

(10e⁻) am Eisenzentrum, d. h. mehrere Metallorbitale sind unbesetzt und können Elektronendichte aufnehmen; 2) den flexiblen Winkel zwischen den Liganden am Eisenatom, der leicht vom Idealwert (180°) abweichen kann; 3) die leicht mögliche Rotation um die M-S-Bindung durch die die organischen Substituenten viele Orientierungen einnehmen können (abhängig von sterischen Zwängen), wobei Fe...C-Wechselwirkungen auftreten.

Offensichtlich ermöglichen die einzigartigen sterischen und elektronischen Eigenschaften des S(2,6-Mes₂C₆H₃)-Liganden die zweifache Koordination der Eisenzentren in **1** und **2**. Auch wenn der Fe-Mo-Cofaktor der Nitrogenase keine sperrigen Nichtprotein-Substituenten und nur einen Thiolatoliganden (Cystein) enthält, führt die Proteinumgebung – wie die Thiolatoliganden in **1** und **2** – zu einem stabilisierenden Effekt, der niedrige Koordinationszahlen von Eisenzentren ermöglicht^[3]. Natürlich ist **2** keine Modellverbindung für die Bindungsstelle des N₂-Moleküls im Fe-Mo-Cofaktor, doch belegen beide Komplexe, daß es möglich ist, stabile durch S-Liganden zweifach koordinierte Eisenzentren herzustellen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluß durchgeführt. I(2,6-Mes₂C₆H₃) [10] und [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ [1c] wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

HS(2,6-Mes₂C₆H₃): I(2,6-Mes₂C₆H₃) (4.4 g, 10 mmol) wurden in 80 mL THF gelöst und mit einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt, danach gibt man 10 mmol nBuLi (6.25 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) mit einer Spritze zu. Die Lösung wurde bei -78 °C 1 h gerührt und währenddessen ein dreifacher Überschuß an Schwefel (0.86 g, 30 mmol) zugegeben. Nach weiteren 2 h Rühren bei -78 °C wurde die tiefrote Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und auch langsam zu einer mit einem Eisbad gekühlten Suspension von LiAlH₄ (2.5 g) in 10 mL Diethylether gegeben. Nach weiteren 10 h Rühren wurde der Überschuß an LiAlH₄ mit 10 mL Wasser vernichtet; anschließend wurden 50 mL 10proz. HCl zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase anschließend mit 2 x 70 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 1 h über K₂CO₃ getrocknet, danach filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat in Form eines farblosen Feststoffs umkristallisiert. Ausbeute: 60 %, Schmp. 213–215 °C. IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 2545 w (ν(S-H)), 585m, 570w, 545w, 505w, 482w, 457w, 345m; ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, 25 °C): δ = 2.05 (s, 12H, o-Me), 2.36 (s, 6H, p-Me), 3.05 (s, 1H, S-H), 7.00 (s, 4H, m-H (Mes)), 7.06 (2H, d, m-H(Ph)), ⁴J = 9 Hz), 7.26 (1H, p-H, ⁴J = 9 Hz).

1: HS(2,6-Mes₂C₆H₃) (0.69 g, 2 mmol) wurden in 40 mL einer 1:1-Mischung von Hexan/Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Kanüle zu einer Lösung von [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ (0.75 g, 2 mmol) in 10 mL Hexan gegeben. Innerhalb von 2 h wurde die Lösung blaß-gelb und nach der Filtration und der Reduktion des Lösungsmittelvolumens auf ca. 3 mL auf -20 °C gekühlt. Nach ca. 15 h bildeten sich große, gelbe Kristalle von **1** in 60% Ausbeute. Schmp. 150 °C, μ = 4.5 μ_B bei 25 °C. IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 695s, 665s, 630w, 610w, 585w, 460m, 410w, 355m.

2: HS(2,6-Mes₂C₆H₃) (0.69 g, 2 mmol) wurde in 25 mL Hexan suspendiert und [Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ (4 mL einer 0.247 M Lösung in Toluol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Nach 2 h Rühren verfärbte sich diese Lösung tiefrot. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen unter reduziertem Druck verringert, um die Kristallisation auszulösen, die Mischung filtriert und 24 h auf -20 °C gekühlt, wonach **2** in Form von roten Nadeln quantitativ erhalten werden konnte. Schmp. 250–253 °C, μ = 4.3 μ_B bei 25 °C. IR (Nujol): ν[cm⁻¹] = 585w, 542w, 462m, 387m, 339m; ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, isotrope Verschiebungen bei ca. 25 °C): δ = 49.48 (br. s, 2H), 41.28 (br. s, 6H), 6.9 (s, 12H), -22.36 (br. s, 4H), -24.55 (br. s, 1H).

