

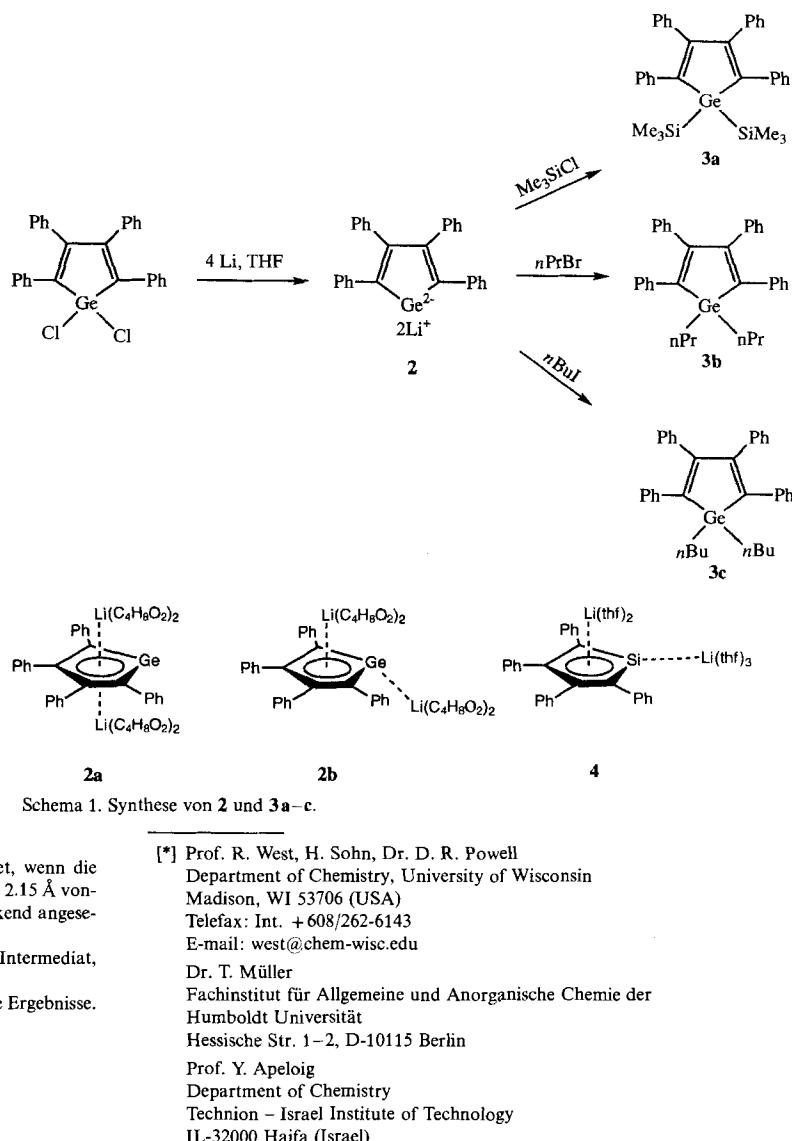
- [4] D. M. P. Mingos, D. J. Wales in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, Kap. 5, zit. Lit.
- [5] B. M. Gimarc, D. S. Warren, J. J. Ott, C. Brown, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1598.
- [6] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8001.
- [7] G. M. Edvenson, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1210.
- [8] Y. V. Roberts, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 759.
- [9] R. Mason, K. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3802.
- [10] F. Y. Lo, C. E. Strouse, K. P. Callahan, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 428, zit. Lit.
- [11] N. S. Hosmane, L. Jia, H. Zhang, J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, T. P. Onak, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3793; H. Zhang, Y. Wang, A. K. Saxena, A. R. Oki, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **1993**, *12*, 3933.
- [12] T. D. Getman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4593.
- [13] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1343; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4818; R. B. Maynard, R. N. Grimes, *ibid.* **1982**, *104*, 5983; *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 215; R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 55.
- [14] N. S. Hosmane, A. K. Saxena, R. D. Barreto, H. Zhang, J. A. Maguire, L. Jia, Y. Wang, A. R. Oki, K. V. Grover, S. J. Whitten, K. Dawson, M. A. Tolle, U. Siriwardane, T. Demissie, J. S. Fagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 3001.
- [15] N. S. Hosmane, R. D. Barreto, M. A. Tolle, J. J. Alexander, W. Quintana, U. Siriwardane, S. G. Shore, R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2698.
- [16] SPARTAN, Version 4.0, Wavefunction Inc., Irvine, CA, 1995.
- [17] 2: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): $\delta = 0.20\text{--}4.0$ (br., 8 H, basale und apicale BH), 0.17 (br. s, 36 H, Si-Me₃); $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, C_6D_6 , 295 K, BF₃·OEt₂ ext.): $\delta = -30.18$ (d, $^1\text{J(B,H)} = 162.1$ Hz, Käfig-BH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): $\delta = -1.1$ (q, $^1\text{J(C,H)} = 