

Bisher war lediglich die Struktur des Salzes $[Li(thf)_4][LiC(SiMe_3)_3]_2$ ^[6] 4, eines Organolithiat-Komplexes mit zweifach-linear koordiniertem Li-Ion bekannt. At-Komplexe werden zwar mit negativen Ladungen formuliert, enthalten aber dennoch positiv geladene Zentralatome, wie durch MO-Rechnungen für 4 gezeigt wurde; die negative Ladung ist in den organischen Liganden delokalisiert. Formelmäßig besteht auch ein enger Zusammenhang zwischen der Titelverbindung 3 und dem gemischten Alkalimetall-tetramethylguanidino-Komplex $[LiNa_3O=P(NMe_2)_3]_3[N=C(NMe_2)_2]_4$ ^[7], jedoch liegt hier eine andere Koordination vor: Die Alkalimetall- und Stickstoffatome der Guanidino-Liganden befinden sich in den Ecken eines Würfels ($LiNa_3N_4$ -Cuban). Das Li-Atom ist also kein spezielles Koordinationszentrum wie in 3.

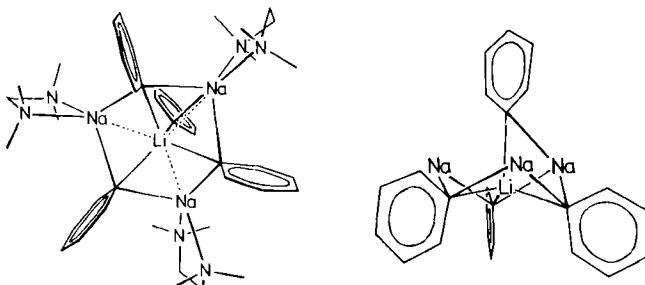


Abb. 2. Strichformeln von 3, rechts ohne tmida-Liganden.

Folgende Einzelheiten zur Struktur der Titelverbindung seien noch erwähnt: Die Na-Atome bilden ein nicht ganz gleichseitiges Dreieck, in dessen Mitte sich ungefähr das Li-Atom befindet (63 pm unterhalb der Na_3 -Ebene). Sie verbrücken drei der vier Phenylgruppen und haben ihre kürzesten Kontakte zu den jeweils an das Li-Atom gebundenen C-Atomen. Diese Na-C-Abstände sind normal, variieren jedoch zwischen 257 und 272 pm. Die Ursache ihrer Ungleichheit wie auch die der übrigen Abweichungen des $LiNa_3Ph_4$ -Gerüsts von der Idealsymmetrie (C_{3v}) ist in der vierten Phenylgruppe zu suchen, die Li und Na_3 verbrückt. Wir nehmen an, daß die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen im wesentlichen ionisch sind; ein geringer Anteil an kovalenter Bindung (Mehrzentrenbindungen) dürfte aber vorhanden sein. Die C-Atome der Phenylgruppen bilden deutlich deformierte Sechsringe, wie bisher bei allen Phenylalkalimetall-Verbindungen beobachtet wurde. An den Brücken-C-Atomen betragen die C-C-C-Winkel 111 bis 113° und sind damit deutlich kleiner als der Idealwert 120°.

Arbeitsvorschrift

3: 0.3 g (3.6 mmol) Phenyllithium werden unter Zugabe von 0.6 mL (4.0 mmol) trockenem tmida in 30 mL Hexan gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren eine Suspension von 0.8 g (8.0 mmol) Phenylnatrium (dargestellt aus Phenyllithium und $/BuONa^{[10]}$) in 30 mL Hexan und 1 mL (6.7 mmol) tmida. Dabei geht ein beträchtlicher Teil des Phenylnatriums unter Farbvertiefung von hellgelb-braun nach dunkelbraun in Lösung. Die filtrierte Lösung wird zur Einkristallzüchtung zwei Wochen bei $-30^{\circ}C$ aufbewahrt. Gelbe, pyrophore Quader. Ausb. 65 mg (3%). $C_{42}H_{68}N_6LiNa_3$ (733.0 g mol⁻¹). Elementaranalyse: ber. Li 0.95, Na 9.41, C 68.83, H 9.35, N 11.47%; gef. Li 0.92, Na 10.56, C 70.93, H 10.69, N 13.56%.

