

Mit Triethylamin entstand aus **3a** ein Gemisch der diastereomeren Bischinole **5** und **6**^[4] (60%), die sich säulenchromatographisch trennen und durch fraktionierende Kristallisation reinigen ließen. Eine Umlagerung von **5** und **6** zum Bishydrochinon **8**^[4] (40%) trat erst bei Behandlung mit Trifluoressigsäure ein. Mit Cer(IV)-ammonium-nitrat wurde **8** glatt zum Bischinon **7**^[4] oxidiert (gelbe Kristalle, Zers. >200°C).

Einheitliches Chinhydron **9** entstand durch Oxidation von **8**, das an Kieselgel adsorbiert war, mit Sauerstoff. Das schwarzbraune **9** wurde an SiO₂ chromatographiert (73%, Zers. >180°C)^[4]. Sein UV/VIS-Spektrum mit den Absorptionsbanden $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 330$ (3.43) und 517 nm (2.14) (Ethanol) belegt sicher die Konfiguration **9**, denn seine Charge-Transfer-Bande entspricht in Lage und Extinktionskoeffizient der des pseudo-*ortho*-[2.2]Paracyclophan-chinhydrons^[1] [$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 317$ (3.46) und 515 nm (2.23) (Methanol)]. Das pseudo-geminale Chinhydron des gesättigten [2.2]Paracyclophans hat eine deutlich kürzerwellige und intensivere Charge-Transfer-Bande [$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 495$ nm (3.20) (Methanol)]^[1].

Die beobachtete Diastereoselektivität bei der Addition von ¹O₂ an das Monoaddukt **2** könnte sterische und auch elektronische Gründe haben. Der zum nicht gefundenen **4a** führende Übergangszustand dürfte wegen des sehr engen Kontakts zwischen den H-Atomen an C⁸/C¹³ und an C⁵/C¹⁶ energetisch benachteiligt sein. Nach MNDO-Rechnungen^[5] sind im HOMO von **2a** die Koeffizienten an C¹/C⁷ größer als an C⁵/C⁸, so daß wegen der besseren Wechselwirkung mit dem LUMO von ¹O₂ der zu **3a** führende Übergangszustand auch elektronisch begünstigt sein könnte.

Die Addition von ¹O₂ an 1,9-Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophandien **1b**^[4,6], das in Alkanen weitaus besser löslich ist als **1a**, führte über **2b** zu dem in Dichlormethan gut löslichen 1,9-Bis(trimethylsilyl)-Derivat **3b**^[4] (8%). Analog ergab eine ca. 1:1-Mischung von 1,9- **1b** und 1,10-Bissilyldien **1c**^[4,6] ein Gemisch der drei Endoperoxide **2b**, **2c** und **2d** (22, 32 und 8%), von denen bevorzugt das 1,10- **2c** und/oder das 2,9-Bissilylderivat **2d** zum entsprechenden Bisendoperoxid **3c**^[4] weiterreagierten (9.4%). Die Silylderivate **3b** und **3c** eröffnen den Zugang zu entsprechenden Silylderivaten von **7**, **8** und **9**, die aufgrund ihrer zu erwartenden besseren Löslichkeit für weitere physikalische Untersuchungen und chemische Umsetzungen dieser Verbindungsklasse prädestiniert sein dürften.

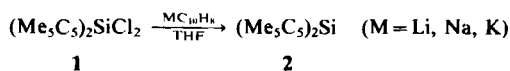
Eingegangen am 24. September 1985 [Z 146~]

Decamethylsilicocen – Synthese und Struktur**

Von Peter Jutzi*, Dieter Kanne und Carl Krüger

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich gelang uns die Synthese der Decamethylmetalocene von Germanium und Zinn aus den Bis(pentamethylcyclopentadienyl)elementdihalogeniden^[1]. Nach diesem Verfahren konnten wir nun auch die analoge Siliciumverbindung darstellen. Bei der Umsetzung von Dichlor[bis(pentamethylcyclopentadienyl)]silan **1**^[2] mit Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium in Tetrahydrofuran (THF) entsteht Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silandiyl (Decamethylsilicocen) **2**^[3].



