

Gruppe-14-Verbindungen

Dismutatives und globales Minimumisomer der schwereren 1,4-Dimetallatetrasilabenzole der Gruppe 14**

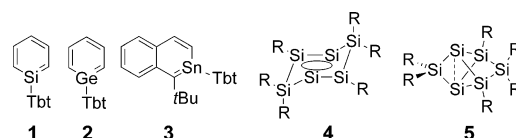
Anukul Jana, Volker Huch, Michal Repisky, Raphael J. F. Berger* und David Scheschkewitz*

Professor Robert West zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract: Arene mit schwereren Gruppe-14-Elementen zeigen oft bemerkenswerte Unterschiede in Struktur und Reaktivität. Wir berichten hier über unsere experimentellen und theoretischen Untersuchungen zu verschiedenen Isomeren Ge- und Sn-haltiger Benzol-analoger Verbindungen $E_2Si_4R_6$ ($E = Ge, Sn$). Das Ge-substituierte dismutative Isomer mit tricyclischem sechsgliedrigem Ringgerüst kann isoliert werden, lagert sich aber im Unterschied zum homonuklearen Si_6 -Analogon sogar bei Raumtemperatur langsam zum Propellan-artigen globalen Minimumisomer um. Bei $E = Sn$ könnte das dismutative Isomer zwar ein Intermediat bei der Bildung der isolierbaren Propellan-artigen Spezies sein, es kann jedoch nicht einmal bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Beispielloos große chemische Verschiebungsanisotropien in den ^{29}Si -NMR-Spektren, die in der Reihe von Si_6 über Ge_2Si_4 zu Sn_2Si_4 sukzessive ansteigen, können durch steigende paramagnetische Terme in den chemischen Verschiebungen erklärt werden. Deren Größe ist bedingt durch sinkende HOMO-LUMO-Abstände, die auch in den Absorptionsspektren ihren Niederschlag finden, sowie durch Form und Symmetrie der Grenzorbitale.

Benzol ist als archetypisches Beispiel für Aromatizität allgegenwärtig in den chemischen Wissenschaften und darüber hinaus.^[1] Hinsichtlich des Designs ausgedehnter konjugierter Systeme^[2] sind Benzol-Analoga unter Einbeziehung schwererer Gruppe-14-Elemente und deren Isomere von theoretischem^[3] und experimentellem^[4] Interesse. Wie jüngst von

Boldyrev und Ivanov berechnet wurde, sind Hückel-aromatische Isomere konkurrenzfähig bei der Einführung von bis zu drei Siliciumatomen in ein sechsatomiges Kohlenstoffgerüst.^[5] Experimentell bekannt sind Benzol- oder Naphthalin-Analoga, die bis zu zwei schwerere Elemente enthalten, wie Silabenzol **1**,^[6] 1,2-Disilabenzol,^[6] 1,4-Disilabenzol,^[7] Germanbenzol **2**^[8] und 2-Stannanaphthalin **3**^[9] (Schema 1).



Schema 1. Stabile schwerere Hückel-Arene (Tbt = 2,4,6-(CH(SiMe₃)₂)₃-C₆H₂) sowie dismutatives (**4**) und globales Minimumisomer (**5**) von Si_6R_6 ($R = \text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

In diesem Zusammenhang haben das dismutationsaromatische Isomer von Hexasilabenzol (**4**)^[10] und seine Umlagerung zum mutmaßlichen globalen Minimumisomer (**5**)^[11] die Besonderheiten des Siliciums beleuchtet. Zusätzlich haben Kyushin et al. ganz aktuell über ein polycyclisches Hexasilabenzvalen-Derivat berichtet.^[12] Diese Befunde haben unser Interesse an der teilweisen Substitution der Siliciumatome durch Germanium und Zinn in Hexasilabenzolisomeren geweckt. Das bisher einzige Beispiel eines Hückel-aromatischen Sechsrings mit zwei Germaniumatomen wurde von Power et al. aus der Reaktion von Digermin mit einem Nitril erhalten.^[13] Das einzige stabile, potenziell aromatische Ringmotiv, das ausschließlich auf Silicium und Germanium oder Zinn basiert, ist ein 1,2-Disila-3,4-digermacyclobutadien-Dianion^[14] – dies trotz der Tatsache, dass seit einiger Zeit verschiedenste Synthesevorschriften für Verbindungen mit Si-Ge/Sn π -Bindungsmotiven bekannt sind.^[15] Hier berichteten wir über den formalen Ersatz der beiden unsubstituierten Siliciumatome in **4** und **5** durch Germanium und Zinn. Wie gezeigt werden wird, weisen die resultierenden Si_4Ge_2 - und Si_4Sn_2 -Derivate **8**, **9** und **11** eine erhöhte elektronische Anisotropie auf, die eine beispielloos starke Abschirmung der NMR-Signale der gesättigten Siliciumatome nach sich zieht.

