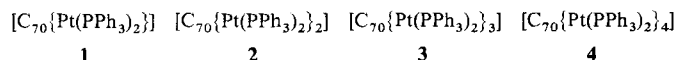


- [10] a) O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789; b) S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1751.
- [11] a) D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, J. D. Woollins, *J. Chem. 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**, *461*, 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 $[\text{Li}_2(\text{NBu})_3\text{Te}]_2$ 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.

Muster bei Mehrfachadditionen an das Fulleren 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^[1–4]. 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 C_{60} ist bereits viel über die Natur von Einfach- und Mehrfachadditionen bekannt, und einige Faktoren, die zu regiospezifischen Mehrfachadditionen führen, konnten identifiziert werden^[5]. Vergleichbare Informationen über Reaktivitätsmuster bei Mehrfachadditionen an höhere Fullerene wie C_{70} gibt es kaum. Wir berichten hier über die Additionsreaktionen von $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}$ -Einheiten an C_{70} , wobei sich sukzessive die Addukte **1–4** bilden. Verbindung **4** enthält vier an das Fulleren gebundene Platinzentren, die in einer Ebene liegen.



Die in Abbildung 1 gezeigte Struktur von C_{70} enthält fünf Typen von Kohlenstoffatomen in den Schichten a–e und acht Typen von C-C-Bindungen. Additionen an C_{70} werden sowohl von der π -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 π -Bindungsordnung^[6]. An den Polen ist die Oberfläche von C_{70} am stärksten gekrümmt, so daß die $\text{C}_a\text{-C}_b$ -Bindungen am stärksten pyramidalisiert

[*] 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 Platinsalzen.

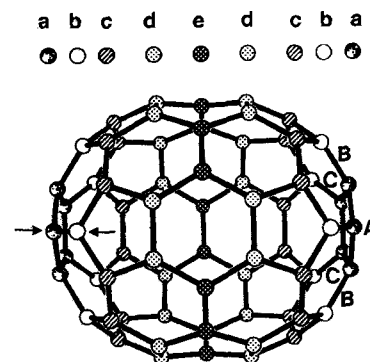


Abb. 1. Struktur von C_{70} mit Betonung der Schichten mit fünf Typen ($\text{C}_a\text{--C}_e$) von Kohlenstoffatomen. Bei der Doppeladdition an C_{70} können drei Isomere entstehen, wenn die erste Addition an Bindungen erfolgt, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Additionen an die Bindungen A, B und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

sind^[7–9]. Bei der Addition von einem oder zwei Molekülen des Vaska-Komplexes $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ an C_{70} war aufgefallen, daß der Angriff an $\text{C}_a\text{-C}_b$ -Bindungen – den am meisten pyramidalisierten Bindungen in diesem Fulleren – erfolgte^[7, 8]. Das einzige Produkt der Doppeladdition, das kristallisierte, hat die isomere Struktur **B**^[8]. Bei der Osmylierung von 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 C_{70} entstehen^[9]. In Diels-Alder-Reaktionen von 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^[10, 11]. Bei der Biscyclopropanierung von C_{70} entstand vornehmlich die isomere Form **B** (relatives Isomerenverhältnis: **A** 0.19, **B** 0.68, **C** 0.13)^[12].

Bei Zugabe von vier Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ zu einer Lösung von 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 $4 \cdot 6.5 \text{ C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$ wurden röntgenographisch charakterisiert (Abb. 2)^[13]. Die Anordnung der Moleküle von **4** im Kristall

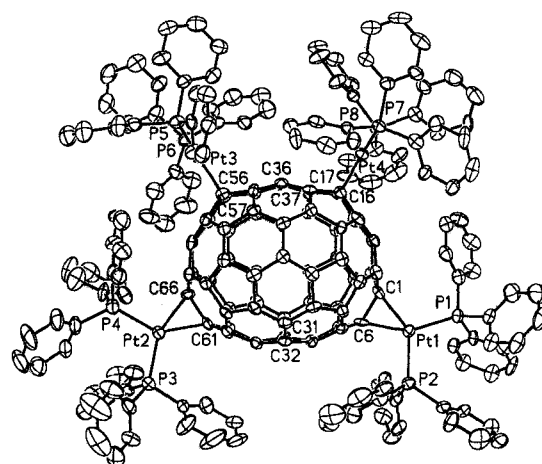


Abb. 2. Perspektivische Abbildung der Struktur von **4** (Schwungungsellipsoide aller Nichtwasserstoffatome für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pt(1)-C(1) 2.122(12), Pt(1)-C(6) 2.092(12), Pt(2)-C(61) 2.146(11), Pt(2)-C(66) 2.092(12), Pt(3)-C(56) 2.140(11), 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).

