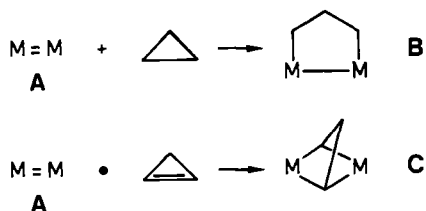


bei dem C1 das ursprüngliche μ -Methylen-Kohlenstoffatom ist. Während die Dimetallacyclopropan-Struktur der Vorläuferspezies **3** erhalten bleibt (Rh-C1 = 205.0(5) und 203.6(5) pm), nehmen die an der CC-Bindungsspaltung beteiligten Atome zu ihrer Valenzabsättigung Einfachbindungen zu den Metallatomen auf (209(1) bzw. 216(1) pm). Dies führt zu einer Dimetalla-dihydrobenzvalen-Struktur. Da für die α -Spaltung der Cyclopropylgruppe zwei Möglichkeiten bestehen, tritt im tricyclischen Rh_2C_4 -Gerüst eine Fehlordnung dergestalt auf, daß C5 entweder an Rh1 oder an Rh2 gebunden ist; obendrein ist der C_5Me_5 -Ligand von Rh1 fehlgeordnet^[7]. Aufgrund der Fehlordnungen grundsätzlich denkbare Strukturalternativen passen weder zu den NMR-Daten noch sind sie bindungstheoretisch sinnvoll.

Besonderes Augenmerk verdient der glatte Aufbau des Dimetallacyclopentan-Systems **B**. Er erfolgt hier erstmals durch ringöffnende Addition eines Cyclopropan an eine Metall-Metall-Doppelbindung **A**, wobei diese in eine Einfachbindung (266.7(1) pm) übergeht. Während Dimetallacyclopentane in der Regel thermolabil sind und entweder unter Ethylen-Abspaltung Ringverengung zu Dimetallacyclopropan-Derivaten erleiden oder unter β -Wasserstoff-Wanderung zu α -Olefinen (Propen bei **B**) zerfallen^[8], ver-



danken die Komplexe **5** ihre Beständigkeit wahrscheinlich der Einbindung der C_3 -Brücke in ein polycyclisches Gerüst. Ringöffnung von Cyclopropan an der MM-Doppelbindung von **1** (Typ A) führt primär zu Dicarbenoid-Spezies **C**, die allerdings rasch, z. B. unter CO-Insertion, weiterreagieren^[9]. Die an Methylencyclopropan wiederholt beobachtete Ringöffnung beginnt mit einer π -Komplexierung des intakten Moleküls^[10]; in anderen Fällen bleiben Cyclopropylgruppen selbst bei kupplungsaktiven Verbindungen (z. B. Allylidencyclopropan) intakt^[11].

Eingegangen am 10. Februar,
veränderte Fassung am 24. März 1986 [Z 1662]

- [1] R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4358, zit. Lit.
- [2] C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* 1955, 2043.
- [3] Zusammenfassende Darstellung: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245, zit. Lit.
- [4] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 65; *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319; *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [5] Experimentelles: Die Komplexe **3a** und **3b** werden nach bekannter Verfahrensweise durch Umsetzung von **1** mit Cyclopropylmethylketon-hydrazone bzw. Dicyclopropylketon-hydrazone in Gegenwart von aktiviertem MnO_2 in >80% Ausbeute synthetisiert und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Florisil (-35°C) aus *n*-Hexan umkristallisiert. Rubinrote Kristalle (**3a**: Fp = 140°C , **3b**: Fp = $122-125^\circ\text{C}$). - Spektroskopische Daten von **3b**: IR ($\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1927 (THF); 1945 m, 1921 s (KBr); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): δ = 1.87 (s, CH_3 , 30H), 1.34 (m, CH , 2H), 0.60, 0.45 (2m, CH_2 , 2·4H). - Zur Synthese der Metallacyklen **5a** und **5b** werden THF-Lösungen von **3a** bzw. **3b** bei 0°C in einer Tauchlampenapparatur aus DURAN-Glas mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (125 Watt) bestrahlt (3 mmol Komplex in 150 ml THF), wobei nach ca. 30 min die CO-Entwicklung beendet ist; die ursprünglich hellrote Lösung ist dann dunkelrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und der feste Rückstand aus wenig Aceton umkristallisiert (-30°C); Ausbeute: 85%. - Spektroskopische Daten

