

„Splendid Isolation“ eines Nichtmetalldikations**

Thomas Müller*

Carbenhomologe · Germanium · Kationen ·
Cryptanden · Reaktive Zwischenstufen

In memoriam Peter Köll

Die Suche nach metallorganischen Kationen R_3E^+ der schweren Elemente E der Gruppe 14 war ein zentrales Thema der elementorganischen Chemie der letzten zwanzig Jahre.^[1] Mehrere Beispiele dieser Analoga von klassischen Carbeniumionen wurden kürzlich synthetisiert, und einige von ihnen fanden Anwendung in der Synthese und Katalyse.^[1,2] Angesichts der ohnehin schon hohen Elektrophilie der Kationen von Elementen der Gruppe 14 in der Oxidationsstufe +IV stellt sich die Frage, welche Reaktivitäten und Synthesepotenziale Teilchen haben mögen, die die Eigenschaften von Carbenanaloga und Kationen kombinieren – also Verbindungen der Zusammensetzung RE^+ mit dem Element der Gruppe 14 in der Oxidationsstufe +II.^[3]

Über die Synthese von einigen außerordentlich stabilen Mitgliedern dieser Verbindungsklasse ist bereits berichtet worden (Abbildung 1). Dazu gehörten die *nido*-Clusterka-

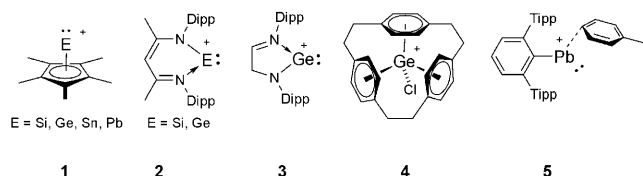
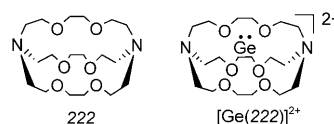


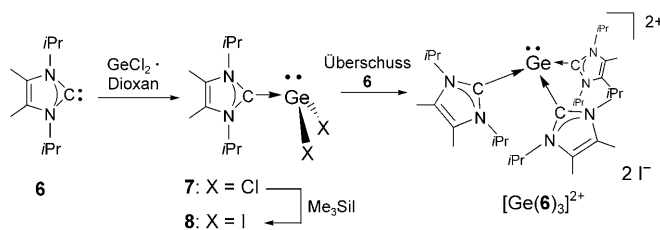
Abbildung 1. Beispiele für Kationen der allgemeinen Zusammensetzung RE^+ (Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl, Tipp: 2,4,6-Triisopropylphenyl).

tionen **1**^[4a–d] sowie die intra- oder intermolekular stabilisierten Verbindungen **2–5**.^[4e–j] Ist bereits die Synthese dieser Verbindungen, deren Zentralatom nur vier Valenzelektronen aufweist, äußerst anspruchsvoll, so erscheint es fast unmöglich – insbesondere für die Nichtmetallelemente der Gruppe 14, C, Si und Ge – zur Bildung eines zweifach positiv geladenen Kations E^{2+} auch den letzten Substituenten abzuspalten und auf diese Weise ein Dikation E^{2+} mit nur zwei Valenzelektronen zu erzeugen. Die nicht abgeschlossene Schale der Nichtmetallkationen E^{2+} ist der entscheidende Unterschied zu den klassischen Metallkationen wie K^+ und

Ca^{2+} . Aus dem Vorhandensein dreier leerer Orbitale in der Valenzschale resultiert eine enorme Elektrophilie, und folglich ist eine sofortige Reaktion mit jeglichem Nucleophil oder Lösungsmittelmolekül zu erwarten. Umso bemerkenswerter ist daher der kürzlich erschienene Bericht von Baines et al. über ein Germanium(II)-Dikation, eingeschlossen im [2.2.2]Cryptanden (in der Folge abgekürzt mit 222).^[5] Das Cryptandkäfigmolekül stabilisiert das nichtmetallische Dikation und schirmt es ab, was seine Isolierung und Charakterisierung in Form des Triflatsalzes $[Ge(222)](OTf)_2$ ermöglicht.



