

# Synthese und Struktur von Galliumsiloxankäfigen: Modellschubstanzen für galliumhaltige Silicate\*\*

Andreas Voigt, Ramaswamy Murugavel, Emilio Parisini und Herbert W. Roesky\*

Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Silicate finden in einer Vielzahl industrieller Prozesse Anwendung als Katalysatoren<sup>[1-3]</sup>. Besonders Zeolithen gelang wegen leicht variierbarer Eigenschaften wie Formselektivität, Acidität und Temperaturstabilität in technischen Verfahren der Durchbruch. Die Acidität und die damit verbundenen katalytischen Eigenschaften können durch den isomorphen Ersatz von Si- oder Al-Atomen des Zeolithgitters durch andere Elemente verändert werden. Diese Feststoffe sind in der Regel nur durch Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert worden, und daher ist die lokale Struktur am katalytischen Zentrum nicht bekannt. Es ist deshalb naheliegend, dessen Struktur mit Hilfe von Modellverbindungen näher zu beschreiben<sup>[4-9]</sup>.

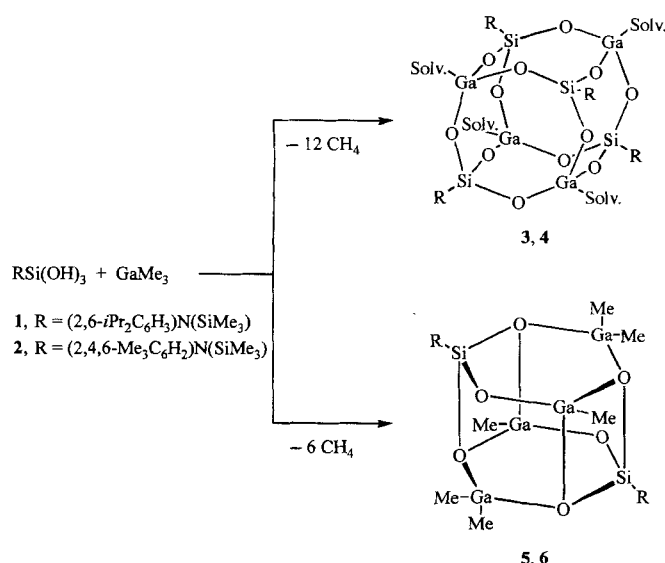
Titanhaltige Zeolithe (TS-1 und TS-2) werden bei Oxidationsreaktionen wie der Epoxidierung von Olefinen und der Oxidation von nichtaktivierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt<sup>[10-13]</sup>. Mit der Synthese von Modellschubstanzen für titanhaltige Zeolithe war es möglich, zur Aufklärung der katalytisch aktiven Spezies beizutragen<sup>[7,9]</sup>.

Galliumhaltige Zeolithe werden als Dehydrierungskatalysatoren eingesetzt<sup>[11]</sup>. Erfolgreich verläuft die Dehydrierung von C2- bis C5-Alkanen mit Ga-Theta-1-Zeolith<sup>[14]</sup>. Andere Katalysatoren (Ga-ZSM-5, 30GaMFI) liefern bei der Dehydrocyclisierung von Propen in hoher Ausbeute aromatische Produkte<sup>[15,16]</sup>.

Unsere Arbeiten konzentrieren sich auf die Synthese von Heterosiloxanen als Modellverbindungen für metallhaltige Zeolithe<sup>[6-9,17]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese von löslichen Galliumsiloxankäfigen und deren Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Für die Synthese von Galliumsiloxanen sind mehrere Wege beschrieben worden<sup>[18,19]</sup>. Es bietet sich die Umsetzung von Silanolen oder Silanolen mit Galliumtrichlorid oder die Reaktion von Silanolen mit Alkylgalliumverbindungen an. Wie sich bei der Herstellung von Aluminiumsiloxanen gezeigt hat, ist die Reaktion von Alkylaluminiumverbindungen mit Silantriolen eine einfache und elegante Methode, unter Alkanabspaltung Aluminiumsiloxane zu erhalten<sup>[8,20,21]</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt wurden 1 und 2 mit Trimethylgallium zur Reaktion gebracht. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie konnten die in gängigen organischen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, *n*-Hexan, Toluol) löslichen Galliumsiloxane 3-6 erhalten werden (Schema 1).

