

- [7] 3: 250 MHz-¹H-NMR (²H₂O): δ = 0.74 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 1.04 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.71 (quint., J = 7.0 Hz, 2H), 2.46 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.58 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.71 (sept., J = 7.0 Hz, 1H), 3.12 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.46 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 3.71 (ABX, J = 9 Hz, J_{HP} = 4 Hz, 2H), 4.02 (s, 1H), 4.26 (m, 2H), 6.19 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.57 (s, 1H).
- [8] Die Abhängigkeit von Coenzym B₁₂ wurde nur für die Umsetzung des natürlichen Thioester-Substrates **1** nachgewiesen.
- [9] Präpariert durch Ultraschallaufschluß der Zellen, Zentrifugation, „batch“-Adsorption des Überstandes an DEAE-Cellulose und Fällung mit Ammoniumsulfat.
- [10] 4 (enzymatisch hergestellt): 250 MHz-¹H-NMR (²H₂O): δ = 0.74 (s, 3H), 0.84 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.88 (s, 3H), 1.52 (sext., J = 7.4 Hz, 2H), 1.71 (quint., J = 7.0 Hz, 2H), 2.46 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 2.48 (t, 2H), 2.53 (t, 2H), 3.12 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.46 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 3.71 (ABX, J = 9.4 Hz, J_{HP} = 5 Hz, 2H), 4.02 (s, 1H), 4.26 (m, 2H), 6.19 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.57 (s, 1H).
- [11] Ein kleiner Teil des Isobutyryl-CH₂-iso-CoA wurde durch Chromatographie abgetrennt. Laut ¹H-NMR-Spektrum war es frei von *n*-Butyryl-CH₂-iso-CoA.
- [12] In vier Inkubationsansätzen (zwischen 1 und 16 h) erhielt man immer dasselbe Verhältnis.
- [13] Die Reaktionsprodukte wurden nach Hydrolyse ausgeethert und das Verhältnis Isobuttersäure/Buttersäure durch Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie bestimmt.
- [14] H. Towbin, T. Staehelin, J. Gordon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 4350.

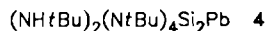
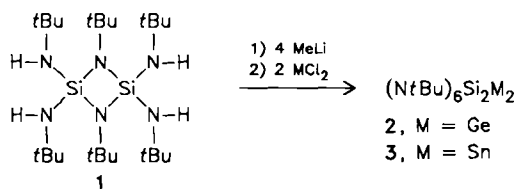
Polycyclische Silylamide von Ge^{II} und Sn^{II} mit unterschiedlichen Strukturen – Bis(germandiyl) versus Distannat**

Von Michael Veith* und Richard Lisowsky

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Unterschiedliches Koordinationsverhalten homologer Elemente in gleichartigen Verbindungen kann unter anderem durch Unterschiede der Elektronegativität und/oder der Atomgröße hervorgerufen werden. Wir berichten hier über den Einbau von jeweils zwei Germanium(II)- oder Zinn(II)-Atomen in das Cyclodisilazan **1**; die weitreichenden Strukturunterschiede der Produkte **2** bzw. **3** führen wir auf spezielle Ringspannungseffekte zurück.

Aufbauend auf Untersuchungen zur Chemie niederwertiger Hauptgruppenelemente^[2] haben wir das Tetralithiumsalz von **1**^[3] mit zwei Äquivalenten des Dioxanadduktes von Germaniumdichlorid sowie mit den Dichloriden von Zinn und Blei umgesetzt.



Bei der Reaktion mit PbCl₂ kann in geringen Ausbeuten eine Verbindung isoliert werden, die nur ein Bleiatom enthält und laut Elementaranalyse als **4** zu formulieren ist (aufgrund ihrer hohen Zersetzlichkeit entzog sie sich weiterer physikalisch-chemischer Charakterisierung).

