

## Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von 0.20 mL **1** (1.73 mmol) in 30 mL wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN gibt man unter N<sub>2</sub> 2.50 mL **3** (13.8 mmol) und 2.00 g **2** (16.4 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 7 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, zuerst mit 2 × 5 mL CH<sub>3</sub>CN, dann mit 3 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.71 g (92.1%). Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von **2** und **3** wurden auch bei längeren Reaktionszeiten nur deutlich niedrigere Ausbeuten erzielt. Einkristalle von **4** wurden durch kurzes Aufkochen in Wasser und anschließendes langsame Abkühlen erhalten. – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD, 20 °C, TMS): δ = 8.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-2/H-6), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-3/H-5), 3.31 (s, 36H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD, 20 °C, TMS): δ = 157.79 (s; C4, DMAP), 141.12 (s; C2/C6, DMAP), 140.99 (s; Benzol), 121.48 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -317.0 Hz; CF<sub>3</sub>), 111.07 (s; C3/C5, DMAP), 41.66 (s; CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (470.4 MHz, D<sub>2</sub>O/HCl, 20 °C, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>): δ = -79.6 (s; CF<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3060w, 3050w, 1650s, 1600m, 1480w, 1440m, 1410w, 1350vw, 1330vw, 1260vs, 1230s, 1150s, 1060vw, 1030s, 810m, 790w, 750vw, 630s.

**5:** Man suspendiert 1.00 g **4** (0.59 mmol) in 30 mL einer 0.1 n wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und erhitzt 30 min zum Rückfluß. Danach kühlt man die Lösung auf 5 °C ab, filtriert den entstandenen hellgelben Niederschlag ab, wäscht zuerst mit 1 × 5 mL kaltem Wasser, dann mit 2 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 0.72 g (94.2%). – Korrekte C,H,N,S-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-2/H-6), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-3/H-5), 3.17 s (12H; CH<sub>3</sub>), 3.13 s (12H; CH<sub>3</sub>), 3.12 s (6H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 164.56 (s; C1, Phenol), 157.51 (s; C4, DMAP), 157.34 (s; C4, DMAP), 157.25 (s; C4, p-DMAP), 144.23 (s; C2/C6, p-DMAP), 143.86 (s; C2/C6, DMAP), 141.96 (s; C2/C6, DMAP), 137.50 (s; C3/C5, Phenol), 132.31 (s; C2/C6, Phenol), 121.93 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -321.4 Hz; CF<sub>3</sub>), 113.70 (s; C4, Phenol), 109.51 (s; C3/C5, DMAP), 109.48 (s; C3/C5, p-DMAP), 108.95 (s; C3/C5, DMAP), 41.09 (s; CH<sub>3</sub>), 41.04 (s; p-CH<sub>3</sub>), 40.87 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3050w, 1650vs, 1580m, 1540m, 1440w, 1405m, 1270s, 1150s, 1030s, 820w, 750vw, 720vw, 630s. **5** läßt sich mit Trifluormethansulfonsäure in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Pentakis(4-dimethylamino-1-pyridinio)phenol-pentakis(trifluormethansulfonat) protonieren.

**6:** Zu einer Lösung von 0.30 mL 1,3,5-Trifluorbenzol (2.90 mmol) in 20 mL wasserfreiem Chlorbenzol gibt man unter N<sub>2</sub> 2.00 mL **3** (11.1 mmol) und 1.60 g **2** (13.1 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 9 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 3 × 5 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.06 g (41.1%, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-2/H-6), 8.01 (s, 3H; C-H, Benzol), 7.10 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-3/H-5), 3.30 (s, 18H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 157.93 (s; C4, DMAP), 144.74 (s; C1/C3/C5, Benzol), 141.85 (s; C2/C6, DMAP), 122.05 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -319.5 Hz; CF<sub>3</sub>), 121.17 (s; C2/C4/C6, Benzol), 109.18 (s; C3/C5, DMAP), 41.22 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3060w, 1650vs, 1640vs, 1605s, 1570s, 1530w, 1450m, 1400m, 1350w, 1260s, 1160s, 1090w, 1030s, 830m, 820m, 730w, 630s.

