

- [8] Als Beispiele seien angeführt: a) 2,5-Diamino-3,6-dichlor-*p*-benzochinon (S. Kulpe, D. Leupold, S. Dähne, *Angew. Chem.* 78 (1966) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 599) mit $d_{\text{C(N)}-\text{C(O)}} = 150$ pm und $d_{\text{C(C)}-\text{C(O)}} = 141$ pm; b) 2,5-Diaziridin-*p*-benzochinon (T. Ito, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1594) mit $d_{\text{C(N)}-\text{C(O)}} = 152$ pm und $d_{\text{C(H)}-\text{C(O)}} = 146$ pm.
- [9] Geometrieoptimierte AM1-Rechnungen liefern im Energieminimum $\Delta H_f^0(\text{AM1}) = +13.5$ kcal mol⁻¹ folgende ausgewählte Strukturparameter (Abstände in pm, Winkel in °; in Klammern exp. Daten, vgl. Abb. 1 links sowie Schema 2): C=O 124 (123), C=C 138 (137), C1-C2 148 (146), C1'-C3 152 (151), C2-N1 143 (142), C3-N2 138 (137), Winkelsumme CN1C 339 (346), Winkelsumme CN2C 359 (359), $\omega_1(\text{C1C2-N1C11})$ 76 (84), $\omega_2(\text{C1'C3-N2C22})$ 29 (45), Knickwinkel OC1(C2C3')-(C2-C3/C2'-C3') 32 (12). Wie ersichtlich resultiert zufriedenstellende Übereinstimmung, jedoch wird das Minimum der Gesamtenergie für die Boot-Konformation 6 kcal mol⁻¹ unter der für die Sessel-Konformation berechnet.
- [10] Für das Dikation wird bei vollständiger Geometrieoptimierung ebenfalls eine twist-Konformation mit einer Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{AM1}) = +424$ kcal mol⁻¹ berechnet; die resultierenden Strukturparameter für das eingebaute Dikation-Gerüst stimmen mit den experimentellen Daten (vgl. Abb. 1 rechts sowie Schema 3) weitgehend überein: C=O 123 (123), C=C 147 (146), C-C 149 (148), C-N 134 (132), Winkelsumme CNC 360 (359).
- [11] a) H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* 103 (1991) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 714; b) S. Dähne, D. Leupold, *ibid.* 78 (1966) 1029 bzw. 5 (1966) 984; vgl. auch S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 1–130, zit. Lit.; c) H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1684; K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; d) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685; e) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 98 (1986) 1024 bzw. 25 (1986) 1023; *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; f) S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* 316 (1974) 353.
- [12] S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363.
- [13] a) Vgl. beispielsweise H. Bock, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1627; *ibid.* 89 (1977) 631 bzw. 16 (1977) 613; *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 383; b) „Organiker werden noch manche Überraschung erleben, wenn die Entnahme nur weniger Elektronen aus ihren Verbindungen deren Strukturen so stark verändern kann.“ J. M. Lehn anlässlich eines Vortrages in Frankfurt am Main am 30. Mai 1990.

Die Zweielektronen-Reduktion von 1,1'-Diphenylethen mit Lithium oder Natrium unter CC-Verknüpfung zu verschiedenartigen 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid-Salzen – einem monomeren Dilithium-Kontaktionentripel und einer Polymerkette aus „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten Natrium-Perlen“**

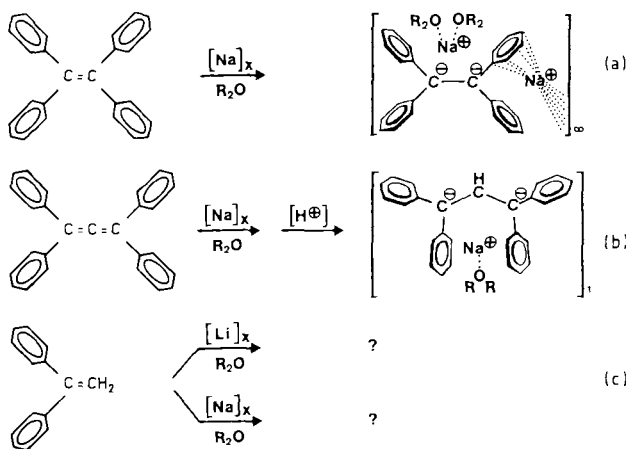
Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Zdenek Havlas, Wolfgang Bensch, Wolfgang Höhle und Hans Georg von Schnering*

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Ozean bekannter alkalimetallorganischer Verbindungen mit oft überraschenden Strukturen^[1] liegen zahlrei-

che Details noch in dunkler Tiefe: So sind sowohl das über Solvensaddukt- und Kontaktionenpaar-Bildung verlaufende Redoxgeschehen^[2, 3] bei ihrer Darstellung, als auch der Einfluß des jeweiligen Gegenkations und seiner Solvation auf das auskristallisierende Reduktionsprodukt^[3, 4] noch weitgehend unbekannt. Bei den Umsetzungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit zweifach phenylsubstituierten π -Zentren an Natrium-Spiegeln [Gl. (a) und (b)] haben wir gefunden, daß Na⁺-Ionen^[5] wiederholt inter- oder intramolekulare Sechsring-Sandwichkoordination bevorzugen^[3d-f].

