

Während die Differenz der MC-Abstände für den η^5 -koordinierten Cp-Ring $\Delta[M\text{-C}(\eta^5\text{-Cp})]$ von **2a** und **2b** (Mittelwert: 0.112 Å) gut mit der Differenz der Metallionenradien korreliert ($\Delta r(M^{3+}) = 0.107 \text{ Å}$ [21]), unterscheiden sich die entsprechenden MC-Abstände von **2a** und **2b** für den μ -koordinierten Cp-Ring praktisch nicht ($\Delta[M'\text{-C}31] = 0.00 \text{ Å}$; $\Delta[M\text{-C}33] = 0.025 \text{ Å}$). Die demnach relativ langen MC(μ -Cp)-Abstände in **2b** dürften vor allem auf stärkere Interligand-Wechselwirkungen in der Koordinationsphäre des kleineren Sc^{III} -Ions zurückzuführen sein^[22]. Gleichwohl ist die hier gefundene Isomorphie von **2a** und **2b** angesichts der röntgenographisch bewiesenen Existenz von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Lu} \cdot \text{L}]$ mit der Gesamthaptizität 16^[23] völlig unerwartet. Auf die vergleichsweise engere Verwandtschaft von Lu statt La mit Sc und Y und der daher sinnvolleren Anordnung von Lu in Gruppe 3A (Sc, Y, La) des Periodensystems ist schon vielfach hingewiesen worden^[24].

Eingegangen am 27. Januar,
ergänzte Fassung am 21. Februar 1986 [Z 1640]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 102724-39-0 / **2b**: 39384-99-1.

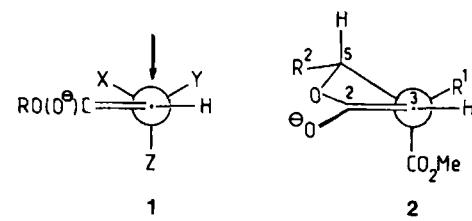
- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 717, 847, 1039.
- [2] Ein zweites Maximum erreicht die Gesamthaptizität bei $M = \text{U}$ (20): J. H. Burns, *J. Organomet. Chem.* 69 (1974) 225.
- [3] J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3592.
- [4] a) V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.* 1970, 475; b) R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5238; c) ein zweiter strukturell charakterisierter $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\eta^1\text{-X})]$ -Komplex ist $[(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$: J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 985.
- [5] V. I. Kulishov, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 13 (1972) 1029; V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 36 (1972) 333.
- [6] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; b) erkennbar etwa an der ungewöhnlich großen Spanne der M^{n+} -Ionenradien ($n = 3$ und 4): 0.74 (**1a** [1]) bis ca. 1.08 Å ($[(\text{Cp}_2\text{Sm}^{III}(\text{SiMe}_3)_2)]^+$ -Ion), vgl. H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. Heeg, *Organometallics* 4 (1985) 800.
- [7] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* 5 (1986) 383.
- [8] W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 299.
- [9] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 181.
- [10] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1488.
- [11] C. R. Lucas, M. Green, R. A. Forder, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 97.
- [12] Die beiden Komplexe $[\text{Cp}_3\text{ZrH}]$ und $[\text{Cp}_3\text{HfH}]$ scheinen demgegenüber isomorph zu sein: B. V. Lokshin, Z. S. Klemenkova, M. G. Ezerinitskaya, L. I. Strunkina, E. M. Brainina, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 69.
- [13] a) Darstellung von **2a** nach [9]; Überprüfung des Fp sowie des Massen- und IR-Spektrums [14b]. – Geeignete Einkristalle (ca. $0.4 \times 0.5 \times 1.8 \text{ mm}$) wurden durch Hochvakuumsublimation von **2a** ($180\text{--}210^\circ\text{C}$) erhalten; b) Strukturdaten (25°C): orthorhombisch, $Pbc2$, (Nichtstandardaufstellung von $\text{Pca}2_1$, (Nr. 29, Int. Tab.)); $a = 13.178(4)$, $b = 8.930(1)$, $c = 9.953(2)$ Å; $Z = 4$; $\rho_c = 2.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; SYNTEX P2₁-Vierkreisdiffraktometer (Mo K_{α} , Graphitmonochromator, $\lambda = 0.709261$ Å), Meßbereich: $4.5 \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$; 1550 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$, numerische Absorptionskorrektur (SHELX, $\mu = 80.28 \text{ cm}^{-1}$); Verwendung der Atomkoordinaten von **2b** [10] als Startparameter für die „least squares“-Verfeinerung (Einheitsgewichtung), Verfeinerung bis $R = 0.033$ (ungewichtet), anisotrope Temperaturfaktoren; H-Lagen nicht bestimmt. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51744, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] a) S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; b) im Gegensatz zu früheren Angaben [9] unterscheiden sich die IR-Spektren von **2a** und **2d** geringfügig.
- [15] a) $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 292; b) $R = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$; H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* 1 (1982) 1194.
- [16] Weitere LuC(μ -Cp)-Abstände $< 3.5 \text{ Å}$: Lu-C32 3.043; Lu'-C35 3.133; Lu-C34 3.245; Lu'-C32 3.263 Å.

