

der Derivatisierung mit Dimethylsulfat (12 Stunden, 0 °C, Tabelle 1) zeigt. Die Lithiumverbindung **16** konnte auch durch Deprotonierung von **14** mit *n*-Butyllithium in 80% Ausbeute erhalten werden^[11]. Hauptprodukt der Methylierung ist auch hier das Allen **19**, nur in Spuren (3%) wird das isomere 1-Cyclopropyl-3-methyl-1-pentin gebildet. Dies ändert sich bei der Derivatisierung von **17** mit Chlortrimethylsilan, die neben dem Allen **21** (30%) das Alkin **22** (15%) (Tabelle 1) liefert. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der zweite Cyclopropanring unter den gewählten Bedingungen nicht geöffnet wird.

Arbeitsvorschriften

5: Zu 0.7 g (100 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [12], suspendiert in 130 mL wasserfreiem Diethylether, tropft man unter Argon zunächst bei 0 °C etwa 5% einer Lösung von 2.0 g (14 mmol) **4** [13] in 20 mL Diethylether. Nach dem „Anspringen“ der Reaktion (Gelbfärbung der Reaktionsmischung) wird die restliche Lösung bei –30 °C zugegeben. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es extrem wichtig, daß dies sehr langsam geschieht, am besten mit einem Spritzen-Dosier-System (z. B. INFORS AG, Bottmingen, Schweiz) im Verlaufe von 6 h. Anschließend röhrt man noch 1 h bei –30 °C und filtriert dann die tiefrote Lösung unter Schutzgas vom überschüssigen Lithium ab. Die Derivatisierung erfolgt zweckmäßig bei –70 °C. Ausbeute: 77–83%.

15: 0.5 g (2 mmol) 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl werden mit 0.5 g (70 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [12] in 80 mL wasserfreiem THF 2 h bei 0 °C geführt. Zu der tiefgrünen Lösung gibt man bei –30 °C unter Argon mit einem Spritzen-Dosier-System innerhalb von 6 h 1.05 g (10 mmol) **14** [11] in 20 mL THF und röhrt noch 1 h bei –30 °C. Nach Abfiltrieren vom überschüssigen Lithium wird bei –80 °C unter Schutzgas derivatisiert. Ausbeute: 41% **15** neben 16% Edukt **14**, 15% **17** und 7% **16**. Bei einer Reaktionstemperatur von –45 °C entstehen nur 7% **17** und 2% **16** neben 31% **15**, doch verbleiben hier 41% Edukt **14** (Rest vermutlich jeweils polymer).

Eingegangen am 9. Januar 1990 [Z 3727]

CAS-Registry-Nummern:

4, 21777-85-5; **5**, 127063-70-1; **10**, 127063-71-2; **11**, 52692-56-5; **12**, 127063-72-3; **13**, 10147-10-1; **14**, 27998-49-8; **15**, 127063-73-4; **16**, 39225-18-8; **17**, 127063-78-9; **18**, 127063-74-5; **19**, 127063-75-6; **20**, 67538-98-1; **21**, 127063-76-7; **22**, 127063-77-8; **Li**, 7439-93-2.

- [1] A. Maercker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732 (1970) 151.
- [2] Vgl. ab-initio-Rechnungen am unsubstituierten *cis*-1,2-Dilithioethylen: P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople, *Angew. Chem.* 98 (1986) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 169.
- [3] Für die deuteriumfreie Verbindung vgl. G. M. Underwood, A. K. Chan, T. Green, C. T. Watts, C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2735.
- [4] Für das entsprechende *E/Z*-Gemisch vgl. G. A. Olah, P. W. Westerman, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3548.
- [5] A. Maercker, T. Graule, U. Girreser, *Angew. Chem.* 98 (1986) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 167.

- [6] G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2268.
- [7] J. Klein, S. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3094; J. Klein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 576.
- [8] J. E. Mulvaney, T. L. Folk, D. J. Newton, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1674.
- [9] A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* 116 (1983) 710.
- [10] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1924; *ibid.* 48 (1983) 4705.
- [11] G. Köbrich, D. Merkel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 761 (1972) 50.
- [12] A. Maercker, M. Theis, *Organomet. Synth.* 3 (1986) 378.
- [13] M. Hanack, E. Weber, *Chem. Ber.* 116 (1983) 777.