Was wird bei den Reduktionen von 1,1-Diphenylethen [Gl. (c)], das nur auf einer Seite eine (H₅C₆)₂C-Gruppe auf-



weist, mit Lithium und Natrium unter vergleichbaren^[6, 7] aprotischen Bedingungen entstehen? Isoliert werden jeweils orangefarbene, luftempfindliche Kristalle der Titelsalze. Deren Strukturen (Abb. 1) legen nahe, daß es sich bei beiden Umsetzungen um Zweielektronen-Reduktionen unter CC-Verknüpfung^[10, 11] zum 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid handelt, da dieses Dianion das hydrolyseempfindliche Zwischenprodukt einer 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-Darstellung ist. Die unter vergleichbaren Reduktionsbedingungen^[6, 7] erzeugten Dilithium- und Dinatrium-Salze zeigen beträchtliche Strukturunterschiede: Das monomere Dilithium-Kontaktionentripel (Abb. 1 A) enthält zweifach ethersolvatisierte Li⁺-Gegenionen, welche π -allylartig an die nahezu trigonal planaren C1-Anionzentren sowie an benachbarte Zentren des mit $\omega = 8^\circ$ weniger stark verdrehten Phenylringes koordinieren. Seine Butan-1,4-diid-Kette hat eine antiperiplanare Konformation und eine 156 pm lange zentrale CC-Bindung. Im Gegensatz hierzu besteht das Dinatrium-Salz (Abb. 1 B) aus Kontaktionen-Aggregaten, in denen die einfach ethersolvatisierten Na⁺-Gegenionen (Na1 und Na3) – unter synclinaler Konformation ($\omega = 69^\circ$) der Butan-1,4-diid-Kette – zwischen zwei zangenartig einander zugeneigten Phenylringen sandwichartig gebunden sind. Zugleich ist die zentrale C2-C3-Bindung vermutlich infolge geringerer Delokalisation Na⁺ ← C⁻ der negativen Ladungen auf 158 pm gedehnt. Diese „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten Na⁺-Perlen“ werden bei Kristallisation durch π -Allyl-Koordination mit weiteren (R₂O)Na⁺-Gegenionen (Na2 und Na4) zu einer unendlichen Kette aufgefädelt. Die Na⁺-Koordinationszahlen betragen bei Berücksichtigung von Kontaktabständen bis etwa 300 pm für die Sandwichzentren Na1 sowie Na3 11 bzw. 12 und für die Kettenverknüpfungszentren Na2 sowie Na4 jeweils 8^[9]. Die Kristallstrukturen beider Salze zeigen weitere Merkwürdigkeiten (Abb. 1): Die Winkel um die weitgehend planaren Anionzentren C1 und C4 liegen zwischen 116 und 125°, d. h. sie differieren um bis zu 9°. Die

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. Z. Havlas [†], Dr. W. Bensch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main

Dr. W. Höhle, Prof. Dr. H. G. von Schnering
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Adresse:
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften

[**] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 8. Mitteilung: H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 595 (1991) 275.

mit Torsionswinkeln zwischen 9 und 35° unterschiedlich verdrillten planaren Phenylringe sind insbesondere bei Gegenkation-Kontakt stark verzerrt; so werden die *ipso*-Winkel an

