

Für die Modelle wurden die Zellkonstanten $a = 14.47 \text{ \AA}$ (1a) [und (1b)] sowie $a = 20.26 \text{ \AA}$ (2) berechnet. Diese planaren Modelle weisen allerdings einige unrealistisch kurze Abstände zwischen den Brücken in (1a) (z. B. C5...C5) sowie innerhalb der Brücken in (2) auf (C2...C2'). Bei (2) wird die Spannung durch Änderung der relativen Orientierung der Phenylengruppen verringert oder aufgehoben. Die gesicherte Tendenz monomerer Kationen vom Typ $\text{Rh}(\text{CNR})_4^+$, über schwach bindende $\text{Rh}^{\text{l}}\cdots\text{Rh}^{\text{l}}$ -Wechselwirkungen zu oligomerisieren^[2], könnte eine Stapelung der zweidimensionalen Strukturen (1) und (2) in ekliptischer Anordnung nahelegen^[3].

Mangels geeigneter Einkristalle wurden Röntgen-Pulveraufnahmen der neuen Polymere (1a), (1b) und (2) angefertigt. Informative Resultate wurden speziell für (1b) und (2) erhalten. Beide Polymere haben die Raumgruppe P4; die Zellkonstanten betragen $a = 15.42(6)$, $c = 3.21$ Å bzw. $a = 21.95(8)$, $c = 3.36$ Å. Die Pulveraufnahmen scheinen mit einem tetragonalen System^[4] von Rh-Atomen in den Polymeren in Einklang zu sein. Die stärksten Reflexe ließen sich den Rh-haltigen 110-Ebenen zuordnen, deren Abstände der Spannweite der Brücken entsprechen (10.91 bzw. 15.49 Å). Neben weiteren $hk0$ -Reflexen^[4] trat jeweils ein Reflex auf, der der 001-Ebene zugeordnet wurde. Die Rh—Rh-Abstände [$d(001)$] in (1b) (3.21 Å) und (2) (3.36 Å) sind ähnlich wie in zweikernigen kationischen Komplexen vom Typ $[\text{Rh}_2(\text{CNAr})_8]^{2+}$ (z. B. 3.19^[2], 3.21^[3], 3.25^[3]) sowie in einem verwandten Rh-Polymer mit linearen 1,4-Diisocyanobenzol-Brücken (3.31 Å)^[5].

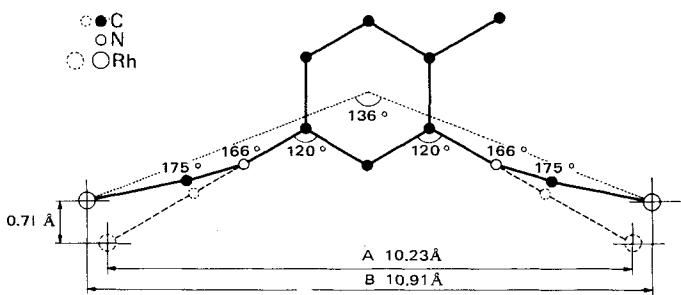


Abb. 2. $d(110)$ im Polymer (1b); A: für das Modell berechnet, B: experimentell bestimmt.

Die Mängel des Modells sind im realen Polymer (1b) durch eine etwas verlängerte ($\approx 0.68 \text{ \AA}$) Spannweite der 2,4-Diisocyanotoluolbrücke aufgehoben (siehe Abb. 2); dies entspricht einer Verschiebung der Methylphenyleneinheit um $\approx 0.71 \text{ \AA}$ zur 110-Ebene. Auf dieser Basis ergibt sich für dicht benachbarte, verdeckt angeordnete 2,4-Diisocyanotoluoleinheiten im realen Polymer (1b) eine viel größere Distanz der Brücken (z. B. $\text{C}_6 \cdots \text{C}_6 \approx 3.64 \text{ \AA}$; $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 \approx 4.90 \text{ \AA}$) als im Modell (≈ 1.54 bzw. $\approx 2.80 \text{ \AA}$). Die Verlängerung der Spannweite der Brücken lässt sich durch die nicht-idealisierten Bindungswinkel $\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Rh})$ und $\text{N}=\text{C}=\text{Rh}$ erklären (siehe Abb. 2). – Die Pulveraufnahme des Polymers (1a) ist noch nicht vollständig interpretiert; sie weicht vom erwarteten Muster für ein tetragonales System ab.

