

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

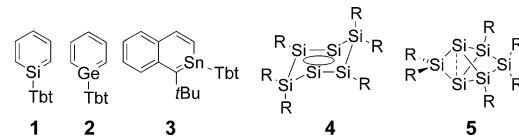
Anukul Jana, Volker Huch, Michal Repisky, Raphael J. F. Berger\* und David Scheschkewitz\*

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. Beispielloß 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.

**B**enzol ist als archetypisches Beispiel für Aromatizität allgegenwärtig in den chemischen Wissenschaften und darüber hinaus.<sup>[1]</sup> Hinsichtlich des Designs ausgedehnter konjugierter Systeme<sup>[2]</sup> sind Benzol-Analoga unter Einbeziehung schwererer Gruppe-14-Elemente und deren Isomere von theoretischem<sup>[3]</sup> und experimentellem<sup>[4]</sup> 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.<sup>[5]</sup> Experimentell bekannt sind Benzol- oder Naphthalin-Analoga, die bis zu zwei schwerere Elemente enthalten, wie Silabenzol **1**,<sup>[6]</sup> 1,2-Disilabenzol,<sup>[6]</sup> 1,4-Disilabenzol,<sup>[7]</sup> Germanabenzol **2**<sup>[8]</sup> und 2-Stannanaphthalin **3**<sup>[9]</sup> (Schema 1).



**Schema 1.** Stabile schwerere Hückel-Arene ( $Tbt = 2,4,6-(CH(SiMe_3)_2)_3-C_6H_2$ ) sowie dismutatives (**4**) und globales Minimumisomer (**5**) von  $Si_6R_6$  ( $R = Tip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$ ).

In diesem Zusammenhang haben das dismutationsaromatische Isomer von Hexasilabenzol (**4**)<sup>[10]</sup> und seine Umlagerung zum mutmaßlichen globalen Minimumisomer (**5**)<sup>[11]</sup> die Besonderheiten des Siliciums beleuchtet. Zusätzlich haben Kyushin et al. ganz aktuell über ein polycyclisches Hexasilabenzvalen-Derivat berichtet.<sup>[12]</sup> 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 Sechsring mit zwei Germaniumatomen wurde von Power et al. aus der Reaktion von Digermin mit einem Nitril erhalten.<sup>[13]</sup> Das einzige stabile, potenziell aromatische Ringmotiv, das ausschließlich auf Silicium und Germanium oder Zinn basiert, ist ein 1,2-Disila-3,4-digermacyclobutadien-Dianion<sup>[14]</sup> – dies trotz der Tatsache, dass seit einiger Zeit verschiedenste Synthesevorschriften für Verbindungen mit Si-Ge/Sn  $\pi$ -Bindungsmotiven bekannt sind.<sup>[15]</sup> Hier berichten 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 beispielloß starke Entschirmung der NMR-Signale der gesättigten Siliciumatome nach sich zieht.

Zur Synthese des  $Si_4Ge_2$ -Derivats **8** haben wir Disiliden **6**<sup>[16]</sup> und  $GeCl_2$ -Dioxan<sup>[17a]</sup> als Silicium- bzw. Germaniumquelle verwendet. Da jegliche Versuche, das plausible Intermediat – das Disilanyl-substituierte Chlorogermylen **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>

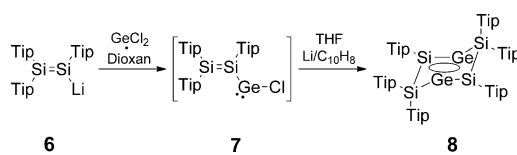
Priv.-Doz. Dr. R. J. F. Berger  
Chemistry of Materials, Paris Lodron-Universität Salzburg  
A-5020 Salzburg (Österreich)  
E-Mail: raphael.berger@sbg.ac.at