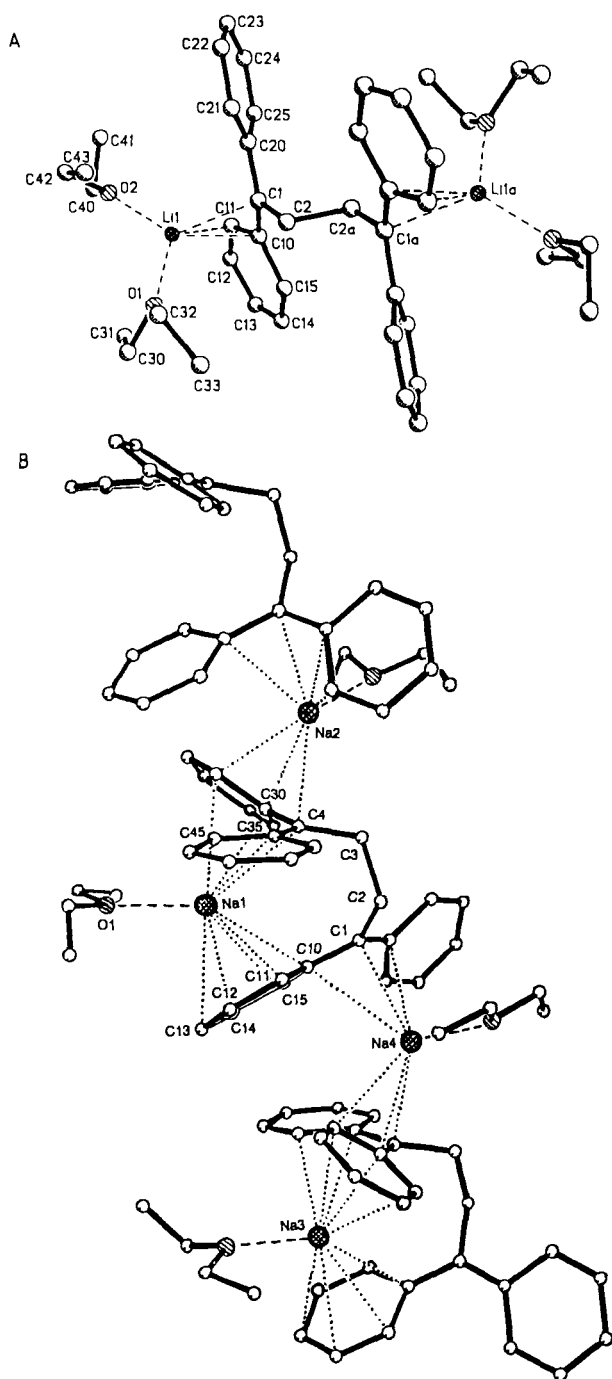
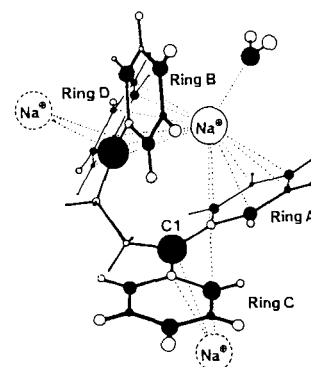


Abb. 1. A) Struktur von Dilithium-1,1,4,4-tetraphenylbutan-1,4-diid-tetrakis(diethylether) im Kristall [8]. Wichtige Abstände [pm] (± 0.8) und Winkel [°] (± 0.5) des ein Inversionszentrum aufweisenden Salzes: C2-C2a 156, C1-C2 151, C1-C10 144, C1-C20 146, C1-Li1 228, C10-Li1 232, C11-Li1 258, Li1-O1 193, Li1-O2 193, C2a-C2C1 114, C2C1-C10 118, C10C1-C20 123, C1C10-C11 125, C11C10-C15 113, C10C11-C12 124, C1C2-C2aC1a 180, C2C1-C10C11 172, C2C1-C20C21 143, C30O1-C32C33 70, C42O2-C40C41 79. B) Struktur von Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan-1,4-diid-bis(diethylether) im Kristall [9]: Ausschnitt aus der unendlichen Kette, in der die Kontaktionenpaare mit Na1 und Na3 über ebenfalls solvatisierte Zentren Na2 und Na4 verknüpft sind. Das Tetraphenylbutan-1,4-diid besitzt eine lange zentrale C2-C3-Bindung von 158.4 pm, Verdrehungswinkel $\omega(\text{C1C2-C3C4}) = 69^\circ$ oder $\omega(\text{CC-Phenyl})$ zwischen 9 und 29° sowie teils erheblich verzerrte planare Benzolringe (z. B. C10-C11 146 pm gegenüber C12-C13 136 pm sowie C11C10C15 = 112°). Die Koordination des Na1-Zentrums umfaßt den Sandwich Na1-C10 bis Na1-C15 mit Kontaktabständen von 284, 273, 276, 289, 289 und 279 pm; eine Allyleinheit Na1-C35 300 pm, Na1-C30 267 pm und Na1-C4 303 pm sowie Einzelbindungen Na1-C45 305 pm und Na1-O1 235 pm.

den Substitutionsstellen der Anionzentren bis auf 112° erniedrigt (vgl. [4c]) und die Ring-CC-Bindungsängen variieren zwischen 136 und 146 pm (Abb. 1 B). Beobachtet wird teilweise auch Abknickung je einer äußeren CC-Bindung der die Kontakt-Gegenionen Li^\oplus und Na^\oplus solvatisierenden Diethylether aus ihrer W-Konformation um Torsionswinkel bis zu 79° (Abb. 1 B).

