

Derivat (3b) kann auch aus (4)^[1] durch Photolyse erzeugt werden.

Arbeitsvorschrift

(2): Zu 1.57 g (6.12 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHCH}_3\text{Cl}^{[4]}$ in 50 ml Methylcyclohexan gibt man 1.58 g (7.88 mmol) trockenes $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[5]}$, rührt unter Lichtausschluß 6 d bei 25°C, filtriert von Unlöslichem ab, dampft im Vakuum ein und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Pentan. Ausfrieren bei -78°C ergibt 1.43 g (59%) (2).

(3a): 492 mg (1.24 mmol) (2) in 60 ml Benzol werden ca. 6 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt, wobei entstehendes Kohlenmonoxid mit einem N_2 -Strom aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Die filtrierte Lösung wird auf 7 ml eingengt und (3a) mit 5 ml Pentan bei Raumtemperatur gefällt. Die tiefroten Kristalle werden zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 271 mg (59%).

(3b): 270 mg (0.73 mmol) (3a) werden bei 25°C 30 min in 5 ml CCl_4 belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile, mehrmaligem Extrahieren des festen Rückstands mit 10 ml Toluol/Methylcyclohexan (1:1) und Ausfrieren bei -78°C werden 242 mg (82%) (3b) erhalten.

Eingegangen am 3. November,
in veränderter Form am 10. November 1977 [Z 881]

- [1] Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 12. Mitteilung: W. Malisch, W. Ries, Chem. Ber., im Druck.
- [2] R. D. Adams, M. D. Brice, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 13, 1080 (1974).
- [3] B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, J. Chem. Res. (S) 1, 148 (1977); C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, Adv. Organomet. Chem. 11, 253 (1973).
- [4] W. Malisch, M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).
- [5] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, J. Am. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).
- [6] Die νCO -Banden (Tabelle 1) zeigen mit sinkender Wellenzahl monoton abnehmende Intensität. Vgl. N. Flitcroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1130.
- [7] Eine analoge Cyclisierungsreaktion wurde bereits an $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ -verbrückten Komplexen beobachtet: R. C. Job, M. D. Curtis, Inorg. Chem. 12, 2514 (1973).
- [8] Dieser Befund wird durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in C_6D_6) bestätigt: $\delta\text{C}_5\text{H}_5 = 83.83, 84.27, 84.86, 85.30$; $\delta\text{CH}_3 = 7.89, 8.97, 10.09$; $\delta\text{CO}_{\text{terminal}} = 212.57$.
- [9] Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Aktivierungsparameter dieses Vorgangs soll klären, ob die Isomerisierungen *cis/cis* und *cis/trans* voneinander unabhängige Prozesse sind.

Kristallstruktur von Sb_2O_5 [**]

Von Martin Jansen[*]

Die Natur des Antimon(v)-oxids blieb bisher umstritten, denn obwohl das System $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ mehrfach und mit verschiedenen Methoden untersucht worden ist^[1], fehlt es noch an gesicherter Kenntnis der darin auftretenden Phasen sowie ihrer Homogenitätsbereiche. Bei neuen präparativen und strukturanalytischen Untersuchungen konnten erstmals die Kristallstrukturen von Sb_2O_5 und $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3/5\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Sb}_5\text{O}_{12}\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^{[2]}$ bestimmt werden.

Raumgruppe, Gitterkonstanten und Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle von Sb_2O_5 sind: $\text{C}2/c$; $a = 1455$,

[*] Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$b = 478.2$, $c = 2289$ pm, $\beta = 90^\circ$; $Z = 20$. Da Reflexe hkl mit ungeradem l nur für den Fall $l = 5$ und auch dann nur mit geringer Intensität zu finden sind, läßt sich eine Subzelle mit $a' = a$, $b' = b$, $c' = c/2$ angeben. Daraus folgt, daß von den 3347 vermessenen unabhängigen Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K α , Graphitmonochromator, ω -Scan) nur 1243 Nettointensitäten $> 1.5 \sigma(I)$ besitzen. Alle untersuchten Einkristalle waren mikroverzerrt, die Strukturaufklärung gelang mit Patterson- und Fourier-Methoden.

Im Gegensatz zu As_2O_5 ^[3] sind in Sb_2O_5 alle Kationen oktaedrisch koordiniert ($d_{\text{Sb-O}} = 191\text{--}208$ pm), die Koordinationszahlen von Sauerstoff gegenüber Antimon betragen 2 und 3. In Abbildung 1 ist die Kristallstruktur von Sb_2O_5 , Blickrichtung längs $[010]$, wiedergegeben. Man erkennt „Schichten“ mit Rutilstruktur, die über gemeinsame Oktaederecken miteinander verknüpft sind. Die Beziehungen zum Rutil-Typ werden deutlicher, wenn man sich – im Sinne der in das Bild eingezeichneten Pfeile – durch Translationen die Rutilstruktur vollständig regeneriert vorstellt. Die Möglichkeit, auf diese Weise Kristallstrukturen von Oxiden der Zusammensetzung MO_{2+x} vom Rutil-Typ abzuleiten, wurde bereits diskutiert^[4].