Die in guten Ausbeuten isolierten Verbindungen **2** und **3** sind analog zusammengesetzt, haben die erwarteten Molmassen in Benzol und zersetzen sich nicht in der Gasphase unter reduziertem Druck (Massenspektren). Die ¹H-

NMR-Spektren von **2** und **3** bestehen aus zwei Singulets im Integrationsverhältnis 2 : 1 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige Daten zur Struktur von **2** und **3**.

	2	3
<i>M</i> , (exp. in Benzol/ber.)	620/628.08	710/720.30
¹ H-NMR (δ-Werte)	1.49 (18 H, <i>r</i> Bu), 1.57 (36 H, <i>r</i> Bu)	1.49 (36 H, <i>r</i> Bu), 1.52 (18 H, <i>r</i> Bu)
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ <i>nm</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [pm]	957.7(9)	915.1(9)
<i>b</i> [pm]	957.7(9)	1931(2)
<i>c</i> [pm]	1753(2)	994(1)
β [°]	90	111.1(1)
<i>V</i> [10 ⁶ · pm ³]	1608	1639
<i>Z</i>	2	2
gemessene Reflexe	775	1952
(<i>F</i> < 2σ)	203	341
Parameter	55	262
<i>R</i> (<i>r</i> _w)	0.056 (0.069)	0.038 (0.029)
Gewichtsschema	<i>k</i> ₁ 1.000	0.7583
<i>W</i> = <i>k</i> ₁ /(σ ² _{<i>F</i>} + <i>k</i> ₂ · <i>F</i> ²)	<i>k</i> ₂ 0.01819	0.000173

Die Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3** (Tabelle 1) zeigen, daß trotz analoger Zusammensetzung die Strukturen beider Verbindungen grundverschieden sind (Abb. 1): **2** ist ein Dispirosystem der kristallographischen Punktsymmetrie *mm*2 (*C*_{2v}) mit erstmalig zwei isolierten Ger-

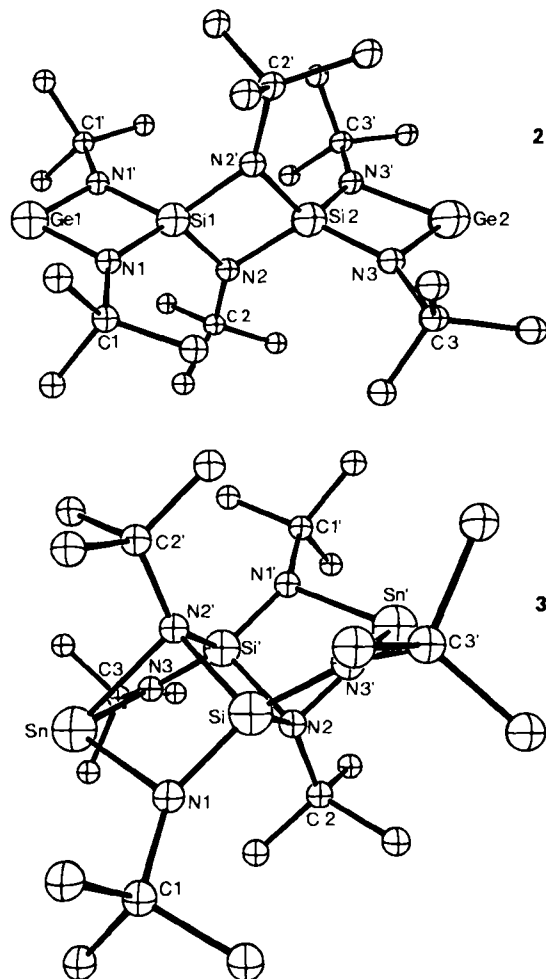


Abb. 1. Strukturen der Verbindungen **2** und **3** im Kristall. Einige (meist gemittelte) Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **2**: N-Ge 185.6(6), N1,3-Si 173.4(3), N2-Si 174.9(1); N-Ge-N 80.9(3), N1,3-Si-N1',3' 88.0(2), N2-Si-N2' 85.9(1). – **3**: N-Sn 224.7(9), N1,3'-Si 166.8(1), N2,2'-Si 181.0(4); N1-Sn-N3 110.8(2), N1,3-Sn-N2 70.7(2), N2-Si-N2' 86.7(3), N1-Si-N3' 142.2(9) [10].