**7:** Zu einer Lösung von 0.10 mL Pentafluorbenzol (0.91 mmol) in 20 mL wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN gibt man unter N<sub>2</sub> 0.95 mL **3** (5.26 mmol) und 0.800 g **2** (6.55 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 8 d wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der entstandene weiße Feststoff in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, abfiltriert, mit 3 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.808 g (62.1%, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.65 (s, 1H; Benzol), 8.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-2/H-6), 7.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-3/H-5), 3.25 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 6H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 158.00 (s; C4, DMAP), 157.67 (s; C4, DMAP), 157.63 (s; C4, DMAP), 142.40 (s; C1/C5, Benzol), 141.43 (s; C2/C6, DMAP), 140.97 (s; C2/C6, DMAP), 138.31 (s; C3, Benzol), 137.96 (s; C2/C4, Benzol), 132.88 (s; C6, Benzol), 121.83 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -319.8 Hz; CF<sub>3</sub>), 110.65 (s; C3/C5, DMAP), 110.55 (s; C3/C5, DMAP), 109.81 (s; C3/C5, DMAP), 41.44 (s; CH<sub>3</sub>), 41.37 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3100s, 2980w, 1660s, 1580s, 1510s, 1450s, 1350m, 1270vs, 1170s, 1060m, 1030s, 940m, 830s, 790m, 750m, 740w, 730w, 710w, 630s.

Ein eingegangen am 23. September 1994,  
veränderte Fassung am 14. März 1995 [Z 7346]

**Stichworte:** Arene · Nucleophile aromatische Substitution · Polykationen

- [5] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 891.
- [6] R. Weiß, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1952.
- [7] R. W. Taft, R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 6.
- [8] Über das erste hexakationisch substituierte Benzolderivat berichteten R. Breslow et al. (R. Breslow, G. A. Crispino, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 601). Das von ihnen beschriebene sechsfach alkylierte Hexakis(4-pyridyl)benzol enthält die Oniozentren in der Peripherie der Liganden und kann deshalb nicht, wie in unserem Fall, durch eine Substitutionssequenz am zentralen Benzolring, sondern nur durch eine mehrstufige Synthese erzeugt werden. Reduktionspotentiale für diese Verbindung wurden bislang nicht publiziert.
- [9] A. S. Koch, A. S. Feng, T. A. Hopkins, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1409.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>F<sub>18</sub>N<sub>12</sub>O<sub>18</sub>S<sub>6</sub>, M = 1699.50, monoklin, im Kristall hat **4** Zentrosymmetrie, Raumgruppe P2(1)/c, a = 12.749(8), b = 22.03(2), c = 13.513(8) Å, β = 107.42(5)°, V = 3621(4) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.559 Mg m<sup>-3</sup>, F(000) = 1740, T = 298(2) K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>2</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å) im Bereich 4.00° ≤ 2θ ≤ 50.0° (7293 Reflexe gemessen, davon 6467 unabhängig). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus V4.11), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F<sup>2</sup> nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93: G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Einheiten wurden zur Auflösung von Fehlordnungspositionen mit Abstands-Restraints verfeinert, wobei nur die Fehlordnungspositionen der Sauerstoffatome mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 70:30 ausgelöst werden konnten. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. 6467 Daten wurden zur Verfeinerung von 479 Patienten und 13 Restraints verwendet. R-Werte für 2157 Reflexe mit I > 2σ(I): R1 = 0.1104, wR2 = 0.3560 (alle Daten, R1 = ∑|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|/|F<sub>o</sub>|, wR2 = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>); Restelektronendichte 0.78 e Å<sup>-3</sup>; GOF = 0.847. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1277.
- [12] H. Bock, S. Nick, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5941.
- [13] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur und unter N<sub>2</sub> mit Ferrocen als internem Standard in einer 0.1 n NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 n NEt<sub>4</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN-Lösung tauchte, durchgeführt. Hilfs- und Arbeitselektrode bestanden aus Platin.
- [14] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2325.
- [15] R. König, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [16] B. Pomrehn, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [17] C. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*. C.F.C. Press, Guelph, Ontario, Kanada, **1983**.
- [18] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1959**, 13.
- [19] K. Friedrich, S. Oeckl, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2361.

## Bis(hypersilyl)zinn und Bis(hypersilyl)blei, zwei elektronenreiche Carben-Homologe\*\*

Karl Wilhelm Klinkhammer\* und Wolfgang Schwarz

Professor Peter I. Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Molekulär aufgebaute Verbindungen von zweiwertigem Zinn und Blei (Stannylen bzw. Plumbylen) neigen, insbesondere wenn sie ausschließlich elektropositive, σ-gebundene Substituenten tragen, zu Oligomerisierung bzw. Disproportionierung. Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste oder durch zusätzliche koordinative Absättigung des Zentralatoms gelang jedoch in den letzten Jahren die Stabilisierung derartiger Verbin-

[\*] Dr. K. W. Klinkhammer, Dr. W. Schwarz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/685-4241  
E-mail: karl.klinkhammer@rus.uni-stuttgart.de

