

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).

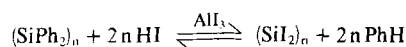
[5] U. Müller, Acta Crystallogr. A 35, 957 (1979).

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]

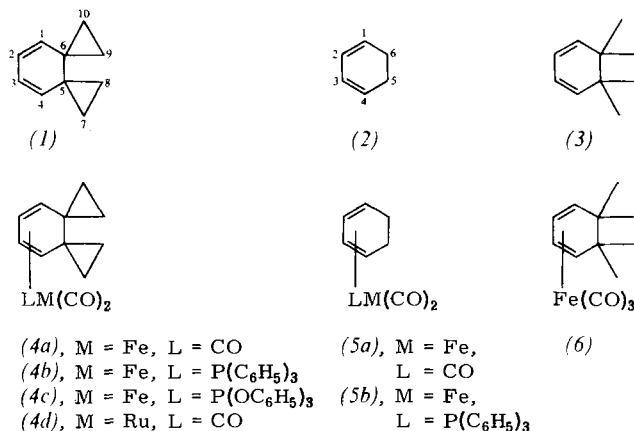
[1] Perchlorierte und perbromierte Cyclosilane siehe: E. Hengge, D. Kovar, J. Organomet. Chem. 125, C29 (1977); Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 163 (1979).

- [2] E. Hengge, H. Marketz, *Monatsh. Chem.* 100, 890 (1969); 101, 528 (1970).
 [3] E. Hengge, H. Eberhardt, *Monatsh. Chem.* 110, 39 (1979).
 [4] E. Hengge et al., noch unveröffentlicht; Normalkoordinatenanalyse für perchlorierte und perbromierte Cyclosilane: K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, *J. Mol. Struct.* 66, 25 (1980); *Spectrochim. Acta A* 34, 1199 (1978).

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien als Ligand in Carbonylübergangsmetall-Komplexen^[**]

Von Detlev Wormsbächer, Frank Edelmann, Dieter Kaufmann, Ulrich Behrens und Armin de Meijere^[*]
 Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (*1a*) [numeriert in Analogie zu (*2*)] liegt wegen der Konjugation der Dieneinheit mit den beiden benachbarten Spirocyclopropyl-Gruppen außergewöhnlich hoch^[1a]. Bekanntermaßen sind Cyclopropyl-Substituenten besonders gute Elektronendonoren gegenüber Elektronenacceptoren^[1b]. Da eine Dien(tricarbonyl)eisen-Gruppe in der Regel ebenfalls als Elektronendonator wirkt^[2], stellten wir uns die Frage, ob und gegebenenfalls wie in Komplexen von (*1*) eine gegenseitige elektronische Beeinflussung der Dien(carbonyl)metall-Einheit und der Spirobicyclopropyl-Gruppe zum Ausdruck kommt.



Der Tricarbonyleisen-Komplex (*4a*) ließ sich problemlos durch Umsetzung von (*1*) mit (Benzylidenaceton)tricarbonyleisen ((bda)Fe(CO)₃)^[3a] und anschließende Chromatographie an Silicagel als orangegelbes Öl in 75% Ausbeute gewinnen. Überraschenderweise bildete sich (*4a*) aus (*1*) als einziges Produkt aber auch mit Fe₂(CO)₉, obwohl unter diesen Bedingungen viele Vinylcyclopropan-Derivate unter Öffnung des Dreirings reagieren^[4]. Analog erhielt man mit (bda)[P(C₆H₅)₃]Fe(CO)₂^[3b] und (bda)[P(OC₆H₅)₃]Fe(CO)₂^[3b] die entsprechenden Komplexe (*4b*) (40%, gelbe Kristalle, Fp = 198–199 °C) bzw. (*4c*) (35%, orangefarbenes Öl). Während Ru₃(CO)₁₂ die thermische Umlagerung von (*1*) zu *o*-Ethylstyrol^[1a] katalysierte, entstand mit dem reaktionsfähigeren Tricarbonyl(1,5-cyclooctadien)ruthenium^[3c] unter milden Bedingungen der Kom-

plex (*4d*) (21%, zitronengelbes Öl). Dagegen ließ sich (*1*) selbst durch Tris(acetonitril)tricarbonylchrom nicht in einen Tricarbonylchrom-Komplex umwandeln, in dem auch die Spirobicyclopropyl-Gruppe als Ligand fungieren müßte^[5].

