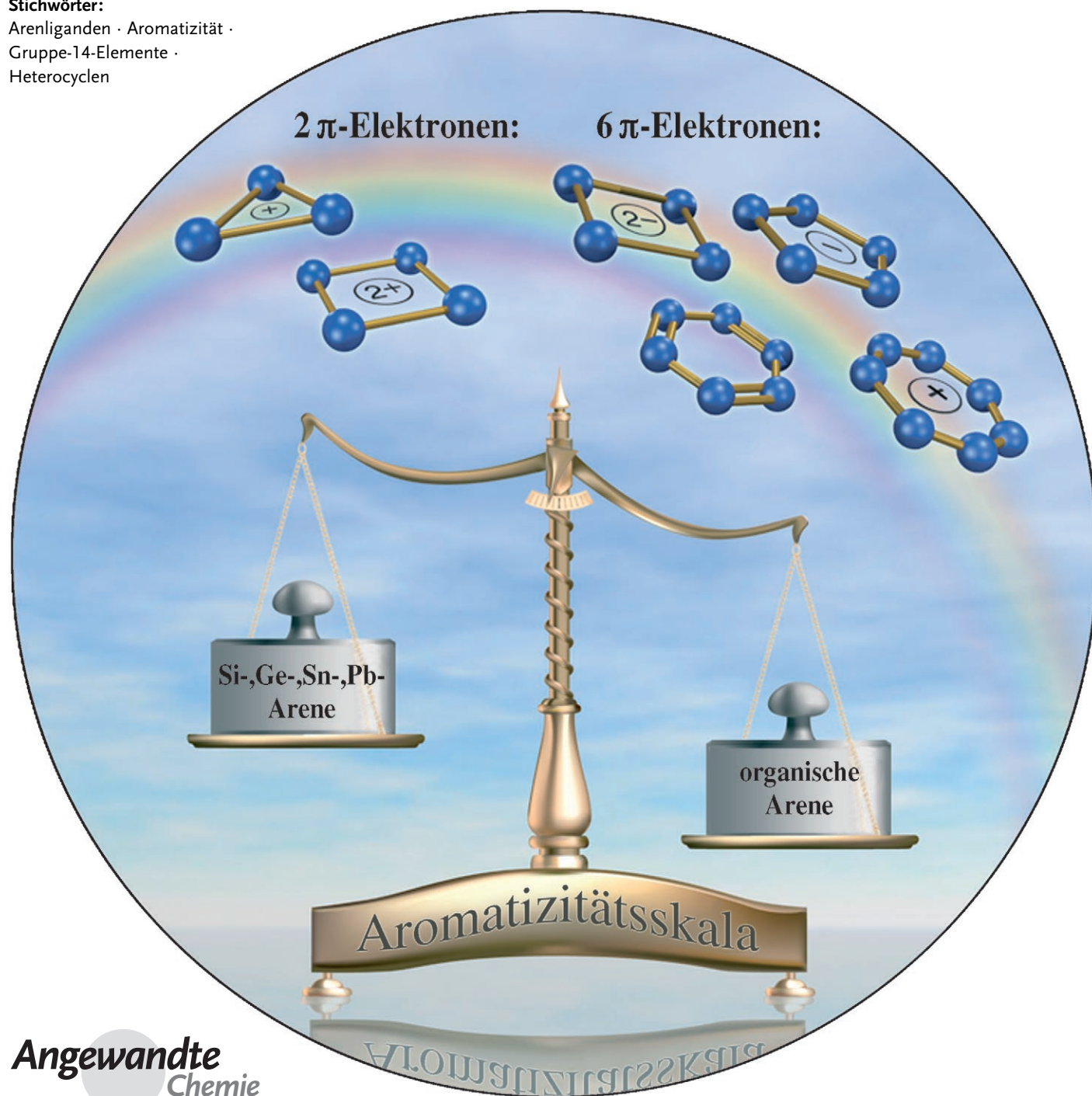


# Aromatizität von metallorganischen Verbindungen mit Gruppe-14-Elementen: experimentelle Aspekte

Vladimir Ya. Lee und Akira Sekiguchi\*

**Stichwörter:**

Arenliganden · Aromatizität ·  
Gruppe-14-Elemente ·  
Heterocyclen



**Die Aromatizität ist eines der wegweisenden Konzepte in der Chemie, dessen Geschichte sich über fast zwei Jahrhunderte erstreckt, beginnend mit der Entdeckung des „Doppelt-Kohlenwasserstoffs“ (bicarburet of hydrogen), heute Benzol genannt, durch Faraday. Die seitherigen Fortschritte auf dem Gebiet der aromatischen Verbindungen sind erheblich, was sich in der Synthese neuartiger Klassen aromatischer Verbindungen widerspiegelt, darunter geladene Spezies, nichtklassische (Möbius-, dreidimensionale, Homo-, Metalla-)Arene und Fullerene. Zugleich wurde die Theorie der Aromatizität stetig weiterentwickelt; die Abgrenzung der Aromatizität erfordert heute eine Abwägung vielfältiger Kriterien: energetischer, struktureller, magnetischer Kriterien usw. Im vorliegenden Aufsatz diskutieren wir den derzeitigen Forschungsstand auf dem Gebiet der aromatischen Verbindungen von schwereren Gruppe-14-Elementen und geben einen Ausblick auf die Zukunft dieses Gebiets.**

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6717
2. Spezies mit zwei $\pi$ -Elektronen	6718
3. Spezies mit sechs $\pi$ -Elektronen	6720
4. Homoaromatizität von metallorganischen Verbindungen mit Gruppe-14-Elementen	6730
5. Reaktivität und Anwendungen metallorganischer Verbindungen der Gruppe-14-Elemente mit zwei und sechs $\pi$ -Elektronen	6732
6. Zusammenfassung und Ausblick	6736

## 1. Einleitung

Aromatische Verbindungen sind bekannt, seit Faraday 1825 das Benzol entdeckte,<sup>[1]</sup> für das Kekulé 1866 eine cyclische Struktur mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorschlug.<sup>[2]</sup> Eine breites Spektrum aromatischer Verbindungen wurde seitdem synthetisiert, und die Zahl der entsprechenden Veröffentlichungen steigt mittlerweile exponentiell: Eine Literatursuche lieferte mehr als 300000 Einträge (seit 1981), die sich unmittelbar auf das Themengebiet der Aromatizität und der aromatischen Verbindungen beziehen.

Die Fortschritte in der Theorie der Aromatizität blieben dahinter jedoch zurück – bis zur Entwicklung der Molekülorbital(MO)-Theorie war wenig über die Struktur und Bindung aromatischer Verbindungen bekannt. Selbst heute noch ist die scheinbar einfache Frage „Wie kann man Aromatizität definieren, und in welchem Umfang ist eine derartige Definition der Aromatizität gültig?“ nicht leicht zu beantworten. Eine allgemeine und einfache Lehrbuchdefinition für aromatische Verbindungen, die aus der grundlegenden MO-Theorie von Hückel abgeleitet ist, besagt: „Planare, monocyclische und vollständig konjugierte Kohlenwasserstoffe sind aromatisch, wenn der Ring  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen enthält“.<sup>[3]</sup> Diese Hückel-Regel<sup>[4]</sup> diente lange als Hauptkriterium für die Einstufung organischer und anorganischer Derivate als aromatische Verbindungen.

Die experimentellen Fortschritte in Verbindung mit der Synthese neuer Verbindungsklassen, die nicht sämtliche Anforderungen der Hückel-Regel erfüllten (z.B. Fullerene, *trans*-Annulene, Möbius-Arene, die nicht planar sind), aber dennoch aromatische Eigenschaften aufweisen (nichtklassische Arene), verlangten schließlich allerdings einen allgemeineren Ansatz zur Definition der Aromatizität. Mit Sicherheit wird das einfache Abzählen von Elektronen dem komplexen Phänomen der Aromatizität nicht gerecht. Aus diesem Grund durchlief die Theorie der Aromatizität eine

beträchtliche Evolution (besonders in den letzten zwei Jahrzehnten), in erster Linie hinsichtlich der grundlegenden Kriterien, nach denen Verbindungen zur Klasse der Arene (oder Nichtarene) zugeordnet werden. Verschiedene Kriterien wurden als geeignet zur Bewertung der Aromatizität diskutiert, nur dreien wurde allerdings grundlegende Bedeutung beigemessen, nämlich den energetischen, strukturellen und magnetischen Kriterien.<sup>[5]</sup>

Das energetische Kriterium beruht auf der quantenchemischen Berechnung der Stabilisierung, die durch die cyclische Elektronendelokalisierung hervorgerufen und als Resonanzenergie (RE) bezeichnet wird. Dieses Kriterium spielt eine wesentliche Rolle bei der Abschätzung des Aromatizitätsgrades: Die am häufigsten gebrauchte Abschätzung der RE ist die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE), berechnet durch den Einsatz entweder isodesmischer oder homodesmotischer Reaktionen.

Das strukturelle Kriterium bezieht sich auf die räumliche Anordnung des Moleküls: Die Planarität und der C-C-Bindungsausgleich gelten als Bedingungen, die für die optimale Überlappung der  $p_\pi$ -Orbitale notwendig sind. Hier können neben rechnerischen Abschätzungen auch physikochemische Methoden, besonders die Röntgenkristallographie, von Nutzen sein.

Das magnetische Kriterium leitet sich vom Phänomen des diamagnetischen Ringstromes her, der durch die Zirkulation der  $\pi$ -Elektronen und die Erhöhung der diamagnetischen Suszeptibilität ( $\chi$ ) verursacht wird. Dieses Phänomen lässt

[\*] Dr. V. Ya. Lee, Prof. Dr. A. Sekiguchi  
Department of Chemistry  
Graduate School of Pure and Applied Sciences  
University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)  
Fax: (+81) 29-853-4314  
E-Mail: sekiguch@chem.tsukuba.ac.jp  
Homepage: [http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/index\\_E.html](http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/index_E.html)

sich durch quantenchemische Rechnungen wie auch durch NMR-Spektroskopie untersuchen. Dabei werden die Abschirmung der Kerne in der Ringebene sowie die Abschirmung der Kerne innerhalb des Anisotropiekegels ober- oder unterhalb des aromatischen Ringes als Nachweis für induzierte Ringstromeffekte und somit für die Aromatizität der Verbindung betrachtet. Die Quantifizierung derartiger Tendenzen kann durch quantenchemische Berechnungen der chemischen Verschiebung im Ringzentrum – der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (nucleus independent chemical shift, NICS) – erfolgen.<sup>[6]</sup> Die NICS kann direkt im Zentrum der Ringausgleichsebene [NICS(0)], aber auch in jeder beliebigen Entfernung von diesem Zentrum berechnet werden [z. B. 1 Å oberhalb dieses Zentrums, NICS(1)]. Die klassischen Arene haben typischerweise negative NICS-Werte [Benzol: NICS(1) = –10.6], während antiaromatische Spezies positive Werte [Cyclobutadien: NICS(1) = +12.7] und nichtaromatische Verbindungen Werte nahe null aufweisen.<sup>[7]</sup>

Das energetische Hauptkriterium ist üblicherweise gut in Einklang mit den strukturellen und magnetischen Kriterien – einige Verbindungen jedoch, die unter energetischen und magnetischen Gesichtspunkten eigentlich als aromatisch zu klassifizieren wären, erfüllen nicht die strukturellen Anforderungen (Bindungsausgleich, Planarität) der Aromatizität. Dies macht deutlich, dass eine differenziertere Klassifizierung für aromatische Verbindungen benötigt wird.

Eine Reihe von Übersichten und Monographien in den vergangenen zwei Jahrzehnten belegt die beachtlichen Weiterentwicklungen, die die Theorie der Aromatizität in dieser Zeit erfahren hat.<sup>[8]</sup> Von besonderer Bedeutung sind die Monographie von Minkin et al.<sup>[8b]</sup> und die beiden Themenhefte der *Chemical Reviews*, die sich der Aromatizität<sup>[8c]</sup> sowie der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Delokalisierung<sup>[8d]</sup> widmen. Ganzmetallarene wurden kürzlich besprochen.<sup>[8e–g]</sup> Viele Aspekte aromatischer Verbindungen (Homoaromatizität, Metalloaromatizität, sphärische und dreidimensionale Aromatizität, Möbius-Aromatizität, strukturelle und magnetische Aspekte der Aromatizität, Antiaromatizität usw.) wurden bereits ausführlich behandelt.

In diesem Aufsatz beschäftigen wir uns nun mit den Fragen, wie aromatische Verbindungen mit den schwereren Gruppe-14-Elementen (Si, Ge, Sn, Pb) synthetisiert werden können, wie der Grad ihrer Aromatizität (oder Nichtaroma-

tizität) ist und wie sie in der metallorganischen Chemie eingesetzt werden können. Dieses Gebiet ist noch kaum bearbeitet, weshalb die meisten präparativen und mechanistischen Probleme noch auf eine Lösung warten.

Die Synthese von silicium-, germanium- und zinnaromatischen Verbindungen ist anspruchsvoll, da hier die in der organischen Chemie üblichen Methoden zur Synthese von Arenen kaum anwendbar sind, was die Entwicklung neuer Synthesemethoden notwendig macht. Derartige Syntheseprobleme sind verständlich, berücksichtigt man die grundlegenden Unterschiede in Elektronegativität, Größe und Polarisierbarkeit zwischen C einerseits und Si, Ge, Sn und Pb andererseits; zudem gehen die schwereren Hauptgruppenelemente wegen des zunehmenden Unterschieds in Größe und Energie der s- und p-Orbitale immer widerwilliger eine s,p-Hybridisierung ein. Zusammen sind dies die Gründe für die großen Hürden bei der thermodynamischen Stabilisierung schwerer Arene. Sind derartige Spezies einmal synthetisiert, sind sie wesentlich reaktiver als organische Arene, was die kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten unverzichtbar bei der Synthese macht.

Die ausführlichste theoretische Behandlung der Aromatizität der Gruppe-14-Elemente findet sich in Übersichtsartikeln von Apeloig,<sup>[9]</sup> während die experimentellen Leistungen auf dem Gebiet stabiler schwerer Arene kürzlich von Sekiguchi et al.<sup>[10]</sup> und Tokitoh<sup>[11]</sup> besprochen wurden. Im vorliegenden Aufsatz, der keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, konzentrieren wir uns auf die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der stabilen Arene von Gruppe-14-Elementen mit dem Schwerpunkt der geladenen Spezies mit zwei und sechs  $\pi$ -Elektronen, deren Chemie in letzter Zeit von uns entwickelt wurde. Im Rahmen dieses Aufsatzes werden zudem kurz die neutralen Derivate mit sechs  $\pi$ -Elektronen (schweres Benzol und seine Homologen) diskutiert.

## 2. Spezies mit zwei $\pi$ -Elektronen

Zu den grundlegenden aromatischen Verbindungen mit zwei  $\pi$ -Elektronen zählen die Cyclopropenylkationen  $[\text{R}_3\text{C}_3]^+$  und die Cyclobutadien-Dikationen  $[\text{R}_4\text{C}_4]^{2+}$ . Die Strukturen und Stabilitäten dieser beiden delokalisierten cyclischen Systeme unterscheiden sich auffallend: Seit den



Akira Sekiguchi, geboren 1952 in Gunma, Japan, ist Professor für organische Chemie an der Universität von Tsukuba. Er promovierte 1981 an der Universität von Tsukuba, wo er 1978 Forschungsstipendiat, 1981 Assistent und 1982 Assistant Professor wurde. Von 1985 bis 1986 war er Forschungsstipendiat an der Universität von Wisconsin, Madison. 1987 wurde er Professor am Organosilicon Research Laboratory der Tohoku-Universität und kehrte 1996 an die Universität von Tsukuba zurück. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Organosilicium-, Organolithium- und Organogermaniumchemie sowie reaktive Intermediate.



Vladimir Ya. Lee stammt aus der Region Sachalin, Russland. Er erhielt den MSc in Chemie 1982 an der Far-Eastern State University in Wladiwostok und promovierte 1987 in organischer Chemie am Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in Moskau. Nach Forschungsaufenthalten am Korea Institute of Science and Technology in Seoul, Korea (1996) und an der Université Paul Sabatier in Toulouse, Frankreich (1997) ist er seit 1998 Assistant Professor an der Universität von Tsukuba, Japan. Er beschäftigt sich insbesondere mit hochreaktiven Spezies von Hauptgruppenelementen.

bahnbrechenden Arbeiten von Breslow<sup>[12]</sup> wurde bereits eine Reihe stabiler  $[R_3C_3]^+$ -Derivate synthetisiert, während bis heute keine  $[R_4C_4]^{2+}$ -Derivate isoliert wurden. In der Folge geben wir einen kurzen Überblick über die schweren Analoga von kationischen Spezies mit zwei  $\pi$ -Elektronen der Typen  $[R_3E_3]^+$  und  $[R_4E_4]^{2+}$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ).

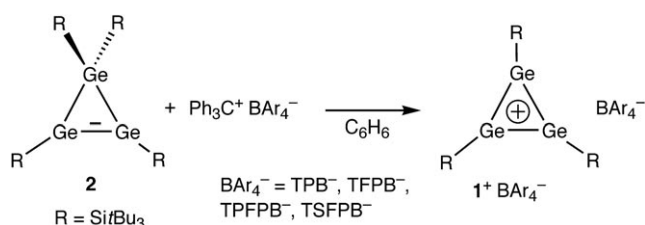
### 2.1. Schwere Analoga des Cyclopropenylum-Ions

Der Synthese der Si- und Ge-Varianten des Cyclopropenylum-Ions gingen Rechnungen von Schleyer et al. voraus, denen zufolge die Struktur des klassischen planaren  $D_{3h}$ -Cyclopropenylum-Ions auf dem B3LYP/6-311++G(2d,2p)-Niveau gegenüber der isomeren nichtplanaren, dreifach H-verbrückten  $C_{3v}$ -Struktur nur im Falle des  $[Si_3H_3]^+$ -Analogons um 23.7 kcal mol<sup>-1</sup> begünstigt ist; bei  $[Ge_3H_3]^+$ ,  $[Sn_3H_3]^+$  und  $[Pb_3H_3]^+$  ist die planare  $D_{3h}$ -Konformation auf dem B3LYP/TZ2P+-Niveau um 17.4, 32.4 bzw. 63.3 kcal mol<sup>-1</sup> stark zugunsten des verbrückten  $C_{3v}$ -Konformers destabilisiert (Tabelle 1).<sup>[13]</sup> Eine anschließende Ab-initio-MP2/6-31G\*-Untersuchung derselben Autoren ergab, dass die planare  $D_{3h}$ -Form von  $[Si_3H_3]^+$  tatsächlich auf der Potentialenergiefläche (PES) ein globales Minimum darstellt und 42.1 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber dem dreifach H-verbrückten  $C_{3v}$ -Konformer begünstigt ist;<sup>[14]</sup> die RE- und ASE-Werte der  $D_{3h}$ -Form von  $[Si_3H_3]^+$  wurden allerdings als nur als halb so groß wie die des Cyclopropenylum-Ions  $[C_3H_3]^+$  berechnet.<sup>[14]</sup>

**Tabelle 1:** Stabilität der isomeren  $[E_3H_3]^+$ -Strukturen (relative Energien angegeben in kcal mol<sup>-1</sup>, Zahl der imaginären Frequenzen in Klammern).

	$D_{3h}$	$C_{3v}$	$D_{3h}$	$D_{3h}$
C	0.0 (0)	–	–	194.8 (3)
Si	0.0 (0)	23.7 (0)	55.6 (3)	53.5 (3)
Ge	0.0 (0)	–17.4 (0)	5.5 (3)	–
Sn	0.0 (1)	–32.4 (0)	–15.7 (3)	–
Pb	0.0 (3)	–63.3 (0)	–8.1 (3)	–

Entgegen diesen theoretischen Voraussagen hat jedoch das erste schwere Analogon des Cyclopropenylum-Ions, das Cyclotrigermenylum-tetraphenylborat  $1^+TPB^-$ , das aus Cyclotrigermen **2** durch oxidative Spaltung der exocyclischen Ge-Si-Bindung mit Trityltetraphenylborat in Benzol hergestellt wurde, einer kristallographischen Analyse zufolge eine perfekt planare Struktur (Schema 1).<sup>[15]</sup> Als Folge sind alle Si-Atome der Silyl-Substituenten nahezu coplanar mit dem  $\{Ge_3\}$ -Ring, und die Substituenten an allen Ge-Atomen sind fast planar angeordnet, wobei die Summe der Bindungswinkel an den Ge-Atomen von 359.7(2) bis 359.9(2)° reicht. Der  $\{Ge_3\}$ -Ring ist ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit inneren Ge-Ge-Bindungswinkeln von 60° (Durchschnittswert) und Ge-Ge-Bindungslängen, die genau zwischen denen der Ge=Ge-Doppel- (2.239(4) Å) und Ge-Ge-Einfachbindungen (2.522(4) Å) der Vorstufe **2** liegen: 2.321(4)–2.326(4) Å.