Die Grundlage für diesen schönen Erfolg legten Arbeiten der Gruppen von Arduengo and Lappert,^[6] die demonstrierten, dass Reaktionen von N-heterocyclischen Singulettcarbenen (NHCs) mit Germynen (Carbenanaloga von Germanium) nicht zu einem Germen (Verbindungen mit einer $Ge=C$ -Doppelbindung), sondern zu einem basenstabilisierten Germynen führen, in dem das NHC als Lewis-Base agiert.^[6] In Weiterführung dieser Arbeiten berichteten Baines et al., dass das NHC **6** fähig ist, kurzlebige Diarylgermylene^[7] zu stabilisieren und dass es zudem mit $GeCl_2$ -Dioxan den Komplex **7** bildet (Schema 1), der als Ausgangsverbindung für eine ganze Reihe von NHC-stabilisierten Germynen $GeXY$ fungiert.^[8] Der Germynenkomplex **7** und seine Derivate nehmen eine trigonal-pyramidale Molekülstruktur ein, die typisch für eine AB_3E -Konfiguration ist. Folglich können diese Komplexe als neutrale Analoga zu Trihalogengermanitanionen, $[Ge^{II}X_3]^-$, betrachtet werden.^[9]

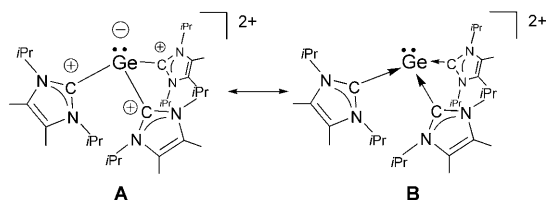


Schema 1. Synthese des Germanium(II)-zentrierten Dikations $[Ge(6)_3]^{2+}$.^[10]

[*] Prof. Dr. T. Müller
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky-Straße 9–11, 26211 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt.

Die bahnbrechende Idee von Baines und Mitarbeitern bestand darin, die Chlorsubstituenten des neutralen Moleküls **7** als Chloridionen abzuspalten, diese durch weitere NHC-Liganden zu ersetzen und dadurch formal ein Germanium(II)-Dikation zu erzeugen. Somit zeigt diese Arbeit auch Parallelen zu neueren Befunden von Macdonald, Robinson, Bertrand, Fürstner et al., die demonstrierten, dass Singulettcarbene wie NHC **6** fähig sind, Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.^[11] Eine Chloridabsplattung im Komplex **7** war nicht möglich, aber die Reaktion der Diiodverbindung **8** mit einem Überschuss an **6** führte mit einer Ausbeute von 84 % an isoliertem Produkt zu dem Salz $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]\text{I}_2$ (Schema 1).^[10] Eindeutig, dieses Salz enthält ein zentrales Germaniumdikation, jedoch was ist das Wesen dieses Dikations? Eine Einkristallstrukturanalyse des Pyridinsolvates von $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]\text{I}_2$ offenbart für das Kation eine propellerartige C_3 -Molekülsymmetrie mit einem Ge-C-Abstand von $r(\text{GeC}) = 207.0(6)$ pm. Diese $\text{Ge}^{\text{II}}\text{-C}$ -Bindung ist minimal länger als die durchschnittliche $\text{Ge}^{\text{IV}}\text{-C}$ -Bindung (195–205 pm),^[12] liegt aber recht gut im Bereich der $\text{Ge}^{\text{II}}\text{-C}$ -Bindungen (201–208 pm)^[12] und ist zudem kürzer als die Ge-C-Bindungen im sterisch weniger überladenen Komplex **8** (210.6(3) pm). Dichtefunktionalrechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau lassen erkennen, dass das HOMO von $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]^{2+}$ entlang der molekularen C_3 -Achse von den NHC-Liganden weg orientiert ist und das freie Elektronenpaar des Germaniumatoms enthält und dem stereochemisch wirksamen freien Elektronenpaar am Germaniumatom entspricht. Von Bedeutung ist auch, dass offensichtlich weder das Iodidion noch das Lösungsmittelmolekül Pyridin mit dem NHC als Liganden um das Germanium(II)-Dikation konkurrieren können. Diese Erkenntnisse aus Experiment und Rechnung lassen darauf schließen, dass die Ylid-Grenzstruktur **A** von $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]^{2+}$ (Schema 2), die die enge Beziehung zwischen dem

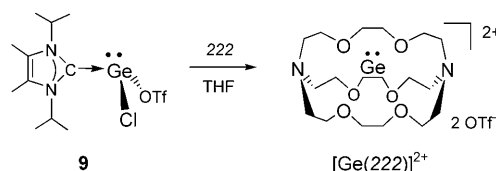


Schema 2. Grenzstrukturen **A** und **B** von $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]^{2+}$.

