

licht aber, daß auch bei irregulären kristallinen Materialien quantitative Messungen möglich sind. Vermutlich dürfte dies nur für Vergleichsmessungen zutreffen, bei denen sich die Massenänderung (hier der Gasteinschluß) den Unregelmäßigkeiten der Quarzbedeckung anpaßt.

Die selektiven Sensoreigenschaften von **1** und **2** kommen insbesondere zum Ausdruck, wenn in einem vergleichenden Durchflußexperiment potentielle Gastverbindungen anderen Lösungsmitteldämpfen gegenübergestellt werden. So zeigt kristallines **2** als Sensorbelegung eine ausgeprägte Affinität für 1-Butanol (Abb. 3). Trotz hoher Polaritäten und

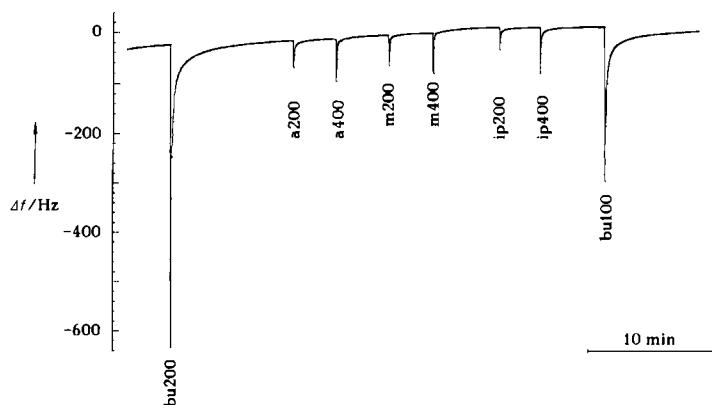


Abb. 3. Durchflußdiagramm mit **2** als Sensorbelag. Die Zahlen hinter den Buchstaben entsprechen der vorgelegten Menge an Lösungsmittel in µL (bu = 1-Butanol, a = Aceton, m = Methanol, ip = 2-Propanol).

geringerer Raumerfüllung liefern Aceton, Methanol und 2-Propanol auch bei der Injektion größerer Substanzmengen viel kleinere Signale. Die hohe Selektivität von **1** für Dioxan demonstriert Abbildung 4. Auffallend ist insbesondere, daß Cyclohexan, obwohl es eine ähnliche Struktur hat wie Dioxan, nur geringe Signale gibt.

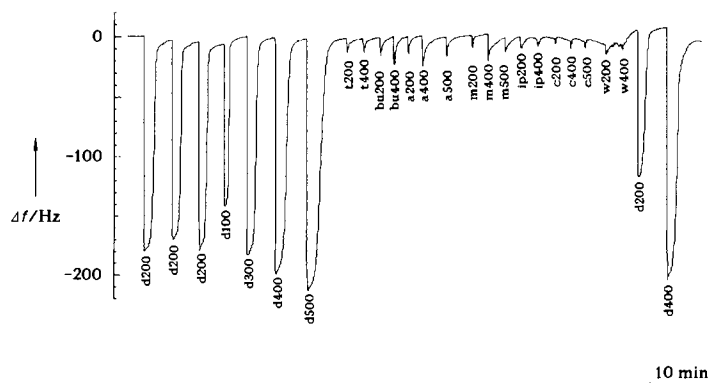


Abb. 4. Durchflußdiagramm mit **1** als Sensorbelag. Die Zahlen hinter den Buchstaben entsprechen der vorgelegten Menge an Lösungsmittel in µL (bu = 1-Butanol, a = Aceton, m = Methanol, ip = 2-Propanol, d = Dioxan, c = Cyclohexan, t = Toluol, w = Wasser).

Die Selektivität der Sensorbeschichtungen hängt also von der Struktur des Wirtmoleküls ab. Diese kann in breitem Umfang variiert werden. Die Ergebnisse regen ebenfalls dazu an, Clathrat-Wirtverbindungen mit anderen Strukturmerkmalen^[5, 9] auf ihre Eignung als Sensorbeschichtung zu untersuchen.

Experimentelles

Aufbau der Meßapparatur: Die Schwingquarzhalterung befindet sich in einem zylinderförmigen Detektorraum, der verschiedene Systeme zur Probeneinführung hat und über einen Saugstutzen evakuiert werden kann. Die Grundfrequenz der verwendeten Meßquarze beträgt 5 MHz.