119.5$ Hz, SiMe₃), -33.32 (s, Käfig-C); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 2581$ (s), 2541 (m) cm⁻¹ (B-H); MS: *m/z* (%): 435 (M^+ , 100), 73 (Me₃Si, 60). - 3: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): $\delta = 0.20\text{--}4.0$ (br., 8 H, basale und apicale BH), 0.16 (br. s, 36 H, SiMe₃); $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, C_6D_6 , 295 K, BF₃·OEt₂ ext.): $\delta = -5.57$ (d, $^1\text{J(B,H)} = 146.5$ Hz, Käfig-BH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 295 K, TMS ext.): $\delta = -1.4$ (q, $^1\text{J(C,H)} = 120.3$ Hz, SiMe₃), -11.41 (s, Käfig-C); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 2580$ (s), 2539 (m) cm⁻¹ (B-H); MS: *m/z* (%): 435 (M^+ , 100), 73 (Me₃Si, 58).
- [18] Kristallstrukturanalyse von 2 ($\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4$, $M_r = 435.4$): monoklin, $P2_1/n$; $a = 9.628(2)$, $b = 7.332(2)$, $c = 19.924(5)$ Å, $\beta = 93.36(2)^\circ$, $V = 1404.0(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030$ g cm⁻³, $\mu = 0.214$ mm⁻¹; Datensammlung auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer, $T = 230$ K (MoK α ; $3.5 < 2\theta < 44.0^\circ$, 1841 Reflexe); Lorentz- und Polarisationskorrekturen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und anschließender Fourier-Synthese mit dem Programm SHELXTL-Plus (G. M. Sheldrick, *Structure Determination Software Program Package*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), 1990) gelöst und gegen *F* verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop). Das geometrische Zentrum von 2 ist Inversionszentrum. $R = 0.029$, $wR = 0.040$, $GOF = 1.12$ für 1431 beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59274 angefordert werden.
- [19] In Abb. 1 sind Bindungen zwischen Atomen dann eingezeichnet, wenn die Atomabstände weniger als 2.00 Å betragen; Atome, die weiter als 2.15 Å voneinander entfernt sind, werden als nicht miteinander wechselwirkend angesehen.
- [20] Nach MO-Rechnungen handelt es sich bei diesem Isomer um ein Intermediat, das 40.0 kJ mol⁻¹ energiereicher ist als 2.
- [21] J. Yang, K.-J. Lu, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, unveröffentlichte Ergebnisse.