Aus 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (*3*)^[6], das den gleichen Substitutionstyp aufweist wie (*1*), wurde mit (bda)Fe(CO)₃ ebenfalls der Tricarbonyleisen-Komplex [(*6*)] hergestellt. Die spektroskopischen Daten von (*6*) und die der bekannten Komplexe (*5a*)^[7] und (*5b*)^[8] von 1,3-Cyclohexadien (*2*) wurden zum Vergleich mit denen der neuen Metallcarbonyl-Komplexe (*4a*)–(*4d*) herangezogen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carbonylmetallkomplexe (*4*)–(*7*) und der freien Liganden (*1*)–(*3*) [Numerierung wie in (*1*) und (*2*) eingezeichnet].

Verb.	Solvens [a]	Charakteristische Daten $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ [cm^{-1}] oder δ_{TMS} (Zuordnung)			
IR-Spektrum					
(4a)	I	2048	1984	1970	
(5a)	I	2049	1981	1975	
(4b)	I	1980	1922		
(4b)	II	1974	1898		
(4c)	I	2001	1946		
(5b)	II	1960	1894		
(7b)	V	2113	2065	2059	
¹ H-NMR-Spektrum [b]					
(4a)	III	4.67 (H ^{2,3}),	2.23 (H ^{1,4}),	0.21, 0.15 (H ^{7,8,9,10})	
(4b)	III	4.90	2.07	0.47, 0.36, 0.16, 0.03	
(4c)	III	4.71	2.37	0.19–0.03	
(4d)	III	4.89	2.29	0.07	
(1)	IV	5.92	5.03	0.31, 0.19 (H ^{7,8,9,10})	
(5a)	— [c]	5.22	3.14	1.41, 1.14 (H ^{5,6})	
(5b)	— [d]	4.85	2.50	1.60	
(2)	III	5.83	5.68	1.96	
(6)	III	4.51	2.52	0.91, 0.71	
(3)	IV	5.72	5.31	0.91	
(7b)	V	7.41 (t, H ²), 6.01 (t, H ³), 5.51 (d, H ¹), 3.95 (d, H ⁴), 1.93 (m, H ⁹), 1.63 (dt, H ⁸), 1.18 (m, H ⁵), 0.99 (t, H ¹⁰), 0.73 (dt, H ⁷), 0.61 (dt, H ⁶)			
¹³ C-NMR-Spektrum [b]					
(4a)	III	212.6 (C=O),	83.8 (C ^{2,3}),	72.9 (C ^{1,4}),	
		24.5 (C ^{5,6}),	15.4 (C ^{7,9,8,10}),	12.6 (C ^{8,10/7,9})	
(1)	III	133.7 (C ^{2,3}),	123.6 (C ^{1,4}),	20.8 (C ^{5,6}),	11.6 (C ^{7,8,9,10})
(3)	III	138.8 (C ^{2,3}),	121.0 (C ^{1,4}),	37.3 (C ^{5,6}),	22.3 (C ^{7,8,9,10})
(7b)	V	200.8 (C=O),	110.5 (C ¹),	100.1 (C ³),	95.7 (C ⁵), 85.1 (C ⁶),
		72.7 (C ⁴),	25.6 (C ⁵),	24.6 (C ⁹),	24.4 (C ¹⁰), 13.1 (C ⁷), 10.7 (C ⁸)

[a] I Cyclohexan, II KBr, III C₆D₆, IV CCl₄, V CD₂Cl₂. [b] Detaillierte Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (*4a*) und (*6*): H. Günther, noch unveröffentlicht. [c] F. M. Chaudhari, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* 5, 73 (1966). [d] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 594.

Aus den C≡O-Streckschwingungsfrequenzen von (*4a*), die insignifikant niedriger gefunden wurden als die von (*5a*), würde man allenfalls auf einen unwesentlichen Unterschied der π*-MOs von (*4a*) und (*5a*) schließen^[2]. Auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten lassen keinen anderen Schluß zu. So sind die Signale der Cyclopropylprotonen von (*4a*)–(*4d*) gegenüber denjenigen von (*1*) nur geringfügig (0.1–0.2 ppm) nach höherem Feld verschoben, und die ¹³C-NMR-Signale der Cyclopropyl-C-Atome C7–C10 sind im Komplex (*4a*) sogar tieffeldverschoben. Demnach kann die metallkomplexierte Dieneinheit ihre Elektronendonatorwirkung nicht auf die Spirobicyclopropyl-Gruppe ausüben.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist die Dieneinheit in (*4b*) völlig planar (siehe Abb. 1), wie in derartigen Komplexen üblich^[2]. Der Winkel zwischen dieser Ebene und der C⁴–C⁵–C⁶–C¹-Ebene beträgt ca. 39°; die Bicyclopro-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. D. Wormsbächer, Dipl.-Chem. F. Edelmann, Dr. D. Kaufmann, Dr. U. Behrens
 Fachbereich Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.