

kül-Ionen beobachteten, deren Fragmentierungsmuster primär durch eine stufenweise und vollständige Abspaltung von CO-Liganden charakterisiert sind.

Die Bildung der fünfgliedrigen Metallacyclen **7** anstelle der Vierringe **6** entspricht formal einer Cycloaddition eines Acetylenintermediates an eine C-O-Bindung des jeweiligen Metallcarbonyls. Einen ähnlichen Verlauf nahmen Umwandlungen von Vinylzirconocenen<sup>[13]</sup>. Eine Vinyliden-Acetylen-Umlagerung entspräche dem Verhalten von freiem Vinyliden, welches aufgrund der niedrigen Energiebarriere sehr schnell in das tautomere Acetylen übergeht<sup>[14]</sup>. Den mechanistischen Fragen zur Bildung von **7** wie Beteiligung primärer Cycloadditionsprodukte vom Typ **6** oder von Vinylintermediaten **5** gehen wir im Moment nach.

### Experimentelles

**5:** 500 mg (1.3 mmol) **3** werden in einer Sublimationsapparatur unter Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) auf 120–140 °C erhitzt. Dabei sublimiert **5** als dunkelgrüne Substanz. Ausbeute 320 mg (71%).

**6a:** 500 mg (1.3 mmol) **3** werden in 30 mL *n*-Heptan gelöst und in einer trockenen  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre 45 min auf 80 °C erhitzt. Durch Einengen bei –10–0 °C erhält man **6a** als rotviolette, lichtempfindliche Kristalle. Ausbeute 450 mg (86%).

**6b** und **6c:** Erhitzt man 500 mg (1.3 mmol) **3** und 250 mg (1.6 mmol)  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{L}$ , bzw. 370 mg (1 mmol) **3** und 150  $\mu\text{l}$  (1.2 mmol) Cyclohexylisocyanat in *n*-Heptan 3 h auf 70–90 °C, erhält man nach Filtrieren und Einengen der Lösung bei 0–10 °C **6b** (450 mg, 65% Fp = 143 °C) als goldgelbe bzw. **6c** (352 mg, 75%) als rote Kristalle (Fp = 128–131 °C).

**7a–d:** Man erhitzt 500 mg (1.3 mmol) **3** mit äquimolaren Mengen [M(CO)<sub>6</sub>] (M = Cr, W) oder [LMn(CO)<sub>5</sub>] (L = Cp, Cp') in 100 mL *n*-Heptan 4 h auf 90–100 °C, filtriert die noch warmen Lösungen von wenig unlöslichem Niederschlag und erhält nach Kristallisieren bei –35 °C rote (**7a,b**) bzw. orangegelbe Kristalle (**7c,d**). Ausbeuten: **7a** 30, **7b** 45, **7c** 60 und **7d** 65%. Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Ti).

Eingegangen am 9. September 1992 [Z 5564]

[1] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.

[2] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.

[3] a) Diese Ergebnisse sind Teil der Habilitationsschrift von R. Beckhaus, „Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenärmer Übergangsmetalle“, Technische Hochschule, Merseburg, **1989**; b) R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 43–54.

[4] R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 291–299.

[5] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589.

[6] B. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C25–C28.

[7] P. Binger, P. Müller, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1070–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1037–1038.

[8] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610–611.

[9] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 1793–1801.

[10] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) K. Mahima, K. Jyodai, A. Ohishi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1145–1146.

[11] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3009–3014.

[12] M. D. Curtis, S. Thanderer, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, *3*, 1855–1859.

[13] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 315–322.

[14] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8714–8719.