Dikation und dem Trihalogengermanitanion illustriert, bestimmend zur elektronischen Situation in $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]^{2+}$ beiträgt. Demzufolge ähneln die Bindungsverhältnisse in $[\text{Ge}(\mathbf{6})_3]^{2+}$ stark denen entsprechender NHC-stabilsierter, subvalenter Hauptgruppenelementverbindungen, die kürzlich synthetisiert wurden.^[11]

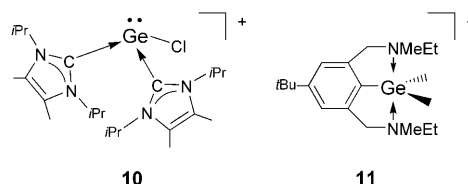
Offenbar ist es erforderlich, die Elektronendonoreigenschaften des Neutralliganden auf mehrere Donoratome zu verteilen, um die Wechselwirkungen zwischen einem einzelnen Donor und dem zentralen Germaniumdikation zu mindern. Kronenether und Cryptanden erfüllen diese Anforderungen.^[13] Zusätzlich schützen Cryptanden das reaktive Zentrum von allen Seiten. In der Tat konnten Baines und Mitarbeiter in einem nachfolgenden Bericht zeigen, dass

[2.2.2]Cryptanden ein geeigneter Ersatz für die fest gebundenen NHC-Liganden sind.^[5] So führte die Reaktion des NHC-stabilisierten Germylens **9**, das Chlorid und Triflat als labile Substituenten trägt, mit **222** in THF zu einer schnellen Fällung eines weißen Feststoffes. Das Produkt wurde als $[\text{Ge}(\mathbf{222})](\text{OTf})_2$ identifiziert und in einer optimierten Ausbeute von 88 % isoliert (Schema 3). Als Nebenprodukte wurden der neutrale NHC-Germylen-Komplex **7** und das



Schema 3. Synthese von $[\text{Ge}(\mathbf{222})]^{2+}$.^[5]

NHC-stabilisierte Germanium(II)-Monokation **10** identifiziert. Eine Einkristallstrukturanalyse des Salzes $[\text{Ge}(\mathbf{222})](\text{OTf})_2$ zeigte, dass das Germaniumatom durch das Cryptandmolekül eingekapselt ist. Dadurch wird es sehr weit vom



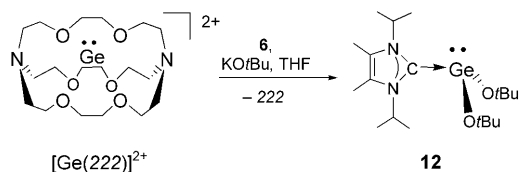
Triflat getrennt: Der kleinste $\text{O}_{\text{Triflat}}\text{-Ge}$ -Abstand beträgt 532 pm. Das Germaniumatom befindet sich genau in der Mitte zwischen den beiden Stickstoffatomen und ist gleichweit von allen sechs Sauerstoffatomen des Cryptanden entfernt. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass diese hochsymmetrische Anordnung des eingekapselten Dikations auch im Lösungsmittel Acetonitril erhalten bleibt. Dass ausschließlich nichtkoordinierte Triflatanionen vorhanden sind, wurde zusätzlich durch ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen.

Die experimentell bestimmten Ge-N- und Ge-O-Abstände in $[\text{Ge}(\mathbf{222})]^{2+}$ ($r(\text{Ge-N}) = 252.4(3)$ pm; $r(\text{Ge-O}) = 248.56(16)$ pm) sind signifikant größer als typische Ge-N- (185–186 pm) und Ge-O-Einfachbindungen (170–180 pm).^[12] Der Ge-N-Abstand in $[\text{Ge}(\mathbf{222})]^{2+}$ ist auch deutlich größer als koordinative $\text{N} \rightarrow \text{Ge}^{\text{IV}}$ -Wechselwirkungen, wie sie z.B. in Germaniumionen wie **11** (231, 236 pm) vorliegen.^[14] Die Ge-O-Abstände haben allerdings annähernd die gleiche Größe wie der intermolekulare Ge-O-Abstand im Dioxankomplex des Dichlorogermylens (239.9(1) pm).^[15] Folglich zeigt die Molekülstruktur von $[\text{Ge}(\mathbf{222})]^{2+}$ keine signifikanten kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Donoratomen des Cryptanden und dem zentralen Germaniumatom an. Im Einklang hiermit wurde durch eine Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Analyse der Wellenfunktion von $[\text{Ge}(\mathbf{222})]^{2+}$ dem am Germaniumatom verbleibenden freien Elektronenpaar an-

