

(π -Komplexe wie **2** reagieren ausschließlich unter Ligandenaustausch gemäß (II), während σ -Komplexe wie **1** gemäß (II) oder gemäß (III) reagieren können). Nach diesem Kriterium zeigen die FT-ICR-MS-Experimente, daß aus der Reaktion (I) der σ -Komplex **1** hervorgehen muß, weil D^+ von $[Et_3Si-C_6D_6]^+$ auf Et_3N übertragen wird. Die ebenfalls beobachtete Übertragung von Et_3Si^+ kann auf die Gegenwart des π -Komplexes **2** zurückgeführt werden und/oder darauf, daß das Addukt **1** nicht nur gemäß (III), sondern auch gemäß (II) reagiert.

Wir schließen aus alledem, daß die Isolierung silylierter neutraler Produkte bei den Radiolyseexperimenten und die mit der FT-ICR-Massenspektrometrie gewonnenen Informationen über den Mechanismus die Existenz des σ -Komplexes **1** überzeugend belegen. Dieser Befund ist für die gegenwärtige Diskussion über die Struktur von $[R_3Si-Aren]^+$ -Addukten bedeutsam, denn die Gasphase ist das einzige Medium, in dem freie Kationen ohne Störung durch Umgebungseinflüsse existieren können^[8, 10]. Jedoch widerlegen die hier vorgestellten Ergebnisse die Existenz des π -Komplexes **2**, etwa im Gleichgewicht mit dem entsprechenden σ -Komplex **1** nicht.

Experimentelles

Die Gasproben für die Radiolyseexperimente wurden in verschlossenen Glasgefäßen nach bekannten Verfahren [7] mit Chemikalien der handelsüblichen p.a.-Reinheit angesetzt. Et_3SiH , iPr_3SiH , $(MeO)_3PO$, Et_3N , iPr_3N Et, Pyridin, Toluol, $[D_8]$ Toluol, Benzol und $[D_6]$ Benzol stammten von Aldrich Chimica und CH_4 , C_3H_8 sowie O_2 von Matheson Gas Products. Die Bestrahlungen wurden in Cyclohexan bei 80 °C in einer ^{60}Co -220- γ -Zelle von Nuclear Canada durchgeführt, wobei die Gesamtdosis 1×10^4 Gy betrug. Die Reaktionsprodukte wurden mit GLC-MS analysiert. Hierbei war das „Fused-silica“-Rohr 50 m lang, hatte einen Innendurchmesser von 0,2 mm und war mit einer 0,5 μ m starken Schicht aus vernetztem Methylsilicon beschichtet. Es wurde ein Gaschromatograph 5890 von Hewlett Packard und ein massenselektiver Detektor HP 5970B mit internem Standard ($PhSiMe_3$) zur Kalibrierung verwendet. Die ICR-MS-Experimente wurden mit einem FT-Massenspektrometer Bruker Spectrospin Apex TM 47e durchgeführt, das eine externe Ionenquelle aufwies sowie eine zylindrische „unendliche“ Zelle (60 mm Länge, 60 mm Durchmesser) und einen supraleitenden Magneten mit 4,7 T. Die Kontrollversuche wurden an einem Massenspektrometer EXTREL FTMS 2001 ausgeführt, das mit einem Odyssey-Rechner und einer FTMS-Sonde ausgerüstet war.

Eingegangen am 9. Mai,
ergänzte Fassung am 24. November 1994 [Z 6918]

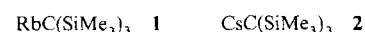
Stichworte: Arenkomplexe · Gasphasenchemie · Massenspektrometrie · Silyl-Kationen

Synthesen und Strukturen von $RbC(SiMe_3)_3$ und $CsC(SiMe_3)_3 \cdot 3.5 C_6H_6$: ein eindimensionaler ionischer und ein molekularer Festkörper**

Colin Eaborn, Peter B. Hitchcock, Keith Izod und J. David Smith*

Über die Strukturen von Alkylrubidium- und Alkylcaesium-Verbindungen ist nur wenig bekannt^[1, 2]. Die nicht solvatisierten Methylverbindungen kristallisieren im ionischen NiAs-Strukturtyp und enthalten pyramidale Me^- -Ionen^[1]. Pentamethyldiethylentriamin(pmdta)-Derivate wie $MR(pmdta)$ bilden lineare Polymere ($R = CPh_3$, $M = Rb$, Cs)^[3] oder Dimere ($R = CH(SiMe_3)_2$, $M = Rb$)^[4], und die gelben Tris(trimethylsilyl)silyl-Verbindungen kristallisieren als dimere Toluol-Solvate^[5].

Wir berichten hier über Tris(trimethylsilyl)methylrubidium **1** und -caesium **2**, die durch Metallierung von $HC(SiMe_3)_3$ mit



zunehmend einfach zu erhaltenden Methylmetall-Derivaten^[1] (in situ hergestellt nach der leicht veränderten Originalsynthese^[6] aus Methylolithium und den etherlöslichen Alkalimetall-2-ethylhexoxiden) synthetisiert wurden. Obwohl beide Verbindungen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Wir bestimmten zuerst die Struktur der Cs-Verbindung **2**, die als gelbes Benzol-Solvat $2 \cdot 3.5 C_6H_6$ anfiel. Die Ergebnisse^[7] zeigen, daß an jedes Cs^+ -Ion das zentrale Kohlenstoffatom des jeweils benachbarten Anions (Abb. 1) und drei Benzolmoleküle η^6 in einer quasi-tetraedrischen Anordnung koordiniert sind; zusätzlich liegen noch unkoordinierte Benzolmoleküle in der Festkörperstruktur vor. Benzol wird im Vakuum leicht abgegeben, was darauf hindeutet, daß es schwach gebunden ist. Die Cs-C1-Bindung in $2 \cdot 3.5 C_6H_6$ ist fast ebenso lang wie die entsprechende in $CsCPh_3 \cdot pmdta$ (334.8(4) pm)^[3], und die Abstände vom Cs-Ion zu den C-Atomen der Benzolringe (im Mittel 381(2) pm) ähneln denen in den Toluol-Solvaten $CsSi(SiMe_3)_3 \cdot 1.5 PhMe$ (durchschnittlich 380(2) pm)^[5] und $Cs[Al_7O_6Me_{16}] \cdot 3 PhMe$ (364–394 pm)^[8]. Die Abstände vom Cs-Ion zu den Mittelpunkten der Benzolringe sind mit durchschnittlich 358 pm etwas kürzer. Der mittlere Si-C1-Si-Winkel (117.3(5)°) ist wesentlich größer als der Idealwert für Tetraeder. Dies zeigt, daß

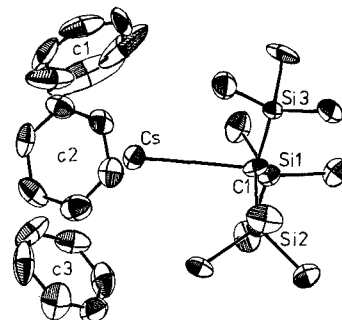


Abb. 1. Struktur von $2 \cdot 3.5 C_6H_6$ im Kristall; 0,5 mol Benzol sind nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cs-C1 332.5(12), Cs-c₁ (c: Mittelpunkt der Benzolringe) 343.3, Cs-c₂ 350.7, Cs-c₃ 379.0, C1-Si 181.7(11), Si-Me 188.6(13); c₁-Cs-c₂ 99.4, c₁-Cs-c₃ 107, c₂-Cs-c₃ 93.0, Cs-C1-Si1 99.3(4), Cs-C1-Si2 97.0(4), Cs-C1-Si3 102.5(4), Si-C1-Si 117.3(5)*, Me-Si-Me 103.0(3)*. Die mit * gekennzeichneten Werte sind Mittelwerte.

*] Dr. J. D. Smith, Prof. C. Eaborn, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. K. Izod
School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/677-196

**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.

- [1] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *ibid.* **1994**, *263*, 984.
- [2] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471.
- [3] G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Bucholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983.
- [4] L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983.
- [5] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402; b) C. A. Reed, Z. Xie, *ibid.* **1994**, *263*, 986.
- [6] Beispielsweise beträgt der C-Si-C-Winkel in der Et_3Si -Gruppe in **1**, $R = Et$, nicht 120°, wie man für ein freies Et_3Si^+ -Ion erwartet, sondern laut Kristallstrukturanalyse im Mittel nur 114°. Diese Abweichung wurde auf die Wechselwirkung des Ions mit dem „entfernten“ Toluolmolekül zurückgeführt; siehe Lit. [1].
- [7] Eine Übersicht über Prinzipien und Anwendungen der Radiolysetechnik findet man bei F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215.
- [8] a) C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 59; b) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314; c) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabrielli, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17; d) M. E. Crestoni, S. Fornarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6929.
- [9] Reaktion (I) ist merklich exotherm: $\Delta H^0 = -100.1$ kJ mol⁻¹ für die Addition von $(CH_3)_3Si^+$ an Benzol und -111.5 kJ mol⁻¹ für die Addition an Toluol; siehe Lit. [8a].
- [10] M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1094.

die Cs-C1-Bindung stark ionisch^[9] und die Ladung delokalisiert ist, so daß die Si-C1-Bindungen verkürzt sind. Im Gegensatz dazu betragen die in NaCD₃ und KCD₃ bei 1.5 K gemessenen D-C-D-Winkel 105–106°^[11].