In den verschiedenartigen Strukturen der erstmals ein-kristallin isolierten Tetraphenylbutan-1,4-diid-Salze fällt insbesondere ins Auge, daß die Na^\oplus -Gegenionen teilweise wie in Tetraphenylallylnatrium-Diethylether^[3e] die Komplexierung in einem *intramolekularen* Sandwich bevorzugen^[5, 12], welche offenbar die bei der Bildung von Kontaktionen-Aggregaten wichtige optimale Ladungsverteilung ermöglicht. Aus diesem Grund sind ausgehend von der experimentell bestimmten Struktur (Abb. 1 B) die Unterschiede in den Bildungsenthalpien $\Delta\Delta H_f^{\text{MND0}}$ und in den Ladungsverteilungen q_μ^{MND0} von 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid $M^{\ominus\ominus}$, seinem – zur Rechenzeitverkürzung – „hydratisierten“ Natrium-Kontaktionenpaar-Anion $[M^{\ominus\ominus}\text{Na}^\oplus(\text{OH}_2)]^\ominus$ sowie für die Kettenstruktureinheit $\{\text{Na}^\oplus \cdots [M^{\ominus\ominus}\text{Na}^\oplus(\text{OH}_2)]^\ominus \cdots \text{Na}^\oplus\}$ näherungsweise berechnet worden (Schema 1).

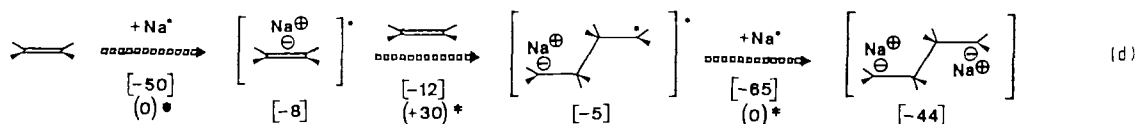


	$M^{\ominus\ominus}$	$[M^{\ominus\ominus}\text{Na}^\oplus(\text{OH}_2)]^\ominus$	$\{\text{Na}^\oplus \cdots [M^{\ominus\ominus}\text{Na}^\oplus(\text{OH}_2)]^\ominus \cdots \text{Na}^\oplus\}$
$\Delta\Delta H_f^{\text{MND0}}$ [kcal mol ⁻¹]	0	-269	-471
$\sum q_\mu^{\text{MND0}}(M)$	-2	-1.53	-1.15
Ring A	-0.30	-0.27	-0.12
Ring B	-0.30	-0.21	-0.06
Ring C	-0.36	-0.19	-0.13
Ring D	-0.36	-0.23	-0.09
q_{C1}	-0.37	-0.34	-0.41

Schema 1.

Die für das Dianion $M^{\ominus\ominus}$ resultierende Bildungsenthalpie erniedrigt sich bei zusätzlicher Kontaktionen-Wechselwirkung drastisch. Gleichlaufend sinken die Ladungen $\sum q_\mu^{\text{MND0}}$ der verschiedenartigen Phenylringe des Dianions insbesondere in der angenäherten Kettenstruktur $(\text{Na}^\oplus \cdots [\text{C}^\ominus \cdots \text{Na}^\oplus])$ beträchtlich, während q_{C1} für die Butandiid-Zentren in etwa konstant bleibt. Die bevorzugte Bildung eines intramolekularen $(\text{R}_2\text{O})\text{Na}^\oplus$ -Sandwiches^[3e] wird somit auch für Tetraphenylbutan-1,4-diid quantenchemisch gestützt.

Offen bleibt erneut^[3] die Frage nach dem Verlauf der vermutlich heterogen beginnenden Zweielektronen-Reduktion etherischer 1,1'-Diphenylethen-Lösungen mit den Alkalimetallen Lithium und Natrium^[6, 7]. Von Interesse ist vor allem die CC-Verknüpfung, für deren Verlauf viele Möglichkeiten diskutiert werden können, von einer Oberflächenreaktion am blanken Metall bis zur Dimerisierung im Solvenskäfig. ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen in aproti-



schen Etherlösungen^[2b, 3a-c, 13] ergaben, daß sich Li^\oplus - oder Na^\oplus -Kontaktionenpaare mit Radikalanionen M^\ominus geeigneter Moleküle M durch deren Alkalimetall-Reduktion erzeugen und anhand ihrer ^7Li - oder ^{23}Na -Kopplungen zweifelsfrei nachweisen lassen. Die für eine Dimerisierung von Na^\oplus -Kontaktionenpaaren unter CC-Verknüpfung möglicherweise erforderliche Aggregation wird z. B. durch die Strukturbestimmung des Dimeren-Salzes [Fluoren $^\ominus\text{Na}^\oplus(\text{dme})_2$]₂ (dme = Dimethoxyethan) gestützt^[3c]. Für die CC-Verknüpfung haben wir wegen des Bezugs zur anionischen Styrol-Copolymerisation^[11] umfangreiche MNDO/CI-Hyperflächenberechnungen^[13] für ein Netzwerk denkbarer Teilschritte durchgeführt. Gleichung (d) gibt den mutmaßlichen Reaktionspfad niedrigster Enthalpiedifferenzen $[\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}]$ und Aktivierungsenthalpien $(\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}})$ wieder (alle Werte in kcal mol^{-1}).

