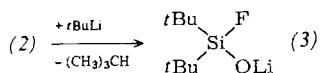
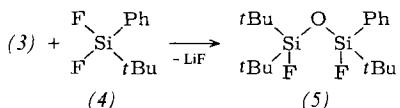


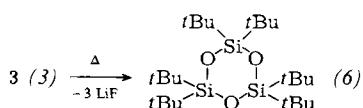
Mit *tert*-Butyllithium reagiert (2) quantitativ unter Abspaltung von Isobutan zum unerwartet stabilen Lithium-di-*tert*-butylfluorsilanat (3)<sup>[5]</sup>, das bei 238 °C unter teilweiser Zersetzung schmilzt.



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



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



#### Arbeitsvorschrift

(2)<sup>[4]</sup>: 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<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>]; Fp = 40 °C.

(3)<sup>[5]</sup>: Zu 0.1 mol (2) in 50 mL PE wird bei Raumtemperatur unter Rühren 0.1 mol *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (15proz. Lösung in Pentan) getropft. Das abgespaltene Isobutan wird in einer Kühlfalle kondensiert. (3) lässt sich durch Umkristallisation aus Hexan oder durch Vakumsublimation reinigen; Ausbeute 95%; Fp = 238 °C (Zers.).

(5)<sup>[6]</sup>: 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)<sup>[7]</sup>: 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 zersetzen (3) und wird durch Umkristallisation aus PE (80–100 °C) gereinigt; Ausbeute 30%; Fp = 297 °C.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 819]

- [6] (3), MS (70 eV):  $m/z=358$  (17%,  $M^+$ ); <sup>1</sup>H-NMR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta=0.10$  (*t*Bu,  $J_{\text{HF}}=0.5$  Hz), 0.11 (*Si*(*t*Bu)<sub>2</sub>,  $J_{\text{HF}}=1$  Hz), 7.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.):  $\delta=7.9, 12.5$ .
- [7] (6), MS (70 eV):  $m/z=417$  (100%, [ $M-t$ Bu]<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta=1.98$ .

#### Hexameres Molybdäntetrachlorid

Von Ulrich Müller<sup>[\*]</sup>

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstag gewidmet

Von Molybdäntetrachlorid wurden bisher zwei Modifikationen gefunden:  $\alpha$ -MoCl<sub>4</sub>, das wahrscheinlich aus linearen Ketten von kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut ist<sup>[1]</sup>, und  $\beta$ -MoCl<sub>4</sub>, das als Schichtengitter beschrieben wurde, in dem drei Mo-Atome statistisch vier Positionen einnehmen und kationische und anionische Bereiche – [Mo<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> bzw. [MoCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – vorliegen sollten<sup>[2]</sup>. Theoretische Überlegungen zu Strukturmöglichkeiten von Tetrahalogeniden<sup>[3]</sup> führten nun zu einer Revision der  $\beta$ -MoCl<sub>4</sub>-Struktur.

Kristalle von  $\beta$ -MoCl<sub>4</sub>, die unter genauer Einhaltung der früher beschriebenen Bedingungen<sup>[2]</sup> 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<sup>[2]</sup> Elementarzelle (trigonale,  $a=605$ ,  $c=1172$  pm). Bei fehlgeordneten Kristallen ist die tatsächliche Struktur nur zu ermitteln, wenn man den Intensitätsverlauf auf den diffusen Linien untersucht<sup>[4]</sup>; 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 gemitteltes Strukturmodell<sup>[4]</sup>. Im Falle von  $\beta$ -MoCl<sub>4</sub> 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-

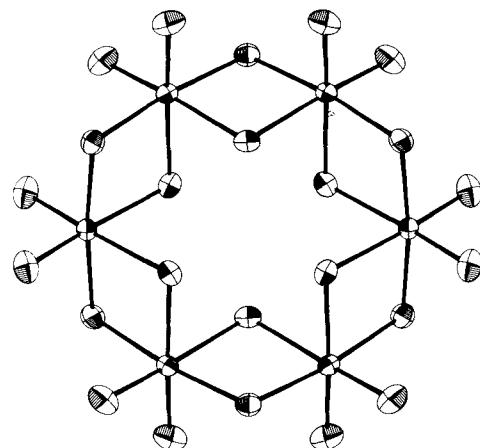


Abb. 1. (MoCl<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-Molekül in  $\beta$ -MoCl<sub>4</sub>; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 68% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 21 °C.

