

tet planar (keine Abweichung um mehr als 0.03 Å) und orthogonal zur Ebene des Phenylrings. Der kürzeste intermolekulare Sb-Sb-Abstand beträgt 4.75 Å. Die deutlich pyramidale Koordination des Antimonatoms sowie die Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit denen anderer strukturell charakterisierter Stibol-Derivate überein^[8].

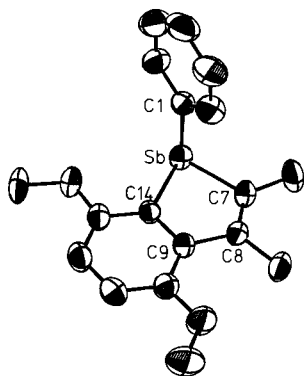


Abb. 1. Struktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sb-C1 2.164(4), Sb-C7 2.131(3), Sb-C14 2.119(3), C7-C8 1.334(4), C8-C9 1.504(3), C9-C14 1.387(4); C1-Sb-C7 96.5(1), C1-Sb-C14 95.5(1), C7-Sb-C14 79.9(1).

Diese Ergebnisse und die anderer sind Hinweise darauf, daß die frühen Übergangsmetalle eine wichtige Rolle bei der Synthese wertvoller neuer Verbindungsklassen der Hauptgruppenelemente (z. B. für die Materialwissenschaften) spielen können.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Stibaindole: Die zirconacyclische Verbindung (1.00 mmol) wurde in einer Trockenbox unter Stickstoff in 20 mL Benzol gelöst. Dann wurde entweder Antimontrichlorid (0.228 g, 1.00 mmol) oder Phenylantimontrichlorid (0.270 g, 1.00 mmol) auf einmal in fester Form zugegeben. Nach 5 min wurde das Reaktionsgefäß mit einem Septum verschlossen und aus der Trockenbox geholt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum abgezogen. Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnten im rohen Reaktionsgemisch nur Zirconocendichlorid und das erwünschte Stibaindol nachgewiesen werden. Das Zirconocendichlorid wurde durch Extraktion mit Hexan/Ether (10/1) und rasche Chromatographie an wasserfreiem MgSO₄ (**4a**, **5a**, **6a**) oder an Al₂O₃(III) (**4b**, **5b**, **6b**) vom Produkt abgetrennt.

Eingegangen am 22. Dezember 1989 [Z 3697]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127399-46-6; 2, 127399-47-7; 3, 127399-48-8; **4a**, 127399-41-1; **4b**, 127399-42-2; **5a**, 127399-43-3; **5b**, 127421-13-0; **6a**, 127399-44-4; **6b**, 127399-45-5; SbCl₃, 10025-91-9; PhSbCl₂, 5035-52-9.

- [1] B. J. Aylett: *Organometallic Compounds, Fourth Edition, Part Two*, Wiley, New York 1979; b) G. O. Doak, L. D. Freedman: *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Wiley, New York 1970.
[2] a) O. Meth-Cohn (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford 1984; b) R. E. Atkinson in [2a], S. 539–560; c) D. A. Armitage in [2a], S. 614–617; d) G. Märkl, H. Hauptmann, A. Merz, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 335.
[3] Unseres Wissens wurde bislang noch nicht über Monobenzostibole, die Stibaindole, berichtet. Bisbenzostibole, also Stibafluorene, sind wohl bekannt [3a, b]. Sie sind leicht aus 2,2'-Dilithiobiphenyl-Verbindungen herstellbar [3c–e]. a) R. E. Atkinson in [2a], S. 548; b) [1a], S. 454; c) H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, N. Bertazzi, R. Barbieri, *J. Org. Chem.* 136 (1977) 173; d) H. A. Meinema, J. G. Noltes, *ibid.* 160 (1978) 435; e) D. Hellwinkel, M. Bach, *ibid.* 17 (1969) 389; siehe auch: f) I. G. M. Campbell, *J. Chem. Soc.* 1050, 3109; g) *ibid.* 1952, 4448; h) *ibid.* 1955, 1662, zit. Lit.
[4] a) G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 364; b) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Peterson, *Organometallics* 5 (1986) 668; c) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; d) V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15; e) G.

- Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2437; f) G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A. P. Chiang, *ibid.* 115 (1982) 2447; g) G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 29; h) F. Rosenfeldt, G. Erker, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1637; i) S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7411; j) S. L. Buchwald, B. T. Watson, R. T. Lum, W. A. Nugent, *ibid.* 109 (1987) 7137.
[5] a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2310; b) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *ibid.* 110 (1988) 2979; c) S. L. Buchwald, R. A. Fisher, W. M. Davis, *Organometallics* 8 (1989) 2082.
[6] a) Die Molmassenbestimmungen in Lösung wurden wie in [6b] beschrieben für **4a** und **5b** durchgeführt; die Resultate werden als repräsentativ angenommen [4c]; b) J. E. Bercaw, B. J. Burger in A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg (Hrsg.): *Experimental Organometallic Chemistry: A Practicum in Synthesis and Characterization (ACS Symp. Ser. 357)* (1987) 79–102.
[7] Die Kristalle von **5b** sind triklin, Raumgruppe *P*1̄; *a* = 10.200(3), *b* = 10.458(3), *c* = 8.298(2) Å; α = 109.86(3), β = 94.47(3), γ = 80.49(3)°, *Z* = 2; ρ_{ber} = 1.574 g cm⁻³. Mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden 3809 Reflexe gemessen (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit 3198 Reflexen (*I* > 1.96 σ (*I*)) bis zur Konvergenz mit *R* = 0.0285 und *R*_w = 0.0316 verfeinert. Anisotropen Temperaturparameter wurden für Sb-, C- und O-Atome verwendet, während die H-Atome als feste Beiträge zu den Strukturfaktoren berücksichtigt wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[8] a) A. J. Ashe III, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 207; b) A. J. Ashe III, C. M. Kausch, O. Eisenstein, *Organometallics* 6 (1987) 1185; c) V. K. Bel'skii, *Zh. Strukt. Khim.* 25 (1984) 138.

¹³C-MAS-NMR-Spektren von technischem Calcium- und Bariumcarbid – sind die C₂²⁻-Ionen in ionischen Carbiden symmetrisch umgeben?*

Von Bernd Wrackmeyer*, Klaus Horchler, Angelika Sebald, Lawrence H. Merwin und Charles Ross II

Das C₂²⁻-Ion ist ein zentrales Glied der großen 14-Elektronen-Familie zweiatomiger Moleküle^[1] und ein Baustein faszinierender Strukturen mit C₂-Einheiten^[2]. Die salzartigen Carbide MC₂ (M = Ca, Sr, Ba) bieten sich an, um ¹³C-NMR-Parameter von C₂²⁻-Ionen im Festkörper zu erhalten. Man findet in allen Lehrbüchern, daß diese Carbide eine tetragonale Struktur^[3] haben, in der jedes Metall-Atom von sechs C₂²⁻-Ionen umgeben ist. Jede C₂²⁻-Einheit hat sechs Metall-Atome als Nachbarn, und zwar zwei terminale und vier seitliche (Raumgruppe *I4/mmm*): Für die Kohlenstoff-Atome resultiert eine exakt axial-symmetrische Umgebung. Für CaC₂^[4] werden mindestens vier Phasen diskutiert, von denen drei bei Raumtemperatur stabil oder metastabil sein könnten. Die Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse war bisher wenig erfolgreich, so daß die kristallographische Information unzureichend ist. Bei der Bestimmung von *r*_{C≡C} = 120 pm durch Neutronenbeugung an technischem CaC₂^[5] wurde tetragonale Symmetrie vorausgesetzt.