Belegung der Schwingquarze: Eine Lösung von 100 mg der jeweiligen Wirtsubstanz in 2 mL THF wurde auf die Elektrodenoberfläche des Schwingquarzes portionsweise aufgetragen. Um sicherzustellen, daß die Kristallisation abgeschlossen war, wurden die Beläge erst am nächsten Tag für Messungen eingesetzt.

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit: Gleiche Mengen eines Luft/Lösungsmittel-Gemisches werden aus der gesättigten Dampfphase oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche entnommen und mittels einer 20 mL-Spritze in die evakuierte Apparatur injiziert. Die Berechnung der jeweiligen Konzentrationen erfolgte über den Gleichgewichtsdampfdruck.

Aufnahme der Durchflußdiagramme: Ein mit dem jeweiligen Lösungsmitteldampf angereicherter Luftstrom wird durch die Apparatur geführt. Die Anreicherung des Trägerstroms erfolgt in einem kleinen Durchflußbehälter, der mittels einer Spritze durch ein Septum hindurch nacheinander mit den verschiedenen Lösungsmitteln gefüllt wird. Die gezeigten Diagramme wurden bei Durchflußraten von einigen L min⁻¹ aufgenommen. Die Signalintensitäten geben hierbei die Momentankonzentrationen wieder, und die Integration der Signale entspricht (spezifisch für jede Gastmolekülarart) der jeweils injizierten Gesamtdosis.

Eingegangen am 28. August 1992 [Z 5544]

- [1] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 516; J. Janata, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 196 R.
- [2] W. Göpel, *Techn. Messen* **1985**, 52, 47; *ibid.* **1985**, 52, 92; *ibid.* **1985**, 52, 175.
- [3] F. L. Dickert, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, 26, 138.
- [4] M. S. Nieuwenhuizen, A. Venema in *Sensors - A Comprehensive Survey*, Vol. 2 (Hrsg.: W. Göpel, J. Messe, J. N. Zemel), VCH, Weinheim, **1991**, S. 647.
- [5] *Inclusion Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [6] F. L. Dickert, P. A. Bauer, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 436.
- [7] M. A. F. Elmosalamy, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, F. A. Kohnke, J. F. Stoddart, *Anal. Proc. (London)* **1989**, 26, 12.
- [8] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, *Sens. Actuators A* **1991**, 25, 27, 705.
- [9] *Molecular Inclusion and Molecular Recognition - Clathrates I, II* (Top. Curr. Chem., 140, 149) (Hrsg.: E. Weher), Springer, Berlin, **1987** bzw. **1988**.
- [10] E. Weber, C. Wimmer, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 733; *Chem. Ind. (London)* **1992**, 364; E. Weber, K. Skobridis, C. Wimmer, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 36, 740.
- [11] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**, Kap. 16.

[(Me₃Sn^{IV})₂Mo^{VI}O₄], ein metallorganisches quasi-AB₂-System mit Schichtstruktur**

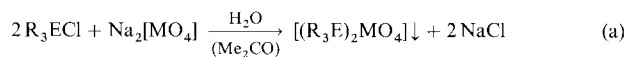
Von Ulrich Behrens, Abdul K. Brimah, Kenan Yünlü und R. Dieter Fischer*

Metallorganischen Estern, beispielsweise vom Typ [(R₃E^{IV}O)₂Cr^{VI}O₂] (R = Alkyl, Aryl; E = Si, Ge, Sn, Pb), begegnet man relativ oft in der Patentliteratur; die Grundlagenforschung hat sich der Verbindungsklasse [(R₃E^{IV})₂M^{VI}O₄] (M = Cr, Mo, W) bisher jedoch kaum angenommen^[1]. Erst eine Verbindung (R = Ph, E = Si, M = Cr^[2]) wurde röntgenographisch charakterisiert, und höhere Homologe mit M = Mo und W sind überhaupt noch

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Prof. Dr. U. Behrens, Dr. A. K. Brimah, Dr. K. Yünlü
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren T. M. Soliman, K. Saliminia und J.-U. Schütze für die Durchführung einzelner Experimente.

nicht bekannt. Bei unseren Arbeiten über neuartige dreidimensional vernetzte Koordinationspolymere der allgemeinen Zusammensetzung $[(R_3E)_nM(\mu-X)_m]_\infty$ (X ist z.B. CN, SCN, O^[3]) fanden wir, daß Verbindungen des Typs $[(R_3Sn)_2Mo_4] \mathbf{1}$ mit M = Mo und W, jedoch nicht Cr, durch Fällung aus wäßriger Lösung zugänglich sind [Gl. (a)].

