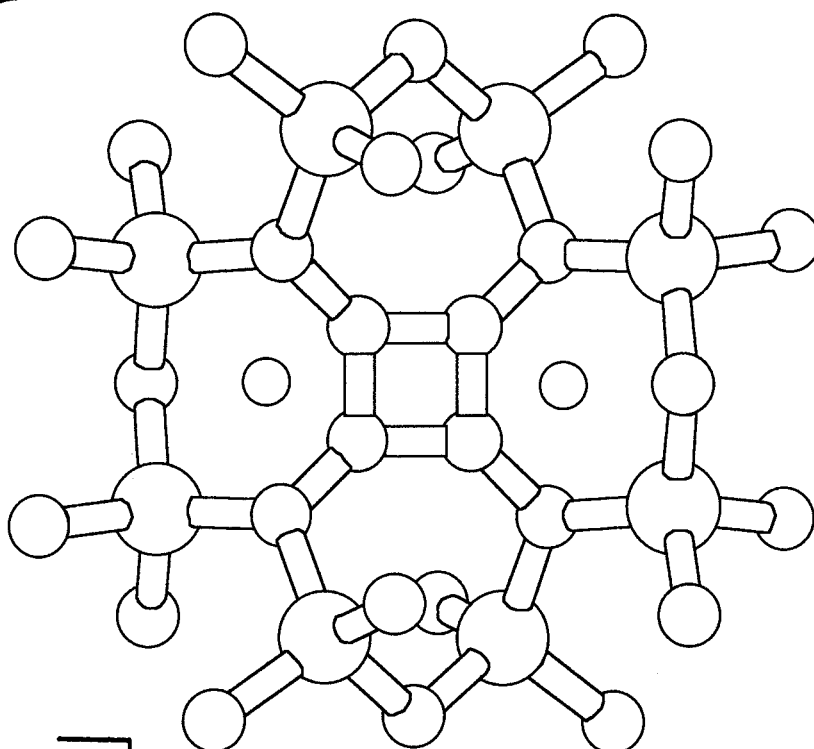


CIP

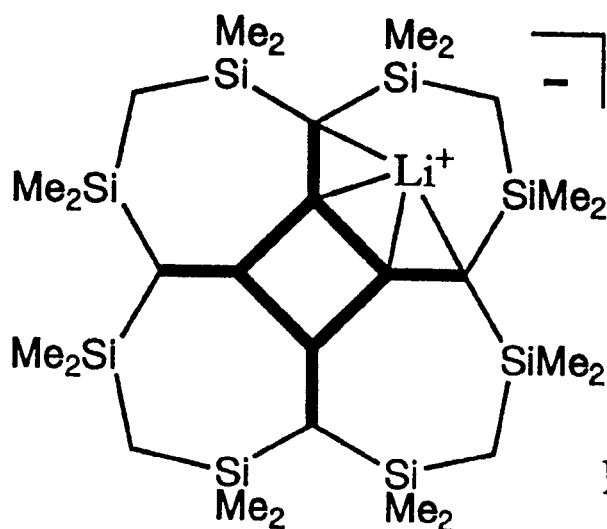
$\text{Li}^+(\text{thf})_n$

SSIP

Eine neuartige Li^+ -Wanderung (oben) findet auf dem π -Elektronensystem des Dilithiumsalzes des Octasilyl[4]radical-Dianions (Struktur in der Mitte) bei 298 K in THF statt.



Das wandernde Li^+ -Ion ist dabei als Kontaktionenpaar (CIP) gebunden, das andere in Form eines solvengetretenen Ionenpaares (SSIP).



CIP

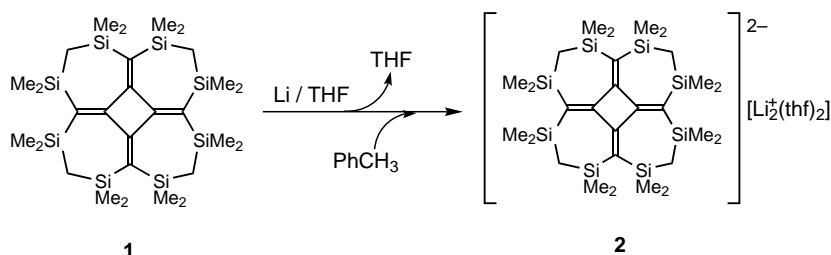
$\text{Li}^+(\text{thf})_n$

SSIP

Bei 173 K wird die interne Wanderung des Li^+ -Ions stark eingeschränkt, so daß es auf dem Ringgerüst fixiert wird (unten). Siehe folgende Seiten.

