

se zugegeben. Die Zersetzung der Diazoverbindung läßt sich an der Stickstoffentwicklung erkennen. Nach beendeter Zugabe wird bis zum vollständigen Umsatz gerührt (meist ca. 1 h). Die unter Argon rasch über Kieselgel filtrierte, dunkelbraune Reaktionslösung wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Die Produkte werden dann unter Argon flash- oder radialchromatographisch gereinigt. Enantioselektive Cyclisierungen: In einem Handschuhkasten wird Cu^{OTf} (17 µmol) eingewogen und in 3 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wird unter Argon der Ligand 17 (17.3 µmol) zugegeben. Nach 2 h Röhren bei Raumtemp. wird die grüne Katalysatorlösung unter Argon zum Sieden erhitzt und eine Lösung des Substrates (**2** oder **3**; 0.34 mmol) in 10 mL Dichlormethan in 2 h zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min unter Rückfluß erhitzt. Schließlich wird wie oben beschrieben aufgearbeitet und gereinigt. Die *ee*-Bestimmung erfolgt durch HPLC (Daicel, Chiralcel OJ).

Eingegangen am 28. Mai 1997 [Z10490]

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Carbenkomplexe · C-H-Aktivierung · Chiralität · Sandwichkomplexe

- [1] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis – Organic Synthesis – Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] Siehe z. B.: a) H.-G. Schmalz, A. Schwarz, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6861; b) H.-G. Schmalz, E. Heßler, J. W. Bats, G. Dürner, *ibid.* **1994**, *35*, 4543; c) H.-G. Schmalz, S. Siegel, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2383; d) H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *ibid.* **1996**, *108*, 2277 bzw. **1996**, *35*, 2146.
- [4] Eine Literaturrecherche bei Chemical Abstracts zu den Stichwörtern [Ferrocene# and (Carben# or Diazo#)] ergab, daß die bei der Funktionalisierung von Benzolderivaten sehr bewährte Carbenchemie [6] noch nicht auf Ferrocene übertragen worden ist. Für intramolekulare C-H-Insertionen in Allyl-C-H-Bindungen von Butadien-Fe(CO)₃-Komplexen siehe: T. A. Petrel, J. M. Stephan, K. F. McDaniel, M. C. McMills, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4188.
- [5] Die Bedeutung planar-chiraler Ferrocene liegt vor allem im Bereich der enantioselektiven Katalyse; siehe z. B.: a) T. Hayashi in Lit. [2], S. 105–142; b) Y. Butsugan, S. Araki, M. Watanabe in Lit. [2], S. 143–169; c) A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1475, zit. Lit.
- [6] Übersichten: a) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091; b) A. Padwa, D. J. Austin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1797; c) A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385; d) J. Adams, D. M. Spero, *ibid.* **1991**, *47*, 1765; e) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1183.
- [7] a) M. Hrytsak, N. Etkin, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5679; b) M. Hrytsak, T. Durst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1150; c) S. D. Babu, M. Hrytsak, T. Durst, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1071; d) N. Etkin, S. D. Babu, J. C. Fooks, T. Durst, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1093.
- [8] a) K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr., P. E. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3420; b) M. Carmack, M. A. Spielman in *Organic Reactions*, Vol. III (Hrsg.: R. Adams), Wiley, New York, **1946**, S. 83.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert (siehe Tabelle 2) und ergaben korrekte Elementaranalysen und/oder hochauflöste Massenspektren.
- [10] Diese Vorschrift basiert auf der Vorschrift von: C. Ray, B. Saha, U. R. Ghatak, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 1223.
- [11] Verbindung **6** wurde durch Formylierung von Ferrocen mit *N*-Methylformanilid/POCl₃ hergestellt (74%) gemäß: M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danielli, R. W. Fish, V. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 316.
- [12] K. Schlögel, *Monatsh. Chem.* **1957**, *88*, 601.
- [13] Für die Bildung von Ferrocen aus **1**, **2** oder **3** unter diesen Reaktionsbedingungen haben wir momentan keine Erklärung.
- [14] Für die Reaktion von Diazoverbindungen mit Benzolderivaten unter Bildung von Cycloheptatrienen (Buchner-Reaktion) siehe: Lit. [6a], S. 1120, zit. Lit.
- [15] Fluorierte Lösungsmittel wurden gelegentlich mit Erfolg für katalytische Metall-Carben-Transformationen eingesetzt: M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919.
- [16] B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3000.
- [17] Die Bildung dimerer Produkte der Konstitution **16** ging klar aus den MS- und NMR-Daten hervor: HR-MS: ber. für C₂₆H₂₂Fe₂O₂: 478.0319, gef.: 478.0315; MS (EI, 130 °C): 239 (100%); stark stabilisiertes Radikalat von **10**; ¹H-NMR: neben den Cp-H-Signalen bei δ = 3.9–4.25 waren zwei Paare gekoppelter Dubletts bei δ = 2.75/3.16 und 3.05/3.28 (J_{gem} = 21 Hz) zu erkennen, die die Bildung von nur zwei Diastereomeren belegen. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum war ein doppelter Signalsatz erkennbar.
- [18] S. Drenkard, J. Ferris, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 1373.
- [19] a) M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. E. Raab, G. H. P. Roos, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4745; b) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, C. D. Poulter, D. H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7281; c) H. Lim, G. A. Sulikowski, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2326; d) K. Burgess, H. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski,