Asymmetrische, heterodinukleare Komplexe [L'Ru(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂ML]²⁺ (M = Fe, Mn, V); Elektronenstruktur und Magnetismus**

Von Rainer Hotzelmann, Karl Wieghardt*, Ulrich Flörke und Hans-Jürgen Haupt

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung, daß in einigen eisen- und manganhaltigen Metalloproteinen das aktive Zentrum aus einer zweikernigen μ-Oxo-bis(μ-carboxylato)dimetall(III)-Einheit besteht^[1, 2], haben Anorganiker niedermolekulare Modellkomplexe synthetisiert, ihre Strukturen aufgeklärt sowie die elektronischen Verhältnisse und den Magnetismus untersucht. Wir haben uns besonders um die Aufklärung des Mechanismus der Spinaustauschkopplung zwischen den beiden paramagnetischen Metallzentren bemüht. In der homodinuklearen Reihe [L'₂M'₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂]²⁺ (L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan)^[3–7] kommt es je nach d-Elektronenkonfiguration der Metall-Ionen zu antiferromagnetischer oder ferromagnetischer Kopplung (Tabelle 1). Um die für die Spinaustauschkopplung wichtigen (= magnetischen) Orbitale in diesem Strukturtyp zu identifizieren, haben wir begonnen, heterodinukleare Komplexe dieses Typs herzustellen und ihren Magnetismus zu studieren^[8].

Tabelle 1. Strukturelle und magnetische Eigenschaften homodinukleärer [L'₂M'₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂]²⁺-Komplexe[a].

M	M-O-OxO [Å]	M···M [Å]	M-O-M [°]	J [cm ⁻¹] [b]	Lit.
Ti ^{III} (d ¹)	1.81(2)	3.20(1)	122.7(8)	diamagnetisch	[3]
V ^{III} (d ²)	1.792(4)	3.250(2)	130.2(2)	> +200	[4]
Mn ^{III} (d ⁴ , h.s.)[c]	1.810(4)	3.084(3)	120.9(1)	+9	[5]
Fe ^{III} (d ⁵ , h.s.)[c]	1.800(3)	3.120(3)	119.7(2)	–119	[6]
Ru ^{III} (d ⁵ , l.s.)[c]	1.884(2)	3.258(1)	119.7(2)	diamagnetisch	[7]

[a] L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan. [b] H = –2JS₁ · S₂.

[c] h. s. = high spin; l. s. = low spin.

In zweikernigen, linear oxoverbrückten Komplexen mit Chrom(III) (d³) wird die starke antiferromagnetische Kopplung (S = 0-Grundzustand) der Überlappung je eines t_{2g}-d-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. R. Hotzelmann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum
Dr. U. Flörke, Prof. Dr. H.-J. Haupt
Lehrstuhl für Allgemeine Anorganische und Analytische Chemie
der Universität-Gesamthochschule
D-4790 Paderborn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert –
L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan, L = 1,4,7-Triazacyclonanonan.

Orbitals der Chrom-Ionen mit einem p-Orbital der Oxo-brücke zugeschrieben („magnetischer Superaustausch“, Abb. 1)^[9]. Da diese Wechselwirkung im Prinzip unabhängig vom Cr^{III}-O-Cr^{III}-Bindungswinkel ist, sollte der Austauschmechanismus auch in μ -Oxo-bis(μ -carboxylato)dimetall(III)-

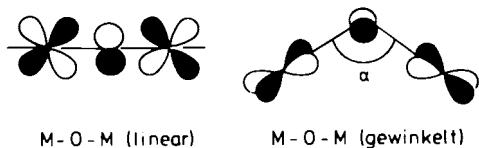
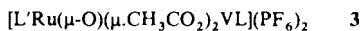
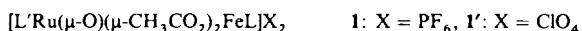


Abb. 1. Schematische Darstellung der am magnetischen Superaustausch beteiligten Orbitale.

Komplexen wirksam sein, wenn die beiden entsprechenden t_{2g} -d-Orbitale mit je einem Elektron besetzt sind. Um diese Hypothese zu testen, haben wir die heterodinuclearen, unsymmetrischen Komplexe **1–3** synthetisiert.



L' = N,N',N"-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonan; L = 1,4,7-Triazacyclonan

Die Hydrolyse einer äquimolaren Menge L' RuCl₃ und LMCl₃ (M = Fe, Mn, V) in einer methanolischen, Natriumacetat-haltigen Lösung führt nach Zugabe von NaPF₆ zur Fällung der kristallinen Verbindungen **1–3**. Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **1'** und von **3** wurden aus einer wässrigen Lösung der Chloride durch Zugabe von NaClO₄ bzw. NaPF₆ erhalten.