Arbeitsvorschrift

1.06 g (8.28 mmol) 1,3-Diisocyanbenzol in 100 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in eine Lösung von 0.4 g (1.03 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Das quantitativ entstehende dunkelgrüne polykristalline (*1a*) wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 (5×50 ml) gewaschen und bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet. Die Polymere (*1b*) und (*2*) konnten analog erhalten werden. Die Elementaranalysen

der neuen Polymere sind mit der Formulierung $[\text{Rh}(\text{Brücke})_2^+ \text{Cl}^- \text{H}_x\text{O}]_n$ konsistent.

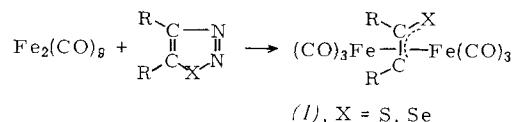
Eingegangen am 9. April 1980 [Z 526]

- [1] *I. Ugi: Isonitrile Chemistry*. Academic Press, New York 1971.
 - [2] *K. R. Mann, N. S. Lewis, R. M. Williams, H. B. Gray, J. G. Gordon II, Inorg. Chem. 17, 828 (1978)*.
 - [3] *H. Endres, N. Gottstein, H. J. Keller, R. Martin, Z. Naturforsch. B 34, 827 (1979)*.
 - [4] *H. Lipson, H. Steeple: Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns*. Macmillan, London 1970.
 - [5] *A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, L. Wackerle, noch unveröffentlicht*.

Reaktionen von Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen^[**]

Von *Keith H. Pannell, Armin J. Mayr, Rodney Hoggard*
und *Roger C. Pettersen^[*]*

Rees et al.^[1] sowie Schrauzer et al.^[2] berichteten über die Stabilisierung von Thioxo- und Selenoxoketenen durch Carbonyleisenverbindungen. Ausgehend von einem Thia- oder Selenadiazol und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhielten sie Komplexe der allgemeinen Struktur (1).



Bei einer Untersuchung der Eigenschaften der verwandten Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole (2a-c)^[3] beobachteten wir, daß bei der Reaktion dieser Liganden mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Hexan bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zwei Komplexe entstehen, die leicht an einer Al_2O_3 -Säule getrennt werden können: Elution mit Hexan ergibt (1a-c), X = Se, mit Dichlormethan (3a-c). Die Komplexe (3a-c) sind Beispiele einer neuen Verbindungsklasse.

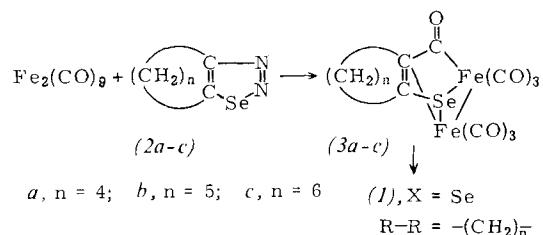


Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von (3a). Das Molekül enthält einen Selenaferrrolring, der über das Se- und Fe-Atom sowie die Doppelbindung eine zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe komplexiert.