- [20] M. P. Doyle, W. R. Winchester, M. N. Protopopova, A. P. Kazala, L. J. Westrum, *Org. Synth.* **1995**, *73*, 13, zit. Lit.
- [21] Dieser Katalysator führte bei extrem langsamem Umsatz zu einer komplexen Mischung, in der das gewünschte Cyclisierungsprodukt bestensfalls in Spuren enthalten war.
- [22] a) E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728; zur Verwendung chiraler Bisoxazolin- und Semicorrin-Liganden: b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339; c) A. Pfaltz in *Advances in Catalytic Processes*, Vol. 1, (Hrsg.: M. P. Doyle), JAI, Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 61.
- [23] [α]_D²⁰ = -107.7, c = 0.115 in CHCl₃. Die absolute Konfiguration des Cyclisierungsproduktes **12** oder *ent*-**12** wurde nicht bestimmt; der Enantiomerenüberschüß wurde durch HPLC an einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule bestimmt.
- [24] [α]_D²⁰ = -68.8, c = 0.08 in CHCl₃. Die absolute Konfiguration des Cyclisierungsproduktes **14** oder *ent*-**14** wurde nicht bestimmt; der Enantiomerenüberschüß wurde durch HPLC an einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule bestimmt.

Ein mehrfach geladenes Anion mit einem Silyl-substituierten Acht-Zentren-zwölf-Elektronen-π-System: Synthese und Charakterisierung des Tetralithiumsalzes eines Octasilyl-substituierten Trimethylencyclopenten-Tetraanions**

Akira Sekiguchi,* Tsukasa Matsuo und Chizuko Kabuto

Mehrfach geladene Anionen mit ausgedehnten π-Elektronensystemen stoßen wegen ihrer einzigartigen Strukturen und elektronischen Eigenschaften zunehmend auf Interesse.^[1] Die Existenzfähigkeit eines Hexaanions im Festkörper wird aus der Bildung von K₆C₆₀ gefolgt, das mit Röntgenpulverdiffraktometrie^[2] und ¹³C-NMR-Spektroskopie^[3] charakterisiert wurde. Scott et al. stellten das Tetralithiumsalz des Corannulen-Tetraanions (C₂₀H₁₀) und dessen Derivate vor.^[4] Unlängst berichteten Bock et al.^[5] über die unseres Wissens einzige röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur eines Rubren-Tetraanions (Rubren = 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen, C₄₂H₂₈), das als Tetranatriumsalz kristallisiert wurde. Wir stellten nun ein Tetraanion mit einem neuartigen Silyl-substituierten Acht-Zentren-zwölf-Elektronen-π-System her, das als Tetralithiumsalz **2** isoliert wurde.