Zur Synthese des Si_4Ge_2 -Derivats **8** haben wir Disilenid **6**^[16] und $GeCl_2$ -Dioxan^[17a] als Silicium- bzw. Germaniumquelle verwendet. Da jegliche Versuche, das plausible Intermediat – das Disilenyl-substituierte Chlorogermolen **7** – zu isolieren, sowie auch dessen Detektion im NMR-Spektrum bei niedrigen Temperaturen fehlschlugen, haben wir uns

[*] Dr. A. Jana, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Professur für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/index.html>

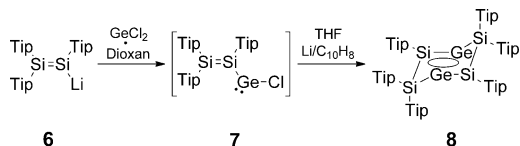
Priv.-Doz. Dr. R. J. F. Berger
Chemistry of Materials, Paris Lodron-Universität Salzburg
A-5020 Salzburg (Österreich)
E-Mail: raphael.berger@sbg.ac.at

Dr. M. Repisky
The Centre for Theoretical and Computational Chemistry
Department of Chemistry, The Arctic University of Norway
N-9037 Tromsø (Norwegen)

[**] Wir danken für Unterstützung durch den EPSRC (EP/H048804/1), die DFG (SCHE 906/4-1) und die Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung. R.B. dankt Prof. R. Elsässer, Dr. P. Zinterhof und dem Austrian Center for Scientific Computing für die Bereitstellung von Rechenkapazität.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310475> zu finden.

entschlossen, seine In-situ-Erzeugung mit direkt anschließender Reduktion zu untersuchen. Tatsächlich ergibt die 1:1-Umsetzung von Disilenid und GeCl_2 -Dioxan bei -78°C in Toluol (in THF bildet sich Tetrasilbutadien, Si_4Tip_6 ^[16a]), gefolgt von der Zugabe eines Äquivalents Lithium/Naphthalin ($\text{Li}/\text{C}_{10}\text{H}_8$) in Tetrahydrofuran das Produkt **8**, das in Form dunkelgrüner Kristalle (Schmp. $>225^\circ\text{C}$) in 42 % Ausbeute aus *n*-Hexan isoliert werden konnte (Schema 2).^[18] Die grüne



Schema 2. Synthese des dismutativen Isomers des 1,4-Digermatetrasilabenzols **8**.

Farbe von **8** geht auf seine langwelligste Absorption im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 669 \text{ nm}$ ($\epsilon = 340 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zurück, die gegenüber jener des Hexasilakongeners (**4**; $\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$; dunkelgrüne Kristalle) deutlich rotverschoben ist (Tabelle 1). Zusätzliche Absorptionen im UV/Vis-Spektrum erscheinen bei $\lambda_{\text{max}} = 557$ ($\epsilon = 320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 439 nm

Tabelle 1: ^{29}Si -NMR- und UV/Vis-spektroskopische Daten (in ppm bzw. nm) von **4**, **5**, **8**, **9** und **11**.

	4	5	8	9	11
$\delta(^{29}\text{SiTip}_2)$	−84.8	174.6	−88.6	236.0	284.5
$\delta(^{29}\text{SiTip}_2)^{[a]}$	–	14.8	–	14.5	52.7
$\delta(^{29}\text{SiTip})$	124.6	−7.5	185.8	29.8	23.8
λ_{max}	623 (629) ^[b]	473 (475) ^[b]	669 (679) ^[c]	518 (486) ^[c]	679

[a] Zwei „Propellerblätter“ verbindende SiTip_2 -Einheit. [b] Berechneter Wert mit Dip- anstelle von Tip-Arylresten. [c] Berechneter Wert mit Ph- anstelle von Tip-Arylresten (Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Ph = C₆H₅).

($\epsilon = 3690 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eine Berechnung auf Coupled-Clusters-Niveau an **8Ph** (Ph- statt Tip-Substituenten)^[19–22] zeigt, dass der HOMO-LUMO-Beitrag den niedrigsten vertikalen Übergang ($\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$) dominiert. Die berechnete Absorptionsbande bei 679 nm stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Das überraschend stabile **8** kann als Feststoff tagelang, in Lösung über Stunden ohne merkliche Veränderungen der Luft ausgesetzt werden.

