

( $10\text{ e}^-$ ) am Eisenzentrum, d. h. mehrere Metallorbitale sind unbesetzt und können Elektronendichte aufnehmen; 2) den flexiblen Winkel zwischen den Liganden am Eisenatom, der leicht vom Idealwert ( $180^\circ$ ) abweichen kann; 3) die leicht mögliche Rotation um die M-S-Bindung durch die die organischen Substituenten viele Orientierungen einnehmen können (abhängig von sterischen Zwängen), wobei  $\text{Fe} \cdots \text{C}$ -Wechselwirkungen auftreten.

Offensichtlich ermöglichen die einzigartigen sterischen und elektronischen Eigenschaften des  $\text{S}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ -Liganden die zweifache Koordination der Eisenzentren in **1** und **2**. Auch wenn der Fe-Mo-Cofaktor der Nitrogenase keine sperrigen Nichtprotein-Substituenten und nur einen Thiolatoliganden (Cystein) enthält, führt die Proteinumgebung – wie die Thiolatoliganden in **1** und **2** – zu einem stabilisierenden Effekt, der niedrige Koordinationszahlen von Eisenzentren ermöglicht<sup>[3]</sup>. Natürlich ist **2** keine Modellverbindung für die Bindungsstelle des  $\text{N}_2$ -Moleküls im Fe-Mo-Cofaktor, doch belegen beide Komplexe, daß es möglich ist, stabile durch S-Liganden zweifach koordinierte Eisenzentren herzustellen.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluß durchgeführt.  $\text{I}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  [10] und  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  [1c] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

$\text{HS}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ :  $\text{I}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (4.4 g, 10 mmol) wurden in 80 mL THF gelöst und mit einem Trockenreis/Aceton-Bad gekühlt, danach gibt man 10 mmol  $n\text{BuLi}$  (6.25 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) mit einer Spritze zu. Die Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  1 h gerührt und währenddessen ein dreifacher Überschuß an Schwefel (0.86 g, 30 mmol) zugegeben. Nach weiteren 2 h Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde die tiefrote Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und auch langsam zu einer mit einem Eisbad gekühlten Suspension von  $\text{LiAlH}_4$  (2.5 g) in 10 mL Diethylether gegeben. Nach weiteren 10 h Röhren wurde der Überschuß an  $\text{LiAlH}_4$  mit 10 mL Wasser vernichtet; anschließend wurden 50 mL 10proz.  $\text{HCl}$  zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase anschließend mit  $2 \times 70$  mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 1 h über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, danach filtriert, das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat in Form eines farblosen Feststoffs umkristallisiert. Ausbeute: 60%. Schmp. 213–215 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2545$  w ( $\nu(\text{S-H})$ ), 585m, 570w, 545w, 505w, 482w, 457w, 345m;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 25 °C):  $\delta = 2.05$  (s, 12 H, o-Me), 2.36 (s, 6 H, p-Me), 3.05 (s, 1 H, S-H), 7.00 (s, 4 H, m-H (Mes)), 7.06 (2 H, d, m-H(Ph),  $^4J = 9$  Hz), 7.26 (1 H, p-H,  $^4J = 9$  Hz).

**1**:  $\text{HS}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.69 g, 2 mmol) wurden in 40 mL einer 1:1-Mischung von Hexan/Toluol gelöst und unter Röhren tropfenweise mit einer Kanüle zu einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  (0.75 g, 2 mmol) in 10 mL Hexan gegeben. Innerhalb von 2 h wurde die Lösung blau-gelb und nach der Filtration und der Reduktion des Lösungsmittelvolumens auf ca. 3 mL auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach ca. 15 h bildeten sich große, gelbe Kristalle von **1** in 60% Ausbeute. Schmp. 150 °C,  $\mu = 4.5 \mu_\text{B}$  bei 25 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 695s, 665s, 630w, 610w, 585w, 460m, 410w, 355m$ .

**2**:  $\text{HS}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (0.69 g, 2 mmol) wurde in 25 mL Hexan suspendiert und  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  (4 mL einer 0.247 M Lösung in Toluol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Nach 2 h Röhren verfärbte sich diese Lösung tiefrot. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen unter reduziertem Druck verringert, um die Kristallisation auszulösen, die Mischung filtriert und 24 h auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt, wonach **2** in Form von roten Nadeln quantitativ erhalten werden konnte. Schmp. 250–253 °C,  $\mu = 4.3 \mu_\text{B}$  bei 25 °C. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 585w, 542w, 462m, 387m, 339m$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , isotrope Verschiebungen bei ca. 25 °C):  $\delta = 49.48$  (br. s, 2 H), 41.28 (br. s, 6 H), 6.9 (s, 12 H),  $-22.36$  (br. s, 4 H),  $-24.55$  (br. s, 1 H).