Als geeignete Vorstufe des Tetraanions wurde das Octasilyl-substituierte Trimethylencyclopenten **1** mit einem Acht-Elektronen-π-System in Form schwach gelber Kristalle durch Reaktion von Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasila-cycloicosa-1,6,11,16-tetraen mit [(Me-Cp)Mn(CO)₃] (Me-Cp = C₅H₄Me photochemisch hergestellt. Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt.^[6]

Reduzierte man **1** mit Lithium in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, so erhielt man eine

[*] Prof. Dr. A. Sekiguchi, Dipl.-Chem. T. Matsuo
Department of Chemistry, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/53-4314
E-mail: sekiguch@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Dr. C. Kabuto
Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (960548), von der Tokuyama Science Foundation und vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 09239101) unterstützt.

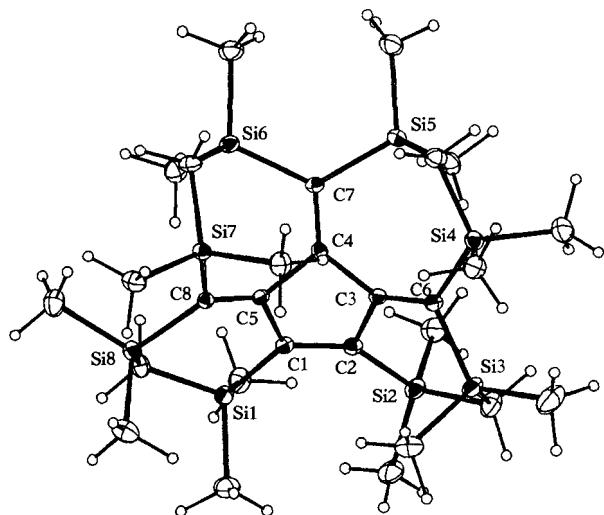
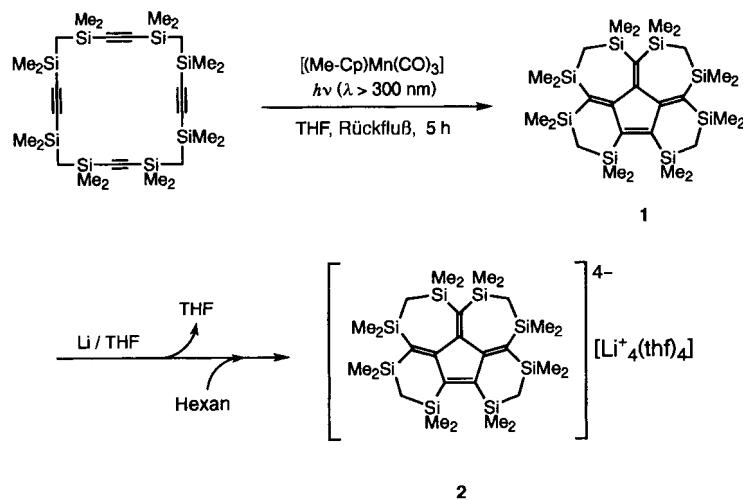


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C2 1.372(8), C1-C5 1.506(7), C2-C3 1.520(8), C3-C4 1.512(8), C3-C6 1.354(8), C4-C5 1.523(7), C4-C7 1.358(8), C5-C8 1.348(7), C1-Si1 1.894(6), C2-Si2 1.897(6), C6-Si3 1.893(6), C6-Si4 1.889(6), C7-Si5 1.900(6), C7-Si6 1.899(6), C8-Si7 1.885(6), C8-Si8 1.884(6); C2-C1-C5 108.3(4), C1-C2-C3 109.3(4), C2-C3-C4 103.4(4), C2-C3-C6 125.2(5), C4-C3-C6 130.0(5), C3-C4-C5 101.4(4), C3-C4-C7 132.5(5), C5-C4-C7 124.9(4), C1-C5-C4 103.6(4), C1-C5-C8 128.3(4), C4-C5-C8 127.5(4).

orange Lösung des Tetraanions von **1** (Schema 1). Durch Kristallisieren aus Hexan wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche, schwach orange Kristalle des Tetralithiumsalzes **2** erhalten, die pro Elementarzelle vier THF-Moleküle enthielten.



