/Natriumwolframat in Eisessig zum Sulfon (11), Fp = 288°C, oxidiert wird. Da sich die Chlorierung des Sulfons (11) als problematisch erwies, wurde der Bisthioether (10) mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) chloriert. Der hydrolyseempfindliche, doppelt chlorierte Bisthioether wurde nicht isoliert, sondern direkt

mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBS) zum chlorierten Sulfon (12), Fp = 214°C (Zers.), umgesetzt. Die doppelte Ramberg-Bäcklund-Ringverengung zu (1a) gelingt mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF. (1a) liegt in einem Gemisch mit vier weiteren, nicht identifizierten Produkten vor, von denen es durch präparative Gaschromatographie (OV 17, 105°C) separiert werden kann. (1a) ist eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit [¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 2.40 (m eng; 2H, 1-H, 6-H), 3.10 (m eng; 4H, allylisch), 6.35 (m eng; 4H, olefinisch)]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 45.3 (C-1, C-6), 48.6 (C-2, C-5, C-7, C-10), 141.2 (C-3, C-4, C-8, C-9). - ¹J_{C-1,H} = 153, ¹J_{C-2,H} = 156, ¹J_{C-3,H} = 171 Hz. - MS (70 eV): *m/z* = 130 (5%, M⁺), 129 (39%, M-H), 128 (68%, M-H₂), 52 (100%, M-C₆H₅).

Aus den ¹³C-H-Kopplungskonstanten kann der Hybridisierungsgrad der entsprechenden C-H-Bindungen bestimmt werden. Die Werte für C-1 (30% s-Charakter) und C-2 (31% s-Charakter) unterscheiden sich von denen für Cyclobutan (¹J_{C,H} = 134 Hz, 26% s-Charakter); sie sind ähnlich groß wie im Cuban (¹J_{C,H} = 153 Hz, 30% s-Charakter^[4]). Kraftfeldrechnungen^[5] ergeben für (1a) eine Bildungswärme von 141 kcal/mol und eine Spannungsenergie von 113 kcal/mol. (1a) ist thermisch instabil; es zersetzt sich ab 130°C, wobei das stabilste Thermolyseprodukt Naphthalin ist^[6].

Eingegangen am 26. Februar 1981 [Z 816]

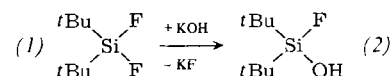
- [1] H.-D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 85, 615 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 572 (1973); J. Meinwald, J. Mioduski, Tetrahedron Lett. 1974, 3839.
- [2] H.-D. Martin, M. Hekman, Tetrahedron Lett. 1978, 1183.
- [3] G. Koltzenburg, P. G. Fuss, J. Leitich, Tetrahedron Lett. 1966, 3409; W. Hartmann, Chem. Ber. 102, 3974 (1969).
- [4] E. W. Della, P. T. Hine, J. Org. Chem. 42, 2940 (1977).
- [5] N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971).
- [6] Ein intermediär auftretendes Thermolyseprodukt zeigt ¹H-chemische Verschiebungen, die auf *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 89, 4804 (1967)) hinweisen.

Das erste Lithium-fluorosilanolat - ein Baustein zur gezielten Siloxansynthese^[**]

Von Uwe Klingebiel^[*]

Die Kondensation von Silanolen R₃SiOH und Silandiol R₂Si(OH)₂ ist ein gängiger Weg zur Synthese acyclischer und cyclischer Polysiloxane^[1]. Mit zunehmender Substituentengröße steigt die thermische Beständigkeit der Silanole. So kondensiert z. B. Di-*tert*-butylsilandiol nur unter drastischen Bedingungen^[2,3]. Cyclische Kondensationsprodukte wurden dabei bisher nicht erhalten^[3].