Eingegangen am 28. Oktober 1993 [Z 6463]

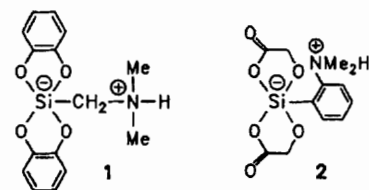
[1] a) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1300; b) R. A. Andersen, A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, *ibid.* **1985**, 1807; c) R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1782; d) P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 3, 77.
 [2] a) P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1; b) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 872; c) Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7076; d) H. L. M. Van Gaal, F. L. A. Van Den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 237; e) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 855; f) J. Hvoslef, H. H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *ibid.* **1983**, 1438; g) D. M. Roddick,

T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 945; h) H. Chen, M. M. Olmstead, D. C. Pestana, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1783; i) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. Z. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.
 [3] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 553; b) *Science* **1992**, 257, 1677; c) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *ibid.* **1993**, 260, 792; d) EXAFS-Untersuchungen (Mo- und Fe-Kante) an kristalliner Nitrogenase stimmen mit der Struktur im Kristall überein: J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J. T. Bolin, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, J. J. Rehr, S. P. Cramer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1592.
 [4] Kristallstrukturanalyse: (130 K), MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å, 1) oder CuK_α-Strahlung (λ = 1.54178 Å, 2). 1: a = 9.162(4), b = 17.546(9), c = 46.720(14) Å, orthorhombische Raumgruppe Pbc₂₁, Z = 8, 5796 Reflexe mit (I > 2σ(I)), R = 0.058. 2: a = 10.324(3), b = 11.142(3), c = 18.551(5) Å, α = 80.78(2), β = 85.53(2), γ = 70.59(2)°, Raumgruppe P1, Z = 2, 3520 Reflexe mit I > 2σ(I), R = 0.083. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58172 angefordert werden.
 [5] D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos, A. Kastikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3350.
 [6] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 418.
 [7] a) P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 330; b) P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1992**, 129, 594.
 [8] a) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, **1983**, S. 283; b) J. E. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 19.
 [9] A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1984**, Kap. 31.3.
 [10] C. F. Du, H. Hart, K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.

Das erste zwitterionische, optisch aktive Disilicat mit pentakoordiniertem Silicium**

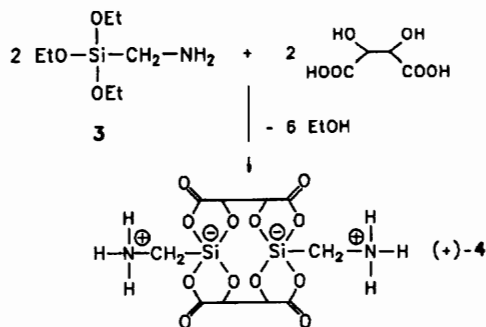
Reinhold Tacke*, Mathias Mühleisen und Peter G. Jones

Das Studium von Verbindungen mit höherkoordinierten Siliciumatomen ist derzeit einer der Forschungsschwerpunkte in der Siliciumchemie^[1]. Besonders intensiv wurden in den letzten Jahren ionische λ⁵Si-Silicate untersucht. Mit der systematischen Bearbeitung der Stoffklasse der spirocyclischen zwitterionischen λ⁵Si-Silicate hat sich dieses Arbeitsgebiet in jüngster Zeit erweitert^[2,3]. Bei den letztgenannten Verbindungen handelt es sich um neutrale, molekulare λ⁵Si-Silicate, in denen zwei Diolato(2-)-Liganden und ein Ammonio-substituierter organischer Rest an das Si-Koordinationszentrum gebunden sind. Die bisher eingesetzten zweizähligen Diolato(2-)-Liganden leiten sich von Diolen des Brenzkatechin- und des Glycolsäure-Typs ab. Die Zwitterionen **1**^[2c] und **2**^[2h], die sich als molekulare Einkernkomplexe des pentakoordinierten Siliciums auffassen lassen, sind typische Beispiele dieser Stoffklasse.