Das Dianion von Tetraphenylgermol ist aromatisch **

Robert West*, Honglae Sohn, Douglas R. Powell,
Thomas Müller und Yitzhak Apeloig

Die Anionen von Silolen und Germolen haben in neuerer Zeit erhebliches Interesse auf sich gezogen^[1–5]. Tetraphenylgermol-dianionen wurden in THF von Hong und Boudjouk untersucht^[6], die wegen der $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Verschiebungen eine delokalisierte Struktur vorschlugen. Im Gegensatz dazu berichteten Tilley et al. kürzlich über die Struktur des Germolmonoanions **1**, das als Lithiumsalz^[7] mit hochgradig lokalisiertem Phosphor im Zentrum innerhalb des fünfgliedrigen Rings isoliert wurde.

Wir berichten hier über die Struktur von **2**, dem Dilithiumderivat des Tetraphenylgermoldianions, welches aus 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenylgermol hergestellt wurde (Schema 1). In Ab-



[*] Prof. R. West, H. Sohn, Dr. D. R. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. +608/262-6143
E-mail: west@chem-wisc.edu

Dr. T. Müller
Fachinstitut für Allgemeine und Anorganische Chemie der
Humboldt Universität
Hessische Str. 1–2, D-10115 Berlin

Prof. Y. Apeloig
Department of Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
IL-32000 Haifa (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde durch Mittel der National Science Foundation, der Israel-US Binational Science Foundation und der German-Israelian Foundation (GIF) unterstützt. Wir danken Youngshang Pak für wertvolle Mitarbeit. T. M. dankt Prof. Dr. N. Auner für sein Interesse und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

hängigkeit von der Kristallisationstemperatur weist **2** im Feststoff zwei verschiedene Strukturen auf. Die bei -20°C aus Dioxan erhaltenen Kristalle hatten die Zusammensetzung $\text{Li}_2([\text{PhCl}]_4\text{Ge}) \cdot 5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**2a**) und wiesen eine inverse Sandwichstruktur auf. Die Lithiumatome, die jeweils von zwei Dioxanmolekülen koordiniert werden, liegen ober- oder unterhalb des C_4Ge -Ringes und sind an alle fünf Ringatome gebunden (Abb. 1)^[18]. Kristalle von **2**, die bei 25°C erhalten wurden, hatten die Zusammensetzung $\text{Li}_2([\text{PhCl}]_4\text{Ge}) \cdot 5.5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**2b**). In **2b** ist ein Lithiumzentrum an die Ringatome η^5 -koordiniert, und das zweite ist nur an das Germaniumzentrum η^1 -koordiniert (Abb. 2)^[19]. In beiden Strukturen sind die Elektronen innerhalb des Ringes stark delokalisiert, was zu nahezu gleichen C-C-Bindungslängen führt. Schema 1 zeigt Umsetzungen mit

Lösungen von **2**, die zu den Produkten **3a–c** führen und somit klar den dianionischen Charakter belegen.

Die Struktur von **2b** ähnelt der kürzlich publizierten Struktur von $\text{Li}_2([\text{PhCl}]_4\text{Si}) \cdot 5 \text{ THF}$ **4**, welches ebenfalls η^1 - und η^5 -koordinierte Lithiumzentren aufweist^[15]. Ein signifikanter Unterschied ist die fast planare Anordnung der Substituenten am Siliciumatom in **4**, während sich bei **2b** das η^1 -koordinierte Lithiumzentrum auf der dem η^5 -gebundenen gegenüberliegenden Seite des Ringes befindet. Der Winkel zwischen dem Li-Ge-Vektor und der C-Ge-C-Ebene beträgt 42.9° . Die innercyclischen C-C-Bindungslängen in **1**, **2a**, **2b** und **4** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. C-C-Bindungslängen [pm] in Germol- und Silolanionen.

	C1-C2	C3-C4	C2-C3	Lit.
1	136(6)	135(5)	146(6)	[7]
2a	142.9(4)	143.1(4)	144.9(4)	diese Arbeit
2b	142.3(2)	142.1(2)	143.5(2)	diese Arbeit
4	144.8(4)	142.6(4)	143.0(4)	[5]

Berechnungen zeigen die wesentlichen Unterschiede zwischen **1** und **2** auf. Die von Tilley et al. für das Anion ($\text{H}_4\text{C}_4\text{GeSiH}_3$)⁻ durchgeführten Untersuchungen ergeben eine geringe aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) von nur $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und stark unterschiedliche C-C-Bindungslängen innerhalb des Ringes, was zu einem niedrigen Julg-Parameter $A^{[10]}$ von 0.53 führt. Unsere MO-Berechnungen^[11] für das ($\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge}$)²⁻-Ion, die in Tabelle 2 zusammengefaßt sind, zeigen, daß die C-C-Bindungslängen innerhalb des Ringes annähernd gleich sind, und der Julg-Parameter ist nahezu 1. Die mit Hilfe der isodesmischen Reaktion [Gl. (a)] vorhergesagte ASE beträgt



Tabelle 2. Berechnete Bindungslängen [pm] und Julg-Parameter A für ein Germol-anion, dessen Lithiumverbindungen und ein Germolanion.