- [17] F. W. B. Einstein, M. M. Gilbert, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2832.
- [18] G. G. Devyatlykh, G. K. Borisov, L. F. Zyuzina, S. G. Krasnova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 212 (1973) 127. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden: $\Delta H_{\text{sub}}(2b) < \Delta H_{\text{sub}}(2a)$: G. G. Devyatlykh, I. B. Rabinovich, V. I. Tel'noi, G. K. Borisov, L. F. Zyuzina, *ibid.* 217 (1974) 609.
- [19] Löslichkeit in $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$: **2a** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 4.2, CH_2Cl_2 11.5; **2d** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 14.2, CH_2Cl_2 29.8; zu THF als Lösungsmittel: G. K. Borisov, S. G. Chugunova, G. G. Devyatlykh, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 20 (1975) 1579.
- [20] Vgl. das ebenfalls temperaturabhängige NMR-Verhalten von **2b**: P. Bougeard, M. Nancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 93, sowie das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** · THF [15b].
- [21] Vgl. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751; betrachtet wurden jeweils Werte für die Koordinationszahl 8.
- [22] a) Vgl. auch den wohl Ionenradius-bedingten ($\Delta r(M^{3+}) = 0.075$ [21]) Strukturunterschied von **2b** und **2e** [10, 11]; b) eine – für **2b** bereits angenommene [10] – ausgeprägt kovalente Bindung ist bei **2a** gleichfalls nicht auszuschließen.
- [23] a) $[(\text{Cp}_3\text{Lu})\text{thf}]$: Ch.-Z. Ni, D.-L. Deng, Ch.-T. Qian, *Inorg. Chim. Acta* 110 (1985) L7; b) $[(\text{Cp}_3\text{Lu})_2\text{H}]^{+}$ -Ion: H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 67; c) $\Delta r(M^{3+})$ von Tm^{III} und Lu^{III} : 0.017 Å [21].
- [24] a) F. Seel, *Bild Wiss.* 6 (1969) 45; b) W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 634, zit. Lit.
- [25] Mit **2a** strukturell entfernt verwandt erscheint uns auch der Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Lu})_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit je zwei verschiedenen langen LuC(C_6H_4)-Kontakten (2.364 und 2.690 Å) und außerhalb der C_6 -Ringebene liegenden Lu-Atomen: T. J. Marks, Hauptvortrag, NATO Advanced Study Institute on Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry, Acquafredda di Maratea (Italien), 10.–21. Sept. 1984; P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 51.

Stereokontrollierte Synthese von Paraconsäureestern aus β -Lactonen; zur Stereochemie elektrophiler Additionen an endocyclische Paraconsäureester-Enolate**

Von Johann Mulzer* und Alexander Chucholowski

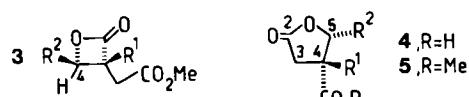
Die Diastereoselektivität elektrophiler Additionen an Esterenolate vom Typ **1** war in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen; aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß ein senkrecht angeordneter *elektronenliefernder* Substituent **Z** den Angriff eines Elektrophils von der entgegengesetzten Seite begünstigt^[1]. Die Aussagekraft der Experimente war allerdings durch die konformative Mobilität der Systeme und die undefinierte (*E*)/(*Z*)-Geometrie der Enolate erheblich beeinträchtigt. Zudem müßte zur Absicherung des postulierten stereoelektronischen Effektes auch der *syn*-steuernde Einfluß eines senkrecht stehenden *elektronenziehenden* Substituenten **Z** nachgewiesen werden. Hierfür erschienen uns die Paraconsäureester-Enolate **2** geeignete Modellsysteme. **Z** ist die induktiv elektronenziehende CO_2CH_3 -Gruppe; sie wird in der senkrechten Anordnung dadurch fixiert, daß das Gesamtmo-
kül eine Briefumschlagkonformation mit äquatorialem R^2 einnimmt^[2]. Der Rest R^1 sorgt für die eindeutige Bildung des endocyclischen, (*Z*)-konfigurierten Enolates.