von **5b**: IR ($\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1785 (THF); 1780 s, 1742 vw (sh) (KBr); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $+28^\circ\text{C}$): δ = 1.68, 1.77 (2d, CH_3 , 2·15H); $^3\text{J}(\text{Rh}, \text{H})$ = 0.5–0.6 Hz, 0.46, 0.53, 0.90, 1.05, 1.30 (5m, Cyclopropyl-H, 5·1H), 0.19 (m, $^2\text{J}(\text{Rh}, \text{H})$ = 0.8 Hz, 1H), 1.52 (m, 2H), 2.58 (m, 1H), 2.73 (m, 1H) (zusammen $\text{Rh}_2\text{C}_3\text{H}_5$). Eine korrekte Elementaranalyse (C, H, O, Rh) liegt vor. MS: m/z 598 (Molekül-Ion für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{ORh}_2$; EI- und FD-Spektren).

- [6] Neuere Beispiele: a) W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, C. Pahl, *Chem. Ber.* 117 (1984) 875, zit. Lit.; b) W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C21; c) W. Kalcher, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3861, zit. Lit.
- [7] CAD-4 (Enraf-Nonius), $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega = 1.0^\circ + 0.35\text{tg}\theta$, $2^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$), $t_{\text{max}} = 60$ s, $h(-7/7)$, $k(0/17)$, $l(-17/17)$, 5096 gemessene Reflexe, davon 4069 mit $I > 1\sigma(I)$; nach Mittelwertbildung verbleiben 2146 Reflexe. - Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden; alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff und alle nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert; für die Wasserstoffatome wurden Idealpositionen angenommen und diese bei der Berechnung der Strukturaktoren berücksichtigt; sie wurden aber nicht verfeinert; $R = 0.040$, $R_w = 0.041$.
- [8] Beispiel: K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7325.
- [9] C. J. Schaverien, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 912.
- [10] a) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1; b) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *ibid.* 116 (1983) 2920.
- [11] Beispiel: H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, C. Krüger, A. Rufinska, *Angew. Chem.* 95 (1983) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 774.

Rote, transparente Alkalimetallsilicide mit Si_4 -Tetraedern

Von Hans Georg von Schnering*, Martin Schwarz und Reinhard Nesper

In memoriam Herbert Schäfer

Die theoretisch vorausgesagte Struktur des vierfach μ_3 -koordinierten Tetralithiotetrahedrans $\text{Li}_4\text{C}_4^{[1]}$ konnte bisher experimentell nicht gesichert werden. Das homologe Silicid existiert nicht^[2], und das Germanid LiGe hat keine Ge_4 -Tetraeder als Anionen^[3]. Die Tetraeder-Struktur ist jedoch für alle höheren Homologen der ersten und vierten Hauptgruppe schon seit langem bekannt^[4–6]. Wir versuchten deshalb, durch die Synthese ternärer und quaternärer Silicide M^*Si (M^* = gemischte Alkalimetalle) zu prüfen, ob nicht doch Lithium wenigstens partiell als μ_3 -gebundenes Metallatom an Si_4 -Tetraedern auftreten kann. Diese Versuche waren erfolgreich, und sie führten überraschend zu den ersten roten, transparenten Metallsiliciden.

Bei der Umsetzung einer Alkalimetallmischung $\text{Li} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$) mit Silicium bilden sich sowohl rote, transparente als auch metallisch-graue, opake Silicide. Noch ist unklar, welche Konditionen bezüglich $\text{M}^*:\text{Si}$ und $\text{Li}:\text{M}$ und welche Strukturen für den einen oder anderen Typ charakteristisch sind. Gesichert ist aber, daß die Lichtabsorption der roten Silicide K_3LiSi_4 und $\text{K}_7\text{Li}(\text{Si}_4)_2$ eine intrinsische Eigenschaft dieser Verbindungen ist. (Herstellung: Stöchiometrisches Gemisch der Elemente; geschlossene Nb-Ampulle in Quarzampulle; 4 h Aufheizen auf 800°C ; 4 h Tempern bei 800°C ; langsames Abkühlen über 12 h.) Auch diese roten Silicide sind an Luft selbstentzündlich, und sie bilden mit protischen Lösungsmitteln brennbare Silane.