[15] Röntgenstrukturanalysen: **6c:** Rote Quader, Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.4 \times 0.5$  mm; Summenformel  $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NOTi}$ ; Molgewicht  $469.55 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $a = 9.904(3)$ ,  $b = 13.780(3)$ ,  $c = 19.342(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.07(2)^\circ$ ,  $V = 2629(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{per}} = 1.1834 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{000} = 1016.0$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14); Enraf-Nonius CAD4; 5943 gemessene Reflexe, 2799 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$ ; 297 Parameter verfeinert;  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.051$ . **7d:** Rotbraune Quader, Kristallabmessungen nicht bestimmt; Summenformel  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{MnTi}$ ; Molgewicht  $562.5 \text{ g mol}^{-1}$ ; Zellkonstanten aus einer Kleinstste-Quadrat-Verfeinerung von 25 zentrierten Reflexen;  $a = 1148.4(4)$ ,  $b = 1179.5(3)$ ,  $c = 1198.2(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 66.29(3)^\circ$ ,  $\beta = 70.35(2)$  und  $\gamma = 82.47(2)^\circ$ ,  $V = 1399 \times$

$10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{per}} = 1.335 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{000} = 592$ ; Raumgruppe  $P\bar{T}$  (Nr. 2); Enraf-Nonius CAD4; 5181 Reflexe gemessen ( $h(0/13)$ ,  $k(-14/15)$ ,  $l(-14/14)$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ), 4913 unabhängige Reflexe, davon 4155 mit  $I > 2.0\sigma$  zur Verfeinerung benutzt; empirische Absorptionskorrektur mit 6 Reflexen ( $\mu = 7.4 \text{ cm}^{-1}$ ). 419 Parameter verfeinert;  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.042$ ; Restelektronendichte +0.31, –0.21 e $\text{\AA}^{-3}$ . Einer der beiden  $\text{Cp}^*$ -Ringe des Titanocenfragmente ist zu 20 % fehlgeordnet und wurde in zwei Lagen verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56734, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Ba[Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], ein aus Siliciumdioxid synthetisiertes Hexaalkoxysilikat\*\*

Von Martin L. Hoppe, Richard M. Laine\*, Jeffrey Kampf, Mark S. Gordon und Larry W. Burggraf

Von anionischen und dianionischen Organosilicaten mit Fünffach- bzw. Sechsachskoordination wurde erstmals vor über 60 Jahren berichtet<sup>[1–4]</sup>. Fünffach koordinierte Si-Komplexe sind von Interesse aufgrund ihrer Rolle im Sol-Gel-Prozeß bei der Herstellung von Silicatgläsern<sup>[4–6]</sup>, ihrer Nützlichkeit in der organischen Synthese und bei der Polymerisation<sup>[7–9]</sup> sowie als Vorstufen von Organosiliciumverbindungen<sup>[10–12]</sup>. Sie sind leicht aus Verbindungen mit vierfach substituierten Si-Zentren synthetisierbar<sup>[10–22]</sup>. Obgleich polyhalogenierte anionische Silicate relativ häufig sind, wird nur bei perfluorierten Derivaten die Bildung von sechsach koordinierten Silicat-Dianionen, z.B.  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , beobachtet<sup>[23]</sup>. Salze des Dianions  $[\text{Si}(1,2-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ , einem Siliciumkomplex mit drei deprotonierten Brenzkatechinchliganden, der erstmals in den frühen 30er Jahren hergestellt wurde, sind die bekanntesten nichtfluorinierten sechsach koordinierten Silicate<sup>[2, 3, 10]</sup>. Überraschenderweise sind diese Salze hitze- und hydrolysestabil als fünffach koordinierte Alkoxy silicate, möglicherweise aufgrund einer Ladungsdelokalisierung über die aromatischen Ringe<sup>[1e]</sup>. Sechsach koordinierte dianionischen Germaniumkomplexe  $\text{M}_2[\text{Ge}(1,2-\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_4)_3]$  (M = K, Li; 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> = Dianion von Pinakol) wurden direkt aus  $\text{GeO}_2$  hergestellt; die Siliciumanaloga sind jedoch unbekannt<sup>[24]</sup>. Auch polyedrische Germanate mit vier, fünf und auch sechs Sauerstoffdonoren am Ge-Atom sind bekannt. Sechsach O-koordinierte Si-Atome liegen dagegen nur im seltenen Mineral Stishovit vor, das durch Meteoriteinschlag entsteht. Man nahm an, daß die Fähigkeit von Germanium (weniger von Silicium), sechs Sauerstoffdonoren zu koordinieren, daraus resultiert, daß es ein auf die Übergangsmetalle folgendes Element ist<sup>[25]</sup>.