Eingegangen am 28. Oktober 1993 [Z 6463]

- [1] a) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1300; b) R. A. Andersen, A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, *ibid.* **1985**, 1807; c) R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1782; d) P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 3, 77.
- [2] a) P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1; b) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 872; c) Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7076; d) H. L. M. Van Gaal, F. L. A. Van Den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 237; e) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 855; f) J. Hvoslef, H. H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *ibid.* **1983**, 1438; g) D. M. Roddick,

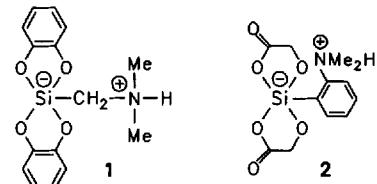
T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 945; h) H. Chen, M. M. Olmstead, D. C. Pestana, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1783; i) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. Z. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.

- [3] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 553; b) *Science* **1992**, 257, 1677; c) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *ibid.* **1993**, 260, 792; d) EXAFS-Untersuchungen (Mo- und Fe-Kante) an kristalliner Nitrogenase stimmen mit der Struktur im Kristall überein: J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J. T. Bolin, R. C. Titsworth, B. J. Hales, J. J. Rehr, S. P. Cramer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1592.
- [4] Kristallstrukturanalyse: (130 K),  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , **1**) oder  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , **2**). **1**:  $a = 9.162(4)$ ,  $b = 17.546(9)$ ,  $c = 46.720(14) \text{ \AA}$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pbc2_1$ ,  $Z = 8$ , 5796 Reflexe mit ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.058$ . **2**:  $a = 10.324(3)$ ,  $b = 11.142(3)$ ,  $c = 18.551(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.78(2)$ ,  $\beta = 85.53(2)$ ,  $\gamma = 70.59(2)^\circ$ , Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 2$ , 3520 Reflexe mit ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.083$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58172 angefordert werden.
- [5] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kastikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3350.
- [6] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 418.
- [7] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 330; b) P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1992**, 129, 594.
- [8] a) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, 1983, S. 283; b) J. E. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1985, S. 19.
- [9] A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1984, Kap. 31.3.
- [10] C. F. Du, H. Hart, K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.

### Das erste zwitterionische, optisch aktive Disilicat mit pentakoordiniertem Silicium \*\*

Reinhold Tacke\*, Mathias Mühlleisen und Peter G. Jones

Das Studium von Verbindungen mit höherkoordinierten Siliciumatomen ist derzeit einer der Forschungsschwerpunkte in der Siliciumchemie<sup>[1]</sup>. Besonders intensiv wurden in den letzten Jahren *ionische*  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate untersucht. Mit der systematischen Bearbeitung der Stoffklasse der spirocyclischen *zwitterionischen*  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate hat sich dieses Arbeitsgebiet in jüngster Zeit erweitert<sup>[2, 3]</sup>. Bei den letztgenannten Verbindungen handelt es sich um neutrale, molekulare  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate, in denen zwei Diolato(2-)Liganden und ein Ammonio-substituierter organischer Rest an das Si-Koordinationszentrum gebunden sind. Die bisher eingesetzten zweizähnigen Diolato(2-)Liganden leiten sich von Diolen des Brenzkatechin- und des Glycolsäure-Typs ab. Die Zwitterionen **1**<sup>[2a]</sup> und **2**<sup>[2b]</sup>, die sich als molekulare Einkernkomplexe des pentakoordinierten Siliciums auffassen lassen, sind typische Beispiele dieser Stoffklasse.

