

Molekül- und Kristallstruktur des 1,4-Bis[tris(tetrahydrofuran)lithium]-octaphenyltetrasilans [1]

G. BECKER* und H.-M. HARTMANN

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

E. HENGGE* und F. SCHRANK

Graz (Österreich), Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Inhaltsübersicht. Das aus Octaphenyl-*cyclo*-tetrasilan und Lithium in Tetrahydrofuran (THF) dargestellte, orangefarbene 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilan [4] kristallisiert aus Tetrahydrofuran/*n*-Pentan als Addukt mit sechs Molekülen Tetrahydrofuran triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verbindung weist folgende, bei $-5 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmte Parameter der Elementarzelle auf: $a = 1159,6(3)$; $b = 1268,4(2)$; $c = 1367,8(3)$ pm; $\alpha = 92,23(2)^\circ$; $\beta = 113,79(2)^\circ$; $\gamma = 111,62(2)^\circ$; $Z = 1$. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ($R_w = 0,046$) liegt ein zentrosymmetrisches Molekül mit gestrecktem, planarem Li–Si₄–Li-Gerüst vor; jedes Lithium ist an Silicium und die Sauerstoffatome aus drei Tetrahydrofuran-Molekülen gebunden. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: Li–Si 271; Si–Si 241 und 243; Si–C 190 bis 192 pm; Li–Si–Si 126° ; Si–Si–Si 127° . ²⁹Si- und ⁷Li-Kernresonanz-Messungen bei tiefen Temperaturen ergeben in Lösung drei unterschiedliche Addukte.

Molecular and Crystal Structure of 1,4-Bis[tris(tetrahydrofuran)lithium]-octaphenyltetrasilane

Abstract. 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilane prepared from octaphenyl-*cyclo*-tetrasilane and lithium in tetrahydrofuran (THF) [4], can be isolated from tetrahydrofuran/*n*-pentane as an adduct with six molecules of tetrahydrofuran per formula unit. The orange-red compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ { $a = 1159.6(3)$; $b = 1268.4(2)$; $c = 1367.8(3)$ pm; $\alpha = 92.23(2)^\circ$; $\beta = 113.79(2)^\circ$; $\gamma = 111.62(2)^\circ$ at $-5 \pm 3^\circ\text{C}$; $Z = 1$ }. An x-ray structure determination ($R_w = 0.046$) shows the existence of a centrosymmetric molecule with an extended planar Li–Si₄–Li unit; either lithium atom is bound to silicon and to the oxygen atoms of three molecules of tetrahydrofuran. Characteristic bond lengths and angles are: Li–Si 271; Si–Si 241 and 243; Si–C 190 to 192 pm; Li–Si–Si 126° ; Si–Si–Si 127° . ²⁹Si and ⁷Li n.m.r. measurements at low temperatures indicate the presence of three different adducts.

Einleitung

Das erstmals von GILMAN u. Mitarb. [2] beschriebene und hinsichtlich seiner Reaktivität inzwischen sehr eingehend untersuchte 1,4-Dilithium-octaphenyl-

tetrasilan¹⁾ [3] bildet sich nahezu quantitativ bei der Umsetzung von Octaphenyl-*cyclo*-tetrasilan mit Lithium im Überschuß und kann als Tetrahydrofuran-Addukt isoliert werden {[4]; s. auch [5], [6]}. Diese Dilithium-Verbindung wurde vorzugsweise zur Synthese neuer Cyclosilan-Ringsysteme — meist mit Heteroatomen — genutzt [3]. Sehr häufig waren jedoch die Ausbeuten an gewünschtem Produkt gering; als bevorzugte Reaktion trat vielmehr die Rückbildung des Octaphenyl-*cyclo*-tetrasilans ein. Offensichtlich erfolgt diese Rückbildung sehr leicht; das läßt vermuten, daß die beiden Lithiumatome im Molekül nahe beieinander stehen und daß während ihrer Abspaltung wieder Ringschluß zum *cyclo*-Tetrasilan eintritt. Um diese Vermutung zu überprüfen, sollten eine Röntgenstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen durchgeführt werden.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Zur Gewinnung von Einkristallen filtrierte man den Ansatz [4] und entfernte das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum weitestgehend. Der tiefrote, hochviskose Rückstand wandelt sich bei -25°C in der Regel innerhalb von etwa zwei Wochen in eine nahezu vollständig kristallisierte Substanz um. Sie wird mit wenig eiskaltem Tetrahydrofuran gewaschen und in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und *n*-Pentan im Verhältnis von etwa 4:1 aufgenommen. Beim Abkühlen der klaren Lösung auf -25°C scheiden sich orangerote, gut ausgebildete und für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Prismen ab. Nach Abpipettieren der Mutterlauge wird noch anhaftendes Solvens so vorsichtig im Vakuum entfernt, daß selbst an der Oberfläche keine Verwitterung eintritt. Da bei tieferen Temperaturen ein nicht näher untersuchter Zerfall der Einkristalle einsetzt, wurde der Datensatz bei $-5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ gesammelt.

Die mit den 2θ -Werten von 16 Reflexen ($20^{\circ} < 2\theta < 25^{\circ}$) am Vierkreisdiffraktometer ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle sind in Tab. 1 zusammengestellt. Unter der plausiblen Annahme eines Adduktes mit insgesamt sechs Molekülen Tetrahydrofuran ergibt die Berechnung der Raumerfüllung über Volumeninkremente [7b] bei einem Wert von 73% eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2 entnommen werden.

Tabelle 1 Kristalldaten des 1,4-Bis[tris(tetrahydrofuran)lithium]-octaphenyltetrasilans
Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [7a]; $Z = 1$; Meßtemperatur $-5 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Raumerfüllung nach
KITAIGORODSKII [7b] 73%^{a)}

$a = 1159,6(3) \text{ pm}$	$b = 1268,4(2) \text{ pm}$	$c = 1367,8(3) \text{ pm}$
$\alpha = 92,23(2)^{\circ}$	$\beta = 113,79(2)^{\circ}$	$\gamma = 111,62(2)^{\circ}$
$V = 1,669 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$	$d_{\text{röntg.}} = 1,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$F(000) = 630$

^{a)} Der Berechnung liegen die mittleren Bindungslängen aus Tab. 4 und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: Si 210; Li 180; C 170; O 150; H 120 pm [7c].