Danach sollte am Natrium-Spiegel zunächst energetisch begünstigt das Kontaktionenpaar-Radikal $\{[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]^\ominus\text{Na}^\oplus\}$ entstehen, an das sich dann überschüssiges Ethen zum Na^\oplus -Butyl-4-id anlagert, welches zum diamagnetischen Tripelion $[\text{Na}^\oplus\text{H}_2\text{C}^\ominus\text{CH}_2\text{CH}_2^\ominus\text{CH}_2\text{Na}^\oplus]$ reduziert wird. Phenylsubstituenten erniedrigen alle Enthalpiewerte^[14].

Insgesamt ist trotz zunehmender präparativer und quantenchemischer Detailkenntnisse ein Verständnis von Kontaktionen-Kristallen und ihrer Bildung – wie eingangs betont – noch in weiter Ferne, und weitere Untersuchungen an ausgewählten Modellverbindungen wie dem analogen 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien, bei dem die negativen Ladungen zusätzlich in der ungesättigten C_4 -Kette stabilisiert werden können^[15], sind daher vonnöten.

Eingegangen am 21. März 1991 [Z 4543]

- [1] Neuere Übersichten: a) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1988) 169; b) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 24 (1985) 353.
- [2] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304; *ibid.* 100 (1988) 91 bzw. 27 (1988) 89; b) H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz: *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, New York 1988; c) Y. Inoue, G. W. Gokel (Hrsg.): *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York 1990, zit. Lit.
- [3] Ausgewählte eigene Beiträge: a) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H.-P. Wolf in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Horwood, Chichester 1985, S. 59 f.; H. Bock, *Polyhedron* 7 (1988) 2429; *Angew. Chem.* 101 (1989) 1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1646; b) H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7622; c) H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1067; d) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685; e) H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *ibid.* 102 (1990) 1095 bzw. 29 (1990) 1042 und jeweils zit. Lit. Vgl. auch f) K. Ruppert, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1991.
- [4] Zu den bemerkenswerten Ausnahmen zählen a) alle Methylalkalimetallverbindungen (E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* 102 (1990) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 650, zit. Lit.; vgl. auch [1]), b) die Li^\oplus -, Na^\oplus -, K^\oplus - und Rb^\oplus -Acetylide [1], c) Phenyllithium- und -natrium-Verbindungen (T. Maezke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 624 sowie [1] und zit. Lit.) sowie Cyclopentadienyllithium- und -natrium-Verbindungen [1] oder d) die Salze des Tetracyanethen-Anions mit Na^\oplus -, K^\oplus - und Cs^\oplus -Gegenionen (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 595 (1991) 275; H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, unveröffentlicht; vgl. auch D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3656).
- [5] Als Ursachen für bevorzugte Bildung von Na^\oplus -Sandwichstrukturen lassen sich diskutieren: a) eine günstige mittlere Solvationsenergie von Na^\oplus -Ionen auch in Diethylether (vgl. z. B. $\Delta H_{\text{hydr.}}$ [kJ mol⁻¹]: $[\text{Li}(\text{OH}_2)_2]^\oplus$ – 499.5; $[\text{Na}(\text{OH}_2)_4]^\oplus$ – 390; $[\text{K}(\text{OH}_2)_{11}]^\oplus$ – 306; N. Wiberg: *Holle-mann-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de

Gruyter, Berlin 1985, S. 954); b) möglicherweise auch günstige Radienverhältnisse. Hierzu sei angeführt, daß ab-initio-SCF-Berechnungen mit 6-31G*-Basissätzen etwa 80 proz. Ionencharakter nahelegen, für welchen die Radien der Alkalimetall-Gegenionen Li^\oplus zu ≈ 75 pm und Na^\oplus zu ≈ 115 pm abgeschätzt werden (siehe [1a], Tabelle S. 174). Der Innenkreisradius eines Hexagons mit der Kantenlänge d beträgt $r_{\text{innen}} = d/\sqrt{3}$; so daß für Benzol mit $d_{\text{CC}} = 139$ pm etwa 120 pm für die maximale π -Ladungsdichte resultieren sollten.