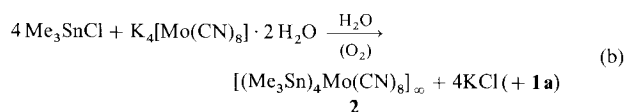


1a, R = Me, E = Sn, M = Mo

1b, R = Me, E = Pb, M = Mo

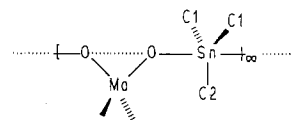
1c, R = Me, E = Sn, M = W

Die farblosen Molybdate und Wolframate **1**^[4] sind im Gegensatz zu ihren chemisch deutlich labileren, gelben Cr-Homologen^[1] in H₂O schwerlöslich (pH-Bereich: 3–10) und bis ca. 350 °C stabil. Einkristalle erhielten wir bislang nur von **1a** (R = Me, M = Mo) als unerwartetem Nebenprodukt bei Kristallisationsversuchen des Koordinationspolymers **2**^[5] an der Luft gemäß Gleichung (b)^[24].



Das Wachstum einzelner farbloser Kristalle von **1a** aus der anfangs gesättigten, klaren Eduktlösung übertrifft jeweils das der gelben Kristalle von **2**. Die Bildung von **1a** aus $K_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$ und Me_3SnCl unterblieb bei striktem Luftausschluß; die Frage nach der eigentlichen Herkunft der $[Mo^{VI}O_4]^{2-}$ -Ionen bedarf somit noch der endgültigen Klärung^[6, 7, 17]. Die Identität der gemäß Gleichung (a) und (b) erhaltenen Produkte **1a** folgt aus der guten Korrelierbarkeit der experimentellen Debye-Scherrer-Aufnahme von **1a** aus (a) mit dem aus dem Einkristall-Datensatz von **1a** aus (b) berechneten^[8] Pulverdiagramm.

Obwohl das Gitter von **1a** (Abb. 1) tetraedrische MoO_4 - und trigonal-bipyramidale (tbp) Me_3SnO_2 -Bausteine (mit jeweils gemeinsamen O-Atomen) enthält^[9], kommen dreidimensionale Netzwerke (z.B. vom Cristobalit-Typ^[10]), die grundsätzlich denkbar wären, nicht zustande. Die tatsächlich verwirklichte, relativ kompakte^[11] Schichtstruktur ähnelt der des reinen AB_2 -Systems: HgI_2 (rote Modifikation^[12]), dessen Hg-Atome in **1a** durch Mo-Atome, und dessen Iodid-Brücken durch praktisch lineare {O-Sn-O}-Brücken ersetzt zu denken sind. Zwischen den einzelnen Schichten der Sequenz ABCDA..., die aus quasi-linearen Strängen (Schema 1) parallel zur a- und zur b-Achse aufgebaut sind, wirken wohl nur van-der-Waals-Kräfte. Der ein-



Schema 1.

heitliche Mo-O-Abstand von 1.770(8) Å entspricht etwa dem in $K_2[MoO_4]$ und $[MoO_3(tren)]$ (tren = Diethylentriamin^[13]). Die ν- und δ(Mo-O)-Schwingungsfrequenzen sind gegenüber denen des „freien“ $[MoO_4]^{2-}$ -Ions schwach verschoben^[14]. Der in **1a** ebenfalls einheitliche Sn-O-Abstand von 2.268(9) Å korreliert gut mit entsprechenden Abständen in den tbp-konfigurierten R_3SnO_2 -Bausteinen von polymeren Estern: $[(R_3Sn)_2CO_3]_\infty$ (R = Me, Et, *i*Bu^[16]).