Abbildung 2 zeigt die Struktur des Dikations in **1'**^[10]. Die Atome N3, Fe1, O1, Ru1, N2 liegen auf einer kristallogra-

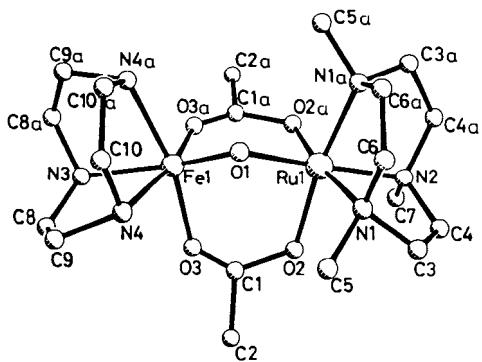


Abb. 2. Struktur des Dikations in Kristallen von **1'**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–Fe1 3.176(3), Ru1–O2 2.05(2), Ru1–N2 2.10(3), Fe1–O3 2.00(2), Fe1–N4 2.12(2), Ru1–O1 1.95(1), Ru1–N1 2.04(2), Fe1–O1 1.73(2), Fe1–N3 2.26(2); Ru1–O1–Fe1 119.3(8).

phischen Spiegelebene. Die beiden Metallzentren sind über eine schwach unsymmetrische Oxo-brücke und zwei zweizähnige Acetatgruppen verbunden. Der Ru–Fe-Abstand von 3.176(3) Å schließt eine Metall-Metall-Bindung aus. Das Eisen-Ion ist weiter an L und das Ruthenium-Ion an L' koordiniert – während der Synthese findet also kein Ligandenaustausch statt.

Abbildung 3 zeigt die Struktur des Dikations in **3**. Die Ru-O-V-Brücke ist deutlich unsymmetrisch: der Ru-O-Abstand ist mit 2.053(10) Å lang, der V-O-Abstand mit 1.665(8) Å sehr kurz. Dies deutet auf einen Ru^{II}V^{IV}-Komplex mit Ru^{II}–O=V^{IV}-Brücke hin.

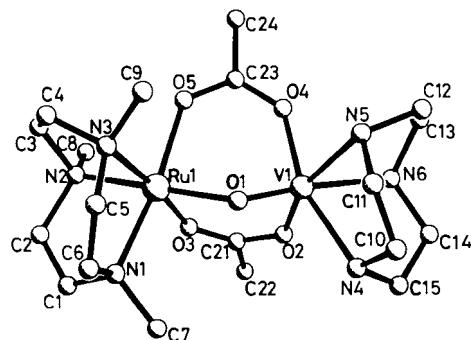


Abb. 3. Struktur des Dikations in Kristallen von **3**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–V1 3.153(3), Ru1–O1 2.053(10), Ru1–O3 2.12(1), Ru1–O5 2.106(9), Ru1–N1 2.09(1), Ru1–N2 2.08(1), Ru1–N3 2.07(1), V1–O1 1.665(8), V1–O2 1.98(1), V1–O4 1.98(1), V1–N4 2.16(1), V1–N5 2.16(1), V1–N6 2.23(1); Ru1–O1–V1 115.6(5).

Temperaturabhängige Messungen der Suszeptibilität^[11] an Pulverproben von **1**, **2** und **3** im Bereich 4.2–295 K mit einem Foner-Magnetometer ergaben temperaturunabhängige magnetische Momente (Curie-Verhalten) von 4.7 μ_B für **1**, 3.9 μ_B für **2** und 1.8 μ_B für **3**. Dies entspricht Spinzuständen von $S = 2, 3/2$ bzw. $1/2$ für **1**, **2** bzw. **3**.

Die Zuordnung der Oxidationsstufen der Metall-Ionen in **1**, **2** und **3** ist nicht trivial. Zwar geht die Synthese von den trivalenten, einkernigen Verbindungen L' Ru^{III}Cl₃ und LM^{III}Cl₃ aus, aber intramolekularer Elektronentransfer in **1**, **2** oder **3** ist a priori nicht auszuschließen: **1** könnte als Ru^{II}Fe^{IV}, **2** als Ru^{II}Mn^{IV} und **3** als Ru^{II}V^{IV} mit je einem diamagnetischen Ru^{II}-Ion (d⁶, low spin) und einem paramagnetischen M^{IV}-Ion formuliert werden. Die Metall-Ionen in **1–3** könnten jedoch auch in ihrer dreiwertigen Form (Ru^{III}Fe^{III}, Ru^{III}Mn^{III}, Ru^{III}V^{III}) vorliegen. In diesem Fall wäre das einzelne Elektron eines Ru^{III}-Ions (d⁵, I.s.) sehr stark antiferromagnetisch ($-J > 300 \text{ cm}^{-1}$) gekoppelt mit einem der ungepaarten Elektronen eines high-spin-Fe^{III}-Ions (5e) in **1**, -Mn^{III}-Ions (4e) in **2** bzw. -V^{III}-Ions (2e) in **3**. Beide Formulierungen sind mit dem beobachteten Magnetismus in Einklang.