Die Molekülstruktur von **2** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 2).^[7] **2** ist C_2 -symmetrisch, und die C1-C2-Bindung liegt auf der zweizähligen Drehachse. **2** liegt als Monomer vor und bildet im Kristall Kontaktionenpaare. Die Zentren Li1 und Li1* befinden sich „oberhalb“ bzw. „unterhalb“ des fünfgliedrigen Rings nahezu im Ringzentrum. Die Abstände zwischen Li1 und den Kohlenstoffatomen des Fünfrings (C2, C3, C4, C4* und C3*) liegen zwischen 2.132 und 2.335 Å ($\bar{d} = 2.234$ Å). Li2 und Li2* sind an die exocyclischen Kohlenstoffatome C1 und C6 bzw. C1 und C6* gebunden (Abb. 3).

Ein Vergleich der Strukturparameter von **1** und **2** ist aufschlußreich. Acht Kohlenstoffzentren des π -Gerüsts von **2** sind copla-

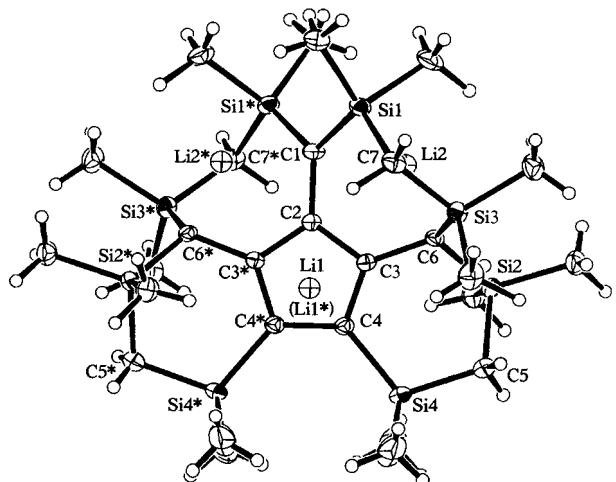


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (die THF-Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C2 1.537(7), C2-C3 1.443(5), C3-C4 1.464(5), C3-C6 1.534(5), C4-C4* 1.470(7), C1-Si1 1.832(3), C6-Si2 1.809(4), C6-Si3 1.832(4), C4-Si4 1.878(4), Li1-C2 2.335(7), Li1-C3 2.248(7), Li1-C4 2.132(7), Li1-C3* 2.287(8), Li1-C4* 2.169(8), Li2-C1 2.255(7), Li2-C6 2.092(8), Li2-Si1 2.813(7), Li2-Si2 3.231(7), Li2-Si3 3.263(7), C1-C2-C3 125.6(2), C3-C2-C3* 108.8(4), C2-C3-C4 108.2(3), C2-C3-C6 123.3(3), C4-C3-C6 128.5(3), C3-C4-C4* 107.4(2).

