

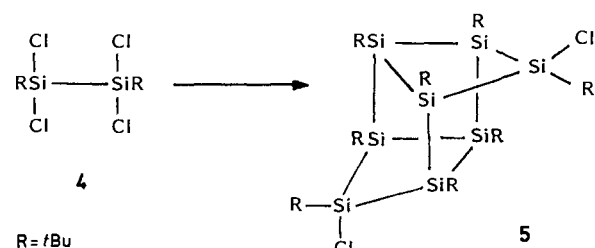
Verbindungen mit Silicium-, Germanium- und Zinnpolyedern: der erste oktaedrische Zinncluster

Von Manfred Weidenbruch*

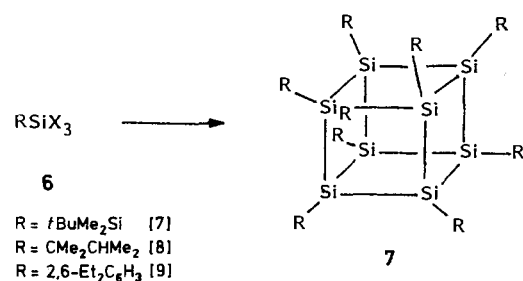
Seit jeher ist den polyedrischen Verbindungen, insbesondere den platonischen Körpern eine Faszination eigen, die sich auf das Ebenmaß dieser Moleküle gründet. Entsprechend groß war die Resonanz, als die platonischen Kohlenwasserstoffe Cuban **1**^[1], Tetraeder **2**^[2] und Dodecaeder **3**^[3] in freier Form oder als Derivate isoliert werden konnten^[4].

Polyedrische Verbindungen der schweren Kohlenstoff-Homologe sind hingegen erst seit kurzer Zeit und in nur geringer Zahl bekannt. Sicher ist es nicht die thermodynamische Instabilität derartiger Verbindungen, die ihre Synthese erschwert, da Rechnungen an den Tetraeder- X_4H_4 , Prisma- X_6H_6 und Cubansystemen X_8H_8 ergeben haben, daß die Spannungsenergien dieser Moleküle von $X = \text{Kohlenstoff}$ in Richtung auf die schwereren Homologe unterschiedlich stark abnehmen^[5]. Das Problem ist vielmehr ihre eingeschränkte Zugänglichkeit. Während bei der Bildung von **1–3** die Möglichkeiten der organischen Synthese kunstvoll genutzt wurden, stehen für analoge Verbindungen der schweren Homologe meist nur Eintopfreaktionen zur Verfügung, in denen eine Vielzahl von Bindungen gelöst und neu geknüpft werden müssen.

So führt die reduktive Halogeneliminierung aus **4** zu einer Reihe mono- und oligocyclischer Verbindungen, von denen das Octasilan **5** die meisten Cyclen enthält^[6]. Während in **5**

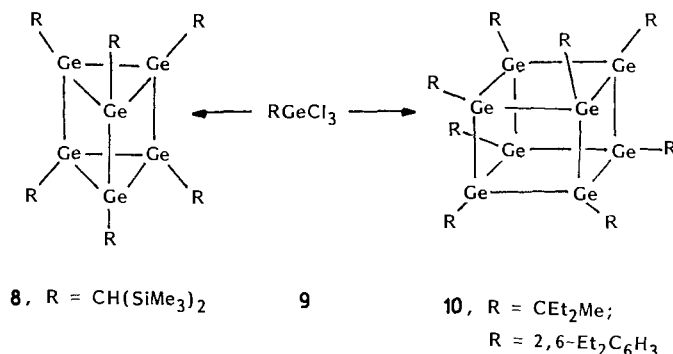


die ungünstige Orientierung der beiden Chloratome die Bildung des Cubangerüsts durch nochmalige Enthalo-genisierung erschwert, ergibt die Verwendung sperriger Gruppen R in den Silanen vom Typ **4** oder **6** tatsächlich Octasilacubane **7**^[7], deren Konstitution kürzlich durch Röntgenstrukturanalysen an zwei Derivaten gesichert wurde^[8, 9].

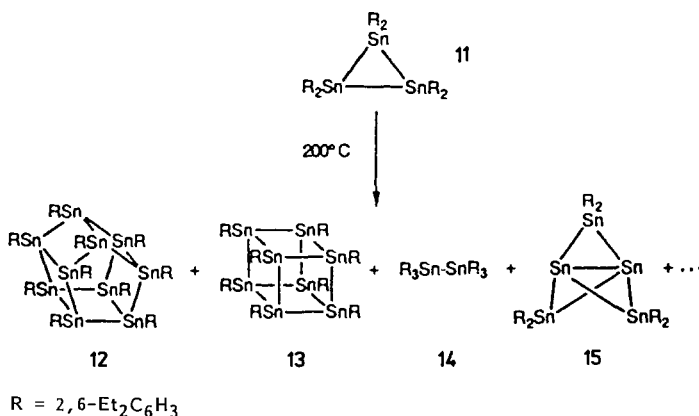


[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch
 Fachbereich Chemie der Universität
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

Eine ähnliche Abhängigkeit vom Substituenten zeigen auch polycyclische Oligogermane. Reduktive Enthalo-genisierung von *tert*-Butyltrichlorgerman oder Tetrabrom-1,2-di-*tert*-butyldigerman liefert die zu **5** analogen Germaniumverbindungen^[10]. Die feinen Unterschiede in der Raumerfüllung der Substituenten R dokumentieren die Reaktionen von **9** mit Reduktionsmitteln, die entweder zum Hexagerma-
 prisma **8**^[11] oder zu den Octagermacubanen **10**^[9] führen.