Um zur Strukturaufklärung beizutragen und der Frage nach dem ionischen Charakter der Erdalkalimetall-Carbide nachzugehen, haben wir von technischem CaC₂ (Abb. 1) und BaC₂^[6] ¹³C-MAS-NMR-Spektren aufgenommen und hinsichtlich der Tensor-Komponenten σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} ana-

* Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dr. K. Horchler
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth
Dr. A. Sebald, Dr. L. H. Merwin, Dr. C. Ross II
Bayerisches Geoinstitut
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

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

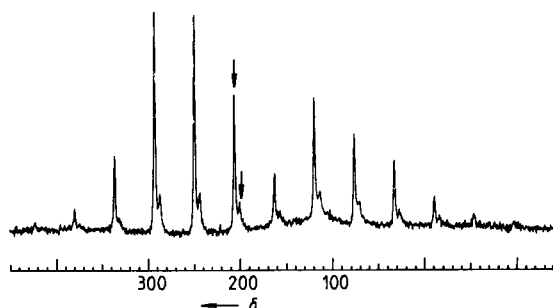


Abb. 1. 75.5 MHz- ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum (Bruker MSL 300) von technischem Calciumcarbid; die isotropen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind mit Pfeilen gekennzeichnet und wurden durch Aufnahme bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten identifiziert. Aufnahmebedingungen: 25 °C, Rotationsgeschwindigkeit 3272 Hz, Pulswinkel ca. 72° (4.0 μs), 800 Scans, Wartezeit zwischen den Pulsen 300 s.

lysiert (Tabelle 1)^[7]. Es gibt bereits ^{13}C -NMR-Spektren statischer Proben von CaC_2 ^[8, 9] sowie von SrC_2 und BaC_2 ^[9], die jedoch entweder völlig ohne Aussage sind^[8] oder deren Qualität für eine exakte Analyse hinsichtlich der Einheitlichkeit der Proben, des isotropen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes und der Tensor-Komponenten der ^{13}C -Abschirmkonstanten unzureichend ist^[9].

Tabelle 1. Isotrope $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [a] und Tensor-Komponenten der ^{13}C -Abschirmkonstanten $\sigma(^{13}\text{C})$ [b] für CaC_2 (vgl. Abb. 1) und BaC_2 .

	$\delta^{13}\text{C}$	σ_{11}	σ_{22}	σ_{33}	$\Delta\sigma$	η
CaC_2	206.2 [c]	−350	−283	14	331	0.31 ± 0.1
BaC_2	232.1	−354	−288	−55	265	0.38 ± 0.1

[a] Relativ zu externem Me_4Si für eine der ^{13}C -Resonanzen ($\delta^{13}\text{C} = 38.5$) von Adamantan. [b] σ -Werte sind ebenfalls auf Me_4Si bezogen, haben jedoch entgegengesetztes Vorzeichen wie die δ -Werte; es gelten die Konventionen: $\sigma^1 = 1/3 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ und $|\sigma_{33} - \sigma^1| \geq |\sigma_{11} - \sigma^1| \geq |\sigma_{22} - \sigma^1|$; die Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma = \sigma_{33} - 1/2 (\sigma_{11} + \sigma_{22})$; der Asymmetrieparameter $\eta = 3/2 (\sigma_{22} - \sigma_{11}) (\Delta\sigma)^{-1}$. [c] $\delta^{13}\text{C}$ der zweiten Spezies (ca. 5–10 %): 200.3 (sowie die Rotationsseitenbanden erkennbar sind, entsprechen ihre relativen Intensitäten dem Hauptanteil).

Die Simulation der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren^[7] zeigt, daß für CaC_2 und BaC_2 die Abweichung von der axialen Symmetrie für die Kohlenstoff-Atome so eindeutig ist, daß eine hochsymmetrische Struktur von MC_2 nicht vorliegen kann. Ein Weg, um die zunächst unterschiedlichen Aussagen der Pulver-Röntgenbeugungsdaten und der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren zu vereinen, besteht in der Annahme, daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse nur statistisch mit der c -Achse des Gitters zusammenfällt, d. h. die Orientierung einzelner C_2 -Einheiten von dieser Achse abweicht^[10]. Zahlreiche orientierungsfehlgeordnete Phasen zeichnen sich durch molekulare Einheiten mit hoher externer Symmetrie und starken internen Bindungen aus, die über viele schwache Bindungen an andere große Atome koordiniert sind^[11].