[*] Prof. Dr. R. Tacke, Dipl.-Chem. M. Mühleisen Institut für Anorganische Chemie der Universität Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe Telefax: Int. +721/608-4290 Prof. Dr. P. G. Jones Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Mit der Synthese von (+)-Bis[(ammonio)methyl]bis[μ -(*R,R*)-tartrato(4-)- $O^1, O^2: O^3, O^4$]disilicat (+)-4 haben wir nun erstmals einen molekularen $\lambda^5\text{Si}, \lambda^5\text{Si}'$ -Silicium-Zweikernkomplex erhalten (Schema 1). In dieser Verbindung verbrücken zwei



Schema 1. Synthese des Disilicats (+)-4 aus (Aminomethyl)triethoxysilan 3 und (*R,R*)-(+)-Weinsäure.

vierzählige (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden die beiden Si-Atome, wobei jeder Ligand über jeweils zwei Koordinationsstellen an jedes der beiden Si-Atome bindet. Das Disilicat (+)-4 weist ein pentacyclisches Molekülgerüst auf und enthält zwei pentakoordinierte (formal negativ geladene) Si-Atome sowie zwei tetrakoordinierte (formal positiv geladene) N-Atome. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die erste optisch aktive Verbindung des pentakoordinierten Siliciums. Ihre optische Aktivität resultiert aus dem Vorliegen der beiden chiralen (*R,R*)-Tartrato(4-)-Liganden und der beiden chiralen $\text{Si}(\text{O}^i)_2\text{C}$ -Einheiten.

Die Verbindung (+)-4 wurde durch Umsetzung von (Aminomethyl)triethoxysilan^[4] 3 mit (*R,R*)-(+)-Weinsäure (Molverhältnis 1:1) in wässriger Lösung hergestellt und als 2:1-Gemisch von (+)-4 und (+)-4 · 3H₂O isoliert (Ausbeute ca. 88%). Die Bildung von (+)-4 (100% *ee*, 100% *de*) erfolgte stereospezifisch. Die Verbindungen (+)-4 und (+)-4 · 3H₂O konnten durch mechanische Auslese jeweils rein erhalten und charakterisiert werden^[5]. Das Trihydrat wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall strukturell charakterisiert^[6]; im Falle der wasserfreien Verbindung war dies wegen mangelnder Kristallqualität nicht möglich.

Die Molekülstruktur von (+)-4 im Kristall von (+)-4 · 3H₂O ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die die Atome Si1 und Si1' umgebenden Koordinationspolyeder können in erster Näherung als nur wenig verzerrte trigonale Bipyramiden beschrieben werden (Übergang trigonale Bipyramide → quadratische Pyramide: 7.7% Si1; 10.6% Si1')^[7], wobei die axialen Positionen jeweils durch Carboxylatsauerstoff-Atome besetzt sind. In der Struktur von (+)-4 · 3H₂O im Kristall finden sich mehrere intermolekulare NH...O- und OH...O-Wasserstoffbrücken. Das kompliziert aufgebaute dreidimensionale H-Brückensystem ist durch einen großen Acceptorüberschuss geprägt (D/A-Verhältnis 12:30), so daß an den Sauerstoffatomen meist nur eine Acceptorstelle genutzt wird (Ausnahmen: Nutzung von jeweils zwei Acceptorstellen durch die Carbonylsauerstoff-Atome O2, O2' und O6' sowie Nichtbeteiligung der Atome O4, O4' und O5' an H-Brücken).

Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen^[8] folgt, daß der zwitterionische Zweikernkomplex (+)-4 auch in Lösung ([D₆]DMSO, D₂O) vorliegt. Das Vorhandensein von pentakoordinierten Si-Atomen des Typs SiO_4C folgt zwanglos aus der charakteristischen ²⁹Si-chemischen Verschiebung ([D₆]DMSO: $\delta = -91.7$; D₂O: $\delta = -90.0$), und das Vorliegen von tetra-