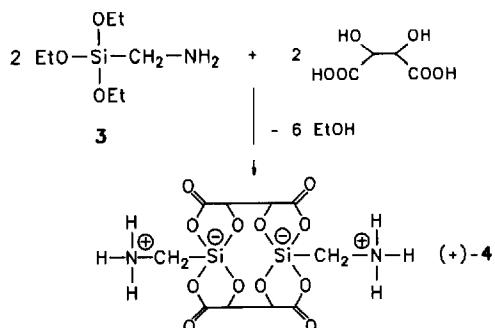


[\*] Prof. Dr. R. Tacke, Dipl.-Chem. M. Mühlleisen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

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

Mit der Synthese von (+)-Bis[(ammonio)methyl]bis[ $\mu$ -(*R,R*)-tartrato(4-)O<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>:O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>]disilicat (+)-4 haben wir nun erstmals einen molekularen  $\lambda^5$ Si, $\lambda^5$ Si'-Silicium-Zweikernkomplex erhalten (Schema 1). In dieser Verbindung verbrücken zwei



Schema 1. Synthese des Disilicats (+)-4 aus (Aminomethyl)triethoxysilan 3 und (*R,R*)-(+)-Weinsäure.

vierzählige (*R,R*)-Tartrato(4-)Liganden die beiden Si-Atome, wobei jeder Ligand über jeweils zwei Koordinationsstellen an jedes der beiden Si-Atome bindet. Das Disilicat (+)-4 weist ein pentacyclisches Molekülgerüst auf und enthält zwei pentakoordinierte (formal negativ geladene) Si-Atome sowie zwei tetrakoordinierte (formal positiv geladene) N-Atome. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die erste optisch aktive Verbindung des pentakoordinierten Siliciums. Ihre optische Aktivität resultiert aus dem Vorliegen der beiden chiralen (*R,R*)-Tartrato(4-)Liganden und der beiden chiralen Si(=O)<sub>2</sub>C-Einheiten.

Die Verbindung (+)-4 wurde durch Umsetzung von (Aminomethyl)triethoxysilan<sup>[4]</sup> 3 mit (*R,R*)-(+)-Weinsäure (Molverhältnis 1:1) in wässriger Lösung hergestellt und als 2:1-Gemisch von (+)-4 und (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O isoliert (Ausbeute ca. 88%). Die Bildung von (+)-4 (100% ee, 100% de) erfolgte stereospezifisch. Die Verbindungen (+)-4 und (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O konnten durch mechanische Auslese jeweils rein erhalten und charakterisiert werden<sup>[5]</sup>. Das Trihydrat wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall strukturell charakterisiert<sup>[6]</sup>; im Falle der wasserfreien Verbindung war dies wegen mangelnder Kristallqualität nicht möglich.

Die Molekülstruktur von (+)-4 im Kristall von (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die die Atome Si1 und Si1' umgebenden Koordinationspolyeder können in erster Näherung als nur wenig verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden (Übergang trigonale Bipyramide → quadratische Pyramide: 7.7% Si1; 10.6% Si1')<sup>[7]</sup>, wobei die axialen Positionen jeweils durch Carboxylatsauerstoff-Atome besetzt sind. In der Struktur von (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O im Kristall finden sich mehrere intermolekulare NH ··· O- und OH ··· O-Wasserstoffbrücken. Das kompliziert aufgebaute dreidimensionale H-Brückensystem ist durch einen großen Acceptorüberschuss geprägt (D/A-Verhältnis 12:30), so daß an den Sauerstoffatomen meist nur eine Acceptorstelle genutzt wird (Ausnahmen: Nutzung von jeweils zwei Acceptorstellen durch die Carbonylsauerstoff-Atome O2, O2' und O6' sowie Nichtbeteiligung der Atome O4, O4' und O5' an H-Brücken).

Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[8]</sup> folgt, daß der zwitterionische Zweikernkomplex (+)-4 auch in Lösung ([D<sub>6</sub>]DMSO, D<sub>2</sub>O) vorliegt. Das Vorhandensein von pentakoordinierten Si-Atomen des Typs SiO<sub>4</sub>C folgt zwangsläufig aus der charakteristischen <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebung ([D<sub>6</sub>]DMSO:  $\delta = -91.7$ ; D<sub>2</sub>O:  $\delta = -90.0$ ), und das Vorliegen von tetra-