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 Alfried 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 Disilenz und  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol (in THF bildet sich Tetrasilbutadien,  $\text{Si}_4\text{Tip}_6$ <sup>[16a]</sup>), gefolgt von der Zugabe eines Äquivalents Lithium/Naphthalin ( $\text{Li/C}_{10}\text{H}_8$ ) 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).<sup>[18]</sup> 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  $\lambda_{\max} = 669 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 340 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zurück, die gegenüber jener des Hexasilakongeners (**4**:  $\lambda_{\max} = 623 \text{ nm}$ ; dunkelgrüne Kristalle) deutlich rotverschoben ist (Tabelle 1). Zusätzliche Absorptionen im UV/Vis-Spektrum erscheinen bei  $\lambda_{\max} = 557$  ( $\varepsilon = 320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 439 nm

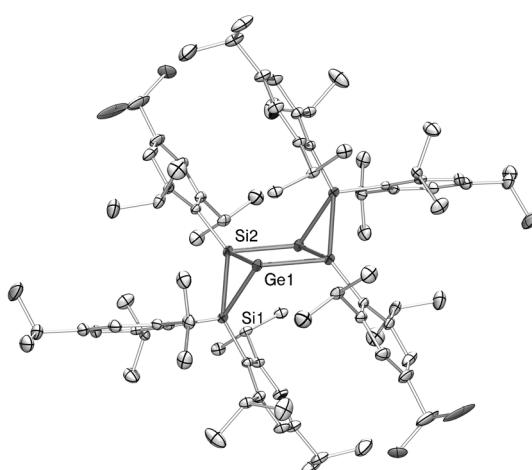
**Tabelle 1:** <sup>29</sup>Si-NMR- und UV/Vis-spektroskopische Daten (in ppm bzw. nm) von **4**, **5**, **8**, **9** und **11**.

	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
$\lambda_{\max}$	623	473	669	518	679
	(629) <sup>[b]</sup>	(475) <sup>[b]</sup>	(679) <sup>[c]</sup>	(486) <sup>[c]</sup>	

[a] Zwei „Propellerblätter“ verbindende  $\text{SiTi}_2$ -Einheit. [b] Berechneter Wert mit Dip- anstelle von Tip-Arylresten. [c] Berechneter Wert mit Ph- anstelle von Tip-Arylresten (Dip = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

( $\varepsilon = 3690 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Eine Berechnung auf Coupled-Clusters-Niveau an **8Ph** (Ph- statt Tip-Substituenten)<sup>[19-22]</sup> zeigt, dass der HOMO-LUMO-Beitrag den niedrigsten vertikalen Übergang ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) dominiert. Die berechnete Absorptionsbande bei 679 nm stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Das überraschend stabile **8** kann als Feststoff tage lang, in Lösung über Stunden ohne merkliche Veränderungen der Luft ausgesetzt werden.

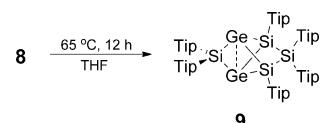
Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Festkörperstruktur von **8** (Abbildung 1)<sup>[18]</sup> bestätigt, dass die zentrosymmetrische Struktur eine tricyclische Konnektivität ähnlich wie das Si<sub>6</sub>-Analogon **4** aufweist.<sup>[10]</sup> Im zentralen viergliedrigen Ring ist die Si2-Ge1-Bindung (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).<sup>[15a]</sup> 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),<sup>[23]</sup> 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).

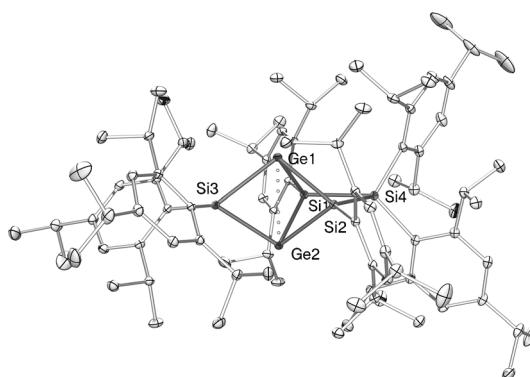
das entsprechende  $\text{Si}_6\text{Tip}_6$ -Kongener **4** (und auch **5**) die Abwesenheit direkter Bindungen zwischen den Brückenkopf-Atomen bestätigt.<sup>[24]</sup>

