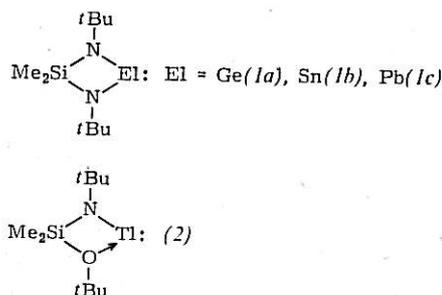


Forschung

Sn(II) und Tl(I): Synthesepotential für ungewöhnliche Strukturen

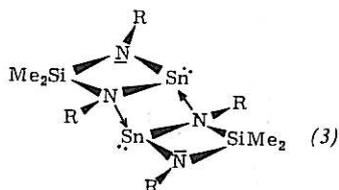
Niederwertige Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe bringt der Chemiker im allgemeinen in Zusammenhang mit der Chemie wäßriger Lösungen oder mit der Chemie fester Körper, womit er gleichzeitig impliziert, daß es sich hierbei im wesentlichen um eine Chemie der Kationen handelt. Nur wenigen wird geläufig sein, daß diese Elemente in ihrer niederen Oxidationsstufe auch als Bestandteile von Molekülen auftreten können¹⁻⁴. Im folgenden Artikel sind einige Ergebnisse aus unserem Braunschweiger Labor zusammengestellt, die deutlich machen, daß Sn(II) und Tl(I) sowie einige weitere schwere Elemente niedriger Wertigkeit zur Synthese molekularer Polycyclen teils ungewöhnlicher Struktur verwendet werden können.

Ausgangspunkt für Synthesen mit Ge(II), Sn(II), Pb(II) und Tl(I) sind die Moleküle (1a-c) sowie (2), die aus den Elementhalogeniden durch Umsetzung mit dem Dilithium- bzw. Monolithiumsalz des entsprechenden Bis(amino)silans bzw. Alkoxyaminosilans in hohen Ausbeuten gewonnen werden können⁵⁻⁷.



Die *tert*-Butylgruppen an den Stickstoff- und Sauerstoffatomen sind zur Stabilisierung der zweibindigen Elemente unbedingt nötig: Sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten führen mindestens zur Dimerisierung der Cyclen (1) und (2)^{8,9}. In (1) und (2) besitzen die zweibindigen Elemente eine

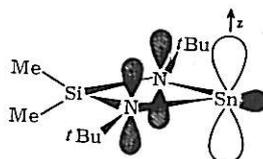
s^2p^4 -AußenElektronenkonfiguration und können daher formal als „carbenanalog“ angesehen werden. Während die Moleküle (1) und (2) in der Gasphase und in Lösung streng monomer vorliegen und farblos sind – (1a) und (2) leuchtend gelb, (1b) und (1c) rot –, sind sie im festen Zustand farblos oder schwach gelb⁷. Wie wir am Beispiel des Zinnderivates (1b) zeigen konnten, ist der Phasenübergang mit einem Strukturwechsel verknüpft: Im Festkörper sind die Moleküle (1b) über zweifache Stickstoff-Zinn-Donoracceptorbindungen zu einem Dimeren verbunden, das aus drei kantenverknüpften Vierringen der Struktur (3) besteht.



Die Dimerenbildung kann übrigens durch das „Verdünnungsprinzip“ teilweise zurückgedrängt werden: Kühlt man die reine Flüssigkeit (1b), so kristallisiert eine trikline Phase, die ausschließlich aus Dimeren des Typs (3) besteht; kristallisiert man hingegen aus einer Lösung von (1b), so erhält man eine monokline Phase, in der ebensoviel monomere wie dimere Moleküle nebeneinander vorliegen⁸.