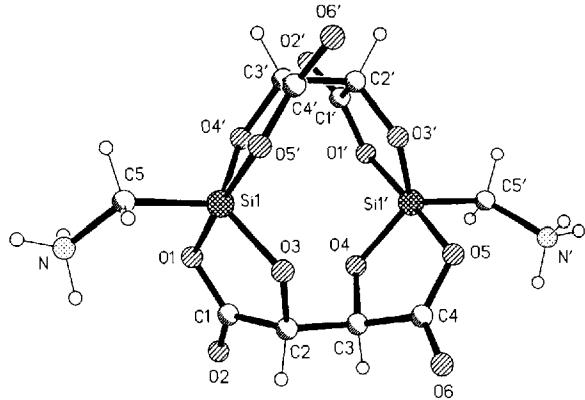


Abb. 1. Molekülstruktur von (+)-4 im Kristall von (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Si1-O1 179.1(2), Si1-O3 167.5(2), Si1-O4' 166.5(2), Si1-O5' 182.0(2), Si1-C5 188.5(3), Si1'-O1' 182.5(2), Si1'-O3' 166.9(2), Si1'-O4 166.6(2), Si1'-O(5) 179.7(2), Si1'-C5' 188.4(3); O1-Si1-O3 89.07(9), O1-Si1-O4' 90.06(10), O1-Si1-O5' 175.56(9), O1-Si1-C5 95.45(11), O3-Si1-O4' 121.18(10), O3-Si1-O5' 87.85(9), O3-Si1-C5 120.04(12), O4'-Si1-O5' 88.79(9), O4'-Si1-C5 118.58(12), O5'-Si1-C5 88.87(11), O1'-Si1'-O3' 88.21(9), O1'-Si1'-O4 88.87(9), O1'-Si1'-O5 175.13(9), O1'-Si1'-C5' 89.28(11), O3'-Si1'-O4 122.57(10), O3'-Si1'-O5 88.68(9), O3'-Si1'-C5' 120.23(11), O4-Si1'-O5 89.64(9), O4-Si1'-C5' 117.06(11), O5-Si1'-C5' 95.52(11). Bei Nichtberücksichtigung der beiden Ammoniomethyl-Gruppen läßt sich die Molekülgeometrie von (+)-4 näherungsweise mit D<sub>2</sub>-Symmetrie beschreiben.

koordinierten N-Atomen des Ammonium-Typs läßt sich indirekt durch den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Nachweis der NH<sub>3</sub>-Gruppe ([D<sub>6</sub>]DMSO:  $\delta = 7.1$ ) belegen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen hoffen, daß sich eine reichhaltige Komplexchemie des höherkoordinierten Siliciums in wässriger Lösung entwickeln läßt, wobei Diolato-Liganden, die sich von Naturstoffen (wie hier die Weinsäure) ableiten, von besonderem Interesse sind: In der Literatur<sup>[9]</sup> ist über den Silicium-Transport in biologischen Systemen in Form höherkoordinierter Si-Spezies spekuliert worden – Komplexe wie die Titelverbindung könnten in diesem Zusammenhang als Modellsysteme von Interesse sein.

#### Experimentelles

(+)-4/(+)-4 · 3H<sub>2</sub>O: Eine Lösung von 622 mg (4.14 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in 120 mL Wasser wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 800 mg (4.14 mmol) 3 [4] versetzt. Anschließend engte man die resultierende klare Lösung bei 60 °C/40 Torr auf ein Volumen von 100 mL ein, ließ dann 96 h bei Raumtemperatur ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 24 h nach Vereinigung der Reaktanden), filtrierte den gebildeten Feststoff ab, wusch diesen mit Ethanol (3 × 10 mL) und trocknete ihn dann bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom; Ausbeute 780 mg (ca. 88 %) eines Kristallgemisches, das sich aus (+)-4 (farblose, dünne Nadeln) und (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O (farblose Rauten) im Verhältnis von etwa 2:1 zusammensetzte (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Bestimmung des H<sub>2</sub>O-Anteils im Gemisch). (+)-4 und (+)-4 · 3H<sub>2</sub>O wurden durch mechanisches Auslesen unter dem Mikroskop jeweils rein isoliert.

(+)-4: Schmp. > 350 °C;  $[\alpha]_{D}^{20} = +86$  (DMSO,  $c = 1.00$ ); korrekte C,H,N-Analyse; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.05$  (br. s, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 4.15 (s, 4H; CH), 7.1 (br. s, 6H; NH); <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 2.56$  (br. s, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 4.68 (s, 4H; CH); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 28.2$  (SiCH<sub>2</sub>N), 75.5 (CH), 173.3 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = -91.7$ ; <sup>29</sup>Si-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = -90.0$ ; FAB-MS (Glycerin als Matrix, Xenon als Neutralgas),  $m/z$  (%): 409 (100) [M - H<sup>+</sup>], 411 (100) [M + H<sup>+</sup>].