Synthese und Struktur des Dilithiumsalzes eines Octasilyl[4]radialens: Belege für Lithiumionenwanderungen über das Zehn-Elektronen-acht-Zentren- π -Elektronensystem**

Akira Sekiguchi,* Tsukasa Matsuo und Hideki Sakurai



Schema 1. Synthese von **2**.

In den letzten Jahren wurde über die Strukturen unterschiedlicher Anionen im Feststoff und in Lösung berichtet, die entweder Bestandteil solvensgetrennter Ionenpaare (solvent separated ion pair, SSIP) oder Teil von Kontaktionenpaaren (contact ion pair, CIP) mit gemeinsamer Solvenshülle sind.^[1] Bei den meisten der untersuchten Systeme konnte das dynamische Verhalten des Gegenions in Lösung allerdings nicht befriedigend aufgeklärt werden.^[2] Wir haben festgestellt, daß Lithiumkationen sich auf dem π -Elektronensystem eines Octasilyl[4]radialen-Dianions auf bisher unbekannte Weise bewegen: In einem solvatisierenden Medium wie THF sind die beiden Lithiumkationen nicht starr an das π -Elektronensystem gebunden, sondern eines dissoziiert, wobei ein Ionenpaar entsteht (CIP und SSIP). Wir berichten hier über die Isolierung, die Charakterisierung sowie über die Molekülstruktur des Octasilyl[4]radialen-Dianions, das ein Zehn-Elektronen-acht-Zentren- π -Elektronensystem aufweist, auf dem Li^+ -Ionen wandern.

[4]Radialen weist ein besonders Acht- π -Elektronensystem auf. Das [4]Radialen-Dianion stellten wir aus dem persilylierten [4]Radialen **1** her.^[3,4] Reduzierte man **1** in wasser- und sauerstofffreiem THF bei Raumtemperatur mit Lithium im Überschuß, erhielt man eine rote Lösung des Dianions von **1** (Schema 1).^[5] Beim Kristallisieren aus Toluol wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche, dunkelrote Kristalle des Dilitioradialens **2** erhalten.

Die Struktur von **2** im Kristall wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[6] Das Dianion weist ein Inversionszentrum in der Mitte des $\text{C1-C2-C1}^*-\text{C2}^*$ -Vierrings auf, und **2** liegt im Kristall monomer als doppeltes Kontaktionenpaar vor. Die Zentren Li1 und Li1^* befinden sich ober- bzw. unterhalb des Vierrings und sind an die vier Kohlenstoffzen-

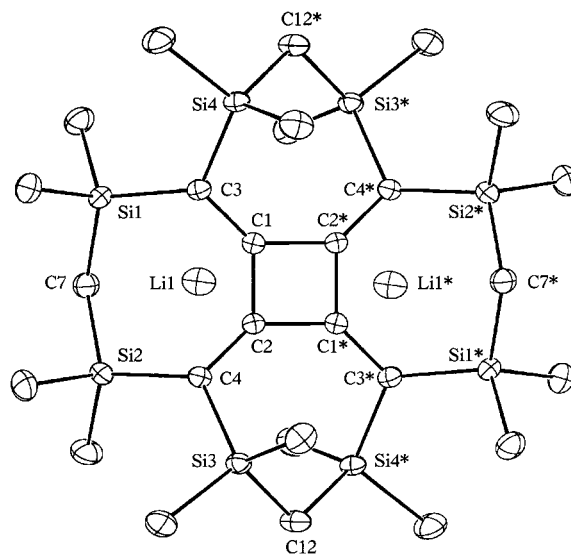


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (die C- und O-Atome von THF-Molekülen sowie alle H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C2 1.473(1), C1-C2^* 1.485(1), C1-C3 1.406(1), C2-C4 1.412(1), C3-Si1 1.854(1), C4-Si2 1.851(1), C4-Si3 1.867(1), C3-Si4 1.868(1), Li1-C1 2.246(2), Li1-C2 2.245(2), Li1-C3 2.315(2), Li1-C4 2.309(2); C1-C2-C1^* 90.2(1), C2-C1-C2^* 89.8(1), C2-C1-C3 134.1(1), C1-C2-C4 133.9(1), C3-C1-C2^* 135.0(1), C4-C2-C1^* 134.7(1).