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

möglichkeiten<sup>[3]</sup> macht einen Strukturtyp mit ringförmigen Molekülen  $(\text{MoCl}_4)_6$  wahrscheinlich. Die Analyse des Intensitätsverlaufs auf den diffusen Linien nach einer kürzlich beschriebenen Methode<sup>[5]</sup> bestätigt dies (Verfeinerung bis  $R = 7.2\%$  für 226 Meßpunkte auf diffusen Linien und  $R = 2.8\%$  für 155 scharfe Reflexe).

Unser Strukturmodell zeigt, daß  $\beta\text{-MoCl}_4$  aus hexameren, ringförmigen Molekülen  $(\text{MoCl}_4)_6$  aufgebaut ist (Abb. 1). Die Bindungslängen betragen: Mo—Cl<sub>terminal</sub> 220, Mo—Cl<sub>Brücke</sub> 243 und 251 pm. Die Moleküle sind zu Schichten aneinandergelegt (parallel zur Bildebene von Abb. 1). Die Stapelung der Schichten ist fehlgeordnet, jedoch so, daß die Cl-Atome für sich eine hexagonal-dichteste Kugelpackung bilden. Das bei Verbindungen von Metallen mit Elektronenkonfiguration d<sup>1</sup> und d<sup>2</sup> öfters beobachtete paarweise Zusammenrücken von Metallatomen zwischen benachbarten Oktaedern ist hier nicht erkennbar, die Mo···Mo-Abstände sind mit 367 pm für nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen zu groß; dies ist in Einklang mit den bekannten magnetischen Eigenschaften<sup>[2]</sup>, die eine kaum gestörte d<sup>2</sup>-Konfiguration anzeigen.

Obwohl Molybdäntetrachlorid schon seit längerem bekannt ist und wiederholt untersucht wurde, wußte man bisher nichts über seine Fähigkeit, hexamere Moleküle zu bilden. Es ist auch kein anderes Beispiel für eine Struktur dieser Art bekannt.

Eingegangen am 29. Januar 1981 [Z 822]

- [1] D. L. Kepert, R. Mandyczewsky, Inorg. Chem. 7, 2091 (1968).
- [2] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrl, H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
- [3] U. Müller, Acta Crystallogr. B 37, 532 (1981).
- [4] H. Jagodzinski, Acta Crystallogr. 2, 201, 209 (1949).
- [5] U. Müller, Acta Crystallogr. A 35, 957 (1979).

## Periodierte Cyclosilane

Von Edwin Hengge und Dieter Kovar\*

Periodierte Silane sind bisher nur wenig bekannt und meist unzureichend beschrieben, iodierte Cyclosilane waren völlig unbekannt. Wir konnten jetzt erstmalig die periodierten Cyclosilane  $\text{Si}_4\text{I}_8$ ,  $\text{Si}_5\text{I}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{I}_{12}$  herstellen und charakterisieren<sup>[1]</sup>. Ausgangsmaterial waren die perphenylierten Cyclosilane  $(\text{SiPh}_2)_n$ ,  $n = 4, 5$  und  $6$ , die aus Dichlordiphenylsilan mit Na/K-Legierung oder Li nach Art einer Wurtz-Synthese erhältlich sind. Die Trennung des Reaktionsgemisches gelingt aufgrund von Unterschieden der Löslichkeit:  $(\text{SiPh}_2)_5$  ist leicht,  $(\text{SiPh}_2)_4$  schwer und  $(\text{SiPh}_2)_6$  sehr schwer löslich in Benzol.

Setzt man zu einer benzolischen Lösung oder Aufschlämmung von  $(\text{SiPh}_2)_n$  wasser- und iodfreies Aluminiumiodid und leitet Iodwasserstoff ein, so werden die Phenylgruppen quantitativ gegen Iod ausgetauscht, und es entstehen die entsprechenden Iodsilane:



Etwa vorhandenes freies Iod spaltet den Ring zu kettenförmigen Produkten, wie aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Daten hervorgeht.

