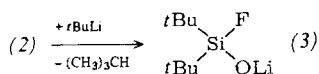
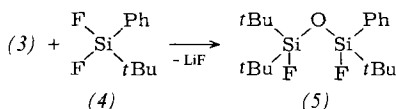


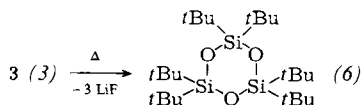
Mit *tert*-Butyllithium reagiert (2) quantitativ unter Abspaltung von Isobutan zum unerwartet stabilen Lithium-di-*tert*-butylfluorsilanolat (3)^[5], das bei 238 °C unter teilweiser Zersetzung schmilzt.



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-

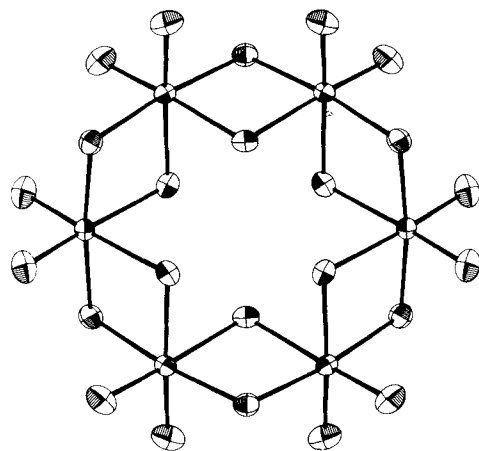


Abb. 1. [MoCl₄]₆-Molekül in β-MoCl₄; Ellipsoide der thermischen Schwingung für 68% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 21 °C.

[*] Prof. Dr. U. Müller

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

möglichkeiten^[3] macht einen Strukturtyp mit ringförmigen Molekülen (MoCl₄)₆ wahrscheinlich. Die Analyse des Intensitätsverlaufs auf den diffusen Linien nach einer kürzlich beschriebenen Methode^[5] 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 β -MoCl₄ aus hexameren, ringförmigen Molekülen (MoCl₄)₆ aufgebaut ist (Abb. 1). Die Bindungslängen betragen: Mo—Cl_{terminal} 220, Mo—Cl_{Brücke} 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 d¹ und d² 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^[2], die eine kaum gestörte d²-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 Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, 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).

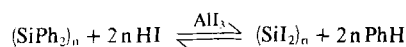
[5] U. Müller, Acta Crystallogr. A 35, 957 (1979).

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 Si₄I₈, Si₅I₁₀ und Si₆I₁₂ herstellen und charakterisieren^[1]. Ausgangsmaterial waren die perphenylierten Cyclosilane (SiPh₂)_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: (SiPh₂)₅ ist leicht, (SiPh₂)₄ schwer und (SiPh₂)₆ sehr schwer löslich in Benzol.

Setzt man zu einer benzolischen Lösung oder Aufschlammung von (SiPh₂)_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 ²⁹Si-NMR-Daten hervorgeht.

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

Der Katalysator AlI₃ ist unbedingt erforderlich. Ohne AlI₃ wird beim leicht löslichen (SiPh₂)₅ nur die Hälfte der Phenylgruppen abgespalten (im Bombenrohr mit flüssigem HI); auf diesem Weg sind bereits^[2] Si₅Ph₅I₅ und daraus Si₅Ph₅X₅ (X=H, OMe, Me) synthetisiert worden. Die schwer löslichen Edukte Si₄Ph₈ und Si₆Ph₁₀ reagieren ohne AlI₃ in noch geringerem Ausmaß mit HI. Die Phenylabspaltung, die als elektrophile Reaktion zu verstehen ist^[3], wird demnach durch Aluminiumhalogenide sehr begünstigt.

Die Produkte (SiI₂)_n, n=4, 5, 6, sind gelb und außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Die Farbe wird von Si₆I₁₂ zu den kleineren Ringen deutlich intensiver und leicht bathochrom verschoben. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Cyclosilane. Der Fünfring ist am leichtesten löslich, Si₄I₈ und vor allem Si₆I₁₂ sind schwer löslich.

Lediglich von Si₅I₁₀ konnte das ²⁹Si-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Der gemessene Wert paßt gut zu den Werten der übrigen Cyclopentasilane Si₅X₁₀ [X=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 (SiI₂)_n, n=4, 5, 6.

Si ₄ I ₈		Si ₅ I ₁₀		Si ₆ 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^[4] eine sehr gute Wiedergabe der gemessenen Frequenzen.

Arbeitsvorschrift

4 g (5.4 mmol) Si₄Ph₈ werden mit 150 mL Benzol und einer Spatelspitze AlI₃ versetzt. Dann wird von Iod und H₂O befreites HI eingeleitet, bis sich die durch die Reaktionswärme erwärmte Lösung wieder abkühlt. Schon während des Einleitens fällt gelbes Si₄I₈ aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird; Ausbeute 5.4 g (87%). Si₄I₈ beginnt bei 184 °C (unkorr.) unter Zersetzung zu schmelzen. - Si₅I₁₀ und Si₆I₁₂ werden analog synthetisiert; Ausbeute (aus 4 bzw. 3 g Edukt) 4.7 g (83%) bzw. 4.1 g (89%), Fp (unkorr.) = 205 °C (Zers.) bzw. 258 °C (Zers.).

Eingegangen am 26. November 1980 [Z 818]

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