- [6] *Arbeitsvorschrift* für das Dilithium-Salz: In eine im Vakuum ausgeheizte Schlenk-Falle werden unter Ar 15 mL wasserfreier entgaster Diethylether pipettiert und 310 mg entgastes 1,1'-Diphenylethen und 100 mg Li-Pulver zugegeben. Nach 1 d ist die Reaktionslösung rot, nach 3 d sind orangefarbene, luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle gewachsen.
- [7] *Arbeitsvorschrift* für das Dinatrium-Salz: In einer im Vakuum ausgeheizten Schlenk-Falle wird durch Vakuumdestillation von 170 mg Na ein Metallsiegel erzeugt, und unter Argon werden 30 mL wasserfreier Diethylether sowie 500 mg entgastes 1,1'-Diphenylethen zupipettiert. Nach etwa 1 h färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot, nach 24 h ist der Metallsiegel nahezu verschwunden. Langsames Abkühlen (1 K h^{-1}) von 293 K auf 263 K führt zum Wachstum von orangefarbenen, luft- und hydrolyseempfindlichen Kristallen.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse: $[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\ominus 2 \text{Li}^\oplus \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$, $a = 833.4(4)$, $b = 1109.5(6)$, $c = 1194.9(9)$ pm, $\alpha = 79.45(5)^\circ$, $\beta = 87.25(5)^\circ$, $\gamma = 71.92(4)^\circ$, $V = 1032.54 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (170 K), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.079 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.6 \text{ cm}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 3492 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, davon 1795 unabhängige mit $I > 1 \sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 1795$, $NP = 351$, $R = 0.087$, $R_w = 0.061$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.000715 F^2$, C-, O- und Li-Atome anisotrop, gefundene Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Ungenügendes Streuvermögen des gemessenen Einkristalls führt zu einem unvorteilhaften N/NP -Verhältnis. Das Dianion ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55492, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Kristallstrukturanalyse: $[(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\ominus 2 \text{Na}^\oplus \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$, $a = 1653.1(2)$, $b = 1126.9(4)$, $c = 1762.8(7)$ pm, $\beta = 104.99(5)^\circ$, $V = 3172.03 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (200 K), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.9 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 5461 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, davon 4918 unabhängige mit $I > 1 \sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 4918$, $NP = 622$, $R = 0.097$, $R_w = 0.093$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.004844 F^2$. Na und C-Atome des Tetraphenylbutandiengerüsts anisotrop, O- und C-Atome der Ethermoleküle isotrop verfeinert. Wasserstoffatome gruppenweise isotrop mit jeweils fixiertem Temperaturfaktor verfeinert. Die Kristallstruktur (Abb. 1 B) weist vier verschiedene Na^\oplus -Zentren aus, die alle mit Na-O-Kontaktabständen zwischen 229 und 235 pm von einem Diethylethermolekül solvatisiert sind und sich formal durch folgende vier Bindungstypen charakterisieren lassen: ein einseitiger Phenyl-Sandwich (Na1 und Na3), Koordination an vier benachbarte C-Zentren (Na2 und Na3), Allylanion-artige Wechselwirkungen (Na1 und Na4) sowie einzelne Na^\oplus -C-Bindungen (Na1, Na3 und Na4). Somit sind die vier verschiedenenartigen ($\text{R}_2\text{O})\text{Na}^\oplus$ -Zentren wie folgt umgeben: Na1 von einem C_6 -Sandwich, einer C_3 -Allyleinheit und einer NaC -Einzelbindung, Na2 von einer C_4 - und einer C_3 -Kette, Na3 von einem C_6 -Sandwich, einer C_4 -Kette und einer Einzelbindung sowie Na4 von zwei Allyl-Teilsystemen und einer Einzelbindung [8 b].
- [10] Die reduktive CC-Verknüpfung von Ethenen durch Umsetzung mit Alkalimetallen ist beschrieben; z. B. für $\text{Ph}_3\text{SiHC}=\text{CH}_2$: J. J. Eisch, R. J. Beuhler, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2876; $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{CH}_2$: M. Kira, T. Hino, Y. Kubota, N. Matsuyama, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6939. Kristallstrukturen sind unbekannt; der Reaktionsverlauf wurde durch Deuterolyse, Reoxidation sowie durch Ringschluß mit R_3SiCl_2 zu Silacyclopentan-Derivaten gestützt.
- [11] Vgl. beispielsweise M. Swarc (Hrsg.): *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York 1968, S. 367 f. Im Gegensatz zur thermisch initiierten technischen Styrolpolymerisation werden Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Alkylolithium-Verbindungen dargestellt; auch Naphthalinnatrium eignet sich: Dr. Brandstetter (BASF, Ludwigshafen), persönliche Mitteilung.
- [12] Für einige lithiumorganische Verbindungen sind ebenfalls Li^\oplus -Sechsrings-Sandwichanordnungen nachgewiesen [1 b], so beidseitig im Lithium-7*h*-indeno[1,2,3-*j,k*]fluorenid (D. Bladauski, W. Broser, H. J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1380) oder einseitig in den Bis[te-