¹⁾ Eine andere Bezeichnung wäre Dilithium-octaphenyltetrasilandiid, wenn man die Bindung zwischen Li und Si salzartig auffaßt. Da jedoch die Verbindung in der Literatur meist als Dilithium-octaphenyltetrasilan bezeichnet wird, haben wir trotz Bedenken den bereits eingeführten Namen übernommen.

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoK α -Strahlung mit Graphit-monochromator; 60 s als obere Grenze der variablen Meßzeit; Intervall von 49 Reflexen zwischen zwei Orientierungs- bzw. Intensitätskontrollreflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur mit den Programmsystemen SHELXS 86 [7d] und X-RAY 76 [7e]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome Si, Li, C und O nach CROMER und MANN [7f], für H nach STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [7g]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$; Gewichtung nach dem statistischen Fehler der Messung; R_w-Wert nach Konvergenz mit isotropen Auslenkungsparametern 0,120, nach Einführung der Anisotropie 0,086.

ungefähre Kristallabmessungen	0,2 × 0,2 × 0,3 mm
Meßbereich und -temperatur	2° < 2 θ < 45°; -5 ± 3°C
gemessene Oktanten	0 ≤ h ≤ 12; -13 ≤ k ≤ 12; -14 ≤ l ≤ 13
Scanmodus und -breite	ω -Scan; 2,0° ^{a)}
symmetrieunabhängige Reflexe	4375
Meßwerte mit F _o < 3 σ (F _o)	1186 ^{b)}
linearer Absorptionskoeffizient	1,336 · 10 ² m ⁻¹ [7h]
Konvergenz bei einem R _w -Wert von	0,046 ^{c)}
maximale Restelektronendichte	0,30 · 10 ³⁰ e · m ⁻³

^{a)} Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^{b)} 921 Meßwerte aus dieser Gruppe genügten nicht dem Kriterium $\{|F_c| \geq 3\sigma(F_o)\}$ und blieben bei den Verfeinerungen unbeachtet. ^{c)} R_w = $\{\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w(F_o)^2\}^{1/2}$.

Statistische Tests zur Verteilung der E-Werte [7d, e] deuteten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe P $\bar{1}$ [7a] hin; sie ließ sich später durch die bessere Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturparametern [7e] bestätigen. Der vom Programmsystem SHELXS 86 [7d] angebotene Strukturvorschlag enthielt die Lagen aller schwereren Atome einschließlich des Lithiums. Infolge sehr großer Auslenkungsparameter bei nahezu allen Atomen der Tetrahydrofuran-Liganden zeigte die bei einem Gütefaktor von 0,065 berechnete Differenz-Fouriersynthese sinnvolle Maxima für Wasserstoffatome nur in der Nähe der Phenyl-Substituenten. Deshalb haben wir die Koordinaten aller Wasserstoffatome unter Vorgabe der Tetraedergeometrie bzw. eines C—C—H-Winkels von 120° sowie eines C—H-Abstandes von 105 pm berechnet und ebenso wie die ihnen zugeordneten, um 1,5 · 10⁻²⁰ m² erhöhten isotropen Verschiebungsparameter der zugehörigen Kohlenstoffatome invariant gehalten. In Tab. 3 sind die Atomparameter aufgeführt; Abstände und Winkel folgen in den Tab. 4 und 5.

Molekül- und Kristallstruktur

Abb. 1 zeigt ein Molekülmodell der aus einem Lösungsmittelgemisch von Tetrahydrofuran und *n*-Pentan isolierten Verbindung in stereoskopischer Darstellung. Aus vier Diphenylsilylen-Einheiten baut sich eine gewinkelte Kette auf, deren mittlere Si—Si-Bindung das Symmetriezentrum trägt. An die beiden

Tabelle 3 Koordinaten und Verschiebungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit Die Numerierung der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen. Die Komponenten U_{ij} (10^{-22} m^2) des anisotropen Verschiebungsparameters $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ wurden nach HAMILTON [7i] in die isotropen B-Werte (10^{-20} m^2) umgerechnet. Auf die Wiedergabe der nur berechneten Wasserstoff-Lagen haben wir verzichtet.