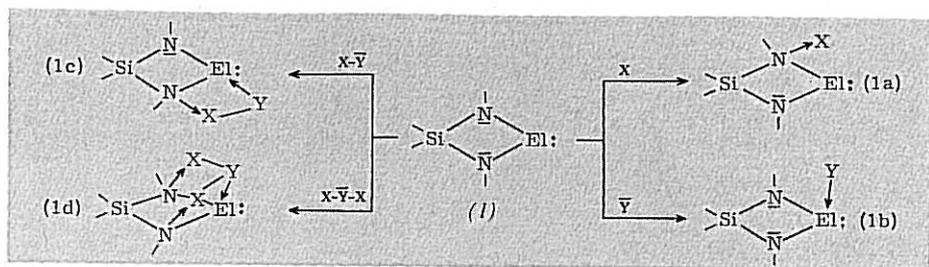
Die Strukturänderung der Moleküle (1b) beim Phasenübergang deutet bereits an, daß ihre Reaktivität außer durch die Lewis-sauren, niedervalenten Elemente auch durch die benachbarten Lewis-Basen mitbestimmt wird. Die Struktur des monomeren Moleküls stellt sich nach Röntgenstrukturbestimmung¹⁰ wie folgt dar: Der aus dem Silicium- und Zinnatom sowie den beiden Stickstoffatomen bestehende Vierring befindet sich in einer Ebene mit den tertiären Kohlenstoff-

atomen der *tert*-Butylgruppe (Punktsymmetrie unter Vernachlässigung der Methylgruppen: C_{2v}). Die Methylgruppen der organischen Substituenten hüllen den Ring von der Seite her vollständig ein, so daß (abgesehen von Reaktionen am nichtbindenden Elektronenpaar des Schweratoms) elektrophile oder nucleophile Angriffe an den Ringatomen nur orthogonal zur Ringebene erfolgen können. Eine Skizze der entweder leeren oder mit einsamen Elektronenpaaren besetzten (schraffiert) Atomorbitale von (1b) macht den Sachverhalt etwas deutlicher:



In Ringsystemen des Typs (1) oder (2) sind demnach die p_z -Orbitale an den Stickstoffatomen und dem niedervalenten Hauptgruppenelement, bedingt durch die Molekülgeometrie, parallel ausgerichtet. Inwieweit die Elektronen in den p -Orbitalen delokalisiert sind, was gleichbedeutend mit einer intramolekularen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung wäre, läßt sich aus dem Vergleich der Sn-N-Bindungslängen von (1b) und einem anderen Bisaminostannylen, dem Bis(hexamethyldisilazyl)zinn(II)¹¹ ablesen. Im $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ ordnen sich auf Grund der sterischen Wirkung der Trimethylsilylgruppen die ebenfalls trigonal-planar koordinierten Stickstoffatome orthogonal zur N_2Sn -Ebene an. Trotz völlig verschiedener Ausrichtung der p -Orbitale in beiden Molekülen findet man den genau gleichen Sn-N-Abstand von 209 pm^{10,11}. Dieser Sachverhalt zeigt einerseits, daß die Energiedifferenz zwischen den 2p- und 5p-Orbitalen in (1b) zu groß ist, um sich in einer deutlichen Bindungsverstärkung auszudrücken, und andererseits, daß man zur Beschreibung von (1b) eine Elek-

Abb. 1. Reaktionsmöglichkeiten der Verbindungen vom Typ (1).

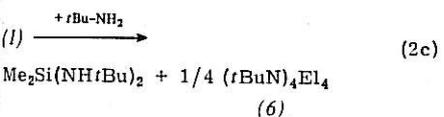
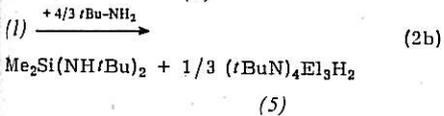
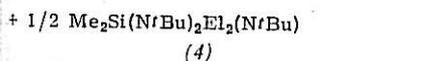
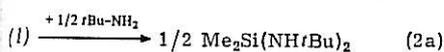


tronendelokalisierung nicht berücksichtigen muß.