Die farblose^[4], im Ölpumpenvakuum leicht sublimierbare, kristalline Verbindung **2** ist thermostabil (Fp = 171°C), aber äußerst luftempfindlich (vermutlich oxidationsanfällig). In aprotischen Solventien wie Hexan, Benzol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löst sich das Silicocen **2** sehr gut. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ist es in Benzol monomer.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum findet man für die Ring- und Methylkohlenstoffatome jeweils nur ein scharfes Signal, und auch im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man nur ein scharfes Signal für die Protonen der Methylgruppen. Aufgrund der chemischen Verschiebungen^[5] spricht dies eher für das Vorliegen eines π -Komplexes als für eine schnell fluktuierende σ -Struktur in Lösung. ²⁹Si-NMR-spektroskopisch wird eine Resonanz bei einer sehr hohen Feldstärke beobachtet ($\delta = -577$)^[6]. Korreliert man ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-chemische Verschiebungen, so liegt der Wert von **2** im erwarteten Bereich. Massenspektrometrisch wird bei **2** sowohl bei chemischer als auch bei Elektronenstoß-Ionisation fast ausschließlich das Fragment-Ion m/z 163 ($\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si}^+$) beobachtet.

Die Einkristall-Strukturanalyse^[7] lieferte ein überraschendes Ergebnis: Es existieren zwei Konformere, die in der Elementarzelle im Verhältnis 1:2 vorkommen (Abb. 1). Während im Molekül A, in dem Si1 ein Inversionszentrum besetzt, beide Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe gestaffelt und streng coplanar sind (Abb. 2 links), schließen sie im Molekül B – gleichfalls gestaffelte Konformation – einen Interplanarwinkel von 25.3° ein (Abb. 2 rechts). Während im Molekül A die Si-C-Abstände äquidistant sind (Mittelwert 2.42(1) Å), liegen sie bei B zwischen 2.324(8) Å (Si2-C22, Si2-C28) und 2.526(7) Å (Si2-C25) sowie 2.541(7) Å (Si2-C26). Die Abstände zwischen den Si-Atomen und den Schwerpunkten der Cp-Ringe betragen 2.11 Å in A und 2.12 Å in B. Sämtliche Methylgruppen befinden sich innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen in den Ebenen der planaren (± 0.006 Å) Cp-Ringe. In diesen beträgt der über 15 Bindungen gemittelte C-C-Abstand 1.394(15) Å, der gleichermaßen gemittelte C-CH₃-Abstand 1.501(9) Å. Die Anordnung der Moleküle im Kristall (Abb. 1) spricht dafür, daß der Öffnungswinkel von Molekül B

[1] H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3333, zit. Lit.

[2] H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3813.

[3] J. Erden, P. Göllitz, R. Näder, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 93 (1981) 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 583.

[4] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vollständig charakterisiert und ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte. ¹H-NMR (270 MHz): **3a** (CDCl₃): $\delta = 4.90$ (dd, ³J = 6.0, ⁴J = 1.8; 4.7, 12.15-H), 6.40 (s; 1,2,9,10-H), 6.41 (m; 5,8,13,16-H). **7**: (CDCl₃): 6.26 (s; 4 H), 6.71 (s; 4 H). **8** ([D₆]Aceton): 6.18 (s; 4 H), 6.71 (s; 4 H), 7.14 (s; 4 H, OH). **9** ([D₆]Aceton): 6.03 (d, ⁴J = 0.6; 13,16-H), 6.17 (d, ⁴J = 1.9; 5,8-H), 6.57 (dd, ³J = 10.0, ⁴J = 1.9; 2,9-H), 6.86 (d, ³J = 10.0; 1,10-H), 7.93 (s; 2 H, OH).

[5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.

[6] Eine ca. 1:1-Mischung von **1b** und **1c** erhielt man durch reduktive Silylierung mit Mg/Me₃SiCl in THF unter Ultraschallung aus den 1,9- und 1,10-Dibrom[2.2]paracyclophandienen **1** (R = Br), die durch zweifache Dehydrobromierung der rohen Tetrabromide von [2.2]Paracyclophan [7] entstehen. Reines **1b** wurde analog aus gereinigtem 1,1,9,9-Tetrabrom[2.2]paracyclophan [7] dargestellt. M. Stöbbe, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.