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S11	6058(1)	7192(1)	1984(1)	2,3(1)	2,70(6)	2,83(7)	3,28(7)	1,22(5)	1,28(6)	0,68(6)
S12	4629(1)	5598(1)	407(1)	2,0(1)	2,25(6)	2,56(6)	3,00(7)	1,19(5)	1,04(5)	0,85(5)
C41	6995(4)	6618(3)	3191(3)	2,9(4)	3,9(3)	3,4(3)	3,3(3)	1,7(2)	1,2(2)	0,5(2)
C42	8440(4)	7007(4)	3752(3)	3,2(4)	3,5(3)	5,1(3)	3,1(3)	2,0(2)	0,7(2)	0,8(2)
C43	9071(5)	6646(4)	4682(4)	4,7(5)	4,7(3)	7,8(4)	4,3(3)	3,0(3)	0,6(3)	0,8(3)
C44	8301(6)	5888(5)	5105(4)	5,6(6)	6,7(4)	9,6(4)	4,7(3)	4,3(3)	0,9(3)	3,8(3)
C45	6868(5)	5490(4)	4577(4)	5,4(6)	6,5(4)	7,6(4)	6,0(4)	2,6(3)	2,2(3)	3,7(3)
C46	6243(4)	5863(4)	3650(3)	3,8(5)	4,3(3)	5,5(3)	4,0(3)	1,9(2)	1,2(2)	2,0(2)
C51	7509(4)	8184(3)	1659(3)	2,3(4)	2,5(2)	3,2(2)	2,4(2)	1,0(2)	0,7(2)	0,2(2)
C52	7741(4)	9348(3)	1698(3)	2,9(4)	2,8(2)	3,8(3)	4,3(3)	1,5(2)	1,5(2)	1,0(2)
C53	8768(4)	10122(3)	1484(4)	3,5(5)	3,7(3)	3,8(3)	5,6(3)	1,2(2)	2,0(2)	1,8(2)
C54	9582(4)	9746(4)	1195(3)	3,4(5)	3,3(3)	4,8(3)	3,8(3)	0,7(2)	1,5(2)	1,2(2)
C55	9379(4)	8607(4)	1139(3)	3,7(5)	3,6(3)	5,3(3)	4,7(3)	1,0(2)	2,3(2)	-0,3(2)
C56	8355(4)	7838(3)	1368(3)	3,0(4)	3,8(2)	3,2(2)	4,1(3)	1,0(2)	1,7(2)	-0,1(2)
C61	3218(4)	4579(3)	737(3)	2,4(4)	2,8(2)	2,4(2)	4,0(3)	0,9(2)	1,5(2)	0,3(2)
C62	3480(4)	3844(4)	1443(4)	3,5(5)	4,5(3)	4,0(3)	6,4(3)	2,3(2)	3,3(2)	2,5(2)
C63	2518(5)	3185(4)	1777(4)	4,7(6)	6,4(3)	4,8(3)	9,3(4)	2,8(3)	5,4(3)	4,1(3)
C64	1243(5)	3239(4)	1409(4)	4,5(6)	5,4(3)	4,1(3)	9,6(4)	1,4(3)	5,6(3)	2,0(3)
C65	929(4)	3922(4)	678(4)	4,1(5)	3,4(3)	4,7(3)	8,0(4)	1,5(2)	3,2(3)	1,1(3)
C66	1903(4)	4584(3)	352(3)	3,1(4)	3,1(2)	3,5(3)	5,7(3)	1,4(2)	2,3(2)	1,0(2)
C71	3640(4)	6228(3)	-703(3)	2,4(4)	2,5(2)	3,2(2)	3,8(3)	1,5(2)	1,3(2)	1,0(2)
C72	2767(4)	5592(3)	-1778(3)	2,9(4)	3,5(2)	3,3(2)	4,2(3)	1,6(2)	1,4(2)	0,3(2)
C73	1907(4)	5983(4)	-2558(3)	3,5(5)	3,9(3)	4,8(3)	3,8(3)	2,2(2)	0,6(2)	0,9(2)
C74	1902(4)	7035(4)	-2281(4)	3,8(5)	4,3(3)	6,1(3)	4,5(3)	3,5(3)	1,1(2)	2,0(3)
C75	2784(5)	7700(4)	-1233(4)	4,4(5)	7,1(3)	5,0(3)	4,9(3)	4,6(3)	1,1(3)	0,8(3)
C76	3633(4)	7300(4)	-465(3)	3,6(5)	5,8(3)	4,4(3)	3,5(3)	3,4(2)	0,7(2)	0,7(2)
Li1	5149(7)	8492(6)	2850(6)	3,5(7)	3,3(4)	5,2(5)	4,5(5)	1,5(4)	1,6(4)	0,2(4)
O1	3466(3)	7711(3)	2986(3)	5,8(4)	4,3(2)	7,4(3)	9,4(3)	0,5(2)	4,0(2)	-2,4(2)
C11	2643(7)	6520(6)	2639(8)	15(1)	9,9(6)	10,5(6)	21,6(9)	-4,0(5)	13,9(7)	-9,7(7)
C12	1406(7)	6253(6)	2688(7)	10(1)	8,2(5)	11,2(6)	15,9(8)	-0,9(4)	7,3(5)	-0,4(5)
C13	1714(8)	7211(8)	3499(8)	11(1)	13,5(7)	15,0(8)	20,2(9)	4,8(6)	14,4(7)	3,9(7)
C14	2835(6)	8212(6)	3434(6)	8(1)	8,0(4)	10,4(5)	14,3(6)	3,9(4)	6,7(5)	-0,5(4)
O2	6552(3)	9166(2)	4409(2)	3,7(3)	3,6(2)	5,5(2)	4,3(2)	1,4(2)	1,6(1)	1,0(2)
C21	7987(4)	9787(4)	4673(4)	4,6(5)	3,5(3)	7,4(4)	5,2(3)	1,1(3)	1,5(2)	1,9(3)
C22	8809(5)	9607(5)	5734(4)	5,8(6)	4,4(3)	10,2(5)	5,7(4)	1,4(3)	1,6(3)	2,5(3)
C23	7865(6)	8721(5)	6011(4)	6,9(7)	6,2(4)	11,3(5)	5,7(4)	1,4(4)	1,1(3)	4,4(4)
C24	6447(5)	8493(5)	5202(4)	5,8(6)	6,0(4)	9,7(4)	6,0(4)	1,9(3)	3,2(3)	2,8(3)
O3	5019(3)	9897(3)	2370(2)	4,9(4)	7,7(2)	6,4(2)	4,4(2)	4,7(2)	1,0(2)	0,2(2)
C31	4006(5)	9910(4)	1329(4)	5,4(6)	8,1(4)	6,6(4)	5,0(3)	4,0(3)	1,1(3)	0,1(3)
C32	3576(5)	10820(5)	1557(4)	6,1(7)	7,4(4)	7,6(4)	7,3(4)	4,9(3)	0,9(3)	0,8(3)
C33	4832(5)	11684(4)	2515(4)	4,4(5)	6,4(3)	5,6(3)	5,4(3)	3,6(3)	2,2(3)	1,3(3)
C34	5595(5)	10982(4)	3096(4)	4,4(5)	6,0(3)	5,0(3)	4,9(3)	2,4(3)	1,7(3)	0,5(3)

Tabelle 4 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatenungenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Zur Mittelung wurden die Werte aller chemisch äquivalenten Bindungen und Winkel herangezogen.