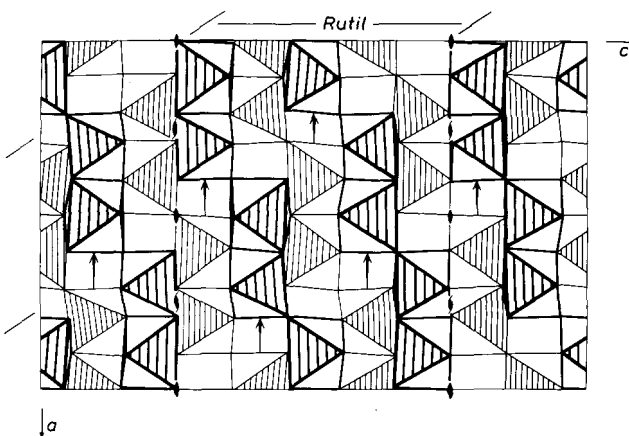


Abb. 1. Kristallstruktur von Sb_2O_5 , Blickrichtung längs $[010]$.

Mit Sb_2O_5 liegt das erste Pentoxid eines Hauptgruppenelementes vor, das bezüglich der Koordinations- und Verknüpfungsprinzipien mit dem entsprechenden Oxid eines Nebengruppenelementes, nämlich $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ ^[5], übereinstimmt.

Experimentelles

Unsere Befunde bestätigen frühere Angaben^[1b], nach denen Sb_2O_5 unter Normaldruck nicht darstellbar ist.

Zur Darstellung von kristallinem Sb_2O_5 wurde Antimon-(III)-oxid (p.a. Merck) in einem Stahlautoklaven (Korundfingertiegel, gasdurchlässig mit einem Korundstopfen verschlossen) erhitzt; der Autoklav (Volumen: 20 ml, Probenvolumen einschließlich Korundtiegel: 6 ml) war mit 9 ml flüssigem Sauerstoff beschickt. Reaktionsdauer und -temperatur: 3 Wochen bei 700°C.

Eingegangen am 4. Januar 1978 [Z 900]

- [1] a) G. Jander, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 127, 68 (1923); A. Simon, E. Thaler, ibid. 161, 113 (1927); H. E. Swanson, M. I. Cook, E. H. Evans, J. H. de Groot, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539-10, 10 (1969); b) D. J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse, F. W. D. Woodhams, Can. J. Chem. 50, 690 (1972); E. Schwarzmann, H. Rumpel, W. Berndt, Z. Naturforsch. B 32, 617 (1977).
- [2] M. Jansen, noch unveröffentlicht.
- [3] M. Jansen, Angew. Chem. 89, 326 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 314 (1977); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

- [4] S. Andersson, J. Galy, J. Solid State Chem. 1, 576 (1970).
 [5] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, Angew. Chem. 78, 28 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 40 (1966); F. Laves, W. Petter, H. Wulf, Naturwissenschaften 51, 633 (1964).

Molekülstruktur eines Benzocyclobutadiens

Von Werner Winter und Henner Straub^[*]

Im Zusammenhang mit dem eigentlichen Cyclobutadien-Problem^[1] kommt auch cyclobutadienoiden Verbindungen wie dem monobenzoanellierten Derivat des [4]Annulens theoretisches und präparatives Interesse zu^[2]. Neben der Matrix-Isolierung des Benzocyclobutadiens (1), $R^1 = R^2 = H$, bei 8 K^[3] ist in jüngster Zeit auch die Synthese bei Raumtemperatur faßbarer, substituierter Benzocyclobutadiene^[4] gelungen. Solche kinetisch stabilisierten Derivate sollten erstmals eine experimentelle Bestimmung der Molekülgeometrie eines freien Benzocyclobutadiens ermöglichen. Für eine Röntgen-Strukturanalyse bot sich das Derivat (1)^[4b] an, da dieser gelbe, kristalline Kohlenwasserstoff zum einen bei Raumtemperatur unter Stickstoff monatelang haltbar ist, und da zum anderen das elektronische System dieses nur mit Alkylgruppen substituierten Derivats gegenüber dem der Stammverbindung ($R^1 = R^2 = H$) kaum verfälscht sein dürfte. Das bicyclische 8π -System kann durch die drei Kekulé-Strukturen A, B und C beschrieben werden (Kekulé-Indices: A 0.905, B 0.941, C 0.832)^[5].

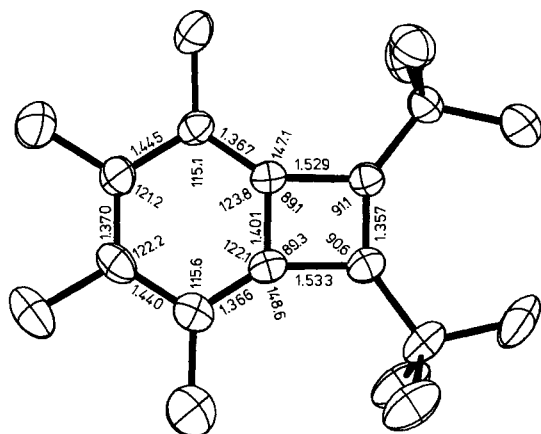
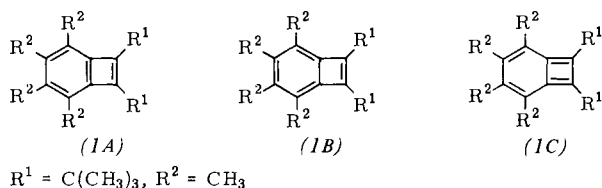


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (1). Die mittleren Standardabweichungen betragen für die Bindungslängen 0.006 Å, für die Bindungswinkel 0.4°.