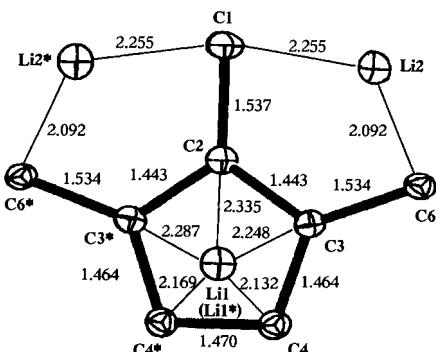


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von **2** mit ausgewählten Abständen [Å].

nar, ein Resultat der Vier-Elektronen-Reduktion. Die Abstände C3-C6, C3*-C6* und C1-C2 in **2** sind um 0.179–0.186 Å ($\bar{d} = 0.182$ Å) länger als die entsprechenden in **1**. Ebenso ist der Abstand C4-C4* in **2** um 0.098 Å aufgeweitet. Im Gegensatz dazu sind die Abstände C3-C4, C3*-C4*, C2-C3 und C2*-C3* in **2** um 0.042–0.080 Å ($\bar{d} = 0.062$ Å) kürzer. Dies bedeutet, daß die C-C-Doppelbindungen von **1** durch die Reduktion verlängert, die C-C-Einfachbindungen dagegen verkürzt werden. Der fünfgliedrige Ring ist planar und ein nahezu gleichseitiges Fünfeck, wie an den Bindungswinkeln im Ringinneren (107.4–108.8°; $\bar{d} = 108.0^\circ$) und der Summe der Bindungswinkel (540.0°) deutlich wird. Die C-C-Abstände des fünfgliedrigen Rings liegen zwischen 1.443 und 1.470 Å ($\bar{d} = 1.457$ Å). Die Si-C-Bindungen (C1-Si1 1.832(3), C6-Si2 1.809(4), C6-Si3 1.832(4) Å) sind in **2** wegen der Delokalisierung der negativen Ladungen über die Siliciumatome (π - σ^* -Konjugation) deutlich kürzer als in **1** (1.900(6), 1.893(6) bzw. 1.889(6) Å).

Die in $[D_6]$ Benzol vorliegende Struktur von **2** wurde 1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und 6Li -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die beiden Methylgruppen der $SiMe_2$ -Einheiten und die zwei Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen waren magnetisch nicht äquivalent, was sowohl an den starren sechs- und siebengliedrigen Ringen als auch an der Koordination durch Lithiumatome liegt. So enthielt das 1H -NMR-Spektrum von **2** in $[D_6]$ Benzol acht

Signale von Methylgruppen und vier Dubletts von Methylengruppen mit geminalen Kopplungen von 13.2 und 13.7 Hz. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum wies vier Signale bei $\delta = -16.1, -15.1, -14.5$ und -13.2 auf, die im Vergleich zu denen von **1** zu höherem Feld verschoben waren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lagen die fünf Signale quartärer Kohlenstoffatome bei $\delta = 9.62, 19.7, 107.0, 132.1$ und 148.2 . Das Signal bei $\delta = 19.7$ ist wegen der Kopplung mit einem ^6Li -Zentrum ($I = 1$) zu einem Triplet ($J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 6.2$ Hz) und das bei $\delta = 9.62$ zu einem Quintett ($J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 2.3$ Hz) aufgespalten, was an der Kopplung mit zwei äquivalenten ^6Li -Zentren liegt. Daher ordnen wir das Triplet den Zentren C6 und C6* sowie das Quintett dem Zentrum C1 zu. Wie sich an den ^{13}C -NMR-Daten erkennen lässt, ist die negative Ladung zum größten Teil über die drei exocyclischen Kohlenstoffatome (C1, C6, C6*) des π -Elektronensystems von **2** delokalisiert. Die Signale dieser Kohlenstoffatome sind relativ zu denen von **1** deutlich zu höherem Feld verschoben und zwar um $\Delta\delta = 169.3$ für C1 und $\Delta\delta = 152.9$ für C6 und C6*.

Das ^6Li -NMR-Spektrum von **2** enthielt zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = -6.27$ und 2.47 . Beim Signal bei $\delta = -6.27$ resultiert die starke Verschiebung zu hohem Feld offensichtlich aus der starken Abschirmung durch den diamagnetischen Ringstrom, der durch das aromatische System aus sechs π -Elektronen bedingt wird. Daher ordnen wir dieses Signal den Zentren Li1 und Li1* zu, die sich „über“ bzw. „unter“ dem Zentrum des Fünfrings befinden.