Die Verbindungen 3 und 4 entstehen bei Zugabe von einem Äquivalent Trimethylgallium zu einer Suspension von 1 bzw. 2 in *n*-Hexan/1,4-Dioxan (10/1). Ein Donorlösungsmittel ist bei dieser Reaktion erforderlich. Während der Zugabe von Trimethylgallium wird spontan Methan freigesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man bis zur Beendigung der



Schema 1. Synthese von 3-6 aus 1 und 2. Solv. = 1,4-Dioxan.

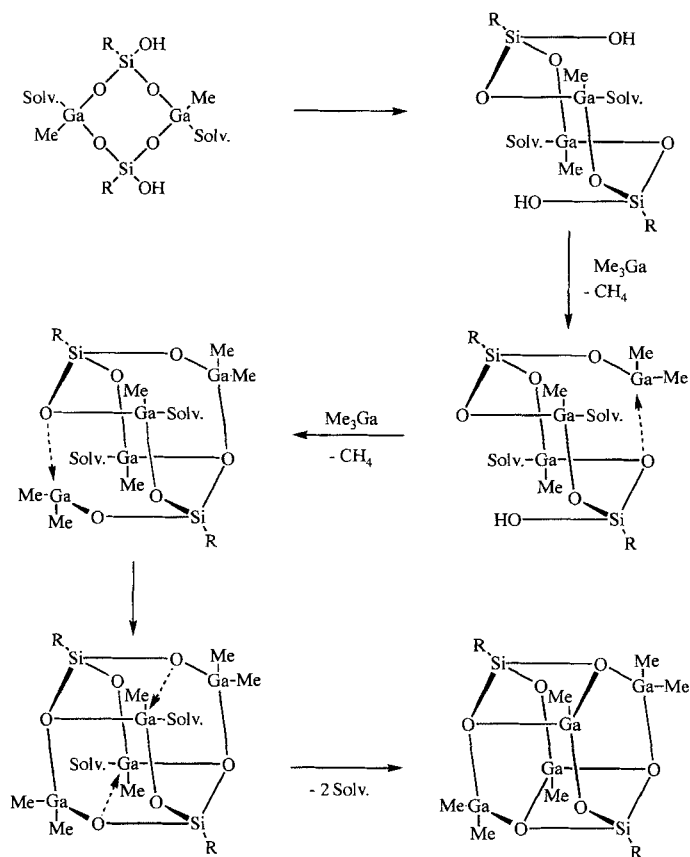
Gasentwicklung unter Rückfluß. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten von beiden Verbindungen bisher nicht erhalten werden. 3 und 4 sind gut in gängigen organischen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, Toluol, Pentan) löslich und wurden vollständig IR- und NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die IR-Spektren weisen keine freien OH-Banden auf, die MS-Spektren lassen eine eindeutige Zuordnung der Signale zu, und in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erkennt man je ein Signal<sup>[22]</sup> der Protonen des an das Ga-Atom koordinierten 1,4-Dioxanmoleküls. Aus dem Intensitätsverhältnis von 1/1 zwischen Silantriolligand und Dioxan kann die Anzahl der Ga-Atome eindeutig bestimmt werden. Für 3 und 4 nehmen wir eine kubische Grundstruktur an, die auch bei Verbindungen auftrat, die bei Reaktionen von Silantriolen mit Alkylaluminiumverbindungen erhalten worden waren<sup>[8,21]</sup>.