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

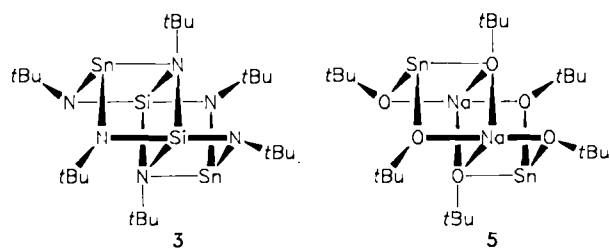
[**] Cyclische Diazastannylene, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: [1].

mandiyleinheiten in einem Molekül (vgl. auch ^[4,5]; ein Digermantetrayl mit formaler Oxidationsstufe +1 der beiden Germaniumatome wurde vor kurzem beschrieben^[6]); **3** ist dagegen ein Pentacyclus der kristallographischen Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_1) mit dreifach koordinierten Zinnatomen. Formal erfolgt der H/Ge-Austausch in **1** unter Verknüpfung der am selben Siliciumatom gebundenen Stickstoffatome; somit enthält **2** zwei Spirozentren und linear angeordnete Silicium- und Germaniumatome. Beim formalen H/Sn-Austausch werden dagegen die Stickstoffatome *unterschiedlicher* Siliciumatome verbrückt. Hierdurch kommen die Zinnatome den Stickstoffatomen N2 und N2' nahe, so daß sich eine zusätzliche $\lambda^4\text{N}-\lambda^3\text{Sn}$ -Bindung bilden kann. Das pentacyclische $\text{Sn}_2\text{N}_6\text{Si}_2$ -Gerüst läßt sich als zwei seco-Norcubeinheiten mit einer gemeinsamen Fläche (Si_2N_2) beschreiben.

Bei den Bindungslängen und -winkeln von **2** und **3** fallen folgende Besonderheiten auf (vgl. Abb. 1):

- 1) Die Si-N-Abstände im zentralen Si_2N_2 -Vierring sind bei **2** erwartungsgemäß kürzer als bei **3**, entsprechend den unterschiedlichen Koordinationszahlen von N2 in **2** (drei, sp^2 -Hybridisierung) und in **3** (vier, sp^3).
- 2) Die Abstände Si1-N1, Si2-N3 sind in **2** länger als Si-N1, Si-N3' in **3**. Dies läßt darauf schließen, daß die benachbarte Sn-N-Bindung stärker polar als die benachbarte Ge-N-Bindung ist, in Einklang damit, daß Germanium eine höhere Elektronegativität als Zinn aufweist^[7].
- 3) Die Ge-N-Bindung in **2** ist im Vergleich zu der im ebenfalls monomeren Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-germanium (188.5 pm)^[4] kurz, was mit zusätzlichen $\text{p}\pi \rightarrow \text{p}\pi$ -Bindungsanteilen ($\text{N} \rightarrow \text{Ge}$) erklärbar ist. Alle Sn-N-Bindungen in **3** sind etwa gleich lang; ihre Länge läßt sich gut mit derjenigen von typischen $\lambda^3\text{Sn}-\lambda^4\text{N}$ -Bindungen wie in $\text{Sn}_4(\text{NtBu})_4$ ($\text{Sn}-\text{N} = 220\text{ pm}$) vergleichen^[8].

