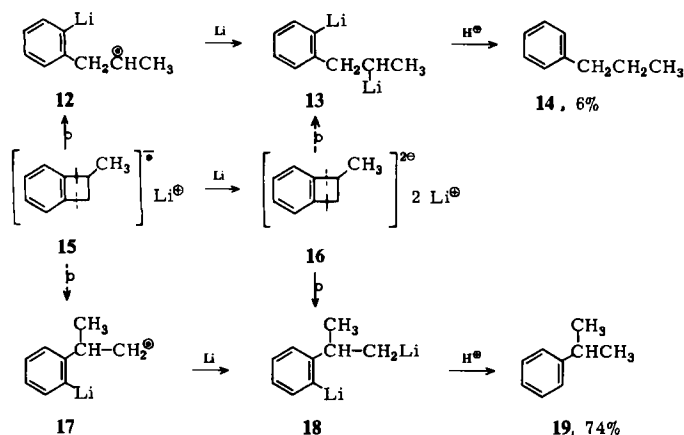


Schema 1.

in diesem Falle jeweils zwei Deuteriumatome. Wegen des Isotopieeffektes wird das Lösungsmittel jedoch wesentlich langsamer zersetzt^[4], so daß dessen nucleophile Spaltung zu den Alkoholen 10 und 11 in den Vordergrund tritt.



Schema 2.

Die Ringöffnung des Benzocyclobutens 1 kann prinzipiell sowohl auf der Stufe des Radikalanions 2 als auch auf der des Dianions 3 erfolgen. Zur Klärung dieser Frage setzten wir α -Methylbenzocyclobuten^[5] mit Li-Pulver in THF um (Schema 2). Der Umsatz betrug nach einer Woche bei Raumtemperatur 10%. Die Bildung von Cumol 19 und *n*-Propylbenzol 14 im Verhältnis von etwa 12:1 spricht für das Dianion 16 als Zwischenstufe, die bevorzugt über die primäre Alkylolithiumverbindung 18 abreagieren dürfte. Bei Öffnung des Ringes bereits auf der Stufe des Radikalanions 15 sollte *n*-Propylbenzol 14 über das sekundäre Radikal 12 als Hauptprodukt entstehen. Daneben werden auch hier die entsprechenden Ethylenaddukte erhalten. Die Umsetzung eines Gemischs von α -Methylbenzocyclobuten und 1 zeigt, daß 1 etwa doppelt so rasch gespalten wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschie-

dener Ansätze sind nicht vergleichbar, da die Ausbeuten stark von der Beschaffenheit des Lithiumpulvers sowie von der Durchmischung abhängen.

Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 179]

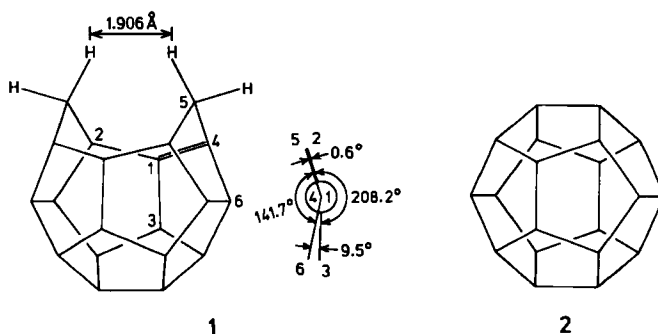
- [1] N. L. Bauld, F. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2788; N. L. Bauld, F. Farr, G. R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* 1970, 625; vgl. auch N. L. Bauld, J. Cessac, C.-S. Chang, F. R. Farr, R. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4561.
- [2] P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 844; P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann, R. Stäheli, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4569.
- [3] A. Maercker, J. Troesch, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) C 1.
- [4] A. Maercker, W. Theysohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 747 (1971) 70.
- [5] P. Schiess, S. Rutschmann, V. V. Toan, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3665, 3669. IUPAC-Nomenklatur: 1-Methyl-1,2-dihydrocyclobutabenzol.

Warnendes Beispiel struktureller Fehlschlüsse infolge kristallographischer Fehlordnung**

Von Otto Ermer*

Fehlorderungserscheinungen erweisen sich bei Kristallstrukturanalysen oft als nicht eindeutig zu klärende Störfaktoren, die zu unzuverlässigen Strukturparametern führen oder im Extremfall sogar die Ableitung eines qualitativ korrekten Strukturmodells verhindern können. Dies sei hier am „spektakulären“ Beispiel der Kristallstrukturanalyse (Raumtemperatur) des Secododecahedrens 1^[1] demonstriert. Empirische Rechnungen mit unserem Kraftfeld^[2] ergaben für 1 ausgeprägte pyramidale Verzerrungen an den C(sp²)-Atomen („out-of-plane bending“; vgl. die berechneten Torsionswinkel im Formeldiagramm) und einen kurzen H...H-Abstand (1.906 Å).