**Schema 1.** Synthese der Cyclotrigermenylum-Derivate  $1^+BAR_4^-$ .

Diese Tatsache wurde als Beweis für die gleichmäßige Delokalisierung der positiven Ladung über die drei Ge-Atome gewertet, aus der eine planare, aromatische Struktur mit zwei  $\pi$ -Elektronen ähnlich der des Cyclopropenylum-Ions resultiert.<sup>[15a]</sup> Die Abstände der kationischen Ge-Zentren zu den nächsten Atomen des  $BPh_4^-$ -Gegenions sind groß genug, um die Möglichkeit jeglicher Kation-Anion-Wechselwirkungen auszuschließen, womit  $1^+$  im Kristall als freies Kation vorliegt.

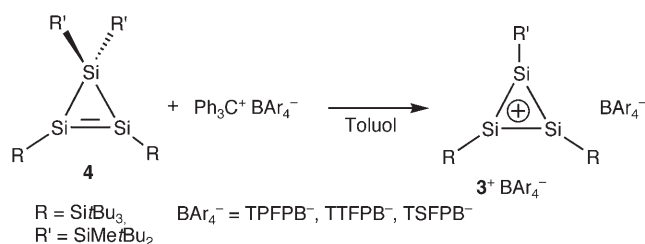
Die Diskrepanz zwischen Rechnung (nichtplanare H-verbrückte  $C_{3v}$ -Struktur)<sup>[13]</sup> und Experiment (planare aromatische  $D_{3h}$ -Struktur)<sup>[15a]</sup> ergibt sich offenbar aus dem unterschiedlichen Substitutionsmuster: kleine und leicht bewegliche H-Atome im berechneten Modell gegenüber sperrigen  $tBu_3Si$ -Gruppen der realen Verbindung, die wesentlich unbeweglicher sind und deren migratorische und verbrückende Fähigkeiten fast vernachlässigt werden können.

Außer der wichtigen kinetischen Stabilisierung des reaktiven Moleküls erfüllen die elektropositiven  $tBu_3Si$ -Gruppen eine weitere wesentliche Funktion: Sie verringern die positive Ladung an den hoch elektrophilen Ge-Atomen und tragen damit außerordentlich zur thermodynamischen Stabilisierung der Verbindung bei. Dies äußert sich als Tieffeldverschiebung der  $^{29}Si$ -NMR-Signale der Si-Substituenten ( $\delta = 64.0$  ppm in  $CD_2Cl_2$ ) und wird durch HF/6-31G\*-Rechnungen gestützt: Die Mulliken-Ladung der Ge-Atome beträgt  $-0.07$ , die der Si-Atome  $+0.64$ .<sup>[16b,c]</sup>

Über den gleichen Syntheseweg wurde  $1^+$  auch mit anderen Gegenionen synthetisiert (siehe Schema 1).<sup>[16]</sup> Solche Derivate sind in Lösung erheblich stabiler als  $1^+$  mit dem  $BPh_4^-$ -Gegenion, was die Möglichkeit zur Untersuchung der Struktur von  $1^+$  in Lösung eröffnet.  $1^+$  liegt seinem NMR-Spektrum zufolge auch in flüssiger Phase als freies Ion vor, da sein Spektrum unabhängig von Gegenion (TFPB, TFPBPB, TSFPB) und Lösungsmittel sowie fast identisch in  $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$ ,  $[D_8]Toluol$  und  $Et_2O$  ist:  $\delta = 64.0, 64.2, 64.4$  bzw.  $64.5$  ppm ( $^{29}Si$ -NMR-Signale).<sup>[16]</sup>

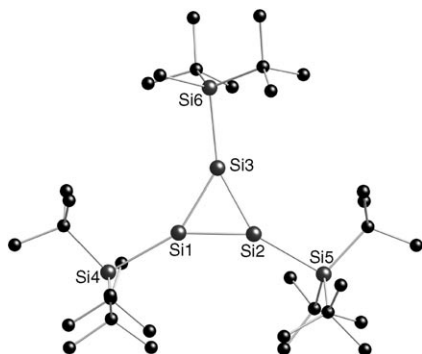
In Einklang mit theoretischen Voraussagen<sup>[14]</sup> ist die vollständige Si-Variante des Cyclotrisilenylum-Ions  $3^+$ , das voluminöse  $tBu_2MeSi$ - und  $tBu_3Si$ -Gruppen trägt, außergewöhnlich planar und dem Cyclotrigermenylum-Ion  $1^+$  relativ ähnlich. Das  $\{Si_3\}^+$ -Ion wurde über den gleichen Syntheseweg wie das  $\{Ge_3\}^+$ -Ion hergestellt,<sup>[15a]</sup> nämlich über die Elektronen-Oxidation des Cyclotrisilens **4** mit  $Ph_3C^+BAR_4^-$  (Schema 2).<sup>[17]</sup>

Durch Röntgenkristallographie und NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass an  $3^+$  im Kristall und in Lösung keine nennenswerte Koordination von externen Nucleophilen (Gegenion oder Lösungsmittel) stattfindet. NMR-Spek-



**Schema 2.** Synthese der Cyclotrisilenylium-Derivate  $3^+ \text{BAR}_4^-$ .

troskopie ergab, dass die chemischen Verschiebungen von  $3^+$  unabhängig vom Gegenion (TPFPB, TSFPB, TTFPB) und vom Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Chlorbenzol) sind. Die Bildung der positiven Ladungen an den Gerüst-Si-Atomen war deutlich sichtbar an ihren tieffeldverschobenen Signalen:  $\delta = 284.6$  und  $288.1$  ppm, d. h., sie liegen im stark geschirmten Bereich, der typisch für nichtkoordinierte Silyl-Kationen ist (der berechnete Wert für das Modell  $[(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}]^+$  beträgt  $\delta = 300.9$  ppm). Die Cyclopropenylium-artige Delokalisierung der zwei  $\pi$ -Elektronen über den gesamten  $\{\text{Si}_3\}$ -Ring wird ferner durch die besonderen Struktureigenschaften von  $3^+$  belegt: die gleichseitig dreieckige Form mit inneren Si-Si-Bindungswinkeln von nahezu  $60^\circ$  im Durchschnitt sowie die Längen der endocyclischen Si-Si-Bindungen von durchschnittlich  $2.217(3)$  Å, die zwischen denen der Si=Si-Doppel- ( $2.1612(8)$  Å) und Si-Si-Einfachbindungen ( $\varnothing$ :  $2.3728(8)$  Å) der Vorstufe **4** liegen (Abbildung 1).<sup>[17]</sup>



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $3^+$  (Crystal-Maker-Darstellung; TSFPB<sup>−</sup>, Kristallmoleküle und Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

## 2.2. Schwere Analoga des Cyclobutadien-Dikations

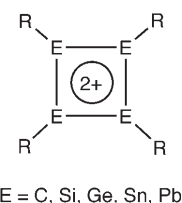
Das erste organische Cyclobutadien-Dikation (Schema 3:  $\text{E} = \text{C}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) wurde von Olah et al. spektroskopisch bei der Ionisierung von 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten in einer  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ -Lösung bei  $-75^\circ\text{C}$  beobachtet,<sup>[18]</sup> die anschließend auch Tetraphenyl-,<sup>[19]</sup> 1,2-Difluor-3,4-diphenyl-<sup>[20]</sup> und 1,2-Diphenylcyclobutadien-Dikationen<sup>[20]</sup> unter Bedingungen synthetisierten, bei denen diese Ionen stabil waren. Allerdings gelang keine Synthese entsprechender Verbindungen, die auch bei Raumtemperatur stabil sind, weshalb keine ausreichenden Strukturinformationen für eine Diskussion ihres Bindungscharakters verfügbar sind.

Gemäß Ab-initio-Rechnungen zum Tetramethylcyclobutadien-Dikation (Schema 3:  $\text{E} = \text{C}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) ist die planare  $D_{4h}$ -Struktur ein Übergangszustand für die Inversion der gefalteten  $D_{2d}$ -Struktur (Faltungswinkel  $39^\circ$ ) mit einer Inversionsbarriere von ca.  $7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[21a]</sup> Die planare  $D_{4h}$ -Struktur ist wegen ungünstiger 1,3-antibindender Wechselwirkungen gegenüber der gewellten  $D_{2d}$ -Struktur destabilisiert.<sup>[21]</sup> Zudem stimmen die experimentellen chemischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von  $[(\text{MeC})_4]^+$  besser mit den berechneten Werten der  $D_{2d}$ - als mit denen der  $D_{4h}$ -Struktur überein.<sup>[20, 21a, 22, 23]</sup> Somit gelangte man zu dem Schluss, dass in doppelt geladenen Vierringsystemen wie dem Cyclobutadien-Dikation oder -Dianion die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Ladungen den Vorteil, der aus der  $\pi$ -Delokalisierung resultiert, überwiegt und so die Effekte der aromatischen Hückel-Stabilisierung aufhebt.<sup>[21a, 24, 25]</sup> Die neuesten Rechnungen von Schleyer et al. stützen die bisherigen Schlussfolgerungen und bestätigen für das Cyclobutadien-Dikation und dessen Alkyl-Derivate die Bevorzugung gefalteter Strukturen (Schema 3:  $\text{E} = \text{C}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl), die aber NICS(0)-Rechnungen zufolge trotzdem aromatisch sind:  $-9.0$  (unsubstituiertes Cyclobutadien-Dikation,  $D_{2d}$ -Minimumstruktur),  $-17.2$  (Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Dikation,  $C_2$ -Minimumstruktur).<sup>[26]</sup>

Bis heute sind keine experimentellen Informationen über stabile Derivate des  $\text{cyclo-}[\text{E}_4\text{R}_4]^{2+}$ -Typs mit  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  verfügbar. Rechnungen zum Tetrasilacyclobutadien-Dikation (Schema 3:  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) ergaben, dass das stabilste Isomer auf der  $[\text{Si}_4\text{H}_4]^{2+}$ -PES eine leicht gewellte ( $9.0^\circ$ )  $D_{2d}$ -Struktur aufweist, ähnlich wie das Cyclobutadien-Dikation (Schema 3:  $\text{E} = \text{C}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ );  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2+}$  ist allerdings wesentlich stärker gewellt ( $32.5^\circ$ ) als  $[\text{Si}_4\text{H}_4]^{2+}$ .<sup>[27, 28]</sup> Trotz der nichtplanaren Struktur sind sämtliche Si-Si-Bindungen im Tetrasilacyclobutadien-Dikation äquivalent ( $2.268$  Å), ein Hinweis auf Elektronendelokalisierung und folglich Zwei- $\pi$ -Elektronen-Aromatizität.<sup>[27, 28]</sup> Zur Synthese von  $[\text{Si}_4\text{H}_4]^{2+}$  (und seinen schweren Analoga) sind eine Zwei-Elektronen-Oxidation von Tetrasilacyclobutadien oder eine oxidative Dehalogenierung von Dihalogentetrasilacyclobuten denkbar. Diese Synthesestrategien eignen sich allerdings nur begrenzt, da die Reaktanten (insbesondere Tetrasilacyclobutadien) kaum verfügbar sind und damit ebenfalls die Ausarbeitung spezieller experimenteller Methoden erfordern.

## 3. Spezies mit sechs $\pi$ -Elektronen

Verbindungen mit sechs  $\pi$ -Elektronen lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen: neutral (Benzol und seine Homologen) und geladen [anionisch (Cyclopentadienid-Ion, Cyclobutadien-Dianion) und kationisch (Cycloheptatrienylium(Tropylium)-Ion, Cyclooctatetraen-Dikation)]. Die Stabilität der neutralen aromatischen Verbindungen macht sie üblicherweise chemisch inert, während die geladenen Ver-



**Schema 3.** Das Cyclobutadien-Dikation sowie seine Si-, Ge-, Sn- und Pb-Analoga.

bindungen trotz ihrer thermodynamischen Stabilisierung durch  $\pi$ -Delokalisierung hoch reaktiv sind. Die Synthese geladener Arene unterscheidet sich stark von derjenigen klassischer neutraler Arene. In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit den aktuellen Fortschritten auf dem Gebiet der stabilen schweren Analoga des Benzols, des Cyclopentadienid-Ions, des Cyclobutadien-Dianions und des Tropylium-Ions.<sup>[29]</sup>

### 3.1. Schwere Analoga von Benzol und seinen Homologen

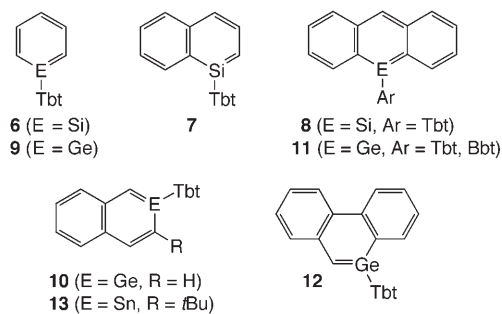
Die Chemie der neutralen schweren Arene, d.h. der schweren Analoga von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren, wurde bereits von Tokitoh ausführlich besprochen;<sup>[11]</sup> daher geben wir hier lediglich einen kurzen Überblick. Trotz des lange bestehenden Interesses an Silabenzol und seinen schwereren Analoga<sup>[30]</sup> gelang die Isolierung der ersten stabilen Silaarene erst vor einem Jahrzehnt. Zuvor hatten Märkl und Schlosser das 1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silabenzol hergestellt und NMR-spektroskopisch beobachtet<sup>[31]</sup> – allerdings war das so erhaltene Silabenzol-Derivat nur bei Temperaturen unterhalb von  $-100^\circ\text{C}$  stabil; wie das Hochfeld- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 26.8$  ppm belegte, war es zudem offenbar durch das nucleophile Lösungsmittel (THF) koordiniert.

Das erste bei Raumtemperatur stabile Silaarene, das 2-Silanaphthalin **5**, stellten Tokitoh et al. 1997 her.<sup>[32]</sup> **5** wurde durch dehydrohalogenierende Reduktion der Bromsilan-Vorstufe mit *t*BuLi in Hexan synthetisiert, wobei die kinetische Stabilisierung des hoch reaktiven Moleküls durch die sperrige Tbt-Gruppe entscheidend war (Schema 4).



**Schema 4.** Synthese des 2-Silanaphthalin-Derivats **5**.

Nach der gleichen Synthesestrategie unter Verwendung von Tbt- und Bbt-Gruppen stellten dieselben Autoren eine Reihe weiterer stabiler Silaarene her, darunter das Silabenzol **6**,<sup>[33]</sup> das 1-Silanaphthalin **7**<sup>[34]</sup> und das 9-Silaanthracen **8**<sup>[35]</sup> (Schema 5). In der Gruppe 14 wird eine kinetische Stabilisierung hin zu den schweren Elementen immer schwieriger,



**Schema 5.** Stabile schwere Analoga von Benzol, 2-Naphthalin, Anthracen und Phenanthren.

was die allgemeine Tendenz der schwereren Elemente (besonders von Sn und Pb) widerspiegelt, nur widerwillig eine s,p-Hybridisierung einzugehen und Mehrfachbindungen zu bilden. Dementsprechend wurden bereits mehrere germanaromatische Derivate als stabile Verbindungen synthetisiert, z.B. Germabenzol **9**,<sup>[36]</sup> 2-Germanaphthalin **10**,<sup>[37]</sup> 9-Germananthracen **11** und 9-Germaphenanthren **12**,<sup>[38]</sup> dagegen beschränkt sich die Zahl der stabilen zinnaromatischen Verbindungen auf das 2-Zinnaphthalin-Derivat **13**<sup>[39]</sup> (Schema 5). Die Synthese eines stabilen Zinnbenzol-Derivats gelang bisher noch nicht. Der Versuch einer Synthese von 9-Zinnphenanthren führte zur Bildung seines Kopf-Schwanz-Dimers, allerdings wurde durch Abfangreaktionen bei  $-78^\circ\text{C}$  9-Zinnphenanthren als Intermediat bestätigt.<sup>[40]</sup> Bisher kennt man keine stabilen aromatischen Pb-Heterocyclen.

Die grundlegende Frage ist nun, wie sich die Aromatizität von Sila- und Germabenzol sowie ihren Analoga im Vergleich zu der ihrer Kohlenstoff-Gegenstücke verhält. Die Anforderungen des strukturellen Aromatizitätskriteriums sind bei den oben diskutierten Sila-, Germa- und Zinnarenen erfüllt: Alle haben fast planare Ringe, die Umgebung der Si-, Ge- und Sn-Atome ist trigonal-planar, und die Längen der C-C-Bindungen im Ring sind nahezu identisch (außer bei den 2-Sila- und 2-Germanaphthalin-Derivaten **5** und **10**, bei denen die Bindungen, ähnlich wie bei Naphthalin, etwas alternieren; Schema 5). Die berechneten Raumstrukturen dieser Verbindungen sind ausreichend in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Die Gerüstatome sind in charakteristischer Weise entschirmt – ein Hinweis auf die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung dieser Atome, die aus ihren  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren [ $\delta = 93.6$  (**6**),<sup>[33a]</sup> 91.7 (**7**),<sup>[34a]</sup> 87.3 (**5**),<sup>[32a]</sup> 87.2 ppm (**8**)<sup>[35]</sup>] und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren [ $\delta = 264$  ppm (**13**)<sup>[39]</sup>] zu erkennen ist (Schema 5). Infolgedessen befinden sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Ring-Kohlenstoffatome in der für aromatische Verbindungen typischen Region. Die gleichzeitige Entschirmung der Ringprotonen weist auf einen diamagnetischen Ringstrom hin, ein weiteres Zeichen von Aromatizität.<sup>[11]</sup>

Demgemäß liefert die NICS(1)-Rechnung negative Werte für unsubstituierte schwere Modellarene (Tabelle 2).<sup>[11]</sup> Negative NICS(1)-Werte weisen auf das Vorliegen eines magnetischen Ringstromes hin, was auch durch Rechnungen zur Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität belegt wurde, die große negative  $A$ -Werte für Germabenzol und 2-Germanaphthalin ergaben ( $-19.5$  bzw.  $-27.9$ ), vergleichbar mit denen für Benzol und Naphthalin ( $-22.7$  bzw.  $-30.4$ ).<sup>[11b]</sup> Die Werte der ASE für Sila- und Germabenzol wurden als nahezu

**Tabelle 2:** Berechnete NICS(1)-Werte für die Modellverbindungen unsubstituierter schwerer Arene.<sup>[a]</sup>

Aren	NICS(1)
Silabenzol	−9.1
Germabenzol	−9.0
1-Silanaphthalin	−9.1
2-Silanaphthalin	−9.4
2-Germanaphthalin	−9.3
9-Silaanthracen	−11.0

[a] Werte der organischen Stammverbindungen:  $-11.1$  (Benzol),  $-11.5$  (Naphthalin),  $-13.7$  (Anthracen).

identisch mit denen der Stammverbindung Benzol abgeschätzt: 34,0 und 33,8 kcal mol<sup>-1</sup> gegenüber 34,1 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[11a]</sup> Die Schlussfolgerung der Autoren war daher, dass die Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthren-Analoga mit Si, Ge und Sn ausgeprägt aromatisch sind.<sup>[11]</sup>

Die Elektronenspektren der schweren Arene sind erwartungsgemäß gegenüber denen der organischen Stammverbindungen rotverschoben, was die Abnahme der HOMO-LUMO-Energielücken widerspiegelt: 331 (6) und 326 nm (9) gegenüber 256 nm (Benzol); 378 (7), 387 (5) und 386 nm (10) gegenüber 312 nm (Naphthalin); 503 (8) und 520 nm (11) gegenüber 375 nm (Anthracen) (Schema 5).<sup>[11,38]</sup>

### 3.2. Schwere Analoga des Cyclopentadienid-Ions

Das Cyclopentadienid-Ion, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, gehorcht der Hückelschen (4n + 2)-π-Elektronenregel und ist aromatisch.<sup>[5]</sup> Die Deprotonierung von Cyclopentadien, mit pK<sub>s</sub> = 16,0 einer der acidesten Kohlenwasserstoffe,<sup>[41]</sup> ist thermodynamisch begünstigt, da sie ein aromatisches System mit sechs π-Elektronen erzeugt, die allesamt bindende Orbitale besetzen (Abbildung 2). Sämtliche spektroskopischen (IR, Raman,

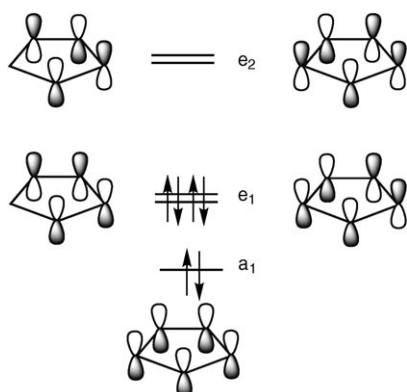


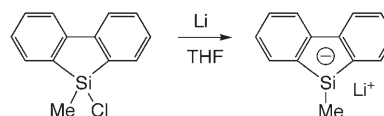
Abbildung 2. π-MO-Diagramm von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>.