Für **1** und **2** ist die Beschreibung als Ru^{III}Fe^{III} und Ru^{III}Mn^{III} aufgrund der Elektronenspektren (Abb. 4) vorzuziehen, die im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 600 nm

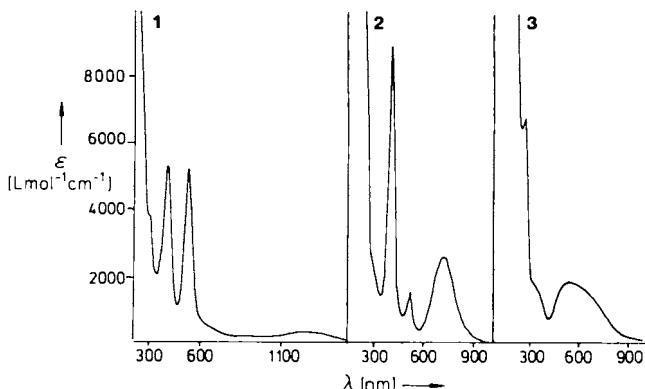


Abb. 4. Elektronenspektren von **1–3** in Acetonitril.

jeweils mindestens eine intensive $O_{\mu} \rightarrow$ Metall(III)-Charge-Transfer (CT)-Bande zeigen. Derartige intensive CT-Banden wurden auch für die homonuclearen Analoga mit Fe^{III}_2 , Mn^{III}_2 , Ru^{III}_2 und V^{IV}_2 beobachtet^[2-7, 12]. Im Spektrum von **3**, das dem eines oktaedrischen VO^{2+} -Komplexes ähnelt, fehlen diese Absorptionsmaxima. Daher sollte **3** als $Ru^{II}V^{IV}$ -Komplex formuliert werden, was auch durch die Röntgenstrukturanalyse belegt wird.

Das Mößbauer-Spektrum von **1**^[11] zeigt bei 78 K in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ein symmetrisches Dublett mit einer Isomerieverziehung von $\delta = 0.42(3)$ mm s⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.58(5)$ mm s⁻¹. Diese Werte sind typisch für ein oktaedrisch koordiniertes high-spin- Fe^{III} -Ion; sie entsprechen denen des homodinuclearen Komplexes $[L'_2Fe_2(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2](PF_6)_2$ ^[6]. **1** ist daher ein $Ru^{III}Fe^{III}$ -Komplex.

Auch die X-Band-ESR-Spektren fester Proben der Tetraphenylborat-Salze von **1**, **2** und **3** bei 10 K (Abb. 5) stützen

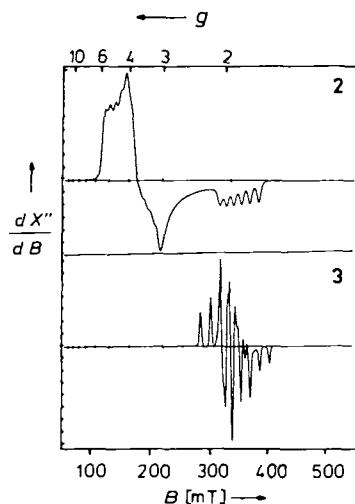


Abb. 5. ESR-Spektren (X-Band) fester Proben von **2** und **3** als BPh_4^- statt PF_6^- -Salzen bei 10 K. (Meßbedingungen: 9.436 GHz; 20.0 μ W/40dB; Modulationsamplitude: 10.0 G).

die Zuordnung der Oxidationsstufen^[13]. Das Spektrum von **2** zeigt ^{99}Ru - und ^{101}Ru -Hyperfeinaufspaltung und zusätzlich ein Sechsliensignal bei $g \approx 2.0$, das der ^{55}Mn -Hyperfeinwechselwirkung zugeschrieben wird. Im Spektrum von **3** wird dagegen nur ein gut aufgelöstes Achtliensignal bei $g \approx 2.0$ beobachtet. Dieses Signal ist typisch für oktaedrische V^{IV} -Komplexe^[14]. **1** zeigt dagegen wegen seines $S = 2$ -Grundzustandes kein ESR-Signal.