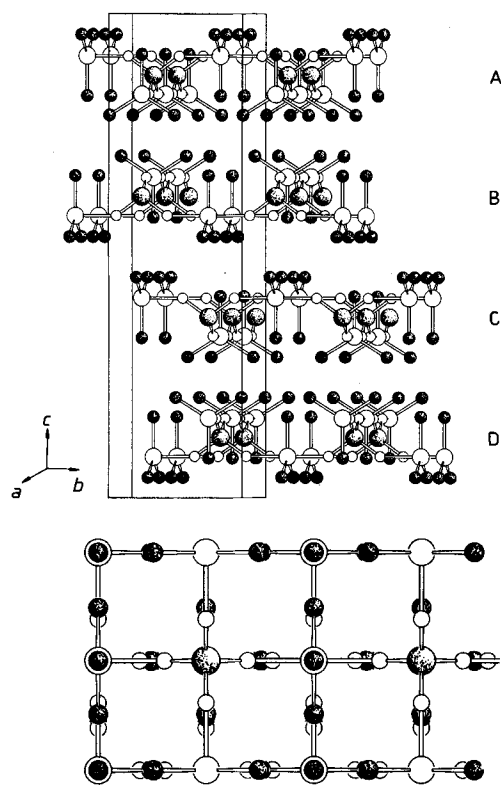
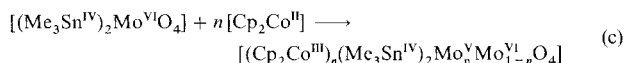


Abb. 1. Oben: Schichtstruktur und Elementarzelle von **1a** (SCHAKAL-Zeichnung; H-Atome sind weggelassen). Leere Kreise: groß, Sn; klein, O; gepunktete Kreise: groß, Mo; klein, C. Bindungslängen [Å]: Sn-O 2.268(9), Mo-O 1.770(8), Sn-C1 2.095(18), Sn-C2 2.147(18); Bindungswinkel [°]: O-Mo-O' 107.4(5) bzw. 110.5(3), O-Sn-O' 179.8(4), Mo-O-Sn 143.6(4), O-Sn-C1 90.0(1), O-Sn-C2 90.1(2). Unten: Blick auf das Gitter von **1a** in Richtung der c-Achse.

Das Pb-Homologe von **1a**, $[(Me_3Pb)_2MoO_4] \mathbf{1b}$, das sogar gemäß Gleichung (a) (aber nicht nach (b)^[17]) auskristallisiert, ist mit **1a** isotyp. Die schlechtere Qualität des untersuchten Einkristalls von **1b** sowie dessen starke Röntgenabsorption führten allerdings zu einem weniger zufriedenstellenden Ergebnis der Strukturanalyse^[18]. Das Sn-organische Wolframat $[(Me_3Sn)_2WO_4] \mathbf{1c}$ ist nach seinem Röntgenpulverdiagramm ebenfalls mit **1a** isotyp. Nach Gleichung (a) sind auch entsprechende „legierte“ Polymere mit variablen Mo/W- oder auch Mo/Cr-Gehalten zugänglich. Die CP-MAS-¹³C-Festkörper-NMR-Spektren von **1a** und **1b** zeigen zwischen + 20 und – 40 °C trotz zweier nicht äquivalenter Methyl-C-Atome in der asymmetrischen Einheit jeweils nur ein symmetrisches Signal^[19]. Offenbar rotieren die Me_3Sn -Gruppen auf der NMR-Zeitskala „frei“ um ihre O-Sn-O-Achsen^[20].

Infolge ihrer polymeren Schichtstruktur unterscheiden sich **1a** und **1b** einerseits grundlegend von den monomeren Molekülverbindungen $[(Ph_3SiO)_2CrO_2]^{[2]}$ und $[(Me_3SiO)_2SO_3]^{[21]}$; andererseits bevorzugt das Anion-Teilgitter $[(Et_3Sn^{IV})_2Cu(CN)_4]_\infty$ des neuen Wirt-Gast-Systems $[(nBu_4N)(Et_3Sn)_2Cu(CN)_4]_\infty$ ein nicht-kubisches dreidimensionales Netzwerk aus gewinkelten $[-Cu-CN-Sn-NC-]_\infty$ -Ketten^[22]. Die neuen Polymere **1** erscheinen für die Erschließung zahlreicher echter Intercalate prädestiniert; allerdings ist nicht ganz auszuschließen, daß entsprechend dimensionierte Gastmoleküle gelegentlich auch cristobalitähnliche dreidimensionale Wirtssysteme entstehen lassen. Versuche zum Einbau von Cobaltocen in **1a** gemäß Gleichung (c)^[23] (mit $0 < n \leq 1$) ergaben, daß bereits unter relativ milden Bedingungen aus dem farblosen Edukt **1a** langsam hellbraune bis graue Produkte entstehen, deren ansonsten unveränderte

Schwingungsspektren zusätzlich Metallocen-Absorptionen aufweisen.



