

Experimentelles

4: Zu einer Lösung von 0.20 mL **1** (1.73 mmol) in 30 mL wasserfreiem CH₃CN gibt man unter N₂ 2.50 mL **3** (13.8 mmol) und 2.00 g **2** (16.4 mmol) und führt die Lösung unter Rückfluß. Nach 7 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, zuerst mit 2 × 5 mL CH₃CN, dann mit 3 × 5 mL CH₂Cl₂ 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 langsames Abkühlen erhalten. – Korrekte C,H,N-Analyse: ¹H-NMR (399.65 MHz, CD₃NO₂/CF₃COOD, 20 °C, TMS): δ = 8.21 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-2/H-6), 7.02 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-3/H-5), 3.31 (s, 36H; CH₃); ¹³C-NMR (100.4 MHz, CD₃NO₂/CF₃COOD, 20 °C, TMS): δ = 157.79 (s; C4, DMAP), 141.12 (s; C2/C6, DMAP), 140.99 (s, Benzol), 121.48 (q, ¹J(C,F) = – 317.0 Hz; CF₃), 111.07 (s; C3/C5, DMAP), 41.66 (s; CH₃); ¹⁹F-NMR (470.4 MHz, D₂O/HCl, 20 °C, C₆F₆): δ = – 79.6 (s; CF₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 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 NaHCO₃-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 CH₂Cl₂ und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 0.72 g (94.2 %). – Korrekte C,H,N,S-Analyse; ¹H-NMR (400.05 MHz, CD₃CN, 20 °C, TMS): δ = 8.25 (d, ³J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.19 (d, ³J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.03 (d, ³J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-2/H-6), 6.87 (d, ³J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.78 (d, ³J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.72 (d, ³J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-3/H-5), 3.17 s (12H; CH₃), 3.13 s (12H; CH₃), 3.12 s (6H; CH₃); ¹³C-NMR (100.50 MHz, CD₃CN, 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, ¹J(C,F) = – 321.4 Hz; CF₃), 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; CH₃), 41.04 (s; *p*-CH₃), 40.87 (s; CH₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 3050w, 1650vs, 1580m, 1540m, 1440w, 1405m, 1270s, 1220s, 1150s, 1030s, 820w, 750vw, 720vw, 630s. **5** läßt sich mit Trifluormethansulfonsäure in CH₂Cl₂ 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 N₂ 2.00 mL **3** (11.1 mmol) und 1.60 g **2** (13.1 mmol) und führt die Lösung unter Rückfluß. Nach 9 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 3 × 5 mL Et₂O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.06 g (41.1 %, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse; ¹H-NMR (400.05 MHz, CD₃CN, 20 °C, TMS): δ = 8.44 (d, ³J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-2/H-6), 8.01 (s, 3H; C-H, Benzol), 7.10 (d, ³J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-3/H-5), 3.30 (s, 18H; CH₃); ¹³C-NMR (100.50 MHz, CD₃CN, 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, ¹J(C,F) = – 319.5 Hz; CF₃), 121.17 (s; C2/C4/C6, Benzol), 109.18 (s; C3/C5, DMAP), 41.22 (s; CH₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 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 CH₃CN gibt man unter N₂ 0.95 mL **3** (5.26 mmol) und 0.800 g **2** (6.55 mmol) und rührt die Lösung unter Rückfluß. Nach 8 d wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der entstandene weiße Feststoff in 20 mL CH₂Cl₂ suspendiert, abfiltriert, mit 3 × 5 mL CH₂Cl₂ gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.808 g (62.1 %, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse; ¹H-NMR (400.05 MHz, CD₃CN, 20 °C, TMS): δ = 8.65 (s, 1H; Benzol), 8.13 (d, ³J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.07 (d, ³J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.02 (d, ³J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-2/H-6), 7.01 (d, ³J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.91 (d, ³J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.88 (d, ³J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-3/H-5); 3.25 (s, 12H; CH₃), 3.21 (s, 12H; CH₃), 3.20 (s, 6H; CH₃); ¹³C-NMR (100.50 MHz, CD₃CN, 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, ¹J(C,F) = – 319.8 Hz; CF₃), 110.65 (s; C3/C5, DMAP), 110.55 (s; C3/C5, DMAP), 109.81 (s; C3/C5, DMAP), 41.44 (s; CH₃), 41.37 (s; CH₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 3100s, 2980w, 1660s, 1580s, 1510s, 1450s, 1350m, 1270vs, 1170s, 1060m, 1030s, 940m, 830s, 790m, 750m, 740w, 730w, 710w, 630s.

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

Stichworte: Arene · Nucleophile aromatische Substitution · Polykationen

- [1] R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 917.
- [2] R. Weiß, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 317.
- [3] R. Weiß, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870.
- [4] R. Weiß, R. Roth, R. H. Lowack, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1132.

- [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**: C₅₄H₆₀F₁₈N₁₂O₁₈S₆, *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) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.559 Mg m^{–3}, *F*(000) = 1740, *T* = 298(2) K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter MoK_α-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*² nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93; G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die CF₃SO₃-Einheiten wurden zur Auflösung von Fehlorderungspositionen mit Abstands-Restraints verfeinert, wobei nur die Fehlorderungspositionen 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 Parametern und 13 Restraints verwendet. *R*-Werte für 2157 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*): *R*1 = 0.1104, *wR*2 = 0.3560 (alle Daten, *R*1 = Σ||*F*_o| – |*F*_c||/Σ|*F*_o|, *wR*2 = [Σ(*w*(*F*_o – *F*_c)²/Σ(*w*(*F*_o)²)]^{0.5}); Restelektrendichte 0.78 e Å^{–3}; *G*OF = 0.847. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. C. I. 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 N₂ mit Ferrocen als internem Standard in einer 0.1 N NEt₄BF₄/CH₃CN-Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 N NEt₄Cl/CH₃CN-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

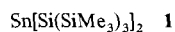
Molekular aufgebaute Verbindungen von zweiwertigem Zinn und Blei (Stannylene bzw. Plumbylene) neigen, insbesondere wenn sie ausschließlich elektropositive, σ-gebundene Substituenten tragen, zu Oligomerisierung bzw. Disproportionierung. Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste oder durch zusätzliche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

* 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

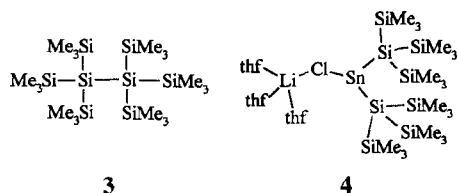
** Herrn Prof. Dr. G. Becker danken wir für seine großzügige Unterstützung.
– Zur Bezeichnung Hypersilyl siehe Zitat 5 in Lit. [10].

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

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^[7]. Stannylene und Plumbylene mit stärker 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**^[8]. Auch das entsprechende Stannylene ließ sich auf diesem Weg nicht synthetisieren^[9a]; mit dem heteroleptischen Lithiumstannanid **4** wurde jedoch ein Produkt isoliert, das als LiCl-Addukt von **1** bezeichnet werden kann^[9b].



Nachdem uns kürzlich die Synthese einer Hypersilylthallium-Verbindung gelungen war, indem wir Thalliumchlorid durch Thallium-bis(trimethylsilyl)amid ersetzen^[10], 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^[11] bei -60°C in Pentan um^[12], so entsteht neben einem nahezu farblosen Kristallbrei eine klare blaue Lösung, aus der sich nach Einengen der Lösung bei -60°C schwarze, sargdeckelförmige Kristalle abscheiden.

Die korrekte Elementaranalyse und das massenspektrometrisch als schwerstes Ion identifizierte Molekülion bestätigen die Identität der Verbindung als **2**. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren an frisch bereiteten Lösungen der diamagnetischen Verbindung weisen die erwarteten Singulets 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 nm ($\epsilon = 620$) und 1056 nm ($\epsilon = 370$).

Eine analog geführte Reaktion mit Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] liefert eine zunächst grüne, später braunviolette Lösung^[12], aus der bei -60°C schwarze, quadratische Plättchen

kristallisieren. Auch hier erbrachte die Elementaranalyse das korrekte Ergebnis und massenspektrometrisch konnte ebenfalls das Molekülion von **1** nachgewiesen werden. Während ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der diamagnetischen^[13] Verbindung erwartungsgemäß je ein Singulett enthalten, konnte im Temperaturbereich zwischen -60 und $+30^\circ\text{C}$ kein zufriedenstellendes ^{29}Si -NMR- und kein ^{119}Sn -NMR-Spektrum erhalten werden, so daß zur Zeit NMR-spektroskopisch keine Aussage über den Aggregatzustand in Lösung gemacht werden kann. Das UV/Vis-Spektrum ähnelt sehr demjenigen von **2**. Die Absorptionen sind jedoch wie zu erwarten mit 559 nm ($\epsilon = 580$) 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 Molmassenbestimmung bestätigte diese Vermutung.

Die zur endgültigen Klärung der Konstitution beider Verbindungen durchgeführten Kristallstrukturanalysen^[14] 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^[7a], dimerisiert Bis(hypersilyl)zinn im Feststoff jedoch zum Distanen-Tetrakis(hypersilyl)dizinn ($\text{Sn}-\text{Sn}$) (**1**)₂.

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

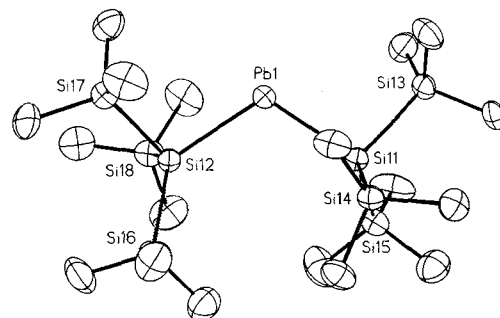
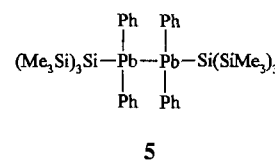


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ für eines von vier symmetrieunabhängigen Molekülen: Pb1-Si11 270.0(3), Pb1-Si12 270.4(3); Si11-Pb1-Si12 113.56(10), Pb1-Si11-Si13 99.6(2), 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° und sind damit erheblich stumpfer als in den übrigen bislang untersuchten Plumbylene^[8]. 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**^[15].

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



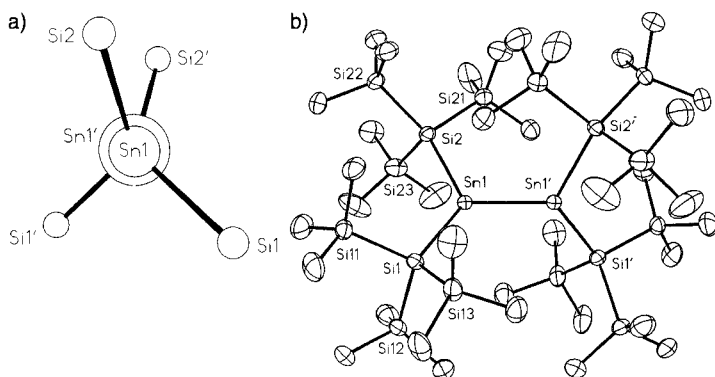


Abb. 2. a) Newman-Projektion des Si_4Sn_2 -Gerüsts von $(1)_2$. b) Molekülstruktur von $(1)_2$ im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $\text{Sn1-Sn1}'$ 282.47(6), Sn1-Si1 266.67(11), Sn1-Si2 267.81(11); $\text{Si1-Sn1-Sn1}'$ 108.25(3), $\text{Si2-Sn1-Sn1}'$ 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 $\text{Si}_2\text{Sn-SnSi}_2$ -Molekülgerüst (Abb. 2a) des Bis(hypersilyl)zinn-Dimers $(1)_2$ (Abb. 2b) weist eine einzigartige starke verdrehte *trans*-bent-Konformation auf (kristallographische C_2 -Symmetrie). Der Diederwinkel τ zwischen den durch ein Zinnatom und die zentralen Siliciumatome der gebundenen Hypersilylreste definierten Ebenen beträgt 63.2° , der Knickwinkel κ zwischen diesen Ebenen und der Sn-Sn-Bindung 28.6° . Lappert et al. beobachteten im einzigen bislang strukturell charakterisierten Stannylene-Dimer, dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Derivat **6**^[11], die theoretisch erwartete^[7b] 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, Disilenen und Digermenen nachgewiesen worden^[16]. Der Sn-Sn-Abstand in $(1)_2$ ist erwartungsgemäß^[7b] länger als in **6** und liegt mit 282 pm im Bereich von „normalen“ Sn-Sn-Einfachbindungen in Distannanen^[17]. Die Sn-Si-Bindungslängen und der Si-Sn-Si-Winkel von $(1)_2$ unterscheiden sich nicht wesentlich von den Werten in dem von Cowley et al. synthetisierten Lithiumstannanid **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°C schnell gegeben. Die lindgrüne Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur und 30 min bei 0°C gerührt. Die erhaltene braunviolette Lösung wird 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°C schwarze, plättchenförmige Kristalle von $(1)_2$ abgeschieden (1.22 g, 1.99 mmol, 57% Ausbeute). Zers. 130°C ; korrekte Elementaranalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250.133 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , TMS): $\delta = 0.60$ ($^2J(\text{Si,H}) = 6.1$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.896 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°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 $(1)_2$ (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°C erhält man schwarze, sargdeckelförmige Kristalle von **2** (1.83 g, 2.60 mmol, 75%). Zers. 152°C ; korrekte Elementaranalyse: $^1\text{H-NMR}$ (250.133 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , TMS): $\delta = 0.54$ ($^2J(\text{Si,H}) = 6.6$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.896 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , TMS): $\delta = 8.5$ ($^1J(\text{Si,C}) = 44.5$ 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 · Stannylene

- [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 Schnering, 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 **1** isoliert zu haben. Aufgrund unserer Ergebnisse (**1** liefert eine braune thf-Lösung) und des am vermeintlichen thf-Addukt beobachteten, bei sehr hohem Feld liegenden ^{119}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°C größere Mengen unbekannter, paramagnetischer Verbindungen. In Gegenwart von Toluol findet man je nach Reaktionstemperatur weitere interessante Produkte: Bei Temperaturen unter -30°C erhält man neben **1** und **2** vorwiegend solvatisierte Alkalimetall-tris[tris(trimethylsilyl)silyl]stannanide bzw. -plumbanide; bei höherer Temperatur können als Hauptprodukte Alkalimetallderivate des Benzylbis[tris(trimethylsilyl)silyl]stannans bzw. -plumbans nachgewiesen werden.
- [13] a) Ungelklärt bleibt, in welchem Ausmaß das Distannen $(1)_2$ 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 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Sn-Sn}(\text{SiH}_3)_2$ ergeben jedoch für die im Festkörper vorliegende Konformation des $\text{Si}_2\text{Sn-SnSi}_2$ -Gerüsts lediglich einen Energieunterschied von etwa 25 kJ mol $^{-1}$ zugunsten des Singulettzustandes [13b], so daß bei Raumtemperatur eine meßbare Population des Triplettzustandes nicht auszuschließen ist. b) MP2; quasirelativistische Pseudopotentiale an Sn (46e-Rumpff) und Si (10e-Rumpff) 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: $(1)_2$: $a = 27.884(3)$, $b = 13.106(1)$, $c = 23.173(2)$ Å, $\beta = 126.203(6)^\circ$, $V = 6833.5(1)$ Å 3 , $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $F(000) = 2592$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.194$ g cm $^{-3}$, $\mu = 1.03$ mm $^{-1}$, Vierkreisdiffraktometer P2 $_1$ (Syntex), $3^\circ < 2\theta < 56^\circ$, $\text{MoK}\alpha$, 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_o^2 -Werten verfeinert (SHELXL93) ($(1)_2$ kristallisiert überraschenderweise isotyp zum um zwei Valenzelektronen ärmeren Tetrakis(hypersilyl)dithallium(*Tl-Tl*) [10]). Sn-, Si- und 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 Besetzungsfaktor der bevorzugten Orientierung wurde zu 0.9812(9) bestimmt. 433 Parameter, 57 Restraints, Rstelektrendichte: $0.776/-0.621$ e Å $^{-3}$, $R1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.044$, $wR2 = 0.091$, $\text{GOF} = 1.10$. - **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 $P\bar{1}$ (Nr. 2), $F(000) = 2848$,

$\rho_{\text{ber.}} = 1.309 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.04 \text{ mm}^{-1}$, Vierkreisdiffraktometer P2₁ (Syntex), $6.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$, MoK_α , Wyckoff-Scan, $T = -100^\circ\text{C}$, $N(hkl) = 18628$, davon 18406 $> -3\sigma(I)$, Lorenz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, min./max. Transmission: 0.63/0.99). Alle untersuchten Kristalle lagen nach (1 0 1) 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_o^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 symmetrieunabhängigen Molekülen weist das Bleiatom eine Lagefehlordnung auf, der durch ein Split-Modell Rechnung getragen wurde. 1068 Parameter, 64 Restraints, Restelektronendichte: $1.874/-1.074 \text{ e \AA}^{-3}$, $R1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.067$, $wR2 = 0.141$, $\text{GOF} = 1.10$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-141531 ((1)₂) 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.

Die übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Vinylarenen**

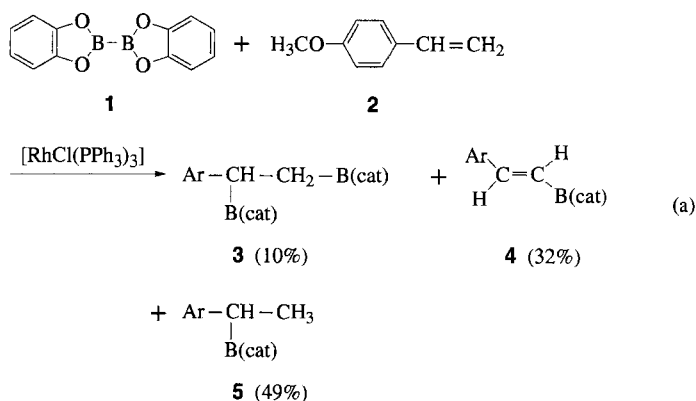
R. Thomas Baker*, Paul Nguyen, Todd B. Marder* und Stephen A. Westcott*

Dr. George W. Parshall zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf die Entdeckung der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen und Alkinen^[1] folgten Untersuchungen analoger metallkatalysierter Additionen anderer Bor-Heteroatom-Bindungen^[2]. Tetraalkoxydiborane können allerdings auf konventionelle Art nicht an C-C-Mehrfachbindungen addiert werden^[3]. 1993 beschrieben Suzuki et al. dann eine platin-katalysierte Variante unter Verwendung eines Bis(pinakol)-derivates^[2d], 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-difunktionaler organischer Verbindungen eröffnen^[4]. Reaktivitätsuntersuchungen an Bis(boryl)rhodiumkomplexen^[5a] und die Beobachtung der oxidativen Addition von B-B-Bindungen an Rh^I-Zentren^[5b] veranlaß-

ten uns, die Rh-katalysierte Diborierung von Vinylarenen unter Verwendung von $\text{B}_2(\text{cat})_2$ ($\text{cat} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$)^[6] 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 ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt^[7]. Bei Verwendung typischer Rh-Hydroborierungskatalysatoren wie $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [Gl. (a)] entstanden durch β -H-Eliminierung vorwiegend die Alkenyl- und Alkylboronsäureester **4** bzw. **5**^[8] und nur zu 10% der gewünschte 1,2-Bis(boronsäureester) **3**^[9].



Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß konkurrierende β -H-Eliminierungen durch Verwendung eines Rhodiumkomplexes mit einem chelatisierenden Bis(phosphan)liganden verhindert werden können^[10, 11]. Tatsächlich ergab die aktivere zwitterionische Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{dppb})\{\eta^6\text{-(cat)}\text{B}(\text{cat})\}]$ ^[11] ($\text{dppb} = \text{Butan-1,4-diylbis(diphenylphosphan)}$) die höchste Ausbeute an **3** von allen Rhodiumkatalysatoren (44%). Doch auch hier konkurriert die β -H-Eliminierung noch (23% **5**, 22% $\text{ArCH}_2\text{B}(\text{cat})_2$, **6**^[7])^[12].

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^[13], haben wir versucht, Diborierungen mit Phosphangoldkomplexen zu katalysieren. Die Komplexe $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)_n]$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ 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^[14]. Die Zugabe von zwei Äquivalenten dcppe (Ethan-1,2-diylbis(dicyclohexylphosphan)) zu kommerziell erhältlichem $[\text{AuCl}(\text{PET}_3)]$ lieferte ein Katalysatorsystem, das nur 1,2-Bis(boronsäureester) bildet^[15].

Dieses neue Katalysatorsystem reagiert selektiv mit Vinylarenen, einschließlich dem elektronenarmen $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH=CH}_2$, und einigen aktivierten Alkenen wie Allylbenzol^[7]. 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)^[2d, 5b, 16]. 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.

[*] 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.