

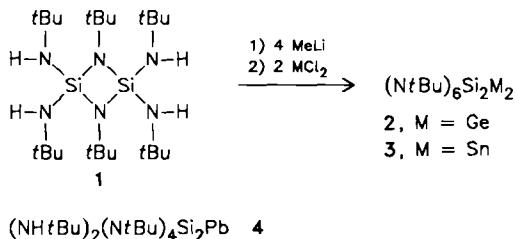
- [7] 3: 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.74$  (s, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 1.04 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6 H), 1.71 (quint,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 2.46 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 2.58 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 2.71 (sept,  $J = 7.0$  Hz, 1 H), 3.12 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H), 3.46 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2 H), 3.71 (ABX,  $J = 9$  Hz,  $J_{HP} = 4$  Hz, 2 H), 4.02 (s, 1 H), 4.26 (m, 2 H), 6.19 (d,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H).
- [8] Die Abhängigkeit von Coenzym B<sub>12</sub> 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-<sup>1</sup>H-NMR (<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.74$  (s, 3 H), 0.84 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 0.88 (s, 3 H), 1.52 (sext,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 1.71 (quint,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 2.46 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 2.48 (t, 2 H), 2.53 (t, 2 H), 3.12 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2 H), 3.46 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H), 3.71 (ABX,  $J = 9.4$  Hz,  $J_{HP} = 5$  Hz, 2 H), 4.02 (s, 1 H), 4.26 (m, 2 H), 6.19 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H).
- [11] Ein kleiner Teil des Isobutyryl-CH<sub>2</sub>-iso-CoA wurde durch Chromatographie abgetrennt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war es frei von n-Butyryl-CH<sub>2</sub>-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<sup>II</sup> und Sn<sup>II</sup> 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 niedrigerer Hauptgruppenelemente<sup>[2]</sup> haben wir das Tetralithiumsalz von 1<sup>[3]</sup> mit zwei Äquivalenten des Dioxanadduktes von Germaniumdichlorid sowie mit den Dichloriden von Zinn und Blei umgesetzt.



Bei der Reaktion mit PbCl<sub>2</sub> kann in geringen Ausbeuten eine Verbindung isoliert werden, die nur ein Bleiatom enthält und laut Elementaranalyse als 4 zu formulieren ist (aufgrund ihrer hohen Zersetzungslöslichkeit 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 <sup>1</sup>H-

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

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

	2	3
$M_r$ (exp. in Benzol/ber.)	620/628.08	710/720.30
<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ -Werte)	1.49 (18 H, tBu), 1.57 (36 H, tBu)	1.49 (36 H, tBu), 1.52 (18 H, tBu)
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_2nm$	$P2_1/c$
$a$ [pm]	957.7(9)	915.1(9)
$b$ [pm]	957.7(9)	1931(2)
$c$ [pm]	1753(2)	994(1)
$\beta$ [°]	90	111.1(1)
$V$ [ $10^6 \cdot \text{pm}^3$ ]	1608	1639
$Z$	2	2
gemessene Reflexe	775	1952
( $F < 2\sigma$ )	203	341
Parameter	55	262
$R$ ( $r_w$ )	0.056 (0.069)	0.038 (0.029)
Gewichtsschema	$k_1$ 1.000	0.7583
	$k_2$ 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 mm2 ( $C_{2v}$ ) mit erstmalig zwei isolierten Ger-