führt nicht auf eine hohe kristallographische Symmetrie, die $C_{70}Pt_4P_8$ -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_b -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_c -Bindungen geknüpft. Dies ist die erste Verbindung in der ein Metallzentrum direkt an eine C_c-C_c -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 Fulleren effektiv von den Phenylgruppen der Phosphanliganden bedeckt werden. Wie bereits bei $[C_{70}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ und

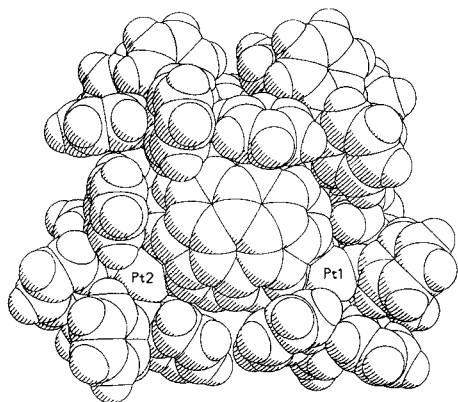


Abb. 3. van-der-Waals-Oberfläche von 4.

$[C_{70}\{Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2\}_2]$ beobachtet worden war^[7,8], sind zwei der Phenylgruppen der Substituenten, die an die C_a-C_b -Bindungen geknüpft sind, parallel zur Oberfläche des Fulleren ausgerichtet und haben so $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Fulleren. Diese Art von Kontakt tritt bei den Substituenten, die an die C_c-C_c -Bindungen des Fulleren gebunden sind, nicht auf. Im Gegensatz zu den Polen ist der mittlere Teil des Fulleren, besonders die C_c-C_c -Bindungen, nicht abgeschirmt und so für chemische Reaktionen zugänglich. Sterische und Symmetrieverhältnisse bestimmen also wesentlich das Additionsmuster bei der Bildung von 4^[14]. Es fällt auf, daß die Platzierung der Platineinheiten an die C_c-C_c -Bindungen C16-C17 und C56-C57 zur größtmöglichen Entfernung von den Platineinheiten an den C_a-C_b -Bindungen C1-C6 und C61-C66 führt. Die daraus resultierende Art der Anordnung der vier Gruppen um das Fulleren 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 $[C_{70}\{Ir(CO)Cl(PPhMe_2)_2\}_2]$ ^[8] und in Kenntnis der Bildung von Biscyclopropylderivaten von C_{70} ^[12] kann geschlossen werden, daß Isomer **B** bei der Doppeladdition bevorzugt entsteht. Die Anordnung von $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Gruppen an den C_a-C_b -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 $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Gruppen durch Erhöhung des $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]/C_{70}$ -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 $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ 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 ^{31}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_b -Bindung gebunden ist^[15]. Unsere ^{31}P -NMR-Daten stimmen damit überein ($\delta = 28.0$ [d, P, $^1J(Pt,P) = 4038 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 24 \text{ Hz}$], 25.3 [d, P, $^1J(Pt,P) = 3866 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 24 \text{ Hz}$] in $[D_6]Benzol$). Überdies zeigen unsere röntgenographischen Daten des verwandten Komplexes $[C_{70}\{Pd(PPh_3)_2\}]$, daß das Palladiumzentrum an eine C_a-C_b -Bindung geknüpft ist^[16]. Die für 2 erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten ähneln denen von 1 und sind konsistent mit der Addition an die beiden C_a-C_b -Bindungen an gegenüberliegenden Polen von C_{70} ($\delta = 28.5$ [d, 2P, $^1J(Pt,P) = 4032 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 29 \text{ Hz}$], 26.3 [d, 2P, $^1J(Pt,P) = 3868 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 29 \text{ Hz}$] in $[D_6]Benzol$). Drei Isomere von 2, **A** mit C_{2v} -Symmetrie und **B** und **C** mit C_2 -Symmetrie^[8], sind möglich, und weitere strukturelle Charakterisierungen müssen bis zum Vorliegen geeigneter Einkristalle warten. Bei Verbindung 3 legen die ^{31}P -NMR-Daten nahe, daß zwei der $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Gruppen (die mit $\delta = 28.9$ und 27.0) an C_a-C_b -Bindungen geknüpft sind, wohingegen die dritte ($\delta = 30.0$) an eine C_c-C_c -Bindung geknüpft ist ($\delta = 30.0$ [s, 2P, $^1J(Pt,P) = 4000 \text{ Hz}$], 29.6 [d, 1P, $^1J(Pt,P) = 3932 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 41 \text{ Hz}$], 28.9 [d, 1P, $^1J(Pt,P) = 4002 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 34 \text{ Hz}$], 27.8 [d, 1P, $^1J(Pt,P) = 3876 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 41 \text{ Hz}$], 27.0 [d, 1P, $^1J(Pt,P) = 3889 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 34 \text{ Hz}$] in $[D_6]Benzol$). Diese spektroskopischen Befunde in Kombination mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von 4 deuten darauf hin, daß die Platinzentren bevorzugt an den C_a-C_b -Bindungen gebunden werden und die Bindung an die weniger pyramidalisierten C_c-C_c -Bindungen erst auftritt, wenn die beiden Pole des Fulleren mit Liganden belegt sind. Als Ergebnis der sterischen Zwänge und der geringen Reaktivität der freibleibenden C_c-C_c -Bindungen hört die Addition von $\{Pt(PPh_3)_2\}$ -Gruppen an C_{70} nach der Bildung des Tetraadduktes 4 auf. Im Gegensatz dazu koordiniert das kleinere Fulleren C_{60} bis zu sechs $\{Pt(PR_3)_2\}$ -Gruppen^[2,3].