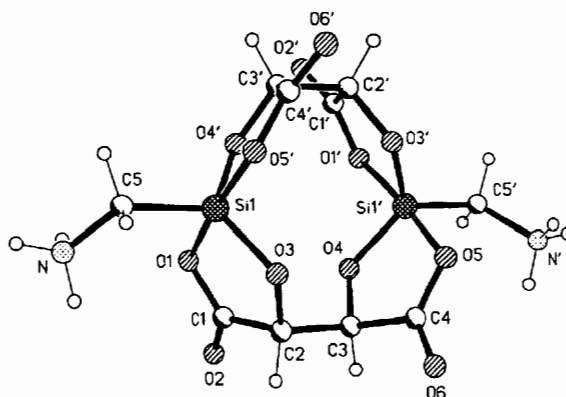


Abb. 1. Molekülstruktur von (+)-4 im Kristall von (+)-4 · 3H₂O. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Si1-O1 179.1(2), Si1-O3 167.5(2), Si1-O4' 166.5(2), Si1-O5' 182.0(2), Si1-C5 188.5(3), Si1'-O1' 182.5(2), Si1'-O3' 166.9(2), Si1'-O4 166.6(2), Si1'-O(5) 179.7(2), Si1'-C5' 188.4(3); O1-Si1-O3 89.07(9), O1-Si1-O4' 90.06(10), O1-Si1-O5' 175.56(9), O1-Si1-C5 95.45(11), O3-Si1-O4' 121.18(10), O3-Si1-O5' 87.85(9), O3-Si1-C5 120.04(12), O4'-Si1-O5' 88.79(9), O4'-Si1-C5 118.58(12), O5'-Si1-C5 88.87(11), O1'-Si1'-O3' 88.21(9), O1'-Si1'-O4 88.87(9), O1'-Si1'-O5 175.13(9), O1'-Si1'-C5' 89.28(11), O3'-Si1'-O4 122.57(10), O3'-Si1'-O5 88.68(9), O3'-Si1'-C5' 120.23(11), O4'-Si1'-O5 89.64(9), O4'-Si1'-C5' 117.06(11), O5'-Si1'-C5' 95.52(11). - Bei Nichtberücksichtigung der beiden Ammoniomethyl-Gruppen läßt sich die Molekülgeometrie von (+)-4 näherungsweise mit *D*₂-Symmetrie beschreiben.

koordinierten N-Atomen des Ammonium-Typs läßt sich indirekt durch den ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweis der NH₃-Gruppe ([D₆]DMSO: $\delta = 7.1$) belegen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen hoffen, daß sich eine reichhaltige Komplexchemie des höherkoordinierten Siliciums in wässriger Lösung entwickeln läßt, wobei Diolato-Liganden, die sich von Naturstoffen (wie hier die Weinsäure) ableiten, von besonderem Interesse sind: In der Literatur^[9] ist über den Silicium-Transport in biologischen Systemen in Form höherkoordinierter Si-Spezies spekuliert worden - Komplexe wie die Titelverbindung könnten in diesem Zusammenhang als Modellsysteme von Interesse sein.

Experimentelles

(+)-4/(+)-4 · 3H₂O: Eine Lösung von 622 mg (4.14 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure in 120 mL Wasser wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 800 mg (4.14 mmol) 3 [4] versetzt. Anschließend engte man die resultierende klare Lösung bei 60 °C/40 Torr auf ein Volumen von 100 mL ein, ließ dann 96 h bei Raumtemperatur ungestört stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 24 h nach Vereinigung der Reaktanden), filtrierte den gebildeten Feststoff ab, wusch diesen mit Ethanol (3 × 10 mL) und trocknete ihn dann bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom; Ausbeute 780 mg (ca. 88%) eines Kristallgemisches, das sich aus (+)-4 (farblose, dünne Nadeln) und (+)-4 · 3H₂O (farblose Rauten) im Verhältnis von etwa 2:1 zusammensetzte (¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des H₂O-Anteils im Gemisch). (+)-4 und (+)-4 · 3H₂O wurden durch mechanisches Auslesen unter dem Mikroskop jeweils rein isoliert.