		n=1	n=2	n=3	M.W.		
Si1-Li1	271,4(10)						
Si1-Si2	240,7(2)	Li1-On	192,6(9)	199,0(7)	196,0(9)	195,9	
Si2-Si2'	242,7(2)	On-Cn1	139,1(7)	143,1(5)	143,9(6)	141,8	
Si1-C41	191,5(4)	Cn1-Cn2	137,8(14)	146,2(7)	148,4(10)		
Si1-C51	192,3(4)	Cn2-Cn3	144,6(14)	143,7(8)	148,7(6)	146,2	
Si2-C61	190,6(5)	Cn3-Cn4	148,2(11)	147,3(7)	150,7(8)		
Si2-C71	190,4(4)	Cn4-On	140,9(10)	142,2(7)	141,6(6)		
		n=4	n=5	n=6	n=7	M.W.	
Cn1-Cn2	140,1(6)	139,4(6)	139,1(6)	139,4(5)	138,5		
Cn2-Cn3	138,1(7)	138,2(6)	138,0(8)	138,8(6)			
Cn3-Cn4	137,3(8)	137,6(8)	138,6(8)	137,6(8)			
Cn4-Cn5	138,6(8)	136,9(7)	137,3(8)	137,8(6)			
Cn5-Cn6	138,4(7)	139,0(7)	138,4(7)	138,0(7)			
Cn6-Cn1	139,4(7)	139,0(8)	140,1(6)	139,0(7)			
		n=1	n=2	n=3			
Li1-Si1-Si2	125,7(1)	Si1-Si2-Si2'	127,4(1)				
Li1-Si1-C41	103,6(2)	Li1-Si1-C51	110,0(2)	Li1-On-Cn1	124,7(6)	119,6(4)	124,9(3)
Si2-Si1-C41	107,8(1)	Si2-Si1-C51	103,9(1)	Li1-On-Cn4	127,7(4)	118,8(3)	123,7(3)
Si1-Si2-C61	104,5(1)	Si1-Si2-C71	104,2(1)	Cn1-On-Cn4	107,7(6)	108,8(3)	108,7(4)
Si2'-Si2-C61	107,3(2)	Si2'-Si2-C71	108,2(2)	On-Cn1-Cn2	110,8(8)	107,8(4)	106,0(4)
C41-Si1-C51	104,0(2)	C61-Si2-C71	102,6(2)	Cn1-Cn2-Cn3	104,0(6)	107,4(4)	104,1(5)
Si1-Li1-01	118,5(3)	01-Li1-02	101,8(4)	Cn2-Cn3-Cn4	104,6(9)	107,2(5)	104,3(4)
Si1-Li1-02	106,3(4)	01-Li1-03	103,9(4)	Cn3-Cn4-On	104,9(6)	107,9(4)	107,8(3)
Si1-Li1-03	122,5(4)	02-Li1-03	100,5(3)				
		n=4/m=1	n=5/m=1	n=6/m=2	n=7/m=2		
Si _m -Cn1-Cn2	124,4(3)	118,6(4)	121,2(3)	122,0(3)			
Si _m -Cn1-Cn6	119,7(3)	125,5(3)	122,4(3)	121,8(3)			
Cn1-Cn2-Cn3	122,1(4)	122,4(5)	122,1(5)	122,4(4)			
Cn2-Cn3-Cn4	121,0(4)	120,0(4)	120,2(5)	119,9(4)			
Cn3-Cn4-Cn5	118,5(5)	119,5(4)	119,3(5)	119,1(5)			
Cn4-Cn5-Cn6	120,1(5)	120,1(5)	120,1(5)	120,4(5)			
Cn5-Cn6-Cn1	122,7(4)	122,1(4)	122,0(4)	122,3(4)			
Cn6-Cn1-Cn2	115,5(4)	115,9(4)	116,3(4)	115,9(4)			

endständigen Siliciumatome ist je ein durch drei Moleküle Tetrahydrofuran koordinativ abgesättigtes Lithiumatom gebunden, so daß dem Addukt nach der gängigen Nomenklatur der Name 1,4-Bis[tris(tetrahydrofuran)lithium]-octaphenyltetrasilan¹⁾ zukommt. Aufgrund dieses Ergebnisses bedarf die von HENGGE u. Mitarb. geäußerte Vermutung einer gekrümmten Struktur mit nahestehenden

Tabelle 5 Beschreibung der Molekülkonformation durch charakteristische Torsionswinkel ($^{\circ}$)
 Das Vorzeichen des Winkels $\Phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [7j].

			n = 1	n = 2	n = 3
Li1-Si1-Si2-Si2'	-180,0				
Li1-Si1-C41-C42	-107,4	C41-Si1-Li1-On	-81,2	+32,4	+146,7
Li1-Si1-C51-C52	-11,4	C51-Si1-Li1-On	+168,1	-78,3	+36,0
Si1-Li1-O1-C11	-2,2	Si2-Si1-Li1-On	+42,9	+156,5	-89,2
Si1-Li1-O2-C21	+52,5	Li1-On-Cn1-Cn2	-170,4	-148,2	+140,1
Si1-Li1-O3-C31	+71,5	Li1-On-Cn4-Cn3	-171,1	+143,1	-157,8
Si1-Si2-C61-C62	-78,1	On-Cn1-Cn2-Cn3	-24,0	+9,8	+30,6
Si1-Si2-C71-C76	-11,8	Cn1-Cn2-Cn3-Cn4	+28,6	-8,7	-27,2
C41-Si1-Si2-C61	+68,1	Cn2-Cn3-Cn4-On	-23,5	+4,5	+14,5
C41-Si1-Si2-C71	+175,5	Cn3-Cn4-On-Cn1	+9,4	+1,6	+4,5
C51-Si1-C41-C42	+7,6	Cn4-On-Cn1-Cn2	+9,1	-7,0	-22,0
C51-Si1-Si2-C71	-74,6				
C51-Si1-Si2-C61	+178,1				
C71-Si2-C61-C66	-11,3				