Den spektroskopischen Daten zufolge behält **2** die im Kristall vorliegende Struktur in Lösung bei. Sowohl die Ergebnisse der röntgenographischen als auch die der NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß das Tetraanion von **2** eine stabile Struktur und eine abgeschlossene Elektronenschale hat und nicht nur durch die acht Siliciumatome, sondern auch durch das aromatische Cyclopentadienyl-Anion stabilisiert wird.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus 201 mg (0.33 mmol) 3,3,5,5,8,8,10,10,13,13,15,15,18, 18,20,20-Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasilacycloocta-1,6,11,16-tetrain und 93 mg (0.43 mmol) [(Me-Cp)Mn(CO)₃] in 30 mL THF wurde bei Siedetemperatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (500 W) 5 h durch einen Filter ($\lambda > 300$ nm) bestrahlt. Nach dem Entfernen des Mangankomplexes wurde die Reaktionslösung chromatographisch an Silicagel gereinigt, wobei schwach gelbe Kristalle von **1** in 17% Ausbeute erhalten wurden. Schmp. 229–230 °C; ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Toluol, TMS): $\delta = -0.28$ (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 2H, CH₂), -0.16 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 2H, CH₂), 0.05 (s, 6H, CH₃), 0.05 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, 2H, CH₂), 0.18 (s, 6H, CH₃), 0.21 (s, 6H, CH₃), 0.23 (s, 6H, CH₃), 0.26 (s, 6H, CH₃), 0.29 (s, 6H, CH₃), 0.30 (s, 6H, CH₃), 0.31 (s, 6H, CH₃), 0.43 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, 2H, CH₂); ^{13}C { ^1H }-NMR ($[\text{D}_6]$ Chloroform, TMS): $\delta = 1.00, 1.13, 1.76, 2.54, 3.52, 3.69, 3.99, 4.77, 6.45, 12.0, 134.1, 135.7, 158.6, 172.6, 178.9$; ^{29}Si { ^1H }-NMR ($[\text{D}_6]$ Chloroform, TMS): $\delta = -13.3, -10.2, -10.0, -9.1$.

2: 51 mg (0.083 mmol) Kristalle von **1** und 30 mg (4.3 mmol) Lithium wurden zusammen mit einem Magnetrührer in ein Schlenk-Rohr gegeben. Nach Evakuieren wurden 3 mL wasser- und sauerstofffreies THF einkondensiert und die Mischung anschließend bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb einer Stunde eine orangefarbene Lösung des Tetraanions von **2** entstand. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde entgastes Hexan einkondensiert. Nach Entfernen von Lithium wurde die Lösung gekühlt, und orangefarbene Kristalle von **2** konnten quantitativ erhalten werden. ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = -0.72$ (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.7$ Hz, 2H, CH₂), -0.20 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.7$ Hz, 2H, CH₂), 0.05 (s, 6H, CH₃), 0.08 (s, 6H, CH₃), 0.12 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, CH₂), 0.29 (s, 6H, CH₃), 0.34 (d, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, CH₂), 0.54 (s, 6H, CH₃), 0.56 (s, 6H, CH₃), 0.61 (s, 6H, CH₃), 0.62 (s, 6H, CH₃), 0.63 (s, 6H, CH₃), 1.32 (m, 16H, THF), 3.56 (m, 16H, THF); ^{13}C { ^1H }-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = 5.37, 5.67$ (CH₃ × 2), $6.65, 6.90, 6.96, 7.37, 7.53, 9.20, 9.62$ (quint, $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 2.3$ Hz), $11.6, 19.7$ (t, $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 6.2$ Hz), 25.4 (THF), 68.9 (THF), $107.0, 132.1, 148.2$; ^{29}Si { ^1H }-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, TMS): $\delta = -16.1, -15.1, -14.5, -13.2$; ^6Li { ^1H }-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, LiCl in MeOH als externer Standard): $\delta = -6.27, 2.47$.

