

Abb. 1. Elementarzelle von Decamethylsilicocen 2.

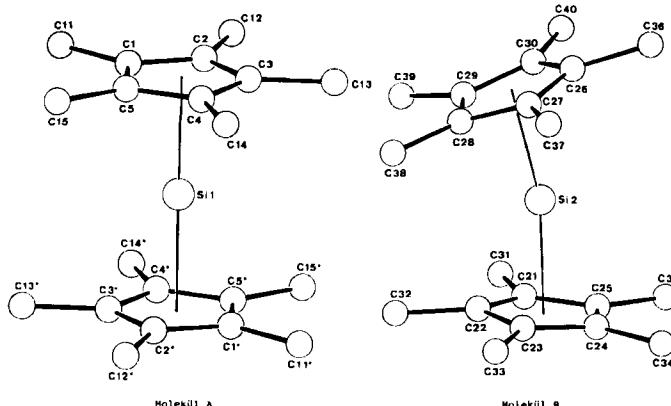


Abb. 2. Struktur von Decamethylsilicocen 2 im Kristall.

durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird und packungsbedingt ist.

Decamethylsilicocen 2 ist die erste unter Normalbedingungen stabile Molekülverbindung des zweiwertigen Siliciums sowie der erste  $\pi$ -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  $-70^{\circ}\text{C}$  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 ( $F_p = 171^{\circ}\text{C}$ ).  ${}^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.89$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  ${}^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.1$  (s,  $\text{C}_5$ ), 10.0 (s,  $\text{Me}_5$ ).  ${}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -577$ . Korrekte Elementaranalyse.

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

[5]  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$ :  $\delta({}^{13}\text{C})$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{M} = \text{Si}$ : 119.1, 10.0;  $\text{M} = \text{Ge}$ : 118.1, 9.8;  $\text{M} = \text{Sn}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 117.0, 10.1;  $\text{M} = \text{Pb}$ : 117.6, 9.7.  $-\delta({}^1\text{H})$  (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\text{M} = \text{Si}$ : 1.99;  $\text{M} = \text{Ge}$ : 2.04;  $\text{M} = \text{Sn}$ : 2.07;  $\text{M} = \text{Pb}$ : 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,  $\beta = 108.75(1)^{\circ}$ ,  $V = 5990.8$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.99$ , 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<sup>[1]</sup>. Unsere früheren theoretischen Arbeiten über 1,2-Dilithioethenstrukturen<sup>[2]</sup> verdeutlichen dies. Das *trans*-Isomer 1 ist danach ein planares, verzerrtes Moleköl 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<sup>[3]</sup>; dieses Ziel wurde nun von Maercker et al. erreicht<sup>[4]</sup>, 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.