Das  $^{29}\text{Si}$ -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  $\text{Si}_6$ -Analogs **4** wird das Hochfeldsignal bei  $\delta = -88.6$  ppm den beiden  $\text{Tip}_2\text{Si}$ -Einheiten zugeordnet ( $\delta = -84.8$  ppm in **4**), was durch eine 2D- $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -Korrelation bestätigt wurde. Die  $^{29}\text{Si}\text{Tip}$ -Resonanz bei  $\delta = 185.8$  ppm wird bei viel höherem Feld als jene in **4** ( $\delta = 124.6$  ppm) beobachtet. Im Unterschied zu **4** lagert sich das digermasubstituierte **8** sogar bei Raumtemperatur schon in das mutmaßliche globale Minimumisomer **9** um. Vollständiger Umsatz wird (in THF, Hexan oder Benzol) binnen 12 h bei  $65^\circ\text{C}$  erreicht. Das Silicium-verbrückte Digermaphopellan wurde in Form orangefarbener Kristalle in 88 % Ausbeute aus THF isoliert (Schema 3).<sup>[18]</sup> Anders als bei **5** treten bei der Umlagerung keine Nebenprodukte auf.<sup>[25]</sup>



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

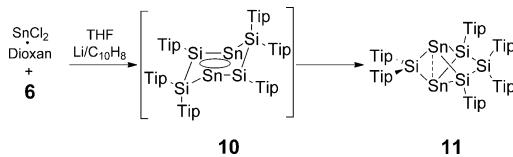
Die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an einem Einkristall von **9** bestätigt dessen Konstitution als ein  $\text{Ge}_2\text{Si}_4$ -Propellan, in dem zwei der „Propellerblätter“ durch eine zusätzliche  $\text{Si}\text{Tip}_2$ -Einheit verknüpft sind (Abbildung 2).<sup>[18]</sup> Der Abstand zwischen den unsubstituierten Germaniumatomen Ge1 und Ge2 (2.7820(2) Å) liegt innerhalb der entsprechenden Abständen in homo- und heteronuklearen Propellanen ( $\text{Ge}_5\text{Mes}_6$ , 2.869(2) Å,<sup>[26a,e]</sup>  $\text{Ge}_3\text{Si}_3\text{Mes}_6$ , 2.767(1) Å,<sup>[26b,e]</sup> Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Die Rotverschiebung der UV/Vis-Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 518$  nm ( $\varepsilon = 690 \text{ Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) 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**-2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> im Festkörper (thermische Ellipsoide auf 30%-Niveau; Wasserstoffatome und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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<sub>3h</sub> für Ge<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Mes<sub>6</sub>) aufgehobenen Entartung der HOMOs zugeschrieben.<sup>[26b]</sup> Zusätzlich wird eine intensive Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 12040 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Der berechnete Wert von 486 nm der energieärmsten vertikalen Anregung S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> für **9 Ph** (Ph statt Tip)<sup>[19]</sup> ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 518 nm für **9**.