Werden 1 und 2 mit Trimethylgallium im Molverhältnis 1/2 in *n*-Hexan/1,4-Dioxan (10/1) zur Reaktion gebracht, so erhält man die Verbindungen 5 bzw. 6. Das Grundgerüst dieser Polyeder weist ein Si-Ga-Verhältnis von 1/2 auf. Bei der Synthese der beiden unterschiedlichen Grundkörper (3, 4 bzw. 5, 6) bildet sich im Verlauf der Reaktion zunächst ein weißer Feststoff, der aber nicht rein isoliert werden konnte. Wir vermuten, daß zunächst ein achteckriger Ga-O-Si-Ring mit freien OH-Gruppen an den Si-Atomen entsteht, der im Reaktionsmedium schlecht löslich ist und somit ausfällt<sup>[23]</sup>. Bei der Bildung von 5 und 6 faltet sich der Ring vermutlich und reagiert dann mit weiterem Trimethylgallium. Im Verlauf der Reaktion entstehen schließlich die Verbindungen 5 und 6 (Schema 2).

Geeignete Einkristalle von 5 und 6 erhält man bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden aus *n*-Hexan/THF (5/1). Die Röntgenstrukturanalyse von 5 und 6 zeigt Ga<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>-Polyeder, die als sechseckige Prismen beschrieben werden können. Ihre Basisflächen werden von sechsgliedrigen Ga<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Ringen gebildet, die über vier Sauerstoffatome – zwei aus jedem Ring – miteinander verknüpft sind. Alle sechsgliedrigen Ringe liegen in der Bootkonformation vor. Im Gegensatz dazu sind die viergliedrigen Ringe vollständig planar. Die Bindungslängen und -winkel von 5 und 6 sind sehr ähnlich, deshalb wird hier nur die Struktur von 5 beschrieben (Abb. 1).

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. A. Voigt, Dr. R. Murugavel, Dr. E. Parisini  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/393373

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie der Hoechst AG gefördert. R. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und E. P. der Europäischen Union für ein Postdoktorandenstipendium (ERB CHBG 940731).



Schema 2. Postulierter Reaktionsverlauf bei der Synthese von 5 und 6. Solv. = 1,4-Dioxan.

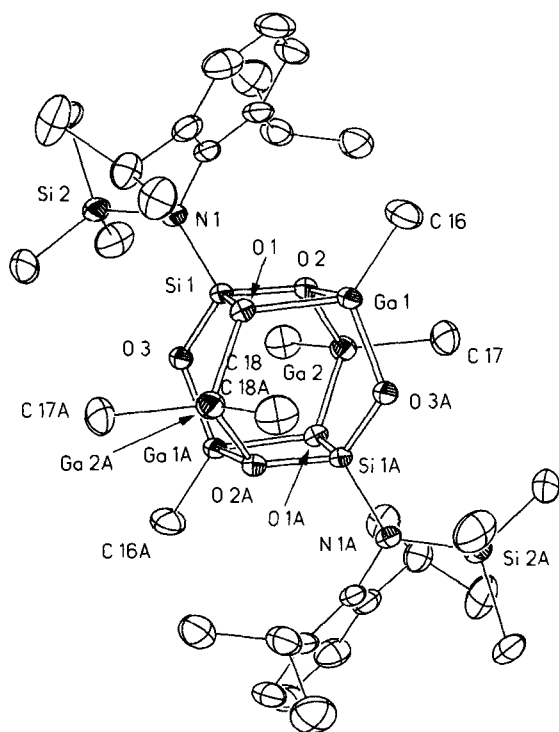


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-O1 1.668(2), Si1-O2 1.671(2), Si1-O3 1.599(2), Ga1-O1 1.957(2), Ga1-O2 1.960(2), Ga1-O3A 1.824(2), Ga2-O1A 1.966, Ga2-O2 1.973(2), O1-Ga1-O2 77.24(8), O1-Ga1-O3A 103.38(9), O2-Ga1-O3A 103.15(9), O2-Ga2-O1A 92.37(9), C17-Ga2-C18 129.1.