Daß sich Hexaalkoxysilicate nicht so leicht bilden, scheint einsichtig, da seit der Synthese der Tris(benzoldiylidoxido)-

[\*] Prof. R. M. Laine, M. L. Hoppe  
Department of Materials Science and Engineering  
H. H. Dow Building, 2300 Hayward  
University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109–2136 (USA)

J. Kampf  
Department of Chemistry, University of Michigan (USA)  
M. S. Gordon  
Department of Chemistry, North Dakota State University,  
Fargo, ND (USA)  
L. W. Burggraf  
Air Force Office of Scientific Research, Washington DC (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research gefördert. Wir möchten Prof. Linda Nazar, Waterloo, und Prof. Florence Babonneau, Paris, für die kontinuierliche Zusammenarbeit danken, insbesondere für Festkörper-NMR-Untersuchungen, sowie Prof. Dr. R. J. P. Corru für viele hilfreiche Diskussionen, die diese Publikation ermöglicht haben.

Komplexe 1931 keine weiteren mehr beschrieben worden sind. Rechnungen legen jedoch nahe, daß einfache Silicat-Dianionen mit sechs O-Liganden ohne stabilisierende aromatischen Reste stabil sein sollten<sup>[26]</sup>. Wir berichten hier über das erste Beispiel dieser Art.

Wir beschrieben kürzlich die Synthese der fünfach koordinierten Silicate  $M[Si(OCH_2CH_2O)_2(OCH_2CH_2OH)]$  und  $M_2[Si_2(OCH_2CH_2O)_5]$  ( $M = Li, Na, K, Cs$ ), die durch direkte Reaktion eines Äquivalents MOH mit einem Äquivalent  $SiO_2$  in Ethylenglycol (im Überschuß) entstehen<sup>[27]</sup>. Untersuchungen zur Synthese der Erdalkalimetallanaloga, z.B.  $M[Si_2(OCH_2CH_2O)_5]$  ( $M = Mg, Ca, Ba$ ), deren Stöchiometrie ideal zur Herstellung von Alumosilicaten wie  $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (Granat) wären, lieferten recht unerwartete Ergebnisse. Wir berichten hier über die Synthese des ersten dianionischen Hexaalkoxysilicats **1** aus  $SiO_2$ , Ethylenglycol und Bariumoxid.



Erhitzt man ein Gemisch aus  $BaO$  (85.2 g, 0.56 mol),  $SiO_2$  (30.0 g, 0.5 mol) und Glycol (500 mL) so, daß überschüssiges Glycol und entstehendes  $H_2O$  abdestilliert werden können, löst sich  $SiO_2$  nach 2–4 h vollständig auf. Beim Abkühlen der klaren Lösung fällt das weiße, mikrokristalline, in Methanol lösliche Produkt **1** aus (ca. 90 % Ausbeute)<sup>[28]</sup>. Anstelle von  $BaO$  können auch  $CaO$  und  $MgO$  eingesetzt werden; mit  $MgO$  sind die Ausbeuten jedoch infolge der geringen Reaktivität von  $MgO$  mit Ethylenglycol gering. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **1** können durch Eindiffundieren von Acetonitril in eine Lösung des Komplexes in Glycol unter Vakuum gezüchtet werden.