	C1-C2	C2-C3	C1-Ge	Li-Ge	Li-C1	Li-C2	A
$(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})^{2-}$	139.0	143.5	199.2				0.957
$\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})$	142.5	143.6	200.5	250.7	217.0	210.4	0.997
$\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge}) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	142.5	142.2	198.4	273.9	238.6	225.3	1.000
$(\text{H}_4\text{C}_4\text{GeSiH}_3)^{-}$ [a]	136.1	148.4					0.532

[a] Werte aus Lit. [7].

$13.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[12]. Die am Energieminimum vorliegende Struktur von $\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})$ – beide Lithiumzentren sind η^5 -koordiniert – ist um 25 kcal mol^{-1} stabiler (MP2/LANL2DZ) als das Isomer, in dem ein Lithiumzentrum η^1 - und das andere η^5 -koordiniert ist (siehe Tabelle 2). Mit der Komplexierung des Dianions durch Lithiumionen geht eine zunehmende Delokalisierung einher, wie aus den höheren Werten des Julg-Parameters A ersichtlich wird, der für das η^5,η^5 -Dilithiumderivat des ($\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge}$)²⁻-Ions und für $\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge}) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ berechnet wurde. In letzterem sind an jedes Lithiumzentrum zwei Wassermoleküle koordiniert. Sowohl die Struktur von **1** (lokalierte Elektronen) als auch die von **2** (delokalisierte Elektronen) stimmen mit der Theorie überein. Die berechnete Geometrie für die Modellverbindung $\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge}) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Tabelle 2) ist gut mit der

Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ge1-Li1 273.0(5), Ge1-Li2 268.1(5), Li1-C1 238.0(6), Li1-C2 227.9(6), Li1-C3 228.8(6), Li1-C4 243.5(6), Li2-C1 240.8(6), Li2-C2 229.7(6), Li2-C3 227.8(6), Li2-C4 234.5(6), Ge1-C1 195.7(3), Ge1-C4 195.6(3), C1-C2 142.9(4), C2-C3 144.9(4), C3-C4 143.1(4); C1-Ge1-Li1 58.28(14), C1-Ge1-Li2 60.17(14), C4-Ge1-Li1 59.93(14), C4-Ge1-Li2 58.29(14), Ge1-C1-C2 114.5(2), Ge1-C4-C3 114.3(2), C1-C2-C3 113.7(3), C2-C3-C4 114.0(3), C1-Ge1-C4 83.44(12).

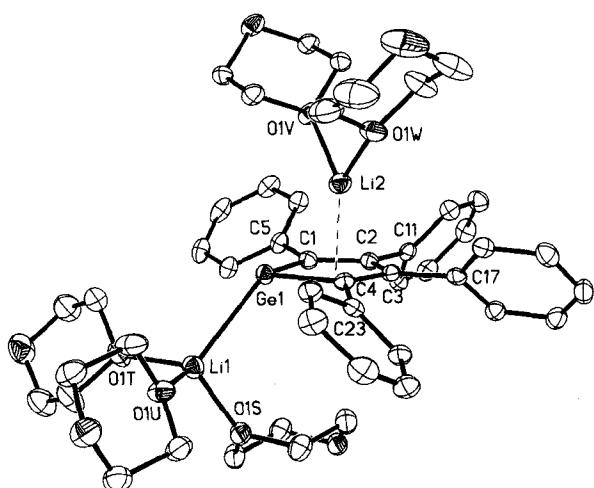


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Ge1-Li1 261.3(3), Ge1-Li2 265.4(3), Li2-C2 226.3(3), Li2-C3 230.8(3), Li2-C4 242.3(3), Ge1-C1 193.0(2), Ge1-C4 193.0(2), C1-C2 142.3(2), C2-C3 143.5(2), C3-C4 142.1(2); C1-Ge1-Li1 85.62(7), C1-Ge1-Li2 59.47(8), C4-Ge1-Li1 114.31(9), C4-Ge1-Li2 61.44(8), Li1-Ge1-Li2 174.48(10), Ge-C1-C2 112.40(12), Ge1-C4-C3 112.59(12), C1-C2-C3 114.77(14), C2-C3-C4 114.62(14), C1-Ge1-C4 85.62(7).