5 weist zwei unterschiedlich lange Si-O-Bindungen auf, wovon die längere (1.67 Å) Teil des viergliedrigen Ringes ist. Die Ga-O-Bindungslängen lassen sich ebenfalls in zwei unterschiedliche Typen einteilen: Die Ga-Atome bilden mit den  $\mu^3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen Ga-O-Bindungen (1.96 Å), die beachtlich länger sind als die Ga-O-Bindungen (1.824 Å) zu den  $\mu^2$ -verbrückenden O-Atomen. Diese Unterschiede wirken sich auch auf die Winkel im Polyeder aus. Folglich reduziert sich der erwartete Tetraederwinkel am Si-Atom auf 94.2°. Die Winkel um das  $\mu^3$ -Sauerstoffatom sind ebenfalls kleiner (94°), während die Tetraederwinkel am Ga-Atom über einen weiten Bereich variieren (77.2–129.1°). Bemerkenswert ist die Lage der beiden Si-, der beiden N-, der Ga-Atome (Ga1, Ga1A) und der O-Atome (O1, O1A). Sie liegen alle in einer Ebene, die senkrecht zu der Ebene steht, die aus den Atomen Ga2, Ga2A, O1, O1A, O2 und O2A gebildet wird.

Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung der vorliegenden Galliumsiloxanverbindungen wird ein wichtiger Beitrag zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in diesen Systemen geliefert. Sowohl die Si-N- als auch die Ga-C-Bindungen sind hydrolytisch leicht spaltbar, so daß diese Moleküle aussichtsreiche Vorläufer für die Synthese von galliumhaltigen Silicaten unter milden Bedingungen für das Sol-Gel-Verfahren sein sollten.

### Experimentelles

3 und 4: Zu einer Suspension von 1 [24] bzw. 2 [24] (3.00 mmol) in *n*-Hexan (30 mL) und 1,4-Dioxan (3 mL) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von GaMe<sub>3</sub> (3.00 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Vakuum wird 3 bzw. 4 nahezu quantitativ erhalten.

3: Schmp. 205–211 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.08 (s, 36H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.18 (m, 48H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (m, 8H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.70 (s, 32H, OCH<sub>2</sub>), 7.05 (m, 12H, arom.) ; <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –77.9 (s, SiO<sub>3</sub>), 3.5 (s, SiMe<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1497, 1318, 1250, 1182, 1052, 971, 905, 840, 802, 754, 688, 597 cm<sup>–1</sup>; MS (EI):  $m/z$ : 1928 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse: C<sub>76</sub>H<sub>136</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Si<sub>8</sub>, ber. C 47.34, H 7.05, N 2.90; gef. C 47.0, H 6.8, N 3.1.

4: Schmp. 198–202 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.26 (s, 36H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.01 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.3 (s, 32H, OCH<sub>2</sub>), 6.65 (s, 8H, arom.) ; <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –76.8 (s, SiO<sub>3</sub>), 5.0 (s, SiMe<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1606, 1303, 1258, 1214, 1153, 1049, 971, 889, 840, 800, 754, 589, 470 cm<sup>–1</sup>; MS (EI):  $m/z$ : 1730 [ $M^+ - 2CH_3$ ]; Elementaranalyse: C<sub>60</sub>H<sub>104</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Si<sub>8</sub>, ber. C 42.26, H 6.15, N 3.29; gef. C 41.9, H 6.4, N 3.3.

5 und 6: 1 bzw. 2 (3.00 mmol) wird in *n*-Hexan (30 mL)/1,4-Dioxan (3 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur rasch mit einer Lösung von GaMe<sub>3</sub> (6.00 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) versetzt. Die Lösung wird anschließend unter Rückfluß erhitzt. Im Verlauf der Reaktion fällt ein weißer Feststoff aus. Man erhitzt eine weitere Stunde, bis eine klare Lösung vorliegt. Innerhalb von 12 h scheiden sich aus der Lösung Kristalle ab, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch weiteres Einengen der Lösung erhält man 5 und 6 nahezu quantitativ.

5: Schmp. 223–227 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –0.62 (s, 6H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.15 (s, 12H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21, 1.26 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.65 (sept., <sup>3</sup>J(H,H) = 6.9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.05 (m, 6H, arom.) ; <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –65.4 (s, SiO<sub>3</sub>), 6.7 (s, SiMe<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1321, 1253, 1515, 1186, 1076, 1025, 959, 933, 843, 810, 743, 689, 544 cm<sup>–1</sup>; MS (EI):  $m/z$ : 1018 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse: C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>, ber. C 42.49, H 6.88, N 2.75; gef. C 42.1, H 7.0, N 3.1.