In Einklang mit den Daten aus Pulver-Röntgenbeugungsdiagrammen^[6] findet man bei CaC_2 (Abb. 1), daß noch eine zweite Modifikation zu ca. 5–10 % mit nahezu gleichem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert wie die Hauptkomponente vorliegt. Für diesen geringeren Anteil sind aus dem ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum keine Angaben über die Symmetrie der C_2^{2-} -Umgebung möglich, da das Signal/Rausch-Verhältnis für eine Spektrensimulation zu schlecht ist.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hängen merklich vom Kation ab^[9], wobei mit zunehmender Größe des Kations die Abschirmung der ^{13}C -Kerne zunimmt. Diese Abhängigkeit zeigt an, daß kova-

lente Wechselwirkungen zwischen den C_2^{2-} -Ionen und den M^{2+} -Ionen bestehen^[12]. Bisher gibt es kaum NMR-Daten über ionische Spezies in Lösung und im Festkörper. Bei $\text{NH}_4^+\text{NCS}^-$ fand man jedoch eine gute Übereinstimmung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in beiden Aggregatzuständen^[13], so daß diese Verbindung das Beispiel für eine weitgehend ionische Bindung ist. Die auf wenig exakte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für MC_2 begründeten Korrelationen mit der Ionisationsenergie von M oder den terminalen M-C-Abständen^[9] sind fragwürdig und lassen – bei Verwendung unserer genaueren Daten – keinesfalls die in Betracht gezogene^[9] Erweiterung auf $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ zu.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind ungewöhnlich für Alkin-Kohlenstoff-Atome^[14]. Eine Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ isoelektronischer und isostruktureller linearer Verbindungen^[15] [Gl. (a)] sagt bei Verwendung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes für das Cyanid-Ion ($\delta^{15}\text{N} = -106.1$ ^[15b]) ein $\delta^{13}\text{C}$ von ca. 140 für ein „freies“ C_2^{2-} -Ion voraus.

$$\delta^{13}\text{C} = 0.536 \delta^{15}\text{N}_{(\text{MeNO}_2 \approx 0)} + 196.5 \quad (\text{a})$$

Folgende Überlegungen sprechen für diesen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert eines „freien“ C_2^{2-} -Ions: Bei analoger Struktur sollten sich die δ -Werte wie die Werte für die Anisotropie der chemischen Verschiebung $\Delta\sigma(^{13}\text{C})$ und $\Delta\sigma(^{15}\text{N})$ verhalten. Bei $\delta^{13}\text{C} \approx 140$ für das C_2^{2-} -Ion ergibt sich $\Delta\sigma(^{13}\text{C}) = \sigma_{||} - \sigma_{\perp} = 345$, wenn $\sigma_{||}(^{13}\text{C}) = 90$ (als Richtwert für lineare, ungestörte Systeme^[16]). Experimentell wurde für das dem C_2^{2-} -Ion entsprechende N_2 -Molekül $\Delta\sigma(^{15}\text{N}) = 654$ bestimmt^[17]; der Quotient der beiden $\Delta\sigma$ -Werte (0.53) ist nahezu identisch mit der Steigung der Geraden nach Gleichung (a).

Zusammen mit dem Befund der nicht axial-symmetrisch umgebenen Kohlenstoff-Atome in MC_2 läßt der große Unterschied zwischen dem nach Gleichung (a) erwarteten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (ca. 140) und den experimentellen Werten (206.1 für CaC_2 und 232.1 ppm für BaC_2) nur den Schluß zu, daß die C_2^{2-} -Einheit in „ionischen“ Carbiden und die C-C-Dreifachbindung in Alkinen nicht vergleichbar sind. Da die $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Werte von Alkylmetall-Verbindungen $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ML}_n$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Pt}, \text{Hg}$) mit extrem polaren terminalen M-C_{Alkin}-Bindungen bei ca. 110 ± 30 liegen^[14], sind Wechselwirkungen der side-on koordinierten Metall-Ionen mit dem π -System der C_2^{2-} -Ionen Ursache für die ungewöhnlichen NMR-spektroskopischen Eigenschaften.

Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 19. März 1990 [Z 3724]

- [1] a) N. L. Summers, J. Tyrell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3960; b) P. Pyrkö, *J. Mol. Phys.* 67 (1989) 871.
- [2] Vgl. Beispiele aus R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1593.
- [3] M. von Stackelberg, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 9 (1930) 437.
- [4] a) H. H. Franck, M. A. Bredig, G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 232 (1937) 61; b) N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 769; c) *ibid.* 16 (1962) 1212; d) W. Borchert, M. Röder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 302 (1959) 253.
- [5] M. Atoji, R. C. Medrud, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 332.
- [6] Nach unseren Pulver-Röntgenbeugungsdiagrammen besteht CaC_2 (Baker) aus zwei Phasen und enthält zusätzlich ca. 5–10 % CaO ; BaC_2 (Alfa Products, 99 %) ist eine reine Phase und enthält wenig BaO .
- [7] a) Simulationsprogramm zur iterativen Rotationsseitenbanden-Analyse, geschrieben von L. H. Merwin nach [7b]; b) M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3300; c) eine graphische Analyse [7d] liefert gleiche Resultate, ist jedoch bei MAS-NMR-Spektren mit vielen Seitenbanden sehr zeitaufwendig; für Fälle mit axialer oder nahezu axialer Symmetrie sind beide Methoden [7b, d] problematisch [7e]; d) J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6021; e) N. J. Clayden, C. M. Dobson, L.-Y. Lian, D. J. Smith, *J. Magn. Reson.* 69 (1986) 476.
- [8] D. T. Haworth, C. A. Wilkie, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1689.

- [9] T. M. Duncan, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2663.
- [10] a) Raumtemperatur-Pulver-Röntgenbeugungsdaten (20–100°, 2 θ , CuK α -Strahlung) von BaC₂ (Raumgruppe *I4/mmm*; *a* = 4.3991(5), *c* = 7.1024(10) Å) wurden von uns bestimmt, um Hinweise auf orientierungsfehlgeordnete C₂-Einheiten zu finden. Die Daten wurden unter Benutzung mehrerer Modelle der Verteilung der Kohlenstoff-Atome verfeinert [10b]. Für die Annahme einer perfekten Struktur konvergiert dies nach Absorptionskorrektur zu *R*_p = 3.98, *R*_w = 4.56 und *R*_{int} = 23.9. Der *R*_{int}-Wert und die extrem großen isotropen thermischen Parameter für die Kohlenstoff-Atome [10.0(1) Å² vgl. mit 4.1(2) Å² für Ba] zeigen, daß dieses Modell nicht paßt (auch nicht bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren), wohl als Folge der orientierungsfehlgeordneten C₂-Einheiten. Leider läßt sich kein verlässlicher Wert für *d*_{C=C} angeben (Spanne von 1.1 bis 1.5 Å), so daß wir dieses Problem erst durch Neutronenbeugung lösen werden können; b) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 149.
- [11] a) Für eine Übersicht vgl. [11b] und für Cyanide als Beispiel vgl. [11c–e]; b) N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley: *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1978, S. 926; c) D. L. Price, J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince, D. G. Hinks, S. Susman, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3697; d) J. M. Rowe, D. G. Hinks, D. L. Price, S. Susman, J. J. Rush, *ibid.* 58 (1973) 2039; e) K.-D. Ehrhardt, W. Press, G. Heger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 171.
- [12] a) Der Einfluß des Kations auf die C–C-Bindung des C₂²⁺-Ions zeigt sich auch in den unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der C≡C-Streckschwingung (aus Raman-Spektren): $\tilde{\nu}$ = 1847 cm^{−1} (SrC₂ [12b]) und 1831 cm^{−1} (BaC₂ [1b]); b) P. Pyykkö (Helsinki), persönliche Mitteilung.
- [13] R. M. Dickson, M. S. McKinnon, J. F. Britten, R. E. Wasylshen, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 941.
- [14] a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984; b) B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, im Druck.
- [15] a) Beispiele für Verbindungspaare in dieser $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Korrelation: C≡N⁺/N≡N[−]; Bu–C≡C⁺/Bu–C≡N[−]; H–C≡C–H/H–C≡N–H⁺; Me–C≡C–H/Me–C≡N–H⁺; C≡O/NO⁺; CO₂/NO⁺; N=C=O⁺/N=N=O[−]; Ph–C≡N/Ph–N≡N⁺; Ph–N≡C/Ph–N≡N⁺. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus [14a, 15b, c], zit. Lit.; $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aus [15d, e, 17]; b) $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ für C≡N⁺: R. E. Wasylshen, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2194; c) $\delta^{13}\text{C}$ für Bu–C≡C⁺: D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; d) M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 18 (1986) 1; e) G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard, *NMR Basic Princ. Prog.* 18 (1981) 1.
- [16] A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7672.
- [17] J. Mason in J. Mason (Hrsg.): *Multinuclear NMR*, Plenum, London 1987, S. 338.