Die durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmte Struktur (Abb. 1)<sup>[29]</sup> zeigt zwei kristallographisch unabhängige  $Ba^{2+}[Si(OCH_2CH_2O)_3]^{2-}$ -Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit, was mit den  $^{29}Si$ -MAS-Festkörper-NMR-Daten in Einklang ist<sup>[30]</sup>. Jedes Si-Atom ist leicht ver-

ändert. Ein Si-Atom mit drei zweizähnigen Ethandiolato-Liganden, die eine  $(\lambda\delta\delta)$ -Konfiguration einnehmen, hat  $\Delta$ -Konfiguration. Die Anordnung um das andere Si-Atom ist  $\Delta(\delta\delta\delta)$ . Das kristallographische Inversionszentrum erzeugt ebenso Si-Zentren mit der Stereochemie  $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$  und  $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ .

Zwischen den Si-O- und C-C-Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle gibt es keine chemisch signifikanten Unterschiede außer den durch die Stereochemie erzwungenen. Die Ba-Atome besetzen jedoch recht unterschiedliche Plätze im Kristallgitter. Jedes Ba-Atom hat neun Kontakte zu O-Atomen, die kürzer als 3.2 Å sind. Das Ba1-Atom hat zwei Kontakte zum Si1-Tris(ethandiolato)-Komplex (gemittelte Abstände 2.904(2)), zwei zum Si2-Komplex (2.739(2)) und fünf zu Kristallsolvans-Glycolmolekülen (2.832(2)). Das Ba2-Atom hat zwei Kontakte zum Si1-Komplex (2.739(2)), drei zum Si2-Komplex (2.803(2)) und vier zu Kristallsolvansmolekülen (2.827(2) Å). Auch die Ba · · · Si-Abstände sind ganz unterschiedlich. Die Abstände Ba1 · · · Si1 und Ba1 · · · Si2 betragen 3.874(1) bzw. 3.768(1) Å, wohingegen die Abstände Ba2 · · · Si1 und Ba2 · · · Si2 3.684(1) bzw. 3.481(1) Å lang sind. Der kürzeste Ba · · · Ba-Abstand ist mit 4.750(1) Å recht lang.

Thermogravimetrische Analysen von **1** zeigen den erwarteten, aufgrund der Elementaranalyse berechneten Gewichtsverlust und führen bei Temperaturen größer 800 °C zur Bildung von phasenreinem  $BaSiO_3$  (JCPDS-File Nr. 26-1402)<sup>[32]</sup>.

Da trotz der Coulomb-Wechselwirkungen mit den  $Ba^{2+}$ -Ionen sich die Si-O-Bindungen chemisch nicht signifikant unterscheiden, versuchten wir nochmals die analogen sechsfach koordinierten Alkalimetallsilicate aus zwei Äquivalenten  $LiOH$  oder  $KOH$  herzustellen. Die Reaktionen führten jedoch zu den fünfach koordinierten Komplexen in geringeren Ausbeuten<sup>[27]</sup>. Vielleicht ist ein Dikation erforderlich, um dianionische Hexaalkoxysilicate zu stabilisieren; diese Schlussfolgerung wird jedoch durch vorläufige theoretische Studien nicht erhärtet<sup>[26]</sup>.

Vorläufige ab-initio-Rechnungen mit dem minimalen STO-2G-Basisatz<sup>[33]</sup> wurden am freien, isolierten Dianion  $[Si(OCH_2CH_2O)_3]^{2-}$  durchgeführt, um zu untersuchen, ob dieses inhärent asymmetrisch ist. Die Optimierung der Geometrie, unter Nutzung von Analytischen-Gradienten-Verfahren (GAMESS<sup>[34]</sup>) wurde mit  $C_1$ -Symmetrie durchgeführt. Die resultierende Struktur (mit einer positiv definiten Hess-Matrix) hat Si-O-Bindungslängen, die innerhalb eines Bereichs von 0.002 Å (1.805–1.807 Å) streuen. Die semiempirische AM1-Methode<sup>[35]</sup> liefert den Wert 1.794 Å für alle sechs Si-O-Bindungen. Beide Ergebnisse ähneln bemerkenswert der mittleren experimentellen Si-O-Bindungslänge von 1.785 Å in **1**. (Nach EXAFS-Untersuchungen an **1** sind die Si-O-Bindungen zwischen 1.753 und 1.809 Å lang, also nahezu identisch mit denen in Stishovit (1.757 und 1.809 Å)<sup>[39]</sup>.) So ist das isolierte Dianion nach diesen Rechnungen nicht verzerrt. Wahrscheinlich resultieren die in der Struktur von **1** gefundenen Verzerrungen aus Packungseffekten, H-Brücken und Ba-O-Coulomb-Wechselwirkungen.