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Festkörperstruktur von **8** (Abbildung 1)^[18] bestätigt, dass die zentrosymmetrische Struktur eine tricyclische Konnektivität ähnlich wie das Si_6 -Analogon **4** aufweist.^[10] Im zentralen viergliedrigen Ring ist die Si2-Ge1-Bindung (2.3878(9) Å) nur geringfügig länger als die Si2-Ge1'-Bindung (2.3601(9) Å), und beide sind kürzer als die Si-Ge-Einfachbindungen im 1-Disilagermiren (2.415(1) Å).^[15a] Erwartungsgemäß ist der diagonale Ge1-Ge1'-Abstand (2.8624(7) Å) erheblich größer als die Länge einer gewöhnlichen Ge-Ge-Einfachbindung (2.498(2) Å),^[23] was darauf schließen lässt, dass keine direkte bindende Wechselwirkung vorliegt. Eine experimentelle Ladungsdichteanalyse hatte für

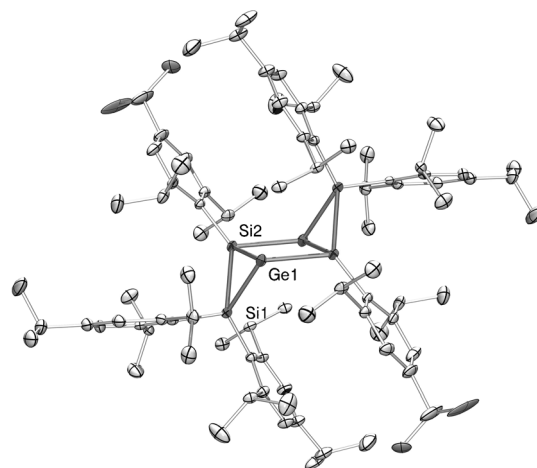
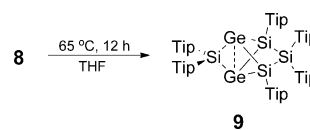


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8** im Festkörper (thermische Ellipsoide auf 30%-Niveau; Wasserstoffatome nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände [Å]: Si1-Si2 2.3402(12), Si1-Ge1 2.4297(10), Si2-Ge1 2.3878(9), Si2-Ge1' 2.3601(9), Ge1-Ge1' 2.8624(7).

das entsprechende Si_6Tip_6 -Kongener **4** (und auch **5**) die Abwesenheit direkter Bindungen zwischen den Brückenkopf-Atomen bestätigt.^[24]

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **8** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ zeigt zwei gleich intensive Signale bei $\delta = 185.8$ und -88.6 ppm (Tabelle 1). Auf Grundlage der Daten des Si_6 -Analogons **4** wird das Hochfeldsignal bei $\delta = -88.6 \text{ ppm}$ den beiden Tip_2Si -Einheiten zugeordnet ($\delta = -84.8 \text{ ppm}$ in **4**), was durch eine 2D- $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -Korrelation bestätigt wurde. Die $^{29}\text{Si}\text{Tip}$ -Resonanz bei $\delta = 185.8 \text{ ppm}$ wird bei viel höherem Feld als jene in **4** ($\delta = 124.6 \text{ ppm}$) beobachtet. Im Unterschied zu **4** lagert sich das digermasubstituierte **8** sogar bei Raumtemperatur schon in das mutmaßliche globale Minimumsomer **9** um. Vollständiger Umsatz wird (in THF, Hexan oder Benzol) binnen 12 h bei 65°C erreicht. Das Silicium-verbrückte Digermapropellan wurde in Form orangefarbener Kristalle in 88 % Ausbeute aus THF isoliert (Schema 3).^[18] Anders als bei **5** treten bei der Umlagerung keine Nebenprodukte auf.^[25]



Schema 3. Umlagerung von **8** zu **9**.