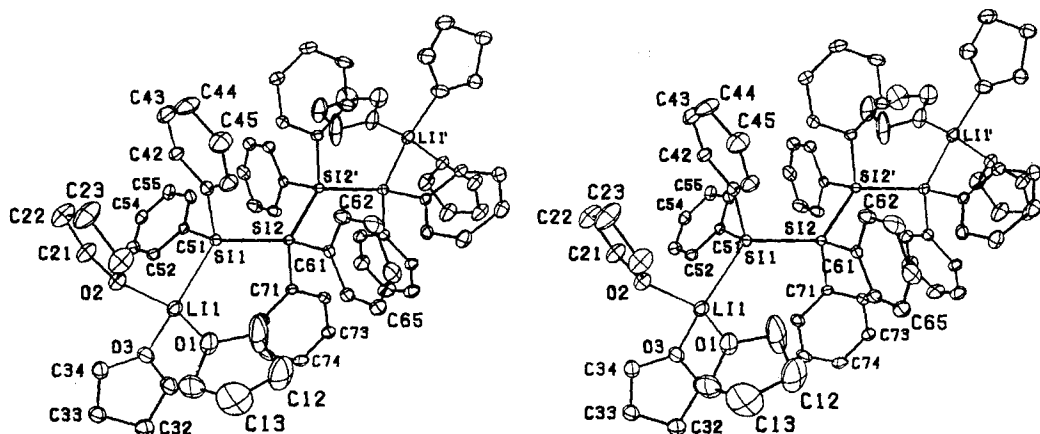
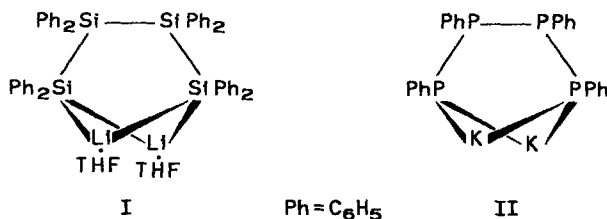


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Molekülmodells des 1,4-Bis[tris(tetrahydrofuran)-lithium]-octaphenyltetrasilans

In der mit dem Programm ORTEP [7k] erstellten Zeichnung schließen die Schwingungsellipsoide 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Atome in den Ringen sind vom Betrachter aus im Uhrzeigersinn numeriert; fehlende Beschriftung ist entsprechend zu ergänzen. Zur besseren Übersicht haben wir die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. Das zwischen Si2 und Si2' liegende Inversionszentrum liefert mit der Symmetrioperation $(-x+1; -y+1; -z)$ die durch einen Apotroph (') gekennzeichneten Atome des inversen Molekülteils.

Lithiumatomen [6] einer Überprüfung. Bei der Formulierung ihres Vorschlags (I) orientierten sich die Autoren an der zwar ungewöhnlichen, aber doch nur aus NMR-Parametern abgeleiteten Konstitution des 1,4-Dikalium-tetraphenyl-tetraphosphans (II) [8]; allerdings steht hier eine Untersuchung mit Röntgenbeugungsmethoden immer noch aus.



In diesem Zusammenhang muß auf neuere Röntgenbeugungsuntersuchungen an lithiierten Phosphanen hingewiesen werden. So zeigen die Tetrahydrofuran-Addukte des Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphids $\{\mu\text{-P}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{-Li} \cdot 2 \text{THF}\}_2$ und $\{\mu_2\text{-P}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2\{\mu_3\text{-P}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Li}_4 \cdot 2 \text{THF}\}$ [9] in Abhängigkeit vom Solvensgehalt unterschiedliche Strukturen. Vergleichbare Ergebnisse aus dem Bereich lithiiertter Silane sind uns nicht bekannt. Von Bedeutung ist auch die kürzlich ebenfalls von LAPPERT u. Mitarb. [10] veröffentlichte Struktur des dilithiierten 1,2-Bis(phenylphosphanyl)ethans $[(2 \text{THF} \cdot \text{Li})\text{-}(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-}(\text{Li} \cdot 2 \text{THF})]_2$; wie im hier diskutierten 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilan tritt die zunächst vermutete E-Li-E-Doppelbrücke (E = P) nicht auf.

Bemerkenswerterweise ist die dem Molekül als zentrales Strukturelement zugrundeliegende Li-Si₄-Li-Kette planar. Mit Torsionswinkeln C-Si-Si-C (Tab. 5), die hinsichtlich ihres Betrags zwischen 68° und 75° einerseits und zwischen 176° und 180° andererseits nicht wesentlich vom Idealwert abweichen, ergibt sich für die Phenyl-Substituenten eine gestaffelte Konformation. Stärkere Verdrehungen gegenüber dieser günstigen Anordnung beobachtet man an der Si-Li-Bindung des äußeren Molekülteils (Tab. 5). Die in Abb. 2 wiedergegebenen Newman-Projektionen zeigen die hinsichtlich der Bindungen Si1-C51, Si1-Li1, Si2-C71 und Si2-Si1 periplanare [7j] Ausrichtung der Phenyl-Substituenten. Innerhalb der beiden Diphenylsilylen-Einheiten stehen sie mit Winkeln von 65° und 86° nahezu senkrecht zueinander (Ebenen 4/5 bzw. 6/7 in Tab. 6).