experimentell ermittelten Geometrie von **2a** (Abb. 1) im Einklang, insbesondere wird auch der Abstand der Lithiumzentren von der Ringebene des Germoldianions durch die Berechnungen zufriedenstellend wiedergegeben. Der Vergleich mit der berechneten Geometrie von $\text{Li}_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})$ offenbart den kontrollierenden Einfluß der Solvatisierung auf den Abstand der Lithiumionen von der Ebene des Germolringes. Durch die Koordination von jeweils zwei Wassermolekülen an die zwei η^5 -gebundenen Lithium-ionen verlängern sich die Abstände $d_{\text{Ge}-\text{Li}}$ und $d_{\text{Cl}-\text{Li}}$ um 23.2 bzw. um 21.6 pm. Andererseits hat die Solvatisierung fast keinen Einfluß auf die Bindungslängen im C_4Ge -Ring.

Es scheint, als könnten die Anionen von C_4E -Ringen ($\text{E} = \text{Element der Gruppe 14}$) in Abhängigkeit von der Art des Elementes E und der Substituenten entweder lokalisierte nicht-aromatische oder delokalisierte aromatische Strukturen einnehmen. Weitere Strukturuntersuchungen an substituierten Mono- und Dianionen dieser Art werden für die Bestimmung der Faktoren, welche zu „Aromatizität“ in diesen Substanzen führen, von Nutzen sein.

Experimentelles

1: Dichlor-2,3,4,5-tetraphenylgermol ($\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}_2$): Diphenylacetylen (26.7 g, 150 mmol) und Lithium (1.38 g, 200 mmol) werden bei Raumtemperatur in 150 mL Diethylether 3.5 h gerührt. Man erhält eine braune Reaktionslösung und einen gelben Niederschlag. Nach Abtrennen des überschüssigen Lithiummetalls wird die Lösung durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. 25.7 mL GeCl_4 (300 mmol) werden mit einer Spritze in einer Portion hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Minuten bei -196°C gehalten, bevor das Kältebad entfernt, die Mischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 4 h gerührt wird. Man erhält eine gelbe Lösung. Das Reaktionsprodukt wird mit Diethylether extrahiert, und bei -10°C bilden sich gelbe Kristalle (30 g, 80%). Schmp. 197–199 °C. Ausgewählte spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.83$ –6.88 und 7.04–7.21 (br. m, 20 H; Ph); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.403 MHz, CDCl_3 [$\delta = 77.00$]): $\delta = 149.96$, 136.57, 134.66, 132.72, 129.54, 129.50, 128.36, 128.06, 127.68, 127.47; MS(EI): m/z (%): 500(23) [M^+], 356(78) [$M^+ - \text{GeCl}_2$]. HR-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{GeCl}_2$ 500.0155, gefunden 500.0116.

2: Eine Lösung von $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}_2$ (10.00 g, 20 mmol) in THF (130 mL) wird mit 4 Äquiv. Lithium 12 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich schnell zu einem tiefen Kastanienbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand, **2**, mit Dioxan extrahiert und filtriert. Orange-farbene Kristalle von **2b** wurden bei Raumtemperatur erhalten. Durch Abkühlen der gesättigten Lösung auf -20°C konnten dagegen gelbe Kristalle von **2a** gezüchtet werden. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.403 MHz, Dioxan [$\delta = 66.40$]): $\delta = 165.17$, 150.07, 143.83, 131.93, 129.19, 128.04, 125.89, 122.03, 119.45.