tren des Radialengerüsts sowie an die Sauerstoffzentren von THF-Molekülen gebunden. Die Abstände zwischen Li1 und den vier Kohlenstoffzentren C1 , C2 , C3 und C4 liegen zwischen 2.245 und 2.315 Å, wobei der Mittelwert 2.279 Å beträgt (Abb. 2). Zwei der siebengliedrigen Ringe, die in der in Abbildung 1 gezeigten Projektion einander gegenüberliegen und die $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ -Fragmente enthalten, weisen eine Twist-Konformation und die beiden anderen eine Boot-Konformation auf.

Das Dianion von **2** weist interessante Strukturmerkmale auf. Die acht Kohlenstoffzentren, die zum π -Elektronensystem von **2** beitragen, sind infolge der Delokalisierung der negativen Ladung nahezu coplanar angeordnet. Der Vierring ist planar und nahezu quadratisch, was an den Bindungswinkeln zwischen 89.8° und 90.2° (im Mittel 90.0°) und an der Summe der Bindungswinkel ($358.8-358.9^\circ$ für C1 , C2 , C1^* und C2^*) deutlich wird. Die durchschnittlichen Länge der exocyclischen Bindungen C1-C3 und C2-C4 beträgt 1.409 Å und die der endocyclischen Bindungen C1-C2 sowie C1-C2^* 1.479 Å.

[*] Prof. Dr. A. Sekiguchi, Dipl.-Chem. T. Matsuo
Department of Chemistry, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)
Fax: (+81)298-53-4314
E-mail: sekiguchi@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. H. Sakurai
Department of Industrial Chemistry
Faculty of Science and Technology
Science University of Tokyo, Noda
Chiba 278-0022 (Japan)
Fax: (+81)471-23-8984
E-mail: sakurai@koura01.ci.noda.sut.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo-Foundation (960548), von der Tokuyama-Science-Foundation, vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 09239101, 10146208 und 10304051) sowie vom Tsukuba-Advanced-Research-Alliance-Projektfonds gefördert. Wir danken Akiko Nakao und Akira Komai von Mac Science für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

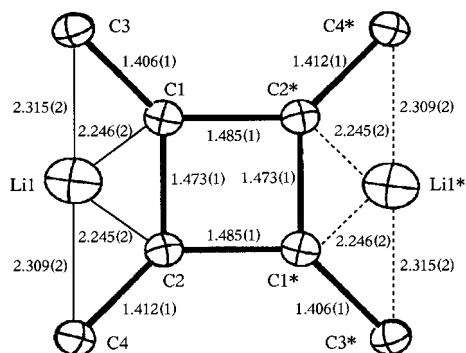


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von **2** sowie ausgewählte Abstände [Å].

NMR-Spektren von $[D_8]$ Toluollösungen von **2** zufolge bilden sich in Lösung hochsymmetrische Bis-Kontaktionenpaare. So enthält das 1H -NMR-Spektrum von **2** neben den vom THF stammenden Signalen nur je ein Signal für die Methyl- ($\delta = 0.32$) und die Methylengruppen ($\delta = 0.13$). Im 6Li -NMR-Spektrum von **2** ist nur ein Signal bei $\delta = -0.66$ enthalten, und im ^{29}Si -NMR-Spektrum erkennt man ein Signal bei $\delta = -11.8$, das gegenüber dem von **1** ($\delta = -7.8$) zu höherem Feld verschoben ist. Die ^{13}C -NMR-Signale der exocyclischen Kohlenstoffzentren ($\delta = 73.2$) sind relativ zu denen von **1** ($\delta = 167.5$) signifikant hochfeldverschoben. Die negative Ladung ist größtenteils über die vier exocyclischen Kohlenstoffatome C3, C4, C3* und C4* delokalisiert. Das Signal der endocyclischen Kohlenstoffzentren (C1, C2, C1* und C2*) ist gegenüber dem von **1** ($\delta = 134.7$) tieffeldverschoben ($\delta = 182.8$). Diesen spektroskopischen Ergebnissen zufolge sind die beiden Li^+ -Ionen von **2** nicht starr an das π -Elektronensystem gebunden, sondern beweglich. Sie bewegen sich auf dem π -Elektronensystem und benötigen dafür Zeiten, die im Bereich der NMR-Zeitskala liegen.^[7]