Die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an einem Einkristall von **9** bestätigt dessen Konstitution als ein Ge_2Si_4 -Propellan, in dem zwei der „Propellerblätter“ durch eine zusätzliche SiTip_2 -Einheit verknüpft sind (Abbildung 2).^[18] Der Abstand zwischen den unsubstituierten Germaniumatomen Ge1 und Ge2 (2.7820(2) Å) liegt innerhalb der entsprechenden Abständen in homo- und heteronuklearen Propellanen (Ge_5Mes_6 2.869(2) Å,^[26a,c] $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ 2.767(1) Å,^[26b,c] Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂). Die Rotverschiebung der UV/Vis-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$ ($\epsilon = 690 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gegenüber jener von $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ (415 nm) wird der durch Erniedrigung der idealisierten Symmetrie (C_2

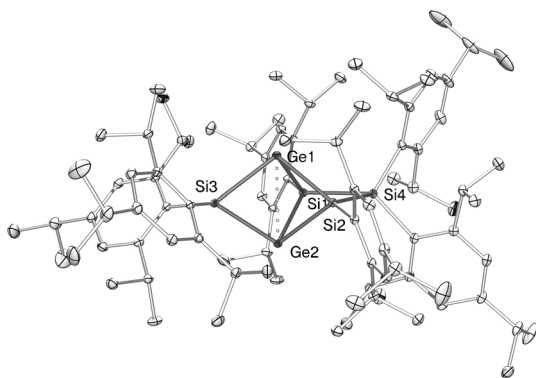
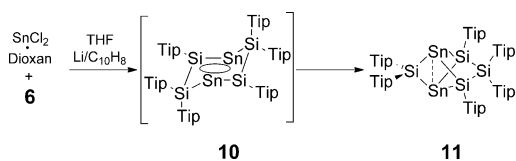


Abbildung 2. Molekülstruktur von **9-2** C₆H₆ im Festkörper (thermische Ellipsoide auf 30%-Niveau; Wasserstoffatome und C₆H₆ nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände [Å]: Ge1-Ge2 2.7820(2), Ge1-Si3 2.4566(4), Ge1-Si2 2.4161(4), Ge1-Si1 2.4506(4), Si1-Si4 2.3722(5).

für **9** gegenüber D_{3h} für Ge₂Si₃Mes₆ aufgehobenen Entartung der HOMOs zugeschrieben.^[26b] Zusätzlich wird eine intensivere Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12040 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Der berechnete Wert von 486 nm der energieärmsten vertikalen Anregung $S_1 \leftarrow S_0$ für **9 Ph** (Ph statt Tip)^[19] ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 518 nm für **9**.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **9** in [D₆]Benzol weist in Übereinstimmung mit der C₂-Symmetrie (Tabelle 1) drei Signale bei $\delta = 236.1, 29.8$ und 14.6 ppm im Verhältnis 1:2:1 auf. Die Tieffeldresonanz wird per 2D-²⁹Si/¹H-NMR-Spektroskopie einer der beiden SiTip₂-Einheiten und damit einem formal vierfach-koordinierten Siliciumatom zugeordnet. Durch die Analogie zum Si₆-Kongoner **5**^[11] haben wir geschlossen, dass dieses am stärksten entschirmte Siliciumatom vom unverknüpften „Propellerblatt“ herrührt (Si3). Kürzlich wurde über einen Cluster mit zwei spiro-verbundenen SiGe₅-Motiven mit ähnlicher Geometrie berichtet, der eine ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebung von $\delta = 91.6 \text{ ppm}$ für die SiR₂-Brücke aufweist.^[27] Um die 1,4-Distannatetrasilabenzolisiomere experimentell in Angriff zu nehmen, haben wir SnCl₂-Dioxan^[17b] unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **8** als Zinnquelle verwendet. Die 1:1-In-situ-Reduktion der Reaktionsmischung aus **6** und SnCl₂-Dioxan in Toluol liefert direkt das globale Minimumisomer des 1,4-Distannatetrasilabenzols **11** in 22 % Ausbeute in Form dunkelbrauner Kristalle (Schema 4).^[18] Das angenommene Intermediat **10** konnte nicht einmal bei -80°C detektiert werden, was eine viel geringere Stabilität des distmutativen Isomers für das Sn₂Si₄-Gerüst nahelegt und den für Ge₂Si₄ beobachteten Trend bestätigt.