Der Bindungswinkel N1-Si-N3' in **3** (Abb. 1) ist für ein vierbindiges Siliciumatom extrem groß, was auf große sterische Zwänge schließen läßt. **3** ist isoelektronisch und isostrukturell zu Natrium(*tert*-butoxy)stannat **5**^[9]. Während



jedoch Natrium als elektropositives Element sich der aufgezwungenen Spannung im Stannat **5** relativ gut anpassen kann (Winkel O-Na-O „axial“ $177.9(2)^\circ$, „äquatorial“ $103.3(2)^\circ$), strebt das elektronegativere Silicium in **3** vergeblich Tetraederwinkel an (zum Vergleich: N1-Si-N3' 142.2° , N2-Si-N2' 86.7°).

Die unterschiedlichen Strukturen von **2** und **3** dürften mit den angesprochenen Spannungen im direkten Zusammenhang stehen. Da das Germaniumatom einen kleineren Radius als das Zinnatom hat, sollte die Verzerrung an den Siliciumatomen in **3** beim formalen Austausch von Sn durch Ge noch zunehmen. Das System ist offenbar nicht mehr stabil, und es weicht zur Dispiroverbindung **2** aus,

obwohl Germanium dadurch die elektronisch ungünstigere Koordinationszahl zwei erreicht.

Arbeitsvorschrift

1.8 g (3.7 mmol) **1** [**3**] werden in 20 mL Hexan/20 mL Diethylether tropfenweise mit 9.9 mL (15 mmol) einer 1.5 M Lösung von Methylolithium in Diethylether versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung auf -78°C abgekühlt. Man gibt 1.7 g (7.4 mmol) Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt [**11**], 1.4 g (7.4 mmol) wasserfreies Zinn(II)-chlorid oder 2.06 g (7.4 mmol) Blei(II)-chlorid zu, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 4 h. Das Reaktionsgemisch wird in allen drei Fällen im Hochvakuum von den Lösungsmitteln befreit; der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeuten: 1.86 g (71%) schwachgelbe Kristalle von **2** (150°C , Zers.), 1.63 g (61%) orangefarbene Kristalle von **3** (Zers. $>200^\circ\text{C}$) und 0.38 g (15%) tiefrote Kristalle von **4**.

Eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 3. Mai 1988 [Z 2686]

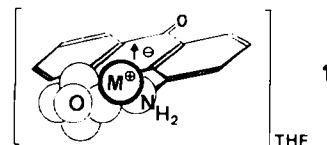
- [1] M. Veith, R. Lisowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560** (1988) 59.
- [2] M. Veith, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1.
- [3] R. Lisowsky, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988.
- [4] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 621.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **B37** (1982) 1375.
- [6] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 673.
- [7] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York 1983.
- [8] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **B38** (1983) 1054.
- [9] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **B41** (1986) 1071.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53094, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] W. P. Kolesnikov, V. I. Shiryayev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 584.

Isolierung und Struktur von $(\text{Fluorenon}^{\ominus})\{\text{Na}^+(\text{dme})_2\}_2$ – ein Prüfstein für Radikal-Kontaktionenpaare??

Von Hans Bock*, Hans-Friedrich Herrmann, Dieter Fenske und Helmut Goesmann

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Kontaktionenpaare $[\text{M}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}]_{\text{solv}}$ im gemeinsamen Lösungsmittel-Käfig, die in einem komplexen Widerspiel zwischen Coulomb-Anziehung und Einzelionen-Solvatation $\text{M}^{\oplus}_{\text{solv}} \cdots \text{A}^{\ominus}_{\text{solv}}$ entstehen und bekanntlich den Ablauf zahlreicher chemischer und biochemischer Reaktionen steuern^[2], sind durch vielfältige Messungen zweifelsfrei nachgewiesen worden^[1-3]. Hinweise auf ihre Struktur in Lösung liefern z. B. ENDOR-Untersuchungen^[1,3] an Radikalsalzen wie dem von 1-Aminoanthrachinon (vgl. **1**)^[1], für



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H.-F. Herrmann, Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Goesmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 4. Mitteilung: [1].