3a: Ein Überschuß von Trimethylchlorsilan wird bei 0°C langsam zu einer Lösung von **2** (20 mmol) in THF (130 mL) gegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei verminderter Druck entfernt und der Rückstand mit 100 mL Pentan extrahiert und filtriert. Nach dem Einengen der Lösung scheiden sich bei -10°C gelbe Kristalle von **3a** ab (quantitative Ausbeute). Schmp. 114 °C. Ausgewählte spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.76$ –6.89 und 6.94–7.10 (br. m, 20 H; Ph), 0.16 (s, 18 H, SiCH_3); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.403 MHz, CDCl_3 [$\delta = 77.00$]): $\delta = 151.55$, 149.34, 142.40, 140.34, 130.61, 129.53, 127.55, 127.19, 125.54, 124.90, 0.26 (SiMe_3); MS(EI): m/z (%): 576(74) [M^+], 503(22) [$M^+ - \text{SiMe}_3$]. HR-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{GeSi}_2$ 576.1742, gefunden 576.1720.

3b: Gelbe Kristalle, quantitative Ausbeute, Schmp. 78–80 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.75$ –7.10 (br. m, 20 H; Ph), 1.45–1.52 (br. m, 4 H, CH_2), 1.30 (t, 4 H, $\text{Ge}-\text{CH}_2$), 0.95 (t, 6 H, CH_3); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.403 MHz, CDCl_3 [$\delta = 77.00$]): $\delta = 152.28$, 143.30, 140.98, 139.65, 130.14, 128.91, 127.80, 127.35, 125.90, 125.31, 18.80, 17.58, 17.37; MS(EI): m/z (%): 516(100) [M^+], 473(10) [$M^+ - \text{nPr}$], 429(69) [$M^+ - 2 \text{nPr}$]. HR-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{GeSi}_2$ 516.1882, gefunden 516.1883.

3c: Gelbe Kristalle, quantitative Ausbeute, Schmp. 148–150 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.78$ –7.23 (br. m, 20 H; Ph), 1.15–1.39 (br. m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 1.00–1.15 (br. m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 und 0.80 (t, 6 H, $-\text{CH}_3$), 0.64 (t, 4 H, GeCH_2); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75.403 MHz, CDCl_3 [$\delta = 77.00$]): $\delta = 151.84$, 145.40, 140.74, 139.50, 130.38, 129.46, 127.80, 127.39, 126.01, 125.54, 28.04, 25.01, 15.94, 13.44; MS(EI): m/z (%): 544(59) [M^+], 429(28) [$M^+ - 2 \text{nBu}$]. HR-MS: m/z : berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{GeSi}_2$ 544.2197, gefunden 544.2188.

Eingegangen am 20. November 1995 [Z 8573]