Die Strukturen der neuen Silicide (Abb. 1) gehören zu bereits bekannten Typen oder sind Varianten von diesen. So gehört $\text{K}_7\text{Li}(\text{Si}_4)_2$ zum $\text{Rb}_7\text{Na}(\text{Ge}_4)_2\text{-Typ}^{[7]}$, und K_3LiSi_4 zeigt die vom $\text{Cs}_2\text{Na}_2\text{Ge}_4$ -Typ bekannte polymere Kette^[8]

* Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. M. Schwarz, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

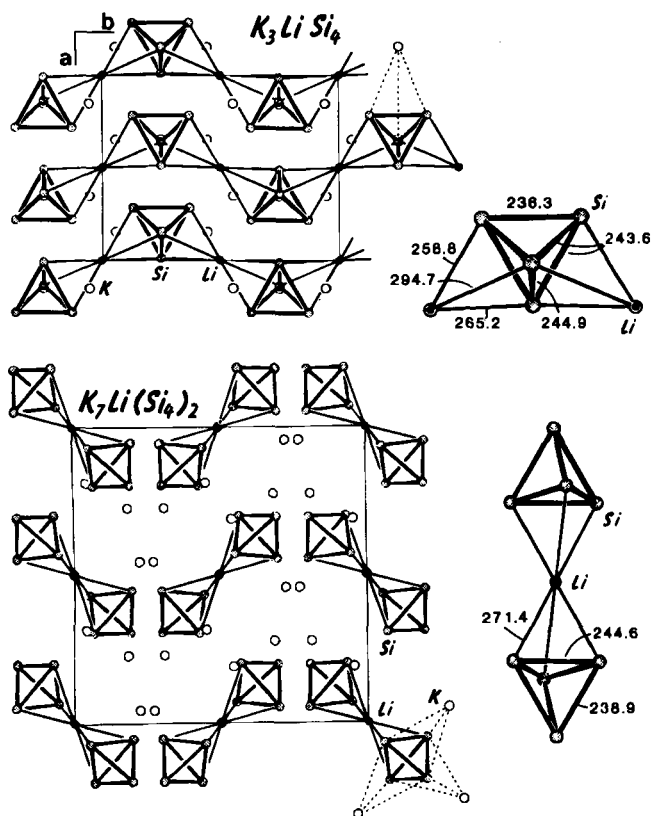


Abb. 1. Strukturen von K_3LiSi_4 und $K_7Li(Si_4)_2$ im Kristall mit den Bindungslängen in der polymeren Kette $[Li(Si_4)]^{3-}$ bzw. in der hantelförmigen Baugruppe $[Li(Si_4)_2]^{7-}$. In beiden Strukturen sind am rechten Rand die zusätzlichen μ_3 -Koordinationen durch K-Atome angegeben (gestrichelte Linien). - Kristallographische Daten: K_3LiSi_4 ; $Pnma$ (Nr. 62); $a = 765.1(4)$, $b = 980.5(4)$, $c = 1222.1(9)$ pm; $Z = 4$; 1253 Reflexe; $R(\text{aniso}) = 0.033$. - $K_7Li(Si_4)_2$; $Pa3$ (Nr. 205); $a = 1249.5(3)$ pm; $Z = 4$; 495 Reflexe, $R(\text{aniso}) = 0.026$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51899, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$[M'(Y_4)]$. In K_3LiSi_4 verbinden die Li-Atome die Si_4^{4-} -Tetraeder zu eindimensional-unendlichen Ketten $[Li(Si_4)]^{3-}$ und wirken dabei zweifach als μ_3 -Liganden. Dadurch ist Li jeweils an sechs Si-Atome gebunden mit $d(\text{Li-Si}) = 258.8\text{--}294.7$ pm ($\bar{d} = 272.9$ pm), und zugleich sind zwei Dreiecksflächen der Si_4^{4-} -Tetraeder durch Li bedeckt. Anders als in $Cs_2Na_2Ge_4^{[8]}$ wird aber nur eine weitere Fläche durch ein K-Atom als μ_3 -Ligand bedeckt, während die übrigen K-Atome nur Kanten überbrücken oder nur Ecken der Si_4 -Tetraeder koordinieren (Koordinationszahl 6 bzw. 7 mit $K\text{--}Si = 339.4\text{--}356.9$ bzw. $354.6\text{--}380.7$ pm). Die Bindungslängen im Anion betragen im Mittel $\bar{d}(\text{Si-Si}) = 242.4$ pm ($236.3\text{--}244.9$ pm), sind also größer als in $NaSi$ (240.9 pm^[9]). Auch in $K_7Li(Si_4)_2$ mit der hantelförmigen Einheit $[Li(Si_4)_2]^{7-}$ sind die Si_4 -Tetraeder größer als in $NaSi$: $\bar{d}(\text{Si-Si}) = 241.8$ pm; $\bar{d}(\text{Li-Si}) = 271.4$ pm. In dieser Struktur wirken sechs der K-Atome als weitere μ_3 -Liganden ($K\text{--}Si = 338.5\text{--}351.2$ pm mit $\bar{d} = 343.9$ pm), während eines der K-Atome keinerlei K-Si-Kontakte aufweist.