NMR) und Kristallstrukturdaten lassen auf eine planare Struktur mit D<sub>5h</sub>-Symmetrie und vollständiger Delokalisation schließen, deren Aromatizitätsgrad niedriger, aber noch ähnlich dem von Benzol ist: 80–90 % gemäß einer Abschätzung auf der Basis des magnetischen Kriteriums.<sup>[42]</sup>

Erstmals von Thiele 1901 durch Reduktion von Cyclopentadien mit Kalium in Benzol synthetisiert, ist das Cyclopentadienid-Ion eine der ältesten bekannten aromatischen Verbindungen.<sup>[43]</sup> Mittlerweile ist die Zahl der experimentellen Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Cyclopentadienid-Ions (hauptsächlich Alkalimetallsalze) enorm, wie auch die Zahl der präparativen Anwendungen dieser Derivate in der Koordinationschemie von Hauptgruppenelementen und besonders von Übergangsmetallen.

Analoga des Cyclopentadienid-Ions, die ein schweres Element der Gruppe 14 (Si–Sn) enthalten, wurden sowohl experimentell als auch rechnerisch untersucht.<sup>[44]</sup> Das erste Silacyclopentadienid-Ion wurde 1958 von Gilman und Gorsich durch Reduktion von 1-Chlor-1-methylsilfluoren mit

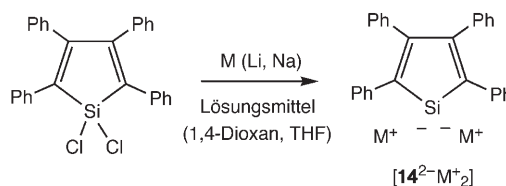
Lithium synthetisiert (Schema 6).<sup>[45]</sup> Seither hat sich das Forschungsgebiet derartiger Silacyclopentadienid-Ionen (und ihrer Germanium- und Zinn-Kongeneren) außerordentlich entwickelt;<sup>[46]</sup> dagegen war die Aromatizität solcher anioni-



Schema 6. Synthese des Silacyclopentadienid-Derivats von Gilman und Gorsich.<sup>[45]</sup>

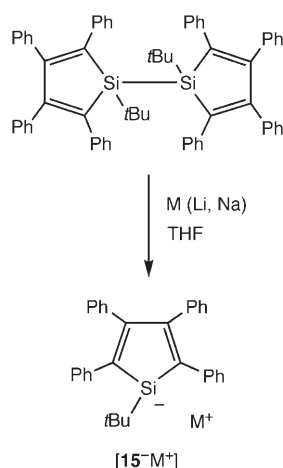
scher Spezies, die formal den Anforderungen der Hückel-Regel genügen, bis zu den frühen 1990er Jahren fast unerforscht. Nur zwei theoretische Artikel wurden Mitte der 1980er Jahre zu diesem Thema veröffentlicht, die noch dazu zu widersprüchlichen Schlussfolgerungen kamen. Der erste Beitrag von Gordon et al., deren Rechnungen auf dem niedrigen HF/STO-2G-Niveau basierten, sagte eine planare C<sub>2v</sub>-Struktur für das Silacyclopentadienid-Ion, [Si<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, sowie eine Aromatizität von ca. 25 % derjenigen von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> voraus.<sup>[47]</sup> Die Rechnungen von Damewood auf dem höheren HF/6-31G\*-Niveau sprachen hingegen für eine pyramidale C<sub>s</sub>-Minimumstruktur von [Si<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, während die planare C<sub>2v</sub>-Struktur ein Übergangszustand für die pyramidale Inversion am Silicium-Atom ist.<sup>[48]</sup> Damewood kam damit zu dem Schluss, dass der Aromatizitätsgrad des Silacyclopentadienid-Ions nur ca. 3 % von dem des Cyclopentadienid-Ions beträgt.<sup>[48]</sup>

Ein Beitrag der Arbeitsgruppe von Joo<sup>[49]</sup> war der Ausgangspunkt für eine intensive Erforschung der Derivate des Silacyclopentadienid-Ions in den 1990er Jahren. Joo et al. berichteten über die Herstellung von [14<sup>2-</sup>Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup> durch Reduktion von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien mit metallischem Natrium in Dioxan (Schema 7: M = Na, Lösungsmittel = 1,4-Dioxan).<sup>[49]</sup>



Schema 7. Bildung von [14<sup>2-</sup>M<sup>+</sup>].

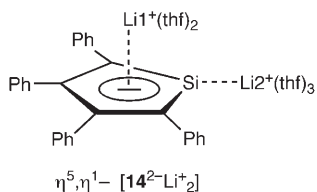
Den nächsten bahnbrechenden Beitrag leisteten Boudjouk und Hong, die [15<sup>-</sup>M<sup>+</sup>] (M = Li, Na) durch Spaltung der exocyclischen Si-Si-Bindung von Bis(1-*tert*-butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadienyl) mit Lithium oder Natrium synthetisierten (Schema 8).<sup>[50]</sup> Gestützt auf die Tendenzen in den chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum nach der Reduktion (hauptsächlich wird eine Entschirmung der Si-Gerüstatome beobachtet) schlugen Boudjouk et al. eine signifikante Delokalisierung der negativen Ladung über den Fünfring und mithin einen aromatischen Charakter des Ions vor.<sup>[50]</sup>



**Schema 8.** Bildung von [15<sup>−</sup>M<sup>+</sup>].

Durch Reduktion eines 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiens mit Lithium unter Ultraschalleinstrahlung stellten Boudjouk und Mitarbeiter [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> her, dessen NMR-Signale charakteristisch für eine aromatische Verbindung sind: Infolge der Reduktion beobachtet man eine erhebliche Entschirmung des Si-Atoms ( $\Delta\delta = 61.7$  ppm) und eine Abschirmung der C-Gerüst-atome (Schema 7: M = Li, Lösungsmittel = THF).<sup>[51]</sup> Die gleiche Verbindung [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> wurde später von West et al. isoliert und strukturell charakterisiert; den Autoren zufolge liegt ein im Wesentlichen ungefalteter Fünfring mit einer fast planaren Umgebung am Si-Atom und nahezu gleich langen C-C-Bindungen (1.426–1.448 Å) vor, was eine  $\pi$ -Delokalisierung voraussetzt.<sup>[52]</sup>

Die ungewöhnlichste Struktureigenschaft dieses Dianions ist die Art der Koordination beider Li-Ionen: Während Li1 durch den Fünfring  $\eta^5$ -koordiniert ist (wie es für ein delokalisiertes System zu erwarten wäre), ist Li2 ausschließlich durch das Si-Atom  $\eta^1$ -koordiniert (Schema 9). Die beglei-

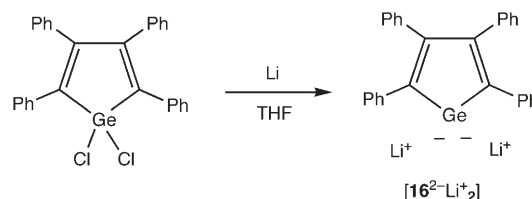


**Schema 9.** Struktur von [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> im Festkörper.

tenden Rechnungen lieferten zwei Dilithium-Derivate als Minimumstrukturen der PES: Die erste entsprach der experimentellen  $\eta^5$ -Li,  $\eta^1$ -Li-Struktur; die zweite mit  $C_{2v}$ -Symmetrie enthielt die Li-Ionen ober- und unterhalb der Ringebene ( $\eta^5$ -Li,  $\eta^5$ -Li-Struktur) und repräsentierte eine „inverse Sandwichstruktur“. Die zweite Struktur ist um 21 kcal mol<sup>−1</sup> stabiler als die erste, wobei aber Effekte der Solvation sowie von Kristallpackungskräften nicht berücksichtigt wurden. Experimentell verwirklicht wurden die beiden  $\eta^5, \eta^1$ - und  $\eta^5, \eta^5$ -Strukturen durch die Synthese der Germanium-Verbindung [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>, hergestellt durch Reduktion von 1,1-Di-

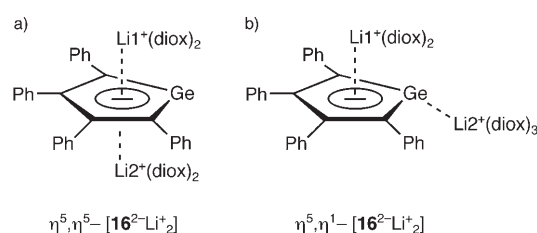
chlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien mit Lithium (Schema 10).<sup>[53]</sup>

Abhängig von der Kristallisationstemperatur kristallisiert [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> in zwei strukturell verschiedenen Formen: Die



**Schema 10.** Synthese von [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>.

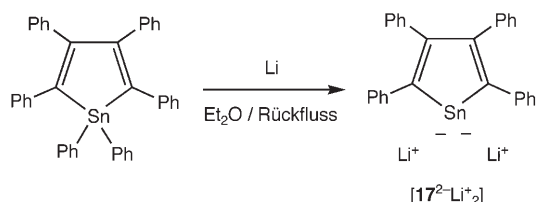
Kristallisation aus Dioxan bei −20°C erzeugt eine „inverse Sandwich- $\eta^5, \eta^5$ -Struktur“ von [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> (Schema 11 a), in der die beiden Li-Ionen ober- und unterhalb des Fünfringes an-



**Schema 11.** Strukturen von [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> im Festkörper; diox = Dioxan.

geordnet sind. Demgegenüber liefert die Kristallisation bei Raumtemperatur die  $\eta^5, \eta^1$ -Struktur von [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> (Schema 11 b). Diese Form ähnelt sehr dem oben besprochenen [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>; einziger Unterschied ist die Umgebung des Heteroatoms: pyramidal am Ge-Atom bei 16<sup>2−</sup><sup>[53]</sup> und fast planar am Si-Atom bei 14<sup>2−</sup>.<sup>[52]</sup> Zum Vergleich: Die symmetrische  $\eta^5, \eta^5$ -Struktur des unsubstituierten Germacyclopentadiendiid-Ions ist Rechnungen zufolge 25 kcal mol<sup>−1</sup> günstiger als die  $\eta^5, \eta^1$ -Struktur und ähnelt wiederum der Struktur von [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>. Rechnungen und Experimente ergaben, dass in den  $\eta^5, \eta^1$ - und  $\eta^5, \eta^5$ -Strukturen von [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> die Gerüst-C-C-Bindungen fast identisch sind. Daraus schlossen die Autoren auf einen hohen Grad an Aromatizität; tatsächlich wurde eine ASE von 13.0 kcal mol<sup>−1</sup> für das unsubstituierte [GeC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> aus der isodesmischen Reaktion berechnet.<sup>[53]</sup> Die gleiche Schlussfolgerung war schon zuvor von Boudjouk und Hong aufgrund ihrer <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezogen worden.<sup>[54]</sup>

[17<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>, das Zinnanalogon von [14<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> und [16<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub>, wurde von Saito et al. durch die Reduktion von Bis(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-stannacyclopentadienyl) oder Hexaphenyl-1-stannacyclopentadien mit Lithium hergestellt (Schema 12).<sup>[55]</sup> [17<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> liegt in einer einzigen Strukturmodifikation vom  $\eta^5, \eta^5$ -Typ mit fast äquivalenten Gerüst-C-C-Bindungen von 1.422(6)–1.446(6) Å Länge und einem planaren Fünfring vor, was kennzeichnend für den aromatischen Charakter der Verbindung ist.<sup>[55c]</sup> Rechnungen an [17<sup>2−</sup>Li<sup>+</sup>]<sub>2</sub> offenbarten zwei Minimumstrukturen: eine  $\eta^5, \eta^1$ -Struktur mit  $C_1$ - sowie eine  $\eta^5, \eta^5$ -Struktur mit  $C_2$ -Symmetrie,



**Schema 12.** Synthese von  $[17^2\text{-Li}^+]_2$ .

von denen die zweite gut mit der experimentellen Struktur übereinstimmt und um  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstiger als die erste ist.

Die Delokalisierung der negativen Ladung nach der Reduktion zeigt sich auch an der merklichen Entschirmung des Sn-Atoms um  $\Delta\delta = 251.3 \text{ ppm}$  (dieselbe Tendenz ist auch bei  $[14^2\text{-Li}^+]_2$  erkennbar).<sup>[55c]</sup> Entscheidend ist das für aromatische Systeme typische  $^7\text{Li}$ -Signal von  $[17^2\text{-Li}^+]_2$  bei hohem Feld ( $\delta = -4.36 \text{ ppm}$ ), was auch durch NICS(1)-Rechnungen gestützt wird, die einen negativen Wert von  $-5.96$  ergeben. Der Aromatizitätsgrad von  $[17^2\text{-Li}^+]_2$  sollte jedoch kleiner als der seiner Silicium- und Germanium-Analoga  $[14^2\text{-Li}^+]_2$  bzw.  $[16^2\text{-Li}^+]_2$  sein.<sup>[55c]</sup>

In der Folge der Pionierarbeiten von Boudjouk, West et al. wurden einige weitere interessante Beispiele anionischer Heterocyclusen beschrieben, die Sila-, Germa- oder Stannacyclopentadien-Bausteine enthalten und, gemessen an ihren Struktureigenschaften (Planarität, C-C-Bindungsausgleich im Cyclus, „inverse Sandwich-Konfiguration“) eine höhere oder niedrigere  $6\pi$ -Elektronen-Aromatizität aufweisen. Zu diesen Beispielen zählen ausschließlich dianionische Spezies (Tabelle 3).<sup>[56–65]</sup>

**Tabelle 3:** Aromatische dianionische Derivate, die Sila-, Germa- oder Stannacyclopentadien-Fragmente enthalten.

Verbindung	Lit.
Dikalium-2,3,4,5-tetramethyl-1-silacyclopentadiendiid	[56]
Dikalium-2,3,4,5-tetramethyl-1-germacyclopentadiendiid	[56b]
Dilithium-3- <i>n</i> -butyl-2-phenyl-1-silaindendiid	[57]
Dinatrium-3- <i>n</i> -butyl-2-phenyl-1-silaindendiid	[57]
Dikalium-1-silafluorendi	[58, 59]
Dilithium-2,3,4,5-tetraethyl-1-germacyclopentadiendiid (entsprechendes dianionisches Trimer)	[60] ([61])
Dilithium-2,3-diphenyl-1-germaindendiid	[62]
Dinatrium-2,3-diphenyl-1-germaindendiid	[62]
Dikalium-9-germafluorendi	[63]
Dilithium-3- <i>n</i> -butyl-2-phenyl-1-stannaindendiid	[64]
Dikalium-9-stannafluorendi	[65]

Dagegen sind für die Monoanionen der schweren Cyclopentadienid-Derivate nur lokalisierte, nichtaromatische Strukturen bekannt, die durch ein Gruppe-14-Element mit pyramidalen Umgebung, eine ausgeprägte Alternation der C-C-Bindungen in den Fünfringen und eine spezifische  $\eta^1$ -Koordination der Gegenkationen durch die Gruppe-14-Elemente gekennzeichnet sind (Tabelle 4).<sup>[56, 66–68]</sup> Nach der Koordination solcher monoanionischer schwerer Cyclopentadienid-Ionen an Übergangsmetall-Fragmente findet man jedoch eine erhebliche  $\pi$ -Delokalisierung und Aromatisierung der Fünfringe, die sich in einer Planarisierung an dem

**Tabelle 4:** Nichtaromatische anionische Derivate, die Sila- und Germacyclopentadien-Fragmente enthalten.

Verbindung	Lit.
1-Lithium-1-methyl-1-silafluorenid	[66]
1,2-Bis(1-lithium-3- <i>n</i> -butyl-2-phenyl-1-silaindenyl)ethan	[67]
Lithium-1-tris(trimethylsilyl)silyl-2,3,4,5-tetramethyl-1-germacyclopentadienid	[56b, 68]
Lithium-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3,4,5-tetramethyl-1-germacyclopentadienid	[56b]
Natrium-1,2,3,4,5-pentamethyl-1-germacyclopentadienid	[56]
Kalium-1-trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethyl-1-silacyclopentadienid	[56b]

schweren Gruppe-14-Element und dem Ausgleich der C-C-Bindungslängen äußert. Ein derartiges Phänomen beschrieben erstmals Tilley und Mitarbeiter, die eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen mit Sila- oder Germacyclopentadien-Liganden herstellten.<sup>[69]</sup>

Den wichtigsten Beitrag zur Aufklärung der Aromatizität der schweren Analoga des Cyclopentadienid-Ions leisteten Schleyer und Mitarbeiter mit einer Reihe von Aufsätzen Mitte der 1990er Jahre.<sup>[70, 71]</sup> Systematische Rechnungen zu den Analoga des Cyclopentadienid-Ions,  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{EH}]^-$ , und des Cyclopentadiendiid-Ions,  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{E}]^{2-}$ , mit  $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  sowie ihren Lithium-Derivaten ergaben eine merkliche Aromatizität.<sup>[70]</sup> Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zu früher veröffentlichten Ergebnissen von Rechnungen auf niedrigerem Niveau, die einen kleinen<sup>[47]</sup> oder fast vernachlässigbaren<sup>[48]</sup> Aromatizitätsgrad für das Silacyclopentadienid-Ion vorausgesagt hatten.

Den Rechnungen von Schleyer et al. zufolge sind die ASE- und  $\Delta$ -Werte von  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{SiH}]^-$  halb so groß wie die von  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ .<sup>[70a]</sup> Außerdem erhöht die  $\eta^5$ -Koordination des  $\text{Li}^+$ -Ions durch den Silacyclopentadienid-Ring erheblich dessen Aromatizität (verglichen mit der des „nackten“  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{SiH}]^-$ ). Dies manifestiert sich in der Planarisierung der Si-Umgebung, einem merklichen Ausgleich der C-C-Bindungslängen im Ring, einem Anstieg in der ASE von  $\eta^5\text{-Li-Silacyclopentadienid}$  auf bis zu 80 % (gegenüber der von  $\eta^5\text{-Li-Cyclopentadienid}$ ) sowie im Anstieg des  $\Delta$ -Wertes von  $\eta^5\text{-Li-Silacyclopentadienid}$  auf die Größe des Wertes von  $\eta^5\text{-Li-Cyclopentadienid}$  ( $-14.1$  gegenüber  $-14.5 \text{ ppm}$ ).<sup>[70b]</sup> Die Bewertungen der strukturellen, energetischen und magnetischen Kriterien führen damit alle zum gleichen Fazit: Das  $\eta^5\text{-Li-Silacyclopentadienid}$  ist hoch aromatisch, sogar mehr als das Silacyclopentadienid-Ion selbst.

Auch das Dianion  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{Si}]^{2-}$  und seine Alkalimetallsalze  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SiLi}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SiNa}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SiK}_2$  stellten sich als hoch aromatisch heraus.<sup>[70c]</sup> Diese drei Derivate haben somit „inverse  $\eta^5, \eta^5$ -Sandwich-Strukturen“, deren ausgeglichene C-C-Bindungslängen ein Zeichen für stark delokalisierte Strukturen sind und deren sehr negative  $\Delta$ -Werte auf starke aromatische Ringströme hinweisen, die für die Abschirmung des Li-Kerns in  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SiLi}_2$  verantwortlich sind (der berechnete  $\delta$ -Wert des  $^7\text{Li}$ -NMR-Signals beträgt  $\delta = -7.7 \text{ ppm}$ ).<sup>[70c]</sup>

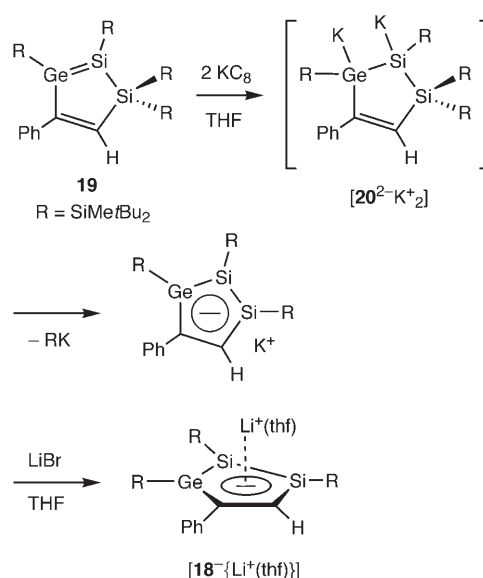
Goldfuss und Schleyer untersuchten den Einfluss des Gruppe-14-Elements auf den Aromatizitätsgrad der Mono- und Dianionen.<sup>[70d]</sup> Demnach sinkt die Aromatizität der  $\text{C}_5$ -

symmetrischen Monoanionen  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{EH}]^-$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) in der Gruppe 14 von  $\text{E} = \text{C}$  zu  $\text{Pb}$  wegen der zunehmenden Pyramidalität am E-Zentrum und der zunehmenden Inversionsbarrieren. Die planaren  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Strukturen sind bedeutend aromatischer als die pyramidalen  $\text{C}_s$ -symmetrischen – sie entsprechen allerdings nur Übergangsstrukturen bei der Inversion. Im Gegensatz dazu ist die Aromatizität der Dianionen  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{E}]^{2-}$  und ihrer Dilithium-Derivate  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ELi}_2$ , bei denen keine Pyramidalisierung stattfindet, bei allen Gruppe-14-Elementen bemerkenswert konstant.<sup>[70d]</sup> Unter allen berechneten Strukturen waren die Dilithiumsalze  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ELi}_2$  am aromatischsten, sogar stärker als die freien Dianionen  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{E}]^{2-}$ .