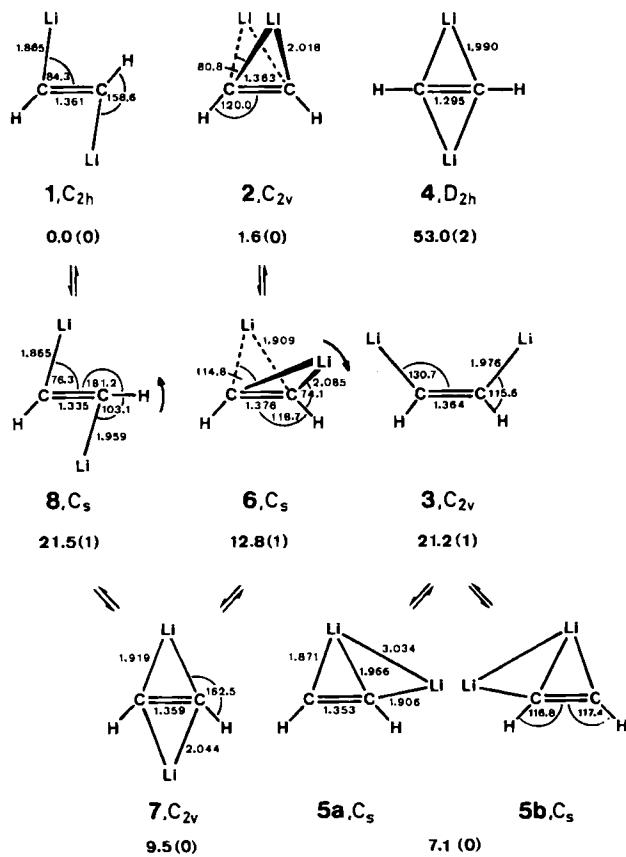
Verbesserungen der Rechenmethoden<sup>[5,6]</sup> erleichtern die Charakterisierung stationärer Zustände auf einer Potentialhyperfläche. So konnten sowohl 1 als auch 2 als Minima (keine imaginären Frequenzen<sup>[7]</sup>) bestätigt werden, während 3 die Struktur eines Übergangszustands (eine imaginäre Frequenz<sup>[7]</sup>) ist. 4 hat zwei imaginäre Frequenzen<sup>[7]</sup> 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 korriktierten Niveau (MP2/6-31G\*//6-31G\*, Polarisationsbasisatz) mit Nullpunktsenergiokorrekturen (3-21G//3-21G) berechnet (Schema 1, Tabelle 1). Während die neuen Relativenergien von 1–4 nur wenig von unseren früheren Werten<sup>[2]</sup> abweichen, erweist sich nun das *trans*-Isomer 1, in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden<sup>[4]</sup>, 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.



Schema 1. Stationäre Punkte der 1,2-Dilithioethen-Potentialhyperfläche. Die unter jeder Struktur in kcal/mol angegebenen Relativenergien wurden auf dem MP2/6-31G\*//6-31G\*-Niveau berechnet (mit Nullpunktenergiekorrekturen). Die Zahl der imaginären Frequenzen [7] (auf dem 3-21G-Niveau) ist in Klammern angegeben: 0 = Minima, 1 = Übergangszustände, 2 = Sattelpunkte höherer Ordnung. Die strukturellen Parameter sind in Å und ° angegeben.

der äquivalenten Minima **5a** und **5b** ineinander handelt. Das doppelt verbrückte **2** bleibt das stabilste *cis*-Isomer.

Der günstigste Reaktionsweg für die Umwandlung von **2** (*cis*) in **1** (*trans*) ist nicht eine Rotation um die C=C-Bindung, sondern eine Inversion einer der CH-Gruppen. Im ersten Schritt dieses Prozesses lagert sich **2** in **7**, ein weiteres doppelt überbrücktes *cis*-Isomer, um; beide Lithiumatome liegen in **7** in der Molekülebene. Die Umlagerung **2** → **7** erfordert eine Bewegung der Lithiumatome voneinander weg, wie es der Pfeil im Übergangszustand **6** anzeigen. **7** ist viel stabiler als **4**, was daraus resultiert, daß für Vinylanionen eine gewinkelte Struktur günstiger ist<sup>[8]</sup>. **8** repräsentiert den energetisch höchstliegenden Punkt für den Gesamtprozeß der *cis-trans*-Umwandlung; in **8** ist nur eine der beiden H-C=C-Teilstrukturen nahezu linear. Die für die lineare Verzerrung in **8** aufzuwendende Energie ist ungefähr nur halb so groß wie die für die gleichzeitige Linearisierung beider HCC-Einheiten in **4** benötigte.

Wir sagen daher für einen hypothetischen Gasphasenprozeß der Isomerisierung von **2** zu **1** eine Aktivierungsenergie von etwa 20 kcal/mol vorher. Dieser relativ kleine Wert ist konsistent mit Maerckers Ergebnissen in Lösung<sup>[4]</sup>, wo Solvations- und Aggregationseffekte die relativen Energien beeinflussen. Trotzdem erscheint es uns wahrscheinlich, daß auch in Lösung die Vinylinversion der bevorzugte Mechanismus für die *cis-trans*-Isomerisierung ist. In einer zunehmenden Zahl von Fällen stimmen die von uns anhand von Rechnungen für isolierte Monomere vorhergesagten Strukturen von Organolithiumverbindungen

Tabelle 1. Absolutenergien (– a.u.) von 1,2-Dilithioethen-Isomeren.