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

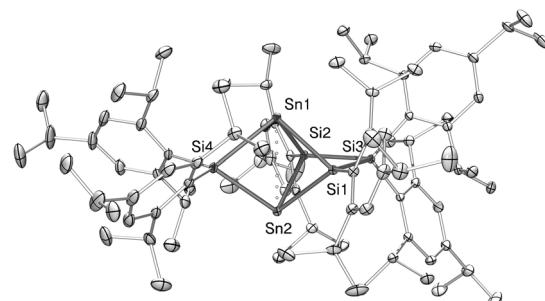


**Schema 4.** Synthese des globalen Minimumsomers des 1,4-Distannatetrasilabenzols **11**.

Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum einer Lösung von **11** weist eine sogar noch weiter tieffeldverschobene Resonanz bei  $\delta = 284.5 \text{ ppm}$  auf, die der Sn-verbrückenden SiTip<sub>2</sub>-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 <sup>29</sup>Si-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 Silylumionen (z. B. Mes<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> in [D<sub>6</sub>]Benzol:  $\delta = 225.5 \text{ ppm}$ ).<sup>[28]</sup> Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz in **11** bei  $\delta = -1260.19 \text{ ppm}$  ist tieffeldverschoben gegenüber den unverbrückten homonuklearen Propellanan Sn<sub>5</sub>(2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ( $\delta = -1751 \text{ ppm}$ )<sup>[26c,e]</sup> und Sn<sub>5</sub>{(2,6-iPrO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}<sub>6</sub> ( $\delta = -1893 \text{ ppm}$ ),<sup>[26d,e]</sup> sowie ähnlich wie in Brechers Sn<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Mes<sub>6</sub>-Heteropropellan ( $\delta = -1348 \text{ ppm}$ , Mes = 2,4,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).<sup>[26b]</sup>

Die beiden <sup>117</sup>Sn-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 3910 \text{ Hz}$  sind vergleichbar mit den für Sn<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Mes<sub>6</sub> beobachteten.<sup>[26b]</sup> 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 <sup>29</sup>Si-Satelliten im <sup>119</sup>Sn-Spektrum von **11** ( $^1J = 326 \text{ Hz}$ ) stammt vermutlich aus der nicht aufgelösten Kopplung zu den verschiedenen <sup>29</sup>Si-Kernen. Die Rechnungen ergeben tatsächlich vergleichbare Werte für die <sup>1</sup>J(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 <sup>2</sup>J(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 Sn<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>-Struktur von **11** (Abbildung 3).<sup>[18]</sup> Der Abstand zwischen den Zinnatomen Sn1 und Sn2 (3.1099(3) Å) ist geringfügig größer als der entsprechende Abstand in Brechers heteronuklearem Propellan Sn<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Mes<sub>6</sub> (3.097(1) Å).<sup>[26b]</sup> Die UV/Vis-Absorption von **11** bei  $\lambda_{\text{max}} = 679 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 770 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ist gegenüber der im Sn<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Mes<sub>6</sub> ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) wegen der aufgehobenen Entartung der HOMOs



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **11** im Festkörper (thermische Ellipsoide auf 30%-Niveau; Wasserstoffatome und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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  $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ ).<sup>[26b]</sup> Weitere Absorptionsbanden erscheinen bei  $\lambda_{\text{max}} = 555$  ( $\epsilon = 1250 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 456 nm ( $\epsilon = 11630 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Verbindungen **5**, **9** und **11** weisen außerordentlich stark entschirmte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der vierfach-koordinierten  $\text{SiTip}_2$ -Atome in den unverbrückten Propellerbätttern auf (siehe Tabelle 1). Der Entschirmungseffekt wird mit steigender Ordnungszahl der unsubstituierten Brückenkopfatome E (**5**, E = Si: 174.6; **9**, E = Ge: 236.0; **11**, E = Sn:  $\delta = 284.5 \text{ ppm}$ ) verstärkt. Der Effekt ist hier wesentlich stärker betont als bei den nahe verwandten, unverknüpften Propellanspezies  $\text{Si}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ ,<sup>[29]</sup>  $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ <sup>[26b]</sup> und  $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$ <sup>[26b]</sup> (E = Si: 25.5; E = Ge: 66; E = Sn:  $\delta = 98 \text{ ppm}$ ). Dieses unterschiedliche Verhalten ist noch bemerkenswerter im Hinblick auf die Tatsache, dass die verknüpfende und damit symmetriebrechende  $\text{SiTip}_2$ -Einheit auf der den tiefeldverschobenen 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<sup>[30,31]</sup> 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 diatropen Ströme bedingten Abschirmungseffekte in allen Spezies fast gleich sind, was durch eine Berechnung der induzierten Stromstärken auch bestätigt werden konnte (jeweils etwa  $10 \text{ nAT}^{-1}$  diatropischer Gesamtstrom). Nach unseren Erkenntnissen über die Stromtopologien werden diese Ströme hauptsächlich durch das Cluster-Elektronenpaar von den Brückenkopfatomen hervorgerufen, das eine „3D- aromatische“ Zwei-Elektronen-Clusterbindung bewirkt.<sup>[10b,11]</sup>