Ein Analogon des Cyclopentadienid-Ions, dessen Gerüst vollständig aus Atomen eines schweren Gruppe-14-Elements besteht, wurde von Schleyer und Mitarbeitern rechnerisch untersucht: das Pentasilacyclopentadienid-Ion,  $[\text{Si}_5\text{H}_5]^-$ .<sup>[25]</sup> Die Autoren fanden auf der PES zwei nichtplanare, energiegleiche Minimumstrukturen mit  $\text{C}_s$ - und  $\text{C}_2$ -Symmetrie, während die planare, delokalisierte  $\text{D}_{5h}$ -Struktur energetisch um  $8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Der ASE-Wert für  $\text{C}_s$ -symmetrisches  $[\text{Si}_5\text{H}_5]^-$  wurde aus der isodesmischen Gleichung zu  $52.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet – ein Wert, der kleiner ist als die für  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  berechneten  $84.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  und damit auf eine wesentlich geringere Aromatizität hinweist.<sup>[25]</sup> Dieser Wert ist aber immer noch viel größer als der von  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{SiH}]^-$  ( $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), der anhand einer analogen isodesmischen Reaktion berechnet wurde.<sup>[48]</sup> Entsprechende Persilacyclopentadienid-Derivate,  $[\text{R}_5\text{Si}_5]^-$ , und ihre schweren Analoga  $[\text{R}_5\text{E}_5]^-$  ( $\text{R} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) konnten allerdings bisher experimentell nicht realisiert werden und bleiben daher ein interessantes Synthesziel.

Diesem Ziel am nächsten kamen kürzlich Sekiguchi und Mitarbeiter, die über das erste Analogon des Cyclopentadienid-Ions berichteten, das immerhin drei schwere Gruppe-14-Elemente im Ring enthält: zwei Si-Atome und ein Ge-Atom.<sup>[72]</sup> Diese Verbindung,  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$ , wurde in Form hellorangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 34 % erhalten. Ausgehend vom Metallacyclopentadien **19**, das eine  $\text{Si}=\text{Ge}-\text{C}=\text{C}$ -Dien-Einheit<sup>[73]</sup> aufweist, wurde es durch Reduktion mit  $\text{KC}_8$  und anschließenden Austausch des Gegenions von  $\text{K}^+$  zu  $\text{Li}^+$  durch Umsetzung mit  $\text{LiBr}$  hergestellt (Schema 13).<sup>[72]</sup> Der erste Schritt der Reaktion ist vermutlich die Zwei-Elektronen-Reduktion der  $\text{Si}=\text{Ge}$ -Doppelbindung (das LUMO von **19** ist größtenteils im  $\text{Si}=\text{Ge}-\pi^*$ -Orbital lokalisiert), gefolgt von der  $\beta$ -Eliminierung von  $t\text{Bu}_2\text{MeSiK}$ . Die treibende Kraft des letzten Schrittes wäre ein Abbau der elektrostatischen Abstoßung zwischen den beiden negativen Ladungen in  $[\mathbf{20}^{2-} \text{K}^+_2]$  und die Bildung des 6- $\pi$ -Elektronen-Systems.

$[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  hat eindeutig eine delokalisierte Struktur (Abbildung 3). Eine Diskussion des Bindungslängenausgleichs im Ring erübrigt sich, da **18**<sup>−</sup> über mehrere unterschiedliche Gerüstatome verfügt (zwei C-, zwei Si- und ein Ge-Atom). Es ist sinnvoller, die Tendenzen der Veränderungen an diesen Gerüstbindungen nach der Reduktion zu untersuchen: Tatsächlich werden alle Doppelbindungen in **19**<sup>[73]</sup> bei der Bildung von  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$ <sup>[72]</sup> gestreckt [ $\text{Ge1}-\text{Si1}$ :  $2.250(1)$  gegenüber  $2.322(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{C1}-\text{C2}$ :  $1.343(5)$  gegenüber



Schema 13. Synthese von  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$ .

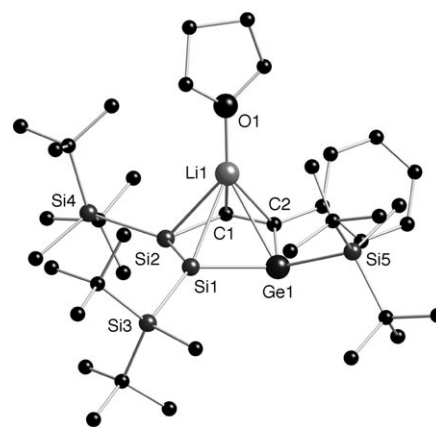
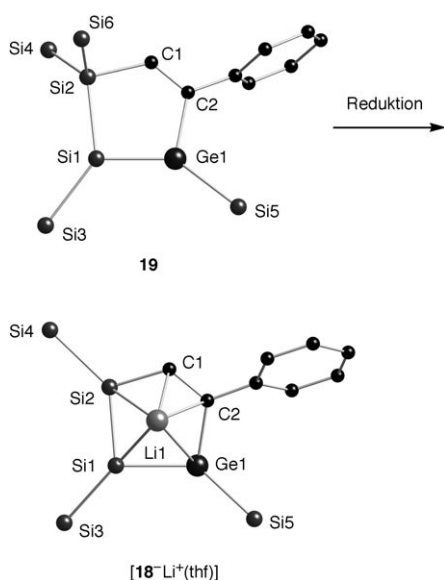


Abbildung 3. Molekülstruktur von  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  (Crystal-Maker-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

$1.402(2) \text{ \AA}$ ], während sich alle Einfachbindungen von **19** verkürzen [ $\text{Ge1}-\text{C2}$ :  $1.972(3)$  gegenüber  $1.930(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Si1}-\text{Si2}$ :  $2.364(1)$  gegenüber  $2.240(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Si2}-\text{C1}$ :  $1.888(3)$  gegenüber  $1.827(2) \text{ \AA}$ ; Abbildung 4]. Wichtig ist hierbei, dass die Längen sämtlicher Gerüstbindungen in **18**<sup>−</sup> zwischen denen typischer Einfach- und Doppelbindungen liegen. Weiterhin bleibt die Planarität des  $\{\text{C}_2\text{Si}_2\text{Ge}\}$ -Rings bei der Reduktion nahezu unverändert, wie der Vergleich der Summen seiner inneren Bindungswinkel zeigt:  $539.9^\circ$  (**19**)<sup>[73]</sup> und  $536.3^\circ$  (**18**<sup>−</sup>).<sup>[72]</sup>

Das  $\text{Li}^+$ -Kation in  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  ist in charakteristischer Weise durch den anionischen Ring  $\eta^5$ -koordiniert, womit die Gesamtstruktur einem klassischen „Halb-Sandwich-Komplex“ entspricht, wie er für Cyclopentadienid-Derivate des Typs  $\text{C}_5\text{R}_5\text{Li}$  kennzeichnend ist. Diese Struktureigenschaften von  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  sind ein Beweis für die Delokalisierung der 6- $\pi$ -Elektronen-Dichte über den gesamten Fünfring; damit sind die Anforderungen des strukturellen Kriteriums der Aromatizität für  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  erfüllt. Die Aromatizität von  $[\mathbf{18}^- \text{Li}^+(\text{thf})]$  ist sicherlich geringer als jene von Lithiumcy-



**Abbildung 4.** Strukturelle Veränderungen bei der Reduktion von **19** zu  $[18^-Li^+(thf)]$  (Crystal-Maker-Darstellung; Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der  $tBu_2MeSi$ -Substituenten, Wasserstoffatome von Ph-Gruppen sowie THF-Moleküle sind nicht gezeigt).

clopentadienid, da die Elektronendichte in  $[18^-Li^+(thf)]$  wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Gerüstatome nicht gleichmäßig verteilt ist. Vielmehr ist zu erwarten, dass sich der Hauptteil der negativen Ladung am Ge-Atom befindet, dessen Pyramidalisierung unter allen Gerüstatomen am stärksten ausgeprägt ist (die Summe der Bindungswinkel um ein bestimmtes Atom ist in Klammern gegeben): Ge1 (342.89°), Si1 (350.75°), Si2 (357.03°), C1 (359.94°), C2 (359.79°).

Auch in Bezug auf das magnetische Kriterium ist  $[18^-Li^+(thf)]$  als aromatisch anzusehen: So beträgt die NICS(1) für die Modellverbindung  $[18^-Li^+]$  ( $H_3Si$ -Gruppen anstelle der  $tBu_2MeSi$ -Substituenten)  $-8.4$ , ein Wert, der ähnlich (wenngleich kleiner) denen der klassischen aromatischen  $6-\pi$ -Elektronen-Verbindungen ist:  $C_5H_5Li$  [NICS(1) =  $-10.3$ ] und  $C_6H_6$  [NICS(1) =  $-11.2$ ].<sup>[72b]</sup> Dementsprechend befindet sich das  $^7Li$ -NMR-Signal von  $[18^-Li^+(thf)]$  in Toluol bei sehr hohem Feld ( $\delta = -5.4$  ppm), wie es für aromatische Lithiumcyclopentadienid-Derivate typisch ist.<sup>[74]</sup> Dies bedeutet, dass die von seiner Festkörperstruktur abgeleitete Aromatizität von  $[18^-Li^+(thf)]$  auch in Lösung mit Toluol (oder Benzol) erhalten bleibt. Die  $\eta^5$ -Koordination von  $Li^+$  durch den Ring äußert sich beispielsweise in Form der Nichtäquivalenz sämtlicher  $tBu$ -Gruppen der Silylsubstituenten sowie durch die Tatsache, dass die Signale der Gerüst-Si-Atome von  $[18^-Li^+(thf)]$  bei  $\delta = 54.4$  und  $69.1$  ppm und damit zwischen den Werten typischer  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierter Si-Atome liegen.<sup>[75]</sup>

Die Struktur von  $[18^-Li^+(thf)]$  in Lösung ist allerdings stark lösungsmittelabhängig: Während es im nichtpolaren Toluol oder Benzol aromatisch ist, liegt im polaren THF keine Delokalisierung vor. Dies verdeutlichen die NMR-Spektren von  $[18^-Li^+(thf)]$  in  $[D_8]THF$ , die sich völlig von denen in  $[D_8]Toluol$  unterscheiden: Man findet ein verein-

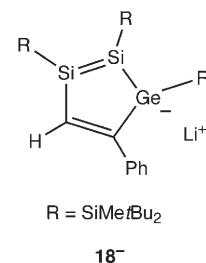
fachtes  $^1H$ -NMR-Spektrum, da das  $Li^+$ -Ion nicht länger  $\eta^5$ -koordiniert ist, eine beträchtliche Entschirmung beider Gerüst-Si-Atome ( $\delta = 97.4$  und  $104.9$  ppm), die auf ihren Doppelbindungscharakter hinweist,<sup>[76]</sup> sowie das Signal des  $Li$ -Ions in einer für  $\eta^1$ -Germyllithium typischen Region ( $\delta = -0.6$  ppm<sup>[77]</sup>) und damit deutlich außerhalb des für aromatische Lithiumcyclopentadienid-Derivate zu erwartenden Bereichs).<sup>[74]</sup> Aus den spektroskopischen Eigenschaften von  $[18^-Li^+(thf)]$  in Toluol und THF ist damit zu schließen, dass die Koordinationsweise von einer  $\eta^5$ -Koordinationsweise in Toluol zu einer  $\eta^1$ -Koordinationsweise in THF wechselt. Somit hat  $[18^-Li^+(thf)]$  in THF die Eigenschaften des Cyclopentadienids mit lokalisierten  $\pi$ -Elektronen und trägt eine negative Ladung am Ge-Atom sowie an den Si=Si- und C=C-Doppelbindungen (Schema 14).  $[18^-Li^+(thf)]$  ist damit eine aromatische Verbindung im festen Zustand und in nichtpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Benzol), während es wegen des Aufbruchs der  $\eta^5$ -Koordinationsweise des  $Li^+$ -Ions im polaren THF nichtaromatisch ist.

$[18^-Li^+(thf)]$  ist das erste nichtaromatische Derivat der schweren Cyclopentadienid-Analoga, dessen Aromatizität sowohl experimentell als auch theoretisch verlässlich festgestellt wurde.<sup>[72]</sup> Die theoretische Vorhersage von Schleyer zur Aromatizität des Lithiumsilacyclopentadienids  $C_4H_4SiHLi$  findet in  $[18^-Li^+(thf)]$  eine experimentelle Verwirklichung.<sup>[70b]</sup>

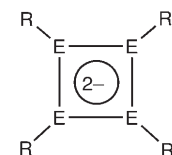
### 3.3. Schwere Analoga des Cyclobutadien-Dianions

Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt, wird das Verhalten der kleinen, zweifach positiv geladenen Systeme wie des Cyclobutadien-Dikations, das zwei  $\pi$ -Elektronen aufweist, vorwiegend durch die starke abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungen bestimmt, die die Neigung zur  $\pi$ -Delokalisierung und aromatischen Stabilisierung aufheben kann.<sup>[21a,24,25]</sup> Die gleichen Tendenzen zeigen sich im Fall des zweifach negativ geladenen Cyclobutadien-Dianions (sechs  $\pi$ -Elektronen; Schema 15:  $E = C$ ), dessen Verhalten sich deutlich von dem des Cyclopentadienid-Ions unterscheidet, das ebenfalls sechs  $\pi$ -Elektronen aufweist (siehe Abschnitt 3.2).

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist im Wechselspiel der beiden grundlegenden Tendenzen, der  $\pi$ -Delokalisierung und der thermodynamischen Stabilisierung, zu suchen: Die einfach geladene Spezies (das Cyclopentadienid-Ion) profitiert stark von der  $\pi$ -Delokalisierung, die insgesamt zur aromatischen Stabilisierung des Moleküls führt. Die cyclische Delokalisierung des doppelt geladenen Systems



**Schema 14.** Struktur von **18<sup>-</sup>** in THF: Cyclopentadienid mit lokalisierten  $\pi$ -Elektronen.



**Schema 15.** Derivate des Cyclobutadien-Dianions.

(des Cyclobutadien-Dianions) hat hingegen eine völlig entgegengesetzte, destabilisierende Wirkung, da die unvermeidbare Mischung der beiden zusätzlichen Elektronen zu einer starken Coulomb-Abstoßung führt. Ähnlich wie im Fall des Cyclobutadien-Dikations können derartige Coulomb-Abstoßungen die durch die Delokalisierung gewonnene Stabilisierung überkompensieren. Der Trend zur Elektronenlokalisierung und -trennung kann bewirken, dass der Ring des Cyclobutadien-Dianions den planaren Zustand verlässt.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der insgesamt zur Destabilisierung des Moleküls beiträgt, ist die Tatsache, dass in der planaren  $D_{4h}$ -Struktur vier der sechs  $\pi$ -Elektronen gezwungen sind, die nichtbindenden Orbitale zu besetzen und ein Paar zweifach entarteter HOMOs zu bilden (Abbildung 5), woraus stark abstoßende 1,3-antibindende Wechselwirkungen resultieren; daher sollte eine hohe Reaktivität des Cyclobutadien-Dianions zu erwarten sein.

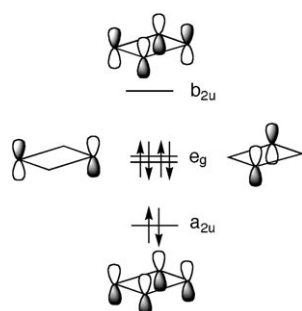
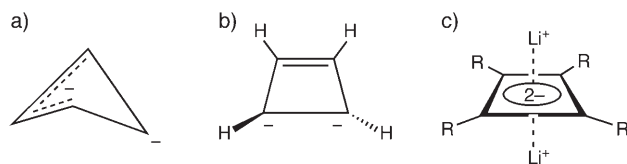


Abbildung 5.  $\pi$ -MO-Diagramm von  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2-}$ .

Tatsächlich beschreiben die frühen Rechnungen durch Schaad et al. das Cyclobutadien-Dianion als gewellten Vierling, der eine lokalisierte und eine allylisch delokalisierte negative Ladung trägt und sagen demnach ein kleines Maß an cyclischer Konjugation der sechs  $\pi$ -Elektronen voraus (Schema 16a).<sup>[24]</sup> Ausführlichere Rechnungen von van Zan-



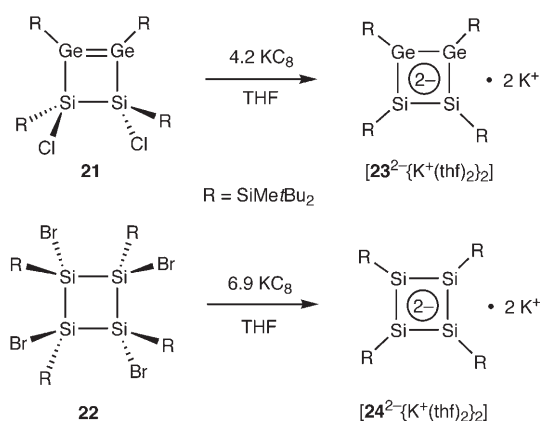
Schema 16. Berechnete Strukturen von a), b)  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2-}$  und c)  $[(\text{C}_4\text{H}_4)^{2-} \text{Li}^+]_2$ .

dwijk et al. ergaben jedoch, dass diese Konformation eine imaginäre Frequenz aufweist und eigentlich ein Sattelpunkt auf der PES ist. Die wirkliche Minimumstruktur des Cyclobutadien-Dianions hat eine C=C-Doppelbindung und trägt zwei negative Ladungen an den benachbarten tetraedrischen Kohlenstoffatomen, was dem Vierling eine trapezoide Gestalt verleiht (Schema 16b).<sup>[78]</sup> Wie jedoch Schleyer und Mitarbeiter aufzeigten, verringert die Einführung der Lithiumionen die Mischung der beiden zusätzlichen Elektronen und damit die Coulomb-Abstoßung, was zu einer viel stär-

keren cyclischen Delokalisierung und damit einer höheren aromatischen Stabilisierung des Systems führt.<sup>[79]</sup> Nach diesen Rechnungen hat  $[(\text{C}_4\text{H}_4)^{2-} \text{Li}^+]_2$  eine planare „inverse Sandwich- $D_{4h}$ -Struktur“ (Schema 16c,  $\text{R} = \text{H}$ ). Experimentell verwirklicht wurde diese theoretische Vorhersage vor kurzem von Sekiguchi et al. durch die Synthese des Dilithium-Derivats des Cyclobutadien-Dianions  $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]^{2-}$ , das durch vier Trimethylsilylgruppen als  $\pi$ -Akzeptoren stabilisiert wird.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4^{2-} \text{Li}^+]_2$  enthält einen planaren  $\{\text{C}_4\}$ -Ring mit einem vollständig delokalisierten 6- $\pi$ -Elektronen-System (Schema 16c,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ).<sup>[80]</sup>

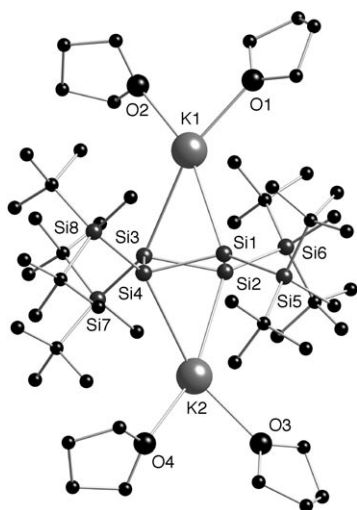
Nach unserem Wissen wurden bisher keine experimentellen Untersuchungen zu schweren Analoga des Cyclobutadien-Dianions veröffentlicht. Der einzige bei einer SciFinder-Suche gefundene, theoretische Beitrag über das Tetrasilacyclobutadien-Dianion sagt voraus, dass die stabilste Struktur des unsubstituierten  $[\text{Si}_4\text{H}_4]^{2-}$  das Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diid mit  $C_s$ -Symmetrie ist, das um  $29.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als die planare Struktur mit  $D_{4h}$ -Symmetrie des delokalisierten Tetrasilacyclobutadien-Dianions.<sup>[28]</sup>

Eine der besten Methoden zur Erzeugung von E=E'-Doppelbindungen ist die reduktive Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenvorstufen des Typs  $\text{E}(\text{X})-\text{E}'(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) mit Alkalimetallen. Aus diesem Grund sahen wir zur Synthese der schweren Analoga des Cyclobutadien-Dianions als Vorstufen zunächst das *trans*-1,2-Dichlor- $\Delta$ -1,2,3,4-disiladigermeten **21**<sup>[81]</sup> und das *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetrabrom-1,2,3,4-tetrasiletan **22** vor.<sup>[72b]</sup> Die Bildung der Zielmoleküle 1,2-Disila-3,4-digerma- und 1,2,3,4-Tetrasilacyclobutadien-Dianion,  $[\mathbf{23}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$  bzw.  $[\mathbf{24}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$ , gelang glatt durch die Reduktion von **21** oder **22** mit Kaliumgraphit,  $\text{KC}_8$ , (4.2 bzw. 6.9 Äquiv.) in THF (Schema 17).<sup>[82]</sup> Die schweren Cyclobutadien-Dianionen  $[\mathbf{23}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$  und  $[\mathbf{24}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$  wurden als smaragdgrüne Kristalle in annehmbaren Ausbeuten von 70 und 73 % isoliert.



