

tronen (vom Alkalimetall) in die 6p-Zustände aufgenommen werden.

Eine kritische Interpretation der aus thermischen Analysen ermittelten Zustandsdiagramme (siehe z. B. [11]) läßt weitere bisher unbekannte Alkalimetallamalgame mit Quecksilber-Clustern im Zusammensetzungsbereich um  $\text{MHg}$  ( $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) erwarten.

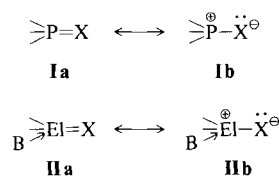
Eingegangen am 2. Mai 1989 [Z 3318]

- [1] H. J. Deiseroth, A. Strunck, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 128.
- [2] H. J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 687.
- [3] H. J. Deiseroth, A. Strunck, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 705.
- [5] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 277.
- [6] *Probenpräparation*: Goldfarbene, metallisch glänzende, luftempfindliche Einkristalle (Durchmesser einige Zehntel mm) von  $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$  erhielten wir aus Proben der Bruttozusammensetzung  $\text{RbHg}$  (Herstellung nach [1]) durch Tempern bei  $120^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Ampulle aus DURAN-Glas ( $l \approx 200\text{ mm}$ ,  $\varnothing \approx 20\text{ mm}$ );  $F_p = 157^\circ\text{C}$  (nach DTA-Untersuchung).
- [7] Kristallographische Daten für  $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ : Raumgruppe  $I4_1/a$  (Nr. 88),  $Z = 4$ ,  $a = 1665(3)$ ,  $c = 1813(4)\text{ pm}$ ,  $\mu = 627\text{ cm}^{-1}$ , CAD4-Einkristalldiffraktometer, Zimmertemperatur,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , Kristallabmessungen:  $0.30 \times 0.28 \times 0.51\text{ mm}$ , 2206 beobachtete, symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1261 mit  $I > 3\sigma(I)$ . Gütefaktoren  $R_{\text{aniso}} = 0.075$ ,  $R' = 0.128$  (rechnerische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [9]). Alle Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem NRCVAX [12] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54014, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. J. Deiseroth, N. E. Christensen, A. Stupperich, unveröffentlicht.
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* 39 (1983) 158.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 1556.
- [11] W. Biltz, F. Weibke, H. Eggers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 119.
- [12] The NRCVAX Crystal Structure System (PC-Version): E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.): *Crystallographic Computing 3*, Clarendon Press, Oxford 1985, S. 167–174.

## Eine durch N-Ge-Donorbindung stabilisierte Ge-S-Doppelbindung

Von Michael Veith\*, Sabine Becker und Volker Huch

Elemente höherer Perioden (Hauptquantenzahl  $n \geq 3$ ) scheinen Mehrfachbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel nur dann einzugehen, wenn d-Orbitale sich an der Stabilisierung des  $\pi$ -Systems beteiligen können oder Grenzstrukturen formulierbar sind, in denen das Elementatom eine positive und das Chalcogenatom eine negative Ladung trägt. Besonders bekannt ist dieser Bindungstyp bei Phosphor, bei dem er im allgemeinen mit den mesomeren Grenzstrukturen **1a** und **1b** beschrieben wird (Schema 1) [1]. Vor kurzem konnten



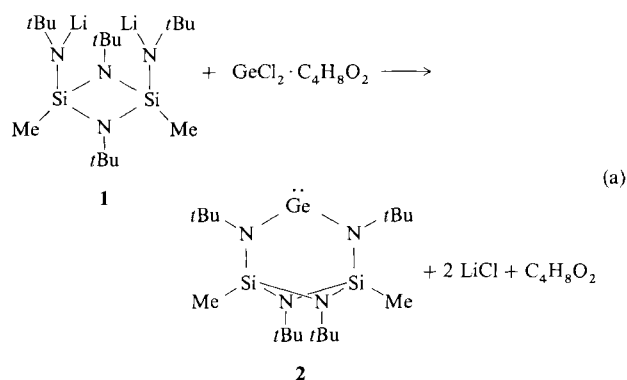
Schema 1.  $\text{X} = \text{O, S}$ ;  $\text{El} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{B} = \text{Base}$ .