Schema 4. Synthese des globalen Minimumisomers des 1,4-Distannatetrasilabenzols **11**.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum einer Lösung von **11** weist eine sogar noch weiter tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 284.5 \text{ ppm}$ auf, die der Sn-verbrückenden SiTip₂-Einheit (Tabelle 1) zugeordnet wird. Nach unserem besten Wissen sind diese den unverbrückten „Propellerblättern“ von **9** und **11** zuzuordnenden chemischen Verschiebungen die bei Weitem am stärksten entschirmten ²⁹Si-NMR-Signale, die jemals für vierfach-koordinierte Siliciumatome in der molekularen Umgebung einer diamagnetischen Verbindung gemessen wurden. Tatsächlich finden sich solche extremen Entschirmungen nicht einmal in kationischen dreifach-koordinierten Silyliumionen (z. B. Mes₃Si⁺B(C₆F₅)₄[−] in [D₆]Benzol: $\delta = 225.5 \text{ ppm}$).^[28] Die ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanz in **11** bei $\delta = -1260.19 \text{ ppm}$ ist tieffeldverschoben gegenüber den unverbrückten homonuklearen Propellanen Sn₅(2,6-Et₂C₆H₃)₆ ($\delta = -1751 \text{ ppm}$)^[26c,e] und Sn₅{(2,6-*i*PrO)₂C₆H₃}₆ ($\delta = -1893 \text{ ppm}$)^[26d,e] sowie ähnlich wie in Brehers Sn₂Si₃Mes₆-Heteropropellan ($\delta = -1348 \text{ ppm}$, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).^[26b]

Die beiden ¹¹⁷Sn-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 3910 \text{ Hz}$ sind vergleichbar mit den für Sn₂Si₃Mes₆ beobachteten.^[26b] Diese Beobachtung steht in qualitativer Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (Details zu dieser Rechnung siehe unten), der für die Stammverbindung (**11H**, R = H, $J(^{119}\text{Sn}1-^{117}\text{Sn}2) = 5879 \text{ Hz}$) erhalten wurde. Ein weiteres Paar von ²⁹Si-Satelliten im ¹¹⁹Sn-Spektrum von **11** ($^1J = 326 \text{ Hz}$) stammt vermutlich aus der nicht aufgelösten Kopplung zu den verschiedenen ²⁹Si-Kernen. Die Rechnungen ergeben tatsächlich vergleichbare Werte für die $^1J(\text{Sn-Si})$ -Kopplungskonstanten in **11H** [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}1) = ^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}2) = -434 \text{ Hz}$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}4) = -467 \text{ Hz}$]. Die $^2J(\text{Sn-Si})$ -Kopplung ist offenbar zu klein, um experimentell aufgelöst werden zu können (**11H**: $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}3) = 45 \text{ Hz}$).

Die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an einem Einkristall bestätigt die Konstitution der Propellan-artigen Sn₂Si₄-Struktur von **11** (Abbildung 3).^[18] Der Abstand zwischen den Zinnatomen Sn1 und Sn2 ($3.1099(3) \text{ Å}$) ist geringfügig größer als der entsprechende Abstand in Brehers heteronuklearem Propellan Sn₂Si₃Mes₆ ($3.097(1) \text{ Å}$).^[26b] Die UV/Vis-Absorption von **11** bei $\lambda_{\text{max}} = 679 \text{ nm}$ ($\epsilon = 770 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist gegenüber der im Sn₂Si₃Mes₆ ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) wegen der aufgehobenen Entartung der HOMOs

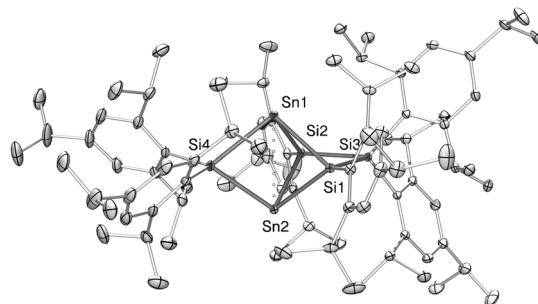


Abbildung 3. Molekülstruktur von **11** im Festkörper (thermische Ellipsoide auf 30%-Niveau; Wasserstoffatome und C₆H₆ nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände [Å]: Sn1-Sn2 $3.1099(3)$, Sn1-Si1 $2.6382(8)$, Sn1-Si2 $2.6017(8)$, Sn1-Si4 $2.6565(8)$, Si1-Si3 $2.3856(10)$.