[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dr. A. Chucholowski
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die zur Erzeugung von 2 benötigten Paraconsäuren 4 wurden in 80–95% Ausbeute durch säurekatalysierte (konz. Salzsäure, Dioxan, 120°C, 4 h) Umacyclisierung der β -Lactone 3^[3] diastereomerrein erhalten. Triebkraft der unter Konfigurationserhaltung an C-4 ablaufenden Isomerisierung ist die Spannungslösung des viergliedrigen Ringes. Bei der Umacyclisierung wechselt das R¹/R²-Paar aus der *cis*- in die *trans*-vicinale Anordnung, was sich bei R¹=Aryl in einer Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale von Protonen in R² um ca. 0.3 ppm bemerkbar macht^[4]. Die durch Umsetzung mit Diazomethan (Et₂O, 25°C) aus 4 erhaltenen Ester 5 wurden über die Enolate 2 (Lithiumdiisopropylamid (LDA), Tetrahydrofuran (THF), –78°C) in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit S_N2-aktiven Alkylhalogeniden R³CH₂X zu den ¹H-NMR-einheitlichen (>95%) Produkten 6 umgesetzt (Tabelle 1).



a, R¹=Ph, R²=*t*Bu; b, R¹=Ph, R²=*i*Pr; c, R¹=Me, R²=*t*Bu;
d, R¹=3,4-C₆H₃(OMe)₂, R²=*t*Bu;
e, R¹=3,4-C₆H₃(OMe)₂, R²=*n*-C₁₃H₂₇

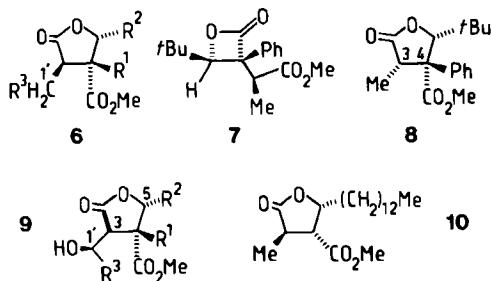


Tabelle 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten (5–6) und charakteristische ¹H-NMR-Verschiebungen von 6 [a].

6 R ¹	R ²	R ³ CH ₂ X	Fp [°C]	Ausb. [%]	¹ H-NMR δ(1'-CH ₂)
a Ph	<i>t</i> Bu	CH ₃ I	111–112	87	0.73
b Ph	<i>t</i> Bu	CH ₂ =CHCH ₂ Br	120–121	91	1.74
c Ph	<i>t</i> Bu	PhCH ₂ Br	Öl	87	2.25
d Ph	<i>t</i> Bu	MeO ₂ CH ₂ Br	142–143	87	1.98
e Ph	<i>i</i> Pr	CH ₃ I	76–77	76	0.73
f Ph	<i>i</i> Pr	CH ₂ =CHCH ₂ Br	Öl	75	1.80
g 3,4-C ₆ H ₃ (OMe) ₂	<i>t</i> Bu	CH ₃ I	136–137	92	0.74
h 3,4-C ₆ H ₃ (OMe) ₂	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇	CH ₃ I	Öl	72	0.77

[a] Für 6a–6h liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Den sterischen Ablauf der Methylierung klärtten wir durch gezielte Synthese des zu 6a 3-epimeren Derivates 8. Das aus 3a erzeugte Enolat (LDA, THF, –78°C) addiert Methyliodid diastereoselektiv zu 7^[5], das sich analog zu 3a–3f zu 8 isomerisieren lässt. Das ¹H-NMR-Signal der Methylgruppe in Position 3 ist bei 6a (δ =0.73) und 8 (δ =1.13) charakteristisch verschieden; die Werte sprechen für eine *cis*- bzw. *trans*-Anordnung von 3-Me und 4-Ph. In ähnlicher Weise sind auch die 1'-CH₂-Signale in 6b–6h verglichen mit der „Normallage“^[6] deutlich hochfeldverschoben (Tabelle 1).