[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. S. Becker, Dr. V. Huch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-6600 Saarbrücken 11

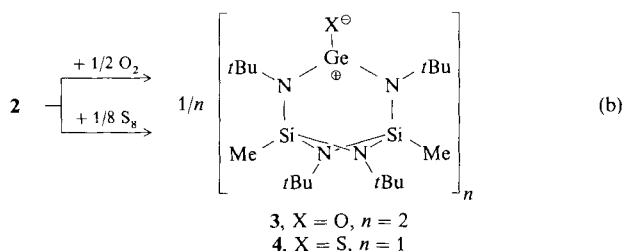
auch Silicium-haltige Zwischenstufen charakterisiert werden, denen eine zu der der Phosphorverbindungen analoge Struktur **IIa, b** (Schema 1) zugeschrieben wird [2].

Wir haben uns gefragt, inwieweit man das „Basenstabilisierungskonzept“, das zu **II** führte, auch auf das homologe Germanium übertragen kann. Verbindungen mit „ungeschützten“ Ge-O- und Ge-S-Doppelbindungen konnten, selbst bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden am Germanium, bislang noch nicht isoliert werden [3–5]. Die Basenaddition am Germanium wollten wir intramolekular erreichen und verwendeten deshalb das polycyclische Lithiumsilylamid **1** (Li-Brücken) [6], das neben zwei Amid-Stickstoffatomen noch zwei zur Koordination befähigte Amin-Stickstoffatome enthält.

**1** reagiert mit dem Dioxan-Addukt von Germanium(II)-chlorid in hohen Ausbeuten zum Bis(amino)germandiyl **2** [Gl. (a)], das durch Elementaranalysen, Molmassenbestim-



mung und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [7] charakterisiert ist. **2** wiederum läßt sich sehr einfach mit Sauerstoff oder Schwefel in die Oxidationsprodukte **3** bzw. **4** umwandeln [Gl. (b)].



Während sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** und **4** bei Raumtemperatur gleichen (man findet jeweils drei Resonanzsignale für die *tert*-Butylgruppen [7], was für intramolekulare Chelatisierung durch eines der N-Atome der  $\text{N}_2\text{Si}_2$ -Gruppe in Lösung spricht), wird das Spektrum von **4** bei Temperaturerhöhung im Gegensatz zu dem von **3** einfacher (Koaleszenz von zwei *tert*-Butylsignalen). Offenbar öffnet und schließt sich dann bei **4** die N-Ge-Donorbindung auf der NMR-Zeitskala schnell (Konkurrenz der N-Atome im  $\text{N}_2\text{Si}_2$ -Ring). Auch in der Löslichkeit unterscheiden sich die Verbindungen stark: **3** fällt bereits beim Einleiten von Sauerstoff in die Lösung von **2** als Hauptprodukt aus, während **4** leicht löslich ist. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von **3** und **4** belegen [8], daß **3** als Dimer vorliegt, während **4** überraschenderweise monomer ist, also ein einfach koordiniertes Schwefelatom enthält (**4** enthält im Kristall noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Benzol pro Formeleinheit).

In Abbildung 1 sind die Strukturen der Oxidationsprodukte **3** und **4** einander gegenübergestellt. Die Germaniumatome in **3** sind von zwei Sauerstoff- und drei Stickstoffato-