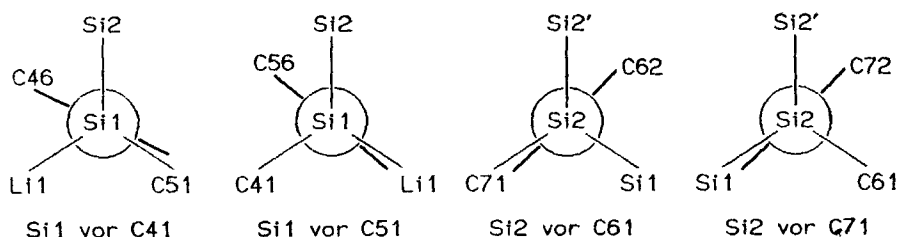


Abb. 2 Partialkonformation der durch verstärkte Striche dargestellten Phenyl-Substituenten

Tabelle 6 Entfernungen (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen der Phenyl-Substituenten und Winkel (°) zwischen deren Flächennormalen

Phenyl-Substituent 4											
C41	-0,8	C42	+0,3	C43	+0,2	C44	-0,2	C45	-0,4	C46	+0,9
Phenyl-Substituent 5											
C51	+0,4	C52	-0,7	C53	+0,6	C54	-0,1	C55	-0,2	C56	+0,0
Phenyl-Substituent 6											
C61	+1,5	C62	-0,9	C63	-0,7	C64	+1,7	C65	-1,1	C66	-0,6
Phenyl-Substituent 7											
C71	-1,3	C72	+0,7	C73	+0,6	C74	-1,2	C75	+0,6	C76	+0,7
Winkel: 4/5 65; 4/6 20; 4/7 78; 5/6 46; 5/7 88; 6/7 86											

Die Li—Si-Bindung ist mit 271 pm wesentlich länger als die mit 252 pm angegebene, unkorrigierte Summe der kovalenten Radien [7c], gleicht aber den an bisher allerdings nur wenigen Beispielen ermittelten und bereits früher diskutierten [1] Werten anderer lithinierter Silane und Zintl-Phasen. Die Abstände Si1—Si2 und Si2—Si2' sind mit 241 pm und 243 pm gegenüber dem von elementarem Silicium oder sterisch kaum beanspruchten Silanen abgeleiteten Standard von 235 pm [7c] deutlich verlängert. Sie übersteigen zwar geringfügig die am Octaphenyl-*cyclo*-tetrasilan (237 bis 238 pm [11]) und dem hierzu ähnlichen 1,4-Dihydroxy-octaphenyltetrasilan (236 bis 237 pm [12]) sowie die am Decaphenyl-*cyclo*-pentasilan (237 bis 241 pm [13]) und Dodecaphenyl-*cyclo*-hexasilan · 7 Benzol (239 bis 240 pm [14]) bestimmten Werte; die mit 258 pm und 264 pm bzw. 270 pm extrem langen Si—Si-Bindungen im 1,3-Diod-hexa(*tert*-butyl)trisilan [15] und Hexa(*tert*-butyl)disilan [16] werden aber bei weitem nicht erreicht. Die von DRÄGER und KLEINER [17] für die kristalline Mischphase $(C_6H_5)_6Pb_2/(C_6H_5)_6Si_2$ bestimmte Si—Si-Bindungslänge von 252 pm ist verfälscht und deshalb zum Vergleich nicht geeignet.

Zur Interpretation dieser Bindungsverlängerung greifen wir auf das von BUSMANN sowie KLEMM u. Mitarb. für Natrium- (NaSi) oder Kaliumsiliacid KSi publizierte [18] und inzwischen von NESPER [19] vertiefte Argument einer Vergrößerung des kovalenten Radius am Siliciumatom um 5 bis 6 pm je Ladungseinheit zurück. Allerdings deutet der innerhalb der Si₄-Kette beobachtete Ausgleich zwischen den Abständen auf eine Delokalisierung der negativen Ladungen über das gesamte System hin. Hiermit stehen auch die sowohl gegenüber dem Standard von 186 pm [7c] als auch dem sterisch gleichermaßen beanspruchten 1,4-Dihydroxy-octaphenyltetrasilan (186 bis 189 pm) [12] auf 190 bis 192 pm verlängerten Si—C-Abstände in Einklang.

Bei der Durchsicht der Molekülparameter fallen an den endocyclischen Winkeln der Phenyl-Substituenten systematische Abweichungen vom Erwartungswert auf. Eine Verengung auf durchschnittlich 116° in *ipso*- und eine Aufweitung in *ortho*-Position auf 122° hat eine geringfügige Stauchung des Ringes zur Folge; offenbar wird hierdurch dem sterischen Anspruch dieser Gruppen Rechnung getragen. Ähnliche Deformationen treten auch beim oben erwähnten Octaphenyl-cyclo-tetrasilan [11] auf.

Die Abstände zwischen Lithium und den Sauerstoffatomen der koordinierenden Tetrahydrofuran-Moleküle variieren zwischen 193 und 199 pm und entsprechen bei einem Mittel von 196 pm der Erwartung [20]. Viele Atome der propellerförmig angeordneten Liganden zeigen große anisotrope Auslenkungsparameter, so daß die stark fehlerbehafteten Bindungslängen und -winkel (Tab. 4) nicht zum Vergleich mit beispielsweise den am kristallinen Tetrahydrofuran ermittelten Daten [21] geeignet sind. Aus diesem Grund ist auch die über die Torsionswinkel (Tab. 5) zu ermittelnde [22] Konformation dieser fünfgliedrigen Ringe nicht angegeben.

Abb. 3 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Durch die ausladenden Phenyl-Substituenten ist die zentrale Li—Si₄—Li-Einheit weitestgehend abgeschirmt, so daß mit wenigen Ausnahmen nur intermolekulare Kontakte zwischen Wasserstoffatomen beobachtet werden. Auf eine Wiedergabe dieser kaum aussagekräftigen Werte wurde verzichtet.