(+)-4: Schmp. > 350 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +86$ (DMSO, *c* = 1.00); korrekte C,H,N-Analyse; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.05$ (br. s, 2H; SiCH₂N), 4.15 (s, 4H; CH), 7.1 (br. s, 6H; NH); ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 2.56$ (br. s, 2H; SiCH₂N), 4.68 (s, 4H; CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 28.2$ (SiCH₂N), 75.5 (CH), 173.3 (C=O); ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 29.3$ (SiCH₂N), 77.7 (CH), 178.2 (C=O); ²⁹Si-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = -91.7$; ²⁹Si-NMR (D₂O): $\delta = -90.0$; FAB-MS (Glycerin als Matrix, Xenon als Neutralgas, *m/z* (%): 409 (100) [*M* - H⁺], 411 (100) [*M* + H⁺]).

(+)-4 · 3H₂O: Schmp. > 350 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +84$ (DMSO, *c* = 1.14); korrekte C,H,N-Analyse. Die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten sowie FAB-MS-Daten waren identisch mit jenen, die unter den gleichen Meßbedingungen für (+)-4 erhalten wurden [Ausnahme: zusätzliches Resonanzsignal im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO) bei $\delta = 3.35$ (s, 6H; H₂O)].

Eingegangen am 12. Januar 1994 [Z 6609]

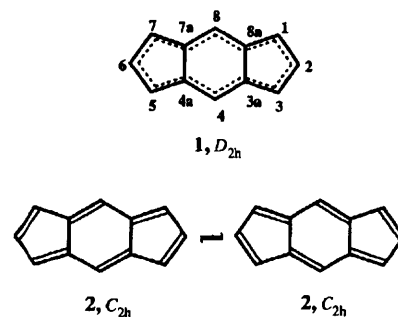
[1] Übersichten: a) W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 227–303; b) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* 1990, 90, 17–31; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *ibid.* 1993, 93, 1371–1448.

- [2] Originalarbeiten: a) C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71; b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496; c) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 91–98; d) R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1370–1376; e) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861; f) R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 347–358; g) J. Sperlich, J. Becht, M. Mühleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1693–1706; h) R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics*, im Druck.
- [3] Übersicht: R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8.
- [4] Synthese: J. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3867–3871.
- [5] Durch Umsetzung von **3** mit (S,S)-(-)-Weinsäure gelangte man in analoger Weise zu dem linksdrehenden Antipoden (-)-**4** [(-)-**4** · 3 H₂O].
- [6] Kristalldaten für (+)-**4** · 3 H₂O: C₁₀H₂₀N₂O₃Si₂, monoklin, P2₁, a = 815.2(3), b = 1045.1(4), c = 1089.1(3) pm, β = 103.06(3)°, V = 0.9039(5) nm³, Z = 2, T = -130 °C. Ein farbloses Prisma (0.90 × 0.15 × 0.15 mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000; Spende der Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Diffraktometer (Typ STADI-4, Fa. Stoe) wurden 5624 Intensitäten gemessen (MoK_α-Strahlung, 2θ_{max} = 60°), davon 5299 unabhängig (R_{int} = 0.035). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf F² verfeinert (Programm SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige R_w(F²)-Wert betrug 0.111, der konventionelle R(F)-Wert 0.043 (für 282 Parameter). Die absolute Konfiguration von (+)-**4** wurde durch eine x-Verfeinerung bestätigt [x = 0.02(11)] (vgl. hierzu: H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400670 angefordert werden.
- [7] Diese Angabe der Verzerrung bezieht sich auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide zur idealen quadratischen Pyramide entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation. Die Berechnung des Verzerrungsgrads erfolgte nach der Diederwinkelmethode gemäß Lit. [10] unter Berücksichtigung der dort angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen quadratischen Pyramide.
- [8] Meßbedingungen: 250.1 (1H), 62.9 (13C) und 49.7 MHz (29Si); ca. 22 °C; [D₆]DMSO (δ = 2.49) und (CH₃)₃Si(CH₂)₃SO₃Na (δ = 0) als interne 1H-Standards in [D₆]DMSO bzw. D₂O; [D₆]DMSO (δ = 39.90) und (CH₃)₃Si(CH₂)₃SO₃Na (δ = 0) als interne 13C-Standards in [D₆]DMSO bzw. D₂O; TMS (δ = 0) und (CH₃)₃Si(CH₂)₃SO₃Na (δ = 0) als interne 29Si-Standards in [D₆]DMSO bzw. D₂O.
- [9] C. W. Sullivan in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Evered, M. O'Connor), Wiley, Chichester, 1986, S. 59–89, zit. Lit.
- [10] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.