Kristalle von 1 waren optisch isotrop und lieferten Röntgenaufnahmen mit der Laue-Symmetrie m3(T_h), entsprechend einem kubischen Kristallsystem. Die systematischen Auslöschungen ließen auf ein allseitig flächenzentriertes Gitter und die Raumgruppe F23 oder Fm3 schließen. Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurde die Zellkonstante $a = 10.895(5)$ Å gemessen. Mit vier Formeleinheiten C₂₀H₂₀ pro Elementarzelle resultiert eine plausible Dichte $\rho_{\text{ber}} = 1.337 \text{ g cm}^{-3}$ (keine makroskopische Dichtemessung mangels Substanz). Aus diesen Kristalldaten folgt bei geordneter Struktur eine Molekülsymmetrie T bzw. T_h. Diese kann auf das unsymmetrische Secododecahedren 1 selbstverständlich nicht zutreffen, so daß auf eine fehlgeordnete Struktur geschlossen werden muß: Die hohen kristallographischen Symmetrien sind nur mit einer zeitlich und/oder räumlich gemittelten Molekülstruktur zu deuten.



[*] Priv.-Doz. Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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

Eine geordnete Kristallstruktur käme im vorliegenden Fall nur dann in Frage, wenn man annimmt, daß die untersuchten Kristalle nicht aus dem Secododecahedren **1** bestehen, sondern aus dem hochsymmetrischen Dodecahedran **2**^[1]. Gasförmiges **2** hat die Symmetrie I_h ^[2a,3], deren höchstmögliche kristallographisch erlaubte Untergruppe T_h ist. Zunächst hatten wir in der Tat eine geordnete Struktur angenommen, ein Dodecahedran-Kristallstrukturmodell auf der Basis einfacher strukturchemischer und geometrischer Kriterien in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}$ konstruiert und durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen einem Satz von 68 bei Raumtemperatur gemessenen Intensitäten ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung; $\sin \theta/\lambda < 0.48 \text{ \AA}^{-1}$) optimal angepaßt. Der abschließende R -Wert betrug 0.048 ($R_w = 0.051$; $w = 1/\sigma^2(F_0)$; C anisotrop, H isotrop verfeinert)^[4]. Es sei angemerkt, daß direkte Methoden in späteren Testrechnungen ebenfalls geeignete Dodecahedran-Strukturmodelle lieferten. Die sehr plausiblen Ergebnisse der Verfeinerung sind in Figur 1 dargestellt und entsprechen durchaus den Erwartungen für die Kristallstruktur eines in guter Näherung kugelförmigen Kohlenwasserstoffs: hochsymmetrische Raumgruppe, hohe Molekülsymmetrie, (kubisch) dichteste Kugelpackung, relativ starke thermische Bewegung im Kristall und daher etwas verkürzte CC-Bindungslängen^[4].

Atome jeweils parallel einer Dodecaeder-Kante verläuft. Eine über diese Orientierungen gemittelte Struktur unterscheidet sich nur geringfügig von Dodecahedran.

Diese Erfahrungen mögen als warnendes Beispiel dafür dienen, daß ein befriedigender R -Wert und selbst physikalisch sehr plausible strukturelle Ergebnisse nicht immer vor Irrwegen bei Kristallstrukturanalysen bewahren.

Eingegangen am 28. Oktober 1982 [Z 189]

- [1] R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503. Ich danke Prof. L. A. Paquette, Columbus, OH, für Kristalle von **1**.
- [2] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121.
- [3] O. Ermer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 411.
- [4] Die verfeinerten Parameter des an die Intensitätsdaten des Secododecahedrens **1** angepaßten Dodecahedran-Strukturmodells (Symmetrie T_h) sind für das C-Atom auf einer dreizähligen Achse C(3): $x=y=z=0.1131(2)$; $U_{11}=U_{22}=U_{33}=0.145(2)$, $U_{12}=U_{13}=U_{23}=-0.017(2) \text{ \AA}^2$, für das C-Atom auf einer Spiegelebene C(m): $x=0.1848(3)$, $y=0$, $z=0.0698(3)$; $U_{11}=0.119(3)$, $U_{22}=0.173(4)$, $U_{33}=0.150(3)$, $U_{12}=U_{23}=0$, $U_{13}=-0.020(2) \text{ \AA}^2$. Entsprechend resultiert für H(3): $x=y=z=0.155(3)$; $U_{11}=0.20(2) \text{ \AA}^2$, für H(m): $x=0.267(5)$, $y=0$, $z=0.090(4)$; $U_{11}=0.22(2) \text{ \AA}^2$. Die Abweichungen dieser (gemittelten) Struktur von der Symmetrie I_h sind gering, wie man das für das relativ starre Dodecahedran-Molekül erwarten würde [1, 2a, 3]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50312, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] L. A. Paquette, persönliche Mitteilung.