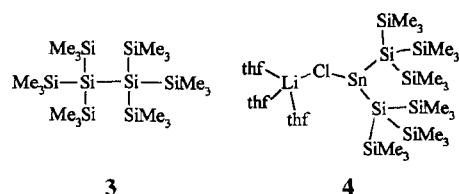
[\*\*] Herrn Prof. Dr. G. Becker danken wir für seine großzügige Unterstützung.  
– Zur Bezeichnung Hypersilyl siehe Zitat 5 in Lit. [10].

dungen. Als typische Beispiele zu nennen sind die Bis(trimethylsilyl)methyl- und Bis(trimethylsilyl)amino-Derivate<sup>[1, 2]</sup>, Stannylene und Plumbylene mit Arylsubstituenten<sup>[3, 4]</sup> oder auch intermolekular donorstabilisierte Verbindungen wie  $\text{Sn}[\text{P}(\text{CMe}_3)_2]_2$ <sup>[5a]</sup> oder  $\text{Sn}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[5b, c]</sup>. Darüber hinaus sind mehrere heteroleptische Plumbylene und Stannylene bekannt<sup>[6]</sup>.

Die homoleptischen Stannylene liegen im Festkörper dimer oder monomer, in der Gasphase, soweit untersucht, monomer vor. Bei den entsprechenden Bleiverbindungen sind in allen Aggregatzuständen ausnahmslos Monomere nachgewiesen worden<sup>[7]</sup>. Stannylene und Plumbylene mit starker elektropositiven Substituenten waren bislang unbekannt. Die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Bis(hypersilyl)zinn **1** und Bis(hypersilyl)blei **2**, zwei derartigen Derivaten, ist Gegenstand dieser Zuschrift.



Geanangel et al. berichteten 1992 über den Versuch, **2** aus Blei(II)-chlorid und dem thf-Solvat von Hypersilyllithium zu synthetisieren. Sie erhielten jedoch im Zuge eines Redoxprozesses neben elementarem Blei lediglich 1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetrasilan **3**<sup>[8]</sup>. Auch das entsprechende Stannyen ließ sich auf diesem Weg nicht synthetisieren<sup>[9a]</sup>; mit dem heteroleptischen Lithiumstannanid **4** wurde jedoch ein Produkt isoliert, das als LiCl-Addukt von **1** bezeichnet werden kann<sup>[9b]</sup>.



Nachdem uns kürzlich die Synthese einer Hypersilylthallium-Verbindung gelungen war, indem wir Thalliumchlorid durch Thallium-bis(trimethylsilyl)amid ersetzen<sup>[10]</sup>, versuchten wir, diese Methode auch auf die Synthese der Zinn(II)- und Blei(II)-Verbindungen zu übertragen.

Setzt man Blei-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit dem Hypersilylderivat eines schwereren Alkalimetalls<sup>[11]</sup> bei  $-60^\circ\text{C}$  in Pentan um<sup>[12]</sup>, so entsteht neben einem nahezu farblosen Kristallbrei eine klare blaue Lösung, aus der sich nach Einengen der Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  schwarze, sargdeckelförmige Kristalle abscheiden.

Die korrekte Elementaranalyse und das massenspektrometrisch als schwerstes Ion identifizierte Molekülion bestätigen die Identität der Verbindung als **2**.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren an frisch bereiteten Lösungen der diamagnetischen Verbindung weisen die erwarteten Singulett auf. Nach kurzer Zeit treten jedoch weitere Signale auf, die nach Referenzproben vorwiegend vom Silan **3** stammen. Eine Absorptionsmessung im UV/Vis-Bereich liefert neben einigen sehr intensiven Banden unterhalb 350 nm, die mit ähnlicher Lage auch bei anderen Hypersilylderivaten zu finden sind, zwei weitere, weniger intensive bei 578 ( $\epsilon = 620$ ) und 1056 nm ( $\epsilon = 370$ ).

Eine analog geführte Reaktion mit Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] liefert eine zunächst grüne, später braunviolette Lösung<sup>[12]</sup>, aus der bei  $-60^\circ\text{C}$  schwarze, quadratische Plättchen

kristallisieren. Auch hier erbrachte die Elementaranalyse das korrekte Ergebnis und massenspektrometrisch konnte ebenfalls das Molekülion von **1** nachgewiesen werden. Während  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der diamagnetischen<sup>[13]</sup> Verbindung erwartungsgemäß je ein Singulett enthalten, konnte im Temperaturbereich zwischen  $-60$  und  $+30^\circ\text{C}$  kein zufriedenstellendes  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und kein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum erhalten werden, so daß zur Zeit NMR-spektroskopisch keine Aussage über den Aggregationszustand in Lösung gemacht werden kann. Das UV/Vis-Spektrum ähnelt sehr demjenigen von **2**. Die Absorptionen sind jedoch wie zu erwarten mit 559 ( $\epsilon = 580$ ) und 838 nm ( $\epsilon = 120$ ) hypsochrom verschoben. Da auch bei höheren konzentrierten Proben keine weiteren Absorptionen auftreten, sollte die Zinnverbindung **1** wie die Bleiverbindung **2** in Lösung weitgehend monomer vorliegen; eine kryoskopische Molmasenbestimmung bestätigte diese Vermutung.