6: Schmp. 255–258 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –0.52 (s, 6H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.14 (s, 12H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.27 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 6.8 (s, 4H, arom.) ; <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –66.9 (s, SiO<sub>3</sub>), 8.7 (s, SiMe<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1302, 1208, 1150, 1015, 989, 956, 892, 822, 723, 629, 546, 465 cm<sup>–1</sup>; MS (EI):  $m/z$ : 919 [ $M^+ - CH_3$ ]; Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>, ber. C 38.58, H 6.26, N 3.00; gef. C 38.4, H 6.3, N 3.0.

Kristallstrukturdaten von 5: C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>Ga<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>,  $M_r$  = 1018.18, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 10.233(2),  $b$  = 10.298(2),  $c$  = 13.975(3) Å,  $\alpha$  = 94.20(3),  $\beta$  = 104.58(3),  $\gamma$  = 117.68(3)°,  $V$  = 1230.7(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 1,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.374 g cm<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 528,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 193(2) K,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 2.30 mm<sup>–1</sup>. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer an einem Kristall mit den Abmessungen 0.50 × 0.30 × 0.25 mm<sup>3</sup> im Bereich von 5° ≤ 2 $\theta$  ≤ 50° nach der Leant-profile-Methode [25] gemessen. Von den 4342 gesammelten Reflexen waren 4339 unabhängig, und 4329 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt.  $R1$  =  $\sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  = 0.0395 ( $F > 4\sigma F$ ),  $wR2$  =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$  = 0.1295

(sämtliche Daten) für  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + (g_2 \cdot P)$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  und  $g_1 = 0.0754$  und  $g_2 = 0.9659$ ; minimale/maximale Restelektronendichte:  $1.072/-1.294 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .

Kristallstrukturdaten von **6**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Ga}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$ ,  $M_r = 934.02$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.484(2)$ ,  $b = 12.707(3)$ ,  $c = 15.674(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.71(3)^\circ$ ,  $V = 2178.9(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.424 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 960$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 193(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.59 \text{ mm}^{-1}$ . Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer an einem Kristall mit den Abmessungen  $0.60 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$  im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  nach der Leairt-profile-Methode [25] gemessen. Von den 4627 gesammelten Reflexen waren 3820 unabhängig, und 3819 wurden zur Strukturverfeinerung benutzt.  $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0.0384$  ( $F > 4\sigma(F)$ ),  $wR2 = [w(F_o^2 - F_c^2) / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.1260$  (sämtliche Daten) für  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + (g_2 \cdot P)$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $g_1 = 0.0495$  und  $g_2 = 2.1870$ ; minimale/maximale Restelektronendichte:  $0.706/-0.642 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .

Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [26] gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  mit allen Daten verfeinert (SHELXL-93) [27]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen von **5** und **6** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-1“ bzw. „supplementary publication no. CCDC-179-2“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 6. November 1995 [Z 8526]