Tris(trimethylsilyl)methylkalium kristallisiert aus Benzol als lösungsmittelfreier, eindimensionaler, ionischer Festkörper mit Ketten, in denen sich die K⁺- und die planaren [C(SiMe₃)₃][−]-Ionen abwechseln^[10]. Wir waren nun darauf gespannt, ob die Struktur der Rubidium-Verbindung **1** der des Kalium- oder der des Caesium-Analogons gleicht. Die Struktur von **1** ähnelt der der Kalium-Verbindung, aber die planaren Anionen sind deutlich gegenüber der C₃-Symmetrie verzerrt (Abb. 2)^[11]. Während in der Kalium-Verbindung jedes K⁺-Ion mit dem zentralen

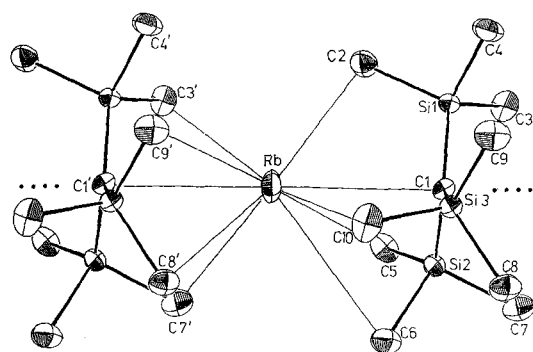


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Rb-C1 329.1(7), Rb-C1' 328.7(7), Rb-C2 327.8(9), Rb-C3' 358.6(6), Rb-C5 365.3(8), Rb-C6 364.3(8), Rb-C7' 342.8(8), Rb-C8' 355.1(9), Rb-C9 377.2(9), Rb-C10 328.4(7), C-Si 181.5(7)*, Si-Me 188.0(8)*, C1-Rb-C1' 177.7(2), Rb-C1-Rb' 177.7(2), Si1-C1-Si2 116.5(4), Si1-C1-Si3 126.6(4), Si2-C1-Si3 116.8(4), Me-Si-Me 102.9(4)*, C1-Si-Me 115.4(4)*. Die mit * gekennzeichneten Werte sind Mittelwerte.

Kohlenstoffatom und sechs Methylgruppen wechselwirkt (drei von dem Anion auf der linken und drei von dem Anion auf der rechten Seite, so daß die dreizählige Symmetrie erhalten bleibt), ist das Rb⁺-Ion offensichtlich groß genug, um mit acht Methylgruppen der zwei benachbarten Anionen in Wechselwirkung zu treten. Zwei Methylgruppen, und zwar die C9-Gruppe, die mit dem Kation wechselwirkt, sowie die C4-Gruppe, die dies nicht tut, werden in den Raum zwischen den Si1- und Si3-Atomen gedrückt, so daß der Si1-C1-Si3-Winkel vom Idealwert 120° auf 126° aufgeweitet wird.

In Verbindungen des Typs XC(SiMe₃)₃ können die Si-C-Si-Winkel aufgrund der sterischen und elektronischen Ansprüche der Gruppe X leicht vom idealen Tetraederwert abweichen^[9]. Die deutliche Verzerrung des planaren CSi₃-Gerüsts in **1** von der C₃-Symmetrie wurde in dieser Form noch nicht beobachtet. Die Strukturen von **1** und **2** zeigen, daß die leichter polarisierbaren Alkalimetall-Ionen sowohl mit Methylgruppen als auch mit Benzolmolekülen wechselwirken. Leider kann man aus den Kristalldaten nicht eindeutig schließen, ob die M...Me-Wechselwirkungen M-H- oder M-C-Wechselwirkungen sind. Ähnliche M...Me-Wechselwirkungen findet man in [Yb{C(SiMe₃)₃}₂]^[12] und verwandten Verbindungen. Ist M = Cs, so sind die M⁺... (C₆H₆)-Wechselwirkungen stark genug, um die ionischen (M⁺R[−])_n-Ketten aufzubrechen, die gebildet werden, wenn M = K^[10] oder Rb ist. Dann werden einzelne Ionenpaare durch Benzol-Solvatmo-