Beim Erhitzen auf 60 °C oder bei UV-Bestrahlung lagern sich die Komplexe (3a-c) unter Decarbonylierung zu Komplexen vom Typ (1) um. Diese Beobachtung legt nahe, daß die Komplexe (1) nicht direkt entstehen. Sowohl *Rees* als auch *Schrauzer* verwendeten polare Solventien und arbeite-

[*] Prof. Dr. K. H. Pannell [+], Dr. A. J. Mayr, R. Hoggard
 Department of Chemistry, University of Texas at El Paso
 El Paso, Texas 79968 (USA)

Prof. Dr. R. C. Pettersen
Department of Chemistry, Texas A. & M. University
College Station, Texas 77483 (USA)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Organometallchemie der Heterocyclen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, Houston, Texas, und dem N.I.H. Institute of Arthritis, Metabolism, and Digestive Diseases (S06 RR-08012-09) unterstützt. - 3. Mitteilung: *K. H. Pannell, R. Iglesias, Inorg. Chim. Acta* 33, L161 (1979).

ten bei höherer Temperatur, d. h. unter Bedingungen, unter denen die Umwandlung (3) \rightarrow (1) sehr rasch verläuft. Wahrscheinlich war deshalb der Nachweis von (3) nicht möglich.

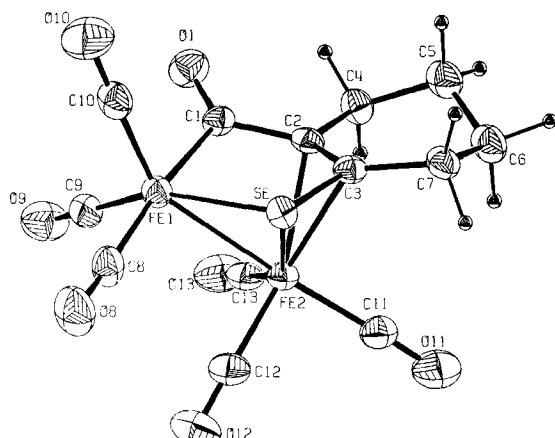


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3a). Monoklin, Raumgruppe P_{21}/c ; $a = 7.399(2)$, $b = 12.509(4)$, $c = 18.429(6)$ Å, $\beta = 114.83(2)^\circ$. Bindungslängen: Fe—Fe = 2.631(1), Fe1—Se = 2.327(1), Fe2—Se = 2.353(1), Fe2—C2 = 2.214(8), Fe2—C3 = 2.132(7) Å.

Reaktionen der Selenadiazole (2) mit anderen Metallkomplexen wie den Hexacarbonyl-, Tetracarbonyl(norbornadien)- und Tris(acetonitril)tricarbonylverbindungen von Metallen der 6. Gruppe führten nur zu Komplexen, in denen die Selenadiazoleinheit von (2) intakt blieb und als einzähniger Ligand (Bindung über das einsame Elektronenpaar am Stickstoff) fungierte, z. B. in (Selenadiazol)M(CO)₅, oder als Brückenligand, z. B. in (Selenadiazol)₃(M(CO)₃)₂.

Eingegangen am 10. Dezember 1979 [Z 524]

- [1] T. L. Gilchrist, P. G. Mente, C. W. Rees, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2165 (1972).
[2] G. N. Schrauzer, H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. 95, 2501 (1973).
[3] H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

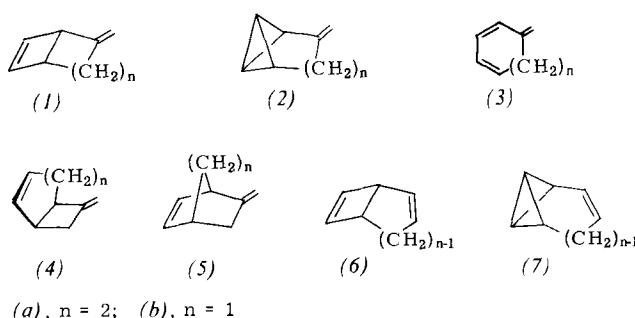
Neue C₈H₁₀-Isomere: 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en und 3-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan – thermische und metallkatalysierte Umlagerungen^{**}

Von Dieter Hasselmann und Klaus Loosen[†]