durch die niedrigere Symmetrie wieder rotverschoben (C_2 für **11** gegenüber D_{3h} für $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$).^[26b] Weitere Absorptionsbanden erscheinen bei $\lambda_{\text{max}} = 555$ ($\epsilon = 1250 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 456 nm ($\epsilon = 11\,630 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Die Verbindungen **5**, **9** und **11** weisen außerordentlich stark entschirmte ^{29}Si -NMR-Signale der vierfach-kordinierten SiTip_2 -Atome in den unverbrückten Propellerbättern auf (siehe Tabelle 1). Der Entschirmungseffekt wird mit steigender Ordnungszahl der unsubstituierten Brückenkopf-atome **5** ($E = \text{Si}$: 174.6; **9**, $E = \text{Ge}$: 236.0; **11**, $E = \text{Sn}$: $\delta = 284.5 \text{ ppm}$) verstärkt. Der Effekt ist hier wesentlich stärker betont als bei den nahe verwandten, unverknüpften Propellanspezies $\text{Si}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$,^[29] $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$,^[26b] und $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$,^[26b] ($E = \text{Si}$: 25.5; $E = \text{Ge}$: 66; $E = \text{Sn}$: $\delta = 98 \text{ ppm}$). Dieses unterschiedliche Verhalten ist noch bemerkenswerter im Hinblick auf die Tatsache, dass die verknüpfende und damit symmetriebrechende SiTip_2 -Einheit auf der den tieffeldverschobenen Atomen entgegengesetzten Seite der Moleküle **5**, **9** und **11** liegt.

Zur Aufklärung der Hintergründe dafür haben wir die physikalischen Ursprünge der chemischen Verschiebungen mithilfe von First-Principles-Methoden mit dem Programm ReSpect^[30,31] aufgeklärt. Wir haben die Reihe der verbrückten und unverbrückten Propellane über die experimentell zugänglichen (**5**, **9** und **11**) hinaus um die Blei-substituierten Spezies erweitert. Die Rechnungen haben gezeigt, dass die diamagnetischen Termbeiträge zu den chemischen Verschiebungen innerhalb jeder der beiden homologen Verbindungsreihen praktisch konstant sind (Details siehe Hintergrundinformationen). Dies impliziert, dass die durch magnetisch induzierte diatrophe Ströme bedingten Abschirmungseffekte in allen Spezies fast gleich sind, was durch eine Berechnung der induzierten Stromstärken auch bestätigt werden konnte (jeweils etwa 10 nAT^{-1} diatrophischer Gesamtstrom). Nach unseren Erkenntnissen über die Stromtopologien werden diese Ströme hauptsächlich durch das Cluster-Elektronenpaar von den Brückenkopf-atomen hervorgerufen, das eine „3D-aromatische“ Zwei-Elektronen-Clusterbindung bewirkt.^[10b,11]

Ein Vergleich zwischen nicht- und vollrelativistischem Berechnungsniveau ergibt, dass im Falle der Si-, Ge- und Sn-substituierten Spezies relativistische Korrekturen vernachlässigbar sind. Bei den experimentell unzugänglichen Pb-substituierten Spezies verstärkt die Relativität die Tieffeldverschiebung noch weiter (um fast $\delta = 100 \text{ ppm}$). Eine genauere Analyse des paramagnetischen elektronischen P_{1e} -Terms^[31b,c] zeigt, dass in allen Fällen das HOMO-LUMO-Anregungspaar (Abbildung 4) mit $> 90\%$ den dominanten Beitrag zur chemischen Verschiebung liefert. In beiden Verbindungsreihen sind sowohl das virtuelle als auch das besetzte Orbital durch das Vorhandensein von drei Hauptknotenebenen charakterisiert,^[32] die zueinander durch eine Rotation um 90° hinsichtlich der y-Achse (horizontale Richtung im Diagramm) in Beziehung stehen. Dieser geometrische Zusammenhang zwischen virtuellen und besetzten Orbitalen der virtuellen Anregung ist notwendig, um einen ausschlaggebenden Beitrag zu den P_{1e} -Termen des chemischen Verschiebungstensors zu liefern. Da die Orbitalenergieunterschiede im Nenner der entsprechenden Terme des paramagnetischen Anteils des chemischen Verschiebungstensors auftreten,