Die Monomeren  $M[Si(OCH_2CH_2O)_2]$  ( $M = Mg, Ca$  und  $Ba$ ) sowie formbare polymere Derivate könnten eine neue Siliciumchemie, auch von Gläsern und Keramiken, eröffnen.  $Mg(OR)_2/Si(OR)_4$ -Gemische führen zu neuartigen Silicaten<sup>[36]</sup>, wobei  $Mg[Si(OR)_6]$  eine Zwischenstufe sein könnte. Das Mg-Analogon von **1** kann als Cordierit-Vorstufe verwendet werden<sup>[37]</sup>. Die Isolierung von Hexaalkoxysilicaten bestätigt auch die Annahme von sechsfach koordinierten Silicat-Anionen als Zwischenstufen in nucleophilen Reaktionen von fünfach koordinierten Silicaten<sup>[38]</sup>.

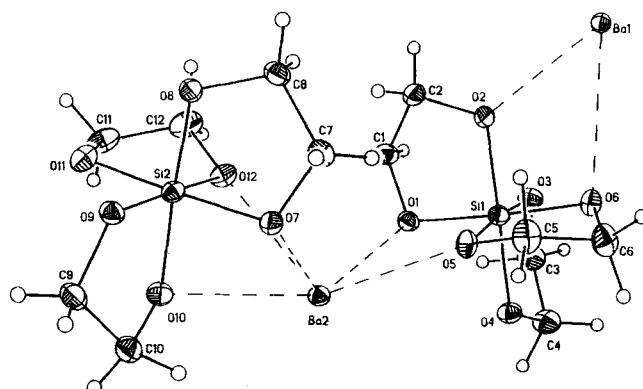


Abb. 1. ORTEP-Plot der zwei kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten  $Ba[Si(OCH_2CH_2O)_3]$  **1** (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Si(2)-O(7) 1.835(2), Si(2)-O(8) 1.762(2), Si(2)-O(9) 1.753(2), Si(2)-O(10) 1.781(2), Si(2)-O(11) 1.809(2), Si(2)-O(12) 1.770(2), Ba(2) · · · O(7) 2.772(2), Ba(2) · · · O(10) 2.956(2), Ba(2) · · · O(12) 2.682(1), Ba(2) · · · Si(2) 3.481(1). Die gemittelten Bindungslängen haben typische Werte: Si-O 1.785(1), C-O 1.419(3), C-C 1.516(4).

zerrt oktaedrisch von drei zweizähnigen Ethandiolato-Liganden umgeben. In der Elementarzelle sind noch 13 weitere Glycolmoleküle als Kristallsolvans enthalten. Die Stabilität von **1** resultiert wahrscheinlich aus den Ba · · · O-Coulomb-Wechselwirkungen und auch aus den starken Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kristallsolvansmolekülen<sup>[31]</sup>, die auch die Stereochemie um jedes Si-Atom ver-

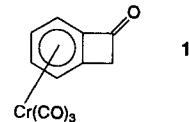
Eingegangen am 5. September 1992 [Z 5557]