Ein eingegangen am 17. Dezember 1987 [Z 2543]

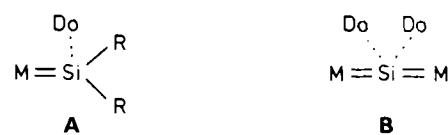
- [1] U. Schünemann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Madhi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299.
- [2] a) G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.* 88 (1955) 294; b) G. Wittig, F. Bickelhaupt, *ibid.* 91 (1958) 865; c) G. Wittig, E. Benz, *ibid.* 91 (1958) 873.
- [3] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.

- [4] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3726.
- [5] T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 114 (1981) 209.
- [6] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 827.
- [7] W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1740.
- [8] $P2_1/a$ (monoklin), $a = 1445.9(3)$, $b = 1692.0(4)$, $c = 1954.0(4)$ pm, $\beta = 94.41(2)^{\circ}$, $\rho_{ber} = 1.02$ g cm⁻³, $Z = 4$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [9]), Verfeinerung bis $R = 0.069$ (ungewichtet) mit 2246 symmetrieeinabhängigen Reflexen [$|F| > 5\sigma(F)$], gemessener Bereich $2^{\circ} < \theta < 23^{\circ}$ bei 293 K. Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, Na, C und N. Die H-Atome (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor) wurden auf berechneten Lagen mitgeführt. Zahl der verfeinerten Parameter 472. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52874, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*. Göttingen 1984.
- [10] G. Thirase, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) C 1.

Synthese und Struktur von $[(OC)_4Fe=Si=Fe(CO)_4 \cdot 2(Me_2N)_3PO]$ – einem Komplex des formal nullwertigen Siliciums**

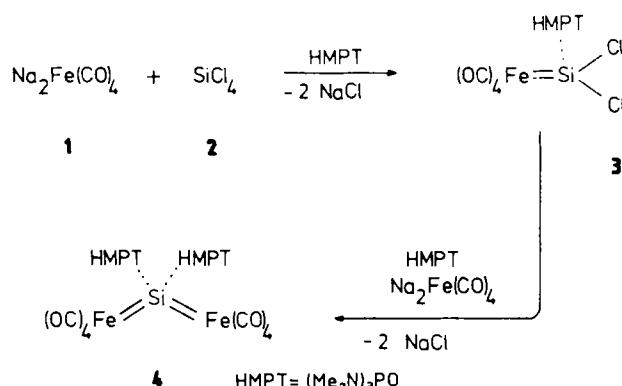
Von Christian Zybill*, Dallas L. Wilkinson und Gerhard Müller

Stabile Silandiyyl(Silylen)-Übergangsmetall-Komplexe **A** mit formal zweiwertigem Silicium konnten vor kurzem als lockere Donoraddukte hergestellt werden^[1], jedoch entzogen sich μ -Si-Komplexe **B** mit formal nullwertigem Sili-



cium und allenartiger Struktur bisher einer Isolierung. Analoge Verbindungen der höheren Homologen Germanium und Blei sind dagegen bereits bekannt^[2]. Wir stellen nun den Dieisenkomplex **4** als erstes Beispiel für einen donorstabilisierten Silicium(0)-Komplex des Typs **B** vor.

Die Synthese der Verbindung **4** gelingt durch Reaktion von Dinatriumtetracarbonylferrat **1** mit Siliciumtetrachlorid **2**, zweckmäßigerweise in einem Donor-Lösungsmittel^[3]. Als Zwischenverbindung ist dabei der Silandiyolkomplex **3** anzunehmen^[1].



[*] Dr. C. Zybill, Dr. D. L. Wilkinson [*], Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Ständige Adresse:
Monash University, Clayton, Vic. (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (D. L. W.) gefördert. Wir danken Prof. H. Schmidbaur für die Unterstützung dieser Arbeit.