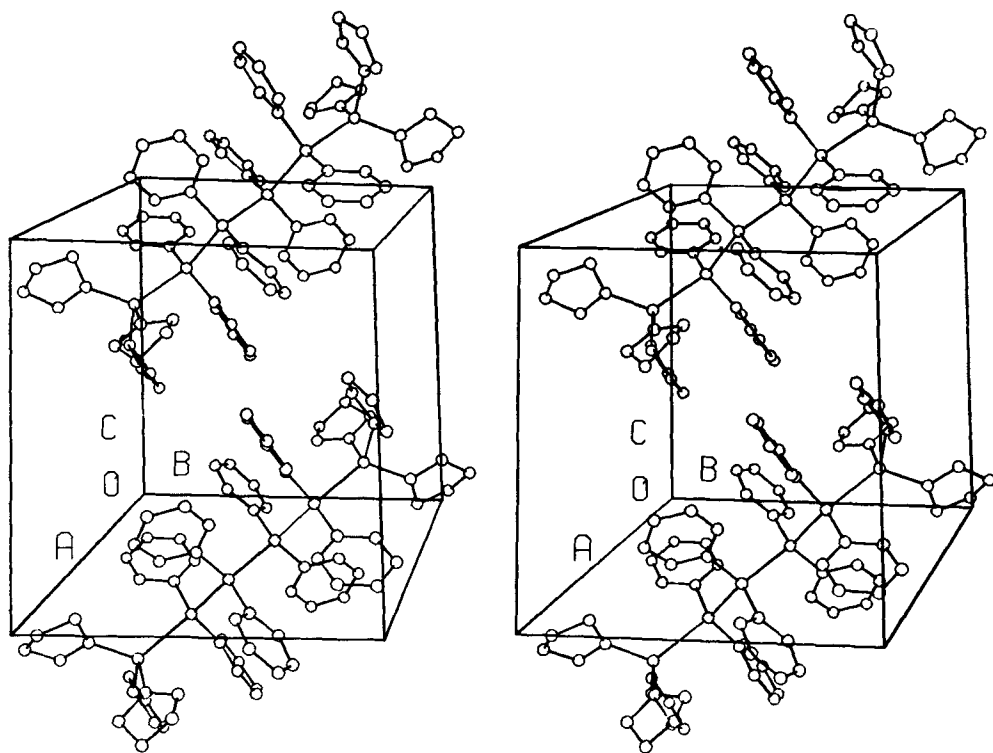


Abb. 3 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

Zur Verdeutlichung der Packung wurden insgesamt zwei Molekülmodelle eingezeichnet [7k]; dabei haben wir auf eine Wiedergabe von Wasserstoffatomen verzichtet.

^7Li - und ^{29}Si -Kernresonanzspektren

Die mit Röntgenbeugungsmethoden ermittelte Struktur des 1,4-Bis[tris-(tetrahydrofuran)lithium]octaphenyltetrasilans gilt natürlich nur für das im gewählten Lösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran/*n*-Pentan bei -25°C am schwersten lösliche Addukt. Da aber die Reaktivität der Dilithium-Verbindung von der Konstitution der in Lösung vorliegenden Komplexformen abhängt, versuchten wir, aus ^{29}Si - und ^7Li -Kernresonanzspektren weitere strukturelle Hinweise zu erhalten, und haben 0,1 M Tetrahydrofuran-Lösungen der Verbindung in einem Temperaturbereich von 294 bis 163 K untersucht.

Nach diesen Messungen liegt 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilan in Tetrahydrofuran in drei unterscheidbaren Komplexformen vor, die allerdings bei 294 K einem im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnellen Austausch unterliegen. Dies wird am deutlichsten an den Resonanzen der beiden zentralen Silicium-Atome Si2 und Si2' sichtbar, die bei allen Temperaturen drei getrennte, scharfe Signale zeigen (Tab. 7a). Die Resonanzen des lithinierten Siliciumatoms Si1 bzw. Si1' sind bei Temperaturen $>193\text{ K}$ sehr breit und somit erst bei sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis sichtbar. Die Tatsache, daß bei 173 K im ^{29}Si -NMR-Spektrum die skalare Spin-Spin-Kopplung zwischen den Kernen ^7Li und ^{29}Si deutlich aufgelöst ist, zeigt, daß sich der Austausch zwischen den drei nun stabilisierten Formen verlangsamt hat. Das Auftreten der skalaren Spin-Spin-Kopplung läßt auf einen starken kovalenten Anteil in der Si—Li-Bindung schließen [23].

Tabelle 7 NMR-Daten des in Tetrahydrofuran gelösten 1,4-Dilithium-octaphenyltetrasilans
Mit Breitbandprobenkopf ausgestattetes NMR-Spektrometer MSL 300 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, D-7512 Rheinstetten; 10 mm Probenröhrchen; chem. Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz).

a) ^{29}Si : 0,1 M Lösung; ext. Standard Tetramethylsilan; Messung ohne Lock; Meßfrequenz 59,627 MHz; Akkumulation von 600 Pulsen mit einem Flipwinkel von 40° (Relaxationsdelay 8 s); FID-Blockgröße von 16 K-Datenpunkten bei einer Sweep-Breite von 6000 Hz

Temp.	303 K	173 K	Temp.	303 K	173 K
	δ	$\delta/{}^1\text{J}(^7\text{Li}-^{29}\text{Si})$		δ	δ
Si1, Si1'		-22,9/40	Si2, Si2'	-25,17	-26,66
	-28,54	-24,5/42		-25,99	-27,11
		-38,1/32,8		-26,99	-28,42

b) ^7Li : 0,1 M Lösung; ext. Standard 0,05 M LiCl-Lösung in Tetrahydrofuran; Messung ohne Lock; Meßfrequenz 116,64 MHz; Akkumulation von 20 Pulsen bei einem Flipwinkel von 80° (Relaxationsdelay 1 s); Sweep-Breite 2000 Hz; Auffüllen der FID-Blockgröße von 4 K-Datenpunkten auf 16 K.

Temp.	δ	δ	δ	Temp.	δ	δ	δ
293 K	—	-0,28	-0,88	220 K	—	-0,35	-0,60
250 K	—	-0,17	-0,75	163 K	+0,15	-0,20	—

Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie ist aufgrund des kleinen Verschiebungsbereiches keine gute Methode zur Unterscheidung verschiedener Komplexformen. Man findet im gesamten Temperaturbereich nur jeweils zwei Resonanzlinien (Tab. 7b). Betrachtet man jedoch die bei fortschreitender Abkühlung auftretende Tieffeldverschiebung der Signale genauer, so läßt sich auch hier das Vorhandensein von drei verschiedenen Spezies erkennen.