Schema 17. Synthese von  $[\mathbf{23}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$  und  $[\mathbf{24}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$ .

Die Kristallstrukturen von  $[\mathbf{23}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$  und  $[\mathbf{24}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$ <sup>[82,72b]</sup> (Abbildung 6) unterscheiden sich in bemerkenswerter Weise von der des oben genannten Kohlenstoff-Analogons  $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4^{2-} \text{Li}^+]_2$ , das durch  $D_{4h}$ -Symmetrie gekennzeichnet ist.<sup>[80a]</sup> Die  $\{\text{Si}_2\text{Ge}_2\}$ - und  $\{\text{Si}_4\}$ -Ringe der beiden Verbindungen sind mit Faltungswinkeln von 43 bzw. 34°



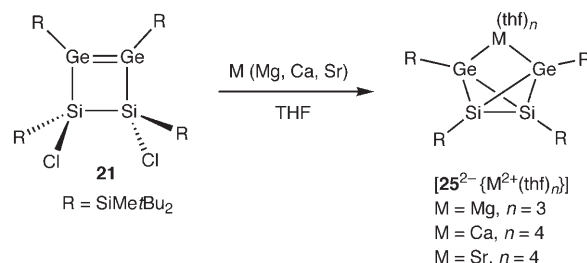
**Abbildung 6.** Molekülstruktur von  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  (Crystal-Maker-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

ausgesprochen gewellt. Infolgedessen bevorzugen die ober- und unterhalb des  $\{\text{Si}_4\}$ -Rings angeordneten  $\text{K}^+$ -Kationen die  $\eta^2$ - (an den 1,3- und 2,4-Positionen des Rings) statt der  $\eta^4$ -Koordination, die für die vollständig delokalisierte planare  $D_{4h}$ -Struktur zu erwarten wäre. Trotz des homonuclearen Aufbaus des Vierrings sind die Gerüst-Si-Si-Bindungen in  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  nicht identisch: Während die Bindungen Si1-Si4 und Si2-Si3 gleich lang sind [2.3301(8) bzw. 2.3300(8) Å], ist die Bindung Si1-Si2 kürzer [2.2989(8) Å] und die andere, Si3-Si4, länger [2.3576(8) Å]. Insgesamt liegt der  $\{\text{Si}_4\}$ -Ring daher als gefaltetes Trapez vor. Die sperrigen Silyl-Substituenten sind von den koordinierten  $\text{K}^+$ -Ionen verkippt und nehmen dadurch abwechselnd die oberen und unteren Positionen ein; die Gerüst-Si-Atome sind merklich pyramidalisiert: Die Summe der drei Si-Si-Si-Bindungswinkel um die Si1(Si2)- und Si3(Si4)-Atome beträgt 341 bzw. 326°. Die Struktur beider Verbindungen kommt der von Schaad et al. vorausgesagten am nächsten, aber die Elektronenverteilung unterscheidet sich von der für  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2-}$  berechneten.<sup>[24]</sup> Eine solche Faltung von  $[23]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  und  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  resultiert aus der beträchtlichen Coulomb-Abstoßung der negativen Ladungen, die nicht durch die räumlich entfernten  $\text{K}^+$ -Ionen aufgewogen werden kann, eine Schlussfolgerung, die durch neuere Rechnungen gestützt wird.<sup>[83]</sup>

Die Analyse der Struktureigenschaften der beiden Verbindungen führt zu der eindeutigen Schlussfolgerung, dass sie dem strukturellen Kriterium der Aromatizität im klassischen Sinne sicherlich nicht gerecht werden [Planarität des Ringes, Ausgleich der Bindungslängen im Ring (zumindest erwartet für das homonucleare  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ ),  $\eta^4$ -Koordination, wie für das aromatische Cyclobutadien-Dianion in der  $D_{4h}$ -symmetrischen Konformation zu erwarten]. Auch die Anforderung des magnetischen Kriteriums<sup>[6]</sup> ist nicht erfüllt: Die NICS(1)-Rechnung an Modellverbindungen für  $[23]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  und  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen anstelle der  $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Substituenten) lieferten die positiven Werte +4.3 und +6.1, die die Abwesenheit eines diatropen Ringstromes anzeigen. Hieraus ist zu schließen, dass die schweren Cyclo-

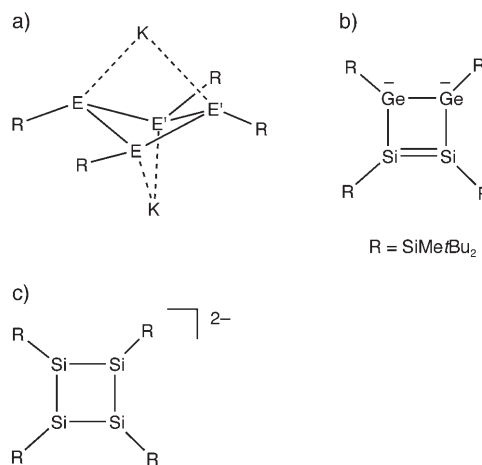
butadien-Dianionen zumindest im Festkörper nichtaromatisch sind.

Das Ausmaß der  $\pi$ -Delokalisierung und folglich der Aromatizität hängt allerdings stark von den Gegenionen ab: Kleinere Kationen können sich dem Cyclobutadien-Dianion-Ring stärker nähern und so der Coulomb-Abstoßung der beiden negativen Ladungen besser entgegenwirken, wodurch das System insgesamt stabilisiert wird. Unseren ersten Befunden zufolge zeigen das Dilithium- und das Dinatrium-Derivat  $[24]^{2-}[\text{M}^+(\text{thf})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) eine  $\eta^4$ -Koordination beider M-Atome (sehr ähnlich der „inversen Sandwich-Struktur“) und weisen einen wesentlich flacheren  $\{\text{Si}_4\}$ -Ring als  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  auf.<sup>[84]</sup> Des Weiteren führte die Reduktion von **21** mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca, Sr (anstatt mit den Alkalimetallen Li, Na, K) mit der Bildung von Mg-, Ca- und Sr-Salzen von  $[25]^{2-}[\text{M}^{2+}(\text{thf})_n]_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, n=3$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, n=4$ ;  $\text{M} = \text{Sr}, n=4$ ) zu ganz anderen Produkten,<sup>[85]</sup> deren Strukturen sehr ähnlich zu einer als Minimumstruktur für  $[\text{Si}_4\text{H}_4]^{2-}$  vorausgesagten sind (Schema 18).<sup>[28]</sup> Diese Reaktion verdeutlicht den entscheidenden Einfluss, den die Art des Metalls auf die Struktur des Endprodukts hat.



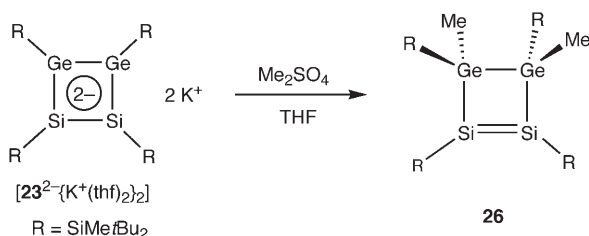
**Schema 18.** Synthese von  $[25]^{2-}[\text{M}^{2+}(\text{thf})_n]_2$ .

Während die Strukturen von  $[23]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  und  $[24]^{2-}[\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$  im Festkörper so gut wie identisch sind (Schema 19a), unterscheiden sie sich in Lösung erheblich (Schema 19b,c), was ihre  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren eindeutig zum Ausdruck bringen.<sup>[82,72b]</sup> Die Signale der Gerüst-Si-Atome in  $[23]^{2-}[\text{K}^+]_2$  liegen bei niedrigem Feld ( $\delta = 113.7$  ppm) in einem



**Schema 19.** Strukturen der schweren Cyclobutadien-Dianionen  $23^{2-}$  und  $24^{2-}$  a) im Festkörper ( $\text{E} = \text{Si}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}$ ) und b), c) in Lösung.

für doppelt gebundene Si-Atome charakteristischen Bereich,<sup>[75]</sup> was darauf hinweist, dass das größte Gewicht der Resonanzstruktur in Schema 19b zukommt, in der beide negativen Ladungen an den elektronegativeren Ge-Atomen lokalisiert sind. Tatsächlich erfolgte die Methylierung von  $[23^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  mit  $Me_2SO_4$  ausschließlich an den Ge-Atomen und bildete das  $^1\Delta$ -1,2,3,4-Disiladigermeten **26** als einziges Produkt (Schema 20).<sup>[82,72b]</sup> Diese Tatsache bestätigt



**Schema 20.** Methylierung von  $[23^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  mit  $Me_2SO_4$ : Bildung von  $^1\Delta$ -1,2,3,4-Disiladigermeten **26**.

das übliche Postulat, dass eine Elektronegativitätsdifferenz die Lokalisierung von Elektronen begünstigt, die Neigung zur  $\pi$ -Delokalisierung aufhebt und das Molekül nichtaromatisch macht.<sup>[78]</sup> Dagegen liegen die Signale der Gerüst-Si-Atome von  $[24^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  bei 17.0 ppm und damit eindeutig außerhalb des Bereichs für doppelt gebundene Si-Atome, was auf einen höheren Grad der Delokalisierung von negativer Ladung entsprechend der Resonanzstruktur in Schema 19c hinweist. Die Strukturen von  $[23^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  und  $[24^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  hängen nicht von der Polarität des Lösungsmittel ab und sind in THF und Toluol gleich.

Vergleicht man diese Befunde mit den theoretischen Voraussagen, so ist festzustellen, dass die Resonanzstruktur von  $[23^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  in Schema 19b sehr der lokalisierten, 1,2-dianionischen Cyclobuten-artigen Struktur ähnelt, die van Zandwijk et al. fanden,<sup>[78]</sup> wohingegen die Resonanzform von  $[24^{2-}\{K^+(thf)_2\}_2]$  in Schema 19c eine größere Ähnlichkeit mit der planaren,  $D_{4h}$ -symmetrischen Struktur aufweist, die Schleyer et al. für  $[(C_4H_4)^{2-}Li^+]_2$  berechneten.<sup>[79]</sup>

Will man schwere Analoga von planaren aromatischen Cyclobutadien-Dianion-Derivaten synthetisieren, sind zwei Faktoren zu berücksichtigen: Zum einen sollte man homonucleare Vierringe aus gleichen Gruppe-14-Elementen synthetisieren (um die Elektronenlokalisierung aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten zu vermeiden), und zum anderen sollte man kleinere Gegenkationen (vorzugsweise  $Li^+$ ) verwenden.

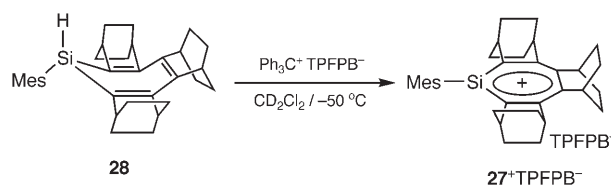
### 3.4. Schwere Analoga des Tropylium-Ions

Die Synthese von Tropyliumbromid als erstem stabilen Cycloheptatrienylion-Derivat durch Doering und Knox im Jahre 1954 war ein Beweis für die Gültigkeit von Hückels  $(4n+2)$ - $\pi$ -Elektronen-Regel.<sup>[86]</sup> Das Tropylium-Ion, dessen 6- $\pi$ -Elektronen-Aromatizität von dieser Regel vorausgesagt worden war, ist in der Tat sehr stabil und kann über vielzählige Syntheserouten hergestellt werden.<sup>[87]</sup> Zudem wird in der

Massenspektrometrie häufig die Bildung des Tropylium-Ions infolge der Ionisierung von Toluol beobachtet.<sup>[88]</sup> Sowohl experimentelle (Röntgenkristallographie)<sup>[89]</sup> als auch theoretische<sup>[90]</sup> Untersuchungen kamen zu dem Schluss, dass das Tropylium-Ion eine planare  $D_{7h}$ -Struktur mit gleichen C-C-Bindungslängen von 1.400(2) Å (Röntgenbeugung)<sup>[89b]</sup> bzw. 1.405 Å (berechnet)<sup>[90a]</sup> im Grundzustand aufweist, was auf die Delokalisierung seiner  $\pi$ -Elektronen und folglich seine Aromatizität schließen lässt.

Es wurden noch keine stabilen Analoga des Tropylium-Ions mit schwereren Gruppe-14-Elementen hergestellt. Bei frühen Gasphasenexperimenten fanden Beauchamp und Mitarbeiter zwei unterschiedliche  $[C_6SiH_7]^+$ -Isomere, das Silatropylium-Ion und das hypothetische Silabenzol-Kation, von denen das erste laut den Autoren analog zu den Kohlenstoffanaloga thermodynamisch stabiler sein sollte.<sup>[91]</sup> In einer späteren Untersuchung widerlegten Jarek und Shin diese Behauptung jedoch: Sie wiesen nach, dass nicht das Silatropylium-Ion das stabilste  $[C_6SiH_7]^+$ -Isomer ist, sondern  $[(\eta^4-C_6H_6)SiH]^+$ .<sup>[92]</sup> Späteren Rechnungen von Radom et al. zufolge ist das Silatropylium-Ion um 9.1 kcal mol<sup>-1</sup> instabiler als das Silabenzyl-Kation. Diese Tendenz ist entgegengesetzt zu derjenigen in der Kohlenstoffchemie, wo unter den  $[C_7H_7]^+$ -Isomeren das Tropylium-Ion um 7.6 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als das Benzyl-Kation.<sup>[93]</sup> Die berechnete Struktur des planaren  $C_{2v}$ -Silatropylium-Ions weist alternierende C-C-Bindungen auf, allerdings wurde das Ausmaß seiner Elektronendelokalisierung oder Aromatizität nicht diskutiert.<sup>[93]</sup>

Am weitesten bei der Herstellung von Silatropylium-Ion-Derivaten kamen Komatsu und Mitarbeiter, die den Siebenring des Silatropylium-Ions mit Bicyclo[2.2.2]octen-Einheiten anellierte und auf diese Weise mit einem starren  $\sigma$ -Gerüst modifizierte.<sup>[94]</sup> Ein solches Silatropylium-Ion-Derivat,  $27^+TPFPB^-$ , das eine sperrige Mesityl(Mes)-Gruppe am Si-Atom trägt, wurde aus dem Silepin **28** durch klassischen Hydridtransfer mit  $Ph_3C^+TPFPB^-$  in  $CD_2Cl_2$  bei  $-50^\circ C$  hergestellt; dabei wurde von der allgemeinen Tendenz profitiert, dass C-H-Bindungen stärker als Si-H-Bindungen sind (Schema 21).<sup>[94a]</sup>



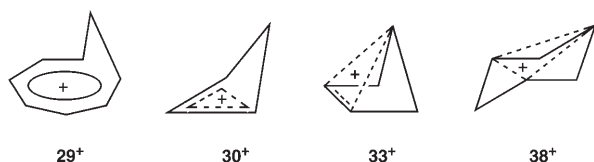
**Schema 21.** Synthese von  $27^+TPFPB^-$ .

Die Aromatizität des Silatropylium-Ions  $27^+$  äußert sich im bei tiefem Feld liegenden Signal seines Si-Atoms bei  $\delta = 142.9$  ppm sowie in der merklichen Entschirmung sämtlicher Kohlenstoffatome, die eine starke Delokalisierung der positiven Ladung über den gesamten Siebenring anzeigt. Ebenso erfüllt  $27^+$  die Anforderungen des magnetischen Kriteriums: Die NICS(1) der unsubstituierten Modellverbindung  $[C_6SiH_7]^+$  wurde zu  $-7.3$  berechnet [zum Vergleich: die NICS(1) für das Tropylium-Ion beträgt  $-10.7$ ].

Ein Hindernis bei der Herstellung des Silatropylium-Ions  $27^+$  ist dessen Instabilität: Es muss bei tiefen Temperaturen erzeugt werden und ist nur unter  $-50^\circ\text{C}$  existenzfähig. Bei höheren Temperaturen reagiert es mit dem Lösungsmittel in Form einer Chlor-Abstraktion. Bis heute kennt man keine weiteren Beispiele, weder stabil noch metastabil, für ein Silatropylium-Ion oder für Tropylium-Ionen, die Gruppe-14-Elemente enthalten.

#### 4. Homoaromatizität von metallorganischen Verbindungen mit Gruppe-14-Elementen

Homoaromatizität zeigen cyclische Verbindungen, in denen sich das konjugierte System unter Umgehung einer gesättigten Einheit (typischerweise einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe) bildet.<sup>[3]</sup> Trotz der Unterbrechung der cyclischen Konjugation können derartige Systeme von den stabilisierenden Effekten der Aromatizität profitieren; insgesamt ist die Stabilisierung im Vergleich zu üblichen Arenen wegen der schwächeren Orbitalüberlappung jedoch verringert. Der Begriff „Homoaromatizität“ wurde 1959 von Winstein eingeführt.<sup>[95]</sup> Eine Homoaromatizität<sup>[5,96]</sup> wurde in der Folge besonders bei kationischen Systemen festgestellt, in denen die Delokalisierung der positiven Ladung als eine wichtige Triebkraft für dieses Phänomen betrachtet wurde.<sup>[96d]</sup> Anders bei anionischen und neutralen Systemen, bei denen das Vorhandensein von Homoaromatizität heftig umstritten bleibt.<sup>[96d]</sup> Die bedeutendste kationische homoaromatische Verbindung ist das Homotropylium-Ion,  $29^+$ , das erstmals 1962 von Pettit und Mitarbeitern durch die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit  $\text{SbCl}_5/\text{HCl}$  in Nitromethan synthetisiert wurde (Schema 22).<sup>[97]</sup> Das Homotropylium-Ion ist experimentell wie theoretisch umfassend untersucht und gilt als Prototyp eines homoaromatischen Systems. Daher dient es als Referenzspezies zur Abschätzung der Eigenschaften anderer homoaromatischer Verbindungen.<sup>[5]</sup>

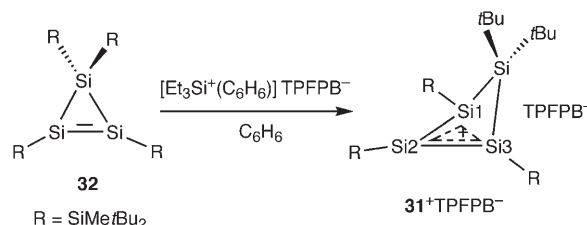


Schema 22. Die wichtigsten homoaromatischen Systeme.