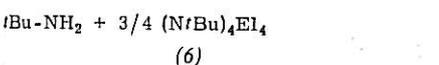
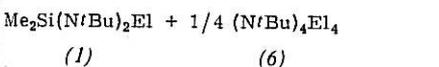
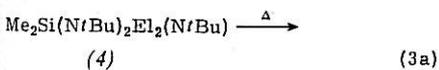
In den Ringsystemen (1) und (2) kann man, je nach Wahl des angreifenden Moleküls, ein, zwei oder drei reaktive Zentren gleichzeitig an der Reaktion beteiligen (Reaktionen 1a bis 1d in Abbildung 1; X steht für ein Elektrophil und \bar{Y} für ein Nucleophil; Reaktionen am einsamen Elektronenpaar des niedervalenten Elementes sind nicht berücksichtigt).

Von besonderem synthetischen Nutzen sind die Reaktionstypen (1c) und (1d): Die sich bildenden Primäraddukte müssen nämlich nicht als solche stabil sein, sondern können zu Folgeprodukten weiter reagieren. Dieses besondere Reaktionsverhalten sei an einigen Beispielen dargestellt:

Die Bis(amino)carbenanalogen (1a), (1b) und (1c) reagieren mit *tert*-Butylamin, mit steigendem Atomgewicht des niedervalenten Elementes zunehmend bereitwillig, zu den Verbindungen (4), (5) und (6) gemäß den Gleichungen (2a) bis (2c)^{7,12}.



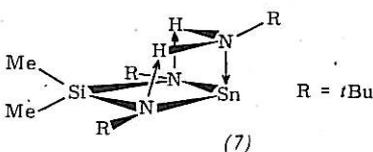
Sowohl (4) als auch (5) lassen sich bei höherer Temperatur entsprechend den Gleichungen (3a) und (3b) in die thermodynamisch stabilere Verbindung (6) umwandeln^{7,12}.



Im Falle von $El = Pb$ ist die Reaktivität von *tert*-Butylamin gegenüber (1c) so groß, daß (6) direkt gebildet wird, ohne daß (4) oder (5) isoliert werden können⁷.

Am Beispiel der Umsetzung des Zinnderivates (1b) mit *tert*-Butylamin wurde der Verlauf der Reaktion etwas genauer untersucht.

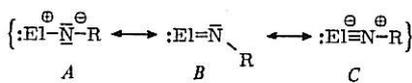
Durch Kristallisation des instabilen Primärproduktes der bei tiefer Temperatur relativ langsam ablaufenden Umsetzung konnten wir den ersten Schritt der Reaktionsfolge röntgenographisch charakterisieren. Das Primärprodukt besteht aus dem Molekül (1b) und *tert*-Butylamin, die über eine $N \leftarrow Sn$ -Donorbindung (242 pm) und zwei Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (die Richtung der Koordinations ist nahezu senkrecht zur Ringebene)¹³.



Im Sinne der oben ausgeführten Überlegungen können wir die Wasserstoffatome als elektrophil gegenüber den Ringatomen ansehen, während das Stickstoffatom des *tert*-Butylamins als Nucleophil wirkt. Das Bis(amino)stannylensystem (1b) übt in (7) also eine Trihaptofunktion aus (vgl. Gleichung 1d).

Das Addukt (7) ist – wie bereits angedeutet – thermolabil und zerfällt in das Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan, das in allen Gleichungen (2) als Zersetzungsprodukt auftritt, und in ein instabiles Teilchen $\{SnN-tBu\}$ (8a), das man als Iminostannylen bezeichnen kann. Einen Anhaltspunkt für die Existenz dieses Teilchens liefert das Zeitgesetz der Zersetzungsgleichung (3a). Der nach erster Ordnung ablaufende geschwindigkeitsbestimmende Schritt deutet nämlich auf einen monomolekularen Zerfall von (4b) in (1b) und (8b).