tramethylethendiamin)lithium]naphthalin- und -anthracen-Salzen (J. I. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346; W. E. Rhine, J. Davis, G. D. Stucky, *ibid.* 97 (1975) 2079). Die $\text{Li}^{\oplus}\text{-C}_6\text{-Kontakt}$ -abstände liegen zwischen 228 und 266 pm; in der beidseitigen Sandwichstruktur sind die Sechsringebeben nur 386 pm voneinander entfernt. Im hier vorgestellten Dinatrium-Salz (Abb. 1 B) betragen die Abstände $\text{Na}^{\oplus}\text{-C}_6$ 265 bis 305 pm und die zwischen den beiden nächstbenachbarten Phenylringen der Konaktionen-Untereinheit etwa 470 pm.

- [13] a) H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 791; b) H. Bock, P. Dieckmann, H.-F. Herrmann, *Z. Naturforsch. B46* (1991) 326; c) H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Nouv. Chim.*, im Druck. Vgl. auch die Dissertationen von P. Hänel, B. Hierholzer, H.-F. Herrmann, R. Baur (Universität Frankfurt am Main 1987, 1988, 1989 bzw. 1990).
- [14] Alle quantenchemischen Berechnungen sind mit dem MNDO-Programm SCAMP unter Verwendung der in [3e] beschriebenen Parameter durchgeführt worden. Für das Dinatrium-tetraphenylbutan-1,4-diid wird von der experimentell ermittelten Struktur ausgegangen und zur Rechenzeitverkürzung jede Ether-Ethylgruppe durch H ersetzt. Die Energiehyperflächenberechnungen zu anionischen Ethen-Dimerisierungen erfolgen jeweils mit allen Konfigurationen aus den sechs inneren, teils besetzten Molekülorbitalen. Als Reaktionskoordinate wird der Abstand $\text{C}\cdots\text{C}$ zwischen den C-Verknüpfungszentren gewählt und jeweils punktweise vollständig geometrieoptimiert.
- [15] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, unveröffentlicht.

SiI₂, ein neues dreiatomiges Molekül mit relativistischem Touch **

Von Hans Bock,* Matthias Kremer, Michael Dolg* und Heinz-Werner Preuß

Don Weyenberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus den 13 wichtigsten Nichtmetallelementen (H, B, C, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br, I, Xe) lassen sich 1638 dreiatomige Moleküle, davon 1183 lineare und 455 cyclische Konstitutionsisomere, entwerfen. Diese sind bis auf wenige – darunter die Titelverbindung – bereits bekannt, so auch die restlichen, auf verschiedenen Wegen zugänglichen Dihalogensilyldiyle („Silylene“) ^[1] (Abb. 1).

Das He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum von SiBr₂ ^[1g], welches einen Winkel BrSiBr von 103° und SiBr-Bindungslängen von 224 pm aufweist ^[1f], soll hier einleitend und ohne Berücksichtigung der bei SiI₂ möglicherweise nicht mehr vernachlässigbaren relativistischen Effekt diskutiert werden. Eine nützliche Daumenregel ^[3] läßt für die insgesamt zwölf 3p_{Si}- und 4p_{Br}-Valenzelektronen sechs energetisch niedrig liegende Radikalkationzustände erwarten; die zusätzliche Bande bei 15.3 eV entstammt daher bereits einer 3s_{Si}-Ionisierung (Abb. 1 unten: 2a₁). Wie die MNDO-Diagramme (Abb. 1 unten) verdeutlichen, resultiert folgende plausible Zuordnung: Der M^{\oplus} -Grundzustand $\tilde{X}(^2A_1)$ entsteht durch Elektronenausstoß aus dem Silicium-Elektronenpaar (Abb. 1: 4a₁); es folgen vier n_{Br}-Bromelekttronenpaar- (Abb. 1: 3b₂, 1a₂, 1b₁ und 3a₁) sowie zwei σ_{SiBr}-Ionisierungen (Abb. 1: 2b₂ und 2a₁), letztere mit dominantem 3s_{Si}-Anteil. Beim PE-spektroskopischen Vergleich von SiF₂, SiCl₂ und SiBr₂