Es ergibt sich also folgendes Bild: Bei **1** und **2** handelt es sich um $Ru^{III}Fe^{III}$ - bzw. $Ru^{III}Mn^{III}$ -Komplexe mit $S = 2$ -bzw. $S = 3/2$ -Spinzuständen, die durch starke antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren über magnetischen Superaustausch (magnetisches Orbital: „d_{xx}“ – „d_{yy}“) erzeugt werden (Spinaustauschkopplungskonstante: $-J > 300$ cm⁻¹; $H = -2JS_1 \cdot S_2$); **3** dagegen ist als $Ru^{II}V^{IV}$ -Komplex ($S = 1/2$) mit einem diamagnetischen Ru^{II} -Ion (d⁶) und einem V^{IV} -Ion (d¹) aufzufassen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.5 g Natriumacetat in 40 mL Methanol unter Argon werden 0.15 g $L' RuCl_3$ ^[7] und eine jeweils äquimolare Menge $LMCl_3$ ($M = Fe^{III}$ ^[15], Mn^{III} ^[5], V^{IV} ^[4]) gegeben; anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungen werden mit je 0.8 g $NaPF_6$ versetzt und durch Einleiten eines Ar-Stroms auf die Hälfte eingegengt. Bei 0 °C fallen Kristalle von **1**, **2** bzw. **3** aus, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft

getrocknet werden (50–60% Ausbeute). Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Fe, Mn, V).

Eingegangen am 11. Januar,
ergänzte Fassung am 7. März 1990 [Z 3732]

- [1] S. J. Lippard, *Angew. Chem. 100* (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344.
- [2] K. Wieghardt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153.
- [3] A. Bodner, S. Drüeke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. 102* (1990) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 68.
- [4] M. Köppen, G. Fresen, K. Wieghardt, R. M. Llusar, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 721.
- [5] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7398.
- [6] J. R. Hartmann, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.
- [7] P. Neubold, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 459.
- [8] U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, J. Bonvoisin, J. J. Girerd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 633.
- [9] a) J. Glerup, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3775; b) E. Pedersen, *ibid* 26 (1972) 333.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 14.765(3)$, $b = 9.917(2)$, $c = 23.251(6)$ Å, $V = 3404(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{br} = 1.542$ g cm⁻³, $R = 0.120$, $R_w = 0.119$ für 4144 beobachtete Reflexe ($F \geq 4\sigma(F)$) und 132 Parameter, $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Die ClO_4^{\ominus} -Ionen sind stark fehlgeordnet; die Lagesymmetrie m für das Dikation ist nicht kompatibel mit der $(\lambda\lambda\lambda)$ - bzw. $(\delta\delta\delta)$ -Konformation der M-N-C-C-N-Chelatringe. Der hohe Fehlordnungsgrad führt zu den relativ schlechten R -Werten und großen Standardabweichungen. Die Strukturanalyse belegt aber zweifelsfrei die Asymmetrie des Komplexes und die Atommkonnektivitäten. – Kristallstrukturanalyse von **3**: monoklin, Raumgruppe *C2/c*, $a = 23.912(4)$, $b = 19.611(4)$, $c = 17.108(3)$ Å, $\beta = 119.35(1)$ °, $V = 6992.8$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{br} = 1.665$ g cm⁻³, $R = 0.095$ für 4370 beobachtete Reflexe ($F > 5\sigma(F)$) und 287 Parameter, $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Die PF_6^- -Ionen sind leicht fehlgeordnet – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 54378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Romstedt, Herrn Dr. J. Ensling und Herrn Prof. Dr. P. Gülich (Universität Mainz) für die Suszeptibilitätsmessungen und die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums von **1**.
- [12] J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8084.
- [13] Wir danken Herrn Dr. E. Bill und Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) für die Aufnahme der ESR-Spektren.
- [14] Für $[(NH_3)_6Ru^{II}-O=V^{IV}(Heda)]^{\oplus}$ wurde in Lösung ein ähnliches ESR-Spektrum beobachtet: F. J. Kristine, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3145.
- [15] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727.

Synthese von Cyclosilanylenen

Von *Edwin Hengge**, *Alfred Baumegger*, *Markus Eibl*, *Erhard Hohenester* und *Christoph Kratky**

Silanylen erregten in jüngster Zeit großes Interesse aufgrund der Möglichkeit von σ - π -Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumgerüst und der CC-Dreifachbindung. Derartige Elektronenendelokalisierungen konnten schon in einfachen Silanylenen sowie cyclischen (Poly)silanylenen nachgewiesen werden^[1]. Kürzlich berichteten wir über eine Methode zur Synthese von Bis(silanyl)-substituierten

[*] Prof. Dr. E. Hengge, A. Baumegger, M. Eibl
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)
Doz. Dr. C. Kratky, E. Hohenester
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz (Österreich)