Für die Zwischenstufe (8) lassen sich mehrere mesomere Grenzformen angeben:

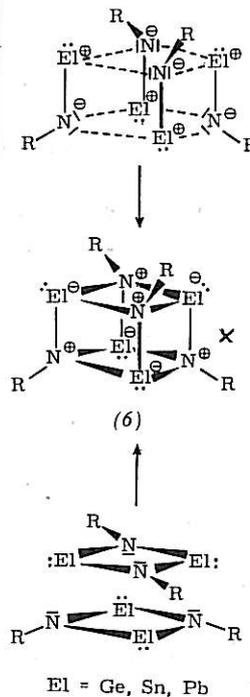


$El = Ge(8a), Sn(8b), Pb(8c)$

Offensichtlich handelt es sich bei (8) um Homologe des Isocyanids: $C \equiv N-R$, die aber zum Unterschied zur Kohlenstoffverbindung nur als Zwischenstufen existent sind. Wir finden hier ein wohlbekanntes Prinzip der Molekülchemie bestätigt: Während Kohlenstoff zur Valenzabsättigung Mehrfachbindungen betätigen kann, weichen die schwereren Elemente meist zu Einfachbindungen aus.

Als Konsequenz reagiert (8) nach den Gleichungen (2a) bis (2c) zu den stabilen Ver-

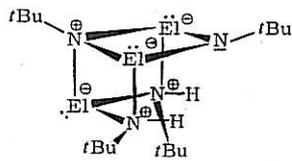
bindungen (4), (5) und (6) weiter. Dabei ist (6) ein Oligomeres von (8) mit Cubanstruktur¹⁴, dessen Bildung wir uns durch Zusammenlagerung von vier Teilchen der mesomeren Form A oder durch vierfache Lewis-Säure-Base-Addition von intermediär auftretenden Dimeren vorstellen können:



In (6) sind sämtliche Bindungen zwischen den Atomen des Käfigs völlig gleichwertig, wobei den Ladungen nur formale Bedeutung zukommt. Systeme des Typs (6) sind isostrukturell und (in Bezug auf die Außenelektronenkonfiguration) isoelektronisch zu Thallium(I)alkoholaten, die bekanntlich auch Cubanstruktur haben¹⁵. Die Ähnlichkeit der beiden Käfige geht bis in Details: Während an den Leichtatomen (Stickstoff bzw. Sauerstoff) Winkel von etwa 100° gefunden werden, liegen sie bei den Schweratomen bei 80°; der „würfel“-förmige Käfig ist also stark deformiert. An Stelle der *tert*-Butylgruppe lassen sich auch eine Reihe anderer organischer Substituenten verwenden: mit $El = Sn$ und $R =$ Isopropyl-, Dimethylamino- und Benzyl-^{16,17} bleibt die Struktur (6) erhalten. Bei noch weiterer Herabsetzung der sterischen Wirkung des Substituenten R wird (6) instabil, und man findet Polymere unbekannter Struktur (z. B. mit $R =$ Methyl⁹).

Bei der Bildung der Verbindung (5) muß man offenbar Oligomerisierung von (8) und

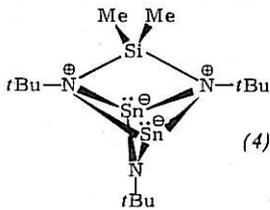
gleichzeitige Reaktion mit *tert*-Butylamin annehmen (Gleichung 2b)¹². (5) ist ein Polycyclus mit *seco*-Norcubanstruktur¹⁸:



El = Ge(5a), El = Sn(5b)

Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von (5a) und (5b) folgt, daß die beiden Wasserstoffatome auf drei Stickstoffatome gleichmäßig verteilt sind, also ein steter Platzwechsel stattfindet.