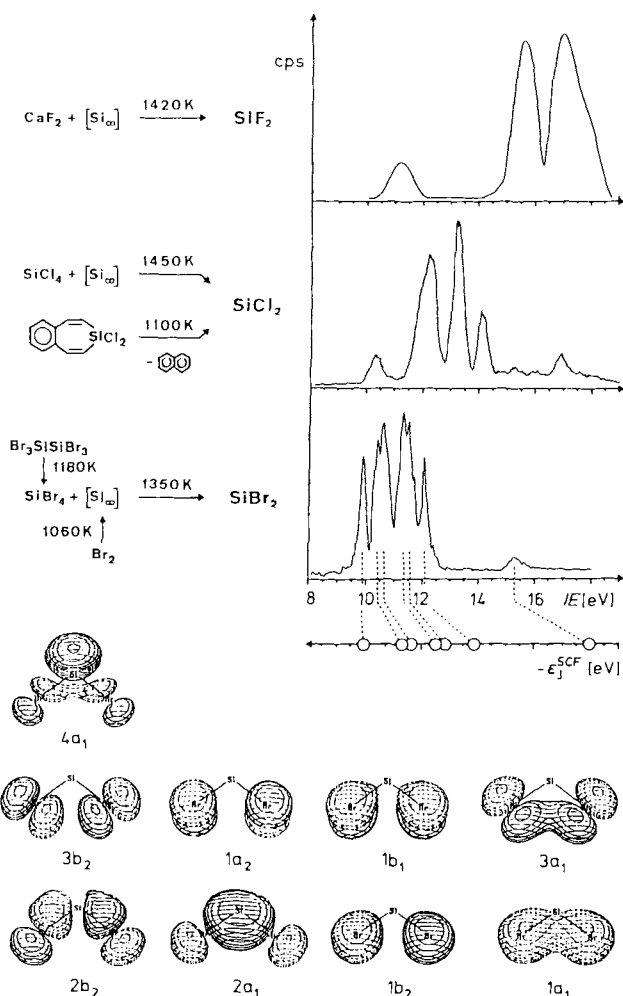


Abb. 1. Darstellung und PE-spektroskopischer Nachweis von SiF₂ [1c], SiCl₂ [1d, e] und SiBr₂ [1f, g] (oben) sowie Koopmans-Zuordnung der Radikalkationzustände von SiBr₂ anhand von MNDO-Eigenwerten und -Eigenfunktionen (unten) [2].

(Abb. 1 oben rechts) fällt vor allem die Erniedrigung der Halogenelektronenpaar-Ionisierungen $n_F > n_{Cl} > n_{Br}$, ins Auge, welche den beträchtlichen Einfluß der abnehmenden effektiven Halogen-Kernladungen ^[3] und deren zunehmend geringere Differenz zu der des Si-Zentrums widerspiegelt. Welche zusätzlichen Auskünfte wird das Bandenmuster des PE-Spektrums von SiI₂ liefern, zu dessen Darstellung sich insbesondere die Umsetzung von SiI₄ mit elementarem Silicium anbietet ^[4]?

Ein Vergleich der Radikalkationzustandsmuster von SiI₂ (Abb. 2) mit denen der anderen Dihalogensilylene (Abb. 1) läßt mit Ausnahme der 3s_{Si}-Ionisierung ($\Delta IE^{\vee}_i = 1.7$ eV) keine stärkeren Verschiebungen zu niedrigeren Energien mehr erkennen, jedoch tritt eine deutliche Aufspreizung zu weitgehend voneinander abgesetzten Banden ein, deren Maxima nun Abstände $\Delta IE^{\vee}_{n,m}$ zwischen 0.4 eV und 0.7 eV aufweisen (Tabelle 1). Bei der Zuordnung der vertikalen Ionisierungsenergien IE^{\vee}_n von SiI₂ durch Koopmans-Korrelation, $IE^{\vee}_n = -\epsilon^{\text{SCF}}_i$, mit SCF-Eigenwerten (Tabelle 1) müssen daher unbedingt die durch die beiden Schweratomsubstituenten I bedingten relativistischen Effekte ^[5] berücksichtigt werden: Deren Einfluß umfaßt direkte Effekte durch den Masse/Geschwindigkeits-Term, den Darwin-Term und den Spin/Bahn-Term sowie indirekte Effekte durch relativistische Änderungen der Elektronenverteilung im Rumpfelektronensystem und, hierdurch bedingt, des Feldes für die Valenzelektronen. In relativistischen Dirac/Fock-Berechnungen führen diese

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. M. Kremer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. M. Dolg, Prof. Dr. H.-W. Preuß
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

[**] Gasphasen-Reaktionen, 81. Mitteilung, und Oberflächen-Reaktionen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 80. Mitteilung: H. Bock, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* 101 (1989) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 88 bzw. 14. Mitteilung: H. Bock, M. Bankmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 53 (1990) 167.