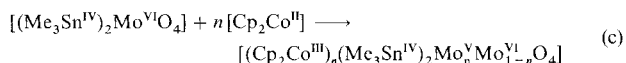


Schwingungsspektren zusätzlich Metallocen-Absorptionen aufweisen.



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: $\text{K}_2[\text{MoO}_4]$ ($\bar{\nu}$ 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. Sebald, 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].

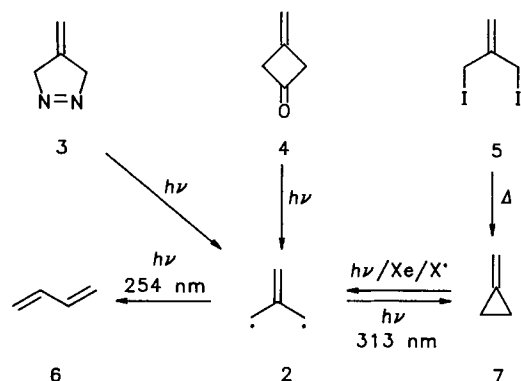
In Verbindung mit unseren Bemühungen, das Cyclobutadien-Problem zu lösen^[3], haben wir uns schon vor Jahren^[4] die Frage gestellt, inwieweit sich die Matrixisoliations-Spektroskopie für das Studium von Trimethylenmethan einsetzen

[*] 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.

läßt. **2** ist 1966 von Dowd^[5a] erstmals durch Belichten von 4-Methylen-dihydropyrazol **3** in einer organischen Matrix bei -185°C hergestellt und ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Trotz vieler Anstrengungen^[6] ist unser Wissen über **2** bis heute noch gering. Sicher ist nur, daß beim Belichten geeigneter Vorstufen, z.B. **3**, **4** oder **7** (γ -Bestrahlung), in geringer – und deshalb nur ESR-spektroskopisch detektierbarer^[5, 7] – Konzentration Triplett-**2** entsteht, das nur bis zu Temperaturen um -150°C existenzfähig ist^[5a]. Wir berichten hier erstmals über das IR-Spektrum von **2**.



Unsere früheren Versuche^[4], **2** in einer Argonmatrix zu isolieren, lieferten folgende Ergebnisse: Nach dem Bestrahlen von **3** in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge 313 nm kann man ein sehr gut aufgelöstes ESR-Spektrum von **2** registrieren, im IR-Spektrum sind jedoch nur die Banden von Methylcyclopropan **7** zu erkennen^[8]. Bei der Blitzpyrolyse ($400\text{--}600^{\circ}\text{C}$) von **3** mit anschließender Isolierung der Fragmente in Argon bei 10 K läßt sich auch ESR-spektroskopisch kein **2** mehr nachweisen. Das IR-Spektrum zeigt wiederum nur die Banden von **7**. Diiodid **5**^[9] ist gegen Bestrahlung (Ar, 10 K, 254 nm) inert, die Kombination Kurzzeitpyrolyse ($500\text{--}800^{\circ}\text{C}$)/Matrixisolierung^[10] liefert erneut ausschließlich **7**.

Trotz dieser enttäuschenden Befunde haben wir dieses Thema kürzlich noch einmal aufgegriffen und sind dafür belohnt worden: Belichtet man Keton **4** (Ar, 10 K, 300 nm), läßt sich wiederum das ESR-Spektrum von **2** beobachten. Im IR-Spektrum sind neben den Banden von **7** zwei winzige Absorptionen bei 758 und 500 cm^{-1} ^[11] im Intensitäts-Verhältnis $\approx 4:1$ zu erkennen. Diese entsprechen den beiden intensivsten Banden des zu erwartenden IR-Spektrums von **2**^[12, 13] (siehe Abb. 1).

Noch wichtiger ist der Befund, daß die gleichen Banden ($756, 499\text{ cm}^{-1}$) auch beobachtet werden, wenn man **5** bei 600°C zusammen mit Xenon einer Blitzpyrolyse unterwirft, die Produkte bei 10 K kondensiert und die Matrix anschließend bestrahlt (254 nm). Diese Beobachtung war zunächst unverständlich, denn **5** und das daraus bei der Thermolyse entstehende Methylcyclopropan **7** sind beim getrennten Belichten auch in Xenon photostabil. Es hat einer ganzen Reihe von Versuchen bedurft, das Geheimnis zu lüften. Ergebnis ist: a) Quelle für **2** ist bei obiger Reaktion nicht **5**, sondern **7**. b) Die Photoumwandlung $7 \rightarrow 2$ verläuft nur in einer Xenon- oder Xenon/Argon-(Grenzverhältnis 1:4), nicht aber in einer reinen Argonmatrix. c) Beim Belichten müssen Halogenatome (I^{\bullet} , Br^{\bullet} oder Cl^{\bullet}) zugegen sein. d) Unabhängig vom Halogen registriert man das gleiche IR-Spektrum.