In $[D_8]THF$ dissoziiert allerdings eines der beiden Li^+ -Ionen unter Bildung eines Ionenpaares, so daß **2** als CIP und SSIP vorliegt. Auch die Li^+ -Wanderung in $[D_8]THF$ läßt sich spektroskopisch belegen.^[8] Im 6Li -NMR-Spektrum von **2** sind bei $\delta = -0.38$ und -0.66 zwei Signale gleicher Intensität vorhanden, und das Verhältnis der Signalintensitäten hängt nicht von der Konzentration ab (0.03–0.13 M). Das Signal bei $\delta = -0.38$ wird der THF-solvatisierten Spezies $[Li(thf)_n]^+$ zugeordnet, während das andere Signal vom Li^+ -Ion stammt, das an das π -Elektronensystem gebunden ist.^[9] Zwischen 173 und 298 K werden die beiden Li^+ -Ionen nicht gegeneinander ausgetauscht. So bildet ein Li^+ -Ion in $[D_8]THF$ ein SSIP und das andere ein CIP. Demzufolge sind die Umgebungen des Gerüsts von **2** ober- und unterhalb der Ebene verschieden. Bei Raumtemperatur treten daher im 1H -NMR-Spektrum Dubletts für die Methylenprotonen mit einer geminalen Kopplungskonstante von 12.6 Hz auf, und im ^{13}C -NMR-Spektrum bedingen die $SiMe_2$ -Gruppen zwei Signale. Dies sind eindeutige Belege dafür, daß das Li^+ -Ion des CIPs an eine Seite des Radialengerüsts koordiniert und sich auf dieser Seite frei auf dem π -Elektronengerüst bewegen kann (Abb. 3, links).

Kühlt man die Lösungen ab, so verbreitern sich die Signale der endo- und die der exocyclischen Kohlenstoffatome und

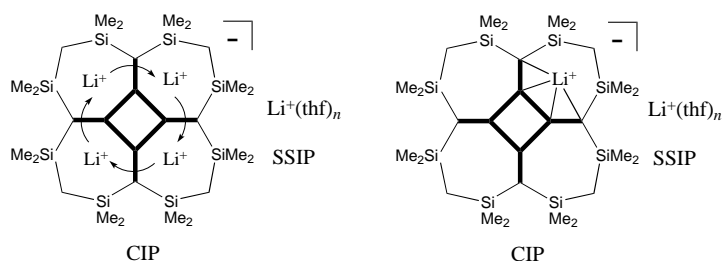


Abb. 3. Schematische Darstellung der Li^+ -Ionen-Wanderung über das π -Elektronensystem von **2** in $[D_8]THF$ bei 298 K (links) sowie der Position des Li^+ -Ions bei 173 K (rechts).

spalten in zwei Singulets auf ($\delta = 185.9$, 177.8 bzw. $\delta = 83.5$, 50.2). Die temperaturabhängige Veränderung der ^{13}C -NMR-Signale der endocyclischen Kohlenstoffatome in $[D_8]THF$ muß eine Folge der dynamischen Bewegung des Li^+ -Ions auf dem [4]Radialengerüst sein. Ausschnitte aus dem gemessenen und dem berechneten ^{13}C -NMR-Spektrum, die die Signale der endocyclischen Kohlenstoffzentren enthalten, sind in Abbildung 4 gezeigt. Aus den Arrhenius- und den Eyring-Auftragungen wurden für die Wanderung des Li^+ -Ions die

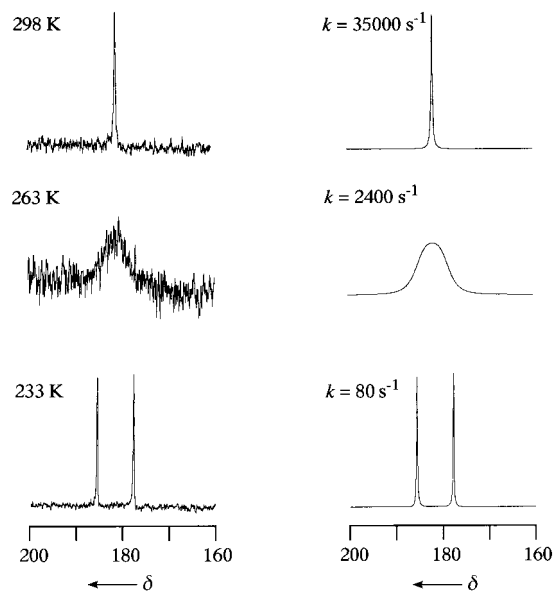


Abb. 4. Experimentelle (links) und berechnete ^{13}C -NMR-Signale (rechts; 125 MHz) der endocyclischen Kohlenstoffatome von **2** in $[D_8]THF$.