Das Cyclobutenylium-Ion,  $30^+$ , ein homoaromatisches Analogon des äußerst stabilen aromatischen Cyclopropenylium-Ions, ist das einfachste homoaromatische System und eines der am besten untersuchten (Schema 22). Hergestellt wurde es von Olah et al. durch Umsetzen von 3-Acetoxy-cyclobuten mit  $\text{HOSO}_2\text{F}$  unter supersauren Bedingungen ( $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ).<sup>[98]</sup> Die NMR-Spektren (besonders das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum) von  $30^+$  sind in Einklang mit seiner homoaromatischen Struktur;<sup>[98]</sup> diese wurde ebenfalls durch Rechnungen gestützt, die seine strukturellen und spektralen Eigenschaften genau wiedergeben.<sup>[99]</sup> Allerdings ist die Gesamtstabilisierung von  $30^+$  geringer als die von  $29^+$ : Die ho-

moaromatische Stabilisierungsenergie von  $30^+$  beträgt ca. 40 % derer von  $29^+$ .<sup>[5]</sup>

Die All-Si-Variante des Cyclobutenylium-Ions, das Homocyclotrisilenylium-Ion,  $31^+$ , wurde kürzlich von Sekiguchi et al. hergestellt.<sup>[100]</sup> Die Synthese als  $31^+\text{TPFPB}^-$  gelang glatt durch oxidative Demethylierung des Cyclotrisilens  $32$  mit dem  $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation in Benzol, wobei  $31^+\text{TPFPB}^-$  in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 91 % entstand (Schema 23). Wie Kontrollexperimente mit dem Deuterium-



Schema 23. Synthese von  $31^+\text{TPFPB}^-$ .

markierten Cyclotrisilen  $[\text{D}_6]32$  belegen, wird die Me-Gruppe von einem der  $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Substituenten am Gerüst- $\text{sp}^3$ -Si-Atom abstrahiert, einhergehend mit der Bildung eines intermediären Silyl-Kations und gefolgt von der Isomerisierung zu  $31^+\text{TPFPB}^-$ . Die Kristallstrukturbestimmung ergab, dass  $31^+$  keinerlei Wechselwirkungen mit dem Gegenion oder dem Lösungsmittel eingeht und somit im kristallinen Zustand ein echtes freies Kation ist (Abbildung 7). Ähnlich zu seinem

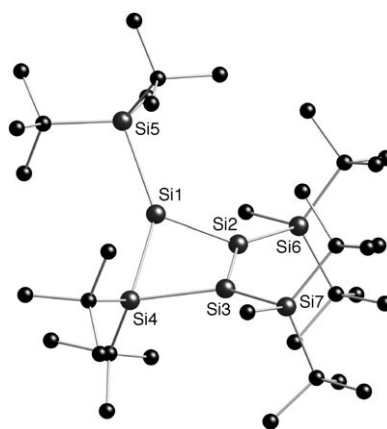
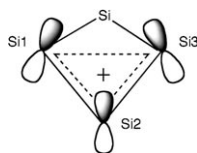


Abbildung 7. Molekülstruktur von  $31^+$  (Crystal-Maker-Darstellung,  $\text{TPFPB}^-$  und Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Kohlenstoffanalogon, dem Homocyclopropenylium-Ion,<sup>[96d]</sup> ist das Homocyclotrisilenylium-Ion  $31^+$  beträchtlich gewellt ( $46.6^\circ$ ) und hat einen kleinen Abstand zwischen Si1 und Si3 von  $2.692(2) \text{ \AA}$ , der mit seiner Homoaromatizität in Einklang ist (Abbildung 8).<sup>[100]</sup>

Wie es für homoaromatische Systeme typisch ist, sammelt sich ein bedeutender Anteil der positiven Ladung am zentralen Si2-Atom des homoaromatischen Systems, was an seinem stark tieffeldverschobenen Signal bei  $\delta = +315.7 \text{ ppm}$  erkennbar ist. (Zum Vergleich: Die Signale der endständigen



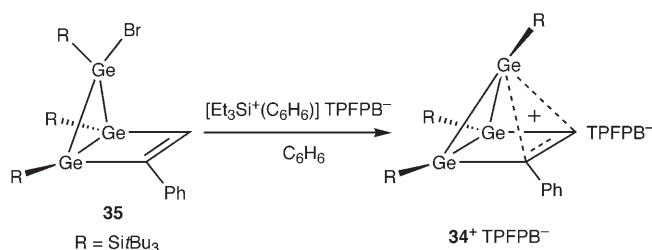
**Abbildung 8.** HOMO des Homocyclotrisilenylium-Ions, berechnet für die Modellverbindung  $[(\text{H}_3\text{SiSi})_3\text{SiMe}_2]^+$  (Me- und  $\text{H}_3\text{Si}$ -Substituenten sind nicht gezeigt) auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau.

Si1- und Si3-Atome liegen bei sehr viel höherem Feld:  $\delta = +77.3$  ppm.) Ganz in Einklang mit dem homoaromatischen Aufbau von  $\mathbf{31}^+$  sind die Umgebungen seiner drei Si-Atome (Si1–Si3), die den kationischen Teil ausmachen, vollkommen planar ( $\text{sp}^2$ -Hybridisierung), während die Umgebung des umgangenen Si4-Atoms ausgeprägt pyramidal ist ( $\text{sp}^3$ -Hybridisierung; Abbildung 7). Des Weiteren liegt die Länge der Si–

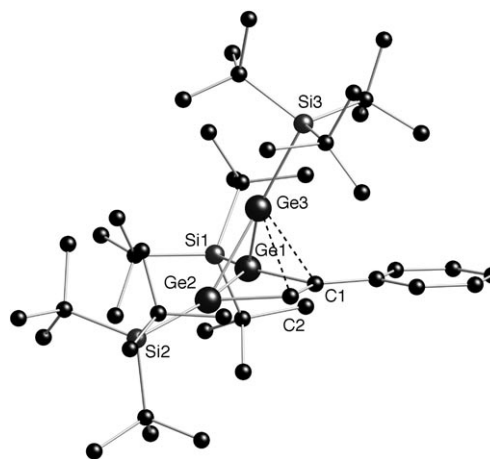
Si-Bindungen im kationischen Anteil von  $\mathbf{31}^+$  ( $\text{Si1–Si2} = 2.240(2)$  Å und  $\text{Si2–Si3} = 2.244(2)$  Å) genau zwischen denen typischer Si–Si-Einfach- und Si=Si-Doppelbindungen.<sup>[100]</sup>

Das um ca.  $90^\circ$  gefaltete, homokonjugierte Bishomocyclopropenylium-Ion  $\mathbf{33}^+$  (Schema 22) ist nach Rechnungen um  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als sein planares, weniger gespanntes Konformer.<sup>[101]</sup> Dennoch wurde das Bishomocyclopropenylium-Ion selbst bisher noch nicht experimentell beobachtet.<sup>[96d]</sup> Dagegen wurden seine zahlreichen 3,5-verbrückten Derivate sowohl experimentell als auch theoretisch ausgiebig untersucht. Die in letzter Zeit veröffentlichten Molekülstrukturen solcher Verbindungen sind gekennzeichnet durch eine Verlängerung der  $\text{C1}=\text{C2}$ -Doppelbindung (ca.  $1.41$  Å) und eine Neigung des  $\text{C4}$ -Atoms hin zur  $\text{C1}=\text{C2}$ -Bindung, was eine signifikante Verringerung der  $\text{C1–C4}$ - und  $\text{C2–C4}$ -Abstände zur Folge hat ( $1.75$ – $1.88$  Å).<sup>[102]</sup> Diese Struktureigenschaften sind ein eindeutiger Nachweis für die Homoaromatizität dieser Systeme.

Bisher kennt man nur ein stabiles schweres Analogon des Bishomocyclopropenylium-Ions. Diese Germanium-Verbindung, deren Struktur kürzlich von Sekiguchi et al. veröffentlicht wurde,<sup>[103]</sup> wurde durch oxidative Debromierung der Bromid-Vorstufe  $\mathbf{35}$  mit dem  $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation in Benzol synthetisiert und als  $\mathbf{34}^+\text{TPFPB}^-$  in Form hellgelber Kristalle in 61 % Ausbeute isoliert (Schema 24). Die durch Debromierung am verbrückenden Ge-Atom entstehende positive Ladung wird durch eine intramolekulare Wechselwirkung „durch den Raum“ (Through-Space-Wechselwirkung) mit der endocyclischen  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung stabilisiert, und man erhält ein Bishomocyclopropenylium-Ion (Abbildung 9). Ähnlich wie bei den Kohlenstoff-Bishomocyclopropenylium-Derivaten (siehe oben) sind die  $\text{Ge3–C1}$ - und  $\text{Ge3–C2}$ -Abstände recht klein [ $2.415(7)$  bzw.  $2.254(7)$  Å], während die  $\text{C1}=\text{C2}$ -Doppelbindung merklich gestreckt ist ( $1.411(9)$  Å),



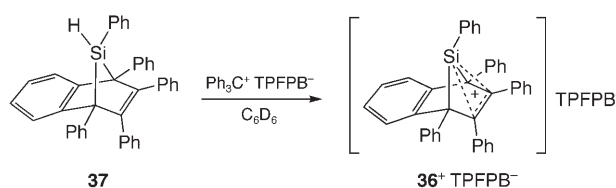
**Schema 24.** Synthese von  $\mathbf{34}^+\text{TPFPB}^-$ .



**Abbildung 9.** Molekülstruktur von  $\mathbf{34}^+$  (Crystal-Maker-Darstellung; TFPBP<sup>−</sup> und Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

was eindeutig auf eine  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow 4p(\text{Ge})$ -Homokonjugation hinweist. Infolgedessen ist das  $\text{Ge3}$ -Atom erheblich in Richtung der  $\text{C}=\text{C}$ -Einheit geneigt, und es bildet sich eine stark gefaltete, bicyclische Struktur mit einem interplanaren Winkel von  $67^\circ$ . Die Bildung einer solchen Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung wurde auch mithilfe einer Natural-Bond-Orbital(NBO)-Rechnung vorausgesagt, die einen beträchtlichen Elektronenmangel des besetzten  $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbitals (1.28 Elektronen) und eine nennenswerte Elektronenbelegung des freien  $4p(\text{Ge})$ -Orbitals (0.42 Elektronen) anzeigt.<sup>[103]</sup> Dementsprechend wurden die Bindungsordnungen (Wiberg-Bindungsindices, WBI) von  $\text{Ge3–C1}$ ,  $\text{Ge3–C2}$  und  $\text{C1–C2}$  zu 0.37, 0.46 bzw. 1.39 berechnet. Eine Bestätigung für die Homoaromatizität von  $\mathbf{34}^+$  ist ferner der negative Wert  $-11.0$  der NICS(1), berechnet 1 Å oberhalb des Zentrums des imaginären  $\text{Ge3–C1–C2}$ -Dreiecks. Trotz der partiellen Delokalisierung der positiven Ladung an den olefinischen  $\text{C1}$ - und  $\text{C2}$ -Atomen von  $\mathbf{34}^+$  sind diese beiden Atome nach der Oxidation stark abgeschirmt [ $\Delta\delta(\text{C1}) = -29.8$ ,  $\Delta\delta(\text{C2}) = -54.5$ ], was durch ihre teilweise Rehybridisierung von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  erklärt wurde.

Die Silicium-Variante des Bishomocyclopropenylium-Systems ist experimentell noch nicht verwirklicht, Müller et al. diskutierten allerdings die intermediäre Bildung eines Derivats des 7-Silanorbornadienylium-Ions,  $\mathbf{36}^+\text{TPFPB}^-$ , das aus dem entsprechenden 7-Silanorbornadien  $\mathbf{37}$  durch Reaktion mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}^-$  entsteht (Schema 25).<sup>[104]</sup> Anders als das 7-Norbornadienylium-Ion, das eines der stabilsten Carbokationen ist, konnte  $\mathbf{36}^+\text{TPFPB}^-$  nicht einmal bei  $-60^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden und lagert sich bei Raumtemperatur in den  $\pi$ -Komplex  $[\text{PhSi}^+/\text{1,2,3,4-Tetraphenyl-naph-}]$

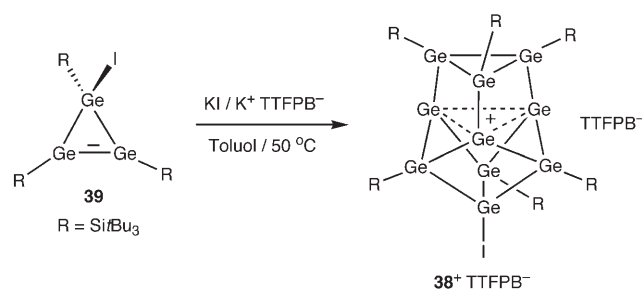


**Schema 25.** Entstehung des transienten  $\mathbf{36}^+\text{TPFPB}^-$ .

thalin] um. Das transiente  $36^+$  kann indes leicht durch Lewis-Basen wie Acetonitril oder Diethylether abgefangen werden, wodurch die entsprechenden, NMR-spektroskopisch identifizierbaren Silylnitrilium- oder Silyloxonium-Ionen entstehen.<sup>[104]</sup>

Das Trishomocyclopropenylum-Ion  $38^+$  (Schema 22) war eine der ersten als homoaromatisch angesehenen Spezies und wurde schon 1959 von Winstein als homoaromatisch klassifiziert.<sup>[95a]</sup> Die Homoaromatizität dieser Verbindung wurde durch die folgenden Untersuchungen belegt. So wiesen Cremer et al. auf die Gleichheit der C-C-Abstände der homokonjugativen C-Atome (1.82 Å) und die ausgeglichene Verteilung der positiven Ladung über alle drei homokonjugativen C-Atome hin.<sup>[101]</sup>

Den besten Syntheseweg zum Trishomocyclopropenylum-Analogen der schwereren Gruppe-14-Elemente veröffentlichten Sekiguchi und Mitarbeiter im Jahr 2002.<sup>[105]</sup> Die Herstellung der ungewöhnlichen trishomoaromatischen kationischen  $\{Ge_{10}\}$ -Clusterverbindung  $38^+TTFPB^-$  gelang durch Thermolyse der Iod-Vorstufe **39** in Gegenwart eines Überschusses KI in Toluol bei 50 °C; das Produkt wurde nach einer Woche in einer Ausbeute von 37 % in Form brauner Kristalle erhalten (Schema 26).

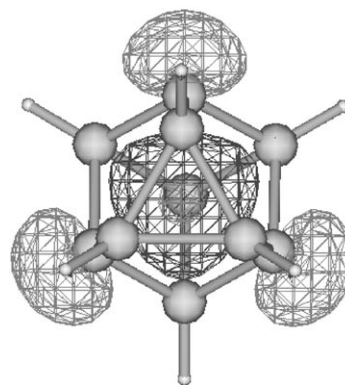


**Schema 26.** Synthese des trishomoaromatischen kationischen Clusters  $38^+TTFPB^-$ .

$38^+TTFPB^-$  enthält einen metallreichen Cluster, in dem sechs von zehn Ge-Atomen Silyl-Substituenten tragen und ein Ge-Atom einen Iod-Substituenten aufweist, während die übrigen drei Ge-Atome dreifach koordiniert und damit „nackt“ sind. Die Abstände zwischen den drei „nackten“ Ge-Atomen sind fast identisch [3.2642(15), 3.2622(17) und 3.2542(15) Å] und viel größer als die Längen der normalen Ge-Ge-Einfachbindungen, liegen aber noch im Bereich der metallischen Ge-Ge-Bindungslängen in Zintl-Anionen des Typs  $[Ge_9]^{3-}$ .<sup>[106]</sup> Dies lässt eindeutig auf eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen diesen drei zentralen Ge-Atomen unter Bildung eines trishomoaromatischen kationischen Systems schließen.

Rechnungen bestätigten diese Schlussfolgerung. Die Trishomocyclopropenylum-Struktur der Modellverbindung  $[Ge_{10}H_7]^+$ , die ein globales Minimum auf der PES darstellt, enthält eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung zwischen den drei Ge-Atomen innerhalb des zentralen Kerns des Clusters mit einer gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung über diese Ge-Atome. Diese  $\{Ge_3\}$ -Bindung ist klar erkennbar am HOMO von  $[Ge_{10}H_7]^+$  und äußert sich in Form

der gleichphasigen Wechselwirkung von p(Ge)-Orbitalen (Abbildung 10). Die Ge-Ge-Abstände der homokonjugativen Ge-Atome wurden zu 3.423 Å mit einer Bindungsordnung (WBI) von 0.288 berechnet. Die energetischen und magnetischen Kriterien der Aromatizität erfüllt  $38^+TTFPB^-$  ebenfalls: Übereinstimmend mit der großen homoaromatischen Stabilisierung von  $[Ge_{10}H_7]^+$  ist der ASE-Wert stark exotherm ( $-19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und NICS(0) negativ ( $-26.4$ ).<sup>[105]</sup>



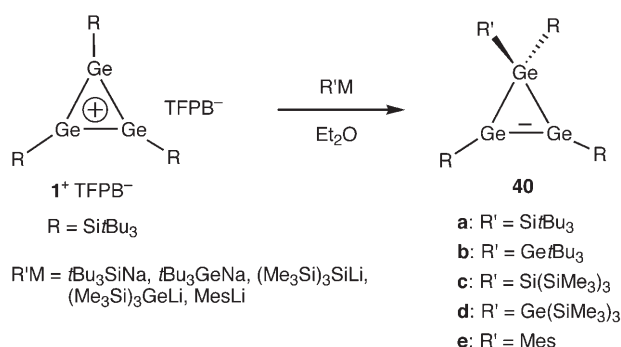
**Abbildung 10.** HOMO des kationischen Modellclusters  $[Ge_{10}H_7]^+$  [berechnet auf dem MP2/6-31G(d)//B3 LYP/6-31G(d)-Niveau].

## 5. Reaktivität und Anwendungen metallorganischer Verbindungen der Gruppe-14-Elemente mit zwei und sechs $\pi$ -Elektronen

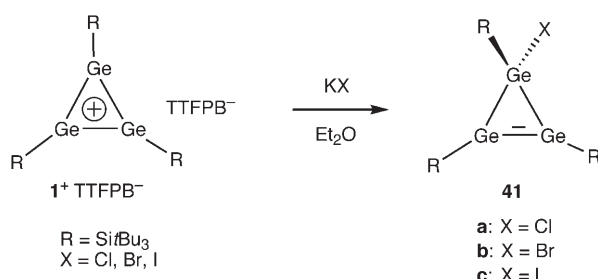
Die Chemie der schweren Arene mit Gruppe-14-Elementen ist reichhaltig. Zahlreiche Reaktionen mit Nucleophilen (für kationische schwere Arene), Elektrophilen (für anionische schwere Arene) wie auch eine Vielzahl von Additionen und Cycloadditionen (für neutrale schwere Arene) sind in den letzten Jahren veröffentlicht worden. Im Rahmen dieses Aufsatzes können nicht alle diese Reaktionen detailliert beschrieben werden; stattdessen werden wir uns nur auf die wichtigsten Beispiele der Reaktivität konzentrieren.

Ein Beispiel für die Reaktivität schwerer Arene mit zwei  $\pi$ -Elektronen ist die Wechselwirkung des Cyclotrigermenylum-Derivats  $1^+TTFPB^-$  mit Nucleophilen  $[t\text{-Bu}_3\text{SiNa}]$ ,  $[t\text{-Bu}_3\text{GeNa}]$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeLi}$ ,  $[\text{MesLi}]$ , die eine einfache und effiziente Methode zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Cyclotrigermenen **40a–e** in hohen Ausbeuten bietet (Schema 27).<sup>[107]</sup> Interessanterweise zeigen die mithilfe dieser Methoden hergestellten  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -substituierten Cyclotrigermene **40c** eine bisher einzigartige *cis*-Konfiguration an der Ge=Ge-Doppelbindung<sup>[108]</sup> als Folge des sterischen und elektronischen Einflusses der sperrigen, elektropositiven  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Substituenten.

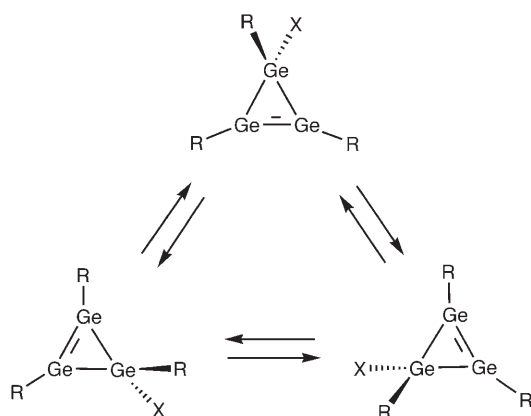
Die Reaktion von  $1^+TTFPB^-$  mit Kaliumhalogeniden KX ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Diethylether ergibt hingegen die Halogensubstituierten Cyclotrigermene **41a–c** (Schema 28), in denen das Halogenatom, wie dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, eine einzigartige Migration bei Raumtemperatur über das gesamte  $\{Ge_3\}$ -Gerüst ausführt (Schema 29).<sup>[109]</sup> Die Br- und I-substituierten Cyclotrigermene **41b** bzw. **41c** lassen



**Schema 27.** Synthese der unsymmetrisch substituierten Cyclotrigermene **40 a–e**.



**Schema 28.** Synthese der Halogen-substituierten Cyclotrigermene **41 a–c**.

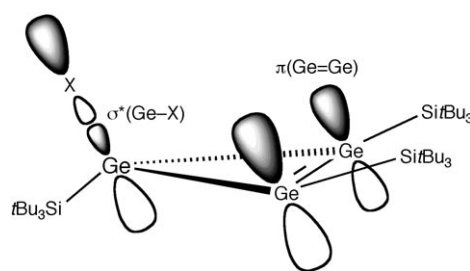


**Schema 29.** Halogen-Wanderung über das {Ge<sub>3</sub>}-Gerüst der Cyclotrigermene **41 a–c**.

eine ungewöhnliche *cis*-Konfiguration der Ge=Ge-Bindung erkennen, die jedoch in Anbetracht der bedeutenden Through-Space- $\pi(\text{Ge}=\text{Ge}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ge-X})$ -Wechselwirkung verständlich ist (Abbildung 11).