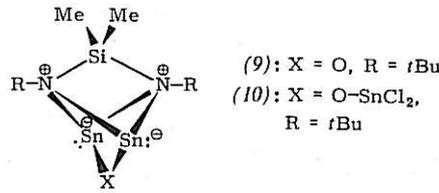
Eine letzte Stabilisierungsmöglichkeit für (8b) ist im Produkt (4) realisiert. Gleichung (2a) kann als klassische Abfangreaktion von (8b) durch die Ausgangsverbindung (1b) betrachtet werden, die bei hohen Temperaturen teilweise wieder umkehrbar wird (Gleichung 3a). Die Struktur des Polycyclus (4) leitet sich von einem Tetraeder ab, dessen Ecken von zwei Zinn- und zwei Stickstoffatomen besetzt sind; zwei gegenüberliegende Kanten des Tetraeders werden von einer Dimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylaminogruppe überspannt:



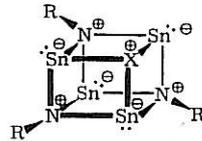
(4)

Die Entstehung dieses Käfigs kann man einfach mit den eingangs dargestellten Reaktionsprinzipien des cyclischen Bis(amino)stannylens erklären: Die mesomere Grenzform A von (8b) reagiert mit (1b) in der Weise, daß das Stickstoffatom von (8b) als Lewis-Base gegenüber dem elektrophilen Zinnatom von (1b) wirkt, während das Zinnatom von (8b) als zweifache Lewis-Säure gegenüber den Stickstoffatomen in (1b) auftritt.

Die in den Gleichungen (2a) bis (2c) aufgezeigten Reaktionen können in einem bestimmten Rahmen, der durch die Größe der Atome vorgegeben ist, variiert werden. Unterwirft man z. B. (1b) einer Hydrolyse anstatt einer Aminolyse, so gelangt man über eine ähnlich verlaufende Abfangreaktion zu einem Käfig (9) mit einer Struktur analog (4), wo nun die überbrückende *tert*-Butylaminogruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. Mit SnCl₂ bildet (9) die Verbindung (10), die röntgenographisch charakterisiert werden kann¹⁹. Auch im Käfig (6) kann ein Stickstoffatom durch ein Sauerstoffatom ausgetauscht werden, wie (11) und (12) als Beispiele belegen^{20,14}. (12) ist übrigens isostrukturell und isoelektronisch zu (6b)¹⁴. Cubanartige Strukturen mit verschiedenen niederwertigen Hauptgruppenelementen er-

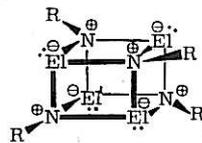
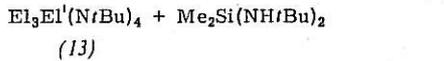
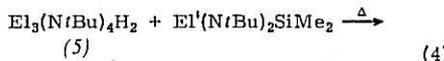


(9): X = O, R = *t*Bu
(10): X = O-SnCl₂, R = *t*Bu



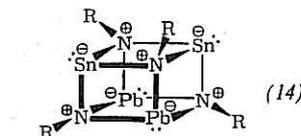
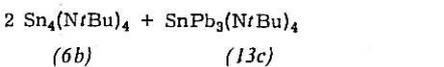
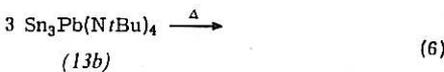
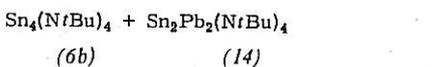
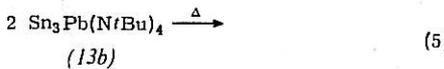
(11): X = O, R = *t*Bu
(12): X = O-AlMe₃, R = *t*Bu

hält man durch Umsetzung der *seco*-norcubanartigen Käfige (5) mit entsprechenden Cyclen des Typs (1)⁷:



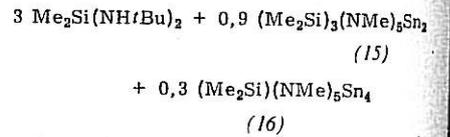
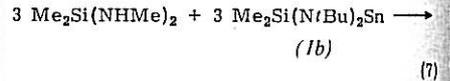
(13a): El = Sn, El' = Ge, R = *t*Bu
(13b): El = Sn, El' = Pb, R = *t*Bu
(13c): El = Pb, El' = Sn, R = *t*Bu

Da diese Reaktionen nur bei hohen Temperaturen ablaufen, kann es besonders bei Bleiverbindungen zum Aufbrechen der Polycyclen und zu einem differenzierten Zusammengehen der Bruchstücke kommen, wie es in Gleichung (5) und (6) formuliert ist (Symmetrisierungsreaktionen)⁷.