Struktur	Punktgruppe	3-21G// 3-21G	6-31G*// 6-31G*	MP2// 6-31G*// 6-31G*	ZPE [a]	IFs [b]
<b>1</b>	$C_{2h}$	91.17162	91.69609	91.97728	19.7	—
<b>2</b>	$C_{2v}$	91.17528	91.69333	91.97585	20.4	—
<b>3</b>	$C_{2v}$	91.14501	91.66420	91.94233	18.9	— 149
<b>4</b>	$D_{2h}$	91.09371	91.60975	18.3	— 1234, — 1059	
<b>5</b>	$C_s$	91.16672	91.68629	91.96578	19.5	—
<b>6</b>	$C_s$	91.14701	91.67378	91.95483	18.2	— 207
<b>7</b>	$C_{2v}$	91.15029	91.67776	91.96123	19.0	—
<b>8</b>	$C_s$	91.13301	91.65365	91.94110	18.3	— 942

[a] Nullpunktenergien in kcal/mol; diese mit 0.9 multipliziert ergeben die relativen Endenergien in Schema 1. [b] Imaginäre Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  [7].

bemerkenswert genau mit später durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmten überein, besonders was die Struktur der carbanionischen Zentren angeht<sup>[1,9]</sup>.

Eingegangen am 2. Oktober,  
veränderte Fassung am 9. Dezember 1985 [Z 1479]

- [1] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151; 55 (1983) 355, zit. Lit.
- [2] Y. Apeloirg, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Israel J. Chem.* 20 (1980) 43.
- [3] Siehe z.B.: D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 1. 1,2-Dilithiocyclopropene und vicinal polyliithio-substituierte Benzolderivate jedoch gehören zu den bekannten Molekülen dieses Typs. Siehe [2] und E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2848.
- [4] A. Maercker, persönliche Mitteilung. Siehe auch A. Maercker, T. Graule, U. Girreser, *Angew. Chem.* 98 (1986) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 2.
- [5] Gaussian 82 (J. S. Binkley, M. J. Frisch, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, von A. Sawaryn und T. Kovář an CYBER-Computern installiert) wurde zusammen mit den Standard-Basisätzen und anderen in dieses Programm eingebauten Routinen benutzt.
- [6] Siehe: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1985. T. Clark: *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [7] „Imaginäre Frequenzen“ entsprechen negativen Eigenwerten der Kraftkonstanten-Matrix und charakterisieren stationäre Punkte auf den Potentialschalen.
- [8] Die Vinylanion-Inversionsbarriere wurde zu 27.5 kcal/mol (MP2/4-31+G//4-31+G) berechnet: J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5609.
- [9] Siehe: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; J. J. Stelowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 263.

### [Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-As)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>,η<sup>3</sup>-As<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], ein Produkt der Reaktion von [CoCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit PhAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*\*

Von Dieter Fenske\* und Johannes Hachgenei

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M=Co, Ni) mit PhP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bei der unter Bildung von Me<sub>3</sub>SiCl die Komplexe [Co<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-PPh)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bzw. [Ni<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-PPh)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] entstehen<sup>[1]</sup>. Auch bei Reaktion von [MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit E(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E=S, Se) isoliert man in hohen Ausbeuten Cluster wie [Co<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], [Co<sub>6</sub>E<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>n</sup> (E=S, n=+1, E=Se, n=0) und [Ni<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Ni<sub>8</sub>S<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>], [Co<sub>9</sub>Se<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] sowie

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Hachgenei  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für Hilfe bei der Messung der Kristalldaten.