Arbeitsvorschrift

Exemplarische Darstellung von **1**, R = Me, M = Mo: In eine gesättigte wäßrige Lösung von 1.0 g (5 mmol) Me_3SnCl wird unter Rühren eine gesättigte wäßrige Lösung von 1.2 g (5 mmol) $\text{Na}_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ getropft. Der spontan ausfallende, luftstabile farblose Niederschlag wird abfiltriert, auf der Fritte gründlich mit H_2O ausgewaschen und im Trockenschrank bei ca. 100 °C getrocknet. Ausbeute: 1.0 g (80%). Zersetzungstemp.: 360 °C (Verfärbung nach ocker gelb). Die schlechter H_2O -löslichen Organozinnverbindungen mit R ≠ Me bringt man jeweils durch Zugabe von wenig Aceton vollständig in Lösung.

Eingegangen am 4. September 1992 [Z 5556]

- [1] J. Holecck, R. Wagener, *Main Group Met. Chem.* **1988**, *11*, 91.
- [2] a) B. Stensland, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 211.
b) Darüber hinaus ist noch die Struktur des dreidimensionalen Polymers $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CrO}_4(\text{OH})]$ bekannt: A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 477.
- [3] Vgl. hierzu: U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1718, zit. Lit.
- [4] Dargestellt (jeweils aus R_3SnCl und $\text{Na}_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sowie IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert (jeweils korrekte Analysenwerte!) wurden die entsprechenden Molybdate mit R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu und Ph sowie die Wolframate mit R = Me, Et und *n*Pr.
- [5] K. Yünli, S. Dülsen, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, **1984**.
- [6] $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war durch reduzierende Cyanierung von $\text{Na}_2[\text{MoO}_4]$ erhalten worden (vgl. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, **1981**, S. 1551); es zeigte allerdings keine signifikanten IR- und Raman-Banden im Bereich der sehr intensiven $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ -Absorptionen von MoO_4^{2-} .
- [7] Am Licht hydrolysiert gelbes $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ zu rotem $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{CN})_4]^{4-}$ (vgl. J. T. Hoard, T. A. Hamor, M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3177), doch weder dieses Anion noch sein blaues Protonierungsprodukt $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})(\text{CN})_4]^{3-}$ reagiert ohne weiteres mit O_2 (wohl aber mit CO_2); vgl. P. R. Robinson, E. O. Schlemper, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2035.
- [8] Rechenprogramm PULVERIX; Herrn Dr. H. Viebrock danken wir für die Rechnung.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1a** ($M_r = 487.52$): Tetragonal, Raumgruppe $I4(1)amd$ (Nr. 141); $a = b = 7.390(2)$, $c = 25.936(5)$ Å, $V = 1416.5(6)$ Å³; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.286 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallgröße $0.2 \times 0.3 \times 0.8 \text{ mm}$; Syntax-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, 2θ-Bereich: 4.5–55.0°, 478 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 311 mit $F > 4\sigma(F)$ für die Verfeinerung verwendet (SHELXTL PLUS); 23 verfeinerte Parameter, $R = 0.038$, $R_w = 0.039$ (nach Absorptionskorrektur gemäß DIFABS). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56682, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Ein cristobalitähnliches dreidimensionales Polymer mit (zur Hälfte ausgefüllten) adamantanoiden Hohlräumen im kubischen Gitter ist z.B. $[(\text{NMe}_2^+)_4\text{Cu}^+\text{Zn}^+(\text{CN})_4]_x$, siehe: B. F. Hoskins, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; vgl. auch: T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413; „diamantähnliche Struktur“ hat auch das dreidimensionale Polymer $[\text{CoHg}(\text{SCN})_4]_x$; vgl.: J. W. Jefferey, K. M. Rose, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 653.
- [11] Röntgenographisches Formelvolumen berechnet gemäß $0.602 V/Z = M_r/\rho_{\text{ber}}$: 220 Å³; für das hypothetische, cristobalitähnliche dreidimensionale Polymer berechnet: 480 Å³.
- [12] G. A. Jeffrey, M. Vlasse, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 396; vgl. auch H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Enke, Stuttgart, **1968**, S. 230 sowie U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 248.
- [13] a) B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849; ($\text{Mo}-\text{O})_{\text{ave}} = 1.76 \pm 0.01$ Å; b) F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 397; ($\text{Mo}-\text{O})_{\text{ave}}$: 1.737 Å, siehe auch [15].
- [14] Trotz lokaler D_{2h} -Symmetrie jeder $\text{Mo}(\text{OSn})_4$ -Einheit entsprechen die beobachteten Schwingungsspektren des MoO_4 -Bausteins weiterhin den Auswahlregeln für T_g -Symmetrie: $\text{K}_2[\text{MoO}_4]$ ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}), IR 318, 841; Ra 318, 841, 897 [15]. **1a**, IR 860; Ra 310, 348, 867, 918 ($\nu(\text{Mo}-\text{O})$ jeweils kursiv).
- [15] F. Gonzalez-Vilchez, W. R. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1416.