Nach chromatographischer Trennung und Kristallisation aus THF erhält man **4** als farblose, mäßig luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle. Der Siliciumkomplex des Typs **B** unterscheidet sich prinzipiell von den bekannten analogen Koordinationsverbindungen des Germaniums und Bleis^[2] mit „nackten“ Elementen der Gruppe 14 durch die Vergrößerung der Koordinationszahl des Siliciums von 2 auf 4 und die angenähert tetraedrische Geometrie. Ein Hinweis auf den ungewöhnlichen Bindungszustand des Siliciums ergibt sich bereits aus der erhöhten Kopplungskonstante $^3J(^3P^1H) = 23.3$ Hz^[4]. Die Schwingungsspektren zeigen die für terminale, trigonal-bipyramidal(tbp)-koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten typischen Banden^[4]. Sowohl für die ν_{PO} - als auch für die $\nu_{\text{CO}_\text{ax}}$ -Schwingungen werden zwei Banden gleicher Intensität beobachtet; dies ist mit der C_2 -Symmetrie des Komplexes gut vereinbar^[5]. Die Röntgenstrukturanalyse^[6] belegt den Strukturvorschlag (Abb. 1).

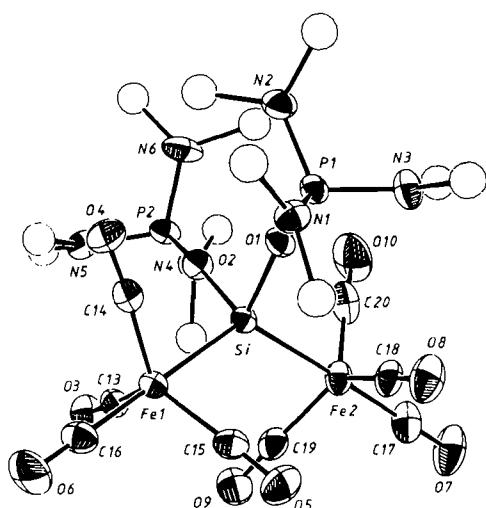
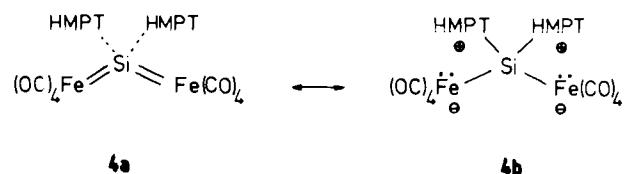


Abb. 1. Struktur von **4** · THF im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%. Methylgruppen mit willkürlichen Radien, ohne H-Atome und ohne THF). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Si-Fe1 2.339(1), Si-Fe2 2.341(1), Si-O1 1.745(2), Si-O2 1.748(3), P1-O1 1.530(2), P2-O2 1.526(3), Fe1-C13 1.769(3), Fe1-C14 1.760(3), Fe1-C15 1.783(4), Fe1-C16 1.788(5), Fe2-C17 1.782(4), Fe2-C18 1.762(4), Fe2-C19 1.787(4), Fe2-C20 1.753(6); Fe1-Si-Fe2 122.6(1), O1-Si-O2 92.1(1), Fe1-Si-O1 110.6(1), Fe1-Si-O2 107.6(1), Fe2-Si-O1 109.2(1), Fe2-Si-O2 110.4(1), Si-O1-P1 160.7(2), Si-O2-P2 167.1(1).

Das Molekül hat angenähert C_2 -Symmetrie, wobei das Siliciumatom an zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmenten gebunden ist und axiale Positionen der tbp-konfigurierten Eisenatome besetzt. Lange Donorkontakte zu den Sauerstoffatomen der beiden HMPT-Moleküle vervollständigen eine verzerrt tetraedrische Koordination des Siliciumatoms. Auffallend ist, daß der Winkel Fe1-Si-Fe2 (122.6(1) $^\circ$) deutlich auf Kosten des Winkels O1-Si-O2 (92.1(1) $^\circ$) aufgeweitet ist, während die restlichen Winkel nur wenig von der Tetraedernorm abweichen. Die beiden Fe-Si-Bindungen sind praktisch gleich lang (Si-Fe1 2.339(1), Si-Fe2 2.341(1) Å) und etwas länger als die Si-Fe-„Doppelbindung“ in $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{OtBu})_2 \cdot \text{HMPT}]$ (2.289(2) Å)^[1a]. Die annähernd tetraedrische Koordination und der zumindest teilweise Ausgleich des Elektronenmangels am Siliciumatom



durch die Sauerstoffatome legen einen erheblichen Beitrag der zwitterionischen Grenzstruktur **4b** nahe.