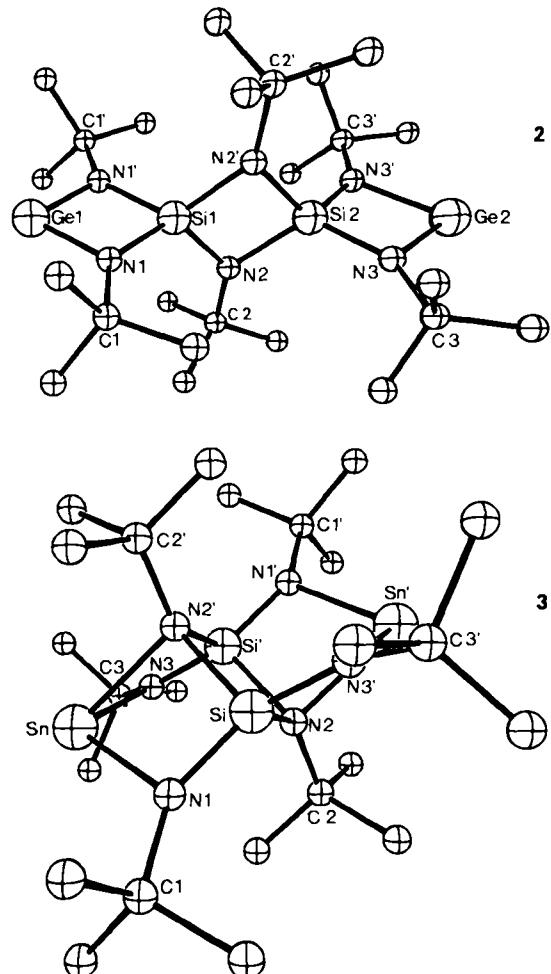


Abb. 1. Strukturen der Verbindungen 2 und 3 im Kristall. Einige (meist gemittelte) Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: 2: N-Ge 185.6(6), N1,3-Si 173.4(3), N2-Si 174.9(1); N-Ge-N 80.9(3), N1,3-Si-N1',3' 88.0(2), N2-Si-N2' 85.9(1). – 3: N-Sn 224.7(9), N1,3'-Si 166.8(1), N2,2'-Si 181.0(4); N1-Sn-N1 110.8(2),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

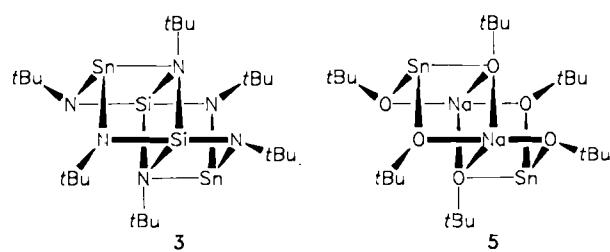
[\*\*] Cyclische Diazastannylene, 27. Mitteilung. – 26. Mitteilung: [1].

mandyleinheiten in einem Molekül (vgl. auch [4,5]; ein Di-germantetral mit formaler Oxidationsstufe +1 der beiden Germaniumatome wurde vor kurzem beschrieben<sup>[6]</sup>); **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-Norcubaneinheiten mit einer gemeinsamen Fläche ( $\text{Si}_2\text{N}_2$ ) beschreiben.

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

- 1) Die Si-N-Abstände im zentralen  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Vierring sind bei **2** erwartungsgemäß kürzer als bei **3**, entsprechend den unterschiedlichen Koordinationszahlen von N2 in **2** (drei,  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung) und in **3** (vier,  $\text{sp}^3$ ).
- 2) Die Abstände Si1-N1, Si2-N3 sind in **2** länger als Si1-N1, Si3-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<sup>[7]</sup>.
- 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)<sup>[4]</sup> kurz, was mit zusätzlichen  $\text{p}\pi \rightarrow \text{p}\pi$ -Bindungsanteilen (N $\rightarrow$ 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  $\text{Sn}_4(\text{N}t\text{Bu})_4$  ( $\text{Sn}-\text{N}=220$  pm) vergleichen<sup>[8]</sup>.

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**<sup>[9]</sup>. Während



jedoch Natrium als elektropositiv 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 $^\circ$ , N2-Si-N2' 86.7 $^\circ$ ).

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 röhrt 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%) orangegelbe Kristalle von **3** (Zers. > 200°C) und 0.38 g (15%) tiefrote Kristalle von **4**.

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

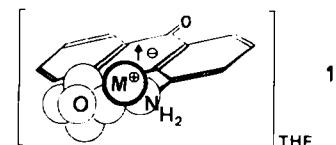
- [1] M. Veith, R. Lisowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 560 (1988) 59.
- [2] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.
- [3] R. Lisowsky, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988.
- [4] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 621.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1375.
- [6] H. H. Karsch, B. Deubelby, 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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] W. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1966, 584.

#### Isolierung und Struktur von $[(\text{Fluoren})^{\bullet\bullet}][\text{Na}^+(\text{dme})_2]_2$ – ein Prüfstein für Radikal-Kontaktionenpaare?\*\*

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

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Kontaktionenpaare  $[\text{M}^\bullet\text{A}^\bullet]_{\text{solv}}$  im gemeinsamen Lösungsmittel-Käfig, die in einem komplexen Widerspiel zwischen Coulomb-Anziehung und Einzelionen-Solvation  $\text{M}_{\text{solv}}^\bullet \cdots \text{A}_{\text{solv}}^\bullet$  entstehen und bekanntlich den Ablauf zahlreicher chemischer und biochemischer Reaktionen steuern<sup>[1-3]</sup>, sind durch vielfältige Messungen zweifelsfrei nachgewiesen worden<sup>[1-3]</sup>. Hinweise auf ihre Struktur in Lösung liefern z. B. ENDOR-Untersuchungen<sup>[1,3]</sup> an Radikalsalzen wie dem von 1-Aminoanthrachinon (vgl. 1)<sup>[11]</sup>, 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].