Synthese und Struktur von μ_2 -Oxobis(chloro(tetra-*p*-tolylporphyrinato)molybdän(IV)), einem Komplex mit zentraler $Mo^{IV}-O-Mo^{IV}$ -Einheit

Von Jocelyne Colin, Bernard Chevrier, André De Cian und Raymond Weiss*

Zweikernige Molybdänkomplexe mit Mo^V-O-Mo^V -Brücke sind häufig, von solchen mit Mo^V-O-Mo^{IV} -Brücke kennt man erst zwei^[1]; bisher wurde noch kein Komplex mit $Mo^{IV}-O-Mo^{IV}$ -Brücke strukturell charakterisiert. Wir konnten jetzt $[Cl(TTP)Mo-O-Mo(TTP)Cl]$, TTP = *meso*-Tetra(*p*-tolyl)porphyrinat(2-), kristallin isolieren und seine Struktur sowie sein bemerkenswertes magnetisches Verhalten untersuchen.

Der neuartige Komplex entsteht bei der raschen Reaktion von $MoCl_2(TTP)^{[2]}$ mit *N*-Phenylhydroxylamin im Überschuß, wenn dem Lösungsmittel Toluol geringe Anteile Pyridin zugegeben werden. Im IR-Spektrum der luftempfindlichen roten Verbindung erscheint eine mittelstarke Bande bei 730 cm^{-1} , die wir dem μ_2 -Oxoliganden zuordnen. Die entsprechenden Banden von $Mo_2O_3(TPP)$ und $Mo_2O_3(OEP)$ erscheinen bei 615 bzw. 630 cm^{-1} ^[3] (TPP bzw. OEP = Tetraphenyl- bzw. Octaethylporphyrinat(2-)), und die Bande des Mo^V/Mo^{IV} -Komplexes $[Mo_2O(S_2CNET_2)_6]BF_4$ wurde bei 655 cm^{-1} beobachtet^[1]. Eine intensive Bande bei 280 cm^{-1} gehört zur $MoCl$ -Streckschwingung^[2]. Das UV/VIS-Spektrum zeigt vier Absorptionsbanden: $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 5.90 (3.50)$, $5.54 (4.11)$, $5.08 (3.88)$, $430 \text{ nm} (5.35)$.

Erstaunlicherweise folgt die magnetische Suszeptibilität dem Curie-Gesetz zwischen 4.2 und 293 K. Das magneti-

* Prof. Dr. R. Weiss, Dr. J. Colin, Dr. B. Chevrier, Dr. A. De Cian
Laboratoire de Cristallographie et de Chimie Structurale (E.R.A. 08)
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

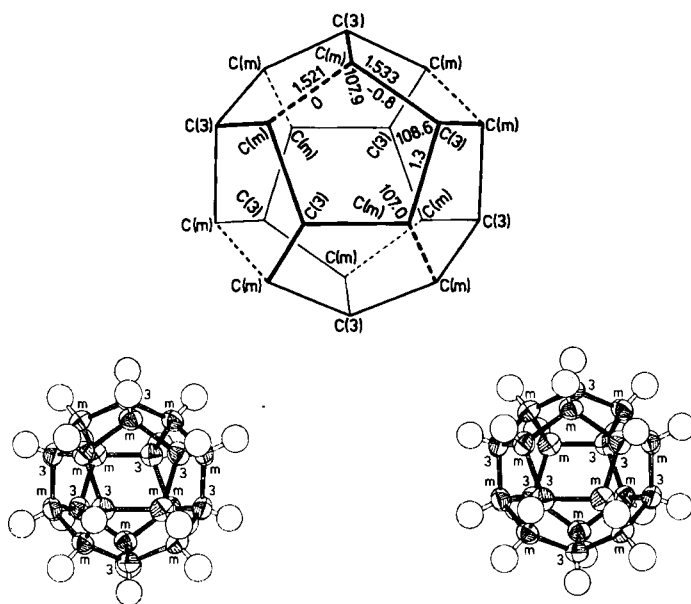


Fig. 1. Geometrie (oben; geschätzte Standardabweichungen für Längen bzw. Winkel und Torsionswinkel formal ca. 0.004 \AA bzw. 0.3°) und Temperaturbewegung (unten; 10%-Ellipsoide) des mit den Raumtemperatur-Intensitäten des Secododecahedrens **1** verfeinerten Dodecahedran-Modells. Die auf den dreizähligen Achsen liegenden C-Atome sind mit C(3), die auf den Spiegelebenen mit C(m) bezeichnet. Die C(m)-C(m)-Bindungen sind in der oberen Darstellung gestrichelt, um die T_h -Symmetrie zu verdeutlichen [4].

Aufgrund chemischer Zweifel^[5] an der kristallographischen Identifizierung der Substanz als Dodecahedran **2** wurde nach den Intensitätsmessungen von einem Bruchstück des hierfür verwendeten Kristalls ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen und eindeutig sichergestellt, daß der Kristall – wie ursprünglich vorausgesetzt – aus Secododecahedren **1** bestand^[5]. Die Kristallstruktur von **1** ist demnach bei Raumtemperatur in einer Weise fehlgeordnet, daß sie sich gut mit einem Strukturmodell von **2** beschreiben läßt. Vermutlich nimmt das beinahe noch kugelförmige **1** im Kristall statistisch 30 bevorzugte Orientierungen ein, wobei die Verbindungslinie der Methylen-C-