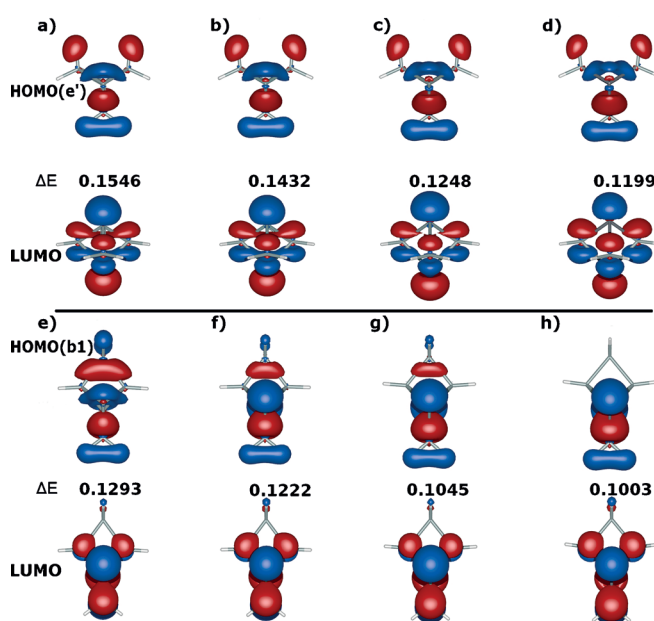


Abbildung 4. Molekülorbitale und MO-Energiedifferenzen (in Hartree) der unverbrückten Propellan-Modellspezies a) $\text{Si}_2\text{Si}_3\text{H}_6$, b) $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{H}_6$, c) $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{H}_6$ und d) $\text{Pb}_2\text{Si}_3\text{H}_6$ sowie der verbrückten Propellan-Modellspezies e) $\text{Si}_2\text{Si}_4\text{H}_6$, f) $\text{Ge}_2\text{Si}_4\text{H}_6$, g) $\text{Sn}_2\text{Si}_4\text{H}_6$ und h) $\text{Pb}_2\text{Si}_4\text{H}_6$. HOMO(b_1) ist das höchste besetzte Orbital mit b_1 -Symmetrie und HOMO(e') dasjenige mit e' -Symmetrie.

ten, verkleinern sich die Beiträge mit ansteigendem Energieunterschied. Die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen der verbrückten Propellane sind deutlich kleiner als die der unverbrückten. Daraus und aus der Lokalisierung der Orbitale am Silicium-Atom der unverbrückten „Propellerblätter“ ergeben sich in diesem Fall die größeren paramagnetischen Terme. Eine Substitution der Si-Atome durch Ge, Sn und Pb verkleinert die Energiedifferenz in beiden Verbindungsreihen, daher werden die ^{29}Si -Resonanzen zunehmend zu tiefem Feld verschoben.

Die vom Si zum Pb hin sinkende Elektronegativität resultiert in einer Stabilisierung der MOs mit antibindenden Beiträgen, insbesondere des LUMO. Experimentell äußert sich diese energetische Absenkung des LUMO bei steigender Ordnungszahl des Heteroatoms in der Rotverschiebung der langwelligsten Absorption in den UV/Vis-Spektren (siehe Tabelle 1). Interessanterweise sind die virtuellen rotations-symmetrischen Übergänge auch für die magnetisch induzierten paratropen molekularen Ring-/Cluster-Ströme verantwortlich. Bei Schweratomen allerdings sind die Beiträge der diatropen Ströme um Größenordnungen kleiner als die paramagnetischen Terme. Trotzdem gehen beide Mechanismen Hand in Hand.

Zusammenfassend haben wir digerma- und distannasubstituierte heteronukleare Derivate zweier erst kürzlich vorgestellter Hexasilabenzole hergestellt. Bemerkenswerterweise ist das disubstitutionsaromatische Digermaderivat **8** sogar in Lösung gut luft- und feuchtigkeitsbeständig. Bei mildem Erhitzen jedoch lagert sich **8** in das thermodynamisch stabilere, aber kinetisch labile Propellan-artige Isomer **9** um. Dieser Trend spiegelt sich in der Tatsache wider, dass das verbrückte

Distannapropellan **11** auf dieselbe Weise erhältlich ist, während das dismutative Isomer nicht einmal bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Klare Trends von den Si- zu den Sn-substituierten Spezies in den anisotropen NMR-spektroskopischen Eigenschaften bestätigen die äußerst ungewöhnliche elektronische Situation, die in der ganzen Verbindungsklasse vorliegt. Nach unserem Wissen stellen die ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen der unverbrückten „Propellerblätter“ in **9** und **11** die bei Weitem am stärksten entschirmten ^{29}Si -NMR-Signale von vierfach-koordinierten Siliciumatomen in einer molekularen Umgebung dar. Die erhöhte Reaktivität der heterosubstituierten Propellane **9** und **11** eröffnet interessante Perspektiven bezüglich ihrer Anwendung zum Aufbau ausgedehnter Staffan-artiger Materialien,^[33] eine Möglichkeit, die gegenwärtig in unseren Labors untersucht wird.