(+)-4 · 3H<sub>2</sub>O: Schmp. > 350 °C;  $[\alpha]_{D}^{20} = +84$  (DMSO,  $c = 1.14$ ); korrekte C,H,N-Analyse. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten sowie FAB-MS-Daten waren identisch mit jenen, die unter den gleichen Meßbedingungen für (+)-4 erhalten wurden. [Ausnahme: zusätzliches Resonanzsignal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO) bei  $\delta = 3.35$  (s, 6H; H<sub>2</sub>O)].

Eingegangen am 12. Januar 1994 [Z 6609]

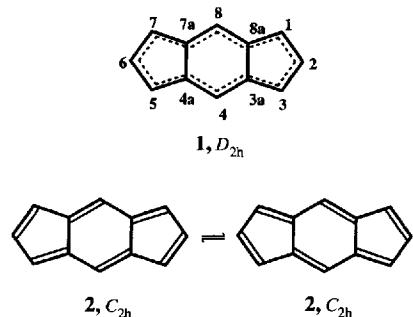
[1] Übersichten: a) W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 227–303; b) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* 1990, 90, 17–31; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rye, J. C. Young, *ibid.* 1993, 93, 1371–1448.

- [2] Originalarbeiten: a) C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71; b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496; c) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 91–98; d) R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1370–1376; e) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861; f) R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 347–358; g) J. Sperlich, J. Becht, M. Mühlleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1693–1706; h) R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics*, im Druck.
- [3] Übersicht: R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8.
- [4] Synthese: J. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3867–3871.
- [5] Durch Umsetzung von **3** mit *(S,S)*–(–)-Weinsäure gelangte man in analoger Weise zu dem linksdrehenden Antipoden *(–)*–**4** [*(–)*–**4** · 3 H<sub>2</sub>O].
- [6] Kristalldaten für *(+)*–**4** · 3 H<sub>2</sub>O: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>, *a* = 815.2(3), *b* = 1045.1(4), *c* = 1089.1(3) pm,  $\beta$  = 103.06(3) $^\circ$ , *V* = 0.9039(5) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *T* = –130  $^\circ$ C. Ein farbloses Prisma (0.90 × 0.15 × 0.15 mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000; Spende der Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Diffraktometer (Typ STADI-4, Fa. Stoe) wurden 5624 Intensitäten gemessen (Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), davon 5299 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.035). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf *P*<sup>2</sup> verfeinert (Programm SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige *R*<sub>w</sub>(*P*<sup>2</sup>)-Wert betrug 0.111, der konventionelle *R*(*F*)-Wert 0.043 (für 282 Parameter). Die absolute Konfiguration von *(+)*–**4** wurde durch eine *x*-Verfeinerung bestätigt [*x* = 0.02(11)] (vgl. hierzu: H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400670 angefordert werden.
- [7] Diese Angabe der Verzerrung bezieht sich auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide zur idealen quadratischen Pyramide entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation. Die Berechnung des Verzerrungsgrads erfolgte nach der Diederwinkelmethode gemäß Lit. [10] unter Berücksichtigung der dort angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen quadratischen Pyramide.
- [8] Maßbedingungen: 250.1 (<sup>1</sup>H), 62.9 (<sup>13</sup>C) und 49.7 MHz (<sup>29</sup>Si); ca. 22  $^\circ$ C; [D<sub>5</sub>]DMSO ( $\delta$  = 2.49) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta$  = 0) als interne <sup>1</sup>H-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O; [D<sub>6</sub>]DMSO ( $\delta$  = 39.90) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta$  = 0) als interne <sup>13</sup>C-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O; TMS ( $\delta$  = 0) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta$  = 0) als interne <sup>29</sup>Si-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O.
- [9] C. W. Sullivan in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Ewer, M. O'Connor), Wiley, Chichester, **1986**, S. 59–89, zit. Lit.
- [10] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.