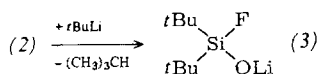
Eine günstige Methode zur Synthese von Di-*tert*-butylsilandiol ist die Reaktion von Di-*tert*-butyldifluorsilan (1) mit KOH im Molverhältnis 1:2. Beim Molverhältnis 1:1 entsteht in hohen Ausbeuten das beständige Fluorsilanol (2)^[4]. Es bildet bei Raumtemperatur farblose, leicht sublimierbare Kristalle.



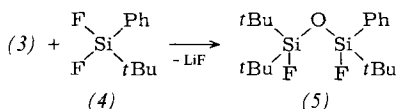
[*] Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 3, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

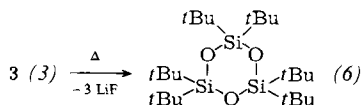
Mit *tert*-Butyllithium reagiert (2) quantitativ unter Abspaltung von Isobutan zum unerwartet stabilen Lithium-di-*tert*-butylfluorsilanolat (3)^[5], das bei 238 °C unter teilweiser Zersetzung schmilzt.



Lithium-fluorsilanolate sind, wie die Umsetzung von (3) mit *tert*-Butyl(difluor)phenylsilan (4) zum unsymmetrisch substituierten (5)^[6] zeigt, ein wertvoller Synthesebaustein für den stufenweisen Aufbau von Siloxanen.



Der bisher sterisch am stärksten überladene Silicium-Sauerstoff-Ring (6)^[7] ist durch thermische LiF-Abspaltung aus (3) herstellbar.



Arbeitsvorschrift

(2)^[4]: Zu 0.1 mol (1) in 100 mL Petrolether (PE) wird unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 0.1 mol KOH in Plätzchenform gegeben. Nach Auflösen der KOH-Plätzchen (ca. 8 h) wird der Petrolether im Vakuum abgedampft und (2) bei Raumtemperatur und 0.01 Torr sublimiert. (2) sublimiert auch langsam unter Normaldruck im Glasgefäß; Ausbeute ca. 80% [Nebenprodukt: (tBu)₂Si(OH)₂]; Fp = 40 °C.

(3)^[5]: Zu 0.1 mol (2) in 50 mL PE wird bei Raumtemperatur unter Rühren 0.1 mol *tert*-C₄H₉Li (15proz. Lösung in Pentan) getropft. Das abgespaltene Isobutan wird in einer Kühlfalle kondensiert. (3) läßt sich durch Umkristallisation aus Hexan oder durch Vakuumsublimation reinigen; Ausbeute 95%; Fp = 238 °C (Zers.).

(5)^[6]: 0.1 mol (4) in 50 mL PE wird unter Rühren mit einer Aufschlämmung von 0.1 mol (3) in 100 mL Hexan versetzt. (5) wird destillativ gereinigt; Ausbeute 95%; Kp = 115 °C/0.5 Torr.

(6)^[7]: 0.1 mol (3) wird bei 230–240 °C 1 h getempert. Anschließend wird aus der Schmelze bei 0.1 Torr sublimiert. (6) sublimiert neben nicht zersetztem (3) und wird durch Umkristallisation aus PE (80–100 °C) gereinigt; Ausbeute 30%; Fp = 297 °C.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 819]

- [1] I. Haiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems I, Wiley-Interscience, London 1970.
 [2] C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1952, 2840; M. Weidenbruch, H. Pesel, D. V. Hieu, Z. Naturforsch. B 35, 31 (1980).
 [3] L. H. Sommer, L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc. 76, 1030 (1954).
 [4] (2), MS (70 eV): *m/z* = 178 (31%, M⁺); ¹H-NMR (in CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 1.07 (tBu, J_{HF} = 1.07 Hz), 3.32 (OH); ¹⁹F-NMR (C₆F₆ int.): δ = 5.73; ²⁹Si-NMR (in CH₂Cl₂/C₆F₆, TMS int.): δ = -6.38 (J_{SiF} = 312.61 Hz).
 [5] (3), MS (70 eV): *m/z* = 178 (13%, [M - Li, + H]⁺); ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): δ = 1.15 (tBu); ²⁹Si-NMR (TMS int.): δ = -18.36 (J_{SiF} = 294.5 Hz).