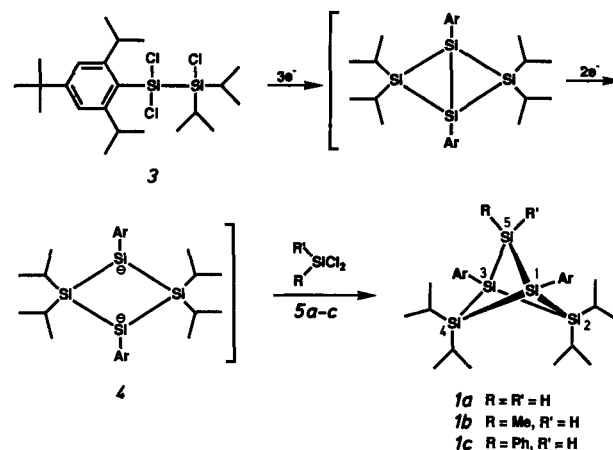
Ein Bicyclo[1.1.1]pentasilan-Derivat: Synthese, Struktur und Anmerkungen zur Strukturhomologie **

Von Yoshio Kabe, Takeshi Kawase, Joji Okada, Osamu Yamashita, Midori Goto und Satoru Masamune *

Wir haben in den letzten Jahren eine Fülle von Aktivitäten zum Aufbau gespannter polycyclischer Systeme mit den Elementen der Gruppe 14, Si, Ge und Sn, erlebt: So sind mittlerweile Bicyclo[1.1.0]tetrasilan^[1a], Bicyclo[2.2.0]hexasilan^[1b], Octasilacuban^[1c], Hexagermaprisman^[1d], Bicyclo[2.2.0]hexastannan^[1e], Pentastanna[1.1.1]propellan^[1f], Tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexasilan^[1g], Tetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octa-

silan^[1h] und Octagerman^[1h,i] bekannt. Wir berichten hier über das Bicyclo[1.1.1]pentasilan-System 1, das vor kurzem auch theoretisch untersucht wurde^[2a,b]. Ein Vergleich der Molekülstruktur von 1,3-Bis(4-*tert*-butyl-2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetraisopropylbicyclo[1.1.1]pentasilan 1a mit den Strukturen von Kohlenstoff-Analoga 2 (Schema 2) ergab einen hohen Grad an Strukturhomologie. Diese Homologie gilt auch für andere Si-Ringsysteme, und sie kann genutzt werden, um Informationen über „nichtbindende“ Si...Si-Abstände in unbekannten Verbindungen zu erhalten.

Die Umsetzung des Trichlordisilans 3 mit fünf Äquivalenten Naphthalinlithium in THF bei −78 °C führte zur Bildung des Dianions 4^[3] (Schema 1), das nach Addition der



Schema 1. Synthese von 1a–c (Ar = Aryl).

entsprechenden Dichlorsilane 5a–c im Überschuß 1a mit 31 %, 1b mit 12 % und 1c mit 15 % Ausbeute ergab. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen (Tabelle 1) sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang. Besonders aufschlußreich sind die ²⁹Si-NMR-Spektren, wobei die Molekülsymmetrie von 1a–c eine einfache Zuordnung der Signale ermöglicht^[4].