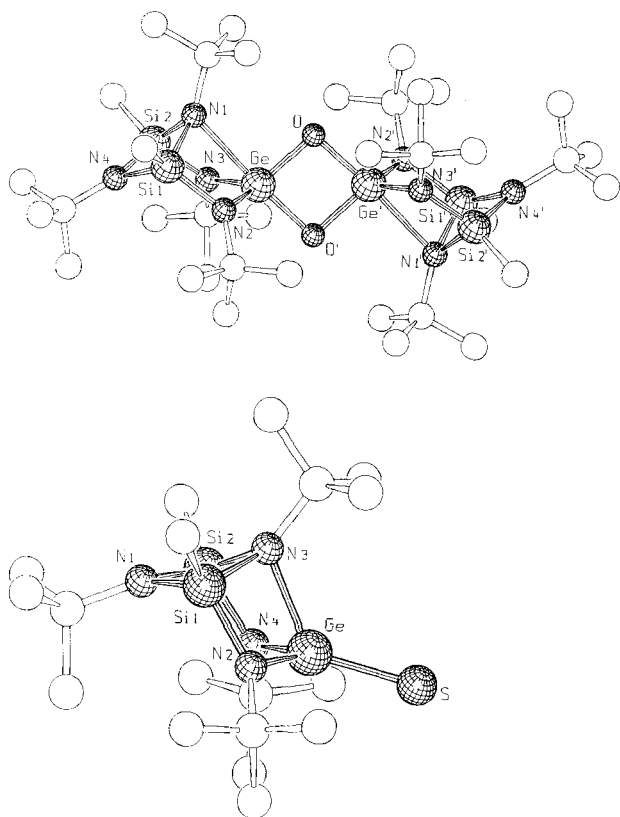


Abb. 1. Die Strukturen von **3** (oben) und **4** (unten) im Kristall (die Kohlenstoffatome sind nicht bezeichnet) [8]. Einige wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: Ge–O 1.809(4), Ge–O' 1.825(4), Ge–N1 2.370(5), Ge–N2 1.880(5), Ge–N3 1.887(5), Si–N 1.744(9) (Mittel); N1–Ge–O 90.5(2), N1–Ge–O' 175.3(2), N2–Ge–O' 108.1(2), N3–Ge–O' 109.9(2), N2–Ge–O 119.9(2), N3–Ge–O 119.3(2), N2–Ge–N3 110.7(2), O–Ge–O' 84.8(2), Ge–O–Ge' 95.1(2). – **4**: Ge–S 2.063(3), Ge–N3 2.050(6), Ge–N2 1.882(6), Ge–N4 1.886(6), Si–N(1,2,4) 1.721(8) (Mittel), Si(1,2)–N3 1.831(5) (Mittel); N2–Ge–S 121.4(2), N4–Ge–S 123.0(2), N2–Ge–N4 110.6(3), S–Ge–N3 128.9(2), N2–Ge–N3 79.8(2), N4–Ge–N3 79.5(2).

men annähernd trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die längeren Bindungen erwartungsgemäß jeweils die axialen sind (zu N1 und O' bzw. N1' und O). Der Polycyclus der kristallographischen Punktsymmetrie  $\bar{1}(C_i)$  enthält zwei Seconorocuban-Einheiten ( $N_4Si_2Ge$ ), die über einen  $Ge_2O_2$ -Vierring aneinander geknüpft sind.

In **4** ist das Germaniumatom nur vierfach koordiniert. Die Koordination kann als verzerrt tetraedrisch, besser jedoch als trigonal-planar (N2, S, N4) mit einer zusätzlichen Bindung (Ge–N3) beschrieben werden, da die Winkelsumme um das Germaniumatom für die Bindungen zu N2, S und N4 nur um 5° von 360° abweicht. Besonders auffallend ist der Unterschied zwischen der Ge–N3-Bindung und den anderen kürzeren Ge–N-Bindungen: Er beträgt 0.17 Å. Der Ge–S-Abstand von 2.063(3) Å ist der bislang kürzeste Germanium-Schwefel-Abstand und etwa 0.2 Å kleiner als der Wert für eine Ge–S-Einfachbindung<sup>[9]</sup>. Im Thiogermanat-Ion  $Ge_4S_4^{4-}$ , das adamantanartig aufgebaut ist, betragen die terminalen Ge–S-Abstände 2.12(1) Å<sup>[10]</sup> und sind damit 0.06 Å größer als in **4**. Nach Berechnungen an  $H_2Ge=S$  sollte die  $p_\pi-p_\pi$ -Ge–S-Doppelbindung 2.02 Å lang sein<sup>[11]</sup>.