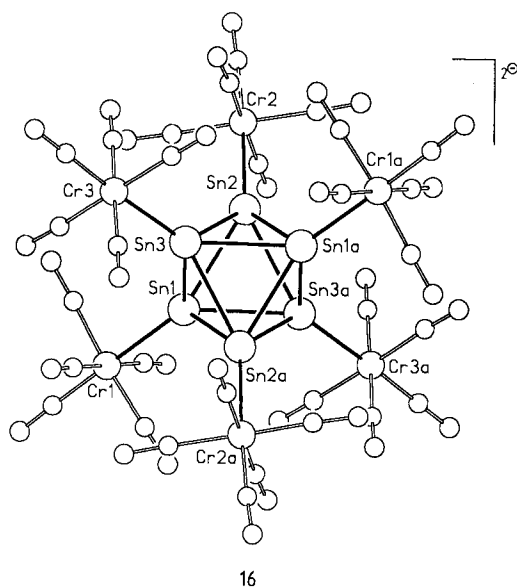
Die sehr geringen Ausbeuten an den vorgestellten polycyclischen Verbindungen mahnen allerdings zur Vorsicht, da neben den isolierten Stoffen durchaus auch andere Moleküle dieser Art als Reaktionsprodukte vorliegen können. Ein gutes Beispiel hierfür bieten die Thermolysen von Cyclo-tristannan **11** in Gegenwart von Naphthalin oder Benzophenon, die zu Reaktionsgemischen führen, aus denen durch mühsame Trennoperationen eine ganze Palette polycyclischer Oligostannane gewinnbar ist. Nacheinander wurden Decastanna[5]prisma **12**^[12], Octastannacuban **13**^[13], Pentastanna[1,1]propellan **15**^[14] zusammen mit dem Distan-nan **14** und anderen zinnhaltigen Produkten isoliert. Das



Produktspektrum macht deutlich, daß aus dem Zerfall von **11** resultierende Stannylene, R_2Sn , durch Disproportionierung unter Arylgruppenübertragung sowohl Verbindungen des Typs $(RSn)_{2n}$ als auch anderer Zusammensetzung ergeben.

Auffällig an den Verbindungen mit Silicium-, Germanium- und Zinnpolyedern ist das Dominieren der $[n]$ Prismare, deren bevorzugte Bildung durch theoretische Untersuchungen^[5, 15] gestützt wird. Beispielsweise ergaben Rechnungen für Si_6H_6 , daß Hexasilaprisman stabiler ist als Hexasilabenzol und daß dieses wiederum energetisch deutlich unter Hexasilaoctahedran liegen dürfte^[15]. Dieses Resultat scheint plausibel zu sein, da in oktaedrisch gebauten Molekülen X_6R_6 die Gerüstatome X jeweils fünffach koordiniert vorliegen würden.

Daß bei geeigneter Anzahl an Gerüstelektronen und der richtigen Wahl der Schutzgruppen auch das Oktaeder als Koordinationspolyeder zu realisieren ist, zeigten nun Schiemenz und Huttner in einer aufsehenerregenden Arbeit. Umsetzung von SnCl_2 mit $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von [2,2,2]Cryptand ergab das Cluster-Anion **16** mit einer nahezu perfekt oktaedrischen Anordnung der Zinnatome^[16].



16

Formal kann **16** aus sechs stannyleneartigen Baugruppen $(\text{OC})_5\text{CrSn}$: zusammengesetzt werden, so daß unter Einbeziehung der beiden negativen Ladungen bei sechs Gerüstatomen $(6 + 1)$ Elektronenpaare für die Bindungen innerhalb

des Clusters zur Verfügung stehen. Nach den Wade-Regeln ist **16** analog zu $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ eine *closo*-Verbindung, die bei sechs Gerüstatomen die hier nachgewiesene oktaedrische Struktur haben sollte^[17]. Interessanterweise waren bei Hauptgruppenelementen oktaedrische Cluster lediglich bei Bor bekannt. Auch aus dem Bereich der Zintl-Ionen, der gewiß nicht arm an homonuclearen polycyclischen Verbindungen ist, findet man das Oktaeder als Bauprinzip lediglich in den Hexaboriden vom CaB_6 -Typ^[18, 19].

Obleich die Bildung von **16** wohl eher zufällig und in bisher nur geringer Ausbeute erfolgte^[16], scheint das hier aufgezeigte Konzept verallgemeinerungsfähig zu sein und könnte als Basis für die Synthese weiterer polyedrischer Moleküle oder Molekülonen dienen.

- [1] P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520.
- [3] R. J. Ternasky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4503.
- [4] Übersichten: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309; F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**.
- [5] G. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329; Übersicht: S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1299.
- [6] Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1725.
- [7] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083.
- [8] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1354.
- [9] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260.
- [10] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 198; A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C1.
- [11] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55.
- [12] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1856.
- [13] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **1990**, *9*, 2865.
- [14] L. R. Sita, R. D. Bickstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454.
- [15] A. F. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 651.
- [16] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 297.
- [17] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [18] Übersichten: H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33; *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, (264) 165; J. D. Corbett, *ibid.* **1985**, *59* (264) 183.
- [19] Schichten aus vierfach miteinander verknüpften *closo*- In_6 -Oktaedern enthält auch die Zintl-Phase Rb_6In_3 : S. C. Sevor, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 128.