Bei der Umsetzung von 2 mit Aldehyden R³CHO (Tabelle 2) wird gleichfalls deutlich, daß die 4-CO₂CH₃-Gruppe den elektrophilen Angriff *trans* steuert. Die Addukte 9 schließen nämlich nicht, wie bei *cis*-Anordnung

unausweichlich^[5,7], den zweiten Lactonring; dies geht aus der Elementaranalyse und der Lage der ¹H-NMR-Signale von 1'-H hervor, die gegenüber denen von 5-H um ca. 1.7 ppm hochfeldverschoben sind. Für R³=*i*Pr und Ph wird auch das exocyclische Chiralitätszentrum konfigurativ einheitlich (nach ¹H- und ¹³C-NMR-Analyse >95%), wobei aufgrund der kleinen ¹H-NMR-Kopplungskonstante J_{3,1'}=1.9–4.3 Hz die „syn“-Konfiguration angenommen werden kann^[8]. Für R³=Me entstehen „syn“- und „anti“-9 nebeneinander (9c: *syn/anti*=77/23, 9g: 69/31).

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten (5–9) und charakteristische ¹H-NMR-Daten (80 MHz, CDCl₃, TMS) für einige Aldoladdukte 9 [a].

9	R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]	¹ H-NMR δ(1'-H) δ(5-H)	J _{3,1'} [Hz]	
a	Ph		<i>t</i> Bu	198–199	86	4.02	5.70	2.5
b	Ph		<i>t</i> Bu	168–169	82	3.89	5.57	1.9
c [b]	Ph		<i>t</i> Bu	142–146	79	3.0–3.6	4.89/5.55	—
d	Ph		<i>i</i> Pr	127–128	78	4.70	5.02	4.3
e	Ph		<i>i</i> Pr	145–146	74	3.80	5.34	2.5
f	3,4-C ₆ H ₃ (OMe) ₂		<i>t</i> Bu	188–189	82	3.77	5.49	2.0
g [b]	3,4-C ₆ H ₃ (OMe) ₂		<i>t</i> Bu	134–137	87	2.8–3.6	4.78/5.45	—

[a] Für 9a–9g liegen korrekte Elementaranalysen vor. [b] *syn-anti*-Gemische.

Die diastereoselektive Bildung von 6 und 9 aus 2 läßt sich durch die Summe der sterischen Effekte der Substituenten R¹, R² und CO₂CH₃ erklären; der Angriff wird auf die insgesamt weniger abgeschirmte Ringebene gelenkt. R¹ und R² stehen beide äquatorial, werden also nur geringe, sich gegenseitig nahezu kompensierende Beiträge zur Stereodifferenzierung leisten^[9]. Diese ist somit in erster Linie auf den Einfluß der 4-CO₂CH₃-Gruppe zurückzuführen, die klar *anti*-dirigierend wirkt. Eine in logischer Konsequenz zu Lit. ^[11] zu postulierende *syn*-Steuerung aufgrund eines stereoelektronischen Effektes ist nicht nachweisbar. Über diese mechanistische Erkenntnis hinaus sind die geschilderten Experimente auch von präparativem Interesse, eröffnen sie doch einen kurzen, drei Stereozentren kontrollierenden Zugang zu Paraconsäuren^[10]. Als 4-Aryl-Derivat des Nephromopsinsäure-methylesters 10 ^[11] wurde 6h dargestellt.

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 27. März 1986 [Z 1658]

- [1] G. J. McGarvey, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1435; vgl. auch die etwas abweichende Interpretation von W. Bernhard, I. Fleming, D. Waterson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 28.
- [2] Kristallstrukturuntersuchungen an Paraconsäureestern des Typs 5 zeigen, daß die 4-CO₂CH₃-Gruppe nahezu senkrecht auf der Ebene C2-C3-C4 steht (G. Huttner, I. Jibril, J. Mulzer, A. Chucholowski, unveröffentlicht). Dieselebe Anordnung ist auch für 2 anzunehmen.
- [3] J. Mulzer, T. Kerkmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3620.
- [4] So beträgt δ(C(CH₃)₃) in 3a 0.75, in 4a 1.05, in 3d 0.81, in 4d 1.10. Die CH(CH₃)₂-Gruppe in 3b gibt wegen der *cis*-vicinalen Ph-Gruppe zwei Dublette ($J=6$ Hz) bei δ =0.67 und 0.84, während sie bei 4b nur ein Dublett bei δ =1.02 liefert.
- [5] J. Mulzer, P. de Lasalle, A. Chucholowski, U. Blaschek, G. Brüntrup, I. Jibril, G. Huttner, *Tetrahedron* **40** (1984) 2211.
- [6] Siehe beispielsweise T. Clerk, E. Pretsch: *Kernresonanz-Spektroskopie, Teil 1*, 2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1973, S. 51.
- [7] M. Kato, M. Kageyama, R. Tanaka, K. Kuwahara, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1932; Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo, Z. Yoshida, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1045.
- [8] D. A. Widdowson, G. H. Wiebecke und D. J. Williams (*Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4245) fanden $J=3$ Hz für das *syn*- und $J=8$ Hz für das *anti*-Addukt von Benzaldehyd an 2-Oxolanon. Die Addition erfolgte nicht-stereokontrolliert.