[7] K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3115.

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. D. Kanne

Fakultät für Chemie der Universität, Anorganische Chemie III
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. C. Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

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

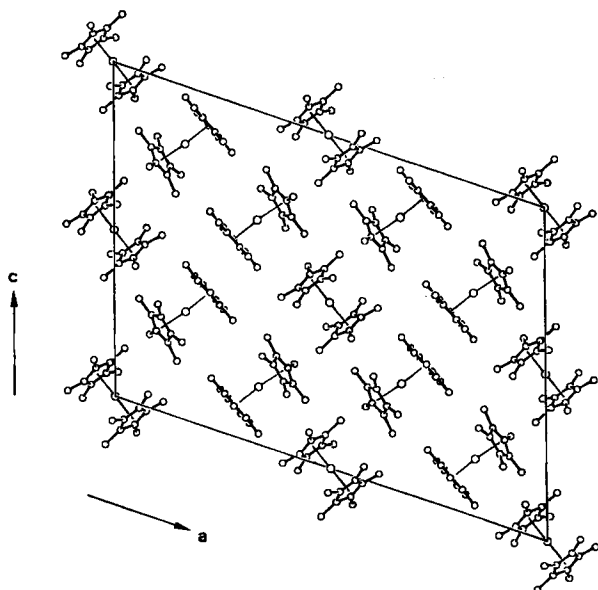


Abb. 1. Elementarzelle von Decamethylsilicocen 2.

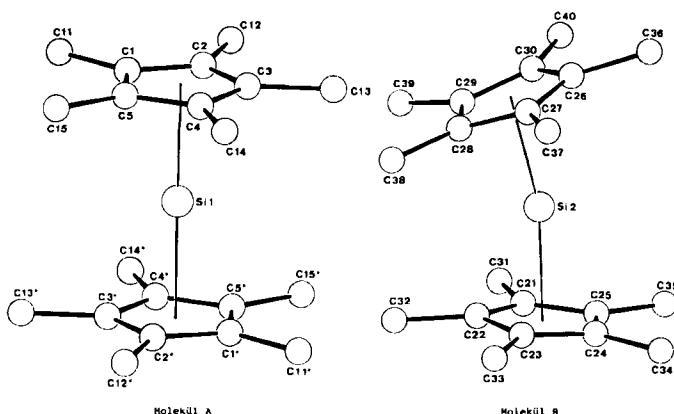


Abb. 2. Struktur von Decamethylsilicocen 2 im Kristall.

durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird und packungsbedingt ist.

Decamethylsilicocen 2 ist die erste unter Normalbedingungen stabile Molekülverbindung des zweiwertigen Siliciums sowie der erste π -Komplex mit Silicium als Zentralatom.

Eingegangen am 1. Oktober 1985 [Z 1478]

[1] P. Jutzi, B. Hielscher, *J. Organomet. Chem.* C25 (1985) 291.

[2] P. Jutzi, D. Kanne, unveröffentlicht.

[3] **Arbeitsvorschrift:** Zu 3.1 g (8.4 mmol) **1** in 70 mL THF wird bei -70°C eine Lösung von 33 mmol Naphthalinnatrium in 100 mL THF innerhalb von 5 h zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und zieht anschließend im Vakuum das Lösungsmittel ab. Nach fraktionierender Sublimation wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 376 mg (15%), farblose Kristalle ($\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.89$ (s, C_5Me_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 119.1$ (s, C_5), 10.0 (s, Me_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -577$. Korrekte Elementaranalyse.

[4] Man beachte die Farben der Decamethylmetallocene der 4. Hauptgruppe: farblos (Si), hellgelb (Ge), tiefgelb (Sn), orangerot (Pb).

[5] (C_5Me_5)₂M: $\delta(^{13}\text{C})$ (75.5 MHz, CDCl_3): M=Si: 119.1, 10.0; M=Ge: 118.1, 9.8; M=Sn (in C_6D_6): 117.0, 10.1; M=Pb: 117.6, 9.7. – $\delta(^1\text{H})$ (60 MHz, C_6H_6): M=Si: 1.99; M=Ge: 2.04; M=Sn: 2.07; M=Pb: 2.24.