Aktivierungsenergie E_a und die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger zu 13.1 bzw. 12.6 kcal mol $^{-1}$ sowie die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger zu 4.5 cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$ bestimmt. Die Bewegung des Li^+ -Ions wird von der Boot-Twist-Umwandlung der Siebenringe, die die $Me_2SiCH_2SiMe_2$ -Fragmente enthalten, begleitet, die die interne Wanderung des Li^+ -Ions stark einschränkt. Bei 173 K wandert das Li^+ -Ion des CIPs nicht mehr, sondern ist an einer Stelle des Gerüsts fixiert (Abb. 3, rechts).^[10]

Experimentelles

2: Zu Kristallen von **1** (20 mg, 0.03 mmol) und Lithium (30 mg, 4.3 mmol) wurde in einem Schlenk-Rohr nach dem Entgasen wasser- und sauerstoff-freies THF (1 mL) einkondensiert und die resultierende Lösung bei Raumtemperatur 2 h gerührt, wobei in 1 h eine rote Lösung von **2** entstand.

Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wurde entgastes Toluol einkondensiert. Man entfernte das Lithium und kühlte die Lösung ab, wobei quantitativ dunkelrote Kristalle von **2** erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = 0.13$ (s, 8H, CH_2), 0.32 (s, 48H, CH_3), 1.26 (br. s, 8H, THF), 3.46 (br. s, 8H, THF); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = 6.0$ (CH_3), 9.5 (CH_2), 25.3 (THF), 69.7 (THF), 73.2 (C), 182.8 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, TMS): $\delta = -11.8$; $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, LiCl in MeOH, externer Standard): $\delta = -0.66$.

Eingegangen am 23. Januar 1998 [Z11396]

Stichwörter: Carbanionen • Ionenpaare • Lithium • Silicium

- [1] Übersichten: a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 603; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169; d) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 14, 99; e) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. G. Niyogi, P. Hobza, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1061; f) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550; g) A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [2] Neuere Untersuchungen über die Dynamik von Inversionen bei Carbanionen: a) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6621; b) R. W. Hoffmann, R. K. Dress, T. Ruhland, A. Wenzel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 861; c) H. J. Reich, K. J. Kulicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 273.
- [3] [4]Radialen **1** wurde in Form gelber Kristalle in 11% Ausbeute in intramolekularer Reaktion von Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasilacycloicosa-1,6,11,16-tetraen mit $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (3 Mol-äquiv.) durch Bestrahlen ($\lambda > 300$ nm) unter Rückfluß in THF-Lösung erhalten. Verwendet man nur 1 Moläquiv. des Mangankomplexes erhielt man das Octasilyl-substituierte Trimethylenecyclopentenderivat in 17% Ausbeute. Für π -Elektronensysteme wie **1**, die aus siliciumhaltigen makrocyclischem Polyacetylen erhalten werden, siehe: H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 327. Über Trimethylenecyclopenten und dessen vielfach lithiiertes Tetraanion wurde berichtet: A. Sekiguchi, T. Matsuo, C. Kabuto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2462.
- [4] Spektroskopische und physikalische Daten von **1**: Schmp. 219–220 °C; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = 0.05$ (s, 8H, CH_2), 0.14 (s, 48H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = 2.1$ (CH_3), 10.8 (CH_2), 134.7 (C), 167.5 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): $\delta = -7.8$.
- [5] Das durch Metallieren von 1,2-Dimethyl-3,4-bismethylenecyclobuten mit $n\text{BuLi/KORBu}$ oder $n\text{BuLi}/N,N,N',N'$ -Tetramethylethylen-diamin erhaltene [4]Radialen-Dianion konnte durch Abfangexperimente charakterisiert werden: W. T. Thorstad, N. S. Mills, D. Q. Buckelew, L. S. Govea, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 773.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Einkristall mit den Abmessungen $0.35 \times 0.30 \times 0.25$ mm³ in einer abgeschmolzenen Glaskapillare, $T = 150$ K, Mac-Science-DIP2020-Image-Plate-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Li}_2\text{O}_2\text{Si}_8$, $M_r = 767.47$, $a = 9.506(1)$, $b = 22.105(1)$, $c = 11.869(1)$ Å, $\beta = 112.197(1)^\circ$, $V = 2309.20(1)$ Å³, monoklin, Raumgruppe = $P2_1/c$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$ g cm⁻³. Der abschließende R -Wert war 0.031 ($R_w = 0.038$) für 4208 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-101602" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Die temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen können nicht mit $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als Solvens durchgeführt werden. Beim Abkühlen entstanden Kristalle des Bis-Kontaktionenpaars, die die NMR-Dynamik-Untersuchungen verhinderten.