## s-Indacen: ein delokalisiertes, formal antiaromatisches 12- $\pi$ -Elektronensystem\*\*

Roland H. Hertwig, Max C. Holthausen, Wolfram Koch\* und Zvonimir B. Maksić

s-Indacen ist ein planarer, konjugierter, tricyclischer Kohlenwasserstoff mit zwölf  $\pi$ -Elektronen. Formal kann er als ein durch zwei Brückenbindungen gestörtes [12]Annulen oder als eine aus der Verknüpfung zweier Fulvene entstandene Verbindung betrachtet werden (Schema 1). Nach Hückels (4*n* + 2)-



Schema 1. Delokalisierte (*D*<sub>2</sub><sub>h</sub>-symmetrische) und lokalisierte (*C*<sub>2</sub><sub>h</sub>-symmetrische) Formen von s-Indacen.

Regel stellt er ein antiaromatisches System dar<sup>[11]</sup>; man sollte daher erwarten, daß die Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes *C*<sub>2</sub><sub>h</sub>-symmetrisch mit lokalisierten Doppelbindungen (**2**) und nicht *D*<sub>2</sub><sub>h</sub>-symmetrisch mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem (**1**) ist<sup>[2]</sup>. Tatsächlich ergab sich bei frühen HMO-<sup>[12]</sup> und bei semiempirischen Studien<sup>[4]</sup> zur Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen die lokalisierte Struktur als die stabilere. Diese Annahme wurde kürzlich durch die Ergebnisse von Hartree-Fock(HF)-MO-Rechnungen von Gellini et al.<sup>[5]</sup> mit Basisätzen mittlerer Größe gestützt; die Autoren fanden einen Energieunterschied von 5.6 kcal mol<sup>–1</sup> zugunsten der *C*<sub>2</sub><sub>h</sub>-Struktur **2**. Das Niveau dieser Rechnungen ist jedoch nicht ausreichend, um eine eindeutige Entscheidung über die Gleichgewichtsstruktur zu treffen. Das unsubstituierte s-Indacen ist experimentellen Strukturanalysen nicht zugänglich, da es extrem reaktiv ist und sich spontan zersetzt<sup>[6]</sup>. Die genaue Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen ist bisher also nicht bekannt. Es wurde berichtet, daß Substituenten in symmetriäquivalenten Positionen zu einer verstärkten Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen führen könnten<sup>[1, 4, 7]</sup>. Das bekannteste Beispiel ist 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen. Eine Kristallstrukturanalyse von Hafner et al.<sup>[4]</sup> ergab eine effektive *D*<sub>2</sub><sub>h</sub>-Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts; dies wurde später von Dunitz et al.<sup>[8]</sup> bestätigt. Weiterhin zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Verbindung selbst bei –130  $^\circ$ C<sup>[4]</sup> nur vier Signale für die zwölf Kohlenstoffatome des Ringsystems. Während die Kristallstrukturanalyse die Möglichkeit offen läßt, daß nicht der Grundzustand, sondern ein durch Kristallpackungseffekte stabilisierter Übergangszustand sichtbar wird<sup>[8]</sup>, ist das Ergebnis der NMR-Untersuchung nur durch eine äußerst niedrige Energiebarriere zwischen den beiden entarteten *C*<sub>2</sub><sub>h</sub>-Valenzisomeren **2** oder durch die Annahme des vollständig delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems von **1** zu deuten.

Eine qualitative Begründung für den Einfluß von Substituenten auf die Delokalisierung in solchen Systemen wurde von Heilbronner und Yang auf der Basis einfacher HMO-Theorie gegeben<sup>[7]</sup>. Ihr Modell ergibt tatsächlich, daß 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen eine stärkere Tendenz zur Delokalisierung haben sollte als die unsubstituierte Stammverbindung. Aber auch in ihrem Modell ist keine eindeutige Entscheidung darüber möglich, ob s-Indacen eine lokalisierte oder eine delokalisierte Struktur bevorzugt. Es stellt vielmehr einen Grenzfall dar, und seine geometrische Form ist von den subtilen Details der Elektronendichtevertteilung abhängig. Wir berichten nun über quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau zur Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes von s-Indacen, die auf zwei unabhängigen theoretischen Ansätzen basieren: Zum einen verwendeten wir konventionelle ab-initio-Methoden zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten<sup>[9]</sup>,

[\*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. R. H. Hertwig,

Dipl.-Chem. M. C. Holthausen

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Telefax: Int. + 30/314-21102

Prof. Dr. Z. B. Maksić

Ruđer Bošković Institute

Bijenička 54, HR-41001 Zagreb (Kroatien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, für die großzügige Überlassung von Rechenzeit und besonders Herrn Dr. Thomas Steinke für die ausgezeichnete Unterstützung in rechentechnischen Fragen.