Zusammenfassend ergeben die Kernresonanzuntersuchungen, daß in Lösung drei verschiedene Addukte vorliegen, die sich bereits in der Konformation der Si_4 -Kette unterscheiden. Über die Form der Kette können die ${}^{29}\text{Si}$ - und ${}^7\text{Li}$ -Verschiebungswerte sowie die Kopplungskonstanten $J({}^7\text{Li}-{}^{29}\text{Si})$ nicht schlüssig Auskunft geben. Dazu wäre die Aufnahme von zweidimensionalen NMR-Austauschspektren notwendig [24], was aber wegen der äußerst geringen Erfolgsaussichten bei Vorliegen eines Gemisches nicht versucht wurde. Es ist jedoch durchaus möglich, daß eine dieser Verbindungen auch im Festkörper vorliegt.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) der BRD unter dem Förderkennzeichen 03-BE1STU-0 gefördert. H.-M. HARTMANN dankt dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung der Republik Österreich und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD), Bonn, für die Gewährung einer Reisebeihilfe. Die für die Röntgenstrukturanalyse erforderlichen Berechnungen führten wir an den Anlagen CYBER 174 und CRAY 2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, sind wir für großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung, Wien, sei für die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes durch ein Forschungsprojekt gedankt.

Literatur

- [1] Vorausgehende Mitteilung über die Kristallstruktur lithinierter Silane: BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; MÜNCH, A.; RIFFEL, H.: *Z. anorg. allg. Chem.* **530** (1985) 29; s. auch: MUNDT, O.; BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; SCHWARZ, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **572** (1989) 75.
- [2] JARVIE, A. W. P.; WINKLER, H. J. S.; PETERSON, D. J.; GILMAN, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1921; GILMAN, H.; HARRELL, R.; CHANG, K. Y.; COTTIS, S.: *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 434.
- [3] Zusammenfassung: HENGGE, E.; HASSLER, K.: "Silicon Homocycles (Cyclopolysilanes) and Related Heterocycles" in HAIUDUC, I.; SWOBERY, D. B. (Hrsgg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Bd. 1, London: Academic Press, 1987, S. 191.
- [4] HENGGE, E.; WOLFER, D.: *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 413.
- [5] HENGGE, E.; BRYCHCY, U.: *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 1309.
- [6] HENGGE, E.; SOMMER, R.: *Monatsh. Chem.* **108** (1977) 1413.
- [7] a) HAHN, TH. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*, Bd. A *Space-Group Symmetry*, Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp., 1983; b) KITAIGORODSKII, A. I.: *Organic Chemical Crystallography*, New York: Consultants Bureau, 1961; c) HUBEY, J. E.: *Anorganische Chemie*, Berlin: de Gruyter, 1988, S. 278; d) SHELDRIK, G. M. in SHELDRIK, G. M.; KRÜGER, C.; GODDARD, R. (Hrsgg.): *SHELXS 86, Crystallographic Computing 3*; Oxford: University Press, 1985, S. 175; e) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The X-Ray System*, Version of 1976, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, College Park (Maryland); University of Maryland, 1976; f) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: *Acta Crystallogr. A* **24** (1968) 321; g) STEWART,

- R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175; h) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsgg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Birmingham (GB): Kynoch Press, 1974, S. 47; i) HAMILTON, W. C.: *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609; j) CAHN, R. S.; SIR INGOLD C.; PRELOG, V.: *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; k) JOHNSON, C.-K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge (Tennessee): Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- [8] BAUDLER, M.; KOCH, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* **425** (1976) 227.
- [9] HEY, E.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; RAI, A. K.: *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 1.
- [10] ANDERSON, D. M.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; MOSS, I.: *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 157.
- [11] PÁRKÁNYI, L.; SASVÁRI, K.; BARTA, I.: *Acta Crystallogr.* **B 34** (1978) 883.
- [12] PÁRKÁNYI, L.; STÜGER, H.; HENGGE, E.: *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 187.
- [13] PÁRKÁNYI, L.; SASVÁRI, K.; DECLERCQ, J. P.; GERMAIN, G.: *Acta Crystallogr.* **B 34** (1978) 3678.
- [14] DRÄGER, M.; WALTER, K. G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **479** (1981) 65.
- [15] WEIDENBRUCH, M.; FLINTJER, B.; PETERS, K.; VON SCHNERING, H. G.: *Angew. Chem.* **98** (1986) 1090.
- [16] WIBERG, N.; SCHUSTER, H.; SIMON, A.; PETERS, K.: *Angew. Chem.* **98** (1986) 100.
- [17] KLEINER, N.; DRÄGER, M.: *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) 151.
- [18] BUSMANN, E.: *Z. anorg. allg. Chem.* **313** (1961) 90; KLEMM, W.; BUSMANN, E.: *Z. anorg. allg. Chem.* **319** (1963) 297; HEWAIDY, I. F.; BUSMANN, E.; KLEMM, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **328** (1964) 283.
- [19] NESPER, R.: *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, 1989.
- [20] BECKER, G.; MÜNCH, A.; WITTHAUER, C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **492** (1982) 15.
- [21] LUGER, P.; BUSCHMANN, J.: *Angew. Chem.* **95** (1983) 423.
- [22] ALLMANN, R. in RHEINGOLD, A. L. (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Amsterdam: Elsevier, 1977, S. 25.
- [23] EDLUND, U.; LEJON, T.; VENKATACHALAM, T. K.; BUNCEL, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6408.
- [24] GÜNTHER, H.; MOSKAU, D.; BAST, P.; SCHMALZ, D.: *Angew. Chem.* **99** (1987) 1242.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1988.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER u. Dr. HANS-MARTIN HARTMANN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

Prof. Dr. EDWIN HENGGE u. Dipl.-Ing. FRANZ SCHRANK, Inst. f. Anorg. Chemie d. Techn. Univ., Stremayrgasse 16, A-8010 Graz