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten von 1a–1c. ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆), ¹³C-NMR (67.9 MHz, C₆D₆), ²⁹Si-NMR (53.7 MHz, C₆D₆), Massenspektren (EI, 20 eV).

<p>1a: Fp 200.4–202.8 °C; ¹H-NMR: δ = 1.27 (s; 18H), 1.33 (d; 7.6 Hz; 12H), 1.40 (d; 7.6 Hz; 12H), 1.45 (d; 7 Hz; 24H), 1.85 (sept; 7.6 Hz; 2H), 2.05 (sept; 7.6 Hz; 2H), 4.13 (sept; 7 Hz; 4H), 4.32 (s; 2H), 7.37 (s; 4H); ¹³C-NMR: δ = 16.74 (d), 20.16 (d), 22.98 (q), 23.43 (q), 25.75 (q), 31.34 (s), 34.83 (d), 36.76 (s), 120.84 (d), 126.61 (s), 151.92 (s), 155.92 (s); ²⁹Si-NMR: δ = −96.48 [Si(1), Si(3)], −76.64 [Si(5)], 6.26 [Si(2), Si(4)]; MS: ber. <i>m/z</i> für C₄₄H₈₀Si₅: 748.5106, gef. 748.5062; IR: ν = 2116 cm^{−1}</p>
<p>1b: Fp 179.9–182.6 °C; ¹H-NMR: δ = 0.81 (d; 4 Hz; 3H), 1.28 (s; 18H), 1.33 (d; 7.5 Hz; 12H), 1.38 (d; 7.5 Hz; 6H), 1.40 (d; 7.5 Hz; 6H), 1.44 (d; 6.5 Hz; 12H), 1.45 (d; 6.5 Hz; 12H), 1.83 (m; 7.5 Hz; 3H), 2.18 (sept; 7.5 Hz; 1H), 4.08 (sept; 6.5 Hz; 4H), 4.62 (q; 4 Hz; 1H), 7.38 (s; 4H); ¹³C-NMR: δ = −3.60 (q), 15.84 (d), 20.04 (d), 20.69 (d), 21.03 (d), 23.01 (q), 23.37 (q), 23.65 (q), 23.70 (q), 25.73 (q), 26.04 (q), 31.36 (q), 34.81 (s), 36.72 (d), 120.82 (d), 151.56 (s), 155.96 (s); ²⁹Si-NMR: δ = −91.86 [Si(1), Si(3)], −50.91 [Si(5)], −2.79, 9.37 [Si(2), Si(4)]; MS: <i>m/z</i> ber. für C₄₃H₈₂Si₅: 762.5263, gef. 762.5256; IR: ν = 2086 cm^{−1}</p>
<p>1c: Fp 174.6–177.4 °C; ¹H-NMR: δ = 1.24 (s; 18H), 1.3–1.5 (m; 48H), 1.8–2.0 (m; 3H), 2.40 (sept; 7.4 Hz; 1H), 4.13 (sept; 7 Hz; 4H), 5.34 (s; 1H), 7.00 (m; 2H), 7.36 (s; 4H), 7.84 (m; 3H); ¹³C-NMR: δ = 15.98 (d), 19.88 (d), 21.00 (d), 21.76 (d), 23.45 (q), 23.73 (q), 23.78 (q), 25.96 (q), 26.10 (q), 31.30 (q), 34.76 (s), 36.76 (d), 120.94 (d), 127.05 (d), 128.85 (d), 136.52 (s), 137.93 (d), 151.66 (s), 156.12 (s); ²⁹Si-NMR: δ = −89.86 [Si(1), Si(3)], −41.14 [Si(5)], −6.24, 9.97 [Si(2), Si(4)]; MS: ber. für C₄₄H₇₇Si₅ (M⁺-iPr) 781.4872, gef. 781.4955; IR: ν = 2092 cm^{−1}</p>

[*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. T. Kawase
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

Dr. Y. Kabe, J. Okada, Dr. O. Yamashita
Institute for Fundamental Research and
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)

Dr. M. Goto
National Chemical Laboratory for Industry
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

[**] Die Arbeit am Massachusetts Institute of Technology wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert (Grant CHE-8706760).