- [1] a) H. Meerwein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 113; b) R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1943; c) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205–1210.
- [2] a) A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Chem.* **1931**, 196, 160; b) D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1942; c) *ibid.* **1972**, 11, 1424.
- [3] a) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3170; b) J. J. Flynn, F. P. Boer, *ibid.* **1969**, 91, 5756.
- [4] a) R. J. P. Corriu, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 99–106; b) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17.
- [5] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science*, Academic Press, Boston, 1990.
- [6] R. M. Laine in *Sol-Gel Processing of Glasses Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1328, 16.
- [7] a) S. K. Chopra, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5342–5343; b) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 2243–2246.
- [8] Y. Hatanaka, S. Fukushima, T. Hayama, *Chem. Lett.* **1989**, 1711–1714.
- [9] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706–5708.
- [10] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 473.
- [11] R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. Man, *Organometallics* **1988**, 7, 237.
- [12] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* **1988**, 7, 1165.
- [13] C. Brelière, R. J. P. Corriu, G. Royo, W. W. C. Man, J. Zwecker, *Organometallics* **1990**, 9, 2633–2635.
- [14] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohman, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1491–1496.
- [15] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, N. K. Nayyar, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 159.
- [16] R. Damrauer, B. O'Connell, S. E. Danahey, R. Simon, *Organometallics* **1989**, 8, 1167–1171.
- [17] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4012–4019.
- [18] M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4599–4602.
- [19] D. Kummer, K.-E. Gaisser, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1950–1962.
- [20] R. R. Holmes, R. O. Day, J. S. Payne, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 1–13.
- [21] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Homes, *Organometallics* **1984**, 3, 347–353.
- [22] K. C. K. Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Homes, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2341–2348.
- [23] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 131, 99–186.
- [24] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* **1991**, 10, 1510–1515.
- [25] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808–812.
- [26] L. W. Burggraf, L. P. Davis in *Better Ceramics Through Chemistry II (Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, 73, 529–542).
- [27] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642–644.
- [28] Analytisch reine Proben erhält man durch einfache Filtration, anschließendes Waschen mit wasserfreiem EtOH und MeCN und Trocknen im Vakuum bei 100°C für 2–6 h. Korrekte C,H,Ba-Si-Analyse für  $1 \cdot 3.25 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .
- [29] Kristalldaten für  $1 \cdot 3.25 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : triklin  $P\bar{I}$ ,  $a = 10.151(8)$ ,  $b = 13.865(5)$ ,  $c = 15.709(6)$  Å,  $\alpha = 102.90(3)$ ,  $\beta = 91.04(3)$ ,  $\gamma = 109.75(3)^\circ$ ,  $V = 2018(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.70 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.08 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1080$ , farbloses rechteckiges Plättchen,  $0.2 \times 0.5 \times 0.44$  mm $^3$ , 13038 Reflexe gemessen mit  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , 9298 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0312$ ; 8999 Reflexe mit  $F_0 \geq 6\sigma(F)$  verfeinert. Die Daten wurden auf einem mit LT-2-Tieftemperatureinrichtung ausgestatteten Siemens-R3/v-Diffraktometer bei 175 K gesammelt, mit Absorptions-(4-Scans) und Sekundäre-Extinktions-Korrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit Siemens-SHELXTL-PLUS-Programm verfeinert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Das O-Atom eines Kristallsolvats-Glycolmoleküls ist auf zwei Lagen fehlgeordnet mit verfeinerten Besetzungszahlen von 0.700(1) und 0.300(1). Das entsprechende H-Atom wurde nicht eingesetzt. 745 Parameter mit [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.000382(F_0)^2$ ] verfeinert,  $R = 0.0282$ ,  $R_w = 0.0374$ , Restelektronendichte maximal + 0.80 e Å $^{-3}$ , minimal – 0.82 e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [30] Ein  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Festkörper-NMR:  $\delta = -143.3$ ,  $-145.5$ ; M. Hoppe, L. Nazar, R. M. Laine, unveröffentlicht.
- [31] H-Brückenbindungen in  $1$ : Abstände [Å] zwischen dem Proton einer Hydroxygruppe eines Glycolmoleküls (Kristallsolvats) und dem nummerierten Sauerstoffatom eines koordinierten Glycolmoleküls. Die Fehler sind ungefähr 0.04 Å. a) O(11) 1.84, O(4) 1.97; b) O(3) 1.60, O(6) 1.94; c) O(7) 1.52, O(4) 1.91, O(13) 1.97; d) O(11) 1.70, O(10) 1.87. Symmetrieoperationen: a)  $x, y, z$ ; b)  $1 + x, 1 + y, z$ ; c)  $1 - x, 1 - y, -z$ ; d)  $2 - x, 1 - y, -z$ .
- [32] Die Pyrolyseexperimente mit den Mg-, Ca- und Ba-Komplexen werden an anderer Stelle veröffentlicht. P. Kansal, K. W. Chew, M. L. Hoppe, R. M. Laine, unveröffentlicht.
- [33] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657.
- [34] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, L. Boatz, J. H. Jensen, S. Koskei, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bulletin* **1990**, 10, 52.
- [35] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [36] a) J. M. Burlitch, M. L. Beeman, B. Riley, D. L. Kohlstedt, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 692–698; b) F. D. Duldulao, J. M. Burlitch, *ibid.* **1991**, 3, 772–773.
- [37] Z.-F. Zhang, M. L. Hoppe, J. A. Rahn, S.-M. Koo, R. M. Laine in *Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues (Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 249, 81–86).
- [38] R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 3200.
- [39] J. S. Tse, D. D. Klug, B. X. Yang, X. H. Feng, R. M. Laine, *Phys. Chem. Miner.* eingereicht.