Eingegangen am 22. Mai 1997 [Z 10467]

Stichwörter: Carbanionen · Cyclopentadiene · Lithium · Reduktionen · Silicium

- [1] Übersichtsartikel: a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; b) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *14*, 99; c) A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [2] O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, D. E. Cox, *Nature* **1991**, *351*, 462.
- [3] R. Tycko, G. Dabbagh, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, A. P. Ramirez, J. C. Tully, *Science* **1991**, *253*, 884.
- [4] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636; b) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065; c) M. Baumgarten, L. Gherghel, M. Wagner, A. Weitz, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6254.
- [5] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{28}H_{56}Si_8$, $M_r = 617.43$; $a = 16.194(7)$, $b = 11.963(3)$, $c = 19.581(2)$ Å, $\beta = 97.94(2)$ °, $V = 3757(2)$ cm³, monoklin, $P2_1/a$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.091$ g cm⁻³. Der abschließende R -Wert war 0.0799 ($R_w = 0.0914$) für 6229 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_c)$. Der zentrale Fünfring nimmt die Briefumschlag-Konformation mit einem Winkel von 36.2° ein, der durch die Ebenen C3-C2-C1-C5 und C3-C4-C5 aufgespannt wird (siehe Abb. 1). Die inneren Winkel des Fünfrings liegen zwischen 101.4 und 109.3° (Durchschnittswert 105.2°).
- [7] Ein Einkristall von **2** mit den Abmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.20$ mm³ wurde zur Datensammlung in eine Glaskapillare eingebracht, die dann abgeschmolzen wurde. Die Datensammlung wurde bei 13 °C auf einem Rigaku-Denki-AFC-5R-Diffraktometer mit rotierender Anode (40 kV, 180 mA) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54718$ Å) durchgeführt. Es wurden 4962 Reflexe im Winkelbereich $3^\circ < 2\theta < 120^\circ$ gesammelt. Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{44}H_{88}Li_4O_4Si_8$, $M_r = 933.62$; $a = 22.94(1)$, $b = 12.257(4)$, $c = 20.164(7)$, $\beta = 106.49(3)$ °, $V = 5435(3)$ Å³, monoklin, $C2/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141$ g cm⁻³. Die abschließenden R -Werte waren $R = 0.0574$ und $R_w = 0.0650$ für 3546 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-175“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

14kernige Heterodimetall-Molybdän(Wolfram)/Kupfer/Schwefel-Cluster $[(n\text{Bu})_4\text{N}]_4[\text{M}_4\text{Cu}_{10}\text{S}_{16}\text{O}_2\text{E}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $\text{E} = \text{O}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{E} = 1/2 \text{O} + 1/2 \text{S}$)**

Jun Guo, Xintao Wu,* Wenjian Zhang, Tianlu Sheng, Qun Huang, Ping Lin, Quanming Wang und Jiaxi Lu

Die Synthese- und Strukturchemie von Heterometall-Mo(W)/Cu(Ag)/S-Clustern hat sich rasch entwickelt.^[1] Vor kurzem stellte man fest, daß bestimmte Cluster starke nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften aufweisen,^[2] was zur Synthese neuer Strukturtypen motivierte. Viele Mo(W)/Cu(Ag)/S-Komplexe wurden von uns synthetisiert, wobei als Reak-

[*] Prof. X.-T. Wu, J. Guo, W.-J. Zhang, T.-L. Sheng, Q. Huang, P. Lin, Q.-M. Wang, J.-X. Lu
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences
Fuzhou, Fujian 350002 (China)
Telefax: Int. + 591/3714946
E-mail: wxt@ms.fjirs.ac.acn

[**] Diese Arbeit wurde durch Stipendien vom State Key Laboratory of Structure Chemistry, vom Fujian Institute of Research on Structure of Matter, von der Chinese Academy of Sciences, von den National Science Foundations of China und von den Provincial Science Foundations of Fujian gefördert.