Alle strukturellen Daten sprechen demnach dafür, daß das Bindungsmodell **II** auch auf **4** angewendet werden kann. **4** ist damit die erste isolierbare Verbindung überhaupt mit einer basenstabilisierten Doppelbindung zwischen Schwefel und einem vierwertigen Element einer höheren Periode. Über auf gänzlich anderem Weg erhaltene Moleküle mit intramolekular basenstabiler Si–S- bzw. Ge–S-Doppelbindung ist vor kurzem berichtet worden<sup>[12]</sup>. Interessant ist in Zusam-

menhang mit der Frage nach der Bedeutung der mesomeren Grenzstrukturen **IIa** und **IIb** für die Beschreibung von **4**, daß ein zu **4** isoelektronisches Molekül mit Ga und Cl statt Ge und S existiert<sup>[13]</sup> (siehe auch das entsprechende Methylgalliumderivat<sup>[14]</sup>).

## Arbeitsvorschriften

**2**: Zu einer Aufschlammung von 232 mg (1 mmol) des Dioxan-Addukts von Germanium(II)-chlorid in 5 mL Benzol tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 30 min eine Lösung von 385 mg (1 mmol) der Dilithiumverbindung **1** [6]. Nach 12 h wird vom Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 80 °C/10<sup>−3</sup> Torr sublimiert, was zu 363.3 mg (82%) farblosem, kristallinem **2** führt.

**3, 4**: In eine Lösung von 181.2 mg (0.41 mmol) **2** in 2 mL Toluol leitet man mit Stickstoff verdünnten Sauerstoff oder gibt 13.1 mg (0.41 mmol) Schwefel. **3** fällt als farblores Pulver an, das aus Benzol umkristallisiert wird; **4** kann erst beim Einengen der Lösung erhalten werden. Ausbeuten: 112.9 mg (60%) **3**; 190.6 mg (98%) **4**.

Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3295]

- [1] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1922.
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1407.
- [3] L. Lange, B. Meyer, W. W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C17–C20.
- [4] J. Barreau, G. Rima, M. El-Amine, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 39.
- [5] M. Andrianarison, C. Couret, J.-P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudé, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* 7 (1988) 1545.
- [6] M. Veith, F. Goffing, *Chem. Ber.* 121 (1988) 943.
- [7] <sup>1</sup>H-NMR (Toluol): **2** (290 K):  $\delta$  = 0.55 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); **3** (290 K):  $\delta$  = 0.71 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.57 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.73 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); **4** (370 K):  $\delta$  = 0.65 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.51 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); Koaleszenztemperatur: 307 K; **4** (290 K):  $\delta$  = 0.58 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.52 (s, 18H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).
- [8] Kristallographische Daten: **3**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 10.794(8),  $b$  = 10.816(8),  $c$  = 11.121(8) Å,  $\alpha$  = 97.5(1),  $\beta$  = 102.9(1),  $\gamma$  = 97.8(1)°,  $V$  = 1236 Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 1; 2064 „beobachtete“ Reflexe (2  $\sigma_f$ ), 278 Parameter,  $R$  = 0.049. – **4**:  $\frac{1}{2} C_6H_6$ : orthorhombisch,  $Pbca$ ,  $a$  = 10.619(6),  $b$  = 15.834(9),  $c$  = 33.84(2) Å,  $V$  = 5687 Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 8; 2128 „beobachtete“ Reflexe (3  $\sigma_f$ ), 305 Parameter,  $R$  = 0.051. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53903, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] P. Jutzi, W. Steiner, E. König, *Chem. Ber.* 111 (1978) 606; R. J. Chadha, J. E. Drake, A. B. Sarkar, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2885.
- [10] B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 853.
- [11] G. Trinquier, M. Pelissier, B. Saint-Roch, H. Lavayssière, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 169.
- [12]  $(Me_2N-C_1H_8)(Ph)SiS$  und die analoge Germaniumverbindung: P. Arya, J. Boyer, R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, C. Priou, *Euchem Conf. PSIBLOCS* (Paris/Palaisau 1988).
- [13] F. Goffing, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988; M. Veith, F. Goffing, unveröffentlicht.
- [14] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 846.

## Isolierung eines Zwitterions bei einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf\*\*

Von Klaus-Peter Hartmann und Manfred Heuschmann\*

Cycloadditionen elektronenarmer Tetrazine mit elektronenreichen Ketenacetalen<sup>[1]</sup> prägten als Modellreaktionen das Verständnis des Chemikers für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf<sup>[2]</sup>. Man nimmt

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Heuschmann, Dipl.-Chem. K.-P. Hartmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.