leküle voneinander getrennt, und die Packung ähnelt denen von organischen Verbindungen, die schwache, intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von MeLi (13.6 mmol) in 8 mL Et₂O wurde zu einer −10 °C kalten Lösung von 2-Ethylhexoxyrubidium (2.92 g, 11.14 mmol) in 30 mL Et₂O gegeben. Man ließ die Lösung erwärmen, bis das Aufschäumen (Gasentwicklung von C₂H₄) anzeigte, daß die Bildung von MeRb eingesetzt hat. Die Lösung wurde dann auf −10 °C gekühlt, HC(SiMe₃)₃ (14.8 mmol) hinzugefügt, die Mischung 2 h bei −10 °C und dann weitere 12 h, in denen sie langsam Raumtemperatur erreichte, gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 3 × 30 mL niedrigsiedendem Petrolether gewaschen und anschließend mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft, der Rückstand aus einem Benzol-Heptan-Gemisch umkristallisiert, wobei sich farblose Nadeln von **1** (2.26 g, 64 %) bildeten. Die Verbindung war zu luft- und feuchtigkeitsempfindlich, um eine befriedigende C,H-Elementaranalyse zu erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆, chemische Verschiebungen bezogen auf SiMe₄, 25 °C): δ = 0.32 (s, Me₃Si); ¹³C-NMR: δ = 6.89 (CSi₃), 8.36 (Me₃Si); ²⁹Si-NMR: δ = −11.1.

2: CsR wurde entsprechend aus 2-Ethylhexoxycäesium (1.74 g, 6.38 mmol), MeLi (6.4 mmol) und HC(SiMe₃)₃ (6.0 mmol) in 30 mL Ether bei −78 °C hergestellt. Die Mischung wurde 0.5 h gerührt, dann während 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit niedrigsiedendem Petrolether (3 × 30 mL) gewaschen und danach aus Benzol umkristallisiert. Es bildeten sich extrem feuchtigkeitsempfindliche, pyrophore, blaßgelbe Plättchen des Benzolsolvats **2** · 3.5 C₆H₆. H-NMR (C₆D₆, 25 °C): δ = 0.35 (s, Me₃Si); ¹³C-NMR: δ = 8.22 (Me₃Si), 9.80 (CSi₃); ²⁹Si-NMR: δ = −13.5.

Eingegangen am 2. November 1994 [Z 7448]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Festkörperstrukturen · Metallierung

- [1] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [2] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
- [3] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1386.
- [5] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777.
- [6] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 717.
- [7] Kristallstrukturdaten für C₃₁H₄₈CsSi₃ **2** · 3.5 C₆H₆: *M*_r = 637.9, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 36.227(17), *b* = 11.429(10), *c* = 17.903(8) Å, β = 112.19(4)°, *V* = 6863.5 Å³, MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å, *Z* = 8, ρ_{ber.} = 1.24 g cm^{−3}, *F*(000) = 2648, μ(MoKα) = 11.9 cm^{−1}, *T* = 173 K. Gemessene Reflexe: 3467, genutzte Reflexe mit |*F*²| > 2σ(*F*²): 2387. Keine Korrektur für eine mögliche Zersetzung des Kristalls, Absorptionskorrektur (DIFABS). *R* = 0.056, *R'* = 0.061, *S* = 1.5. Strukturlösung mit der Schweratommethode (SHELXS-86). Verfeinerung mit den MOLEN-Programmen von Enraf-Nonius (volle Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren). Anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome, H-Atome fixiert in berechneten Positionen mit *U*_{iso} = 1.3 *U*_{eq} der Eltermatome [11 b].
- [8] J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 13.
- [9] P. T. Brain, M. Mehta, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, C. Eaborn, J. D. Smith, A. D. Webb, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [10] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, *13*, 753.
- [11] a) Kristallstrukturdaten für C₁₀H₂RbSi₃ **1**: *M*_r = 317.1, triklin, Raumgruppe P1̄, *a* = 6.576(2), *b* = 9.022(3), *c* = 14.587(4) Å, α = 86.00(2), β = 81.59(2), γ = 70.91(2)°, *V* = 808.8(4) Å³, MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.30 g cm^{−3}, *F*(000) = 332, μ(MoKα) = 31.7 cm^{−1}, *T* = 173 K. Gemessene Reflexe: 3887, genutzte Reflexe mit |*F*²| > 2σ(*F*²): 2220. Keine Korrektur für eine mögliche Zersetzung des Kristalls, empirische Absorptionskorrektur. *R* = 0.069, *R'* = 0.064, *S* = 1.4. Strukturlösung und -verfeinerung wie für **2** · 3.5 C₆H₆ beschrieben [7]. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 12071.