Die Reaktivität der neutralen Arene mit sechs  $\pi$ -Elektronen – des Benzols und seiner Analoga – (zahlreiche Additionen und Cycloadditionen sowie thermische und photochemische Umwandlungen) wurde bereits von Tokitoh in Übersichtsartikeln behandelt, auf die wir hier verweisen.<sup>[11]</sup>

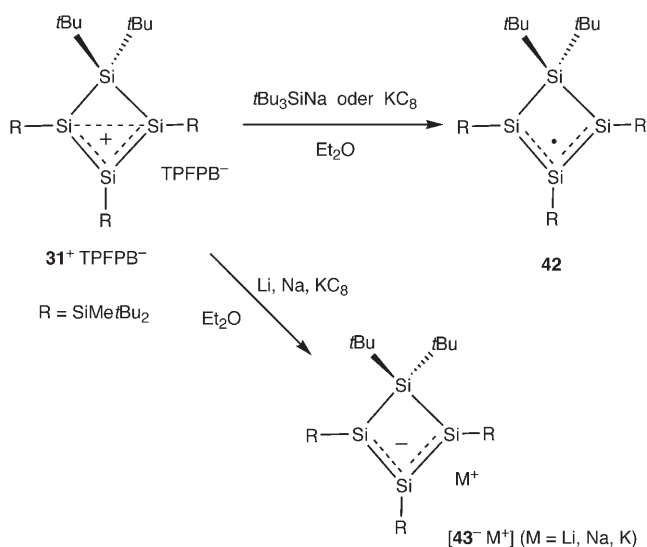
Die Chemie der schweren Cyclopentadienid-Analoga betrifft in erster Linie die Reaktivität von  $[\mathbf{14}^{2-}\text{Li}^+]_2$ , das nach Umsetzung mit 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropan ein stabiles Diradikal bildet,<sup>[110]</sup> mit 2-Adamantanon ein neuartiges



**Abbildung 11.**  $\pi(\text{Ge}=\text{Ge}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ge-X})$ -Wechselwirkung in Halogen-substituierten Cyclotrigermenen.

Silen liefert<sup>[111]</sup> und mit Diphenylcyclopropan das Dilithiumsalz des 2,3,5,6-Tetraphenyl-1,4-hydrochinons bildet.<sup>[112]</sup> Die Dimerisierung des 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadienid-Ions in THF bei Raumtemperatur ergab ein ungewöhnliches tricyclisches Diallyldianion, das in Form seines Dilithiumsalzes isoliert wurde,<sup>[113]</sup> während die Reaktion des Dilithium-2,3,4,5-tetramethyl-1-silacyclopentadienids mit Diphenylcyclopropan die Bildung eines Silaspiropyriden-Derivats zur Folge hatte.<sup>[114]</sup>

Die präparativen Anwendungen von homoaromatischen Systemen der schwereren Gruppe-14-Elemente beschränken sich auf wenige Beispiele. So ergab die Ein-Elektronen-Reduktion von **31<sup>+</sup>** mit *t*Bu<sub>3</sub>SiNa oder KC<sub>8</sub> in Diethylether das Cyclotetrasilenyl-Radikal **42** als erstes einer Reihe von stabilen, Silicium-zentrierten freien Radikalen (Schema 30).<sup>[115]</sup>



**Schema 30.** Ein- und Zwei-Elektronen-Reduktion von **31<sup>+</sup>**: Bildung des Cyclotetrasilenyl-Radikals **42** und des Cyclotetrasilenids **43<sup>-</sup>**.

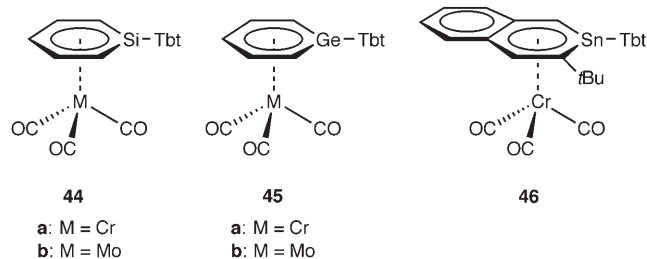
Die weitere Reduktion von **31<sup>+</sup>** mit einem Überschuss an metallischem Lithium, metallischem Na oder KC<sub>8</sub> lieferte die Lithium-, Natrium- bzw. Kaliumsalze des Cyclotetrasilenid-Ions, **[43<sup>-</sup>M<sup>+</sup>]** (M = Li, Na, K; Schema 30).<sup>[116]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse des Lithium-Derivats **[43<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>(thf)]** zeigte eine Cyclotetrasilene-Struktur, in der das Li-Kation intramolekular an eine Si=Si-Doppelbindung koordiniert ist.

Die wichtigste Anwendung der schweren Gruppe-14-Arene ist zweifellos ihre Verwendung als neuartige cyclische Polyenliganden für Übergangsmetallkomplexe der nächsten Generation. Carbocyclische Polyenliganden wie  $\eta^3\text{-C}_3\text{R}_3$ -Cyclopropenyle,  $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4$ -Cyclobutadiene,  $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ -Cyclopentadienyle,  $\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6$ -Arene,  $\eta^7\text{-C}_7\text{R}_7$ -Cycloheptatrienyle oder  $\eta^8\text{-C}_8\text{R}_8$ -Cyclooctatetraene haben in der modernen metallorganischen Chemie eine weitreichende Verwendung für die Synthese einer großen Zahl von Übergangsmetallkomplexen gefunden.<sup>[117]</sup> Ihre schweren Analoga mit Si-, Ge-, Sn- und Pb-Atomen waren unbekannt, bis Tilley et al. Mitte der 1990er Jahre über die Synthese der ersten Übergangsmetallkomplexe mit schweren Cyclopentadienyl-Liganden berichteten. Seitdem wurden etwa zwei Dutzend Hybrid-Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Komplexe synthetisiert, die wir hier kurz beschreiben wollen.

Die schweren Cyclopropenyle  $\eta^3\text{-E}_3\text{R}_3$  (E = Si, Ge, Sn, Pb) sind als Liganden von Übergangsmetallkomplexen noch unbekannt, obwohl solche Komplexe Rechnungen zufolge realisierbar sind. So wurden mehrere Komplexe von Gruppe-9- (Co, Rh, Ir) und Gruppe-10-Metallen (Ni), die  $\eta^3\text{-E}_3\text{H}_3$ - $\pi$ -Liganden (E = Si, Ge) tragen, als Minimumstrukturen berechnet, in denen eine beträchtliche Ligand  $\rightarrow$  Metall-Elektronendonation  $\eta^3\text{-E}_3\text{H}_3$  zu kationischen Liganden macht.<sup>[118]</sup> Rechnungen zufolge ist der  $\eta^3\text{-Si}_3\text{H}_3$ -Ligand sogar in der Lage, Sandwich-Komplexe mit Hauptgruppenelementen wie Bor oder Kohlenstoff als Zentralatom zu bilden, die durch einen Ladungstransfer vom Liganden zum Zentralatom stabilisiert sind.<sup>[119]</sup>

Die neutralen schweren Arene, die von Tokitoh et al. synthetisiert wurden (Abschnitt 3.1), finden seit neuestem Verwendung als  $\eta^6\text{-C}_5\text{ER}_6$ - (E = Si, Ge) und  $\eta^6\text{-C}_9\text{ER}_8$ - $\pi$ -Arenliganden (E = Sn) für Komplexe von Gruppe-6-Metallen (Cr, Mo).<sup>[39,120,121]</sup> Die Komplexbildung verläuft glatt durch den Ligandenaustausch des stabilen Silabenzols **6**,<sup>[33]</sup> Germabenzols **9**<sup>[36]</sup> oder 2-Stannaphthalins **13**<sup>[39]</sup> mit den Übergangsmetallkomplexen  $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$  (M = Cr, Mo) in Benzol oder THF und liefert  $[(\eta^6\text{-Silabenzol})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**44a,b**),<sup>[120]</sup>  $[(\eta^6\text{-Germabenzol})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**45a,b**)<sup>[121]</sup> bzw.  $[(\eta^6\text{-2-Stannaphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**46**)<sup>[39]</sup> in guten Ausbeuten (Schema 31). Als weitere Beispiele für schwere Arene dieses Typs sind die bemerkenswerten Sila- und 1,4-Disilabenzol-Komplexe des Rutheniums zu nennen, die Tilley und Mitarbeiter synthetisierten.<sup>[122]</sup>

Wie oben erwähnt, waren die schweren  $\eta^5\text{-C}_4\text{ER}_5$ - und  $\eta^4\text{-C}_4\text{ER}_6$ -Cyclopentadienyle (E = Si, Ge) die ersten schweren



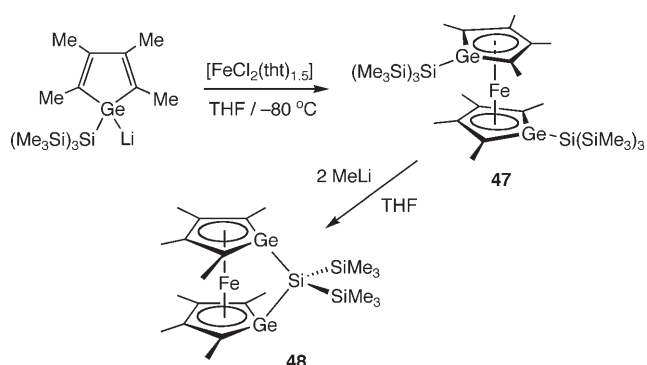
**Schema 31.** Die Übergangsmetallkomplexe **44–46** mit schweren neutralen  $\pi$ -Arenliganden.

cyclischen Polyene, die Tilley et al. als Liganden für Übergangsmetallkomplexe nutzten. Mehrere Komplexe mit Sila- oder Germacyclopentadienyl-Liganden wurden im vergangenen Jahrzehnt veröffentlicht (Tabelle 5).<sup>[69]</sup> Der interes-

**Tabelle 5:** Übergangsmetallkomplexe mit Sila- oder Germacyclopentadienyl-Liganden.

Komplex	Lit.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$	[69a]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{SiSiMe}_3)\text{HfCl}_2]$	[69c,d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSiMe}_3)\text{HfCl}_2]$	[69c]
$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Ge})\text{HfMe}_2[\text{Li}(\text{thf})]\}_2]$	[69d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSiMe}_3)\text{HfMe}_2]$	[69d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeEt})\text{HfMe}_2]$	[69d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMe}t\text{Bu})\text{HfMe}_2]$	[69d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMePh})\text{HfMe}_2]$	[69d]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{SiSiMe}_3)\text{ZrCl}_2]$	[69d]
<i>ansa</i> - $\{[\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Ge}[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{H}](\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]\text{HfMe}_2\}$	[69e]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Ge}[\text{Rh}(\text{dmpe})_2])\text{HfMe}_2]$	[69e]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{Ge}[\text{Ir}(\text{dmpe})_2])\text{HfMe}_2]$	[69e]
$\{[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_x]\}_2$ (x = 0.5–1.0)	[69f]
$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_3(\text{PPh}_3)]$	[69f]
$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_3(\text{CNXyl})]$	[69f]
$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_3(\text{CNXyl})_2]$	[69f]
$[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_3(\text{Py})_2]$	[69f]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeMeCl})\text{TaCl}_2]$	[69f]

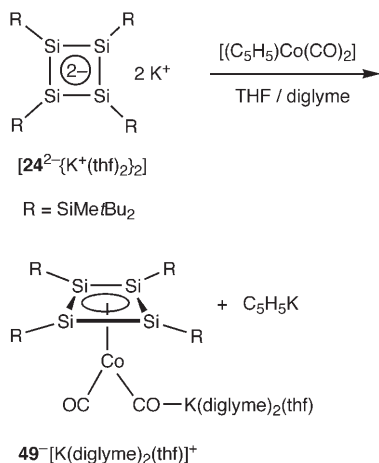
sante Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3)_2\text{Fe}]$ , **47**, mit zwei Germacyclopentadienyl-Liganden, die als Sandwich an das zentrale Fe-Atom koordinieren (ein schweres Analogon von Ferrocen), wurde ebenfalls von Tilley et al. hergestellt; hierbei wurde das Germacyclopentadienid-Ion  $\text{Li}^+[\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$  mit  $[\text{FeCl}_2(\text{tht})_{1.5}]$  in THF bei tiefer Temperatur gekuppelt (Schema 32).<sup>[123]</sup> Die Reaktion von **47** mit MeLi liefert einen Ferrocenophan-Komplex: *ansa*- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\eta^5\text{-GeC}_4\text{Me}_4)_2\text{Fe}]$  (**48**; Schema 32).



**Schema 32.** Synthese und Reaktivität des schweren Ferrocens **47**.

Erst vor kurzem wurden die schweren  $\eta^4\text{-E}_4\text{R}_4$ -Cyclobutadiene (E = Si, Ge) als Liganden für Übergangsmetallkomplexe zugänglich.<sup>[72b,82]</sup> dies steht im Gegensatz zur gut etablierten Chemie von  $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4$ -Übergangsmetallkomplexen.<sup>[124]</sup> Nur zwei Beispiele für Komplexe mit Tetrasilacyclobutadien-Liganden wurden synthetisiert:<sup>[125]</sup> der anionische Cobalt-

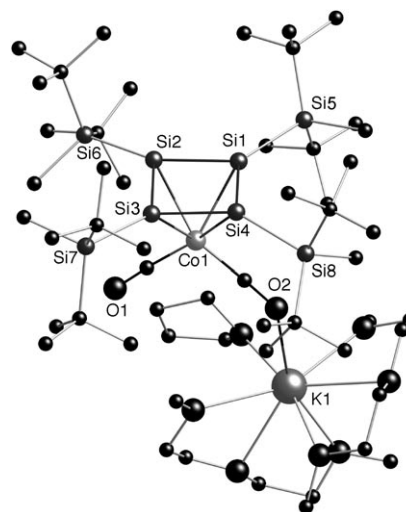
Komplex  $[\{\eta^4-(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_4\text{Si}_4\}\text{Co}(\text{CO})_2]^- [\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$ , **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$ ,<sup>[126]</sup> und der neutrale Eisen-Komplex  $[\{\eta^4-(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_4\text{Si}_4\}\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , **50**.<sup>[127]</sup> Der Cobalt-Komplex **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$  wurde durch die Umsetzung von  $[\mathbf{24}^{2-}\{\text{K}^+(\text{thf})_2\}_2]$ <sup>[72b,82]</sup> mit einem Überschuss an  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in THF hergestellt und nach der Zugabe von Diglyme in Form orangefarbener Kristalle quantitativ isoliert (Schema 33).<sup>[126]</sup>



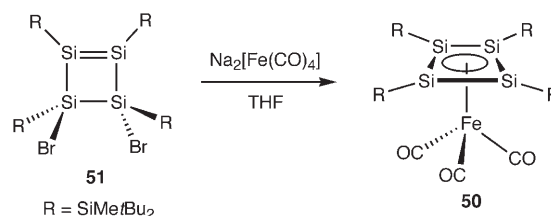
**Schema 33.** Synthese von **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$ .

Dieser Ligandenaustausch, der von der schnellen Eliminierung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$  begleitet wird, ist recht ungewöhnlich, da er mit einer Eliminierung des „unschuldigen“  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden einhergeht. Dieser spielt normalerweise eine reine Zuschauerrolle, anders als die lose gebundenen und leicht entfernbaren CO-Gruppen. Der Grund für eine solche bevorzugte Eliminierung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden ist die Tatsache, dass **24**<sup>2-</sup> mit zwei negativen Ladungen sehr „überladen“ und somit die Abgabe eines Elektrons, das in Form eines aromatischen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anions entfernt werden kann, stark begünstigt ist. Die spektroskopischen Daten von **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$  weisen auf eine erhebliche  $\pi$ -Rückbindung von den Co-3d-Orbitalen zur  $\{\text{Si}_4\}$ -Einheit hin. Nach der Komplexbildung flacht sich der Vierring des  $\{\text{Si}_4\}$ -Liganden wie erwartet außerordentlich ab; somit ist seine Struktur am besten als rechteckig-planar zu beschreiben (Faltungswinkel 2.8 und 4.8°) und steht im Gegensatz zur stark gefalteten Struktur des ursprünglichen, nichtaromatischen Tetrasilacyclobutadien-Dianions **24**<sup>2-</sup> (Faltungswinkel 34°; Abbildung 12).<sup>[126]</sup> Die Si-Si-Bindungslängen im Ring reichen von 2.2570(9) bis 2.3154(8) Å und liegen damit zwischen denen von typischen Si-Si-Einfach- und Si=Si-Doppelbindungen.

Durch Umsetzung des Cyclotetrasilens **51** mit einem Überschuss  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  in THF bei Raumtemperatur wurde der Eisen-Komplex **50** in 42 % Ausbeute in Form hellgelber Kristalle erhalten (Schema 34).<sup>[127]</sup> Auch für **50** wurde wegen des stark hochfeldverschobenen Signals der Gerüst-Si-Atome bei  $\delta = -15.8$  ppm (berechnet mithilfe der GIAO-Methode; der Wert für den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Modellkomplex beträgt  $\delta = -21.9$  ppm) eine merkliche 3d(Fe)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{Si}_4)$ -Rückbindung vorgeschlagen. Ähnlich wie bei **49**-



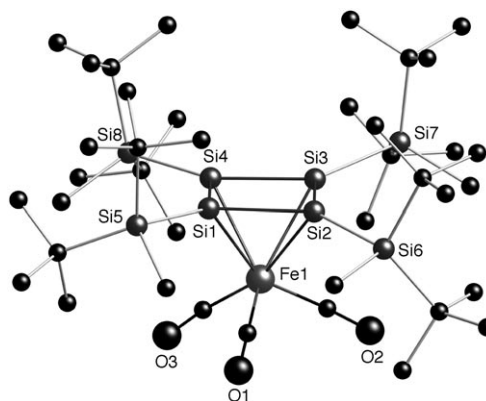
**Abbildung 12.** Molekülstruktur von **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$  (Crystal-Maker-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).



**Schema 34.** Synthese des (Tetrasilacyclobutadien)tricarbonyleisen-Komplexes **50**.

$[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$  ist der Tetrasilacyclobutadien-Ring in **50** an das Übergangsmetall  $\eta^4$ -koordiniert und fast planar (Faltungswinkel 1.8°), während die Si-Si-Bindungslängen im Ring [2.2610(7)–2.2802(7) Å] gut in den Bereich zwischen typischen Si-Si-Einfach- ( $\varnothing$ : 2.34 Å) und Si=Si-Doppelbindungslängen ( $\varnothing$ : 2.20 Å) passen (Abbildung 13).

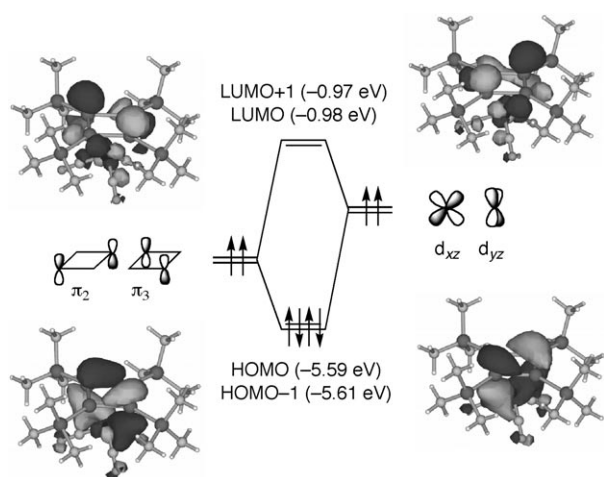
Anders als der  $\{\text{Si}_4\}$ -Ligand im Co-Komplex **49**  $[\text{K}(\text{diglyme})_2(\text{thf})]^+$ , der eine rechteckige Form annimmt,<sup>[126]</sup> hat das  $\{\text{Si}_4\}$ -Gerüst im Fe-Komplex **50** eine nahezu gleichmäßige, viereckige Gestalt,<sup>[127]</sup> wie sie für Cyclobutadien-Übergangs-



**Abbildung 13.** Molekülstruktur von **50** (Crystal-Maker-Darstellung; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

metall-Komplexe kennzeichnend ist.<sup>[124a,c]</sup> Dieser markante Unterschied wurde einer partiellen Delokalisierung der negativen Ladung über den {Si<sub>4</sub>}-Liganden in **49** [K(diglyme)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup> zugeschrieben. Sichtbar wird dies auch an den niedrigeren Werten für die CO-Streckschwingungen von **49** [K(diglyme)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup> (1870 cm<sup>-1</sup>) gegenüber denjenigen von **50** (1922 und 1973 cm<sup>-1</sup>), was auf eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung vom Übergangsmetall zu den CO-Gruppen im Fall von **49** [K(diglyme)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup> hindeutet. Einen Einfluss auf die Raumstruktur des {Si<sub>4</sub>}-Liganden hat auch die räumliche Orientierung der CO-Gruppen, die sich in **49** [K(diglyme)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup> unterhalb zweier gegenüberliegender Gerüst-Si-Si-Bindungen befinden. Dies führt zur Verlängerung der beiden Bindungen und infolgedessen zur rechteckigen Form des {Si<sub>4</sub>}-Liganden.