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und mit Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert. $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ wurde nach Lit.^[17] hergestellt.

4: Festes $[Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ (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 $4 \cdot 6.5 C_6H_6 \cdot 0.5 CH_3OH$, 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): $\tilde{\nu} = 1478(m)$, 1433(s), 1094(s), 742(s), 692(vs), 674(m), 534(m), 517(s), 507(s) cm^{-1} . $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]Benzol$): $\delta = 29.9$ [s, 4P, $^1J(Pt,P) = 4000 \text{ Hz}$], 28.7 [d, 2P, $^1J(Pt,P) = 3923 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 41 \text{ Hz}$], 27.9 [d, 2P, $^2J(Pt,P) = 3901 \text{ Hz}$, $^2J(P,P) = 41 \text{ Hz}$]. Die Verbindungen 1–3 wurden auf die gleiche Weise und auch als tiefbraune Feststoffe erhalten. Diese wurden ^{31}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

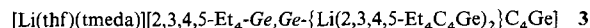
- [1] a) R. Taylor, D. M. R. Walton, *Nature* **1993**, 363, 685; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1138; c) *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [2] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 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. Lazzeretti, 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 Parallelepiped, $\text{C}_{253.5}\text{H}_{161}\text{O}_{0.5}\text{P}_6\text{Pt}_4$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.948(3)$, $b = 21.280(4)$, $c = 29.334(4)$ Å, $\alpha = 91.521(14)$, $\beta = 90.27(2)$, $\gamma = 105.39(2)^\circ$, bei 130(2) K, $Z = 2$, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å). Verfeinerung von 31 664 Reflexen mit 2272 Parametern und 18 Restriktionen, $wR2 = 0.2158$ (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: $[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmeda})][2,3,4,5\text{-Et}_4\text{-Ge,Ge}\{-\text{Li}(2,3,4,5\text{-Et}_4\text{C}_6\text{Ge})_2\}\text{C}_4\text{Ge}]^{**}$