- [9] Nach [2] beträgt der C3-C4-C5-R²-Torsionswinkel in 5 ca. 167°. Einige Beispiele stereokontrollierter Additionen an γ -Butyrolacton-Enolate sind beschrieben. Siehe D. A. Evans in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis, Vol. 3B*, Academic Press, New York 1984, S. 40f. Siehe ferner D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron* 40 (1984) 1313.
- [10] E. E. van Tamelen, S. Rosenberg-Bach, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3079; S. Hunek, G. Follmann, *Z. Naturforsch. B* 27 (1967) 666; R. M. Carlson, A. R. Oyler, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 4065.
- [11] M. Asano, T. Azumi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72 (1939) 35.

Si_6H_6 : Ist die aromatische Struktur die stabilste?

Von Alexander Sax und Rudolf Janoschek*

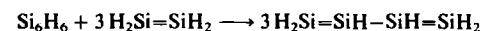
Die theoretischen Voraussagen vor der ersten Synthese einer Verbindung mit Si=Si-Bindung^[1] ermutigen den Theoretiker, sich mit weiteren, noch unbekannten Siliciumverbindungen zu beschäftigen, insbesondere mit solchen, deren Kohlenstoffanaloga bekannt sind. Untersuchungen zur Silaaromatizität, die schon seit langem Gegenstand von Spekulationen ist^[2], sind durch die Synthese von Verbindungen mit Si=Si-Bindung wieder aktuell geworden^[3]. Bis zum Jahr 1981 wurde bereits in einer Reihe theoretischer Arbeiten eine stabile Si=Si-Bindung vorhergesagt^[4]: Disilan H_2SiSiH_2 sollte planar sein, eine SiSi-Bindungslänge von 215 pm und eine π -Bindungsenergie von etwa 125 kJ mol⁻¹ haben. Dann erst gelang – der Doppelbindungsregel zum Trotz – die Synthese einer Verbindung mit dieser neuen Doppelbindung^[1], und Röntgen-Beugungsexperimente konnten die berechneten Strukturdaten nur noch bestätigen^[5]. Auch weitere Rechnungen an Si_2H_4 bestätigten die nun bekannten Eigenschaften der Si=Si-Bindung und ergaben darüber hinaus, daß das Silandiyyl(Silylen)-Isomer HSiSiH_3 nahezu isoenergetisch mit dem Ethylenanalogon ist^[6].

Theoretische Untersuchungen zu silaaromatischen Strukturen beschränkten sich bisher auf Silabenzol C_5SiH_6 und 1,4-Disilabenzol $\text{C}_4\text{Si}_2\text{H}_6$, wobei richtige theoretische Voraussagen^[7] und experimentelle Bestätigung^[8] mehr

oder weniger gleichzeitig erfolgten. Erst kürzlich wurden für das System Si_6H_6 genaue quantenchemische Berechnungen durchgeführt^[9], wobei bisher drei stabile Isomere (Abb. 1) gefunden wurden. Dabei wurden nur die Valenzelektronen berücksichtigt. Für die Valenzschale der Si-Atome (3s/3p) wurde ein Satz von drei s- und drei p-Funktionen verwendet, für die der H-Atome einer von drei s-Funktionen; dieser Basissatz wurde mit d-Funktionen für die Si-Atome und p-Funktionen für die H-Atome erweitert. Die beiden energieärmsten Isomere wurden durch die Berechnung der entsprechenden vollständigen Sätze von Schwingungsfrequenzen als Minima auf der Si_6H_6 -Energiehyperfläche identifiziert.