Der Katalysator  $\text{AlI}_3$  ist unbedingt erforderlich. Ohne  $\text{AlI}_3$  wird beim leicht löslichen  $(\text{SiPh}_2)_5$  nur die Hälfte der Phenylgruppen abgespalten (im Bombenrohr mit flüssigem HI); auf diesem Weg sind bereits<sup>[2]</sup>  $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{I}_5$  und daraus  $\text{Si}_5\text{Ph}_5\text{X}_5$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{Me}$ ) synthetisiert worden. Die schwer löslichen Edukte  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  und  $\text{Si}_6\text{Ph}_{10}$  reagieren ohne  $\text{AlI}_3$  in noch geringerem Ausmaß mit HI. Die Phenylabspaltung, die als elektrophile Reaktion zu verstehen ist<sup>[3]</sup>, wird demnach durch Aluminiumhalogenide sehr begünstigt.

Die Produkte  $(\text{SiI}_2)_n$ ,  $n = 4, 5, 6$ , sind gelb und außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Die Farbe wird von  $\text{Si}_6\text{I}_{12}$  zu den kleineren Ringen deutlich intensiver und leicht bathochrom verschoben. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Cyclosilane. Der Fünfring ist am leichtesten löslich,  $\text{Si}_4\text{I}_8$  und vor allem  $\text{Si}_6\text{I}_{12}$  sind schwer löslich.

Lediglich von  $\text{Si}_5\text{I}_{10}$  konnte das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Der gemessene Wert paßt gut zu den Werten der übrigen Cyclopentasilane  $\text{Si}_5\text{X}_{10}$  [ $\text{X} = \text{Cl}$  ( $\delta = -1.67$ ), Br ( $-28.08$ ), Ph ( $-34.41$ ), Me ( $-42.12$ ), I ( $-98.55$ ), H ( $-105.53$ )].

Tabelle 1. Raman- und IR-Schwingungen von  $(\text{SiI}_2)_n$ ,  $n = 4, 5, 6$ .

$\text{Si}_4\text{I}_8$		$\text{Si}_5\text{I}_{10}$		$\text{Si}_6\text{I}_{12}$	
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
56 m	55 sh	50 sh	64 m	46 m	110 w
71 s	88 s	60 m	93 s	54 s	235 vs
83 w	229 sh	83 m, w	111 s	62 s	330 m
100 vw	242 vs	100 m	242 vs	98 m	340 sh
115 s	264 w	104 m	304 s	134 vs	395 m
122 w	333 vw	134 vs	390 vs	293 vw	405 s
136 vs	380 w	304 w	400 vs	386 w	468 w
163 vw	400 s	335 w	463 m	407 w	
174 vw	480 m	389 w	475 s	453 w	
208 vw		406 w	488 s	500 w	
327 m		464 w			
344 w, sh		495 w			
388 w					
398 w					
503 w					

Molekulargewichtsbestimmungen, auch massenspektroskopische, waren nicht möglich. Aus schwingungsspektroskopischen Befunden (Zahl und Frequenz der Schwingungen siehe Tabelle 1) geht jedoch die cyclische Struktur hervor. Unter Verwendung von Kraftkonstanten  $f_{\text{SiSi}} = 1.5 \cdot 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $f_{\text{SiI}} = 1.4 \cdot 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  und den zu erwartenden Symmetrien ermöglicht eine Normalkoordinatenanalyse<sup>[4]</sup> eine sehr gute Wiedergabe der gemessenen Frequenzen.

## Arbeitsvorschrift

4 g (5.4 mmol)  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  werden mit 150 mL Benzol und einer Spatelspitze  $\text{AlI}_3$  versetzt. Dann wird von Iod und  $\text{H}_2\text{O}$  befreites HI eingeleitet, bis sich die durch die Reaktionswärme erwärmte Lösung wieder abkühlt. Schon während des Einleitens fällt gelbes  $\text{Si}_4\text{I}_8$  aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird; Ausbeute 5.4 g (87%).  $\text{Si}_4\text{I}_8$  beginnt bei  $184^\circ\text{C}$  (unkorr.) unter Zersetzung zu schmelzen. –  $\text{Si}_5\text{I}_{10}$  und  $\text{Si}_6\text{I}_{12}$  werden analog synthetisiert; Ausbeute (aus 4 bzw. 3 g Edukt) 4.7 g (83%) bzw. 4.1 g (89%), Fp (unkorr.) =  $205^\circ\text{C}$  (Zers.) bzw.  $258^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 26. November 1980 [Z 818]

[\*] Prof. Dr. E. Hengge, Dr. D. Kovar  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)

[1] Perchlorierte und perbromierte Cyclosilane siehe: E. Hengge, D. Kovar, J. Organomet. Chem. 125, C29 (1977); Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 163 (1979).