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 Tiefeldverschiebung noch weiter (um fast  $\delta = 100 \text{ ppm}$ ). Eine genauere Analyse des paramagnetischen elektronischen  $P_{1e}$ -Terms<sup>[31b,c]</sup> 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,<sup>[32]</sup> die zueinander durch eine Rotation um  $90^\circ$  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  $P_{1e}$ -Terminen des chemischen Verschiebungstensors zu liefern. Da die Orbitalenergiedifferenzen im Nenner der entsprechenden Terme des paramagnetischen Anteils des chemischen Verschiebungstensors auftre-

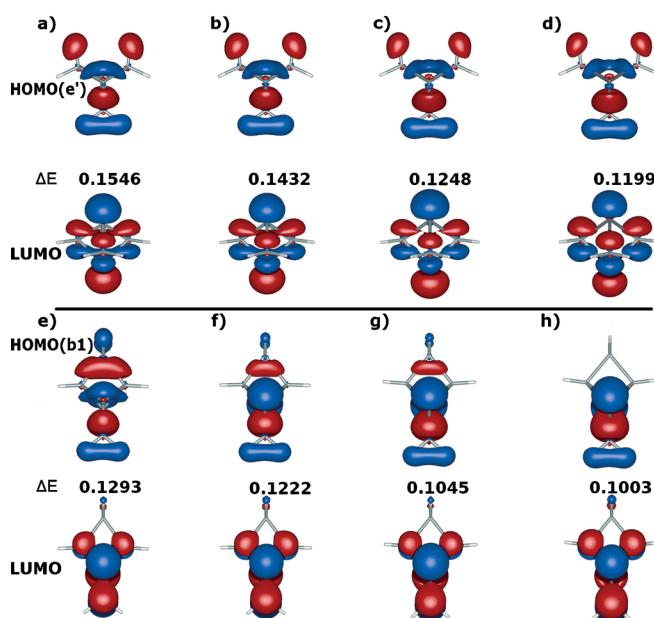


Abbildung 4. Molekülorbitale und MO-Energiedifferenzen (in Hartree) der unverbrückten Propellan-Modellspezies a)  $\text{Si}_2\text{Si}_3\text{H}_6$ , b)  $\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{H}_6$ , c)  $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  und d)  $\text{Pb}_2\text{Si}_3\text{H}_6$  sowie der verbrückten Propellan-Modellspezies 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(b1) 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  $^{29}\text{Si}$ -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 rotationsymmetrischen 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 dismutationsaromatische 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 <sup>29</sup>Si-NMR chemischen Verschiebungen der unverbrückten „Propellerblätter“ in **9** und **11** die bei Weitem am stärksten entschirmten <sup>29</sup>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,<sup>[33]</sup> 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] Silabenzenol: 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. Fettinger, 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [19] Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket<sup>[20]</sup> 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<sup>[20]</sup> durchgeführt, mit def2-TZVPP-Basisätzen für alle Elemente und der RI-Näherung. CC2 ist eine Näherung an das Coupled-Clusters-Singles-Doubles(CCSD)-Theorielevel.<sup>[21]</sup> D<sub>1</sub>-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. Dittrich, 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. Klopper, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1439–1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1411–1416; b) D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Klopper, 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. Köpke, W. Klopper, 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 PBEPBE-Dichtefunktional durchgeführt, und cc-pVQZ-Basisätze wurden für alle Elemente außer Sn eingesetzt, für das ein SVP Allelektronen-Basisatz verwendet wurde. Weitere

Nichtstandardeinstellungen waren \$denconv 1.0D-07, \$scfconv 7 und \$grid m4. Die NMR-spektroskopischen Verschiebungen wurden mit ReSpect<sup>[31]</sup> unter Verwendung des PBE-Dichtefunktional (PBE/PBE, GGA) und unkontrahierten cc-pVDZ-Basisätzen 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. Ondík, 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.
-