Stichworte: Aromatizität · Germaniumverbindungen · Germole · Strukturaufklärung

- [1] W.-C. Joo, J. H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 27.
- [2] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- [3] J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387.
- [4] a) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1553; b) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; c) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics*, im Druck.
- [5] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608.
- [6] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1995**, *132*, 495.
- [7] W. P. Freeman, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, P. K. Gantzel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1887.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2a**: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{GeLi}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $M_r = 795.33$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.9864$ (13), $b = 13.573$ (2), $c = 15.881$ (2) Å, $\alpha = 98.190$ (9) °, $\beta = 95.827$ (10), $\gamma = 109.280$ (9) °, $V = 1985.6$ (4) Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.330$ Mg m⁻³, $F(000) = 836$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta = 113$ (2) K. Ein gelber Einkristall (0.40 × 0.40 × 0.10 mm³) wurde unter einem Film von Paratone-N montiert. 5533, davon 5177 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0310$) wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer nach der ψ -scan-Methode mit $1.50^\circ < \theta < 22.50^\circ$ gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-93) verfeinert ($R(F) = 0.0370$, $R_w(F\text{-all}) = 0.0887$). Auf jeder Seite des fünfgliedrigen Germolringes befindet sich ein Lithiumion. An jedes sind zwei Dioxanmoleküle koordiniert, die beide eine Sesselkonformation einnehmen. Eines der Dioxanmoleküle, welches an ein Lithiumion koordiniert ist, ist über sein zweites Sauerstoffatom mit einem Lithiumion des nächsten Moleküls verbunden. Damit bilden diese Gruppen unendliche Ketten in α -Richtung des Kristalles. Ein Dioxanmolekül in Sesselkonformation ist an keine andere Gruppe koordiniert [9].
- [9] a) Röntgenstrukturanalyse von **2b**: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{GeLi}_2 \cdot 5.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $M_r = 927.48$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.7118$ (2), $b = 13.2702$ (2), $c = 17.2801$ (3) Å, $\alpha = 68.293$ (2), $\beta = 72.413$ (2), $\gamma = 62.830$ (2) °, $V = 2377.88$ (7) Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.295$ Mg m⁻³, $F(000) = 980$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta = 133$ (2) K. Ein orangener Einkristall (0.5 × 0.4 × 0.4 mm) wurde unter einem Film von Krytoxöl montiert. 14703, davon 8263 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0291$) wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor nach der ψ -scan-Methode mit $1.50^\circ < \theta < 22.50^\circ$ registriert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXTL PLUS) verfeinert $R(F_{\text{obs}}) = 0.0312$, $R_w(F^2)$ (alle Daten) = 0.0822, $S = 1.068$ für 8261 Datenpunkte und 596 Variablen. Ein Lithiumion ist an alle fünf Atome des Ringes gebunden, das zweite Lithiumion ist nur an das Germaniumzentrum koordiniert. Die Dioxanmoleküle formen zusammen mit den Lithiumatomen eine unendliche, gebundene Kette. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-16 und CCDC-179-17“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +12 23/33 60 33; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] Der Julg-Parameter A ist ein Maß für die Abweichung der einzelnen C-C-Bindungslänge von der mittleren C-C-Bindungslänge in cyclischen Verbindungen; $A = 1.00$ für Benzol, $A = 0$ für „Kekulé-Benzol“. A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249; S. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 315.
- [11] Die Werte in Tabelle 2 wurden mit der Dichte-Funktional-Methode (B3LYP) und dem polarisierten, dreifach gesplitteten 6-311G*-Basisatz, welcher mit diffusen Funktionen erweitert wurde, (B3LYP/6-311+G*) unter Verwendung des Gaussian-94-Programmpaketes [13] berechnet. Für alle Strukturen wurde C_{2v} -Symmetrie angenommen. Zum Vergleich berechneten wir die Struktur von $(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})^{2-}$ mit einigen anderen Methoden unter Verwendung verschiedener Basisätze. Die berechneten innercyclischen Bindungslängen und Julg-Parameter A sind: HF/6-31 + G* (C H), ccp28mbw + diffuse (Ge): C1-C2 = 136.7 pm, C2-C3 = 144.7 pm, Ge-C1 = 201.5 pm, $A = 0.835$ HF/6-311 + G* (C H): C1-C2 = 136.8 pm, C2-C3 = 144.3 pm, Ge-C1 = 199.0 pm, $A = 0.856$; MP2(fc)/6-31 + G* (C H), ccp28mbw (Ge): C1-C2 = 142.3 pm, C2-C3 = 141.97 pm, Ge-C1 = 1.978 pm, $A = 1.000$. Die RHF-Berechnungen sagen eine mehr lokalisierte Struktur voraus als die DFT-Berechnung. Aber selbst auf dem HF-Niveau ist die Struktur des Dianions stärker delokalisiert als das Monoanion $(\text{H}_4\text{C}_4\text{GeSiH}_3)^-$, wie durch Vergleich der A -Werte ersichtlich wird [7]. MP2-Rechnungen ergeben eine vollkommen delokalisierte Struktur für $(\text{H}_4\text{C}_4\text{Ge})^{2-}$.
- [12] Dieser Wert ist etwas kleiner als die ASE für das entsprechende Siloldianion (17.9 kcal mol⁻¹ auf MP2(fc)/6-31 + G*).
- [13] Gaussian-94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R.omperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.