Die zur endgültigen Klärung der Konstitution beider Verbindungen durchgeführten Kristallstrukturanalysen<sup>[14]</sup> zeigten, daß es sich bei den untersuchten Verbindungen tatsächlich um Bis(hypersilyl)blei **2** und Bis(hypersilyl)zinn **1** handelt. Während die Bleiverbindung erwartungsgemäß als Monomer vorliegt<sup>[7a]</sup>, dimerisiert Bis(hypersilyl)zinn im Feststoff jedoch zum Distanzen Tetrakis(hypersilyl)dizinn( $\text{Sn}-\text{Sn}$ ) (**1**)<sub>2</sub>.

Die Moleküle der Verbindung **2** (Abb. 1) sind wie die anderer strukturell charakterisierter, molekular aufgebauter Blei(II)-

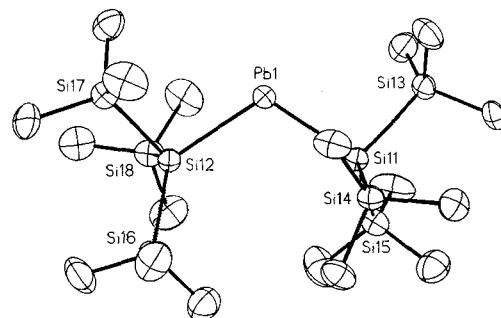
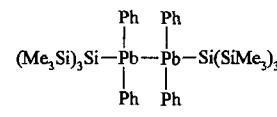


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] für eines von vier symmetrieunabhängigen Molekülen: Pb1-Si11 270.0(3), Pb1-Si12 270.4(3); Si11-Pb1-Si12 113.56(10), Pb1-Si11-Si13 99.6(2), Pb1-Si11-Si14 104.8(2), Pb1-Si11-Si15 125.0(2), Pb1-Si12-Si16 129.2(2), Pb1-Si12-Si17 98.3(2), Pb1-Si12-Si18 101.62(2).

Verbindungen gewinkelte Monomere. Die ermittelten Si-Pb-Si-Winkel liegen zwischen  $113.6$  und  $115.7^\circ$  und sind damit erheblich stumpfer als in den übrigen bislang untersuchten Plumbylenen<sup>[8]</sup>. Die Pb-Si-Abstände streuen nur geringfügig zwischen 268 und 271 pm und sind etwa 5 pm länger als in der einzigen bislang strukturell charakterisierten, silylsubstituierten Bleiverbindung Bis(hypersilyl)diphenylblei] $(\text{Pb}-\text{Pb})$  **5**<sup>[15]</sup>.

Daß auch die Überfrachtung des Zentralatoms in **2** mit den sehr voluminösen Hypersilylsubstituenten einen deutlichen Einfluß auf die Molekülgeometrie hat, kann an einer erheblichen Abkipfung dieser Substituenten gegen die Pb-Si-Bindungsachse erkannt werden. So findet sich ein bis auf  $130^\circ$  aufgeweiteter neben zwei bis auf etwa  $100^\circ$  gestauchten Pb-Si-Si-Winkel. Eine ähnliche, wenn auch weniger ausgeprägte Varianz beobachtet man bei den Si-Si-Si-Winkeln.



5

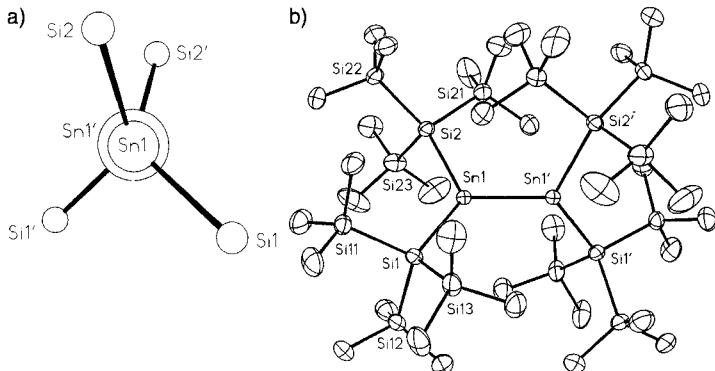
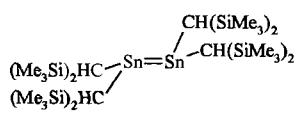


Abb. 2. a) Newman-Projektion des  $\text{Si}_2\text{Sn}_2$ -Gerüsts von  $(\mathbf{1})_2$ , b) Molekülstruktur von  $(\mathbf{1})_2$  im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Sn1-Sn1' 282.47(6), Sn1-Si1 266.67(11), Sn1-Si2 267.81(11); Si1-Sn1-Sn1' 108.25(3), Si2-Sn1-Sn1' 123.25(3), Si1-Sn1-Si2 120.46(4), Sn1-Si2-Si21 106.19(5), Sn1-Si2-Si22 131.88(6), Sn1-Si2-Si23 99.78(5), Sn1-Si1-Si11 112.06(5), Sn1-Si1-Si12 115.51(5), Sn1-Si1-Si13 112.35(5).

Das  $\text{Si}_2\text{Sn}-\text{SnSi}_2$ -Molekülgerüst (Abb. 2a) des Bis(hypersilyl)zinn-Dimers ( $\mathbf{1})_2$  (Abb. 2b) weist eine einzigartige starke verdrillte *trans*-*bent*-Konformation auf (kristallographische  $C_2$ -Symmetrie). Der Diederwinkel  $\tau$  zwischen den durch ein Zinnatom und die zentralen Siliciumatome der gebundenen Hypersilylreste definierten Ebenen beträgt  $63.2^\circ$ , der Knickwinkel  $\kappa$  zwischen diesen Ebenen und der Sn-Sn-Bindung  $28.6^\circ$ . Lappert et al. beobachteten im einzigen bislang strukturell charakterisierten Stannylen-Dimer, dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Derivat  $\mathbf{6}^{[1]}$ , die theoretisch erwartete<sup>[7b]</sup> unverdrillte *trans*-*bent*-Anordnung ( $\tau = 0$ ,  $\kappa = 41^\circ$ ). Torsionen um die zentrale Element-Element-Bindung sind, allerdings erheblich schwächer ausgeprägt, bislang nur bei den verwandten, sterisch stark belasteten Alkenen, dem



Disilenen und Digermenen nachgewiesen worden<sup>[16]</sup>. Der Sn-Sn-Abstand in  $(\mathbf{1})_2$  ist erwartungsgemäß<sup>[7b]</sup> länger als in  $\mathbf{6}$  und liegt mit 282 pm im Bereich von „normalen“ Sn-Sn-Einfachbindungen in Distannanen<sup>[17]</sup>. Die Sn-Si-Bindungslängen und der Si-Sn-Si-Winkel von  $(\mathbf{1})_2$  unterscheiden sich nicht wesentlich von den Werten in dem von Cowley et al. synthetisierten Lithiumstannanid  $\mathbf{4}^{[9b]}$ .

## Experimentelles

**1:** Zu einer Suspension von  $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [11] (2.00 g, 6.97 mmol) in *n*-Pentan (20 mL) wird eine Lösung von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (1.53 g, 3.49 mmol) in *n*-Pentan unter starkem Rühren bei  $-60^\circ\text{C}$  schnell gegeben. Die lindgrüne Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur und 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die erhaltenen braunvioletten Lösungen werden vom unlöslichen, kristallinen Rückstand abpipettiert und durch Abkondensieren des Lösungsmittels auf etwa 10 mL konzentriert. Aus dieser Lösung haben sich nach 15 h bei  $-60^\circ\text{C}$  schwarze, plättchenförmige Kristalle von  $(\mathbf{1})_2$  abgeschieden (1.22 g, 1.99 mmol, 57% Ausbeute). Zers.  $130^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse:  $^1\text{H-NMR}$  (250.133 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.60$  ( $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.1 \text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.896 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 5.5$ ; EI-MS (70 eV, Probe 360 K, Quelle 510 K):  $m/z$  (%): 73 (100), 247 (7) [ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^+$ ], 541 (2.7) [ $M^+ - 73$ ], 614 (1.3) [ $M^+$ ].

**2:** Die Reaktionsführung ist analog zu der für die Synthese von  $(\mathbf{1})_2$  (Einwaagen: 2.00 g (6.97 mmol)  $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ , 1.84 g (3.49 mmol)  $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ), jedoch muß der besseren Löslichkeit wegen auf ein Volumen von etwa 5 mL aufkonzentriert werden. Nach 15 h bei  $-60^\circ\text{C}$  erhält man schwarze, sargdeckelförmige Kristalle von  $\mathbf{2}$  (1.83 g, 2.60 mmol, 75%). Zers.  $152^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse:  $^1\text{H-NMR}$  (250.133 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.54$  ( $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.896 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $27^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 8.5$  ( $^3J(\text{Si},\text{C}) = 44.5 \text{ Hz}$ );

EI-MS (70 eV, Probe 350 K, Quelle 400 K):  $m/z$  (%): 73 (100), 247 (19) [ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^+$ ], 455 (4) [ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPb}^+$ ], 702.2 (1.7) [ $M^+$ ].

Eingegangen am 10. Februar 1995 [Z 7706]

**Stichworte:** Distannene · Hypersilyl-Derivate · Plumbylene · Stannylen

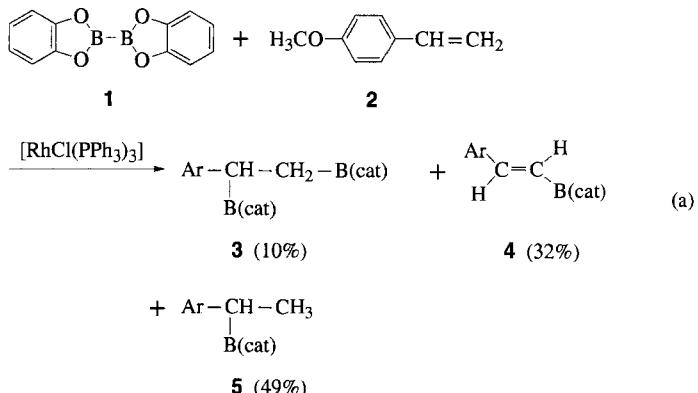
- [1] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [2] C. D. Schaeffer, Jr., J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7160; D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; M. F. Lappert, P. P. Power, M. J. Slade, L. Hedberg, V. Schomaker, *ibid.* **1979**, 369.
- [3] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23; S. Brooker, J.-K. Buijink, F. T. Edelmann, *ibid.* **1991**, 10, 25.
- [4] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1846.
- [5] a) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 792; b) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160; c) M. Westerhausen, M. M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 185.
- [6] Übersicht: M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 183.
- [7] Ab-initio-Rechnungen zur Stabilität von Dimeren findet man beispielsweise in a) G. J. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1039; b) T. L. Windus, M. S. Gordon, *ibid.* **1992**, 114, 9559.
- [8] S. P. Mallela, I. Bernal, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1626.
- [9] a) S. P. Mallela und R. A. Geanangel [*Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3525] geben an, ein farbloses (!) thf-Addukt von  $\mathbf{1}$  isoliert zu haben. Aufgrund unserer Ergebnisse ( $\mathbf{1}$  liefert eine braune thf-Lösung) und des am vermeintlichen thf-Addukt beobachteten, bei sehr hohem Feld liegenden  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals müssen wir jedoch an der Identität dieser Verbindung zweifeln. b) A. A. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, C11.
- [10] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 681. Frühere Beispiele zum Einsatz von Bis(trimethylsilyl)amiden in der Synthese von Stannylenen und Plumbylenen finden sich beispielsweise in Lit. [6].
- [11] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1777; *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [12] Die Reaktion der Bis[bis(trimethylsilyl)amide] mit Hypersilaniden ist stark temperatur- und lösungsmittelabhängig. In Pentan entstehen oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  größere Mengen unbekannter, paramagnetischer Verbindungen. In Gegenwart von Toluol findet man je nach Reaktionstemperatur weitere interessante Produkte: Bei Temperaturen unter  $-30^\circ\text{C}$  erhält man neben  $\mathbf{1}$  und  $\mathbf{2}$  vorwiegend solvatisierte Alkalimetall-tris(trimethylsilyl)silylstannane bzw. -plumbane; bei höherer Temperatur können an Hauptprodukte Alkalimetallderivate des Benzylbis(trimethylsilyl)silylstannans bzw. -plumbans nachgewiesen werden.
- [13] a) Ungeklärt bleibt, in welchem Ausmaß das Distannen ( $\mathbf{1})_2$  bei Raumtemperatur bereits im Triplett-Zustand vorliegt. Im ESR-Spektrum des Festkörpers sind im Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K keine Triplett-Signale zu beobachten. Ab-initio-Rechnungen am Modellsystem  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Sn}-\text{Sn}(\text{SiH}_3)_2$  ergeben jedoch für die im Festkörper vorliegende Konformation des  $\text{Si}_2\text{Sn}-\text{SnSi}_2$ -Gerüsts lediglich einen Energieunterschied von etwa 25 KJmol $^{-1}$  zugunsten des Singulettzustandes [13b], so daß bei Raumtemperatur eine meßbare Population des Triplettzustandes nicht auszuschließen ist. b) MP2; quasirelativistische Pseudopotentiale an Sn (46e-Rumpf) und Si (10e-Rumpf) und Basissätze aus G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1321; Basissatz für H aus T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [14] Kristallstrukturanalysen:  $(\mathbf{1})_2$ :  $a = 27.884(3)$ ,  $b = 13.106(1)$ ,  $c = 23.173(2)$  Å,  $\beta = 126.203(6)^\circ$ ,  $V = 6833.5(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $F(000) = 2592$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.194 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.03 \text{ mm}^{-1}$ , Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> (Syntex),  $3^\circ < 2\theta < 56^\circ$ , Mo<sub>Kα</sub>, Wyckoff-Scan,  $T = -100^\circ\text{C}$ ,  $N(hkl) = 8519$ , davon 7364  $> \sigma(I)$ , Lorenz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) basierend auf  $F^2$ -Werten verfeinert (SHELXL93) ( $\mathbf{1})_2$  kristallisiert überraschenderweise isotop zum um zwei Valenzelektronen ärmeren Tetrakis(hypersilyl)dithallium( $Tl-Tl$ ) [10]). Zn-, Si-, C-Atome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden bis auf die zu einer fehlgeordneten Trimethylsilylgruppe gehörigen gefunden und ihre Positionsparameter frei verfeinert. Das Zinnatom weist eine leichte Lagefehlordnung auf; der Besetzungs faktor der bevorzugten Orientierung wurde zu 0.9812(9) bestimmt. 433 Parameter, 57 Restraints, Restelektronendichte: 0.776/–0.621 eÅ $^{-3}$ ,  $R_1$  [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ] = 0.044,  $wR_2 = 0.091$ ,  $GOF = 1.10$ . –  $\mathbf{2}$ :  $a = 16.222(3)$ ,  $b = 22.130(3)$ ,  $c = 22.380(4)$  Å,  $\alpha = 110.61(3)$ ,  $\beta = 100.57(3)$ ,  $\gamma = 100.35(3)^\circ$ ,  $V = 7127(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{T}$  (Nr. 2),  $F(000) = 2848$ ,

$\rho_{\text{ber.}} = 1.309 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.04 \text{ mm}^{-1}$ , Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> (Syntex),  $6.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ , Mo<sub>Kα</sub>, Wyckoff-Scan,  $T = -100^\circ\text{C}$ ,  $N(hkl) = 18628$ , davon 18406 >  $3\sigma(I)$ , Lorenz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan, min./max. Transmission: 0.63/0.99). Alle untersuchten Kristalle lagen nach (101) durch Pseudomeroedrie verzwilligt vor. Bei dem schließlich zur Strukturaufklärung verwendeten Individuum war jedoch der verfeinerte Volumenanteil der Minoritätskomponente sehr klein [0.0131(5)]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) basierend auf  $F^2$ -Werten verfeinert (SHELXL93). Pb-, Si- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome auf idealen Positionen berechnet und nach einem Reitermodell (AFIX 137) mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. In zwei der vier symmetrieeunabhängigen Molekülen weist das Bleiatom eine Lagefehlordnung auf, der durch ein Split-Modell Rechnung getragen wurde. 1068 Parameter, 64 Restraints, Restelektronendichte:  $1.874/-1.074 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.067$ ,  $wR_2 = 0.141$ ,  $GOF = 1.10$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-141531 ((I)<sub>2</sub>) und CSD-141530 (2) angefordert werden.

- [15] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 602.
- [16] Siehe beispielsweise M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489, zit. Lit.
- [17] Siehe beispielsweise S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5623.

ten uns, die Rh-katalysierte Diborierung von Vinylarenen unter Verwendung von B<sub>2</sub>(cat)<sub>2</sub> **1** (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>[6]</sup> zu untersuchen. Wir berichten nun über die ersten metallkatalysierten Additionen von B-B-Bindungen an C-C-Doppelbindungen.

Die metallkatalysierte Addition von **1** an 4-Vinylanisol **2** wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verfolgt<sup>[7]</sup>. Bei Verwendung typischer Rh-Hydroborierungskatalysatoren wie [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [Gl. (a)] entstanden durch  $\beta$ -H-Eliminierung vorwiegend die Alkenyl- und Alkylboronsäureester **4** bzw. **5**<sup>[8]</sup> und nur zu 10% der gewünschte 1,2-Bis(boronsäureester) **3**<sup>[9]</sup>.



## Die übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Vinylarenen\*\*

R. Thomas Baker\*, Paul Nguyen, Todd B. Marder\* und Stephen A. Westcott\*

Dr. George W. Parshall zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf die Entdeckung der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen und Alkinen<sup>[1]</sup> folgten Untersuchungen analoger metallkatalysierter Additionen anderer Bor-Heteroatom-Bindungen<sup>[2]</sup>. Tetraalkoxydiborane können allerdings auf konventionelle Art nicht an C-C-Mehrfachbindungen addiert werden<sup>[3]</sup>. 1993 beschrieben Suzuki et al. dann eine platinenkatalysierte Variante unter Verwendung eines Bis(pinakol)-derivates<sup>[2d]</sup>, die aber nur die Diborierung von Alkinen, nicht die von Alkenen ermöglichte. Die katalytische Diborierung von Alkenen zu 1,2-Bis(boronsäureestern) könnte einen neuen Zugang zu einer großen Vielfalt 1,2-difunktioneller organischer Verbindungen eröffnen<sup>[4]</sup>. Reaktivitätsuntersuchungen an Bis(boryl)rhodiumkomplexen<sup>[5a]</sup> und die Beobachtung der oxidativen Addition von B-B-Bindungen an Rh<sup>I</sup>-Zentren<sup>[5b]</sup> veranlaß-

[\*] Dr. R. T. Baker  
Central Research and Development  
Dupont Science and Engineering Laboratories  
Experimental Station, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)  
Telefax: Int. + 302/695-8281

Prof. T. B. Marder, P. Nguyen  
Department of Chemistry, University of Waterloo  
Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Kanada)

Dr. S. A. Westcott  
Department of Chemistry, University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27514 (USA)

[\*\*] Beitrag Nr. 6936 der zentralen Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Dupont Science and Engineering Laboratories. Wir danken Todd W. Hunt, John Nguyen und Fred Davidson für ihre sachkundige technische Hilfe. T. B. M. dankt dem kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) für seine Unterstützung, P. N. und S. A. W. danken ihm für Stipendien.

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß konkurrierende  $\beta$ -H-Eliminierungen durch Verwendung eines Rhodiumkomplexes mit einem chelatisierenden Bis(phosphan)liganden verhindert werden können<sup>[10, 11]</sup>. Tatsächlich ergab die aktivere zwitterionische Katalysatorvorstufe [Rh(dppb){ $\eta^6$ -(cat)B(cat)}]<sup>[11]</sup> (dppb = Butan-1,4-diylbis(diphenylphosphan)) die höchste Ausbeute an **3** von allen Rhodiumkatalysatoren (44%). Doch auch hier konkurriert die  $\beta$ -H-Eliminierung noch (23% **5**, 22% ArCH<sub>2</sub>C[B(cat)]<sub>3</sub> **6**)<sup>[12]</sup>.

Eine Möglichkeit zur Verhinderung der Eliminierung ist, ein Katalysatorsystem zu finden, in dem die Alkylmetallzwischenstufe gegenüber dem Alkenmetallhydrid stabilisiert ist. Da Alkengoldkomplexe für ihre Labilität bekannt sind und es keine einkernigen Goldhydride gibt<sup>[13]</sup>, haben wir versucht, Diborierungen mit Phosphangoldkomplexen zu katalysieren. Die Komplexe [AuCl(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], R = Et, Ph und n = 2, 3, zeigten aber sogar bei 80 °C nur eine geringe Aktivität. Kürzlich berichteten wir über die Synthese neuer Gold(I)-Komplexe, die voluminöse, elektronenreiche Bis(phosphan)liganden enthalten<sup>[14]</sup>. Die Zugebung von zwei Äquivalenten dcpe (Ethan-1,2-diylbis(dicyclohexylphosphan)) zu kommerziell erhältlichem [AuCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] lieferte ein Katalysatorsystem, das nur 1,2-Bis(boronsäureester) bildet<sup>[15]</sup>.

Dieses neue Katalysatorsystem reagiert selektiv mit Vinylarenen, einschließlich dem elektronenarmen (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>, und einigen aktivierten Alkenen wie Allylbenzol<sup>[7]</sup>. Polare Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid erhöhen zwar die Diborierungsgeschwindigkeit, aber der konkurrierende Abbau von **1** wurde ebenfalls beobachtet. Obwohl wir noch keine mechanistischen Studien durchgeführt haben, vermuten wir, daß das elektronenreiche Phosphan für die reversible B-B-Bindungsaktivierung durch das einwertige Goldzentrum benötigt wird (Schema 1)<sup>[2d, 5b, 16]</sup>. Weitere Studien sind in Arbeit, um den Mechanismus aufzuklären und die Aktivität der Phosphangold-Katalysatorvorstufen für diese neue selektive Route zu 1,2-Bis(boronsäureestern) zu erhöhen.