s-Indacen: ein delokalisiertes, formal antiaromatisches 12-π-Elektronensystem**

Roland H. Hertwig, Max C. Holthausen, Wolfram Koch* und Zvonimir B. Maksić

s-Indacen ist ein planarer, konjugierter, tricyclischer Kohlenwasserstoff mit zwölf π-Elektronen. Formal kann er als ein durch zwei Brückenbindungen gestörtes [12]Annulen oder als eine aus der Verknüpfung zweier Fulvene entstandene Verbindung betrachtet werden (Schema 1). Nach Hückels (4n + 2)-



Schema 1. Delokalisierte (D_{2h}-symmetrische) und lokalisierte (C_{2h}-symmetrische) Formen von s-Indacen.

Regel stellt er ein antiaromatisches System dar^[1]; man sollte daher erwarten, daß die Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes C_{2h}-symmetrisch mit lokalisierten Doppelbindungen (**2**) und nicht D_{2h}-symmetrisch mit einem delokalisierten π-Elektronensystem (**1**) ist^[2]. Tatsächlich ergab sich bei frühen HMO-^[3] und bei semiempirischen Studien^[4] zur Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen die lokalisierte Struktur als die stabilere. Diese Annahme wurde kürzlich durch die Ergebnisse von Hartree-Fock(HF)-MO-Rechnungen von Gellini et al.^[5] mit Basissätzen mittlerer Größe gestützt; die Autoren fanden einen Energieunterschied von 5.6 kcal mol⁻¹ zugunsten der C_{2h}-Struktur **2**. Das Niveau dieser Rechnungen ist jedoch nicht ausreichend, um eine eindeutige Entscheidung über die Gleichgewichtsstruktur zu treffen. Das unsubstituierte s-Indacen ist experimentellen Strukturanalysen nicht zugänglich, da es extrem reaktiv ist und sich spontan zersetzt^[6]. Die genaue Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen ist bisher also nicht bekannt. Es wurde berichtet, daß Substituenten in symmetriäquivalenten Positionen zu einer verstärkten Delokalisierung der π-Elektronen führen könnten^[1, 4, 7]. Das bekannteste Beispiel ist 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-s-indacen. Eine Kristallstrukturanalyse von Hafner et al.^[4] ergab eine effektive D_{2h}-Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts; dies wurde später von Dunitz et al.^[8] bestätigt. Weiterhin zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindung selbst bei -130 °C^[4] nur vier Signale für die zwölf Kohlenstoffatome des Ringsystems. Während die Kristallstrukturanalyse die Möglichkeit offen läßt, daß nicht der Grundzustand, sondern ein durch Kristallpackungseffekte stabilisierter Übergangszustand sichtbar wird^[8], ist das Ergebnis der NMR-Untersuchung nur durch eine äußerst niedrige Energiebarriere zwischen den beiden entarteten C_{2h}-Valenzisomeren **2** oder durch die Annahme des vollständig delokalisierten π-Elektronensystems von **1** zu deuten.

Eine qualitative Begründung für den Einfluß von Substituenten auf die Delokalisierung in solchen Systemen wurde von Heilbronner und Yang auf der Basis einfacher HMO-Theorie gegeben^[7]. Ihr Modell ergibt tatsächlich, daß 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-s-indacen eine stärkere Tendenz zur Delokalisierung haben sollte als die unsubstituierte Stammverbindung. Aber auch in ihrem Modell ist keine eindeutige Entscheidung darüber möglich, ob s-Indacen eine lokalisierte oder eine delokalisierte Struktur bevorzugt. Es stellt vielmehr einen Grenzfall dar, und seine geometrische Form ist von den subtilen Details der Elektronendichteverteilung abhängig. Wir berichten nun über quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau zur Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes von s-Indacen, die auf zwei unabhängigen theoretischen Ansätzen basieren: Zum einen verwendeten wir konventionelle ab-initio-Methoden zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten^[9],

[*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. R. H. Hertwig, Dipl.-Chem. M. C. Holthausen, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Telefon: Int. + 30/314-21102, Prof. Dr. Z. B. Maksić, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-41001 Zagreb (Kroatien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, für die großzügige Überlassung von Rechenzeit und besonders Herrn Dr. Thomas Steinke für die ausgezeichnete Unterstützung in rechen-technischen Fragen.