Eine der wichtigsten bindenden Ligand-Metall-Wechselwirkungen in **50** (Me<sub>3</sub>Si-substituierte Modellverbindung) – ebenso wie im Stammkomplex [(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>] – ist diejenige zwischen den einfach besetzten  $\pi$ -Orbitalen des Tetrasilacyclobutadien-Liganden sowie den d<sub>xz</sub>- und d<sub>yz</sub>-Orbitalen des Fe-Atoms, aus der die Bildung zweier Paare doppelt entarteter, bindender (HOMO–1, HOMO) und antibindender Orbitale (LUMO, LUMO+1) resultiert (Abbildung 14). Wie erwartet liegen HOMO und LUMO des Modellkomplexes [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>] höher bzw. niedriger als die entsprechenden Orbitale des hypothetischen Kohlenstoffanalogons [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>], was zu einer merklich kleineren HOMO-LUMO-Energielücke bei der Silicium-Version (4.61 eV) als beim Kohlenstoffanalogon (5.64 eV) führt. Das deutlich höher liegende HOMO des Si-Komplexes ergibt eine stärkere  $\pi$ -Donorfähigkeit des {Si<sub>4</sub>}-Liganden (im Vergleich zu der des {C<sub>4</sub>}-Liganden) und dementsprechend eine verstärkte  $\pi$ -Rückbindung vom Fe-Atom zu den CO-Liganden. Die mögliche Aromatizität von **50** wurde durch eine NICS(1)-Rechnung bestätigt, die einen negativen Wert von –12.5 lieferte (für die Me<sub>3</sub>Si-substituierte Modellverbindung) und so eine Zuordnung dieses Komplexes, ähnlich wie der Stammverbindung [(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>], zur Gruppe der dreidimensionalen metallorganischen Arene ermöglichte.



**Abbildung 14.** Grenz-MOs von **50** (berechnet für den Modellkomplex mit Me<sub>3</sub>Si- anstatt tBu<sub>2</sub>MeSi-Gruppen auf B3LYP/6-31G(d)- für H, C, O und Si sowie auf LANL2DZ-Niveau für Fe).

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Aromatizität ist eines der ältesten und grundlegendsten Konzepte der organischen Chemie. Die moderne Theorie der Aromatizität gibt mittlerweile einen zufriedenstellenden Einblick in die Natur dieses Phänomens. Ein Molekül muss dabei einer Reihe von Kriterien (z. B. dem energetischen, dem strukturellen und dem magnetischen) genügen, um als aromatisch eingestuft zu werden; diese Einteilung ermöglicht eine verlässlichere Zuordnung organischer Verbindungen zu den Klassen der aromatischen und nichtaromatischen Verbindungen.

Dagegen steht eine umfassende Untersuchung von Arenen mit schwereren Gruppe-14-Elemente noch aus. Die noch vor wenigen Jahrzehnten bestenfalls als kurzlebige, instabile (oder gar als nicht nachweisbare) Intermediate angesehenen, schweren aromatischen Spezies sind zu einer Klasse greifbarer Verbindungen geworden, die isoliert, unbegrenzt aufbewahrt und strukturell charakterisiert werden können. Heute gelten die schweren aromatischen Derivate als leicht zugängliche und präparativ sehr nützliche metallorganische Reagentien.

Noch bleibt allerdings viel zu tun. Beispielsweise konnten die stabilen Derivate der schweren Analoga des Cyclobutadien-Dikations, des Tropylium-Ions und des Cyclooctatetraen-Dikations noch nicht hergestellt werden. Arene, die ausschließlich aus schweren Gruppe-14-Elementen bestehen und damit im Hinblick auf die Aromatizität anorganischer Ringe besonders interessant sind, konnten zudem nur im Fall der Analoga des Cyclopropenylion-Ions und des Cyclobutadien-Dianions hergestellt werden. Zweifellos gehören das Tetrasilacyclobutadien-Dikation, das Pentasilacyclopentadienid-Ion, das Hexasilabenzol und das Heptasilatropylium-Ion (und ihre schwereren Homologen mit Ge-, Sn- und möglicherweise Pb-Atomen) zukünftig zu den begehrtesten Zielmolekülen.

Außer Fortschritten in der Synthese sind auch Fortschritte in der Theorie der Aromatizität von schweren (metallorganischen) Verbindungen zu erwarten, die sich stark von derjenigen organischer Verbindungen unterscheidet (tatsächlich unterscheidet sich Kohlenstoff erheblich von seinen schwereren Nachbarn in der Gruppe 14). Es gibt bisher nur wenige theoretische Untersuchungen, die dieses Thema aufgreifen; daher wären weitere Rechnungen an geeigneten Modellverbindungen sehr zu begrüßen.

Nicht zuletzt ist davon auszugehen, dass Übergangsmetallkomplexe mit schweren Arenen als neuartigen cyclischen Polyenliganden immer mehr Interesse finden werden, da solche Verbindungen z. B. sehr vielversprechend für die Materialwissenschaften sind.

## Addendum

Seit der Annahme dieses Aufsatzes ist eine Reihe bemerkenswerter Beiträge veröffentlicht worden. Das neuartige Silaaren 9-Silaphenantren, das kinetisch durch eine sperrige Tbt-Gruppe am Si-Atom stabilisiert wird, wurde von Tokitoh et al. hergestellt.<sup>[128]</sup> Die Arbeitsgruppe von Saito veröffent-

lichte einen ausführlichen Bericht über die Synthese und Reaktivität der Stannacyclopentadienid- und Stannacyclopentadiendiid-Derivate  $[17^2-\text{Li}^+]_2$ .<sup>[129]</sup> Dieselbe Gruppe berichtete kürzlich auch über ein interessantes Beispiel eines aromatischen Dilithiumdibenzopentalendiids mit  $i\text{Pr}_3\text{Si}$ -Substituenten an den fünfgliedrigen Ringen.<sup>[130]</sup> Eine ungewöhnliche Reaktion von Dilithio-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiendiid  $[14^2-\text{Li}^+]_2$  mit 1,3-Dienen, bei der Spirosilacyclopentadiene und elementares Lithium entstehen, fanden West et al.<sup>[131]</sup> Übergangsmetallderivate mit  $\eta^6$ -Germabenzol-  $[\text{Cr}-(45\text{a})$ ,  $\text{Mo}-(45\text{b})$ ,  $\text{W}$ -Komplexe] oder  $\eta^5$ -Germabenzol-Liganden ( $\text{Ru}$ -Komplex) wurden von Tokitoh et al. synthetisiert.<sup>[132]</sup> Sekiguchi et al. gelang die Synthese des ersten Ferrocen-Derivats  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\{\eta^5-(\text{CPh})(\text{CH})\text{Si}_2\text{Ge}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)_3\}]$ , das drei schwere Gruppe-14-Elemente (zwei Si-Atome und ein Ge-Atom) in einem der Cyclopentadienyl-Ringe enthält.<sup>[133]</sup>

## Abkürzungen

ASE	aromatische Stabilisierungsenergie
Bbt	2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan
GIAO	gauge independent atomic orbital
$\Delta$	diamagnetische Suszeptibilitätsexaltation
NICS	kernunabhängige chemische Verschiebung
PES	Potentialenergiefläche
Py	Pyridin
RE	Resonanzenergie
Tbt	2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
THT	Tetrahydrothiophen
TFPB <sup>-</sup>	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
TPB <sup>-</sup>	Tetraphenylborat
TPFPB <sup>-</sup>	Tetrakis(pentafluorphenyl)borat
TSFPB <sup>-</sup>	Tetrakis[4- <i>tert</i> -butyl(dimethyl)silyl]-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]borat
TTFPB <sup>-</sup>	Tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat
WBI	Wiberg-Bindungsindex
Xyl	2,6-Dimethylphenyl

Wir danken unseren Mitarbeitern, die einen unschätzbaren Beitrag zu unserer Forschung geleistet haben und deren Namen in den Literaturstellen aufgeführt sind. Ebenso danken wir dem japanischen Ministerium für Erziehung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie [Grant-in-Aid for Scientific Research (Nr. 17550029, 17655014, 19020012, 19022004), 19029006, 19105001].

Eingegangen am 1. Dezember 2006

Addendum am 20. Juli 2007

Online veröffentlicht am 2. August 2007

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

[1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, 440.

[2] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 137, 129.

- [3] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 4. Aufl., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2000**.
- [4] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204.
- [5] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. A. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**.
- [6] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- [7] P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2465.
- [8] a) P. J. Garrat, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; b) siehe Lit. [5]; c) Themenheft „Aromaticity“: *Chem. Rev.* **2001**, 101(5) (Hrsg.: P. von R. Schleyer); d) Themenheft „Delocalization— $\pi$  and  $\sigma$ “: *Chem. Rev.* **2005**, 105(10) (Hrsg.: P. von R. Schleyer); e) C. A. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2740; f) A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3716; g) Y. Wang, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, 26, 2.
- [9] a) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 2; b) Y. Apeloig, M. Karni in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 1.
- [10] a) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, N. Fukaya, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 228; b) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1429.
- [11] a) N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 86; b) N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 429.
- [12] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5318.
- [13] E. D. Jemmis, G. N. Srinivas, J. Leszczynski, J. Kapp, A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11361.
- [14] G. N. Srinivas, E. D. Jemmis, A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 11034.
- [15] a) A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, 275, 60; b) A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, N. Fukaya, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 124–125, 323.
- [16] a) M. Ichinohe, N. Fukaya, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **1998**, 1045; b) A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1999**, 150–151, 59; c) A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, Y. Ishida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1155.
- [17] M. Ichinohe, M. Igarashi, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9978.
- [18] G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3667.
- [19] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1430.
- [20] G. A. Olah, J. S. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6290.
- [21] a) M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1147; b) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4301.
- [22] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3033.
- [23] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6045.
- [24] B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5869.
- [25] T. Clark, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3547.
- [26] M. Balci, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1246.
- [27] A. Korkin, M. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, 46, 137.
- [28] M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, V. I. Minkin, *Zh. Strukt. Khim.* **1989**, 30, 23.
- [29] Zu dem in diesem Abschnitt behandelten Thema zählen auch isolierbare cyclische aminosubstituierte schwere Analoga von Carbenen, die durch aromatische Delokalisierung von sechs  $\pi$ -Elektronen stabilisiert sind; diese werden im vorliegenden

- Aufsatz aber nicht im Detail diskutiert. Interessierte Leser seien stattdessen auf die folgenden Literaturstellen verwiesen. Cyclische Aminosilylene: a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691; b) M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405; c) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714; cyclische Aminogermylene: d) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485; e) O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2215; cyclische Aminostannylene: f) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888.
- [30] Eine rechnergestützte Untersuchung zur Aromatizität von Silabenzolen veröffentlichten Baldrige und Martin: K. K. Baldrige, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1477.
- [31] G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 963.
- [32] a) N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6951; b) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11336; c) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2157.
- [33] a) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634; b) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648.
- [34] a) N. Takeda, A. Shinohara, N. Tokitoh, *Organometallics* **2002**, *21*, 4024; b) A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 977.
- [35] N. Takeda, A. Shinohara, N. Tokitoh, *Organometallics* **2002**, *21*, 256.
- [36] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6914.
- [37] a) N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2001**, *20*, 5507; b) N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 481.
- [38] T. Sasamori, K. Inamura, W. Hoshino, N. Nakata, Y. Mizuhata, Y. Watanabe, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2006**, *25*, 3533.
- [39] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050.
- [40] Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1088.
- [41] A. Streitwieser, Jr., L. L. Nebenzahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2188.
- [42] P. W. Fowler, E. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1409.
- [43] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.
- [44] Übersichtsartikel: a) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1; b) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75; c) J. Belzner, U. Dehnert in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 14; d) siehe Lit. [9b]; e) J. Dubac, C. Guérin, P. Meunier in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2, Part 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 34; f) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11; g) P. Riviere, A. Castel, M. Riviere-Baudet in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Vol. 2, Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **2002**, Kap. 11; h) M. Saito, M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765.
- [45] H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3243.
- [46] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265.
- [47] M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972.
- [48] J. R. Damewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.
- [49] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 27.
- [50] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- [51] J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castelino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387.
- [52] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608.
- [53] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1002.
- [54] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 495.
- [55] a) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, *Chem. Commun.* **2002**, 1002; b) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 912; c) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553; d) R. Haga, M. Saito, M. Yoshioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4934.
- [56] a) W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 882; b) W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457.
- [57] S.-B. Choi, P. Boudjouk, P. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5814.
- [58] Y. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 49.
- [59] Zuvor war berichtet worden, dass das Dilithium-1-silafluorendiid seinem <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zufolge eine lokalisierte, nichtaromatische Struktur hat. Allerdings war diese Feststellung nicht durch Kristallstrukturdaten untermauert: S.-B. Choi, P. Boudjouk, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6685.
- [60] S.-B. Choi, P. Boudjouk, J.-H. Hong, *Organometallics* **1999**, *18*, 2919.
- [61] J.-H. Hong, Y. Pan, P. Boudjouk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 186.
- [62] S.-B. Choi, P. Boudjouk, K. Qin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1806.
- [63] Y. Liu, D. Ballweg, T. Müller, I. A. Guzei, R. W. Clark, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12174.
- [64] M. Saito, M. Shimosawa, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Organometallics* **2006**, *25*, 2967.
- [65] M. Saito, M. Shimosawa, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 940.
- [66] J.-H. Hong, P. Boudjouk, I. Stoenescu, *Organometallics* **1996**, *15*, 2179.
- [67] S.-B. Choi, P. Boudjouk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 841.
- [68] 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.
- [69] a) W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1744; b) W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428; c) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8245; d) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3097; e) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 2671; f) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 4720.
- [70] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; b) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1553; c) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hampel, *Organometallics* **1996**, *15*, 1755; d) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1543.

- [71] T. Müller, Y. Apeloig, H. Sohn, R. West in *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 144.
- [72] a) V. Ya. Lee, R. Kato, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13 142; b) V. Ya. Lee, K. Takanashi, R. Kato, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2800.
- [73] V. Ya. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12 604.
- [74] Die aromatischen Lithiumcyclopentadienid-Derivate zeigen aufgrund von Ringstromeffekten in ihren  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren sehr typische Hochfeld-Signale: a)  $\delta = -8.60$  ppm für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ : C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b)  $\delta = -7.51$  ppm für  $(\text{HMe}_2\text{Si})_3\text{C}_5\text{Li}$ : A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1144; c)  $\delta = -5.63$  ppm für  $[\eta^5\text{-Li}(\text{tmeda})][\eta^5\text{-Li}]_{1/2}[\eta^1\text{-Li}]_{1/2}[\text{Et}_4\text{C}_4\text{Ge}]$  (TMEDA =  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylen-diamin): siehe Lit. [60].
- [75] Zu chemischen Verschiebungen von Disilenen,  $\text{Si}=\text{Si}$ : a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231; b) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 5.
- [76] Die Signale der doppelt gebundenen Si-Atome im Fünfring liegen typischerweise bei  $\delta = 86.0\text{--}124.2$  ppm: a) siehe Lit. [73]; b) A. Grybat, S. Boomgaarden, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2010.
- [77] Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Signal des an das Ge-Atom  $\eta^1$ -koordinierten Li-Atoms im Trisgermol-Dianion liegt in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $\delta = -0.93$  ppm; siehe Lit. [61].
- [78] G. van Zandwijk, R. A. J. Janssen, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4155.
- [79] a) A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7928; b) M. Balci, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1246; c) Y. Jung, T. Heine, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3132.
- [80] a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652; b) K. Ishii, N. Kobayashi, T. Matsuo, M. Tanaka, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5356; c) A. Sekiguchi, T. Matsuo, M. Tanaka, *Organometallics* **2002**, *21*, 1072; d) B. A. Shainyan, A. Sekiguchi, *THEOCHEM* **2005**, *728*, 1; e) A. Sekiguchi, T. Matsuo, *Synlett* **2006**, 2683.
- [81] V. Ya. Lee, K. Takanashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6012.
- [82] V. Ya. Lee, K. Takanashi, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4758.
- [83] a) T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1119; b) S. Feuerbacher, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9531.
- [84] Siehe Lit. [72b] und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [85] V. Ya. Lee, K. Takanashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6703.
- [86] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3203.
- [87] a) W. von E. Doering, H. Krauch, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 661; b) K. M. Harmon in *Carbonium Ions*, Vol. IV (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1973**, Kap. 2.
- [88] C. Lifshitz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 138.
- [89] a) E. S. Gould, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 657; b) G. R. Clark, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 185.
- [90] a) C. Cone, M. J. S. Dewar, D. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 372; b) C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4455.
- [91] a) S. Murthy, Y. Nagano, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3573; b) Y. Nagano, S. Murthy, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10805.
- [92] R. L. Jarek, S. K. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6376.
- [93] a) A. Nicolaides, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9769; b) A. Nicolaides, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10561; c) A. Nicolaides, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11 933.
- [94] a) T. Nishinaga, Y. Izukawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9312; b) T. Nishinaga, Y. Izukawa, K. Komatsu, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3645; c) K. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 407.
- [95] a) S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524; b) S. Winstein, J. Sonnenberg, L. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6523.
- [96] Übersichtsartikel zum Konzept der Homoaromatizität: a) S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, *23*, 141; b) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106; c) R. V. Williams, H. A. Kurtz, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1994**, *29*, 273; d) R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185.
- [97] J. L. von Rosenberg, Jr., J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2842.
- [98] G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5489.
- [99] a) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 118; b) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020; c) S. Sieber, P. von R. Schleyer, A. H. Otto, J. Gauss, F. Reichel, D. Cremer, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 445.
- [100] A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11 250.
- [101] K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783.
- [102] a) T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224; b) T. Laube, C. Lohse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9001; c) T. Laube, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 399; d) W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12 635.
- [103] Y. Ishida, A. Sekiguchi, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11 468.
- [104] J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics* **2001**, *20*, 4584.
- [105] A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [106] a) T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380; b) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [107] A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11 587.
- [108] Die  $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Doppelbindungen haben typischerweise *trans*-Konfiguration: P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [109] A. Sekiguchi, Y. Ishida, N. Fukaya, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11 587.
- [110] I. S. Touloukhonova, T. C. Stringfellow, S. I. Ivanov, A. Masunov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5767.
- [111] I. S. Touloukhonova, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5336.
- [112] V. I. Timokhin, I. A. Guzei, R. West, *Silicon Chem.* **2006**, *3*, 75.
- [113] H. Sohn, D. R. Powell, R. West, J.-H. Hong, W.-C. Joo, *Organometallics* **1997**, *16*, 2770.
- [114] H. Sohn, J. Merritt, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1997**, *16*, 5133.
- [115] A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12 436.
- [116] T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1575.
- [117] A. F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley-Interscience, The Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [118] G. N. Srinivas, L. Yu, M. Schwartz, *Organometallics* **2001**, *20*, 5200.
- [119] G. N. Srinivas, T. P. Hamilton, E. D. Jemmis, M. L. McKee, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1725.
- [120] A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Tokito, *Organometallics* **2005**, *24*, 6141.

- [121] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 115.
- [122] J. M. Dysard, T. D. Tilley, T. K. Woo, *Organometallics* **2001**, *20*, 1195.
- [123] W. P. Freeman, J. M. Dysard, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, *21*, 1734.
- [124] a) A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691; b) P. K. Baker, H. Silgram, *Trends Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 21; c) D. Seyferth, *Organometallics* **2003**, *22*, 2.
- [125] Einen ähnlichen ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^4$ -silacyclobutadien)cobalt-Komplex synthetisierten auch Kira et al.: Y. Kon, K. Sakamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 1407.
- [126] K. Takanashi, V. Ya. Lee, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5768.
- [127] K. Takanashi, V. Ya. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3269.
- [128] N. Tokitoh, A. Shinohara, T. Matsumoto, T. Sasamori, N. Takeda, Y. Furukawa, *Organometallics*, im Druck.
- [129] R. Haga, M. Saito, M. Yoshioka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1297.
- [130] M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, M. Yoshioka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504.
- [131] I. S. Touloukhanova, D. R. Friedrichsen, N. J. Hill, T. Müller, R. West, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2578.
- [132] N. Tokitoh, N. Nakata, A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1856.
- [133] V. Ya. Lee, R. Kato, A. Sekiguchi, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.