

[Ge₈{N(SiMe₃)₂}]₆: eine ligandenstabilisierte Ge-Clusterverbindung mit formal nullwertigen Ge-Atomen**

Andreas Schnepf* und Ralf Köppe

Polyedrische Verbindungen des Germaniums lassen sich in zwei große Kategorien einteilen: die Zintl-Anionen, die durch Verwendung von chelatisierenden Komplexbildnern wie [2.2.2]Cryptanden in Lösung gebracht werden können,^[1] und die ligandenstabilisierten Verbindungen der allgemeinen Formel Ge_nR_n ($n = 4$,^[2] 6,^[3] 8^[4]), die durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden über die reduktive Kupplung der entsprechenden halogenhaltigen Vorstufen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen hergestellt werden.^[5] Somit existieren an Clusterverbindungen des Germaniums bisher nur Verbindungen, in denen die mittlere Oxidationsstufe der Ge-Atome < 0 (Zintl-Anionen) oder $\geq +1$ (z. B. [Ge₈tBu₈X₂]; X = Cl,^[6] Br^[7]) ist. Clusterverbindungen des Germaniums mit einer mittleren Oxidationsstufe der Ge-Atome zwischen 0 und +1 sind bisher unbekannt (im Unterschied zu entsprechenden Zinnverbindungen).^[8]

Wir beschreiben hier einen Zugang zu solchen Verbindungen durch Disproportionierung subvalenter Germanium-halogenide ($4/n(\text{GeX}_n) \rightarrow (4/n-1)\text{Ge} + \text{GeX}_4$; $n = 1, 2$), in deren Verlauf germaniumreiche Zwischenstufen, die auf dem Weg zum elementaren Germanium durchlaufen werden, z. B. durch kinetische Stabilisierung abgefangen werden können. Das gleiche Konzept wurde von Schnöckel et al. im Fall der homologen Aluminium- und Galliumverbindungen erfolgreich angewendet.^[9] Germanium(II)-halogenide sind als Edukte ungeeignet, da für eine kinetische Stabilisierung tiefe Temperaturen notwendig sind und z. B. Germanium(II)-bromid erst ab 150 °C disproportioniert.^[10] Festes Germanium(II)-bromid disproportioniert demgegenüber ab 90 °C unter Bildung von Germanium und Germaniumtetrabromid^[11] und kommt daher als Edukt infrage.

Nach Umsetzen von Germanium(II)-bromid mit dem Amid Na[N(SiMe₃)₂] in Toluol wird der [Ge₈{N(SiMe₃)₂}]₆-Cluster **1** in Form dunkelroter Kristalle isoliert. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt; es handelt sich um einen kubanförmigen Ge₈-Cluster, bei dem sechs der acht Ge-Atome im Clusterkern an jeweils einen Liganden gebunden sind. In **1** befinden sich somit zwei Ge-Atome, die ausschließlich an weitere Ge-Atome binden und denen folglich die formale Oxidationsstufe 0 zugewiesen werden

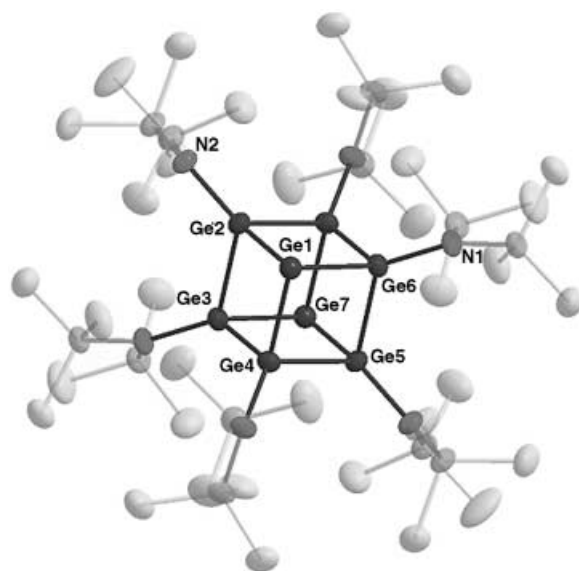


Abbildung 1. Molekülstruktur von [Ge₈{N(SiMe₃)₂}]₆ (**1**); die SiMe₃-Gruppen sind transparent dargestellt (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ge1-Ge2 250.27(7), Ge1-Ge4 250.18(6), Ge1-Ge6 249.87(6), Ge1-Ge7 517.5(1), Ge2-Ge3 266.12(6), Ge3-Ge4 266.54(8), Ge4-Ge5 267.24(7), Ge6-N1 187.2(2), Ge2-N2 186.6(2); Ge2-Ge1-Ge6 81.50(3), Ge2-Ge1-Ge4 81.58(3), Ge3-Ge4-Ge5 75.41(3), Ge2-Ge3-Ge4 75.73(3), Ge5-Ge6-N1 125.30(6), Ge1-Ge6-N1 117.55(6).

kann. **1** ist somit die erste polyedrische Ge-Verbindung, bei der die mittlere Oxidationsstufe aller Ge-Atome im Clusterkern mit 0.75 zwischen 0 und +1 liegt.

Anders als bei der von Wiberg et al. beschriebenen analogen Clusterverbindung [Sn₈(SiR₃)₆] (**2**),^[8b] in der die Sn-Sn-Abstände laut einer ersten Kristallstrukturanalyse sehr ähnlich sind, findet man im Clusterkern von **1** zwei deutlich unterschiedliche Ge-Ge-Abstände (Ge(R)-Ge(R) 267 pm, Ge(R)-Ge 250 pm). Quantenchemischen Rechnungen zufolge (Tabelle 1)^[12] ist dieser Strukturunterschied von **1** und **2** auf die unterschiedlichen Liganden zurückzuführen, die zur jeweiligen Synthese eingesetzt wurden (N(SiMe₃)₂ oder SiR₃). So wird für die Modellverbindung [Ge₈(NH₂)₆] (**1'**) eine ähnliche Verzerrung berechnet, wie sie für den Clusterkern von **1** beobachtet wird ($d(\text{Ge}(\text{NH}_2)\text{-Ge}(\text{NH}_2)) = 266.3$ pm, $d(\text{Ge}(\text{NH}_2)\text{-Ge}) = 254.8$ pm). Demgegenüber bilden die Modellverbindungen [E₈(SiMe₃)₆] (E = Ge (**1''**), Sn (**2''**)) den Rechnungen zufolge nahezu unverzerrte E₈-Würfel ($d(\text{Sn}(\text{SiMe}_3)\text{-Sn}(\text{SiMe}_3)) = 294.3$ pm, $d(\text{Sn}(\text{SiMe}_3)\text{-Sn}) = 300.7$ pm). Die Verzerrung in **1'** kann dabei auf Mehrzentrenbindungsanteile (siehe unten) zurückgeführt werden, die bei **1'** und **2''** nicht auftreten.

Als ein weiterer Unterschied ist im Fall von R = NH₂ (**1'**) die Neutralverbindung, im Fall von R = SiMe₃ (**1''**, **2''**) dagegen das Dianion die energetisch stabilste Form. Dies zeigt, dass der eingesetzte Ligand nicht ausschließlich zur kinetischen Stabilisierung dient, sondern darüber hinaus die elektronische Situation innerhalb des Clusters entscheidend beeinflusst.

Ein Vergleich von **1** mit den vollständig substituierten würfelförmigen Clustern [Ge₈R'₈] (R' = 2,6-Diethylphenyl,^[4a]

[*] Dr. A. Schnepf, Dr. R. Köppe
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: schnepf@aoc2.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Halbleiter- und Metallcluster als Bausteine für organisierte Strukturen“ und Prof. H. Schnöckel für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1: Ergebnisse der quantenchemischen RI-DFT-Rechnungen für **1'**, **1''** und **2''**. Die berechneten Werte für das entsprechende Dianion sind in Klammern angegeben.^[a]

	[Ge ₈ R ₆] (1')	[Ge ₈ R ₆ [*]] (1'')	[Sn ₈ R ₆ [*]] (2'')
<i>E</i> _{Ces.} [a.u.] ^[b]	−16951.90439 (−16951.878108)	−19071.060997 (−19071.090935)	−2482.182402 (−2482.230286)
<i>r</i> _{M(R)-M} [pm]	254.8 (258.4)	256.6 (262.5)	300.7 (307.71)
<i>r</i> _{M(R)-M(R)} [pm]	266.3 (254.3)	252.6 (253.1)	294.3 (296.7)
SEN _{M(R)-M(R)}	0.88 (1.14)	1.16 (1.16)	1.03 (1.01)
SEN _{M(R)-M}	1.1 (1.04)	1.04 (1.02)	0.95 (0.94)
SEN _{M(R)₃}	0.13 (0.08)	0.05 (0.07)	0 (−0.01)

[a] R = NH₂, R^{*} = Si(CH₃)₃. [b] 1 a.u. = 2625.5 kJ mol^{−1}.

1,1,2-Trimethylpropyl;^[4b] Ge-Ge-Bindungslängen 250 pm) zeigt, dass die verlängerten Ge(R)-Ge(R)-Bindungen auf die Anwesenheit der beiden „nackten“ Ge-Atome zurückzuführen sind. Die Längen der Ge(R)-Ge-Bindungen zu den „nackten“ Ge-Atomen ähneln dagegen denen der vollständig substituierten Cluster. Die SENs (shared electron numbers) aus einer Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse geben diesen Trend wieder (Tabelle 1). Darüber hinaus findet man in **1'** Dreizentrenbindungsanteile in den (GeR-GeR-GeR)-Dreiringen mit einer SEN von 0.13. Dieser Befund zeigt, dass es durch die beiden zusätzlichen Elektronen^[13] zu einer Delokalisierung der Bindungselektronen im Clusterkern kommt, was einer Bindungssituation entspricht, die in ligandenstabilisierten Ge-Clustern bislang nicht beobachtet wurde.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Verbindung ist die Anordnung der Ge₈-Clustereinheiten im Kristall: Zwischen zwei Ge-Clustern befinden sich jeweils zwei parallel ausgerichtete Toluolmoleküle, die über den „nackten“ Ge-Atomen von **1** platziert sind. Diese Anordnung der Cluster im Kristall mit „verbrückenden“ Toluolmolekülen ähnelt stark der Anordnung der Ga₈₄-Clustereinheiten im Komplex [Ga₈₄{N(SiMe₃)₂]₂₀][Li(thf)₄][Li₂Br(thf)₆]₂·2 Toluol (**4**).^[14] Da Kristalle von **4** ungewöhnliche physikalische Eigenschaften aufweisen (halbleitendes und supraleitendes Verhalten^[15]), begannen wir, auch an Kristallen von **1** Leitfähigkeitsmessungen auszuführen. Wir hoffen, dass die dabei erhaltenen Ergebnisse dem Forschungsgebiet neue Impulse verleihen.

Experimentelles

Flüssiges Germanium wird im Hochvakuum mit HBr bei 1550 °C umgesetzt, und die entstehenden gasförmigen Produkte werden in einem Toluol/NnPr₃-Gemisch (5:1) bei −196 °C kondensiert. Nach Erwärmen des Kokondensats auf −78 °C wird eine dunkelrote Emulsion aus einem dunkelroten Öl in einer blassgelben Lösung erhalten. Die Emulsion wird anschließend bei −78 °C mit dem Amid Na[N(SiMe₃)₂] in Toluol umgesetzt, und nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine nahezu schwarze Reaktionslösung erhalten. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein schwarzes Öl zurück. Nach Extraktion mit Toluol wird ein nahezu schwarzer Toluolextrakt und ein weißer Rückstand (NaBr) erhalten. Aus dem schwarzen Toluolextrakt kristallisieren im Laufe einiger

Wochen dunkelrote Kristalle von [Ge₈{N(SiMe₃)₂]₆ (50 mg, 0.032 mmol).

Kristallstrukturdaten von **1**: *M*_r = 1727.35 g mol^{−1}, Kristallabmessungen 0.5 × 0.4 × 0.2 mm, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 12.595(3), *b* = 12.768(3), *c* = 13.223(3) Å, α = 95.92(3), β = 103.53(3), γ = 91.53(3)°, *V* = 2053.4(7) Å³, *Z* = 1, ρ_{ber.} = 1.397 g cm^{−3}, μ_{Mo} = 3.094 mm^{−1}, 2θ_{max} = 64.48°, 51 019 gemessene, 14 354 unabhängige Reflexe (*R*(int.) = 0.0366), Absorptionskorrektur numerisch (min./max. Transmission 0.3683/0.5333), *R*₁ = 0.0320, *wR*₂ = 0.0821. Stoe-IPDS(II)-Diffraktometer (MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 Å, 200 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen *F*² für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxl (G. M. Sheldrick,

Universität Göttingen). CCDC-192664 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 6. September 2002 [Z50117]

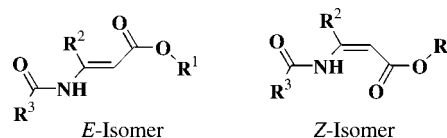
- [1] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 671.
- [2] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1333.
- [3] a) A. Sekigushi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55; b) A. Sekigushi, T. Yatabe, S. Doi, H. Sakurai, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 193.
- [4] a) A. Sekigushi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260; b) M. Unno, K. Higuchi, K. Furuya, H. Shioyama, S. Kyushin, M. Goto, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2093.
- [5] A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 1.
- [6] A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C1.
- [7] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 198.
- [8] a) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454; b) N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877; c) B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796; d) L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 191.
- [9] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129; A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532.
- [10] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, New York, **1995**, 4-95.
- [11] A. Schnepf, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2914.
- [12] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mithilfe der RI-DFT-Version des Programmpakets Turbomole unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktional durchgeführt. Die Bessätze waren von SVP-Qualität. Die elektronische Struktur wurde mit der auf Besetzungszahlen beruhenden Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse analysiert. Die SENs für Bin-



Herstellung und asymmetrische Hydrierung β -arylsubstituierter β -Acylaminoacrylate**

Jingsong You, Hans-Joachim Drexler, Songlin Zhang, Christine Fischer und Detlef Heller*

Synthesemöglichkeiten zur Herstellung optisch aktiver β -Aminosäuren beruhen vorwiegend auf stöchiometrischen Reaktionen mit chiralen Auxiliaren und in deutlich geringerem Umfang auf stereoselektiven katalytischen Reaktionen.^[1] Dabei ist die asymmetrische Hydrierung entsprechender β -Dehydroaminosäurevorstufen mit chiralen Rh- oder Ru-Katalysatoren eine der vielversprechendsten Methoden.^[2] Die erforderlichen prochiralen Substrate sind durch Reaktion von β -Ketocarboxylaten mit NH_4OAc und anschließende Acylierung zugänglich.^[2g,h] Hierbei resultieren *E/Z*-Gemische (Schema 1), die sich im Falle der β -alkylsubstituierten β -



Schema 1. Produkte der Reaktion von β -Ketocarboxylaten mit NH_4OAc und anschließender Acylierung.

Acylaminoacrylate ($\text{R}^2 = \text{Alkyl}$) leicht trennen und mit hoher Enantioselektivität unter milden Bedingungen hydrieren lassen. Charakteristisch scheint der Trend, dass die *E*-Isomere in Hydrierungsreaktionen zu höheren – und zudem Wasserstoffdruck-unabhängigen – Enantioselektivitäten führen als die *Z*-Isomere,^[2e,g] siehe aber auch Lit.^[2b] Problematisch ist dagegen sowohl die Isomerentrennung als auch die asymmetrische Hydrierung der entsprechenden β -arylsubstituierten β -Acylaminoacrylate ($\text{R}^2 = \text{Aryl}$). Bisher ist es noch nicht gelungen, derartige Substrate Rh-katalysiert mit ausreichend hohen Enantioselektivitäten zu reduzieren.

Kürzlich gelang es Zhang et al. erstmals, durch Anwendung von Ru-Katalysatoren mit binapo-Derivaten^[13] als Liganden eine breite Palette von β -arylsubstituierten β -Acetylaminocacrylaten zu hydrieren.^[2c] Bei 50 °C und einem Wasserstoffdruck von 5 bar konnten Enantiomerenüber-

- dungen sind ein verlässliches Maß für die Stärke der kovalenten Bindung. Die SEN der Ge-Ge-Einfachbindung in der Modellverbindung $\text{R}_3\text{Ge-GeR}_3$ ($\text{R} = \text{NH}_2$) beträgt z. B. 1.04. Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; BP-86-Funktional: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; RI-DFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; SVP: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse: E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320; K. R. Roby, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 81; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33; C. Erhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231.
- [13] **1** könnte somit formal als Triplett-Diradikal beschrieben werden. In EPR-Messungen zeigt **1** jedoch kein Signal, was nach den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen schlüssig erscheint, da für alle Modellverbindungen ein Singulettzustand als Grundzustand berechnet wird. Somit kann **1** formal als Diradikal im Singulettzustand beschrieben werden, womit Analogien zu den 1.1.1-Propellanen^[16] und Diradikaloiden^[17] deutlich werden. Während in den 1.1.1-Propellanen der Abstand zwischen den Radikalzentren bei ca. 300 pm liegt, ist der Ge-Ge-Abstand in **1** mit 518 pm wesentlich größer, was eine direkte Ge-Ge-Wechselwirkung fraglich erscheinen lässt. Andererseits liegt die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand mit 96.5 kJ mol^{-1} in der gleichen Größenordnung wie die der 1.1.1-Propellane.
- [14] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711.
- [15] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitzer, E. Dormann, H. von Löhneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *129*, 133.
- [16] M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247.
- [17] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Heller, Dr. J. You, Dr. H.-J. Drexler, Dr. S. Zhang, Dr. C. Fischer
Institut für Organische Katalysforschung
an der Universität Rostock e. V.
Buchbinderstraße 5/6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9383
E-mail: detlef.heller@ifok.uni-rostock.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung der Arbeiten. Für Katalysatoren und Liganden sind wir Dr. R. McCague und Dr. A. Zanotti-Gerosa von der Firma ChiroTech zu großem Dank verpflichtet.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.