**Stichworte:** Galliumverbindungen · Käfigverbindungen · Siliciumverbindungen

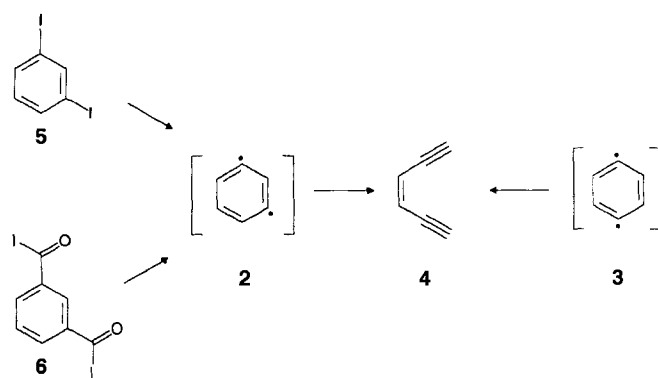
- [1] W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.
- [2] R. L. Schneider, R. F. Howe, K. L. Waters, *J. Catal.* **1983**, *79*, 298.
- [3] M. Ichikawa, L. R. Rao, A. Fukuoka in *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, VCH, Weinheim, **1991**.
- [4] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288.
- [5] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, *9*, 2638.
- [6] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 599.
- [7] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352.
- [8] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 918.
- [9] A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, I. Usón, H.-G. Schmidt, *Organometallics*, im Druck.
- [10] G. Perego, G. Ballussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129.
- [11] P. Kumar, V. R. Hegde, B. Pandey, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1553.
- [12] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240.
- [13] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476.
- [14] L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1986**, *94*; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1986**, *35*, 81.
- [15] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 571.
- [16] G. Giannetto, A. Montes, N. S. Gneap, A. Florentino, P. Cartraud, M. Guisnet, *J. Catal.* **1993**, *145*, 86.
- [17] A. Haoudi-Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 584.
- [18] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 201.
- [19] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2187.
- [20] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103.
- [21] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504.
- [22] Bei koordinierendem 1,4-Dioxan sind zwei Signale zu erwarten. Vermutlich durch schnellen Austausch wird nur ein Signal beobachtet.
- [23] Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist eine OH-Bande bei  $3379 \text{ cm}^{-1}$  auf. Ein ähnlicher achgliedriger Ring entsteht bei der Reaktion eines Silantrils mit Alkylaluminiumverbindungen [20].
- [24] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298.
- [25] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen, **1993**.

## 1,3-Didehydrobenzol (*meta*-Benzin)\*\*

Ralph Marquardt, Wolfram Sander\* und Elfi Kraka\*

1,2-Didehydrobenzol **1** ist das einzige der drei isomeren Didehydrobenzole, das eindeutig durch direkte spektroskopische Methoden nachgewiesen wurde<sup>[1]</sup>. 2,4-Didehydrophenol konnte als bisher einziges Derivat von **2** durch Matrix-IR-Spektroskopie charakterisiert werden<sup>[2]</sup>. Frühe Arbeiten zur UV/Vis-spektroskopischen Charakterisierung von **2** und **3** sind zu hinterfragen, da die angegebenen Reaktionsbedingungen und Moleküleigenschaften eher auf ein stabileres Isomer von **2**, z.B. das Endiin **4**, hinweisen.

Für die Ringöffnung von **3** wurde von Roth et al.<sup>[3]</sup> eine Energiebarriere von nur  $19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt, die in guter Übereinstimmung mit den von Kraka und Cremer auf CCSD(T)-Niveau berechneten Barrieren von 19.4 und  $20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  steht<sup>[4, 5]</sup>. Bei der Blitzvakuumthermolyse von 1,3-Diodbenzol **5**<sup>[6]</sup> und Isophthaloyldiodid **6**<sup>[7]</sup> wurde **4** als Hauptprodukt gebildet, was darauf hindeutet, daß auch **2** eine Ringöffnung zu **4** eingeht (Schema 1).



Schema 1. Thermochemie von 1,3-Diodbenzol **5** und Isophthaloyldiodid **6**.

Squires et al. bestimmten die Bildungswärmen der „Arine“ **1–3** durch Messung der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) zu  $106.6 \pm 3.0$ ,  $122.0 \pm 3.1$  bzw.  $137.3 \pm 3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[8, 9]</sup>. Diese thermodynamischen Daten wurden durch Kraka und Cremer<sup>[4, 5]</sup> sowie Lindh et al.<sup>[10]</sup> durch ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau bestätigt. Hier beschreiben wir die Matrixisolation und IR-spektroskopische Charakterisierung von 1,3-Didehydrobenzol **2**, das aus zwei unabhängigen Vorstufen generiert wurde.

[\*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. R. Marquardt  
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
D-44780 Bochum  
Telefax: Int. + 234/709-4353  
Prof. Dr. E. Kraka  
Department of Theoretical Chemistry  
Universität Göteborg  
Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)  
Telefax: Int. + 31/772-2933

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Swedish Natural Science Research Council (NFR) und dem Swedish Institute (SI) gefördert. Besonderer Dank gilt dem Nationalt Superdatorcentrum (NSC), Linköping, Schweden, für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit.