

- [10] a) O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789; b) S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1751.  
[11] a) D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 859; b) M. Herberhold, S. Gerstmann, B. Wrackmeyer, H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 633.  
[12] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.  
[13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.  
[15] Anmerkung bei der Korrektur (6. Dezember 1995): Kürzlich wurde die Struktur des zu **1** analogen  $[\text{Li}_2(\text{N}i\text{Bu})_2\text{Te}]_2$  beschrieben (T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2549). Es wäre interessant zu untersuchen, ob auch diese Verbindung zum stabilen Radikal oxidiert werden kann.

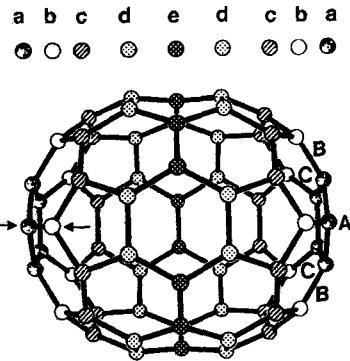
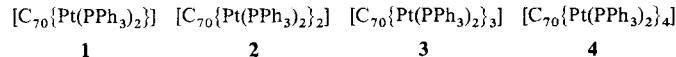


Abb. 1. Struktur von  $\text{C}_{70}$  mit Betonung der Schichten mit fünf Typen ( $\text{C}_a-\text{C}_e$ ) von Kohlenstoffatomen. Bei der Doppeladdition an  $\text{C}_{70}$  können drei Isomere entstehen, wenn die erste Addition an Bindungen erfolgt, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Additionen an die Bindungen A, B und C ergeben die Isomere A, B bzw. C.

## Muster bei Mehrfachadditionen an das Fullerene $\text{C}_{70}$ ; Synthese und Struktur von $[\text{C}_{70}\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}_4]^{**}$

Alan L. Balch\*, Leijun Hao und Marilyn M. Olmstead

Fullerene bieten dem Chemiker Gerüststrukturen für den Aufbau großer Moleküle mit bemerkenswert komplexen und oftmals ästhetisch schönen Strukturen<sup>[1-4]</sup>. Da die Fullerene eine Vielzahl ähnlicher C-C-Bindungen aufweisen, die elektronisch nur schwach miteinander wechselwirken, müssen Reaktivitätsmuster, die häufig mit Mehrfachadditionen einhergehen, experimentell erforscht werden. Bei  $\text{C}_{60}$  ist bereits viel über die Natur von Einfach- und Mehrfachadditionen bekannt, und einige Faktoren, die zu regiospezifischen Mehrfachadditionen führen, konnten identifiziert werden<sup>[5]</sup>. Vergleichbare Informationen über Reaktivitätsmuster bei Mehrfachadditionen an höhere Fullerene wie  $\text{C}_{70}$  gibt es kaum. Wir berichten hier über die Additionsreaktionen von  $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$ -Einheiten an  $\text{C}_{70}$ , wobei sich sukzessive die Addukte **1-4** bilden. Verbindung **4** enthält vier an das Fullerene gebundene Platinzentren, die in einer Ebene liegen.



Die in Abbildung 1 gezeigte Struktur von  $\text{C}_{70}$  enthält fünf Typen von Kohlenstoffatomen in den Schichten a-e und acht Typen von C-C-Bindungen. Additionen an  $\text{C}_{70}$  werden sowohl von der  $\pi$ -Bindungsordnung als auch von der Krümmung der Fullerenoberfläche bestimmt. Von den vier C-C-Bindungen an 6-6-Ringverbindungen haben die  $\text{C}_c-\text{C}_c$ - und die  $\text{C}_a-\text{C}_b$ -Bindungen mit 1.74 bzw. 1.66 die höchste  $\pi$ -Bindungsordnung<sup>[6]</sup>. An den Polen ist die Oberfläche von  $\text{C}_{70}$  am stärksten gekrümmt, so daß die  $\text{C}_a-\text{C}_b$ -Bindungen am stärksten pyramidalisiert

sind<sup>[7-9]</sup>. Bei der Addition von einem oder zwei Molekülen des Vaska-Komplexes  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$  an  $\text{C}_{70}$  war aufgefallen, daß der Angriff an  $\text{C}_a-\text{C}_b$ -Bindungen – den am meisten pyramidalisierten Bindungen in diesem Fullerene – erfolgte<sup>[7, 8]</sup>. Das einzige Produkt der Doppeladdition, das kristallisierte, hat die isomere Struktur **B**<sup>[8]</sup>. Bei der Osmolyierung von  $\text{C}_{70}$  erhält man zwei isomere Monoaddukte, die ebenfalls durch Addition an die  $\text{C}_a-\text{C}_b$ - und die  $\text{C}_c-\text{C}_c$ -Bindungen von  $\text{C}_{70}$  entstehen<sup>[9]</sup>. In Diels-Alder-Reaktionen von  $\text{C}_{70}$  traten die Additionen an drei der möglichen 6-6-Ringverbindungen auf, nämlich an den  $\text{C}_a-\text{C}_b$ -,  $\text{C}_c-\text{C}_c$ - und  $\text{C}_d-\text{C}_e$ -Bindungen<sup>[10, 11]</sup>. Bei der Biscyclopropanierung von  $\text{C}_{70}$  entstand vornehmlich die isomere Form **B** (relatives Isomerenverhältnis: **A** 0.19, **B** 0.68, **C** 0.13)<sup>[12]</sup>.

Bei Zugabe von vier Äquivalenten  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  zu einer Lösung von  $\text{C}_{70}$  in Benzol wird diese tiefbraun, und Verbindung **4** kann nach Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Aus Benzol läßt sich **4** umkristallisieren, indem man langsam ein Gemisch aus Diethylether/Methanol in die Lösung eindiffundieren läßt. Einkristalle von **4** (6.5  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ ) wurden röntgenographisch charakterisiert (Abb. 2)<sup>[13]</sup>. Die Anordnung der Moleküle von **4** im Kristall

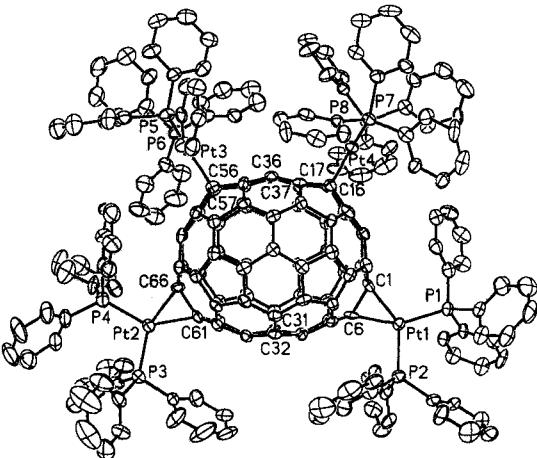


Abb. 2. Perspektivische Abbildung der Struktur von **4** (Schwingungsellipsoide aller Nichtwasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Pt(1)-C(1) 2.122(12), Pt(1)-C(6) 2.092(12), Pt(2)-C(61) 2.146(11), Pt(2)-C(66) 2.092(12), Pt(3)-C(56) 2.140(11), Pt(3)-C(57) 2.112(12), Pt(4)-C(16) 2.086(11), Pt(4)-C(17) 2.136(11), Pt(1)-P(1) 2.280(3), Pt(1)-P(2) 2.295(3), Pt(2)-P(3) 2.280(3), Pt(2)-P(4) 2.282(3), Pt(3)-P(5) 2.267(3), Pt(3)-P(6) 2.297(3), Pt(4)-P(7) 2.286(3), Pt(4)-P(8) 2.258(3), C(1)-C(6) 1.51(2), C(16)-C(17) 1.48(2), C(56)-C(57) 1.495(14), C(61)-C(66) 1.51(2).

[\*] Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. L. Hao, Dr. M. M. Olmstead

Department of Chemistry

University of California

Davis, CA 95616 (USA)

Telefax: Int. + 916/752-8995

E-mail: albalch@ucdavis.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) unterstützt (Grant CHE 9321257). Wir danken der Johnson Matthey Inc. für eine Leihgabe von Platsalzen.

führt nicht auf eine hohe kristallographische Symmetrie, die  $C_{70}$ Pt<sub>4</sub>P<sub>8</sub>-Einheiten sind aber angenähert  $C_{2v}$ -symmetrisch. Die zweizählige Achse verläuft durch den Mittelpunkt der C36-C37- und der C31-C32-Bindung. Die vier Platinzentren liegen in einer Ebene (maximale Abweichung:  $\pm 0.051 \text{ \AA}$  für Pt3 und Pt4). Zwei der Platinzentren, Pt1 und Pt2, koordinieren an  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen und besetzen damit Plätze, die auch die an  $C_{70}$  gebundenen Vaska-Komplexe einnehmen. Die beiden anderen Platinzentren, Pt3 und Pt4, sind an  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen geknüpft. Dies ist die erste Verbindung in der ein Metallzentrum direkt an eine  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindung in  $C_{70}$  gebunden ist, und es ist auch das derzeit größte Addukt von  $C_{70}$ , das vollständig charakterisiert ist. Wie Abbildung 3 zeigt, führt dieses Arrangement von platinhaltigen Substituenten dazu, daß die beiden Pole des Fullerens effektiv von den Phenylgruppen der Phosphanliganden bedeckt werden. Wie bereits bei  $[C_{70}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$  und

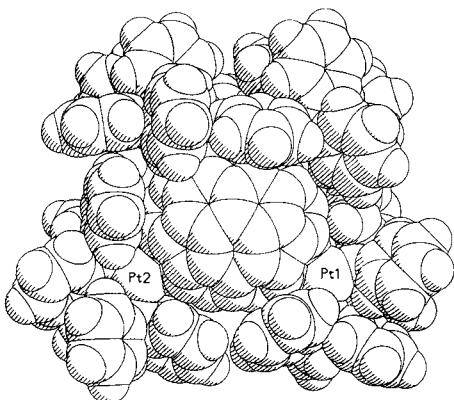


Abb. 3. van-der-Waals-Oberfläche von 4.

$[C_{70}\{Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2\}_2]$  beobachtet worden war<sup>[7, 8]</sup>, sind zwei der Phenylgruppen der Substituenten, die an die  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen geknüpft sind, parallel zur Oberfläche des Fullerens ausgerichtet und haben so  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Fullerens. Diese Art von Kontakt tritt bei den Substituenten, die an die  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen des Fullerens gebunden sind, nicht auf. Im Gegensatz zu den Polen ist der mittlere Teil des Fullerens, besonders die  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen, nicht abgeschirmt und so für chemische Reaktionen zugänglich. Sterische und Symmetrieverhältnisse bestimmen also wesentlich das Additionsmuster bei der Bildung von 4<sup>[14]</sup>. Es fällt auf, daß die Plazierung der Platin-Einheiten an die  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen C16-C17 und C56-C57 zur größtmöglichen Entfernung von den Platin-Einheiten an den  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen C1-C6 und C61-C66 führt. Die daraus resultierende Art der Anordnung der vier Gruppen um das Fullerens hat die für ein Tetraadditionsprodukt höchstmögliche Symmetrie.

Auf der Grundlage von Bekanntem konnte das Substitutionsmuster in 4 nicht vorhergesagt werden, und Informationen über die bevorzugte Geometrie von Bisadditionsprodukten können nicht zur Vorhersage von Substitutionsmustern höherer Additionsprodukte von  $C_{70}$  genutzt werden, wenigstens nicht im Fall relativ labiler Liganden. Aus der Struktur von  $[C_{70}\{Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2\}_2]$ <sup>[8]</sup> und in Kenntnis der Bildung von Biscyclopropylderivaten von  $C_{70}$ <sup>[12]</sup> kann geschlossen werden, daß Isomer **B** bei der Doppeladdition bevorzugt entsteht. Die Anordnung von {Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Gruppen an den  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen in 4 entspricht aber nicht der Geometrie eines **B**-Isomers aus einer Doppeladdition. Es entspricht vielmehr dem Isomer **A**, dem statistisch am wenigsten bevorzugten Isomer.

Versuche, mehr als vier {Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Gruppen durch Erhöhung des [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/C<sub>70</sub>-Verhältnisses an  $C_{70}$  zu knüpfen, sind nicht erfolgreich verlaufen; es war aber möglich, die Addukte 1–3 zu erhalten. Setzt man  $C_{70}$  mit [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Verhältnissen von 1:1, 1:2 und 1:3 in Benzol um, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels braune Feststoffe, bei denen es sich <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zufolge um unterschiedliche Verbindungen handelt. Das 1:1-Addukt 1 ist kurz beschrieben und als Verbindung identifiziert worden, in der das Platinzentrum an eine  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindung gebunden ist<sup>[15]</sup>. Unsere <sup>31</sup>P-NMR-Daten stimmen damit überein ( $\delta = 28.0$  [d, P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 4038 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 24 Hz], 25.3 [d, P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3866 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 24 Hz] in [D<sub>6</sub>]Benzol). Überdies zeigen unsere röntgenographischen Daten des verwandten Komplexes [C<sub>70</sub>{Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}], daß das Palladiumzentrum an eine  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindung geknüpft ist<sup>[16]</sup>. Die für 2 erhaltenen <sup>31</sup>P-NMR-Daten ähneln denen von 1 und sind konsistent mit der Addition an die beiden  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen an gegenüberliegenden Polen von  $C_{70}$  ( $\delta = 28.5$  [d, 2P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 4032 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 29 Hz], 26.3 [d, 2P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3868 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 29 Hz] in [D<sub>6</sub>]Benzol). Drei Isomere von 2, A mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und B und C mit  $C_2$ -Symmetrie<sup>[8]</sup>, sind möglich, und weitere strukturelle Charakterisierungen müssen bis zum Vorliegen geeigneter Einkristalle warten. Bei Verbindung 3 legen die <sup>31</sup>P-NMR-Daten nahe, daß zwei der {Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Gruppen (die mit  $\delta = 28.9$  und 27.0) an  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen geknüpft sind, wohingegen die dritte ( $\delta = 30.0$ ) an eine  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindung geknüpft ist ( $\delta = 30.0$  [s, 2P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 4000 Hz], 29.6 [d, 1P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3932 Hz, <sup>2</sup>J(PP) = 41 Hz], 28.9 [d, 1P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 4002 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 34 Hz], 27.8 [d, 1P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3876 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 41 Hz], 27.0 [d, 1P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3889 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 34 Hz] in [D<sub>6</sub>]Benzol). Diese spektroskopischen Befunde in Kombination mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von 4 deuten darauf hin, daß die Platinzentren bevorzugt an den  $C_a$ -C<sub>b</sub>-Bindungen gebunden werden und die Bindung an die weniger pyramidalisierten  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen erst auftritt, wenn die beiden Pole des Fullerens mit Liganden belegt sind. Als Ergebnis der sterischen Zwänge und der geringen Reaktivität der freibleibenden  $C_c$ -C<sub>c</sub>-Bindungen hört die Addition von {Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Gruppen an  $C_{70}$  nach der Bildung des Tetraadduktes 4 auf. Im Gegensatz dazu koordiniert das kleinere Fullerene  $C_{60}$  bis zu sechs {Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Gruppen<sup>[2, 3]</sup>.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und mit Schlenck-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde nach Lit.<sup>[17]</sup> hergestellt.

4: Festes [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (57 mg, 0.076 mmol) wurde zu einer Lösung von  $C_{70}$  (16 mg, 0.019 mmol) in Benzol (20 mL) gegeben. Die Mischung wurde 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verdampft, worauf das Produkt als brauner Feststoff in 85 % Ausbeute anfiel. Gut geformte Kristalle von 4·6.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·0.5 CH<sub>3</sub>OH, die für eine Kristallstrukturanalyse tauglich waren, wurden durch Diffusion eines Gemisches aus Diethylether/Methanol (10/1 v/v) unter Ausschluß von Sauerstoff in eine Lösung aus 4 in Benzol erhalten. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1478(\text{m}), 1433(\text{s}), 1094(\text{s}), 742(\text{s}), 692(\text{vs}), 674(\text{m}), 534(\text{m}), 517(\text{s}), 507(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ . <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 29.9$  [s, 4P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 4000 Hz], 28.7 [d, 2P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3923 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 41 Hz], 27.9 [d, 2P, <sup>1</sup>J(Pt,P) = 3901 Hz, <sup>2</sup>J(P,P) = 41 Hz]. Die Verbindungen 1–3 wurden auf die gleiche Weise und auch als tiefbraune Feststoffe erhalten. Diese wurden <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Bislang konnten keine für eine Kristallstrukturanalyse tauglichen Kristalle der Verbindungen erhalten werden.

Eingegangen am 7. August,  
veränderte Fassung am 4. Oktober 1995 [Z8290]

Stichworte: Fullerene · Platinverbindungen

- [1] a) R. Taylor, D. M. R. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138; c) *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.

[2] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134.

[3] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408.

[4] A. L. Balch in *The Chemistry of Fullerenes* (Hrsg.: R. Taylor), World Scientific Publishing, im Druck.

[5] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385; A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437; I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607.

[6] J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzaretti, M. Malagoli, R. Zanai, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182.