Hexasilabenzol 1 sollte planar sein (D_{6h} -Symmetrie) mit einer SiSi-Bindungslänge von 219 pm, die zwischen denen von Disilan (236 pm) und Disilen (215 pm) liegt (analog C_2H_6 , C_6H_6 , C_2H_4). Für die Ringwellungsschwingung ergibt sich die extrem niedrige Wellenzahl von 60 cm^{-1} , so daß ein nicht-planares Molekül energetisch fast gleichwertig wäre. Die Stabilität von 1 bezüglich SiSi-Bindungsalternanz (D_{3h} -Symmetrie) wird durch die relativ hohe harmonische Schwingungsfrequenz von 580 cm^{-1} ausgedrückt^[10]. In Hexasilaprisman 2 (D_{3h} -Symmetrie) sind die SiSi-Bindungen in den Dreiringen mit 234 pm nur unwe sentlich kürzer als die zwischen den beiden Dreiringen mit 236 pm. Da H_2SiSiH_2 und HSiSiH_3 nahezu isoenergetisch sind^[6], war zu prüfen, ob 3 ein energetisch konkurrenzfähiges Isomer zu 1 ist. Für 3 resultierte eine vergleichsweise lange SiSi-Bindung von 243 pm, ähnlich der in HSiSiH_3 . Weitere Isomere wie Hexasila-Dewar-Benzol, Hexasila benzvalen und Hexasilaoctahedran sind nach vorläufigen Berechnungen energiereicher als 1.

Der eklatante Unterschied zwischen Si_6H_6 - und C_6H_6 -Strukturen zeigt sich in den relativen Stabilitäten der Isomere 1 und 2. Während für C_6H_6 Benzol die weitaus stabilste Form ist, findet man für Si_6H_6 Hexasilaprisman als stabilste Isomer. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation änderte die energetische Reihenfolge der Isomere 1 und 2 nicht. Ein qualitativ ähnliches Ergebnis wurde auch mit theoretisch bescheideneren Mitteln erhalten^[11]. Nicht die Unterschiede in den Ringspannungsenergien von Prismen und Hexasilaprisman (606^[12] bzw. 418 kJ mol⁻¹) dürften die relativen Stabilitäten im wesentlichen bestimmen, sondern die Energieunterschiede zwischen sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atomen einerseits und Si-Atomen andererseits. Die „Resonanzstabilisierung“ der π -Elektronen ist bei Hexasilabenzol mit 84 kJ mol⁻¹ nur um 30% geringer als bei Benzol, wobei der Berechnung die homodesmotische Reaktion



zugrundegelegt ist. Diese Tatsache zeigt zusammen mit der größeren Stabilität von Hexasilaprisman einmal mehr, wie wenig Aromatizität mit der Resonanzstabilisierung eines magischen π -Elektronensextetts zu tun hat. Ausschlaggebend für die ausgeprägte Stabilität des planaren Kohlenstoffsechsringes ist vielmehr die energetische Bevorzugung von sp^2 - gegenüber sp^3 -hybridisierten C-Atomen, sowohl bei deren Bindungen untereinander als auch zu H-Atomen. Bei Silicium dagegen fehlt eine derartige Bevorzugung^[13].

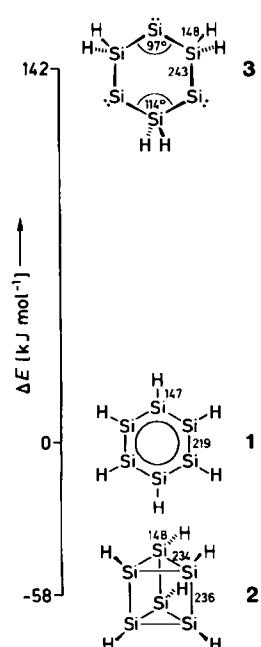


Abb. 1. Relative Stabilitäten dreier Si_6H_6 -Isomere; Bindungslängen in pm. Zum Vergleich: Prismen ist 543 kJ mol^{-1} energiereicher als Benzol.

[*] Prof. Dr. R. Janoschek, Dr. A. Sax

Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 19. Februar,
veränderte Fassung am 1. April 1986 [Z 1674]

[*] Nach Einsendung dieser Zuschrift erschien eine theoretische Arbeit über Hexasilabenzol mit nahezu identischen Strukturdaten und Schwingungsfrequenzen, aber ohne Diskussion von Aromatizität und Isomerenproblemen [10].