Daraus ergeben sich zwei Wege zur Herstellung von **2**. Das Halogen, d.h. Brom oder Jod, wird gemeinsam mit Xenon bei 750°C pyrolysiert. Die dabei gebildeten Halogenatome

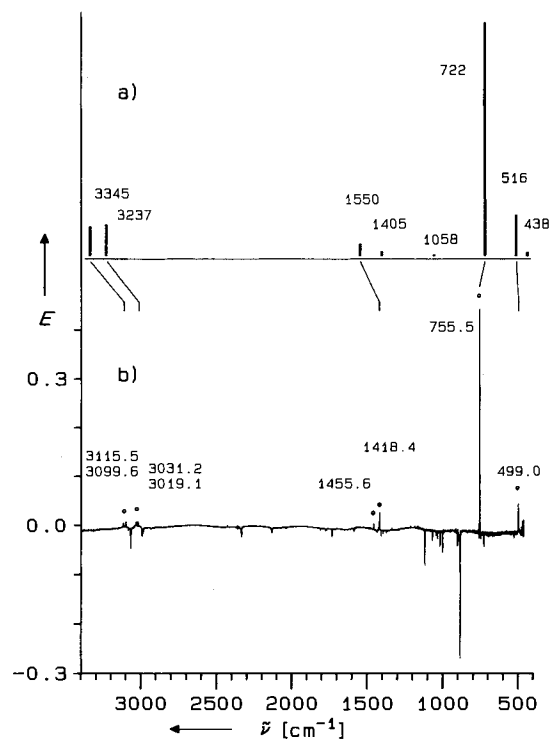


Abb. 1. IR-Spektrum von **2**: a) berechnet (ab-initio, UMP2/6-31G*), b) gemessen (Xe-Matrix, 12 K, Differenz der Spektren nach dem Bestrahlen von **7**/Br₂ mit Licht der Wellenlänge 254 nm und anschließendem Belichten mit Licht der Wellenlänge 313 nm). Die Banden bei negativen *E*-Werten sind die von Verbindung **7**.

werden zusammen mit dem getrennt zugeführten **7**/Xenon-Gasgemisch auf einem 10 K kalten Fenster ausgefroren. Anschließend wird mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) belichtet. Bei diesem Verfahren verläuft die Bildung von **2** schneller und effektiver als beim direkten Belichten der Halogenmoleküle (Cl_2 , Br_2 oder I_2) in einer Xenonmatrix in Gegenwart von **7**.

Die Identifizierung des in der Xenonmatrix gebildeten Trimethylenmethans **2** beruht vor allem auf dem Vergleich des gemessenen mit dem berechneten (ab-initio UMP2/6-31G*; Tabelle 1) IR-Spektrum (Abb. 1). Aufgrund der D_{3h} -Symmetrie von **2** sind nur 14 der 24 Grundschnwingungen IR-aktiv und sollten 8 IR-Absorptionsbanden ($6E'$, $2A_2''$) ergeben (Balkendiagramm Abb. 1 oben). Die fünf intensivsten lassen sich sehr gut mit den gemessenen Banden korrelieren. Die beiden stärksten Absorptionen sind nach der Rechnung als out-of-plane-Deformationsschnwingungen (A_2'') der Wasserstoffatome (756 cm^{-1}) und der Gerüst-C-Atome (499 cm^{-1}) zu beschreiben. Die mit 1550 cm^{-1} berechnete asymmetrische C-C-Valenzschnwingung (E') dürfte der bei 1418 cm^{-1} beobachteten Bande zuzuordnen sein. Für die bei 1456 cm^{-1} registrierte IR-Bande findet sich keine Entsprechung im berechneten Spektrum. Sie resultiert vermutlich aus einer

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum von **2**; Symmetrie der Schnwingungen, Wellenzahlen in cm^{-1} , Intensität in kmol^{-1} .

Sym.	$\tilde{\nu}$	Int.	Sym.	$\tilde{\nu}$	Int.
E'	438	1.58	E'	1058	0.02
A_1''	492		E'	1405	2.00
E''	498		E'	1550	6.78
A_2''	516	23.39	A_1'	1572	
E''	687		E'	3237	18.00
A_2''	722	133.72	A_1'	3243	
A_1'	982		A_2'	3342	
A_2'	992		E'	3345	16.88