Eingegangen am 14. Januar 1988 [Z 2574]

- [1] a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; *Organometallics*, im Druck; b) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5872.
- [2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 52; W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.* 97 (1985) 1060 bzw. 24 (1985) 1062; W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; Arbeiten über polymetalliertes Silicium: G. Schmid, V. Bätz, G. Etzrodt, *ibid.* 112 (1976) 345; W. Malisch, H. U. Wekel, I. Grob, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 209.
- [3] 4 · THF: Eine Suspension von 1.04 g (3.0 mmol) **1** · 1.4 Dioxan in 100 mL THF wird bei -40°C nacheinander mit 255 mg (1.5 mmol) SiCl_4 und 5 mL HMPT versetzt. Die dunkelrotbraune Mischung wird noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf 10 mL eingeengt, auf eine wassergekühlte Chromatographiesäule gegeben und mit THF eluiert. Die schnell wandernde, nahezu farblose Fraktion wird gesammelt. In der Kälte bilden sich farblose Kristalle von **4** · THF, 0.41 g (34% Ausbeute).
- [4] 4 · THF: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$ ($^3J(^3P^1\text{H}) = 23.3$ Hz, 36 H, HMPT), 1.36, 3.52 (m, je 4 H, THF). IR (KBr): 625, 636 ($\nu_{\text{P}-\text{O}}$); 1836, 1900 ($\nu_{\text{CO}_\text{ax}}$), vs (E); 2011, 2022 ($\nu_{\text{CO}_\text{ax}}$) cm^{-1} , s (A₁, lokale C_3 -Symmetrie bezüglich der Si-Fe-Achse). Ein $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit von **4** noch nicht aufgenommen werden. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).
- [5] Zur Diskussion der Rotationsbarrieren bei zu Allen isolobalen Verbindungen mit cumulierter M=F=M-Bindung siehe: N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [6] 4 · THF: Syntex-P2-Diffraktometer, MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71065$ Å, Grafit-Monochromator, $T = -45^\circ\text{C}$. $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}$, $M_r = 794.38$, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $a = 10.023(1)$, $b = 10.903(1)$, $c = 18.867(2)$ Å, $\alpha = 95.94(1)$, $\beta = 95.58(1)$, $\gamma = 115.81(1)$ $^\circ$, $V = 1822.7$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.447$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 9.7$ cm $^{-1}$, $F(000) = 828$. 6396 unabhängige Reflexe, davon 5816 mit $I \geq 1.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.594$ cm $^{-1}$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$). Lp- und empirische Absorptionskorrektur; Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86); $R(R_w) = 0.047$ (0.052), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ (anisotrop, H-Atome konstant, 415 verfeinerte Parameter, SHELI-X-76). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +0.85/-0.67$ e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52885, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

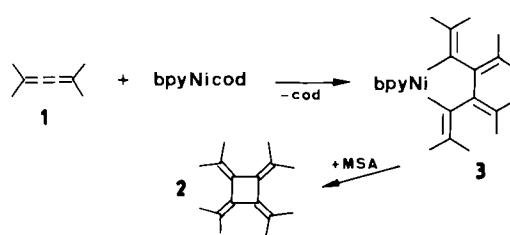
Cobaltkatalysierte Reaktionen von Octamethyl-[4]-radialen sowie von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien mit Ethen

Von Ludwig Stehling und Günther Wilke*

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir^[1] über die Cyclodimerisation von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien **1** zu Octamethyl-[4]-radialen **2** an Nickel(0). Das Zwischenprodukt **3** mit Nickeleyclopantanstruktur konnte isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. **3** liefert **2** im Sinne einer reduktiven Eliminierung unter Ringschluß (cod = 1,5-Cyclooctadien, MSA = Maleinsäureanhydrid).

Von den cobaltkatalysierten Pyridinsynthesen aus Acetylenen und Nitriilen ist bekannt^[2], daß Cobaltacyclopentane



[*] Prof. Dr. G. Wilke, L. Stehling
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr