

Struktur und Bindung bei metallorganischen Anionen von schweren Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe

Michael A. Paver, Christopher A. Russell und Dominic S. Wright*

Alkalimetallorganische Verbindungen und die häufig strukturell ähnlichen Alkalimetallamide und -alkoxide wurden in den letzten beiden Jahrzehnten sowohl im festen Zustand als auch in Lösung eingehend untersucht. Über verwandte Komplexe der schwereren metallischen und halbmetallischen Hauptgruppenelemente (p-Block-Elemente) und Alkali- oder Erdalkalimetalle gab es dagegen bis vor kurzem kaum unabhängige Studien. Festkörperstrukturanalysen an derartigen Komplexen ergaben

eine immense Vielfalt an Strukturen und Bindungstypen. Einen der wichtigsten Schwerpunkte der jüngsten Untersuchungen bildeten Komplexe mit metallorganischen Anionen von p-Block-Metallen, z.B. Triorganostannate mit R_3Sn^- , bei denen Metall-Metall-Bindungen zwischen den schweren p-Block-Metallen und den Alkali- oder Erdalkalimetallen vorliegen; die Natur dieser Bindung ist von großem Interesse. Neue Synthesewege haben eine Vielzahl von anionischen Liganden mit p-Block-Me-

tallzentren zugänglich gemacht, die neue Möglichkeiten in der Koordinationschemie versprechen. Daneben sind auch in der Chemie der Hauptgruppenmetallocene durch die Synthese einer Familie von homologen anionischen π -Komplexen ganz neue Wege eingeschlagen worden.

Stichworte: Antimonverbindungen · Bismutverbindungen · Bleiverbindungen · Thalliumverbindungen · Zinnverbindungen

1. Einleitung

In den vergangenen zwanzig Jahren wurde Strukturen und Reaktivitäten von metallorganischen Reagentien, die bei organischen Synthesen verwendet werden, großes Interesse entgegengebracht. Besonders gilt dies für die Organolithiumverbindungen (mit C-Li-Bindungen)^[1], aber auch für die strukturverwandten Amid- und Imidkomplexe (mit N-Li-Bindungen)^[2] sowie Alkoxidkomplexe (mit O-Li-Bindungen)^[3]. Alle diese Reagenzien finden Anwendung als sterisch anspruchsvolle Basen zur Deprotonierung und als „Anionen-Äquivalente“ (nucleophile R^- -Quellen) bei organischen Synthesen. Mittlerweile sind oligomere (ring-, käfig- und leiterförmige^[1-3]) Komplexe mit organischen Anionen, die über *nichtmetallische* p-Block-Elemente (C, N, P, O, S) an Alkali- oder Erdalkalimetalle gebunden sind, in Lösung und im Festzustand strukturell sehr gut charakterisiert.

Komplexe aus Alkalimetallen und *metallischen* oder *halbmetallischen* p-Block-Elementen sind seit vielen Jahren bekannt^[4]. So verwendet man beispielsweise Triorganostannate, die im allgemeinen als „ $MSnR_3$ “ oder als $M^+SnR_3^-$ formuliert werden, um durch ihre Reaktion mit elektrophilen organischen Substanzen Sn-C-Bindungen zu knüpfen^[5]. Doch wurden nur wenige

derartige Komplexe mit Metallen oder Halbmetallen im Festzustand oder in Lösung untersucht, auch wenn Organiker viele dieser Spezies häufig *in situ* erzeugen, um verschiedenste Reaktionen durchzuführen. In neuerer Zeit haben jedoch Komplexe die metallorganische Anionen, Alkoxide oder Amide und niedrigwertige p-Block-Metalle oder -Halbmetalle enthalten, verstärkt Interesse gefunden. Möglich wurden die Untersuchungen dieser thermisch instabilen Verbindungen vor allem durch moderne Handhabungstechniken und ganz besonders durch verbesserte Methoden zur Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse^[6]. Auch wenn dies noch ein vergleichsweise unterentwickeltes Gebiet ist, haben neuere Untersuchungen doch bereits gezeigt, daß derartige Verbindungen im Festzustand eine Fülle von neuartigen Bindungssituationen und hochinteressante neue Strukturen aufweisen. Die bisher geleisteten Arbeiten liefern die Grundlagen für ein aufstrebendes neues Gebiet der Koordinationschemie und den Anreiz für viele theoretische Untersuchungen zur Natur der Bindung in diesen Verbindungen.

Unser Interesse an diesem Gebiet wurde zunächst dadurch geweckt, daß keine Strukturinformationen über Komplexe mit Bindungen zwischen „frühen“ Hauptgruppenmetallen (1. und 2. Hauptgruppe) und metallischen p-Block-Elementen vorlagen. Am Anfang interessierten wir uns für die Natur der Metall-Metall-Wechselwirkungen (ionisch oder kovalent) und der Bindung innerhalb der komplexen Anionen mit p-Block-Metallzentren. Ein zweites – vielleicht allgemeineres – Interesse erwuchs aus dem Wunsch, Strategien zur Synthese potentiell instabiler

[*] Dr. D. S. Wright, M. A. Paver, C. A. Russell
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336-362

Komplexe mit Anionen von p-Block-Metallen zu entwickeln; dafür sollten nucleophile Additionen an neutrale Vorstufen und Säure/Base-Reaktionen genutzt werden. Diese ursprünglichen Ziele haben uns dazu gebracht, umfassendere Untersuchungen über die Wechselwirkung einer Reihe von anionischen p-Block-Metallamiden mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallen anzustellen und neue metallorganische π -Komplexe zu synthetisieren, die sich von neutralen p-Block-Metall-Cyclopentadieniden ableiten.

2. Komplexe mit Bindungen zwischen Alkali- oder Erdalkalimetallen und schweren p-Block-Metallen

Frühe Arbeiten über die Reaktionen metallorganischer Halogenide von schweren p-Block-Metallen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak haben gezeigt, daß eine Reihe von Salzen mit Alkalimetall-Kationen und metallorganischen p-Block-Metall-Anionen hergestellt werden kann. So wurde z.B. „NaSnMe₃“ erstmals 1922 durch die Reaktion von Me₃SnBr und Na in flüssigem Ammoniak als gelbbraunes Pulver gewonnen^[7]; „NaSbPh₂“ wurde 1941 durch die Umsetzung von Ph₂SbI mit Na in flüssigem Ammoniak synthetisiert^[8]. Diese Verbindungen sind sämtlich extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich; viele z.B. die Triorganoplumbate, sind bei Raumtemperatur nicht stabil und einige auch lichtempfindlich, z.B. die Diorganostibane^[4]. Organiker haben diese Spezies häufig als „weiche“ metallorganische Nucleophile bei Synthesen eingesetzt^[5]. Welche Synthesemethode für diese Reagentien gewählt wurde, hing von dem jeweils beteiligten schweren p-Block-Metall ab. Die wichtigsten Synthesewege zu solchen Komplexen verlaufen unter 1) Reaktion von Metall-Halogen-Bindungen mit einem Alkalimetall [Gl. (a)], 2) Reaktion einer Metall-Wasserstoff-Bindung mit einer alkalinometallorganischen Verbindung [Gl. (b)] und 3) Spaltung einer p-Block-Metall-Metall-Bindung mit einer alkali- oder erdalkalinometallorganischen Verbindung [Gl. (c)] oder mit den Metallen selbst [Gl. (d)]^[4, 5]. Ferner läßt sich unter



gewissen Umständen auch die Reaktion einer labilen Metall-Kohlenstoff-Bindung ausnutzen, z.B. bei der In-situ-Synthese von NaPbPh₃ aus Ph₄Pb^[4]. Bei den schwersten Elementen (Pb und Bi), deren Hydride instabil sind oder gar nicht hergestellt werden können, ist offensichtlich die Spaltung von E-E- oder E-X-Bindungen die beste Methode.

Bei diesen Verbindungen bestand zwar die Möglichkeit, daß Metall-Metall-Bindungen zwischen den Alkali- oder Erdalkalimetallen und den p-Block-Metallen vorliegen, doch wurde die Existenz einer solchen Bindung erst vor kurzem eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse belegt. Dieser Erfolg war möglich geworden durch die Verwendung von aprotischen (aromatischen und etherischen) Lösungsmitteln als Reaktionsmedium und – allgemein – durch die Anwendung der Solvatation von Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen durch Lewis-Base-Donoren, die die Komplexe löslich macht und die Kristallisation fördert. Es bleibt auf diesem Gebiet jedoch noch viel Arbeit zu leisten, bevor Synthesen und Strukturcharakterisierungen Routine sind. Überraschenderweise wurden sogar für das Halbmetall Silicium nur wenige alkalinometallgebundene Komplexe strukturell charakterisiert^[9]; für entsprechende Komplexe von Germanium mit Metall-Metall-Bindungen sind überhaupt keine Beispiele bekannt.

Der erste im Festzustand charakterisierte Komplex mit einer echten Metall-Metall-Bindung war [Ph₃SnLi(pmdata)] **1** (pmdata = MeN(CH₂CH₂NMe₂)₂). **1** wurde durch Reaktion von nBuLi mit Ph₃SnH und pmdata (im Molverhältnis 1:1:1) in Toluol hergestellt^[10]. Der Komplex (Abb. 1) enthält eine Sn-Li-Bindung, die etwas länger ist als die Summe der Kovalenzradien

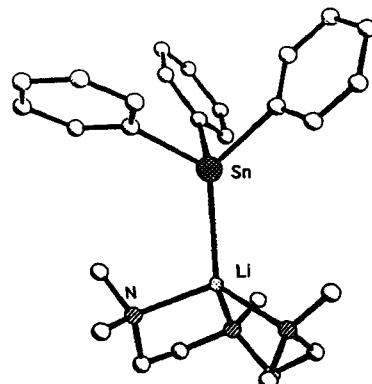


Abb. 1. Struktur der monomeren Moleküle von **1** im Kristall.



Dominic S. Wright wurde 1964 in Gosport, Hampshire, in England geboren. Er studierte an der University of Strathclyde in Glasgow (1982–1986) und wechselte dann an die Cambridge University, wo er 1989 bei Dr. Ronald Snaith promoviert wurde. Er wurde in Cambridge am Gonville and Caius College zum Research Fellow gewählt (1989), und seit 1991 gehört er zum Lehrpersonal der Cambridge University. 1993 erhielt er die Meldola Medal, die von der Royal Society of Chemistry gemeinsam mit der Society of Maccabaeans für Fortschritte in der metallorganischen Chemie der Alkali- und Erdalkalimetalle verliehen wird. Seine Forschungsinteressen gelten der metallorganischen Chemie der Hauptgruppenelemente.

von Sn und Li (Mittelwert aus zwei unabhängigen Molekülen: 2.817 Å; die Summe der Kovalenzradien von Sn und Li ist 2.74 Å).

Der zu **1** analoge Pb-Komplex, $[\text{Ph}_3\text{PbLi}(\text{pmddta})]$ **2**, wird durch Reaktion von $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ mit $n\text{BuLi}$ und pmddta (im Molverhältnis 1:1:1) hergestellt^[11]. Er ist bei Raumtemperatur unter N_2 nur etwa 12 h beständig. Die thermische Zersetzung scheint über eine Phenylgruppenwanderung zu verlaufen, wie aus der Bildung von Ph_4Pb und elementarem Pb geschlossen werden kann. Die Struktur von **2** ähnelt in ihren wesentlichen Merkmalen der von **1**. Der Pb-Li-Abstand ist auch hier wieder etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von Pb und Li (Mittelwert aus zwei unabhängigen Molekülen 2.858 Å; die Summe der Kovalenzradien von Pb und Li ist 2.81 Å). Die Ph_3Pb -Einheit von **2** ist jedoch stärker pyramidal als die Ph_3Sn -Einheit von **1** und die Ph_3Si -Einheit von $[\text{Ph}_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ **3** (mittlerer Winkel C-Si-C bei **3** 101.3°^[19f], mittlerer Winkel C-Sn-C bei **1** 96.1°^[110], mittlerer Winkel C-Pb-C bei **2** 94.3°^[111]). Die in den Ph_3E -Einheiten von **1**, **2** und **3** zu beobachtende signifikante Verzerrung aus der tetraedrischen Geometrie ist in Einklang mit der Zunahme des Energieunterschieds zwischen den s- und p-Orbitalen beim Übergang von leichteren zu schwereren Elementen der Gruppe 14. Die Folge ist, daß die Metalle für die Bindung an die C-Zentren zunehmend ihre p-Orbitale nutzen, während an den E-Li-Bindungen immer stärker das Metall-ns-Orbital beteiligt ist. Die pyramidale Geometrie der Ph_3E -Einheiten in **1–3** und in dem ionenseparierten Komplex $[(18)\text{Krone}-6]\text{K}^+ \cdots \text{Ph}_3\text{Sn}^-$ **4**^[12] steht im Gegensatz zu der annähernd planaren Geometrie beim Ph_3C^- -Anion, bei dem das C-Atom aufgrund des hier energetisch günstigeren Misshens der Orbitale sp^2 -hybridisiert ist^[13].

Hinsichtlich der Natur der Bindungen und der Frage, welche Orbitale der schweren p-Block-Metalle in den Bindungen zwischen Alkalimetallen und schweren p-Block-Metallen von **1** und **2** genutzt werden, ergaben Ab-initio-MO-Rechnungen, daß an den Sn-Li- und Pb-Li-Bindungen in Ph_3SnLi bzw. Ph_3PbLi sowohl die p_z -Orbitale von Sn bzw. Pb (die entlang der Metall-Metall-Bindungen ausgerichtet sind) als auch ihre s-Orbitale beteiligt sind (Abb. 2)^[11]. Die Solvatation der Alkalimetalle wirkt sich – was nicht überrascht – in einer Verlängerung der E-Li-Bindungen in Richtung auf die experimentell gefundenen Werte aus. Obgleich sie die sterischen Verhältnisse in **1** und **2** nur unzureichend simulieren können, ergaben Rechnungen zu H_3PbLi als Kontaktionspaar und zu dem freien Ion H_3Pb^- , daß die Koordinationsgeometrie an dem schweren p-Block-Metall in Richtung pyramidal tendiert (d. h. sich von der tetraedrischen entfernt), wenn der Kontakt zum Alkalimetall gelöst wird (H-Pb-H 101.2° in H_3PbLi und 93.2° in H_3Pb^-). Anhand der Koordinationsgeometrie des p-Block-Metallzentrums läßt sich daher die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkung abschätzen. Die deutlich pyramidale Geometrie der Sn- und Pb-Anionen in **1** bzw. **2** lässt darauf schließen, daß die Metall-Metall-Bindung hier sehr schwach ist.

Wie schwach die Bindungen zwischen diesen schweren p-Block- und frühen Hauptgruppenmetallen sind, zeigen auch die Ergebnisse der Reaktionen von Ph_3SnH mit $n\text{BuLi}$ in Gegenwart anderer Lewis-Base-Donoren. In Gegenwart eines Äquivalents von einzähnigem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder zweizähnigem *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendi-

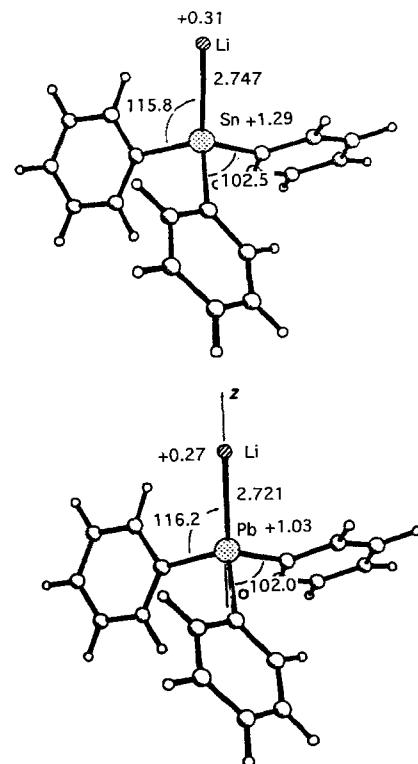


Abb. 2. Durch Ab-initio-Rechnungen optimierte Strukturen von Ph_3SnLi (oben) und Ph_3PbLi (unten).

amin (TMEDA) entstehen bevorzugt die ionenseparierten Komplexe $[\text{Li}_2(\text{hmpa})_5]^{2+} [\text{Ph}_3\text{Sn}]^-$ **5**^[14] bzw. $[\text{Li}(\text{tmdea})_2]^{+-} [\text{Ph}_3\text{Sn}]^-$ **6**^[15], bei denen mehr als ein Äquivalent des jeweiligen Donors in das Produkt eingebaut ist. Die Solvatation der Alkalimetalle durch die Lewis-Base-Donorliganden konkurriert mit der Bindung zwischen frühen Hauptgruppenmetallen und schweren p-Block-Metallen. Die Ph_3Pb -Einheiten in Übergangsmetallkomplexen, z.B. in $[\text{Ph}_3\text{PbV}(\text{CO})_6]$ **7** (C-Pb-C etwa 106.2°)^[16] und in *cis*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{Pb})(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}]$ **8** (C-Pb-C Mittelwert 106.6°)^[17], sind deutlich stärker tetraedrisch als in **2**; den oben erwähnten Rechnungen über H_3Pb^- -Systeme in Ionenpaar- und ionenseparierten Verbindungen zufolge zeigt dies, daß die Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallen und p-Block-Metallen schwächer sind als die zwischen p-Block-Metallen und Übergangsmetallen.

Aus kryoskopischen Molekülmassenbestimmungen in Benzol geht hervor, daß **1** monomer ist und die Sn-Li-Bindung folglich in Lösung erhalten bleibt. Tieftemperatur- ^7Li -NMR-Untersuchungen von **1** (−90°) zeigen eine starke kombinierte ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Li-Kopplung ($^1J_{\text{Sn}-\text{Li}} = 412$ Hz) (Abb. 3)^[10]. Für $n\text{Bu}_3\text{SnLi}$ in HMPA wurden vor kurzem sogar ^{119}Sn - ^7Li -Kopplungskonstanten von 466 Hz gemessen^[18]. Die großen Kopplungskonstanten bedeuten allerdings nicht, daß in diesen Sn-Li-Bindungen ein signifikanter kovalenter Anteil vorliegt, in ihnen kommt wahrscheinlich vielmehr die Beteiligung eines Orbitals mit überwiegendem 5s-Charakter an den Sn-Li-Bindungen zum Ausdruck. Diese Kopplungskonstanten sind zwar deutlich größer als Si-Li-Kopplungskonstanten in kovalenten Silyllithiumverbindungen (etwa 50 Hz^[19f, 19i]), liegen jedoch in einem Bereich, der aufgrund des früher bereits für einige Triorganometallkomplexe der Gruppe 14 in Lösung beobachteten Trends erwartet wurde^[20].

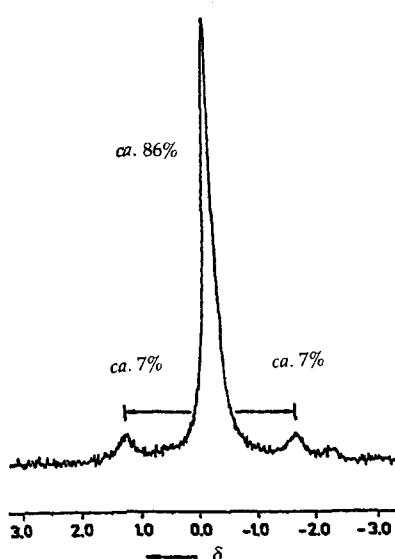


Abb. 3. ^7Li -NMR-Spektrum von 1 bei -90°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$.

Besonders interessante Strukturmerkmale zeigt die Stannylkaliumverbindung $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{SnK}(\text{toluol})_3]$ **10** im Festkörper; charakteristisch für **10** ist die Sn-K-Bindung ($\text{Sn}-\text{K}$ 3.32–3.72 Å) (Abb. 4)^[21]. Der Komplex **10** wird durch die Spaltung der Sn-Sn-Bindung von $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{SnSn}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ **9**^[21] mit metallischem Kalium in THF hergestellt. Das K^+ -Ion von **10** ist von drei π -gebundenen Toluolmolekülen solvatisiert. Damit ist **10** das erste Beispiel für einen Komplex mit einer Bindung zwischen einem frühen Hauptgruppenmetall und einem schweren p-Block-Metall, bei dem das Alkalimetall-Ion nicht durch Heteroatomdonoren (O, N etc.) stabilisiert wird.

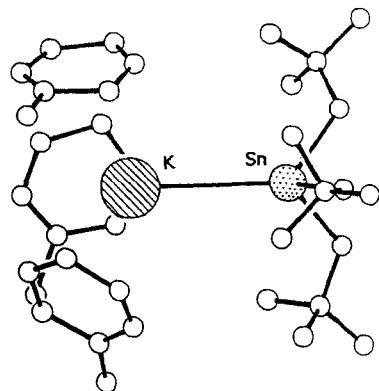


Abb. 4. Struktur der monomeren Moleküle von **10** im Kristall.

Das Vorliegen einer Sn-K-Bindung in **10** kommt auch in seinem CP-MAS- ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum (CP-MAS = cross polarization magic angle spinning) zum Ausdruck, bei dem erstmals eine ^{119}Sn - ^{39}K -Kopplung beobachtet wurde^[21].

Die Untersuchungen zur Struktur von Komplexen mit halbmetalischen p-Block-Elementen der Gruppen 15 (As) und 16 (Se, Te) sind zwar wesentlich weniger weit fortgeschritten als die über die Komplexe mit nichtmetallischen Elementen (N^[22] und O^[31]), doch hat sich bereits gezeigt, daß bei ihnen die gleichen Aggregationsprinzipien zu beobachten sind. Wie das Vorkom-

men von Monomeren ($n=1$)^[22–27], Dimeren ($n=2$)^[22, 28–30], Trimeren ($n=3$, d.h. des wannenförmigen Trimmers $\{[\text{Li}(\mu\text{-AsCH}(\text{SiMe}_3)_2)]_3\}$ **11**^[31]) und Hexameren ($n=6$, d.h. $\{[\text{Li}(\mu_3\text{-TeSi}(\text{SiMe}_3)_3)]_6\}$ **12**^[30]) mit (AsM)_n-, (SeM)_n- und (TeM)_n-Gerüsten zeigt, herrscht bei diesen Komplexen eine größere Strukturvielfalt als bei denen von Sn und Pb. Der hier erreichte höhere Grad der Oligomerisierung ist eine Folge der offensichtlich größeren Stärke der Bindungen zwischen den Halbmetallen und den frühen Hauptgruppenmetallen. Diese stärkere Neigung zur Assoziation zeigt sich bei den Komplexen $\{[(\text{thf})\text{Li}(\mu\text{-As}(\text{As}^t\text{Bu}_2)(r\text{Bu}))_2\}$ **13**^[28] und $\{[(\text{dme})\text{Li}(\mu\text{-TeSi}(\text{SiMe}_3)_3)]_2\}$ **14** (dme = MeOCH₂CH₂OMe)^[32], bei denen trotz einer Solvatation der Li^+ -Ionen durch Lewis-Basen eine Oligomerisierung zu Dimeren anstatt einer Dissoziation eintritt (auf analoge Weise wie bei den ionenseparierten Komplexen **5** und **6**).

Bis vor kurzem gab es keine Beispiele für molekulare Verbindungen mit Sb-Li- oder Bi-Li-Bindungen^[33]. Jüngst konnte nun die Struktur von $[\text{Cy}_2\text{SbLi}(\text{pmnda})]$ **15** (Cy = Cyclohexyl) aufgeklärt werden (Abb. 5)^[34]. Der Komplex enthält eine Sb-Li-Bindung (2.84 Å), die – wie die E-Li-Bindungen in den monomeren Komplexen **1** und **2** mit Sn-Li- bzw. Pb-Li-Bindungen – etwas länger ist als die Summe der Kovalenzradien von Sb und Li (2.77 Å). Die Tatsache, daß diese Bindung sogar in THF-Lösungen erhalten bleibt, ist ein Indiz dafür, daß Sb-Li-Bindungen stabiler sind als Sn-Li- und Pb-Li-Bindungen.

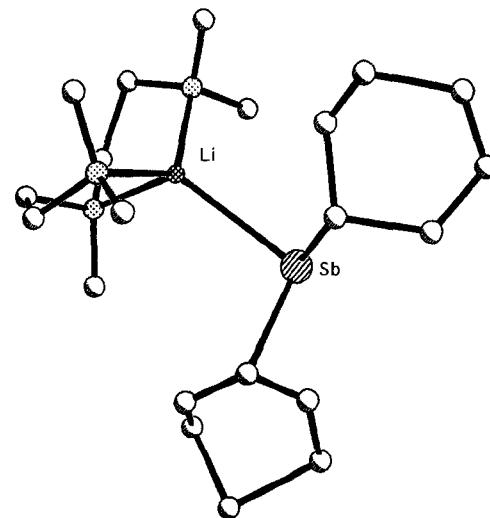


Abb. 5. Struktur der monomeren Moleküle von **15** im Kristall.

Die vielleicht größte Herausforderung auf diesem Gebiet ist die Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit Bindungen zwischen metallischen p-Block-Elementen und frühen Hauptgruppenmetallen, die größere Gerüste enthalten (Ringe und Käfige etc.), da alle bisher charakterisierten Verbindungen Monomere sind. In Anbetracht der Schwäche von E-Li-Bindungen im Fall von metallischen Elementen E wird die Vermeidung einer Solvatation durch starke Lewis-Basen wichtig sein. Von wachsendem Interesse sind auch Sn-Derivate der Erdalkalimetalle bei der Synthese von schwer faßbaren erdalkalimetallorganischen Verbindungen. Kürzlich wurde der monomere Ca-

Komplex $\text{trans}-[\text{Ca}(\text{SnMe}_3)_2(\text{thf})_4]$ **16** strukturell charakterisiert^[35]. Die Spaltung der schwachen Ca-Sn-Bindungen von **16** mit metallorganischen Nucleophilen könnte ein Weg zu solchen metallorganischen Verbindungen sein^[35].

3. Neue anionische Liganden

Amide und Alkoxide, die schwere p-Block-Metalle der Gruppen 14 und 15 (Sn, Pb, Sb, Bi) enthalten, zeigen eine vielfältige Koordinationschemie. Solche Ionen werden zunehmend als neuartige Liganden gegenüber einer Reihe von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen eingesetzt.

Die bekanntesten und einfachsten Beispiele für Alkoxid- oder Amidkomplexe sind wahrscheinlich die der Gruppe 14. Sie haben im allgemeinen eine trigonal-bipyramidale Struktur, bei der die Elemente der Gruppe 14 über verbrückende Heteroatome mit einem frühen Hauptgruppenmetall verknüpft sind^[36a]. Besonders häufig ist ein solcher Aufbau bei Alkoxidkäfigverbindungen von Ge, Sn und Pb^[36–40]. Ein typisches Beispiel ist der diskrete Käfigkomplex $[\text{Li}(\mu\text{-}2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{Sn}]$ **17** (Li-Sn-Abstand: 2.784 Å)^[37] (Abb. 6). Das Li^+ -Ion und das Sn^{II} -Zentrum von **17** werden ausschließlich durch $\mu\text{-O}$ -Alkoxidbrücken zusammengehalten. Da das einsame Elektronenpaar am Sn-Zentrum vom Li^+ -Ion wegweist, besteht bei **17** fast keine oder gar keine Sn-Li-Bindung (obgleich ein kurzer Sn \cdots Li-Kontakt vorliegt).

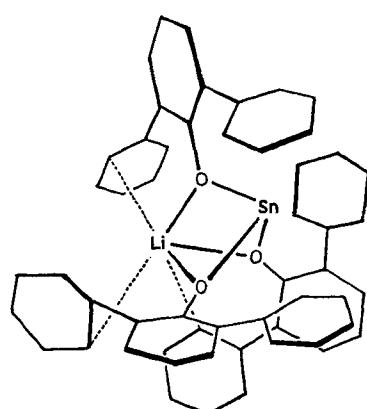


Abb. 6. Struktur der Monomere von **17** im Kristall.

Liganden zeigt sich in der mit wachsendem Radius des Alkalimetall-Ions zunehmenden Aggregation der trigonal-bipyramidalen Grundbausteine – so wird der vergrößerten Koordinationssphäre des Kations Rechnung getragen. Erkennbar wird dies in der Reihe der Komplexe $[\{\text{Sn}(\text{OtBu})_3\text{M}\}]_n$ ($\text{M} = \text{Li}$ **18**, Na **19**, $n = 2$; $\text{M} = \text{K}$ **20**, Cs **21**, Rb **22**, $n = \infty$)^[39]. Die strukturelle Anpassung reicht hier von Dimeren aus aneinandergefügten Ringen mit vierfach koordiniertem Li und Na bei **18** und **19** (Abb. 7) bis zu polymeren Strukturen auf der Basis von trigonalen SnO_3M -Bipyramiden, die durch zusätzliche M-O-Bindungen zwischen den monomeren Einheiten verknüpft sind (bei **20–22**)^[39a, d]. Wie Veith und seine Mitarbeiter gezeigt haben, kann das $(\text{tBuO})_3\text{Sn}^-$ -Ion als bifunktioneller Tripodligand gegenüber Hauptgruppenmetall- und Übergangsmetall-Ionen fungieren, indem es sowohl $\mu\text{-O}$ -Verknüpfungen als auch das einsame Elektronenpaar am Sn benutzt^[36b]. Von Veith gibt es einen umfassenden Übersichtsartikel über Hauptgruppenmetall-Käfigverbindungen und ihre Koordinationschemie^[36a].

Alternativ zu den bei **18–22** gefundenen Strukturen kommt bei den vor kurzem untersuchten anionischen trispyrazolylzinn- und -germanium-Verbindungen^[40, 41] eine weitere, bisher unbekannte Art der Aggregation vor. In der Struktur von $[(\text{Pz})_3\text{SnNa}(\text{thf})_2(\text{PzH})]_2$ **23** resultiert die Koordination an Na^+ nicht in einer Polymerisation, sondern in einer Dimerisierung. Zwei der Pyrazolylgruppen jedes $[(\text{Pz})_3\text{Sn}]^-$ -Ions verknüpfen dieses mit den Alkalimetall-Ionen, während das dritte nicht verbrückend koordiniert (Abb. 8). Diese Bindungsweise

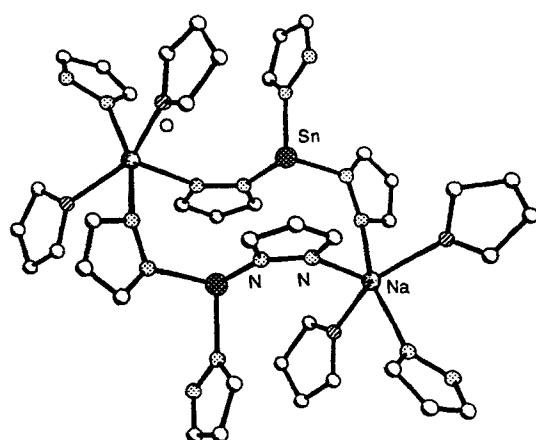


Abb. 8. Cyclische Struktur des dimeren **23** im Kristall.

steht im Gegensatz zu der üblicheren dreizähnigen Koordination, die man bei dem Ge-Analogon beobachtet; dieses hat die übliche monomere trigonal-bipyramidale Struktur. Solche kralienartigen Trispyrazolylliganden ($\text{Pz})_3\text{E}^-$ ($\text{E} = \text{Sn, Ge}$) sind sehr flexibel hinsichtlich ihrer Koordination an eine Vielzahl von Metall-Ionen. Hier sind noch viele interessante Ergebnisse zu erwarten^[41]. Diese Untersuchungen sind auch richtungweisend im Hinblick auf das Design selektiver Liganden: durch Variation der Härte/Weichheit des Heteroatomzentrums innerhalb solcher anionischen Liganden, der sterischen Ansprüche der organischen Gruppe und des Liganden-„Bißwinkels“ lassen sich die Koordinationseigenschaften genau auf ein bestimmtes Metall-Ion zuschneiden.

Die konventionelle Synthese von Amid- und Alkoxidkomplexen verläuft über eine nucleophile Substitution der Metallhalogenide mit dem entsprechenden organischen Anion. Die Entwicklung der nucleophilen Substitution von Cp_2E ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$) gestattet es jedoch, eine große Zahl von solchen Anionen unter Vermeidung möglicher Störungen durch Halogenid-Ionen zu synthetisieren^[42–44]. Im Hinblick auf die oben angesprochene Entwicklung selektiver Liganden ist dieser Weg von Bedeutung, weil er die Zahl der zugänglichen Liganden erhöht. Die Reaktionen von wirksameren (Imido-, Amido- oder metallorganischen) Nucleophilen mit Cp_2E scheinen eher über einen assoziativen (Additions-Eliminierungs-)Mechanismus zu verlaufen als über

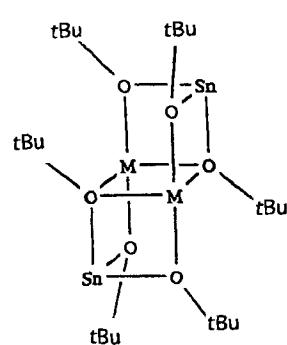


Abb. 7. Schematische Struktur von **18** und **19**.

einen konzertierten Reaktionsweg. Dies zeigt die Isolierung von $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSn}(\mu\text{-Cp})\text{Li}(\text{pmdata})] \mathbf{24}$ bei der 1:1-Reaktion von Cp_2Sn mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ in Gegenwart von PMDETA^[45]. Die Verbindung ist am besten als Komplex aus neutralen Komponenten in einem lockeren Kontakt miteinander zu beschreiben, d. h. als $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSn} \cdots (\mu\text{-Cp})\text{Li}(\text{pmdata})]$, wie seine in aromatischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur ablaufende Dissoziation in neutrale Fragmente zeigt^[45]. Der Komplex **24** kann somit als Modellverbindung für Zwischenstufen einer solchen nucleophilen Substitution angesehen werden.

Anders als die Alkoxid- und Amidderivate der Gruppe 14, die Verwendung als Liganden gefunden haben, sind die Derivate der Gruppe 15 weit weniger untersucht. Vor kurzem wurde jedoch durch eine zweistufige Synthese – Metallierung von primären Aminen und anschließende Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Sb}$ – eine Reihe von Polyamidoantimonatkomplexen hergestellt. Ein Beispiel für dieses „Mischmetallierungsverfahren“ ist die Umsetzung von $\text{Li}[\text{Sb}(\text{NCy})_4]$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Sb}$ (im Molverhältnis 1:2), die den ungewöhnlichen, mehrkernigen Komplex $[\text{LiSb}_3(\text{NCy})_4(\text{NMe}_2)_2] \mathbf{25}$ gibt, der einen $\text{Sb}_3\text{N}_6\text{Li}$ -Kern enthält (Abb. 9 links)^[46]. Auf ähnliche Weise lassen sich auch $[\{\text{Li}_2\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2] \mathbf{26}$ ^[47], das aus zwei miteinander verknüpften aufgebrochenen Würfeln besteht (Abb. 9 Mitte), und $[\{\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NLi}\}_3\text{Sb}(\text{thf})\}_2] \mathbf{27}$ ^[46] mit einem 14gliedrigen polyedrischen Kern (Abb. 9 rechts) herstellen. Die Polyamidoantimonat-Ionen von **25**, **26** und **27** sind potentielle Liganden für eine ganze Reihe von Hauptgruppenmetall- und Übergangsmetall-Ionen.

Die robuste Natur dieses neuen Ligandentyps wird durch die vor kurzem gelungene Synthese von $[\text{Cu}_4\{\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2] \mathbf{28}$ durch Transmetallierung von **26** mit CuCl bestätigt (Abb. 10)^[48].

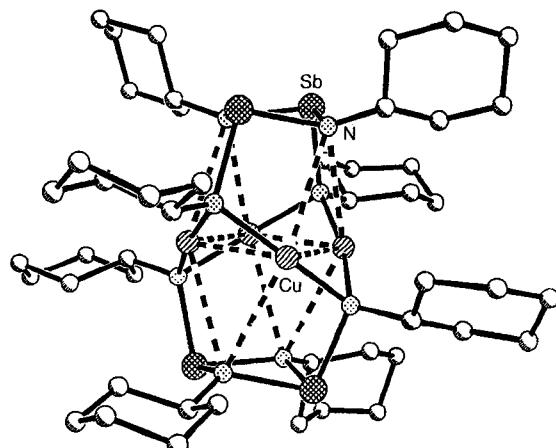


Abb. 10. Struktur von **28** im Kristall.

Im Gegensatz zu **26**, bei dem die Li-Atome im mittleren Teil des Moleküls annähernd tetraedrisch angeordnet sind, enthält der Komplex **28** einen fast ideal quadratisch-planaren Cu_4 -Kern. Der $[\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]^{2-}$ -Ligand von **28** hat eine ähnliche Funktion wie der Ligand in $[\text{Cu}_4\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{Me}_2\text{SiNtBu})_2\}_2] \mathbf{29}$; auch dieser Komplex hat einen quadratisch-planaren Cu_4 -Kern^[49].

Interessant ist das Verhalten von **26** in Lösung. Wie kryoskopische Molekülmassenbestimmungen und temperaturabhängige ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, liegt der Komplex in einem dissoziativen Gleichgewicht vor, bei dem die beiden Würfelhälfte des Kerns gebildet werden, d. h. $[\{\text{Li}_2\text{Sb}_2(\text{NCy})_4\}_2] \rightleftharpoons 2 [\text{Li}_2\text{Sb}_2(\text{NCy})_4]$ ^[47b]. Eine solche symmetrische Dissoziation ist von Bedeutung für die Fähigkeit die-

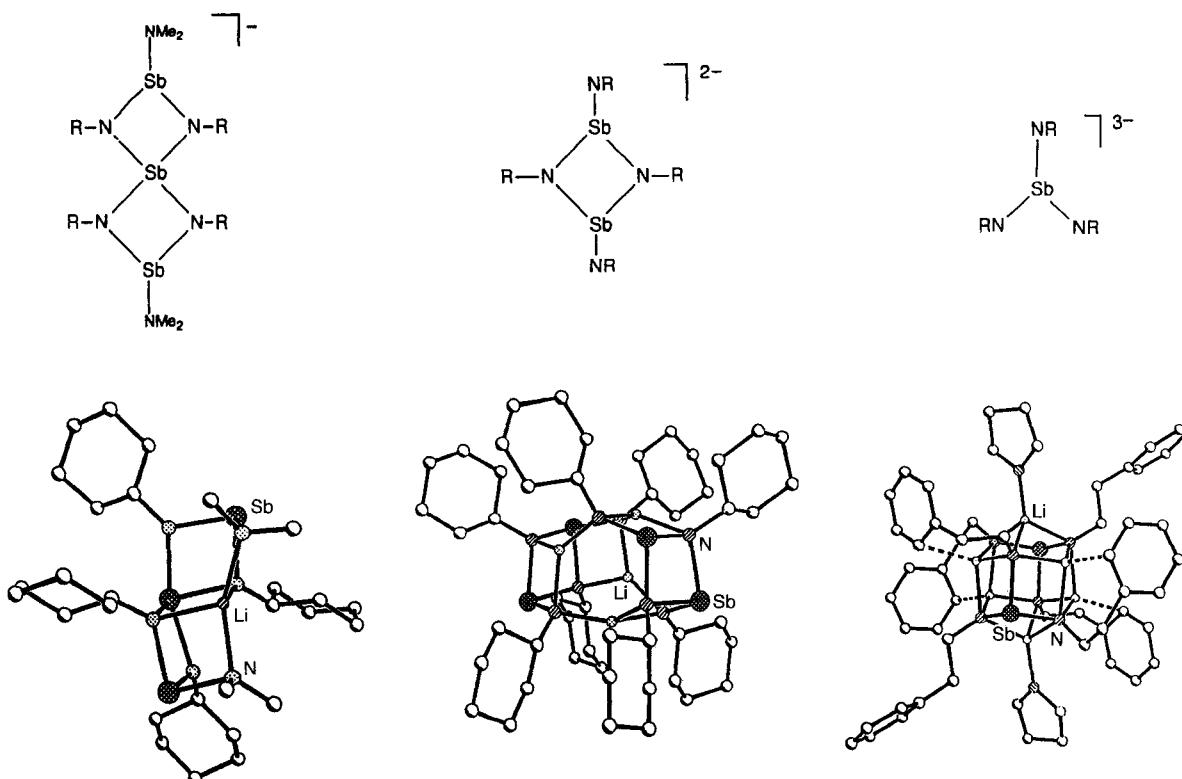


Abb. 9. Polyamidoantimonat-Ionen **25** bis **27** (oben) und ihre Käfigstrukturen im Kristall (unten).

ser Polyamidoantimonat-Komplexe, andere Metallsalze einzufangen. Ein Beispiel ist die Käfigerweiterungsreaktion des 14gliedrigen polyedrischen Komplexes $\{[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2\}$ 30, dessen Struktur der von 27 ähnelt, die in Toluol mit tBuOK (im Molverhältnis 1:3) abläuft. Es ergibt sich der 20gliedrige Käfigkomplex $\{[(\text{CyNLi})_3\text{Sb}]_2(\text{tBuOK})_3(\eta\text{-toluol})_2(\text{toluol})_2\}$ 31 (Abb. 11 unten)^[50]. Für die Bildung von 31 kann man sich einen Verlauf über eine symmetrische Spaltung des Käfigs der Vorstufe und eine anschließende Cokomplexierung mit einem $[\text{K}_3(\mu\text{-O})_3]$ -Ring vorstellen (Abb. 11 oben). Bei einer Ausweitung des Mischmetallierungsverfahrens auf andere p-Block-Metalle der Gruppen 14 (Sn, Pb) und 15 (Bi, As) ergeben sich einige interessante neue Möglichkeiten im Hinblick auf die Koordinationschemie verwandter Anionen bei der Synthese von Bi- und Trimetallkomplexen durch Transmetallierungs- und Cokomplexierungsreaktionen.

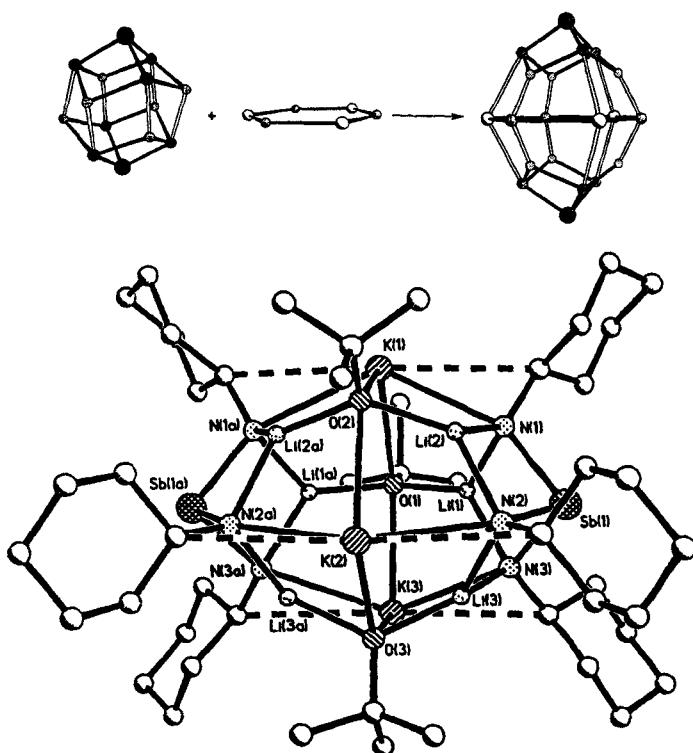


Abb. 11. Oben: Schematische Darstellung der zu 31 führenden Käfigerweiterungsreaktion; unten: Struktur von 31 im Kristall (die π -Solvation von K^+ durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

4. Anionen aus p-Block-Metallen und Cyclopentadienyligganden

Cyclopentadienylderivate der schweren p-Block-Metalle sind in den letzten 30 Jahren eingehend untersucht worden^[51]. Die Kenntnis ihrer Strukturen im Festkörper und in der Gasphase sowie der formalen Elektronenbilanz der Metalle in diesen Komplexen [CpE , $\text{E} = \text{In}$ (32), Tl (33)^[52, 53]; Cp_2E , $\text{E} = \text{Si}$ (34), Ge (35), Sn (36)^[54–56]; Cp_3E , $\text{E} = \text{Sb}$ (37), Bi (38)^[57]] kann helfen, die Existenz von daraus gebildeten anionischen und kationischen Spezies vorherzusagen^[58, 59]. Wie in Abbildung 12 gezeigt, sollte die nucleophile Addition von Cp^- poten-

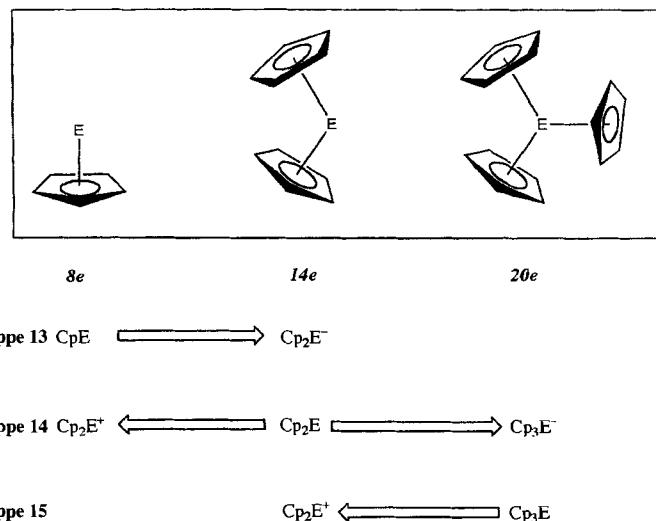


Abb. 12. Isoelektronische und isostrukturelle Beziehungen zwischen neutralen, anionischen und kationischen Cyclopentadienylkomplexen.

tiell eine Gruppe anionischer Spezies liefern, die isoelektronisch mit dem neutralen Cyclopentadienylkomplex einer benachbarten Gruppe sind.

Die Addition von Cp^- an CpE ($\text{E} = \text{In}, \text{Tl}$) sollte zu einem isolierten 14e-Anion Cp_2E^- führen, dessen Elektronenbilanz der der neutralen Spezies Cp_2E aus Gruppe 14 entspricht. Tatsächlich hat die Addition von CpLi und Cp_2Mg an das polymere $[(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]_\infty$ zur Folge, daß eine 14e-Einheit aus dessen Gitter herausgelöst wird^[60]. Die Strukturen des Kontaktionenpaars $[\text{CpTl}(\mu\text{-Cp})\text{Li}(\text{pmdata})]$ 39a und des getrennte Ionen enthaltenden $[\text{CpMg}(\text{pmdata})][\text{Cp}_2\text{Tl}]$ 39b (Abb. 13) im Fest-

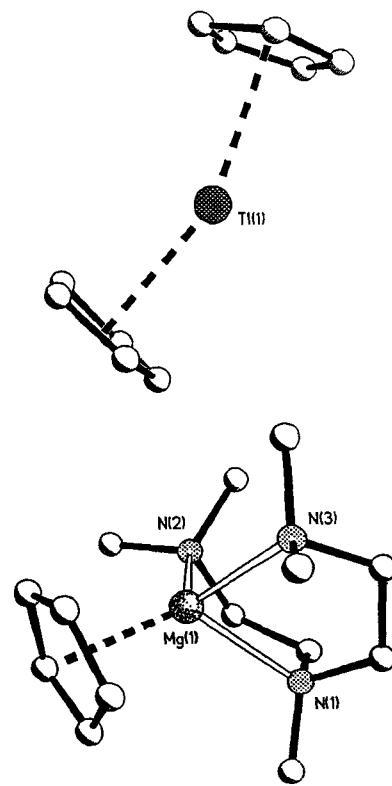


Abb. 13. Struktur von 39b im Kristall.

körper wurden bestimmt; sie enthalten gewinkelte Thallocen-Anionen (mittlerer Winkel Cp_z -Tl-Cp_z 153.3° bei **39a** und 156.7° bei **39b**; Cp_z = Zentrum der Cp-Liganden), die isoelektronisch mit Stannocen sind.

Während das Tl-Zentrum von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ bei **39b** fast äquivalent an die beiden $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden gebunden ist, ist bei **39a** der Abstand zum terminalen $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden (Tl-Cp(a)_z 2.60 Å) deutlich kürzer als der zum $\eta\text{-Cp}$ -Liganden, der die Brücke zum Li⁺-Ion bildet. Bei **39a** konkurriert das Li⁺-Ion mit dem Tl¹⁺-Zentrum um die Elektronendichte des verbrückenden Cp-Liganden und zieht diesen vom Tl¹⁺-Zentrum weg. Zum Ausgleich wird die Wechselwirkung zwischen dem terminalen $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden und Tl verstärkt; der Tl-Cp(a)_z-Abstand nähert sich dem Wert, den man für monomeres $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}]$ in der Gasphase findet^[53].

Ab-initio-MO-Rechnungen zu Isomeren des diskreten $[(\eta^5\text{Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Anions ergaben, daß die Assoziation von Cp⁻ und CpTl relativ günstig ist ($-28.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter Verwendung des ECP-DZ-Basisatzes); nach Rechnungen auf noch höherem Niveau (MP2, MP3, MP4) ist die stabilste gewinkelte Struktur mit C_s -Symmetrie nur wenig günstiger als die stabilste lineare Struktur mit D_{5d} -Symmetrie (beispielsweise nur 0.82 kcal mol⁻¹ auf dem MP4-Niveau). Im Gegensatz zu Ergebnissen von Rechnungen an Cp₂Ge **40**, bei dem die Beimischung des antibindenden a_{1g}^* -MOs zum p_x-Atomorbital des Metallatoms zu einer deutlich größeren Stabilität der gewinkelten Struktur führt^[61], lassen diese Resultate darauf schließen, daß bei dem diskreten $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ion keine wirksame Orbitalbeimischung stattfindet. Bestätigt wird diese Sicht durch den Befund, daß am Tl-Zentrum des gewinkelten $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ -Ions ein im wesentlichen kugelförmiges (s-artiges) einsames Elektronenpaar vorliegt. Eine Untersuchung der Elektronendichte in der gewinkelten Struktur läßt auch darauf schließen, daß die Wechselwirkungen des Tl-Atoms mit den beiden Cp-Liganden nicht äquivalent sind und das Anion wahrscheinlich am ehesten als ein Komplex mit einem kurzen Kontakt zwischen CpTl und Cp⁻ aufzufassen ist.

Die nucleophile Addition von CpNa und Cp₂Mg an Cp₂Sn und [Cp₂Pb]_x liefert Komplexe, die als Ionenpaare $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{E}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}(\text{pmdata})]$, E = Sn (**41**)^[62], Pb (**42**)^[63] (Abb. 14 oben) oder als getrennte Ionen $[\text{Mg}(\text{thf})_6][(\eta^3\text{-Cp})_3\text{E}]_2$, E = Sn (**43**)^[43], Pb (**44**)^[63] (Abb. 14 unten) vorliegen. Diese Komplexe enthalten sehr ungewöhnliche, annähernd planare schaufelradförmige Triorganostannat- und -plumbat-Ionen, deren Geometrie in einem auffälligen Gegensatz zu den oben für Ph₃E⁻-Komplexe mit getrennten Ionen und Ionenpaaren diskutierten klassischen pyramidalen Strukturen^[10, 12, 14, 15, 22] steht. Interessant ist diese ungewöhnliche Strukturmodifikation im Hinblick auf die Verwendung von Triorganostannaten als Reagenzien in der organischen Synthese, da es wahrscheinlich ist, daß auch die Nucleophilie des Sn-Zentrums (das sp²-hybridisiert zu sein scheint) modifiziert werden wird.

Die E($\mu\text{-Cp}$)Na-Brücken der Kontaktionskomplexe **41** und **42** (Abb. 14 oben) lassen sich ähnlich wie die Tl($\mu\text{-Cp}$)Li-Brücke von **39a** erklären. Die Komplexe **43** und **44**, bei denen getrennte Ionen vorliegen, enthalten deutlich stärker pyramidale Cp₃E⁻-Ionen als die Ionenpaar-Verbindungen **41** und **42**. Dieser Befund und die Veränderung der Haptizität der Cp-Ringe von η^5 bei **41** und **42** zu η^3 bei **43** und **44** scheinen darauf zurückzufüh-

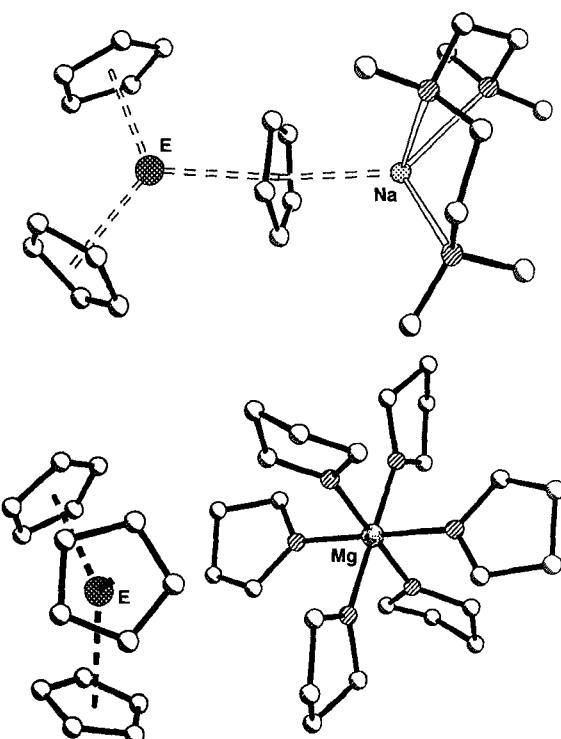


Abb. 14. Oben: Struktur von **41** und **42**, unten: Struktur von **43** und **44** im Kristall.

ren zu sein, daß das Elektronenpaar am Sn und Pb bei einer Trennung der Ionen zunehmend den Charakter eines einsamen Elektronenpaares erhält. Im Hinblick auf den oben beschriebenen Trend bei isoelektronischen Spezies (Abb. 12) können die Cp₃E⁻-Ionen der Komplexe **41** bis **44** als verwandt mit den 20e-Spezies Cp₃E (E = Sb und Bi^[57]) betrachtet werden; die Pb-Komplexe mit Ionenpaaren oder getrennten Ionen, **42** bzw. **44**, können als aus dem [Cp₂Pb]_x-Gitter herausgelöste Fragmente aufgefaßt werden. Die Beobachtung von getrennten Ionen bei **44**, also eines Cp₃Pb⁻-Ions, läßt darauf schließen, daß es sich bei dem 1:1-Elektrolyten, der beim Auflösen von Cp₂Pb in THF entsteht, sehr wahrscheinlich um [CpPb(thf)_x]⁺-[Cp₃Pb]⁻^[45] handelt und nicht, wie früher vorgeschlagen, um CpPb⁺ und ein diskretes Cp⁻-Ion^[64].

Ab-initio-MO-Rechnungen zeigen, wie wichtig der Einfluß der Solvation des Na⁺-Ions auf die Natur der Kontaktionspaare ist – ob diese eher als [Cp₂E⁻···CpNa(pmdata)] mit lockerem Ionenkontakt oder als (Cp₂E-Cp^{δ-}···Na^{δ+}) mit engem Ionenkontakt aufzufassen sind^[63]. Rechnungen zu [Cp₂E($\mu\text{-Cp}$)Na] – als Modell für **41** und **42** – zeigen, daß diese Spezies bei fehlender Solvation am ehesten als Komplexe mit einem lockeren Kontakt aufzufassen sind. Die Solvation von Na⁺ verringert jedoch die Konkurrenz zwischen diesem Kation und den Sn- und Pb-Zentren um die Elektronendichte des verbrückenden Cp-Liganden und verschiebt das Gleichgewicht zu immer stärkerer Wechselwirkung von Sn und Pb mit dem verbrückenden Cp-Ring. Rechnungen zu Cp₃E⁻ in ionenseparierten Komplexen ergaben, ähnlich wie die zu $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$ in Komplexen mit getrennten Ionen^[60], daß sogar hier eine der E-Cp-Wechselwirkungen schwächer ist als die anderen beiden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Einklang mit denen von Festkörper-¹¹⁹Sn-MAS-NMR-Untersuchungen der Sn-Kom-

plex; nach diesen NMR-Studien ist im Ionenpaarkomplex **41** der Cp_2Sn -Charakter stärker ausgeprägt als im Komplex **43** mit getrennten Ionen^[63].

Die Möglichkeit, das oben erwähnte $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}]^-$ -Ion als ein Fragment aus dem zugrundeliegenden $[(\eta^5\text{Cp})_2\text{Ti}]_\infty$ -Gitter zu betrachten, wird durch die vor kurzem gelungene Synthese von $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^+[(\eta^5\text{Cp})\text{Ti}(\mu\text{-Cp})\text{Ti}(\eta^5\text{Cp})]^-$ **46** (Abb. 15)^[65] bestätigt. Der Komplex enthält ein ausgedehntes

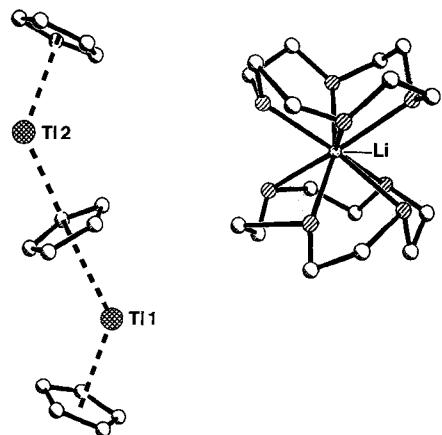


Abb. 15. Struktur von **46** im Kristall.

Anion, das das nächste Homologe zum Bis(cyclopentadienyl)-thallat-Ion und der erste homonukleare Hauptgruppenmetall-Tripeldeckersandwichkomplex überhaupt ist. Dieses Ergebnis weckte erstmals die Erwartung, daß auch noch längerkettige Homologe von $[(\eta^5\text{Cp})_2\text{Ti}]^-$ und $[(\eta^5\text{Cp})_3\text{E}]^-$ ($\text{E} = \text{Sn}$ und Pb) zugänglich sein könnten. Kürzlich wurde diese Erwartung bestätigt: Die Reaktion von Cp_2Pb mit CpLi und $[\text{12}]\text{Krone-4}$ (2:1:2) war ein Versuch, das $[\text{Cp}_5\text{Pb}_2]^-$ -Ion, das nächsthöhere Homologe des $[\text{Cp}_3\text{Pb}]^-$ -Ions, herzustellen^[66]. Das einzige isolierte Produkt hat jedoch die empirische Formel $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^+[\text{Cp}_5\text{Pb}_2]^-$. Eine Kristallstrukturuntersuchung ergab, daß der Komplex die Formel $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^+[\text{Cp}_5\text{Pb}_2]^-$ $[\text{Cp}_9\text{Pb}_4]^-$ **47** hat (Abb. 16)^[66], also das zweite und das vierte Homologe des Anions Cp_3Pb^- enthält statt des dritten (wie man nach der empirischen Formel hätte vermuten können).

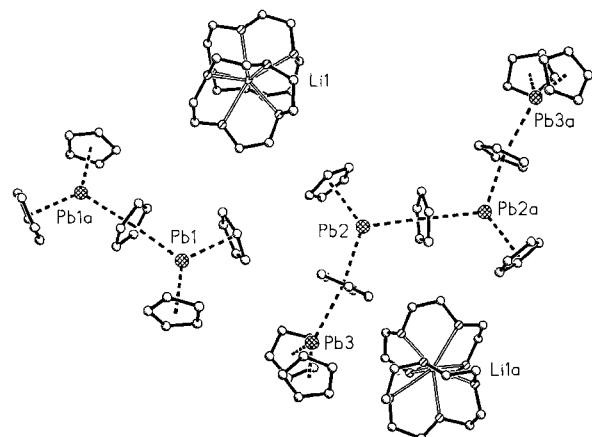


Abb. 16. Struktur von **47** im Kristall.

5. Schlußbemerkungen und Ausblick

Komplexe mit metallorganischen p-Block-Metall-Anionen sowie entsprechenden Alkoxiden und Amiden sind eine äußerst vielfältige Gruppe von Verbindungen. Dank verbesserter Tieftemperatur-Röntgenkristallographie und moderner Handhabungsmethoden können heute viele dieser instabilen Substanzen strukturell charakterisiert werden. Die außergewöhnliche Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten, die bei dieser Klasse von Komplexen zu finden ist, ist schon jetzt deutlich geworden, und der Boden für die Erschließung der Koordinationschemie sowie für eine theoretische Untersuchungen dieser Spezies ist bereitet.

Die eindeutige Charakterisierung monomerer Verbindungen mit Bindungen zwischen frühen Hauptgruppenmetallen und schweren p-Block-Metallen hat den Grundstein für Studien zu strukturell komplexeren Oligomeren gelegt, die Gerüste mit Metall-Metall-Bindungen enthalten. Ein bei der Synthese derartiger Verbindungen zu überwindendes Problem ist, daß diese Metall-Metall-Wechselwirkungen schwächer sind als die zwischen nichtmetallischen oder halbmetallischen Elementen und frühen Hauptgruppenmetallen. Die Entwicklung von ganz neuen Synthesewegen für anionische p-Block-Metall-Alkoxide und -Amide sollte zur Entwicklung selektiver Liganden für eine Reihe von Metallen führen. Einfache Derivate der Gruppe 14 (mit R_3E^- -Einheiten, wobei R eine organische Gruppe an einem Heteroatomzentrum E ist) bilden eine äußerst vielfältige Klasse von leicht herzustellenden Liganden, bei denen die Variation des Heteroatomzentrums E und damit z.B. dessen Härte/Weichheit dazu genutzt werden kann, die Affinität des Anions zu einem bestimmten Metall zu verändern. Die Synthese komplizierter Polyamidoanionen der Gruppe 15 durch „Mischmetallierung“ unter Verwendung von Me_2NM -Derivaten verspricht eine weitere Ligandenvielfalt; eventuell lassen sich auf einem ähnlichen Syntheseweg auch verwandte Anionen der Gruppe 14 herstellen. Schließlich erwächst aus der Synthese von Anionen durch nucleophile Addition von Cp^- an die Cyclopentadienylderivate der schwereren p-Block-Metalle eine neue Herausforderung. Ziele für die Zukunft sind sowohl höhere lineare und cyclische Homologe als auch heteronukleare Derivate.

Wir danken Dr. D. R. Armstrong (Strathclyde), Dr. D. Barr und Dr. S. Cook (Associated Octel), Dr. M. G. Davidson (Cambridge), Dr. A. J. Edwards (Cambridge), Dr. D. Moncrieff (Florida State Univ.), Dr. P. R. Raithby (Cambridge), Dr. D. Reed (Edinburgh), M.-A. Rennie (Cambridge), Dr. D. Stalke (Göttingen) sowie Dr. A. Steiner (Göttingen) für ihre wertvollen Beiträge zu einem großen Teil der in diesem Aufsatz diskutierten Arbeiten. D. S. W. dankt ferner Dr. Ronald Snaith (Cambridge) für Unterstützung und Beratung während seiner gesamten Laufbahn. Finanzielle Unterstützung gewährten der Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien), der Nuffield Research Council, die Royal Society und die Firma Associated Octel (Ellesmere Port, Großbritannien) sowie das Cambridge Crystallographic Data Centre.

Eingegangen am 13. April 1994,
veränderte Fassung am 21. Februar 1995 [A 63]
Übersetzt von Dr. Elke Buchholz, Aachen

[1] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; siehe auch einen Aufsatz über die schweren Alkalimetalle; C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.

- [2] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47; R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.
- [3] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; siehe auch einen Aufsatz über Sulfone; G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286, bzw. **1989**, *28*, 277.
- [4] B. J. Aylett, *Organometallic Compounds: The Main Group Elements*, Vol. 1, Chapman and Hall, London, **1979**, zit. Lit.
- [5] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, **1989**; I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, zit. Lit.
- [6] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [7] C. A. Kraus, W. N. Greer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *44*, 2629.
- [8] L. A. Wood, H. Gilman, *Proc. Iowa Acad. Sci.* **1941**, *48*, 251.
- [9] a) T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593; b) W. H. Isley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769; c) B. Teclie, W. H. Isley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 875; d) G. Becker, H.-M. Hartmann, H. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29; e) G. Becker, H.-M. Hartmann, E. Hengge, F. Schrank, *ibid.* **1989**, *572*, 63; f) H. V. R. Dais, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1.
- [10] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459.
- [11] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1413.
- [12] T. Birchall, J. Vetrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 877.
- [13] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7333; H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 273; R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *ibid.* **1988**, *341*, 1; M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2174; D. Hoffmann, P. von R. Schleyer, D. Stalke, $[K(\text{pmde-ta})^+][\text{Ph}_3\text{C}]^-$, unveröffentlicht.
- [14] L. Crow, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, D. Stalke, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [15] D. R. Armstrong, D. Moncrieff, M. A. Paver, D. Stalke, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [16] F. Calderazzo, F. Pampaloni, G. Pelizzi, F. Vitali, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2039.
- [17] B. Crociani, M. Nicolini, D. A. Clemente, G. Bandoli, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 249.
- [18] H. J. Reich, J. P. Borst, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 1.
- [19] U. Edlund, T. Lejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6408.
- [20] U. Edlung, T. Lejon, P. Pykkö, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5982.
- [21] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 554.
- [22] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6921; siehe auch G. Becker, C. Withhauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 28.
- [23] M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
- [24] W.-W. du Mont, S. Kubinick, L. Lange, S. Pohl, W. Saak, I. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1315; K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3683.
- [25] P. J. Bonasia, J. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 147.
- [26] D. G. Gindelberger, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6242.
- [27] G. Becker, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1225.
- [28] A. M. Arif, R. A. Jones, K. B. Kidd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1440.
- [29] P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, B. O. Dobbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5209.
- [30] G. Becker, K. W. Klinkhammer, S. Lartiges, P. Böttcher, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 7.
- [31] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, C27.
- [32] G. Becker, K. W. Klinkhammer, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 628.
- [33] $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{LiE}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)]_n$ (E = Sb, Bi) haben polymere Strukturen; G. Becker, A. Münch, C. Withhauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 15; O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Withhauer, *ibid.* **1983**, *506*, 42.
- [34] A. J. Edwards, D. J. Kane, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [35] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1493.
- [36] a) M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3; b) siehe auch M. Veith, R. Röseler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 858.
- [37] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 618.
- [38] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Töllner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1381.
- [39] a) M. Veith, R. Röseler, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1071; b) M. Veith, D. Käfer, D. Huch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 375; c) M. J. McGreary, R. H. Clayton, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1369; d) M. Veith, D. Käfer, L. Stahl, V. Huch, A. Sebald, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 403.
- [40] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1702.
- [41] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [42] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1086; A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [43] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1465.
- [44] D. Stalke, M. A. Paver, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 428; A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [45] M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1349.
- [46] A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1277.
- [47] a) R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481; b) M. A. Beswick, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [48] D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, S. Pullen, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1875.
- [49] M. Veith, K. L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2383.
- [50] D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1012.
- [51] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.
- [52] C. Panattoni, E. Frasson, F. Menegus, *Nature (London)* **1963**, *199*, 1087.
- [53] J. K. Tyler, A. P. Cox, J. Sheridan, *Nature (London)* **1959**, *183*, 1182.
- [54] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925.
- [55] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97.
- [56] C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1966**, *21*, 823.
- [57] E. O. Fischer, S. Schreiner, *Chem. Ber.* **1960**, *63*, 1417.
- [58] P. Jutzi, F. X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757; P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 59.
- [59] P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 250.
- [60] D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1774.
- [61] J. Almlöf, L. Fernholz, K. Faegri, Jr., A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Tauglsol, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, *37*, 131.
- [62] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226.
- [63] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, M. J. Duer, D. Moncrieff, C. A. Russell, C. Staurton, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [64] W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 823.
- [65] D. R. Armstrong, A. J. Edwards, D. Moncrieff, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 927.
- [66] M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1141.