Einige strukturelle Details könnten für das theoretische Verständnis wichtig sein. So sind in $K_7Li(Si_4)_2$ die Si-Si-Abstände in der an $\mu_3(\text{Li})$ gebundenen Tetraederfläche groß (244.6 pm) und diejenigen in der an $\mu_3(\text{K})$ gebundenen Fläche klein (238.9 pm). Auch in K_3LiSi_4 ist das Si_4^{4-} -Tetraeder verzerrt. Die einzige an einer $\mu_3(\text{Li})$ -Bedek-

kung nicht beteiligte Tetraederkante hat den kleinsten Si-Si-Abstand (236.3 pm) und die an zwei $\mu_3(\text{Li})$ -Bedeckungen beteiligte Kante den größten Si-Si-Abstand (244.9 pm). Offensichtlich schwächt die stärkere kovalente Li-Si-Wechselwirkung der μ_3 -gebundenen Li-Atome die Si-Si-Bindungen des Si_4^{4-} -Tetraeders. Selbst die genannten Deformationen bei unvollständiger μ_3 -Koordinierung erlauben indessen keinen Zweifel mehr an der Favorisierung der T_d -Form auch für Li_4Si_4 ^[10]. Während Ritchie et al. für Li_4C_4 eine D_{2d} -Form höherer Stabilität voraussagen^[11], bestätigen umfangreichere Rechnungen unter Einschluß elektronischer Korrelationen wiederum die T_d -Symmetrie bei Li_4C_4 ^[12].

Eingegangen am 11. Februar,
ergänzte Fassung am 19. März 1986 [Z 1667]

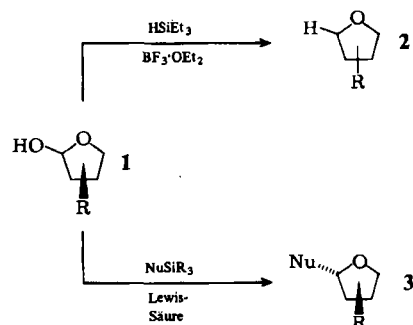
- [1] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 50 (1984) 151; G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 276.
- [2] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.
- [3] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1351; A. Grüttner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
- [4] E. Busmann, *Naturwissenschaften* 47 (1960) 82.
- [5] J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [6] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.
- [7] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 998.
- [8] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) Suppl. C-228, Abstr. 08.2-40.
- [9] H. G. von Schnering, R. Nesper, T. Chattopadhyay, D. Stoilova, unveröffentlichte Verfeinerung der $NaSi$ -Struktur (vgl. [5]).
- [10] A. Savin, K. Vogel, H. Preuss, H. Stoll, R. Nesper, H. G. von Schnering, noch unveröffentlicht.
- [11] J. P. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2083; R. L. Disch, J. Schulman, J. P. Ritchie, *ibid.* 106 (1984) 6246.
- [12] K. Raghavachari, P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung (1986).

Diastereoselektive Synthese funktionalisierter Tetrahydrofuran-Derivate aus γ -Lactolen**

Von Christiane Brückner, Hiltrud Lorey und
Hans-Ulrich Reißig*

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclische Halbacetale vom Typ 1 (γ -Lactole) können mit Triethylsilan/ $BF_3 \cdot OEt_2$ glatt zu den cyclischen Ethern 2 reduziert werden^[1], eine Methode, die wir bei der Syn-



*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Chem. C. Brückner, H. Lorey
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. H.-U. R. dankt der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) für ein Stipendium.