[7] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953.

[8] A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356.

[9] J. M. Hawkins, A. Meyer, M. A. Solow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7499.

[10] A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1689.

[11] P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 344.

[12] C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551.

[13] Strukturanalyse von  $4 \cdot 6.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ : Schwarze Parallelepipeden,  $\text{C}_{253}(\text{H}_{16})_4\text{O}_5\text{P}_2\text{Pt}_2$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.948(3)$  Å,  $b = 21.280(4)$  Å,  $c = 29.334(4)$  Å,  $\alpha = 91.521(14)$ ,  $\beta = 90.27(2)$ ,  $\gamma = 105.39(2)$ °, bei  $130(2)$  K,  $Z = 2$ , Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å). Verfeinerung von 31 664 Reflexen mit 2272 Parametern und 18 Restraints,  $wR2 = 0.2158$  (basierend auf  $F^2$ ) und konventionelles  $R1 = 0.074$  (basierend auf  $F$ ) für 21 833 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ .

[14] A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5238.

[15] M. Iyoda, Y. Ogawa, H. Matsuyama, H. Ueno, K. Kikuchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Fullerene Sci. Tech.* **1995**, *3*, 1.

[16] A. L. Balch, L. Hao, M. M. Olmstead, unveröffentlichte Ergebnisse.

[17] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 132.

Ein neues Lithocenophanderivat eines Trisgermoldianions:  $[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmEDA})][2,3,4,5\text{-Et}_4\text{-Ge,Ge-}\{\text{Li}(2,3,4,5\text{-Et}_4\text{C}_4\text{Ge})_2\}\text{C}_4\text{Ge}]^{**}$

Jang-Hwan Hong, Youlin Pan und Philip Boudjouk\*

Nur zwei Lithocene, das  $[Cp_2Li]^-$ -Ion und das  $[(Isodicyclopentadien)_2Li]^-$ -Ion, sind bekannt<sup>[1]</sup>. Studien an Lithium-cyclopentadienid-Ionen ergaben, daß monomere Anionen mit dimeren im Gleichgewicht stehen<sup>[2]</sup>. „Heterol“-Anionen mit Elementen der Gruppe 14 sind von besonderem Interesse, da sie potentiell aromatisch sind<sup>[3, 4]</sup> und ähnlich wie ihre Kohlenstoffanaloga eine abwechslungsreiche Chemie versprechen. Im Fall der Silol-Anionen konnte anhand der  $^{29}Si$ - und der  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen der Schluß gezogen werden, daß diese Spezies einen hohen Grad an Aromatizität aufweisen<sup>[5, 6]</sup>. Kürzlich durchgeführte Berechnungen auf hohem Niveau unterstützen diese Annahme<sup>[7]</sup>. Die neuen Übergangsmetallkomplexe  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru(\eta^5-C_4Me_4SiSi(SiMe_3)_3)]$  und  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru\{\eta^5-C_4Me_4GeSi(SiMe_3)_3\}]$ , in denen die Elektronen der Heterol-Ringe stark delokalisiert zu sein scheinen, sind synthetisiert und charakterisiert worden<sup>[8, 9]</sup>. Germol-Anionen hingegen, die einst wegen ihrer  $pK_a$ -Werte<sup>[10]</sup> als resonanzstabilisiert angesehen wurden, weisen keine charakteristischen

[\*] Prof. Dr. P. Boudjouk, Adj. Prof. Dr. J.-H. Hong, Dr. Y. Pan

Center for Main Group Chemistry

## Department of Chemistry, North Dakota State University

Fargo, ND 58105 (USA)

Telefax: Int. + 701/231-7947 oder -8831

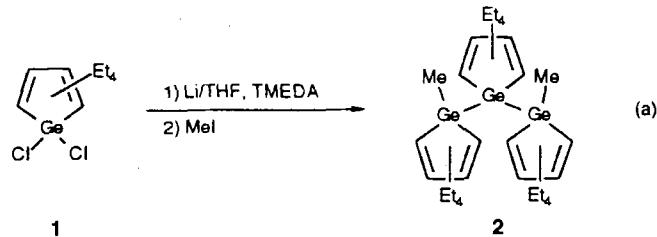
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (Grants 91-0197 und 49620-929-J0431) und von der National Science Foundation (USA) (Grant OSR 9452892) unterstützt.