[6] Dies ist der höchste Wert für eine Si-Molekülverbindung.

[7] Zelldaten: $a = 31.969(5)$, $b = 8.525(1)$, $c = 23.212(3)$ Å, $\beta = 108.75(1)^\circ$, $V = 5990.8$ Å³, $\rho_{\text{het}} = 0.99$, Raumgruppe C2/c, $Z = 12$, 6746 Reflexe; 2611 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; 286 verfeinerte Parameter; Wasserstoffatome auf berechneten Positionen nicht in die Verfeinerung aufgenommen; $R = 0.088$, $R_w = 0.096$, Verfeinerung in der Raumgruppe Cc führt zum gleichen Ergebnis. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51619, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

1,2-Dilithioethen-Isomere und die Mechanismen ihrer gegenseitigen Umwandlung, eine ab-initio-Untersuchung**

Von Paul von Ragué Schleyer*, Elmar Kaufmann, Alexander J. Kos, Timothy Clark und John A. Pople

Im Gegensatz zu typisch organischen Verbindungen bevorzugen Polylithiumverbindungen ungewöhnliche Strukturen^[1]. Unsere früheren theoretischen Arbeiten über 1,2-Dilithioethenstrukturen^[2] verdeutlichen dies. Das *trans*-Isomer **1** ist danach ein planares, verzerrtes Molekül mit einer teilweisen Überbrückung der Doppelbindung durch die Lithiumatome. Auf dem theoretischen Niveau von 1979 war das nicht-planare, doppelt verbrückte *cis*-Isomer **2** etwas stabiler als **1** und energetisch wesentlich günstiger als die „klassische“ *cis*-Struktur **3**. Die überbrückte Struktur **4** mit höherer Symmetrie (Punktgruppe D_{2h}) war dagegen viel energiereicher. Damals konnte 1,2-Dilithioethen noch nicht synthetisiert werden^[3]; dieses Ziel wurde nun von Maercker et al. erreicht^[4], was uns veranlaßt, über neue Befunde auf diesem Gebiet zu berichten. Maerckers Ergebnisse weisen auf eine schnelle Umlagerung von *cis*-1,2-Dilithioethen in das stabilere *trans*-Isomer hin. Wir schlagen einen Mechanismus für diese Isomerisierung vor.

Verbesserungen der Rechenmethoden^[5,6] erleichtern die Charakterisierung stationärer Zustände auf einer Potentialhyperfläche. So konnten sowohl **1** als auch **2** als Minima (keine imaginären Frequenzen^[7]) bestätigt werden, während **3** die Struktur eines Übergangszustands (eine imaginäre Frequenz^[7]) ist. **4** hat zwei imaginäre Frequenzen^[7] und damit wenig chemische Bedeutung. Alle $\text{C}_2\text{H}_2\text{Li}_2$ -Strukturen wurden nun mit dem Polarisations-, split-valence-Basisatz 6-31G* optimiert und relative Energien auf einem korrelierten Niveau (MP2/6-31G**//6-31G*, Polarisationsbasisatz) mit Nullpunktsenergiekorrekturen (3-21G//3-21G) berechnet (Schema 1, Tabelle 1). Während die neuen Relativenergien von **1–4** nur wenig von unseren früheren Werten^[2] abweichen, erweist sich nun das *trans*-Isomer **1**, in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden^[4], als etwas stabiler als jedes der *cis*-Isomere.

Vier neue stationäre Punkte, **5–8**, wurden auf der Potentialhyperfläche lokalisiert. Das unsymmetrische, planare *cis*-Isomer **5** ist 14 kcal/mol stabiler als **3**, bei dem es sich um den Übergangszustand für die entartete Umwandlung

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. E. Kaufmann, Dr. A. J. Kos, Dr. T. Clark
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. J. A. Pople
Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University
Pittsburgh, PA 15235 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Preis für J. A. P.) gefördert. Wir danken Prof. A. Maercker, Siegen, für Vorabinformationen über seine Arbeit und Prof. K. N. Houk, Pittsburgh, für sein Interesse.