- [6] (5), MS (70 eV): *m/z* = 358 (17%, M⁺); ¹H-NMR (in CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 0.10 (Si tBu, J_{HF} = 0.5 Hz), 0.11 (Si (tBu)₂, J_{HF} = 1 Hz), 7.5 (C₆H₅); ¹⁹F-NMR (C₆F₆ int.): δ = 7.9, 12.5.
 [7] (6), MS (70 eV): *m/z* = 417 (100%, [M - tBu]⁺); ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): δ = 1.98.

Hexamerer Molybdäntetrachlorid

Von Ulrich Müller^[*]

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstag gewidmet

Von Molybdäntetrachlorid wurden bisher zwei Modifikationen gefunden: α-MoCl₄, das wahrscheinlich aus linearen Ketten von kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut ist^[1], und β-MoCl₄, das als Schichtengitter beschrieben wurde, in dem drei Mo-Atome statistisch vier Positionen einnehmen und kationische und anionische Bereiche - [Mo₂Cl₆]²⁺ bzw. [MoCl₆]²⁻ - vorliegen sollten^[2]. Theoretische Überlegungen zu Strukturmöglichkeiten von Tetrahalogeniden^[3] führten nun zu einer Revision der β-MoCl₄-Struktur.

Kristalle von β-MoCl₄, die unter genauer Einhaltung der früher beschriebenen Bedingungen^[2] hergestellt wurden, zeigen ein Röntgenbeugungsmuster von scharfen Reflexen, starken diffusen Linien und schwachen diffusen Linien, welche das Vorliegen einer eindimensionalen Fehlordnung anzeigen. Behandelt man die Intensitätsmaxima, die sich auf den starken diffusen Linien befinden, wie scharfe Reflexe, so ergeben diese zusammen mit den tatsächlich scharfen Reflexen die früher beschriebene^[2] Elementarzelle (trigonal, *a* = 605, *c* = 1172 pm). Bei fehlgeordneten Kristallen ist die tatsächliche Struktur nur zu ermitteln, wenn man den Intensitätsverlauf auf den diffusen Linien untersucht^[4]; die Maxima darauf können nicht ohne weiteres wie scharfe Reflexe behandelt werden. Die scharfen Reflexe allein reichen zur Strukturbestimmung nicht aus, sie liefern nur ein statistisch gemittelttes Strukturmodell^[4]. Im Falle von β-MoCl₄ müssen außerdem noch die schwachen diffusen Linien berücksichtigt werden; sie erfordern eine Verdoppelung der Gitterkonstanten *a* und *b* auf *a* = *b* = 1209 pm.

Ein Vergleich dieser Gitterkonstanten mit den Erwartungswerten für die theoretisch vorhergesagten Struktur-

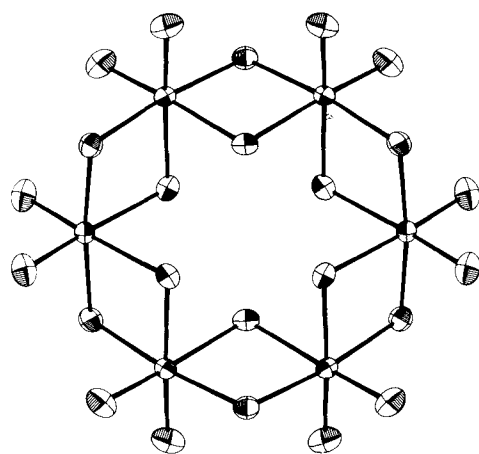


Abb. 1. [MoCl₄]₆-Molekül in β-MoCl₄; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 68% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 21 °C.

[*] Prof. Dr. U. Müller
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg