

ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 1

Seite 1-94

Ungesättigte Moleküle mit Hauptgruppenmetallen

Von Michael Veith*

Moleküle, in denen ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum direkt benachbart sind, sind außergewöhnlich reaktiv. Nur durch sperrige Liganden an dem als Elektronenpaar-Acceptor fungierenden Hauptgruppenmetallatom oder an dem als Donor wirkenden Nichtmetallatom kann einer Oligomerisierung entgegengewirkt werden. In Reaktionen wirken das basische und das saure Zentrum als eine Einheit; daher ist die Bindung einer „Doppelbindung“ nicht unähnlich. Jedoch ist die π -Elektronendichte weitgehend auf dem basischen Atom konzentriert. Der „Doppelbindungs“-Charakter dieser Moleküle kommt z. B. in Additionsreaktionen von Elementwasserstoffverbindungen und in Reaktionen, die entfernt Cycloadditionen homöopolarer Doppelbindungen ähneln, zum Ausdruck. Mit geeigneten Reaktionspartnern entstehen polycyclische, käfigartige Moleküle. Verfügen die in ihnen enthaltenen Metallatome über nichtbindende Elektronenpaare, was bei niedrigwertigen Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe der Fall ist, so können an sie weitere Metallzentren mit Elektronenmangel gebunden werden. Dies führt zu hochmolekularen Verbindungen, deren Hauptcharakteristikum eine eindimensionale Anordnung der Metallatome ist. Häufige Gerüststrukturelemente der Polycyclen sind das Tetraeder, die trigonale Bipyramide und der Würfel.

1. Einleitung

Zwei Eigenschaften metallischer Elemente treten beim Einbau in Moleküle besonders in den Vordergrund: die niedrige Elektronegativität (E.N.) und das starke Bestreben, eine möglichst hohe Koordinationszahl zu erreichen. Daher lagern sich Nucleophile bevorzugt am Metallatom an. In einer intermolekularen Reaktion kann hierbei eine stabile Verbindung entstehen, die man im allgemeinen als Lewis-Säure-Base-Komplex bezeichnet^[1].

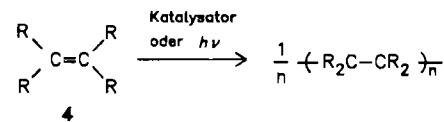
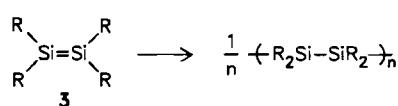
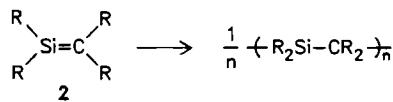
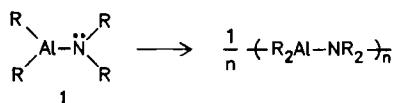
Im folgenden wollen wir nur Verbindungen betrachten, in denen an das Lewis-saure Hauptgruppenmetallatom ein oder mehrere Nichtmetallatome gebunden sind, die über freie Elektronenpaare verfügen. Diese Nachbarschaft eines

Lewis-sauren und eines Lewis-basischen Zentrums kann zu intra- oder intermolekularer Wechselwirkung führen. Aufgrund des stark heteropolaren Charakters der Metall-Nichtmetall-Bindung oligomerisieren die Verbindungen im allgemeinen leicht unter Koordinationserweiterung am Metallatom. Parallelen und Unterschiede zur Oligomerisierung von Element-Element-Doppelbindungen seien an den Verbindungen 1 bis 4 illustriert (Schema 1).

1-4 können sich, wenn auch unterschiedlich leicht, in Oligomere oder Polymere umwandeln: 1 bildet augenblicklich, abhängig vom Substituenten R, vier- oder sechsgliedrige Ringe, die selbst bei hohen Temperaturen nicht zum Monomer zurückreagieren^[2,3]. Wie 1 geht auch 2 spontan in das entsprechende Oligomer über; nur durch kinetische Stabilisierung (sterisch anspruchsvolle Substituenten R) ist 2 als Monomer haltbar^[4-6]. Zwar ist 3 im Gegensatz zu 1 und 2 völlig unpolar, aber auch hier gelingt es nur mit Hilfe des kinetischen Effekts, Monomere zu sta-

[*] Prof. Dr. M. Veith
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

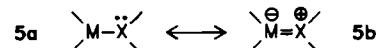
bilisieren^[7]. Durch Photolyse oder Thermolyse geeigneter Vorstufen erhält man Monomere von **2** und **3** als extrem kurzlebige Zwischenstufen, die über Abfangreaktionen chemisch nachgewiesen wurden^[8,9]. Die Ethen-Derivate **4** schließlich sind kinetisch sehr stabil und können nur mit Katalysatoren oder photochemisch in Oligomere oder Polymere umgewandelt werden^[10,11].



R = organischer oder anorganischer Substituent

Schema 1.

Aus dieser vergleichenden Betrachtung folgt, daß die Bereitschaft zur Oligomerisierung mit der zunehmenden Polarität der Bindung korreliert und daß sie bei schweren Elementen wegen der geringeren Neigung zur Ausbildung von π -Bindungen^[12] größer ist. Die Bindungsverhältnisse in Verbindungen, die wie **1** ein Lewis-saures und ein Lewis-basisches Zentrum enthalten, können durch die mesomeren Grenzformeln **5a** und **5b** (M = Hauptgruppenmetallatom, X = Nichtmetallatom) beschrieben werden.

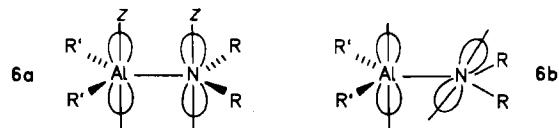


In diesem Beitrag soll nicht so sehr versucht werden, das Dominieren der einen oder anderen mesomeren Formel in der Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu beweisen (es gibt im übrigen noch weitere Formulierungsmöglichkeiten, z.B. als Ionenpaar), vielmehr soll der präparative Nutzen dargestellt werden, der sich aus dieser Betrachtungsweise ergibt: Nicht die trennende Unterscheidung von M = Säure und X = Base, sondern das Betrachten beider Zentren als Einheit wird der Reaktivität der Verbindungen am besten gerecht. Es werden sowohl Verbindungen des Typs **5**, die bei Normalbedingungen als Monomere existent sind, als auch solche, die als Zwischenstufen angenommen werden können, besprochen werden. Grundsätzliche Überlegungen sind den Beispielen, die hauptsächlich auf eigenen Arbeiten basieren, vorangestellt.

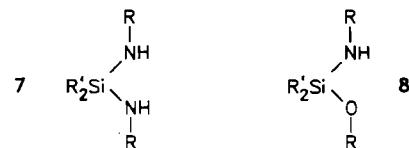
2. Zur Synthese von Metallacylen mit Lewis-sauren und Lewis-basischen Zentren

2.1. Wahl der Substituenten am Metallatom

Um stabilisierte Verbindungen des Typs **5** zu erhalten, müssen die Substituenten nicht nur raumerfüllend sein, sondern es ist noch ein weiterer wesentlicher Punkt zu beachten, der an einem Derivat von **1** erläutert werden soll: Eine intramolekulare Stabilisierung im Sinne von **5b** ist nur möglich, wenn das Acceptororbital (p_z am Al-Atom) und das Orbital am N-Atom mit dem freien Elektronenpaar die gleiche Symmetrie haben. Dazu muß das N-Atom sp^2 -hybridisiert sein. Zusätzlich ist aber zu fordern, daß beide p-Orbitale parallel sind (**6a**), was – vor allem in offenkettigen Systemen – durch raumerfüllende Substituenten häufig verhindert wird. In Tris(trimethylsilyl)aminoaluminium ($R = SiMe_3$, $R' = N(SiMe_3)_2$ in **6**), das in der Tat dreibindiges Aluminium enthält^[13,14], ist der R^2N -Teil um 50° gegen den R_2Al -Teil gedreht (**6b**), so daß nur eine schwache intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen beiden Atomen auftreten kann.

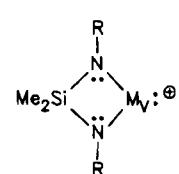
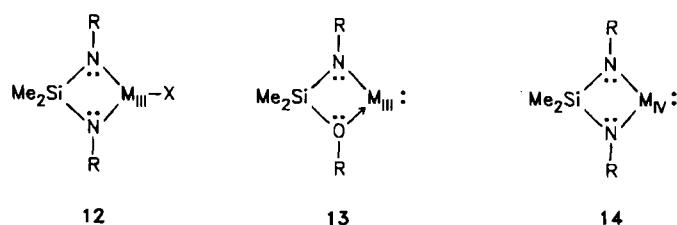
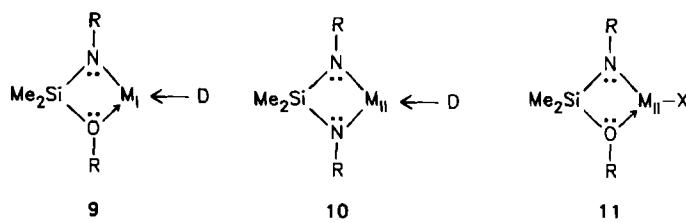


Bindet man jedoch das Al- und das N-Atom in ein möglichst kleines Ringsystem ein, so wird das Verdrillen gemäß **6b** unmöglich. Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Einbindung des elektrophilen Metallatoms in Ligandsysteme, die sich von den Donor-substituierten Silanen **7**^[15] und **8**^[16] ableiten, zu einer großen Stabilisierung führen sollte.



Abhängig von der Gruppenzugehörigkeit des Metalls können mit **7** oder **8** die Verbindungstypen **9–15** erhalten werden, in denen das Metallatom formal ein Elektronensextett aufweist und an zwei Nichtmetallatome mit freien Elektronenpaaren gebunden ist. (Die tiefgestellte römische Zahl gibt an, zu welcher Hauptgruppe das Metall gehört. Beispiele siehe Tabelle 1.)

Die Ringstruktur und die Stabilisierung der sp^2 -Hybridisierungen von N- und O-Atomen durch das Si-Atom^[17] sollten – monomere Strukturen vorausgesetzt – zu coplanarer Anordnung der meist trigonal-planaren Ligandensphären um das Metall- und um das Nichtmetallatom führen. Auch Verbindungen, in denen nicht alle Valenzelektronen der Metallatome an Bindungen beteiligt sind, können auftreten (neutral: **13**, **14**; kationisch: **15**). Als Substituenten R haben sich *tert*-Butylgruppen zur kinetischen Stabilisierung besonders bewährt. Die koordinative Absättigung des Metallatoms wird bei **9** und **10** durch die Bindung von Donormolekülen erreicht.



15 D = Donormolekül; R = Organischer Substituent

Tabelle 1. Bisher synthetisierte Metallacyclen 9–15 [19–24]. R = *t*Bu; hohe Ausbeuten mit Ausnahme von 10a.

Verb.	M	D/X	Verb.	M	Verb. [a]	M
9a	Li	$\frac{1}{2}$ THF [b]	13a	Tl ^I	15a	P
9b	Li	$\frac{1}{2}$ Dioxan	14a	Ge ^{II}	15b	As
9c	Li	$\frac{1}{2}$ C ₆ H ₅ N	14b	Sn ^{II}	15c	Sb
10a	Mg	THF [b]	14c	Pb ^{II}	15d	Bi
12a	Al	Me				
12b	Al	Ph				
12c	In	Me				

[a] AlCl₄⁻ als Gegenion. [b] THF = Tetrahydrofuran.

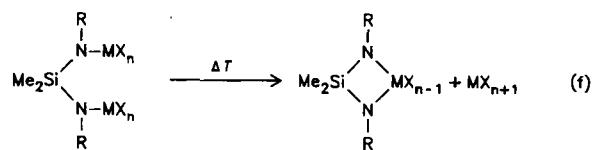
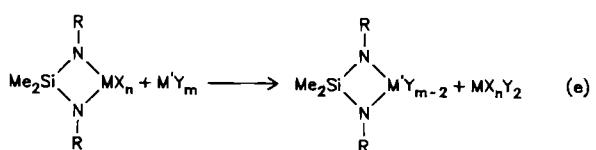
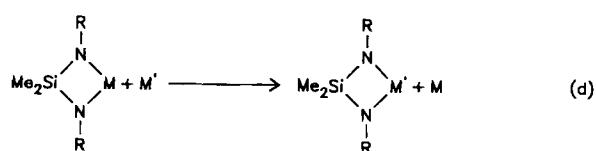
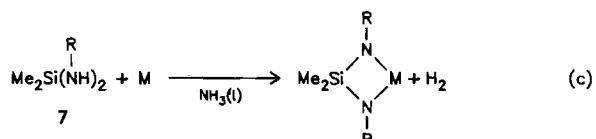
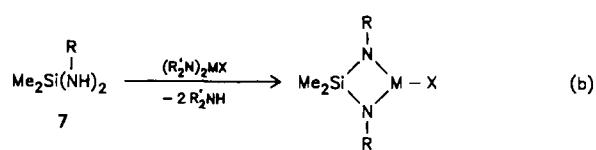
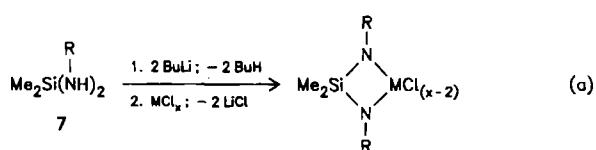
2.2. Synthese der Metallacyclen

Einige der Verfahren^[18] zur Darstellung der Metallacyclen 9–15 sind in den Gleichungen (a)–(f) beschrieben; entsprechende Synthesen lassen sich auch mit 8 durchführen. Die wichtigsten und allgemein anwendbaren Synthesen sind dabei die unter LiCl-Bildung ablaufende Reaktion (a) sowie die Redox- (d) und die Metallaustauschreaktion (e). Die Uraminierung (b), der direkte Wasserstoff-Metall-Austausch (c) und die Thermolyse (f) sind von speziellerem Interesse.

In Tabelle 1 (Abschnitt 2.1) sind die bisher von uns synthetisierten Verbindungen zusammengefaßt. Statt einer Verbindung 11 mit M = Mg konnten wir bisher nur [Me₂Si(N*t*Bu)(O*t*Bu)₂Mg isolieren^[22].

3. Eigenschaften und Strukturen der Metallacyclen 9–15

Massenspektrometrische Untersuchungen in der Gasphase, Molmassenbestimmung in Lösung und Röntgen-Strukturanalysen der kristallinen Verbindungen zeigen, daß die Verbindungen 9–15 entweder monomer oder dimer vorliegen; keines der Moleküle bildet ein Koordinationspolymer. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß physikalisch-



sche Randbedingungen (z. B. der Aggregatzustand der Verbindung) und die Elektronegativität des Metallatoms die Dimerisierungsneigung beeinflussen: je näher sich die Moleküle kommen und je elektropositiver das Metallatom ist, um so größer ist die Tendenz zur koordinativen Absättigung des Metallatoms. So ist das Indium-Derivat 12c in der Gasphase monomer, in Benzol und im Festkörper hingegen dimer. Das Zinn-Derivat 14b zeigt ein interessantes Verhalten: Aus Hexan erhält man eine monokline Modifikation, in der monomere Moleküle neben dimeren Mole-

Tabelle 2. Strukturen einiger Metallacyclen in verschiedenen Aggregatzuständen. E.N. = Elektronegativität.

Verb.	M	E.N. des Metall- atoms [25]	Assoziationsgrad		
			in der Gasphase	in Benzol	im Kristall
9a, 9b	Li	0.98	—	dimer	dimer
10a	Mg	1.31	—	dimer	dimer
12a	Al	1.61	dimer	dimer	dimer
12c	In	1.78	monomer	dimer	dimer
13a	Tl ^I	1.62	monomer	monomer	—
14a	Ge ^{II}	1.85	monomer	monomer	—
14b	Sn ^{II}	1.80	monomer	monomer	monomer/dimer
14c	Pb ^{II}	1.87	monomer	monomer	—

kulen in ein Gitter eingebaut sind^[26]; aus der Schmelze dagegen bildet sich eine trikline Modifikation, in der ausschließlich dimere Moleküle vorliegen^[27].

Alle monomeren Verbindungen mit niedrigwertigen Metallen sind farbig; je schwerer das Metallatom ist, um so weiter ist die Lichtabsorption zu großen Wellenlängen verschoben (14a: gelb; 14b: rot, 14c: dunkelrot). Bei der Dimerisierung ändert sich die Farbe auffällig: Während die Schmelze von 14b, die ausschließlich Monomere enthält, rot ist, ist die monokline Phase (Verhältnis von Monomer:Dimer = 1:1) orange, die trikline Phase (nur Dimeren) schwach gelb^[27]. Dieser Einfluß der Koordinationszahl des Metallatoms auf die Farbe einer Verbindung ist von Zinn(II)-amiden ganz allgemein bekannt^[28]. Die Kationen in den Verbindungen 15a-d sind wie die entsprechenden isoelektronischen Verbindungen 14 farbig^[24].

In den Abbildungen 1-3 sind die Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen der Verbindungen 14b und 15c als Beispiele für monomere Einheiten sowie 12c und 9a als Beispiele für unterschiedlich aufgebaute Dimere wiedergegeben. Bei 14b und 15c ist der Vierring weitgehend eben, und die N-Atome sind trigonal-planar koordiniert. Daher ist eine Wechselwirkung gemäß 5b (Abschnitt 2) möglich^[30], die sich aber nicht in einer deutlichen Bindungsverkürzung auszuwirken scheint. Das Molekül Sn[N(SiMe₃)₂]₂ ist wie 14b in der Gasphase monomer; nach Elektronenbeugung sind in ihm die Si₂N-Ebenen nicht coplanar, sondern orthogonal zur SnN₂-Ebene, der Sn-N-Abstand ist jedoch mit demjenigen in 14b identisch^[31].

Das dimere 12c (Abb. 2) kann als Cycloaddukt zweier monomerer Einheiten aufgefaßt werden. Eine gleichartige Struktur findet man für das Dimer von 14b^[27] und die Magnesiumverbindung 10a^[20]. Diesen drei Molekülen gemeinsam ist ein Polycyclus, der aus drei kantenverknüpften, aufeinander senkrecht stehenden Vierringen besteht („Treppenstruktur“). Der Elektronentransfer vom λ^4 -N-Atom zu den In-Atomen ist gut daran abzulesen, daß die von diesem N-Atom ausgehenden Bindungen drastisch länger sind als die vom λ^3 -N-Atom ausgehenden^[29]. Wie bei einer [2+2]-Cycloaddition von Derivaten des Ethens^[32] sind im Produkt alle Bindungen gegenüber denjenigen in den Edukten aufgeweitet. Die Strukturdaten von 10a, 12c und 14b lassen sich in der chemischen Formelsprache durch 16a-c wiedergeben (R = *t*Bu; M = Mg, In, Sn; X = über O koordiniertes THF, Methyl, freies Elektronenpaar).

Die Gefahr dabei ist eine Fehleinschätzung der wirklichen elektronischen Verhältnisse: 16a legt eine hohe Elek-

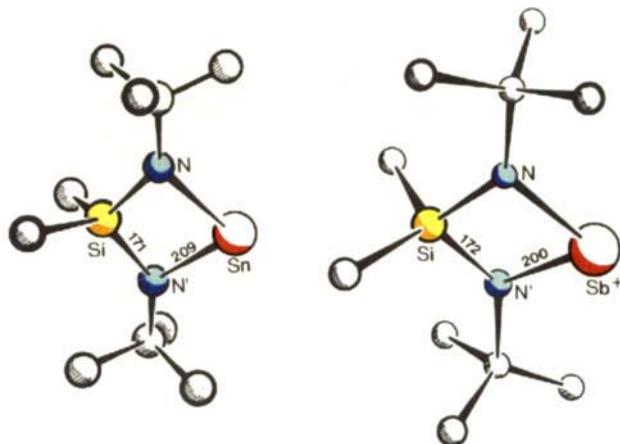
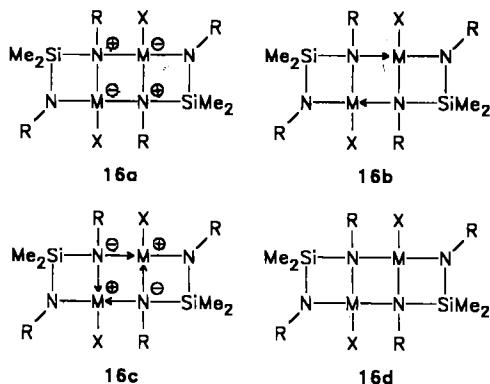


Abb. 1. Strukturen von 14b [27] (links) und 15c (ohne Gegenion) [24] (rechts) im Kristall. Hier und in den folgenden Abbildungen sind die Metallatome (Acceptoren) rot oder orange, die Donoratome blau oder grün gekennzeichnet; C-gebundene H-Atome sind nicht abgebildet (Bindungslängen in pm).

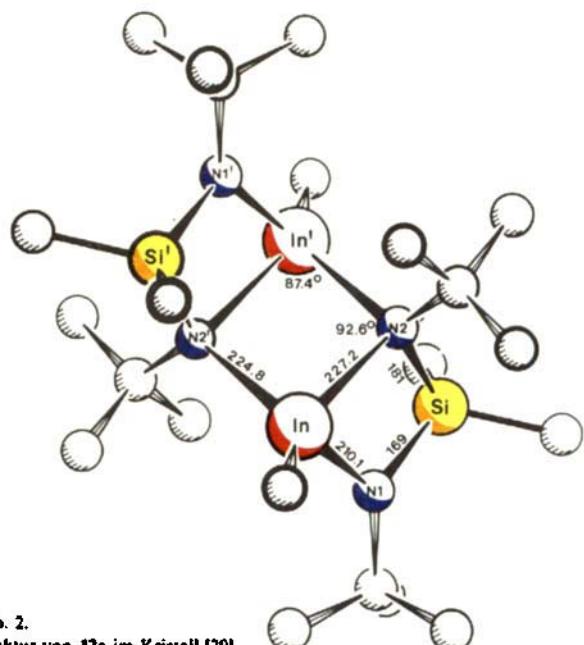


Abb. 2.
Struktur von 12c im Kristall [29].

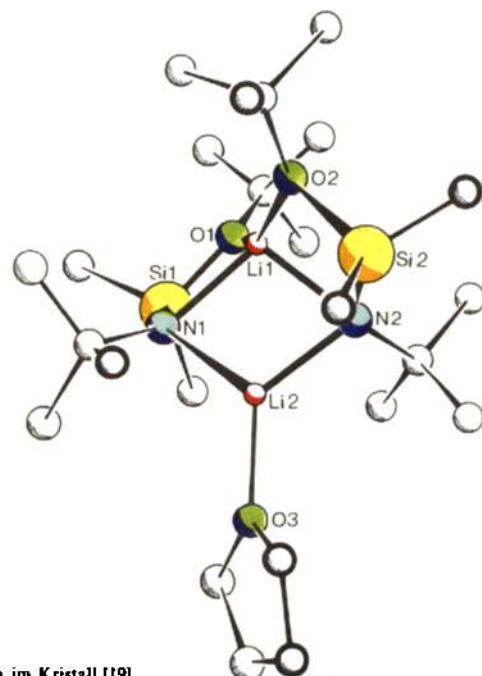
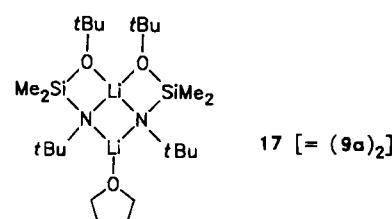


Abb. 3.
Struktur von 9a im Kristall [19].

tronendichte am Metallatom nahe, die im Gegensatz zu den Elektronegativitäten von N und M steht^[23]; die in **16b** durch einen Pfeil symbolisierte Donor-Acceptor-Bindung sollte deutlich länger sein als die N–M-Einfachbindung, was im Dimer von **14b**^[27] gilt, nicht aber in dem von **12c**^[29]; die Schreibweise **16c** mit ionischen Zentren ist strukturchemisch nur schwer von **16a** zu unterscheiden. Während die Formelbilder **16a–c** noch relativ übersichtlich sind, treten bei komplexeren Systemen Formulierungsschwierigkeiten und noch mehr Möglichkeiten der Fehlininterpretation auf. Daher ist es oft zweckmäßig, auf Formalladungen und Bindungspfeile zu verzichten (**16d**). Es wird dem Betrachter dann beispielsweise „zugemutet“, daß er aus der Vierbindigkeit des N-Atoms die Bindungssituation abliest.

Anders als in den Verbindungen **10a**, **12c** und **14b** (dimer), in denen alle Metallatome koordinativ abgesättigt sind, ist von den beiden im dimeren **9a** enthaltenen Li-Atomen nur eines vierfach koordiniert (Abb. 3). Das zweite Li-Atom ist außer an zwei N-Atome an das O-Atom eines THF-Moleküls gebunden und besitzt demnach die für ein Alkalimetall seltene Koordinationszahl drei^[33]. Die Symmetrie von **9a** kommt der C₂-Symmetrie sehr nahe; die zweizählige Achse enthält die beiden Li-Atome und das O-Atom des THF-Moleküls. Letzteres Atom ist trigonal-planar koordiniert und kann demnach ebenso wie das λ^3 -Li-Atom als sp²-hybridisiert betrachtet werden. Es läßt sich zeigen, daß der Diederwinkel zwischen den verbleibenden p-Orbitalen beider Atome, der bei **9a** etwa 45° ist, sterische Ursachen hat. Warum sich die Strukturen von **9a**^[19] und dem isoelektronischen **10a** so auffallend unterscheiden, ist noch ungeklärt. **9a** reagiert mit weiterem THF nicht! Als Formelschreibweise für das dimere **9a** sei nur die **16d** entsprechende Schreibweise **17** angegeben (vgl. Lithiumverbindungen in ^[34]). Der Strukturtyp von **9a** (Abb. 3) wird auch bei **9b** und **9c** gefunden, ist aber bisher auf Lithium-Derivate beschränkt^[19].

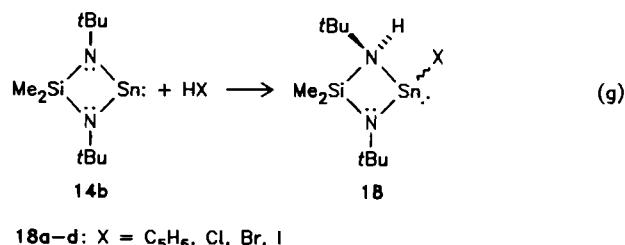


4. Reaktionen der monomeren Metallacylen

Das Konzept, Moleküle, in denen ein Lewis-saures und ein Lewis-basisches Zentrum aneinander gebunden sind, als Grenzfälle von Molekülen mit einer π -Bindung anzusehen, läßt sich nicht nur strukturanalytisch überprüfen. Von ungesättigten Molekülen wird insbesondere erwartet, daß sie Additionsreaktionen eingehen. Im folgenden soll diese Reaktivität an ausgewählten Reaktionen der monomeren Metallacylen überprüft werden. Wir beschränken uns dabei im wesentlichen auf Additionen von Elementwasserstoffverbindungen und deren Derivaten an die Moleküle **14** und auf Umsetzungen, die Ähnlichkeit mit Cycloadditionen haben (weitere Beispiele siehe ^[35,36]).

4.1. Additionen von Elementwasserstoffverbindungen an **14**

Die in Lösung monomere Zinn(II)-verbindung **14b** reagiert mit Wasserstoffverbindungen H–X (X=Halogen oder C₅H₅) gemäß Gleichung (g)^[37,38]. Analog reagiert **14a**^[39]. Die Additionsprodukte **18a–d** lassen sich isolieren



18a–d: X = C₅H₅, Cl, Br, I

und charakterisieren. Die Röntgen-Strukturanalyse von **18b** (Abb. 4)^[38] zeigt, daß die Bindung zwischen dem λ^4 -N-Atom und dem Sn-Atom gegenüber der λ^3 -N-Sn-Bindung erheblich aufgeweitet ist ($\Delta = 40$ pm). Die *cis*-Anordnung von H- und Cl-Atom hat sterische Ursachen. In Lösung sind die Moleküle **18** konformativ nicht stabil (temperaturabhängige NMR-Spektren), sondern lagern sich,

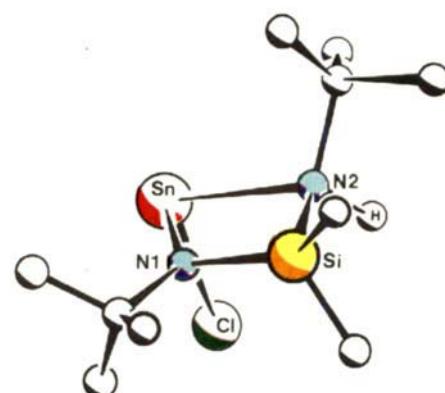
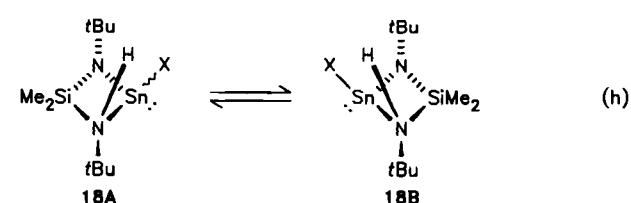


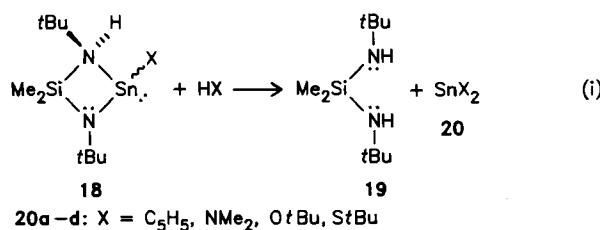
Abb. 4. Struktur von **18b** im Kristall [37].

offenbar unter Aufbrechen der Donor-Acceptor-Bindung, nach Gleichung (h) um^[37–39] (in Gl. (h) sind nur zwei von vier möglichen Isomeren angegeben, vgl. ^[37]). **18A** und **18B** sind Enantiomere mit jeweils zwei Chiralitätszentren (λ^4 -N und Sn). Verbindungen, die statt der SnX-Gruppe die Gruppierung EI₂ (EI=Al, Ga, In, Tl; X=Me oder Halogen) enthalten, ähneln den Verbindungen **18**, insbesondere was die temperaturabhängigen Isomerisierungen betrifft^[21,29].



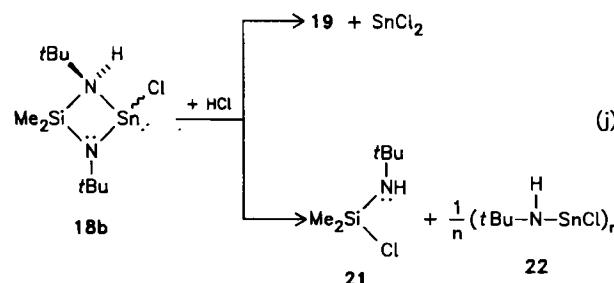
Neben den in Gleichung (g) angegebenen Wasserstoffverbindungen können auch sekundäre Amine, Alkohole oder Thiole eingesetzt werden. Mit ihnen werden jedoch

keine Verbindungen vom Typ **18** isoliert, vielmehr schreitet die Reaktion unter weiterer Addition von HX und Aufbrechen beider $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindungen fort: Man erhält schließlich das Bisaminosilan **19** und Zinn(II)-Verbindungen der Form **20** [Gl. (i)]^[37-39].

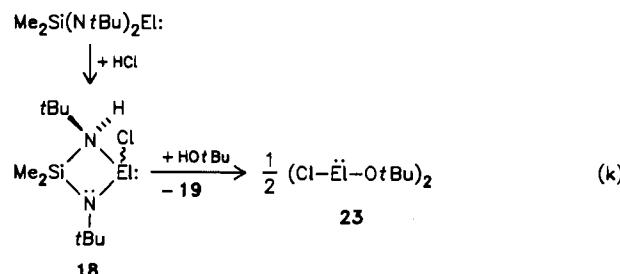


20a-d: $\text{X} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{NMe}_2, \text{O}t\text{Bu}, \text{StBu}$

Setzt man die Verbindungen **18b-d** mit einem weiteren Moläquivalent Halogenwasserstoff um, erhält man analog Dihalogenide des Zinns. Dabei laufen allerdings auch interessante Nebenreaktionen ab [Gl. (j)]^[37]. Durch Variation von Temperatur und Konzentration lässt sich das Molverhältnis der beiden Produkte SnCl_2 und **22** beeinflussen.

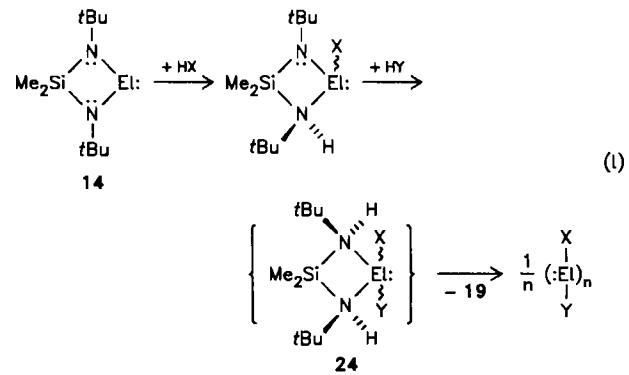


Während für **20a-d** alternative Synthesen bekannt sind^[40], eignen sich die Reaktionen (g) + (i) besonders, um anders schwer oder gar nicht zugängliche^[39], asymmetrisch substituierte Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen herzustellen^[41] (z. B. **23** [Gl. (k)]). Das sicherlich im zweiten Reaktionsschritt zunächst gebildete Lewis-Säure-Base-Addukt **24** zerfällt offensichtlich leicht [Gl. (l)].

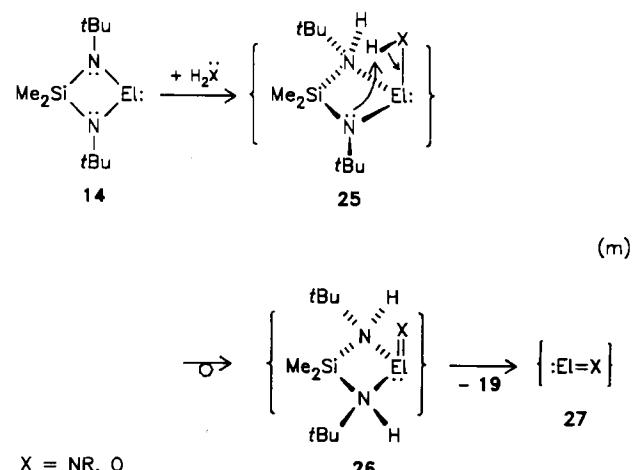


$\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}$

Da **19** aufgrund der sterischen Belastung durch die *tert*-Butylgruppen leicht abgespalten werden kann, stellt sich die Frage, ob nicht statt HX auch Basen mit zwei Element-Wasserstoff-Bindungen wie primäre Amine oder Wasser in Reaktionen analog (l) eingesetzt werden können. Da der Basenrest X dann nur einmal angeboten wird, sollten im Produkt Mehrfachbindungen gebildet werden [Gl. (m)].



Die Zwischenstufen **25** und **26** sind hypothetisch und sollen nur die Analogie zu Gleichung (l) zeigen.



In der Tat erhält man bei der Umsetzung von Verbindungen **14** mit primären Aminen (und prinzipiell auch mit Wasser) neben quantitativ gebildetem **19** Verbindungen, deren analytische Zusammensetzung der allgemeinen Formel **27** entspricht^[23a, 42] oder die **27** als Baustein enthalten^[43]. Die Produkte sind jedoch nicht monomer gemäß **27**, sondern tetrameric. In Abbildung 5 ist als Beispiel die Struktur von $(\text{SnN}t\text{Bu})_4$ mit einem verzerrten Sn_4N_4 -Cubus als zentraler Baueinheit wiedergegeben^[44]. Alle Bindungs-

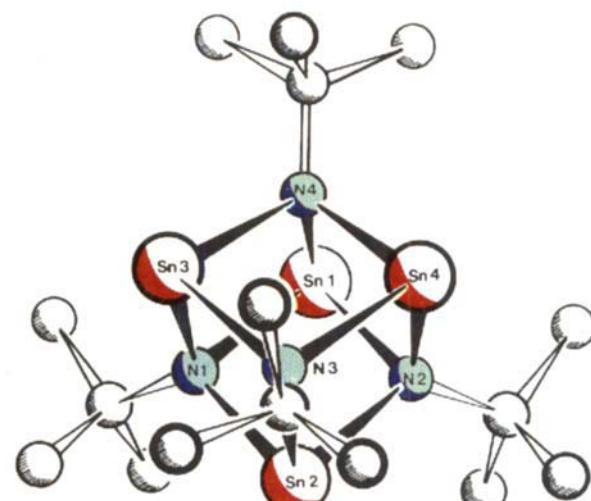
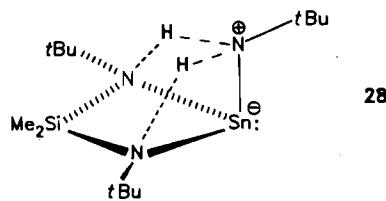


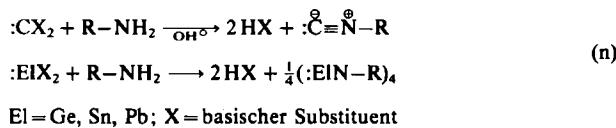
Abb. 5. Struktur von $(\text{SnN}t\text{Bu})_4$ im Kristall [44].

striche zwischen Sn- und N-Atomen können als σ -Bindungen interpretiert werden. Eine ausführlichere Diskussion derartiger Bindungssysteme folgt in Abschnitt 4.2.

Gleichung (m) ließe sich formal auch als einfache Substitutionsreaktion klassifizieren, bei der das zweibindige Element El in **14** durch zwei Wasserstoffatome ersetzt wird. Wie eine gründliche Analyse der Umsetzung von *tert*-Butylamin mit **14b** zeigt, ist der Primärschritt eindeutig eine Addition^[45]. Die instabile Zwischenstufe **28** konnte röntgenographisch bei tiefen Temperaturen vollständig charakterisiert werden. Das N-Atom des *tert*-Butylamins wechselwirkt in **28** nicht nur mit dem Sn-Atom, sondern auch über Wasserstoffbrücken mit den N-Atomen des Di-azasilastannetanrings. Die Atomgruppierung N_2Sn in **14b** fungiert demnach als Trihapto-Ligand gegenüber der NH_2 -Gruppe des primären Amins – eine schöne Bestätigung dafür, daß die beiden Lewis-basischen Zentren und das Lewis-saure Zentrum eine Einheit sind und daher als 4e-3z-Einheit formal einem Allyl-Anion ähneln^[46].



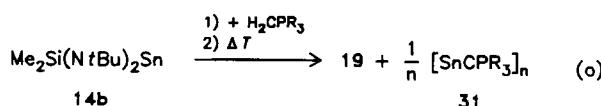
Eine weitere Analogie kann zwischen der Bildung von Isocyaniden^[46] und der von tetrameren Iminogermylenen, -stannylenen und -plumbylenen^[42] gesehen werden [Gl. (n)]. Während jedoch die schweren Carbenanaloga nach einem Additionsmechanismus reagieren, nimmt man bei der Reaktion von Carben und primärem Amin als ersten Schritt eine Insertion von CX_2 in die N–H-Bindung an. Anschließend wird baseinduziert abgespalten^[47]. Offenbar kommt in der unterschiedlichen Reaktivität von ElX_2 und CX_2 die besondere Stabilität des „inerten Elektronenpaares“ bei schweren Hauptgruppenelementen zum Tragen^[48a].



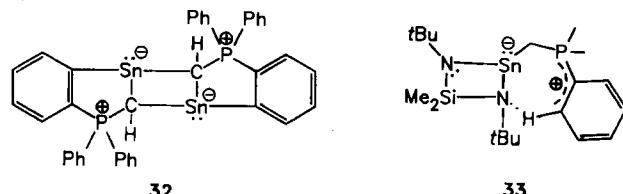
Nach dem erweiterten Isosterie-Konzept sind Methylenphosphorane (Grenzformel **29**) und primäre Amine **30** isoelektronisch. (Zur Isosterie von Phosphor-Yilden und Silylaminen vgl. ^[48b].) Es wundert daher nicht, daß auch



Methylenphosphorane mit **14b** unter Addition reagieren. Durch Thermolyse erhält man **19** und **31** [Gl. (o)]^[49].



Mit R = Ph läßt sich **31** in Form roter Kristalle isolieren. Laut Röntgen-Strukturanalyse enthält **31** jedoch keine dem Sn_4N_4 -Cubus (Abb. 5) entsprechende Einheit, sondern den Polycyclus **32**. Wie bei der Umsetzung von **14b** mit *tert*-Butylamin konnte auch hier die Struktur des reaktiven Zwischenprodukts aufgeklärt werden^[49]. Es handelt sich um **33**, ein Addukt, in dem neben einer Sn–C-Bindung eine N–H–C-Brücke auftritt (Details siehe ^[49]).



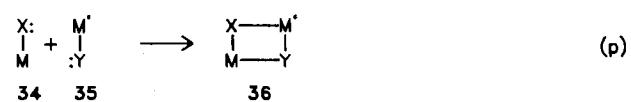
4.2. Reaktionen zwischen ungesättigten Element-Metall-Verbindungen

Ethen und Acetylen sowie ihre Derivate sind im allgemeinen gegenüber Oligomerisierung zu Cyclobutanen, Tetrahedranen oder Cubanen stabil, was in erster Linie kinetische Gründe hat^[50] (siehe z. B. Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[51]). Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sind Moleküle mit einer polaren „Doppelbindung“ wie **1** oder **2** wesentlich reaktiver und daher leicht in Oligomere überführbar. Diese Eigenschaft läßt sich präparativ zur Darstellung von Metalla(poly)cyclen nutzen. Mit sterisch anspruchsvollen Liganden an den Metall- oder den Nichtmetallatomen wird die Bildung von Polymeren weitgehend vermieden.

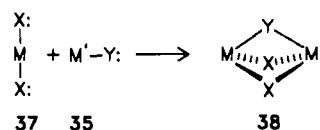
Die im folgenden beschriebenen Polycyclen entstehen durch mehrfache Lewis-Säure-Base-Reaktionen, wobei die metallhaltigen, ungesättigten Edukte in einigen Fällen wegen ihrer hohen Reaktivität nur als Zwischenstufen zugänglich sind. Entsprechend vorsichtig sollten daher auch die mechanistischen Aussagen gewertet werden. Unter diesem Vorbehalt stellen wir ein einfaches Modell vor, mit dem wir die Bildungsweise der Verbindungen formal beschreiben können:

1. Die Atome ordnen sich im Polycyclus immer so an, daß die Polaritäten in den Eduktmolekülen weitgehend abgebaut werden.
2. Die Metallatome versuchen, durch Koordinationserweiterung mindestens Edelgaskonfiguration zu erreichen, und können daher gegenüber Donoren mehrfach als Aczeptoren wirken.

Zur formalen Einteilung der Reaktionen benutzen wir die Anzahl der beteiligten Atome: so resultiert eine 2+2-Addition aus der Wechselwirkung eines Lewis-Säure-Base-Paars **34** mit einem zweiten Paar **35** [Gl. (p)]. Anders als bei einer [2+2]-Cycloaddition in der Organischen Chemie folgt aus der Zahl der beteiligten Atome aber nicht unbe-



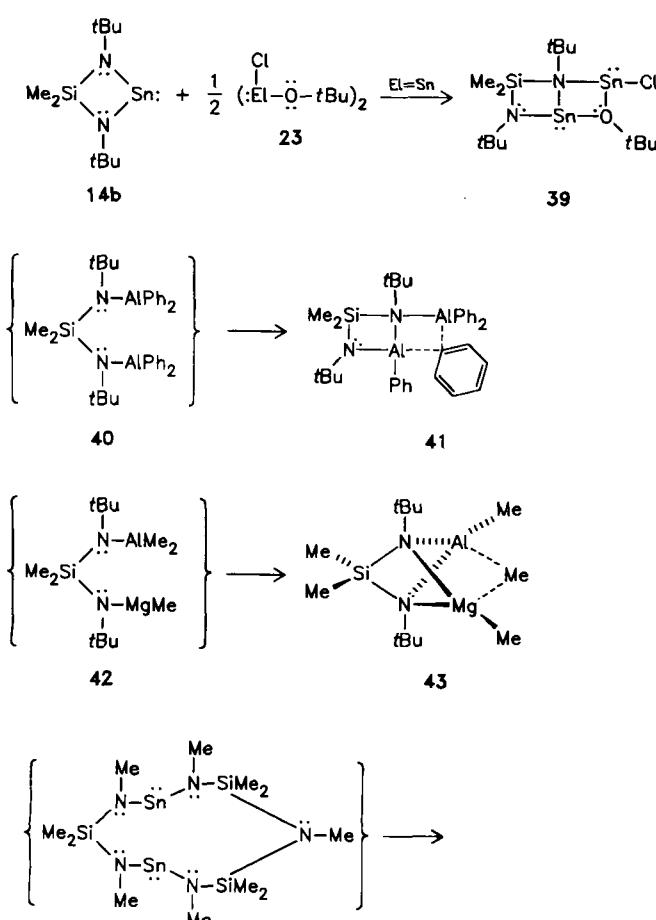
dingt die Größe des entstehenden Rings. So reagieren z. B. 37 und 35 nicht zu einem einfachen Ringsystem, sondern zum Polycyclus 38, da M' mehrfach als Acceptor für die beiden basischen Zentren X dienen kann.



4.2.1. 2+2-Additionen

Die in Abschnitt 3 beschriebenen Dimeren können als 2+2-Addukte der monomeren Lewis-Säure-Base-Systeme betrachtet werden. Weitere Beispiele für 2+2-Additionen sind in Schema 2 zusammengefaßt.

Die Umsetzung von 14b mit der unsymmetrisch substituierten Zinn(II)-Verbindung 23 führt unter Dissoziation von 23 und Addition des Monomers an eine der Sn–N-Bindungen in 14b zum röntgenographisch charakterisierten Produkt 39^[39]. Aus sterischen Gründen geht 40 (zwei

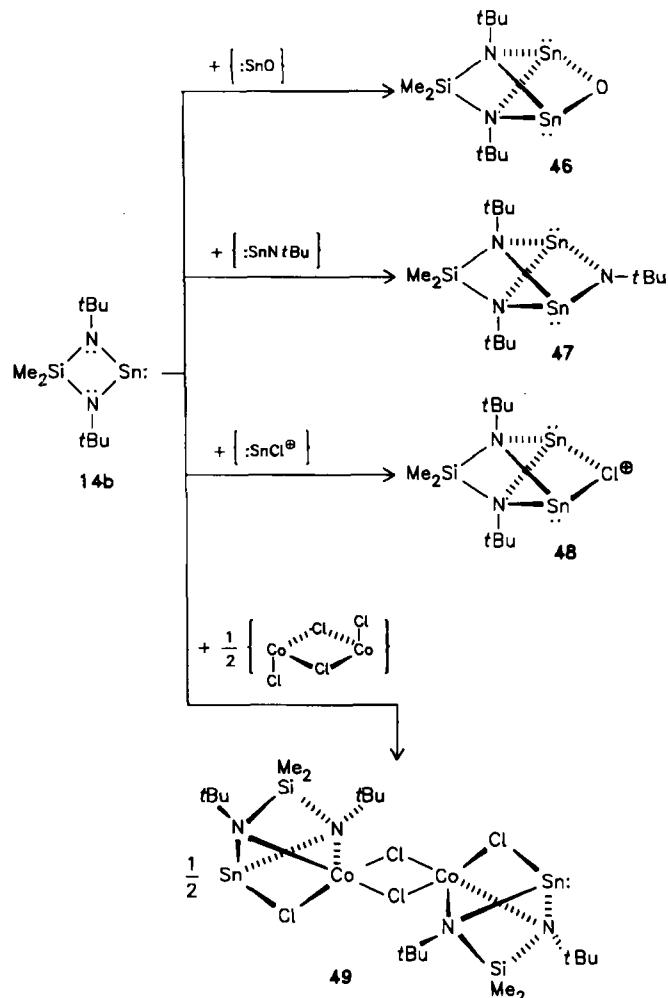


Schema 2.

basische und zwei saure Zentren) nicht in einen Tricyclus über, in dem beide N-Atome als Basen fungieren. Vielmehr wird zur koordinativen Absättigung der Metallatome eine 2e-3z-Bindung zwischen einem C-Atom und zwei Al-Atomen gebildet (41)^[29]. Dagegen erhält man bei einer Atomanordnung wie in 42 den Tricyclus 43. Auch hier muß zur Absättigung des Mg-Atoms eine 2e-3z-Bindung angenommen werden^[52]. Ebenfalls durch doppelte intramolekulare Addition kann man aus 44 den Tricyclus 45 „zusammensetzen“^[53].

4.2.2. 3+2-Additionen

In Abschnitt 4.1 wurde bereits gezeigt, daß die Atomgruppierung SnN_2 in 14b nicht nur über zwei, sondern gleichzeitig über alle drei Zentren koordinieren kann. Dies gilt insbesondere bei Reaktionen mit äußerst reaktiven Molekülen, deren herausragendes Merkmal ein ungewöhnlich niedrig koordiniertes Metallatom ist (Schema 3).



Schema 3.

Das Produkt enthält in allen Fällen 14b als Teil eines sechsatomigen Tricyclus, der als ein an zwei gegenüberliegenden Kanten durch je ein Atom überbrücktes verzerrtes Tetraeder betrachtet werden kann (Abb. 6). Wie das erst kürzlich synthetisierte 49 zeigt^[55], können auch Übergangsmetalle als Aczeptoren fungieren. SnO und SnNtBu sind sehr wahrscheinlich reaktive Zwischenstufen der Hy-

drolyse^[43] bzw. *tert*.Butylaminolyse^[42] von **14b** und werden von überschüssigem **14b** als **46** bzw. **47** abgefangen. Bei 210°C zersetzt sich **47** nach einem Zerfallsgesetz erster Ordnung, und man isoliert **14b** und $(\text{SnN}t\text{Bu})_4$ ^[42a]. Dies weist auf $\text{SnN}t\text{Bu}$ als Zwischenstufe hin. **48** mit SnCl_3^{\ominus} als Gegenion entsteht bei der Umsetzung von **14b** mit zwei Moläquivalenten Zinn(II)-chlorid^[56].

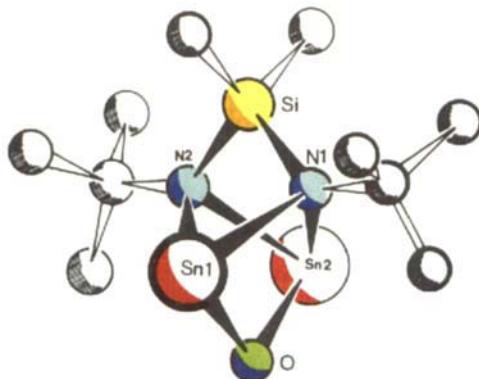


Abb. 6. Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ [43] und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Sn}_2\text{O}]_2 \cdot \text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SnO}_2\text{Sn}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ [54].

Die Zwischenstufen SnO und $\text{SnN}t\text{Bu}$ können als schwere Homologe von CO bzw. $\text{CN}t\text{Bu}$ angesehen werden^[36] (zur Existenz von SiNPh siehe^[57]). Während jedoch bei den Kohlenstoffverbindungen die mesomeren Grenzformeln **50b** und **50c** eindeutig überwiegen, kommt bei den schweren Homologen der Grenzformel mit Einfachbindung **50a** wahrscheinlich die größere Bedeutung zu^[36].



$\text{El} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{X} = \text{O, N}t\text{Bu}$

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse spiegeln sich z. B. darin wider, daß Kohlenmonoxid und organische Iso-cyanide monomer, die entsprechenden Verbindungen der schweren Homologen dagegen, soweit existent, tetramer sind (siehe nächsten Abschnitt). Durch isoelektronischen Ersatz des niedrigwertigen Hauptgruppenmetalls und des N-Atoms in ElNR gelangt man zu den Alkoholaten der einwertigen Elemente der dritten Hauptgruppe, die schon lange bekannt sind^[58]. Sie sollten daher eine den Verbindungen ElNR analoge Reaktivität zeigen. Erwartungsgemäß reagiert Thallium(I)-*tert*-butoxid glatt mit Zinn(II)-*tert*-butoxid in einer 3+2-Addition [Gl. (q)]^[59]. Die verzerrt trigonal-bipyramidal Struktur des SnO_2Tl -Gerüsts von **52** ist in Abbildung 7 gut zu erkennen.

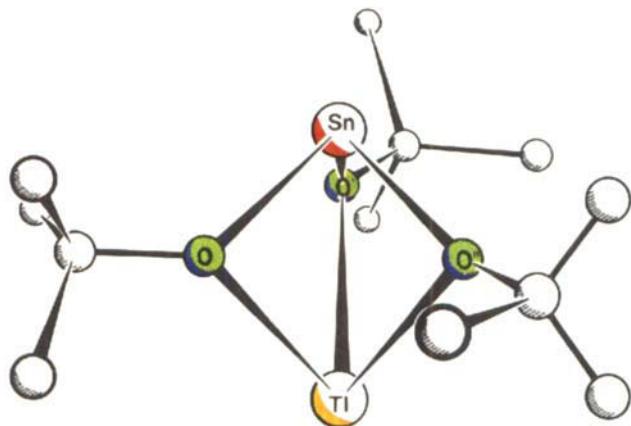
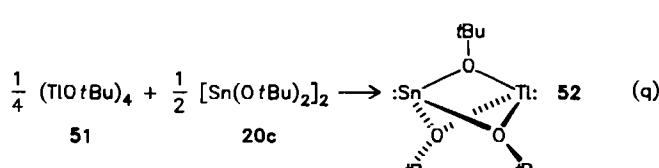
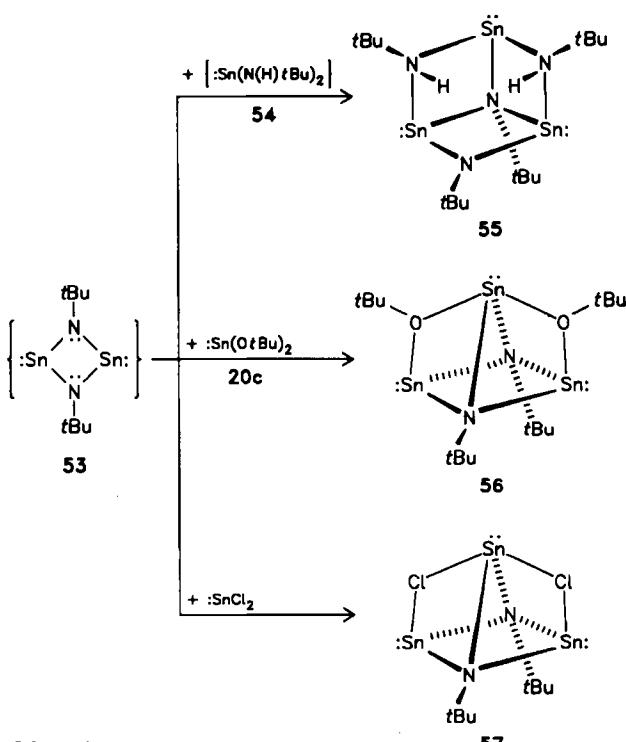


Abb. 7. Struktur von **52** im Kristall [59].

4.2.3. 3+3- und 3+4-Additionen

Trifunktionelle Systeme mit einem sauren und zwei basischen Zentren reagieren je nach Stärke der basischen Zentren unterschiedlich: Während z. B. **14b** mit $\text{SnN}t\text{Bu}$ im Molverhältnis 1:1 zu **47** reagiert, setzt sich **20c** mit zwei Äquivalenten $\text{SnN}t\text{Bu}$ um. Zwei $\text{SnN}t\text{Bu}$ -Moleküle lassen sich als Vierring **53** schreiben, der über zwei saure und zwei basische Zentren verfügt und isoelektronisch zu Cyclobutadien ist. Schema 4 zeigt Abfangreaktionen für **53** mit unterschiedlichen trifunktionellen Molekülen. Während mit dem instabilen **54** unter 3+3-Addition der secnor-cubanartige Tricyclus **55**^[42a, 60] entsteht (eine Ecke des Würfels fehlt), addieren sich alle vier Zentren von **53** an die drei Zentren von **20c**, so daß im Produkt **56** eines der Sn-Atome vierfach koordiniert ist^[61]. Der unterschiedliche Aufbau von **55** und **56** (das zentrale siebenatomige Gerüst von **56** kann als zwei flächenverknüpfte Bipyramiden interpretiert werden) ist auf die Vierbindigkeit von Stickstoff



Schema 4.

bzw. Dreibindigkeit von Sauerstoff zurückzuführen. Auch **57** entsteht über eine 4 + 3-Addition^[36, 56]. Laut Röntgen-Strukturanalyse sind im Kristall die molekularen Einheiten **57** zu einem Polymer zusammengewachsen: Eines der beiden Cl-Atome jeder Einheit verbrückt zwei benachbarte λ^3 -Sn-Atome und ist damit quadratisch-planar koordiniert (Abb. 8).

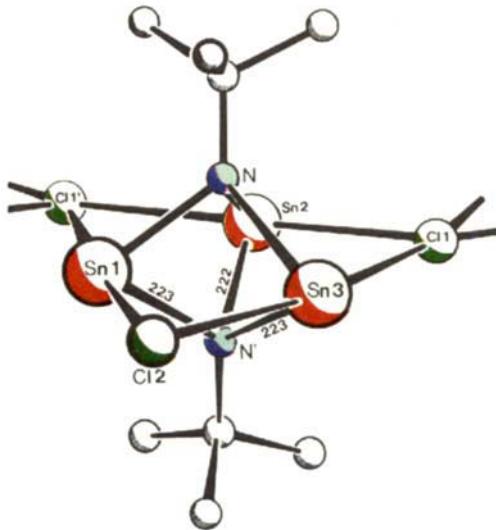
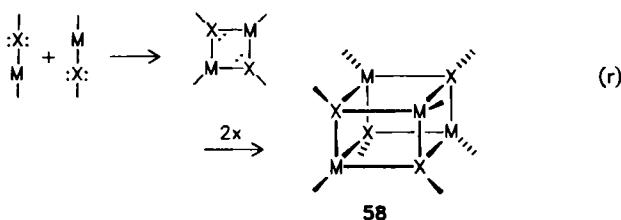


Abb. 8. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **57** [36, 57]. Die lokale Symmetrie der $\text{Sn}_3(\text{NtBu})_2\text{Cl}_3$ -Einheit kommt D_{3h} sehr nahe.

4.2.4. 2 + 2 + 2 + 2- bzw. 4 + 4-Additionen

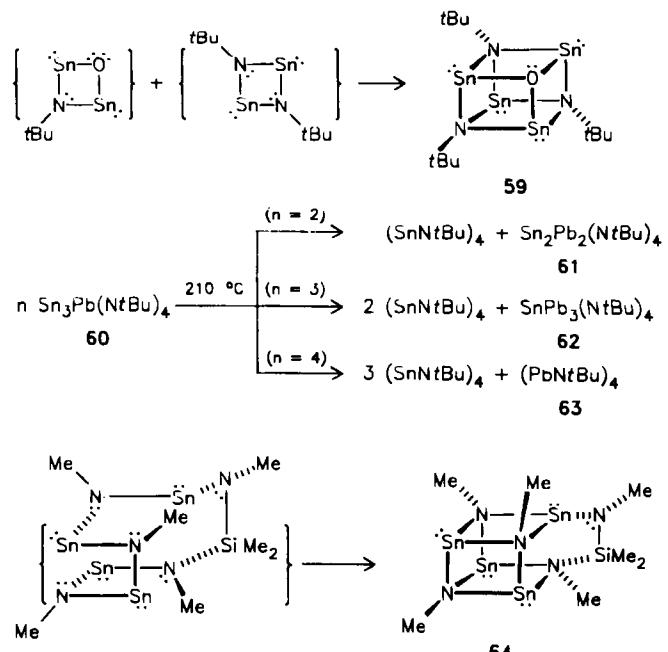
Es gibt viele Moleküle mit Cubanstruktur, deren Bildung man im allgemeinen auf die Reaktion doppelt ungesättigter Säure-Base-Systeme zurückführt. Hierzu gehören Organoberylliumalkoholate (RBeOR'_4)^[62], Iminoalane ($\text{R}'\text{AlNR}_4$)^[63] und Thallium(I)-alkoholate (TiOR_4)^[58]. Man nimmt an, daß zunächst zwei monomere Einheiten einen Vierring bilden und daß sich dann zwei Vierringe als Cuban **58** koordinativ vollends absättigen [Gl. (r)].



Bei leichten Elementen und wenig voluminösen Substituenten können auch höhere Oligomere als Tetramere entstehen^[64], während bei schweren Elementen (besonders bei niedrigwertigen Metallen mit einem „inerten“ s-Elektronenpaar) wegen der bevorzugten Verwendung reiner p-Orbitale für Bindungen^[35b, 36] nur würfelförmige Anordnungen gefunden werden. Analog kann auch die Genese der tetrameren Iminogermylene (z. B. $(\text{GeNtBu})_4$)^[23a, 65], Iminostannylene (SnNR_4)₄ ($\text{R} =$ Isopropyl, 1,1-Dimethylhydrazyl)^[42b], *tert*-Butyl^[42a, 44], Benzyl^[44] und Iminoplumbylene (z. B. $(\text{PbNtBu})_4$)^[23a] beschrieben werden (vgl. auch Abb. 5).

Neben diesen „homogenen“ Oligomeren doppelt ungesättigter Säure-Base-Systeme gibt es auch eine Reihe ge-

mischter Verbindungen aus „Scrambling“-Reaktionen oder durch formale intramolekulare 4 + 4-Addition (z. B. zu **64**). In Schema 5 sind einige Vertreter aufgeführt, wobei für die genauen Synthesebedingungen auf die Literatur verwiesen sei (**59**)^[44, 66, 67], **60**–**63**^[23a], **64**^[53]. Abbildung 9 zeigt die Struktur des dem Basketan^[68] analog gebauten Moleküls **64**.



Schema 5.

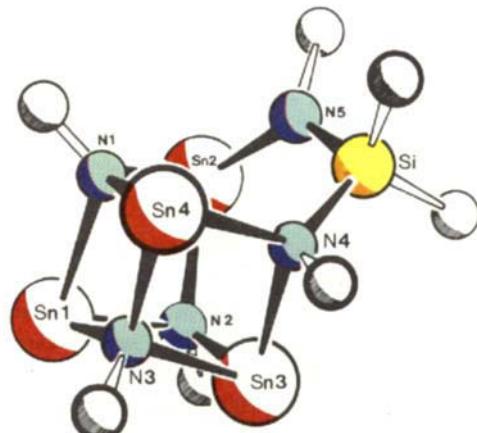


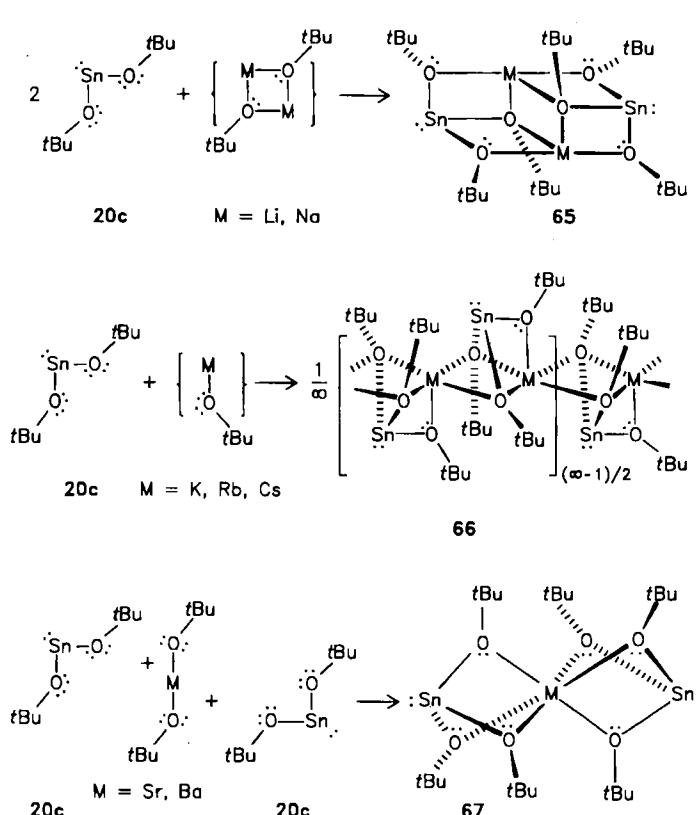
Abb. 9. Struktur von **64** im Kristall [53].

4.2.5. Additionen unter mehrfacher Beteiligung von sauren und basischen Zentren

Alkoholate der Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe sind teilweise oligomere Molekülverbindungen, in denen die Metallatome bestrebt sind, sich durch Koordination möglichst vieler O-Atome elektronisch abzusättigen^[69, 70]. Sie sollten daher ideal geeignet sein für Additionsreaktionen mit trifunktionellen Säure-Base-Systemen. Dieses läßt sich durch Umsetzung der Metall-*tert*-butoxide mit Zinndi-*tert*-butoxid verifizieren (Schema 6).

Laut Röntgen-Strukturanalyse sind in **65**^[71] die Alkalimetallatome vierfach, die Sn-Atome dreifach und die O-Atome dreifach oder vierfach koordiniert. Der Polycyclus $\text{Sn}_2\text{O}_6\text{M}_2$ besteht aus zwei flächenverknüpften seco-norcubanartigen Anordnungen. Dagegen entstehen bei der Umsetzung von **20c** mit den Alkoholaten der schweren Alkalimetalle Polymere **66**, die sich aus trigonal-bipyramidalen Einheiten $\text{Sn}(\text{OtBu})_3\text{M}$ zusammensetzen und in denen das

41 näher ausgeführt werden soll [Gl. (s)]^[29]. **41A** steht mit **41B** im Gleichgewicht, was durch die Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **41** belegt wird. Die Valenzisomerisierung von **41** wird durch die Konkurrenz von N2 und N1 um eine Koordinationsstelle an einem weiteren Al-Atom ausgelöst (weitergehende Diskussion siehe^[29]). Ähnliche Konkurrenzsituationen führen zu einem dynamischen Verhalten von **39**^[39], **55**^[60] und **64**^[53].

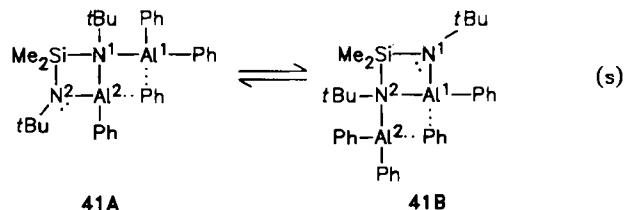


Schema 6.

von fünf O-Atomen umgebene Alkalimetallatom die Käfige verknüpft (vgl. dagegen **52**)^[71]. Der größere Atomradius (und eventuell die Zugänglichkeit von d-Orbitalen) führt zu dieser höheren Koordinationszahl bei K, Rb und Cs. Aus **20c** und Strontium- oder Bariumalkoholat entsteht durch $3+3+3$ -Addition **67** mit sechsfach koordiniertem Erdalkalimetall ($\text{Mg}(\text{OtBu})_2$ und $\text{Ca}(\text{OtBu})_2$ reagieren nicht)^[72].

5. Eigenschaften der Metallapolycyclen

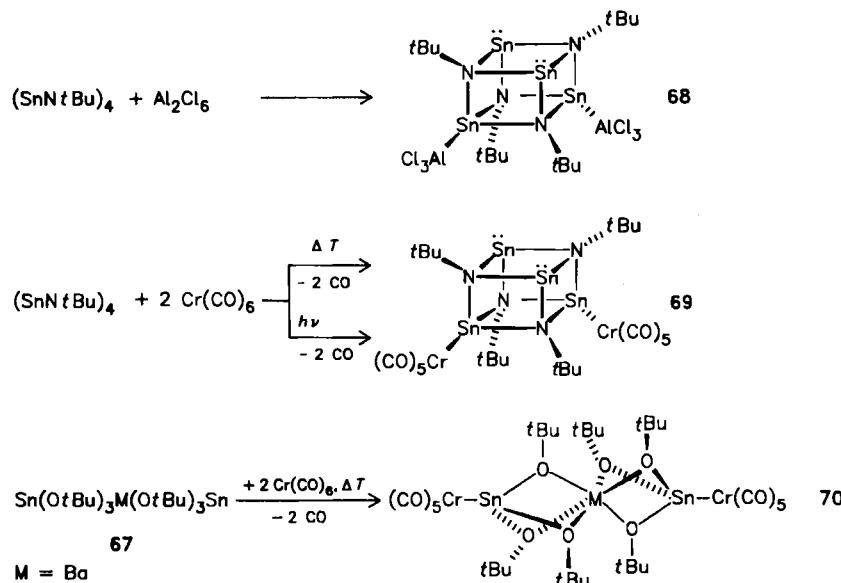
Die in Abschnitt 4 beschriebenen Polycyclen sind thermisch um so stabiler, je höher symmetrisch das Gerüst und je isotroper die Verteilung der Liganden ist: Während z. B. $(\text{SnNtBu})_4$ bis über 250°C ohne Zersetzung erhitzt werden kann, zerfällt **47** bei 210°C innerhalb weniger Stunden in **14b** und $(\text{SnNtBu})_4$ ^[42a]. Enthalten Moleküle neben den aneinander gebundenen Donor- und Acceptorgruppen zusätzliche basische Zentren, die koordinativ nicht abgesättigt sind, z. B. die dreibindigen N-Atome in **39**, **41**, **55** und **64**, so kann dies zu Valenzisomerisierungen führen, wie an



Die von uns gewählte Beschreibung der Verbindungen aus Abschnitt 4 als Polycyclen folgt zwanglos aus dem Modell, mit dem wir ihr Entstehen zu deuten versuchen. Stellt man dagegen die Anhäufung von Metallatomen in diesen Verbindungen in den Mittelpunkt, könnte man auch Bindungsmodelle diskutieren, bei denen der Metallcluster^[73] das zentrale Bauelement ist und die Nichtmetall-Liganden die Ladung neutralisieren. Es gibt jedoch weder strukturelle noch spektroskopische Hinweise^[44], die dieses Modell besonders stützen.

Polycyclen, die niedrigwertige Metalle enthalten, sollten über die freien Elektronenpaare dieser Metallatome als Elektronendonoren wirken können. Da die schweren Metalle auch als Elektronenacceptoren fungieren können, ist es denkbar, daß unter besonderen Bedingungen die Polycyclen zu Koordinationspolymeren mit Metall-Metall-Wechselwirkungen zusammentreten. Bisher haben wir nur eine Verbindung gefunden, bei der im Kristall Sn-Atome als Acceptor und zugleich als Donoren auftreten: Für $(\text{SnNNMe}_2)_4$ ^[42b] findet man ein gewelltes Band aus nahezu äquidistanten Sn-Atomen, unabhängig davon, ob die Abstände zwischen den Molekülen oder innerhalb der Moleküle betrachtet werden. $(\text{SnNNMe}_2)_4$ ist im Unterschied zu den anderen, in van-der-Waals-Packungen kristallisierenden, farblosen Iminostannylen rot und zersetzt sich oberhalb von 50°C in β -Zinn, Stickstoff, Methan, Ethan und Dimethylamin.

Während bei $(\text{SnNNMe}_2)_4$ außer Metall-Metall-Wechselwirkungen auch andere Modelle zu diskutieren sind^[42b], findet man in den Verbindungen **68**, **69** und **70** (Schema 7) eine Bestätigung dafür, daß die niedrigwertigen Metallatome als Basen gegenüber starken Lewis-Säuren wie AlCl_3 , oder gegenüber Übergangsmetallfragmenten auftreten können. **68**^[74] ist das erste chemisch und strukturell gesicherte Addukt einer Zinn(II)-Verbindung an eine Hauptgruppenmetall-Lewis-Säure. Verblüffend ist der einfache Zugang zu einer derartigen Verbindung, die einen neuen Typ von Metall-Metall-Bindung enthält. Die Sn-Cr-Bindung in **69** dagegen ist aus anderen Beispielen bereits bekannt^[75, 76]. In **68** und **69**^[77] sind nur zwei Metallfragmente an das tetramere Iminostannylen gebunden. Weder unter drastischen Bedingungen noch durch Ersatz von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ ist uns bisher die Synthese



Schema 7.

eines Moleküls mit Metallfragmenten an allen vier Sn-Atomen gelungen^[77].

Besonders zukunftsweisend erscheint uns die Reaktion, die zum Polycyclus **70** führt. Seine Struktur ist in Abbildung 10 wiedergegeben. Die Verlängerung einer linearen

tential an einigen Umsetzungen von **14b** mit organischen Molekülen gezeigt (Schema 8). Dabei können aufgrund der niedrigen Oxidationsstufe des Sn-Atoms neben Additions- auch Redoxreaktionen ablaufen (weitere Redoxreaktionen siehe^[80]).

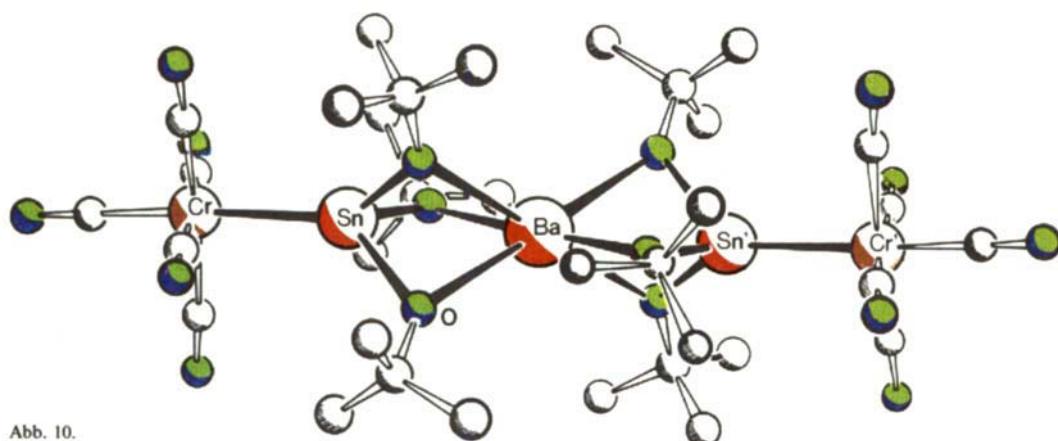
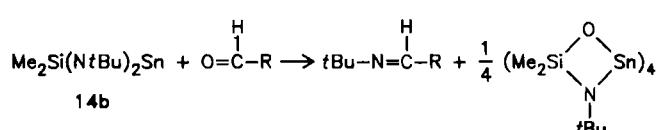


Abb. 10.
Struktur von **70** im Kristall [78].

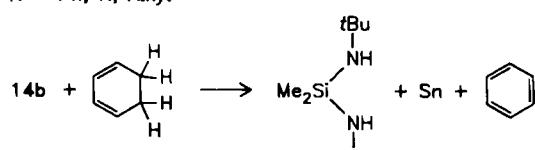
Metallatomkette von drei auf fünf Glieder^[78] ist als Reaktionsprinzip beliebig ausbaubar, wie vorläufige weitere Untersuchungen zeigten.

6. Schlußbetrachtungen

In der Technik konzentriert sich das Interesse an Hauptgruppenmetallen im allgemeinen auf die Elemente und auf Ionen, die diese Metalle in Festkörpern oder Lösungen bilden können. Mit Ausnahme der Organometallverbindungen^[79] und anderer spezieller Verbindungen wie Metallaalkoxidien^[69] oder Metallamiden^[18, 69] spielen hier molekulare Verbindungen nur eine bescheidene Rolle. Die in diesem Beitrag vorgestellten Metallacyclen und -polycyclen sind bemerkenswert, weil sie den „Transfer“ des Metallatoms in unpolare Lösungsmittel ermöglichen und damit die Voraussetzung zur Reaktion mit anderen Molekülen in homogener Phase schaffen. Beispielhaft und über den engeren Themenkreis hinausgehend sei dieses Synthesepro-



R = Ph, H, Alkyl



Schema 8.

Durch Umsetzung von **14b** mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden wird die Carbonyl- in eine *tert*-Butyliminogruppe umgewandelt^[81]. Der Startschritt dieser

quantitativen Reaktion ist die 2+2-Addition der polaren C=O-Bindung an eine der Sn–N-Bindungen von **14b**^[81]. Bei der Darstellung von Ethen-Derivaten aus Dibromalkanen fungiert das Sn-Atom als Halogenacceptor und wird dadurch oxidiert^[82]. Die Möglichkeit, **14b** als Oxidationsmittel einzusetzen, ist schließlich mit der Umwandlung von Hexadien in Benzol gezeigt^[37a].

Den an den geschilderten Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern (siehe Literaturzitate) danke ich für ihre engagierte Mitarbeit. Dem Fonds der chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Gremium, das spezielle Forschungsmittel des Landes Niedersachsen vergibt, und der Hoechst AG danke ich für die zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewährte Unterstützung.

Eingegangen am 6. Juni,
veränderte Fassung am 14. August 1986 [A 591]

- [1] a) Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 33. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 239; b) V. Gutmann: *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York 1978.
- [2] Viergliedrige Ringe: a) A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3574; b) Z. *Naturforsch. B* 33 (1978) 43; c) H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 377 (1970) 1; d) T. C. Barthe, A. Haaland, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 29 (1975) 273; e) K. Onzonijs, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler, J. Weidlein, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 504 (1983) 67; f) W. E. Dorogy, E. P. Schramm, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1982) 187.
- [3] Sechsgliedrige Ringe: a) K. N. Semenenko, E. B. Lobkovskii, A. L. Dorosinskii, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* 13 (1972) 696; b) G. M. McLaughlin, G. A. Sim, J. O. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2197; c) J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1972) 285.
- [4] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 191; b) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5667.
- [5] a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 229; b) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 581.
- [6] A. G. Brook, J. W. Harris, I. Lennon, M. J. ElSheikh, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 83.
- [7] a) R. West, M. J. Fink, J. Michel, *Science (Washington)* 214 (1981) 1343; b) R. West, *ibid.* 225 (1984) 1109; c) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* 3 (1984) 333; d) J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 892.
- [8] a) L. E. Gusein'nikov, M. C. Flowers, *J. Chem. Soc. B* 1968, 419; b) C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* 66 (1974) 29; c) P. Boudjouk, L. H. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 54.
- [9] a) R. P. Gaspar, *React. Intermed.* 3 (1985) 333; b) M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.* 118 (1985) 107; zit. Lit.
- [10] J. March: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York 1985, S. 745–779; zit. Lit.
- [11] G. Odian: *Principles of Polymerisation*, McGraw-Hill, New York 1970.
- [12] a) P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232; b) *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 149; c) B. Coleman, M. Jones, Jr., *Rev. Chem. Intermed.* 4 (1981) 297.
- [13] Darstellung: a) J. Pump, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* 75 (1963) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 364; b) D. Ya. Zhinkin, G. K. Korneeva, N. N. Korneev, M. V. Sobolesskii, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* 36 (1966) 360.
- [14] Struktur: G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2279.
- [15] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 498.
- [16] a) R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 618; b) M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 131.
- [17] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3. Aufl., Harper & Row, New York 1983, S. 824–836.
- [18] Übersicht über Verfahren zur Darstellung von Metallamiden: M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Horwood, Chichester 1980.
- [19] 9a–c: M. Veith, J. Böhnlein, unveröffentlicht.
- [20] 10a: a) F. Töllner, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1985; b) M. Veith, F. Töllner, H. Feuerhake, unveröffentlicht.
- [21] 12a–c: M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1600.
- [22] 13a: siehe [16b]; die Ausbeute kann auf 95% gesteigert werden: J. Pöhlmann, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1986.
- [23] a) 14a, c: M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375; b) 14b: M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.
- [24] 15a–d: a) B. Bertsch, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1986; b) M. Veith, B. Hoppe, V. Huch, 20. GDCh-Hauptversammlung, Heidelberg 1985, Referat D 2.10.
- [25] Definition der Elektronegativität von L. Pauling; Zahlenwerte: L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 215.
- [26] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 7.
- [27] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1.
- [28] P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta* 34 (1979) L255.
- [29] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 272.
- [30] Schwächere koordinative Bindungen zu Sn bzw. Sb⁺ benachbarter Moleküle brauchen in erster Näherung nicht berücksichtigt zu werden.
- [31] M. F. Lappert, P. P. Power, M. J. Slade, L. Hedberg, K. Hedberg, V. Shomaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 369.
- [32] a) D. N. Reinhoudt, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21 (1977) 253; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80 (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 321.
- [33] J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2086.
- [34] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) 119.
- [35] a) M. Veith, *J. Organomet. Chem. Libr.* 12 (1981) 319; b) M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1; c) M. Veith, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 940; d) *Nova Acta Leopold.* 264 (1985) 321.
- [36] M. Veith, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 179.
- [37] a) M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 219; b) unveröffentlicht.
- [38] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, unveröffentlicht.
- [39] M. Veith, P. Hobein, unveröffentlicht.
- [40] a) 20a: E. O. Fischer, H. Gruber, *Z. Naturforsch. B* 11 (1956) 423; b) 20b: P. Foley, M. Zeldin, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2264; c) 20c: siehe [37a]; d) 20d: W.-W. du Mont, M. Grenz, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1045.
- [41] a) K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 39 (1972) C52; b) A. Meller, C. P. Gräbe, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2020.
- [42] a) M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2581; b) M. Veith, G. Schlemmer, *ibid.* 115 (1982) 2141.
- [43] M. Veith, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2536.
- [44] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1054.
- [45] M. Veith, G. Schlemmer, M.-L. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 157.
- [46] T. Kauffmann, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 109.
- [47] M. P. Periasamy, H. M. Walbersky, *Org. Prep. Proced. Int.* 11 (1979) 293.
- [48] a) Siehe [17], S. 843; b) H. Schmidbaur, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13 (1969) 167.
- [49] M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 161; *ibid.* 308 (1986) 263.
- [50] K. Fukui, *Angew. Chem.* 94 (1982) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 801.
- [51] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965; b) H. Irmgartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.
- [52] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [53] M. Veith, M. Grosser, O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 27.
- [54] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 459 (1979) 208.
- [55] M. Veith, A. Müller, V. Huch, unveröffentlicht.
- [56] V. Huch, *Dissertation*, Braunschweig 1984.
- [57] a) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 111; b) J. Michl (Austin, TX (USA)), persönliche Mitteilung.
- [58] a) L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Chem.* 24 (1962) 52; b) H. Schmidbaur, M. Bergfeld, F. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363 (1968) 73.
- [59] M. Veith, R. Rösler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 858.
- [60] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 20.
- [61] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 96 (1984) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 158.
- [62] G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc. A* 1968, 477.
- [63] a) S. Cucinella, G. Dozzi, C. Busetto, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 233; b) H. Nöth, P. Wolfhardt, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 697; c) G. Del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 281.
- [64] a) P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1433; b) G. Del Piero, M. Cesari, G. Parego, S. Cucinella,

- E. Cernia, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 289; c) S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1206.
- [65] Die tetramere Struktur von $(\text{GeNtBu})_4$ konnte unabhängig durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt werden: G. M. Sheldrick, A. Meller (Göttingen), persönliche Mitteilung.
- [66] M. Veith, H. Lange, *Angew. Chem.* 92 (1980) 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 401.
- [67] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 144.
- [68] S. Masamune, H. Cuts, M. G. Hogben, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1017.
- [69] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal-Alkoxides*, Academic Press, New York 1978.
- [70] *tert*-Butyloxide: a) G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1257; b) E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, *Angew. Chem.* 79 (1967) 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 801; c) E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3777.
- [71] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1071.
- [72] M. Veith, D. Käfer, V. Huch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 375.
- [73] a) H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; b) D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 432.
- [74] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 97 (1985) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 223.
- [75] M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4529.
- [76] a) D. Uhlig, H. Behrens, E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 401 (1973) 233; b) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 199; c) W. W. du Mont, B. Neudert, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2267; d) A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1486.
- [77] M. Veith, J. Fischer, V. Huch, unveröffentlicht.
- [78] M. Veith, D. Käfer, V. Huch, unveröffentlicht.
- [79] a) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* 3 (1965) 365; b) J. P. Oliver, *ibid.* 15 (1977) 235; c) E. Ashby, *Q. Rev. Chem. Soc.* 21 (1967) 256; d) R. Köster, P. Binger, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7 (1965) 263; e) E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 15; f) I. Fleming, *ibid.* 10 (1981) 83; g) A. G. Davies, P. J. Smith, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 1.
- [80] a) M. Veith, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446 (1978) 227; b) M. Veith, O. Recktenwald, E. Humpfer, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 14; c) M. Veith, V. Huch, J. P. Majoral, G. Bertrand, G. Manuel, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4219; d) M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 513 (1984) 89.
- [81] M. Veith, M. Grosser, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 247.
- [82] M. Veith, A. Müller, unveröffentlicht.