NMR-Signale auf, die mit starker Delokalisation vereinbar wären<sup>[11]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigen NMR-Untersuchungen an dem einzigartigen 2,3,4,5-Tetraphenylgermol-Dianion, daß diese Verbindung signifikante  $\pi$ -Delokalisation aufweist<sup>[12]</sup>. Unseres Wissens gibt es keine Beispiele für lithocenartige Komplexe von Heterolen der Gruppe 14. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung des neuen Trisgermolkomplexes **3**. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **3** im festen

[Li(thf)(tmeda)][2,3,4,5-Et<sub>4</sub>-Ge,Ge-{Li(2,3,4,5-Et<sub>4</sub>C<sub>4</sub>Ge)<sub>2</sub>}C<sub>4</sub>Ge] 3

Zustand Sandwichstruktur. NMR-Studien deuten darauf hin, daß das Dianion in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht steht, die Sandwichstruktur aber dennoch erhalten bleibt.

Die Beschallung einer Mischung aus 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol **1** und Lithium (Überschuß) in THF in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin (TMEDA) ergibt eine rote Lösung, die nach Zugabe von Methyliodid in hoher Ausbeute zum Trigermol **2** reagiert [Gl. (a)]. Das intermediär



auftretende Salz 3 konnte kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden (Abb. 1)<sup>[13]</sup>: 1) Es treten zwei unterschiedlich  $\pi$ -komplexierte Ringe auf. Einer von beiden ist nur über eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit einem Lithiumzentrum verknüpft. Der andere zeigt  $\pi$ -Wechselwirkung mit einem Lithium-

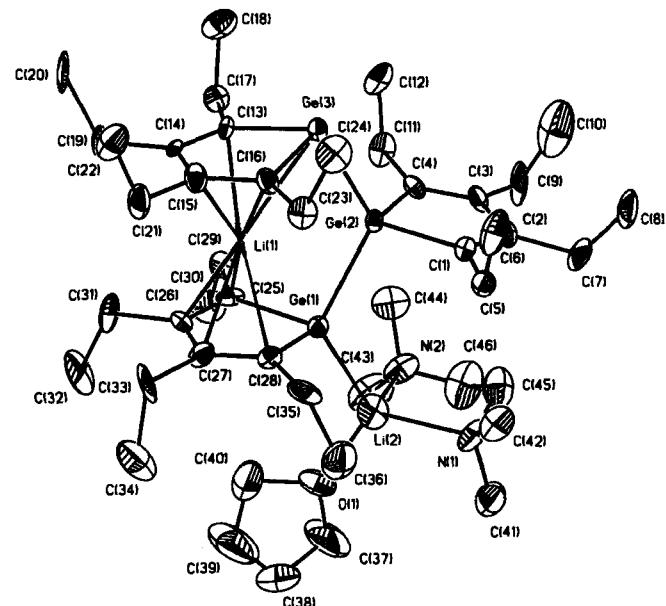


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: 2.527(2) Ge(1)-Ge(2), 2.508(2) Ge(2)-Ge(3), 2.002(16) Ge(1)-C(25), 2.009(13) Ge(1)-C(28), 1.358(26) C(25)-C(26), 1.476(24) C(26)-C(27), 1.369(23) C(27)-C(28), 1.980(16) Ge(2)-C(1), 1.982(14) Ge(2)-C(4), 1.354(23) C(1)-C(2), 1.533(23) C(2)-C(3), 1.357(22) C(3)-C(4), 2.019(14) Ge(3)-C(13), 1.976(16) Ge(3)-C(16), 1.363(2) C(13)-C(14), 1.507(23) C(14)-C(15), 1.371(22) C(15)-C(16), 2.759(24) Ge(1)-Li(1), 2.716(31) Ge(1)-Li(2), 2.700(28) Ge(3)-Li(1), 2.179(32) C(13)-Li(1), 2.262(29) C(14)-Li(1), 2.288(28) C(15)-Li(1), 2.304(28) C(16)-Li(1), 2.382(28) C(25)-Li(1), 2.394(31) C(26)-Li(1), 2.406(34) C(27)-Li(1), 2.411(32) C(28)-Li(1); 84.1(7) C(25)-Ge(1)-C(28), 88.9(7) C(1)-Ge(2)-C(4), 84.4(6) C(13)-Ge(3)-C(16), 123.1(1) Ge(1)-Ge(2)-Ge(3), 124.1(8) Ge(2)-Ge(1)-Li(2).