Jang-Hwan Hong, Youlin Pan und Philip Boudjouk*

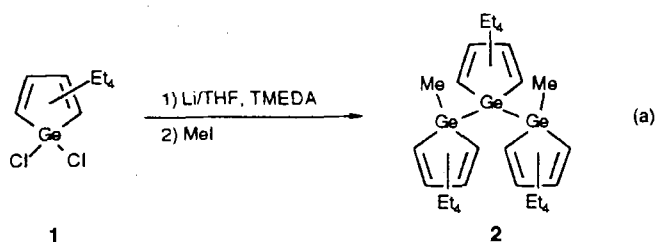
Nur zwei Lithocene, das $[\text{Cp}_2\text{Li}]^+$ -Ion und das $[(\text{Isodicyclopentadien})_2\text{Li}]^+$ -Ion, sind bekannt^[1]. Studien an Lithiumcyclopentadienid-Ionen ergaben, daß monomere Anionen mit dimeren im Gleichgewicht stehen^[2]. „Heterol“-Anionen mit Elementen der Gruppe 14 sind von besonderem Interesse, da sie potentiell aromatisch sind^[3,4] 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^[5,6]. Kürzlich durchgeführte Berechnungen auf hohem Niveau unterstützen diese Annahme^[7]. Die neuen Übergangsmetallkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$, in denen die Elektronen der Heterol-Ringe stark delokalisiert zu sein scheinen, sind synthetisiert und charakterisiert worden^[8,9]. Germol-Anionen hingegen, die einst wegen ihrer pK_a -Werte^[10] als resonanzstabilisiert angesehen wurden, weisen keine charakteristischen

NMR-Signale auf, die mit starker Delokalisation vereinbar wären^[11]. Im Gegensatz dazu zeigen NMR-Untersuchungen an dem einzigartigen 2,3,4,5-Tetraphenylgermol-Dianion, daß diese Verbindung signifikante π -Delokalisation aufweist^[12]. 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



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 Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ergibt eine rote Lösung, die nach Zugabe von Methylidiod in hoher Ausbeute zum Trimerol **2** reagiert [Gl. (a)]. Das intermediär



auf tretende Salz **3** konnte kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden (Abb. 1)^[13]: 1) Es treten zwei unterschiedlich π -komplexierte Ringe auf. Einer von beiden ist nur über eine π -Wechselwirkung mit einem Lithiumzentrum verknüpft. Der andere zeigt π -Wechselwirkung mit einem Lithium-

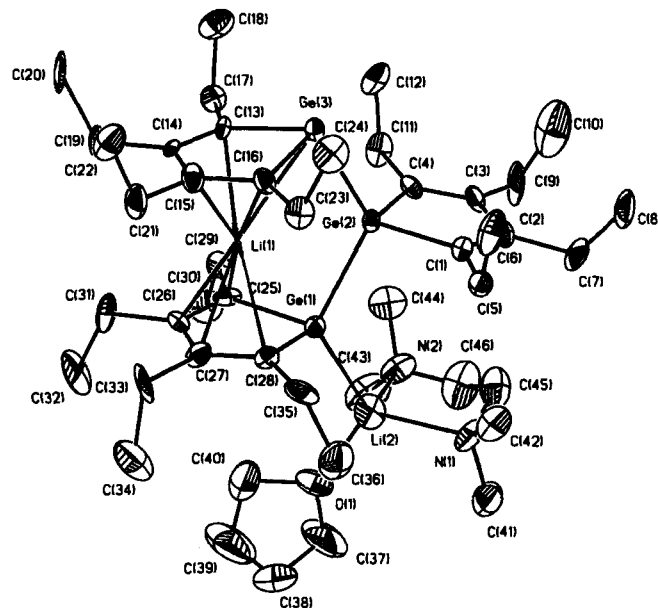


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 2.527(2) Ge(1)-Ge(2), 2.508(2) Ge(2)-Ge(3), 2.002(16) Ge(1)-C(25), 2.009(13) Ge(1)-C(28), 1.358(26) C(25)-C(26), 1.476(24) C(26)-C(27), 1.369(23) C(27)-C(28), 1.980(16) Ge(2)-C(1), 1.982(14) Ge(2)-C(4), 1.354(23) 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).

* 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.