Die Kristallstrukturanalyse^[6] von (1) ergibt, daß das Benzocyclobutadien-Gerüst innerhalb der Fehlergrenze eben ist. Da auch die direkt an den Bicyclus gebundenen C-Atome nur um maximal ± 0.04 Å von dessen Ebene abweichen, darf das gesamte System als annähernd planar betrachtet werden.

Mit 1.36 Å ist die kürzeste Vierring-C—C-Bindung in (1) noch als isolierte Doppelbindung zu interpretieren; sie wird also von den übrigen 6π -Elektronen des Sechsrings kaum

beeinflusst. Die längsten Vierring-Bindungen sind mit 1.53 Å etwas länger als die gewöhnlichen Einfachbindungen sp^2 -hybridisierter C-Atome. Beide Bindungslängen stimmen gut mit denen anderer Cyclobutadien-Systeme^[7] überein, bei denen die sterische Wechselwirkung der Substituenten eine entsprechende Bindungsdehnung verursacht. Der kürzeste Abstand zwischen einem H-Atom einer Methylgruppe in 3,6-Stellung und dem H-Atom einer Methylgruppe des *tert*-Butylrestes von nur 2.11 Å macht deutlich, daß sich in (1) die Substituenten R^1 und R^2 bis auf den van-der-Waals-Kontakt nahe kommen.

Die gemessenen Bindungslängen in (1) schließen eine merkliche Beteiligung der Grenzstruktur (1C) aus. Der Benzocyclobutadien-Grundzustand ist daher am besten mit den beiden Grenzstrukturen (1A) und (1B) zu beschreiben, wobei die Bindungslängen im Sechsring für einen größeren Beitrag von (1B) sprechen. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Molekülgeometrie von (1) mit der berechneten des Benzocyclobutadiens ($R^1 = R^2 = H$)^[5,8] überrascht die gute Übereinstimmung. Eine größere Abweichung findet man nur bei der Länge der Vierring-Einfachbindungen (berechnet 1.49 Å), die sich als Effekt der Substituentenabstoßung deuten läßt.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 886a]

- [1] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974); S. Masamune, Pure Appl. Chem. 44, 861 (1975).
 [2] Übersicht: M. P. Cava, M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and related Compounds. Academic Press, New York 1967; K. P. C. Vollhardt, Fortschr. Chem. Forsch. 59, 113 (1975).
 [3] O. L. Chapman, C. C. Chang, N. R. Rosenquist, J. Am. Chem. Soc. 98, 261 (1976).
 [4] a) H. Straub, Angew. Chem. 86, 412 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 405 (1974); b) Tetrahedron Lett. 1976, 3513; Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck; c) F. Toda, N. Dan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 30; F. Toda, K. Tanaka, ibid. 1976, 1010; K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, J. Am. Chem. Soc. 99, 2010 (1977).
 [5] M. Milun, N. Trinajstić, Z. Naturforsch. B28, 478 (1973); zit. Lit.
 [6] Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 10.042$, $b = 10.885$, $c = 16.146$ Å; $Z = 4$; 1613 symmetrieunabhängige Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], Nonius CAD-4, Graphitmonochromator, $MoK\alpha$; Lösung: nichtzentrosymmetrische direkte Methoden (SHELX-75 von G. M. Sheldrick); Verfeinerung: $R = 0.092$, $R_w = 0.084$.
 [7] H. Irngartinger, H. Rodewald, Angew. Chem. 86, 783 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 740 (1974); L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 97, 1973 (1975); vgl. auch P. J. Garratt, Pure Appl. Chem. 44, 783 (1975).
 [8] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, Tetrahedron 21, 1817 (1965).

Valenzisomere η^2 - und η^4 -Cyclobutadien-Rh^I-Komplexe

Von Werner Winter und Joachim Strähle^[*]

Übergangsmetallkomplexe mit η^4 -gebundenen Cyclobutadien-Liganden sind bekannt. Die Isolierung von Eisenkomplexen mit η^2 -gebundenem Cyclobutadien wurde 1974 beschrieben^[1]; diese ungewöhnlichen Koordinationsverbindungen wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten sowie ihrer Folgeprodukte charakterisiert.

Wir berichten erstmals über die Darstellung von isomeren Rhodium(I)-Komplexen mit unterschiedlicher Cyclobutadien-

[*] Dr. W. Winter, Dr. H. Straub
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[*] Dr. W. Winter^[*]
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
 Prof. Dr. J. Strähle
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
 [†] Korrespondenzautor.