- [8] Spektroskopische Daten von **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = -0.23$ (d, $J = 12.6$ Hz, 4H, CH_2), -0.17 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H, CH_2), 0.04 (s, 48H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = 6.4$ (CH_3), 6.9 (CH_3), 11.4 (CH_2), 66.8 (C), 180.7 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, TMS): $\delta = -13.5$; $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, LiCl in MeOH, externer Standard): $\delta = -0.38$, -0.66 .
- [9] Das Signal bei $\delta = -0.38$, das dem solvatisierten Li^+ -Ion zugeordnet wurde, wird bei Zugabe von $^6\text{LiBr}$ zur Lösung infolge des schnellen Austausches intensiver. Die Intensität des Signals bei $\delta = -0.66$ für das Li^+ -Ion des CIPs verändert sich dabei wegen der Bindung dieses Ions an das π -Elektronensystem nicht.
- [10] Bei 173 K bewegt sich das Li^+ -Ion des CIPs nicht mehr, sondern ist an einer Stelle des Radialengerüsts fest gebunden. Daher sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum acht $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von SiMe_2 - und drei Methylengruppen ($\delta = 9.7, 10.4, 11.4$) sowie von zwei endocyclischen ($\delta = 185.9, 177.8$) und zwei exocyclischen Kohlenstoffatomen ($\delta = 83.5, 50.2$) enthalten. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum weist vier Signale bei $\delta = -15.7, -14.3, -12.6$ und -11.6 auf.

$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Ge}_6]^{2-}$, ein molekulares metallorganisches Derivat des bislang unbekannten Zintl-Ions $[\text{Ge}_6]^{2-}$

Peter Kircher, Gottfried Huttner,* Katja Heinze und Gerd Renner

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit der Synthese von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_6\text{Sn}_6]^{2-}$ ^[1] war gezeigt worden, daß Cluster, die ausschließlich aus Hauptgruppenelementen zusammengesetzt sind, aus metallorganischen Vorstufen gebildet werden können, wodurch die Cluster zugleich in eine Matrix metallorganischer Schutzgruppen eingebettet werden. Zugleich war nachgewiesen worden, daß oktaedrische Cluster, die in Bau und Elektronenzahl den üblichen Zählregeln^[2] entsprechen, auch außerhalb der Borchemie^[3] in der Hauptgruppenchemie auftreten können. Während das durch metallorganische Gruppen geschützte $[\text{Sn}_6]^{2-}$ -Ion^[1] zunächst das einzige Beispiel dafür war, sind zwischenzeitlich oktaedrische, den Zählregeln^[2] entsprechende Cluster als Bausteine von Festkörpern nachgewiesen worden. Sowohl $[\text{Ga}_6]^{8-}$ als auch $[\text{Tl}_6]^{8-}$ weisen bei Gerüstelektronenzahlen von 14 oktaedrische Strukturen auf.^[4] Zweidimensional eckenverknüpfte Indiumoktaeder liegen in Rb_2In_3 vor.^[4] In der Phase KTI liegen bei 12 Gerüstelektronen tetragonal gestauchte Thalliumoktaeder vor.^[4] Alle diese oktaedrischen Cluster werden von Elementen der Gruppe 13 aufgebaut.^[5, 6] Für Elemente anderer Gruppen war bisher das durch metallorganische Gruppen geschützte $[\text{Sn}_6]^{2-}$ -Ion das einzige Beispiel.^[1]

Das Reaktionsprinzip, nach dem Pentacarbonylchromate mit Elementhalogeniden umgesetzt werden, hatte mit

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Kircher, Dipl.-Chem. K. Heinze, G. Renner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6621-545707

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.