Gespannte Kleinring-Kohlenwasserstoffe interessieren wegen ihrer Reaktivität sowie ihrer spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften^[1]. Das bicyclische Toluol-Isomer (1b)^[2a] isomerisiert thermisch ausschließlich unter Öffnung der zentralen Bindung zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (3b), das auch aus seinem Isomer (2b) mit Bicyclo[1.1.0]butan-Strukturelement zugänglich sein sollte. Bei Methylenbicycloalkenen (4) wird hingegen sowohl eine Strukturisomerisierung zu Methylenbicyclo[2.2.0]alkenen (5) als auch eine entartete Methylenyclobutan-Umlagerung beobachtet^[2b, c]. Im Vergleich hierzu und zu den Kohlenwasserstoffen (6) bzw. (7) mit endocyclischer Doppelbindung ist das Verhalten von 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (1a) bzw. 3-Me-

[†] Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann, Dr. K. Loosen
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

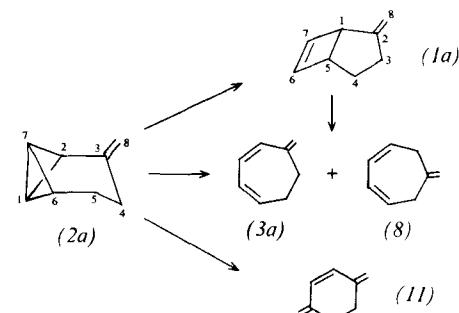
^{**} Reorganisationen gespannter Methylenycloalkane, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. M. Christl, Universität Würzburg, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. – Als 5. Mitteilung gilt: [2b].



(a), $n = 2$; (b), $n = 1$

thylentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2a) von Interesse^[3]. Wir berichten über thermische und metallkatalysierte Umlagerungen der C₈H₁₀-Isomere (1a) und (2a).

(1a) und (2a) wurden durch Methylenierung der entsprechenden Ketone^[4] mit Methylentriphenylphosphoran in Dimethylsulfoxid nach präparativer Gaschromatographie in 42 bzw. 65% Ausbeute rein erhalten^[5]. Die Konstitutionszuordnung stützt sich auf die spektralen Daten^[5c], die Hydrierung (Pd/C) [(1a) zu *endo*- und *exo*-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (90:10)^[5a,b], (2a) zu *cis*- (24%) und *trans*-1,4-Dimethylcyclohexan (72%) und Methylcycloheptan (4%)] sowie die Umlagerungen.



Thermolyse von (1a) in statischer Gasphase führt nur zu den Methylenycloheptadienen (3a) und (8)^[6a], die sich unter den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht (bei 198.6 °C: (3a):(8) = 98.8:1.2) befinden^[6b]. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der druckunabhängigen (0.1–7 mbar) monomolekularen Cycloreversion von (1a) lässt sich zwischen 163 und 208 °C mit den in Tabelle 1 angeführten Arrhenius-Parametern beschreiben. Durch den exocyclischen Methylen-substituenten ergibt sich für (1a) nicht nur die erwartete energetische Absenkung ($\Delta E_a = 7.7$ kcal/mol)

Tabelle 1. Aktivierungsparameter.



Verb.	Phase	E_a [kcal/mol] [a]	$\lg A$ [s ⁻¹]	Lit.
(1a)	Gas	37.80 ± 0.16	13.61 ± 0.08	
(2a)	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	33.41 ± 0.32	13.27 ± 0.17	
	Gas	32.54 ± 0.44	12.48 ± 0.23	
(6a)	Gas	39.5	14	[7b]
(7a)	Lösung [b]	32.4 ± 0.6	13.6 ± 0.4	[9b]
(9)	Gas	45.51	14.31	[7a]
	Lösung [c]	45.86	14.65	[7a]
(10)	Lösung	37.8	12.8	[9b]

[a] 1 cal = 4.184 J. [b] [D₈]-Toluol/Tetramethylethylendiamin. [c] Dimethylphthalat.