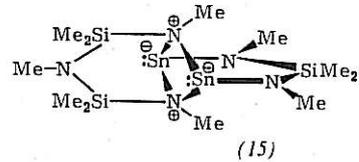


Wie erwähnt, müssen die organischen Liganden an den Stickstoffatomen der Cyclen (1a-c) sehr sperrig sein. Versucht man z. B. über eine Umaminierung in (1b) die Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan- durch die Bis(me-

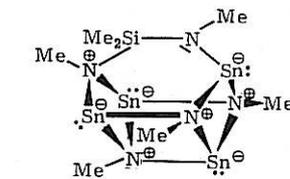
thylamino)dimethylsilan-Gruppe auszutauschen, so gelingt dies unter Beibehaltung der Struktur nicht⁹. In einer etwas unübersichtlichen Reaktion, in der offenbar Liganden teilweise aufgebrochen werden, findet man neben dem erwarteten Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan die Polycyclen (15) und (16).



Während es sich bei (15) um einen Tricyclus handelt – ein mittlerer (MeN)₂Sn₂-Vierring ist jeweils diagonal von einer dreigliedrigen Brücke überspannt –, ist (16) strukturell dem organischen Basketan²¹) verwandt: Vier Stickstoff- und vier Zinnatome bilden einen Würfel, in dessen eine Kante eine -SiMe₂-NMe-Gruppe eingeschoben ist.

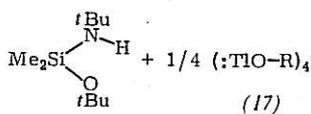
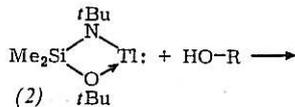


(15)



(16)

Nach NMR-Experimenten fluktuieren im Molekül (16) Bindungen, wobei das nur dreibindige Stickstoffatom Ausgangspunkt für die Bindungsanordnung ist. Analog zu Reaktion (2c) lassen sich auch von der Thalliumverbindung (2) aus cubanartige Moleküle aufbauen⁹. Entsprechend Gleichung (8) entstehen dabei die bereits seit längerem bekannten tetrameren Thallium(I)alkoholate (17)²².



Faßt man die bisher geschilderten Ergebnisse zusammen, so scheinen im wesentlichen drei Punkte wichtig:

● Molekulare Ge(II)-, Sn(II)-, Pb(II)- und Tl(I)-Verbindungen sind wegen des Elektronenmangels am Schweratom starke Lewis-Säuren mit der Tendenz, durch Basenaddition ein Elektronenoktett zu erreichen. A-

Stickstoff sind unterschieds Gleich ganz a analog rechter



Teil haben isoelektrische Tendenz; sich aufgrund der Kommunikation

Die Dimeren mit trigonalen Sn-Atomen sind willig, man kann die Spannung

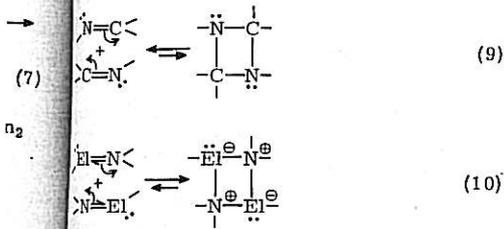
in der Gitterstellung hat lentes gruppe

Me2Si

tBu-C

Die gleiche räumliche Absorption auf der Hydrophosphordung während

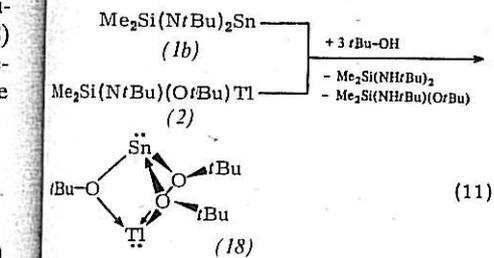
Stickstoff- oder Sauerstoffatome gebunden, sind sie ein Säure-Base-Paar, das im Unterschied zu isoelektronischen Doppelbindungssystemen äußerst reaktiv ist. Das Gleichgewicht der Cycloaddition (9) liegt ganz auf der linken Seite, das der formal analogen Reaktion (10) ganz auf der rechten:



Teilchen wie {R-NEI:} oder {R-OTI:} haben im Gegensatz zu den homologen bzw. isoelektronischen Isocyaniden R-NC: keine Tendenz, pπ-pπ-Doppelbindungen auszubilden; sie oligomerisieren, wobei ausschließlich σ-Bindungen geknüpft werden. Aufgrund ihrer speziellen Elektronenverteilung kommt es zu Cyclisierungen wie in Gleichung (10) und letztlich zur Bildung von Käfigen.

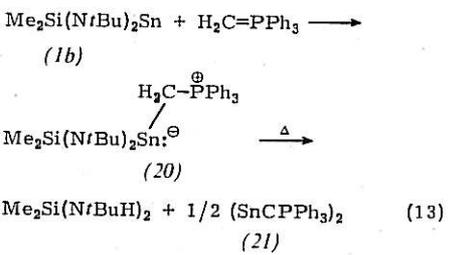
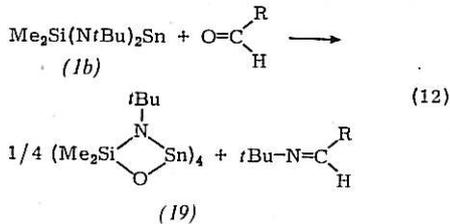
Die bevorzugte Anordnung der Liganden um ein Element niedriger Wertigkeit mit nichtbindendem Elektronenpaar ist trigonal-pyramidal, wobei die Winkel zwischen den Substituenten nahe 90° liegen (Orthogonalität der drei p-Orbitale am Schweratom). Diese spezielle Geometrie erklärt die bereitwillige Bildung von gespannten Ringsystemen, wie sie z. B. im Würfel vorliegen.

Man gewinnt mit dem vorgelegten Material den Eindruck, daß im Prinzip durch richtige Kombination der Bausteine fast jegliche gespannte, polycyclische Anordnung realisiert werden kann. Um dies zu unterstreichen, sei in Gleichung (11) eine Reaktionsfolge vorgestellt, die einen Polycyclus (18) als Resultat hat²³⁾, in dem gleichzeitig ein niedervalentes Element der 3. sowie der 4. Hauptgruppe enthalten ist.

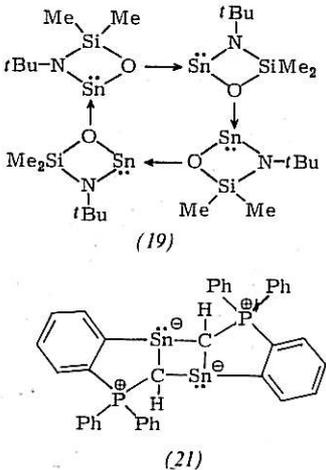


Die drei Sauerstoffatome in (18) bilden ein gleichseitiges Dreieck, über und unter dem jeweils ein Schweratom sitzt (trigonale Bipyramide, Punktsymmetrie von (18): C₃).

Abschließend seien noch zwei Reaktionen aufgeführt, bei denen als Reaktionspartner des Carbenanalogens (1b) einmal ein Aldehyd mit einer polaren Carbonylgruppe (Gleichung 12) und zum anderen ein Phosphoran mit einer polaren P=C-Doppelbindung (Gleichung 13) auftreten^{24,25)}. Während bei Gleichung (12) das Primärprodukt der beiden Reaktionskomponenten



nicht isoliert werden kann, fällt es bei Gleichung (13) als stabile Verbindung (20) an. Es ist isoelektronisch und wahrscheinlich auch isostrukturell zu (7) und zerfällt wie dieses bei höherer Temperatur. Im Gegensatz zur Produktvielfalt der Reaktionen (2) kann allerdings nur eine zinnhaltige Verbindung (21) isoliert werden. Nach der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei (21) um einen Polycyclus mit fünf kondensierten Ringen verschiedener Größen. Das Zinnatom ist erstmals von drei Kohlenstoffatomen trigonal pyramidal koordiniert. Bei der Bildung von (21) muß man offenbar eine Addition einer C-H-Bindung eines Phenylliganden an ein zwischenzeitlich auftretendes, ungesättigtes Sn-C-System annehmen. Der Polycyclus (19) hat kristallographische S₄-Symmetrie²⁴⁾; durch Säure-Base-Wechselwirkungen entsteht ein stark gefalteter, zentraler Achtring mit den typischen trigonal-pyramidalen Koordinationen an den Sn(II)-Atomen.



Schlußbemerkung

Alle hier vorgestellten Synthone (1a, b, c) und (2) reagieren wegen ihrer starren Molekülgestalt und wegen der ausgeprägten Polarität in der Element-Stickstoff- bzw. -Sauer-

stoffbindung meist konkurrenzlos, was sich in hohen Ausbeuten der Produkte widerspiegelt. Die Synthesemöglichkeiten lassen sich noch erweitern, wenn man das einsame Elektronenpaar am Schweratom angreift²⁶⁾. Solche Reaktionen sind als carben-typisch anzusehen; dazu sei auf einen kürzlich erschienenen Artikel an gleicher Stelle verwiesen²⁷⁾.

Michael Veith

- 1) O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und A. I. Ioffe, J. Organomet. Chem. Libr. 5, 181 (1977).
- 2) J. D. Cotton, P. J. Davidson und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2275.
- 3) J. W. Connolly und C. Hoff, Adv. Organomet. Chem. 19, 123 (1981).
- 4) M. Veith und O. Recktenwald, Top. Curr. Chem. 104, 1 (1982).
- 5) M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975).
- 6) M. Veith und R. Rösler, J. Organomet. Chem. 229, 131 (1982).
- 7) M. Veith und M. Grosser, Z. Naturforsch. b, im Druck.
- 8) M. Veith, Z. Naturforsch. 33b, 1 (1978).
- 9) M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, J. Organomet. Chem. 216, 27 (1981).
- 10) M. Veith, Z. Naturforsch. 33b, 7 (1978).
- 11) M. F. Lappert, P. P. Power, M. J. Slade, L. Hedberg, K. Hedberg und V. Schomaker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 369.
- 12) M. Veith, M. L. Sommer und D. Jäger, Chem. Ber. 112, 2581 (1979).
- 13) M. Veith und G. Schlemmer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 14) M. Veith und O. Recktenwald, Z. Naturforsch. 36b, 144 (1981).
- 15) L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler und R. West, J. Inorg. Chem. 24, 52 (1962).
- 16) M. Veith und G. Schlemmer, Chem. Ber. 115, 2141 (1982).
- 17) F. Töllner, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1982.
- 18) M. Veith, Z. Naturforsch. 35b, 20 (1980).
- 19) M. Veith, Chem. Ber. 111, 2536 (1978).
- 20) M. Veith und H. Lange, Angew. Chem. 92, 408 (1980).
- 21) S. Masamune, H. Cuts und M. G. Hogben, Tetrahedron Lett. 1966, 1017.
- 22) A. G. Lee: Chemistry of Thallium. Elsevier, Amsterdam 1971.
- 23) M. Veith und R. Rösler, Angew. Chem., im Druck.
- 24) M. Veith und M. Grosser, J. Organomet. Chem. 229, 247 (1982).
- 25) V. Huch, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1981.
- 26) M. Veith, J. Organomet. Chem. Libr. 12, 319 (1981).
- 27) W. P. Neumann, Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, 190 (1982).