Eingegangen am 3. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 26. Februar 2014

Stichwörter: Aromatizität · Clusterverbindungen · Germanium · Ringströme · Zinn

- [1] a) T. C. Dinadayalane, U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11433–11448; b) A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3436–3447.
- [2] B. M. Wong, J. G. Cordaro, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18333–18341.
- [3] P. v. R. Schleyer, H. J. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [4] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6716–6740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6596–6620.
- [5] A. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9591–9598.
- [6] Silabenzol: a) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648–650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634–636; 1,2-Disilabenzol: b) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; c) J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9238–9240; Übersichten: d) N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86–94; e) M. Asay, A. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1245–1261.
- [7] S. S. Sen, H. W. Roesky, K. Meindl, D. Stern, J. Henn, A. C. Stückl, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5873–5875.
- [8] N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6914–6920.
- [9] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050–1051.
- [10] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; b) R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10203–10206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10006–10009.
- [11] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939.
- [12] A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16340–16343.
- [13] C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530–17541.
- [14] V. Y. Lee, K. Takanashi, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4758–4759.
- [15] a) V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034–9035; b) V. Y. Lee, H. Yasuda, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2436–2437; c) T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197–199; d) T. Iwamoto, T. Abe, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 5190–5192.
- [16] a) M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504; b) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025–3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967.
- [17] a) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551–1556; b) E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1782–1785.
- [18] Experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen zum Artikel zu finden. CCDC 939615 (**8**), 939616 (**9**) und 948751 (**11**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket^[20] Version 6.3 durchgeführt. Die Arylreste wurden durch Ph-Gruppen modelliert. Die Strukturoptimierung von **8** und **9** wurde mit RI-DFT-Rechnungen mit dem BP86-Dichtefunktional und def2-SV(P)-Basissätzen für alle Elemente durchgeführt. Die Berechnung der Anregungsenergien wurde mit der *ricc2*-Routine^[20] durchgeführt, mit def2-TZVPP-Basissätzen für alle Elemente und der RI-Näherung. CC2 ist eine Näherung an das Coupled-Clusters-Singles-Doubles (CCSD)-Theorieniveau.^[21] D₁-Diagnostic-Werte von 0.088 für **8** und 0.050 für **9** aus der CC2-Rechnung unterstreichen den Single-Reference-Charakter der Grundzustandswellenfunktion und bestätigen das Bild nichtradikalischer geschlossenschaliger Moleküle.
- [20] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [21] a) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161; b) C. Hättig, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6939–6951.
- [22] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418.
- [23] A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11587–11588.
- [24] D. Kratzert, D. Leusser, J. J. Holstein, B. Dittich, K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4574–4578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4478–4482.
- [25] K. Abersfelder, A. Russell, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16008–16016.
- [26] a) D. Nied, W. Kloppe, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1439–1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1411–1416; b) D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Kloppe, F. Breher, *Organometallics* **2011**, *30*, 1419–1428; c) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454–6456; d) C. Drost, M. Hildebrand, P. Lönnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 93–98; Übersichtsartikel: e) D. Nied, F. Breher, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3455–3466.
- [27] Y. Ito, V. Y. Lee, H. Gornitzka, C. Goedecke, G. Frenking, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6770–6773.
- [28] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [29] D. Nied, R. Köppe, W. Kloppe, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.
- [30] Die Tip-Substituenten wurden als Wasserstoffatome modelliert. Die Geometrieoptimierung wurde mit DFT-Rechnungen mit dem BPBEPBE-Dichtefunktional durchgeführt, und cc-pVDZ-Basissätze wurden für alle Elemente außer Sn eingesetzt, für das ein SVP Allelektronen-Basissatz verwendet wurde. Weitere

Nichtstandardeinstellungen waren \$denconv 1.0D-07, \$scfconv 7 und \$grid m4. Die NMR-spektroskopischen Verschiebungen wurden mit ReSpect^[31] unter Verwendung des PBE-Dichtefunktional (PBEPBE, GGA) und unkontrahierten cc-pVDZ-Basissätzen für die leichten Elemente zusammen mit Dyalls VDZ-Basis auf den Heteroatomen berechnet.

- [31] a) ReSpect, Version 3.3.0, **2013**; Relativistic Spectroscopy DFT program of authors M. Repisky, S. Komorovsky, V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. Kaupp, K. Ruud, with contributions from R. Bast, U. Ekstrom, S. Knecht, I. Malkin, E. Malkin; b) S. Ko-

morovský, M. Repiský, O. L. Malkina, V. G. Malkin, I. M. Ondik, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 104101–104116; c) S. Komorovský, M. Repiský, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154101–154109.

- [32] Die Orbitale (e)–(g) in Abbildung 4 weisen eine nebenrangige weitere Knotenebene auf. Diese ist aber von keiner Bedeutung für die hier gegebene qualitative Beschreibung.
[33] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2390–2394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344.