- [16] R = Me, *i*Bu ($\text{Sn}-\text{O}$ 2.248–2.272 Å) J. Kümmerlein, A. Sebold, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 309, R = Et ($\text{Sn}-\text{O}$ 2.27 Å) A. K. Brimah, M. Kapphahn, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Aus verdünnter $\text{Me}_3\text{PbCl}/\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ -Lösung (4:1) fallen selbst unter N_2 überwiegend undefinierbare, dunkle Produkte aus (vgl. auch [6, 7]).
- [18] a: 7.634(9), c: 25.922(32) Å, praktisch gleiche Atomkoordinaten wie für **1a**: $\text{Mo}-\text{O}$ 1.85(4) Å, $\text{Pb}-\text{O}$ 2.35(5) Å; $R = 0.1058$, $R_w = 0.0889$ (trotz Absorptionskorrektur mittels DIFABS) für $w^{-1} = \sigma^2 F$. Keine Datenhinterlegung.
- [19] Beobachtet werden jeweils nur ein scharfes Singulett und ein schwächeres Satelliten-Dublett. $\delta(^{13}\text{C})/J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ bzw. $^1J(^{13}\text{C}, ^{209}\text{Pb})$ [Hz]: **1a**, 3.8/488; **1b**, 20.6/350. Für die CP-MAS-NMR-Untersuchung danken wir Herrn Dr. M. Kapphahn, Hamburg.
- [20] Vgl. D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, S. Eller, P. Schwarz, R. D. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 740.
- [21] Vgl. L. H. Sommer, G. T. Kerr, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 445.
- [22] A. K. Brimah, U. Behrens, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] Hinsichtlich eines Beispiels für eine $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ -Reduktion mit $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ siehe: Z. Xiao, C. G. Young, J. H. Enemark, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9194.
- [24] Ergänzung bei der Korrektur (15. Dezember 1992): Versuche mit analytisch reinem $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hergestellt aus MoO_3 entsprechend Lit. [6] (keine IR/Raman- $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ -Banden), lieferten kein **1a**.

IR-spektroskopischer Nachweis von Trimethylenmethan: Ergebnis einer unerwarteten Photoisomerisierung von Methylencyclopentan in einer Halogen-dotierten Xe-Matrix**

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Klaus Lanz, Ralf Troß, Dorothee Jürgen, B. Andes Hess, Jr. und Lawrence J. Schaad

Professor Rudolf Hoppe zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclobutadien **1** und Trimethylenmethan **2** sind die Basismoleküle zweier grundsätzlich unterschiedlicher Reihen von konjugierten Kohlenwasserstoffen: Cyclobutadien ist das Anfangsglied der Reihe der cyclisch konjugierten Kohlenwasserstoffe (Kekulé-Verbindungen), Trimethylenmethan das der Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe^[1].



In **1** und **2** sind nach der einfachen Hückel-Theorie vier π -Elektronen über vier C-Zentren zu verteilen, wobei je ein Elektron in eines von zwei degenerierten nichtbindenden Molekülorbitalen einzubringen ist. Quadratisches **1** (D_{4h}) und **2** (D_{3h}) müßten demnach einen Triplett-Grundzustand haben. In Wirklichkeit gilt dies zwar für **2**, nicht aber für **1**. Dieser Unterschied ist letztlich Ausdruck der differierenden Anordnung der einzelnen Zentren^[2].

In Verbindung mit unseren Bemühungen, das Cyclobutadien-Problem zu lösen^[3], haben wir uns schon vor Jahren^[4] die Frage gestellt, inwieweit sich die Matrixisoliations-Spektroskopie für das Studium von Trimethylenmethan einsetzen

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. K. Lanz, Dipl.-Chem. R. Troß, Dipl.-Chem. D. Jürgen
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

Prof. Dr. B. A. Hess, Jr., Prof. Dr. L. J. Schaad
Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, TN 37235 (USA)

[**] Kleine Ringe, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 74. Mitteilung: G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111–2117.