## $\eta^6$ -(1,2-Dioxocyclobutabenzol)tricarbonylchrom(0): Edukt für doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen unter besonders milden Bedingungen\*\*

Von Michael Brands, Richard Goddard, Hans G. Wey  
und Holger Butenschön\*

Reaktionen von Arentricarbonylchrom(0)-Komplexen<sup>[1]</sup> sind in der organischen Synthesekemie von großem Interesse. Wir haben kürzlich einen effizienten Zugang zu **1**, dem Tricarbonylchrom(0)-Komplex von 1-Oxocyclobutabenzol, eröffnet<sup>[2]</sup>. Die daraus leicht erhältlichen Alkohole gehen



unter sehr milden Bedingungen distale<sup>[2]</sup> sowie proximale<sup>[3]</sup> Vierring-Öffnungen ein. Wegen der durch die Coplanarität mit dem koordinierten, elektronenarmen Arenring gesteigerten Reaktivität der Ketogruppe haben wir auch den entsprechenden Komplex **3** von 1,2-Dioxocyclobutabenzol untersucht. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur dieses Komplexes sowie über einige seiner Reaktionen, unter anderem über doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen, die unter bemerkenswert milden Bedingungen ablaufen.

Da Versuche zur direkten Komplexierung von 1,2-Dioxocyclobutabenzol mit Hexacarbonylchrom(0) erfolglos verließen, sollte **3** ähnlich wie **1** durch hydrolytische Spaltung des gut zugänglichen Diacetals **2**<sup>[4]</sup> hergestellt werden (Schema 1). Die Umsetzung von **2** in konzentrierter Salzsäure ergab in 80% Ausbeute den Diketon-Komplex **3** als

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Butenschön<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. M. Brands, Dr. R. Goddard, Dr. H. G. Wey  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[+] Neue Anschrift:  
Fachbereich 9, Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, W-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. B. dankt dem Verband der Chemischen Industrie, H.G.W. der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium, H.B. der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Heisenberg-Stipendium. Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, gilt unser Dank für sein förderndes Interesse. Wir danken Frau C. Wirtz für die Aufnahme von NMR-Spektren.