nähernd ein 4s-Charakter zugeordnet, und die Analyse ließ nur nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Donoratome des Cryptanden und dem zentralen Germaniumatom erkennen; es wurden also nur minimale Bindungsordnungen zwischen diesen Atomen berechnet. Das Szenario, das sich aus dieser Analyse ergibt, impliziert, dass der elektronenreiche, nahezu kugelförmige Hohlraum, der durch den Cryptanden bereitgestellt wird, die extreme Elektronenanforderung des zentralen Germaniumkations befriedigt, sodass keine lokalisierten Bindungen notwendig sind. Dennoch sind die Wechselwirkungen zwischen dem Cryptanden und dem Germaniumion groß, und die Abschirmung wirkt auch gegen moderat nucleophile Lösungsmittel wie Acetonitril. Dies steht dem Verhalten von trisubstituierten Germyliumionen R_3Ge^+ (R = Silyl, Aryl) entgegen,^[16] die augenblicklich mit Nitrilen reagieren und germylierte Nitriliumionen bilden.^[16a]

Diese unerwartet geringe Reaktivität von $[Ge(222)]^{2+}$ macht nun weitere umfassende experimentelle Studien und detailliertere theoretische Untersuchungen notwendig. ^{17}O - und insbesondere ^{15}N -NMR-Experimente könnten wichtige Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkung geben. In Betracht der hochsymmetrischen D_3 -Molekülstruktur des Cryptand-Dikation-Komplexes kann sogar die ^{73}Ge -NMR-Spektroskopie nützliche Informationen liefern. Berechnungen der elektronischen Struktur, die nicht ausdrücklich ein delokalisiertes Bindungsschema ausschließen, und insbesondere eine sorgfältige Bewertung der Thermodynamik des Bindungsprozesses zwischen Cryptand und Gastkation^[17] würden sicherlich wichtige Beiträge zum Verständnis der Natur dieses faszinierenden eingeschlossenen Germanium(II)-Dikations beisteuern.

Das Dikation $[Ge(222)]^{2+}$ ist eindeutig kein neues Superelektrophil – auf diesem Gebiet sind dreifach substituierte metallorganische Kationen der Gruppe-14-Elemente weitaus effizienter;^[1] allerdings dürfte $[Ge(222)]^{2+}$ Anwendung als Reagens in der Germanium(II)-Chemie finden. Ein erster Nachweis der Eignung gelang durch die Umsetzung von $[Ge(222)](OTf)_2$ mit $KOtBu$ in der Gegenwart von **6**, die das NHC-stabilisierte Germylen **12** lieferte (Schema 4). Sicher-

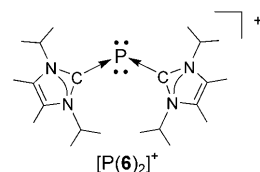


Schema 4. Reaktivität von $[Ge(222)]^{2+}$ gegen $KOtBu$.^[5]

lich sind weitere Arbeiten notwendig, um die möglichen Reaktivitäten von $[Ge(222)]^{2+}$ beurteilen zu können. Eine entscheidender Punkt wird sein, wie effizient es sich gegen andere Ge^{II} -Quellen, z.B. NHC-stabilisierte Germylene wie **7**, behaupten wird oder ob es sich sogar gegen $GeCl_2$ -Dioxan als Ausgangsverbindung oder Lagersubstanz in der Germanium(II)-Chemie durchsetzen kann.

Die Verwendung von Cryptanden zum Schutz und zur Stabilisierung atomarer Kationen ist ohne Beispiel in der

Nichtmetallchemie, und die Synthese und Isolierung von $[Ge(222)](OTf)_2$ sind ein Durchbruch, der den Zugang zu neuen Kationen der Nichtmetallelemente mit guten Perspektiven für die Synthese eröffnet. Angesichts des reichen Angebots verfügbarer Cryptanden und vergleichbarer Wirtmoleküle darf man annehmen, dass die Herstellung solcher außergewöhnlichen Kationen – wie Al^+ , Ga^+ , Si^{2+} , P^+ , P^{3+} , As^{3+} – durch Einkapselung in Cryptanden nun in Reichweite rückt. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass Macdonald und Mitarbeiter schon vor einigen Jahren^[11a] über die

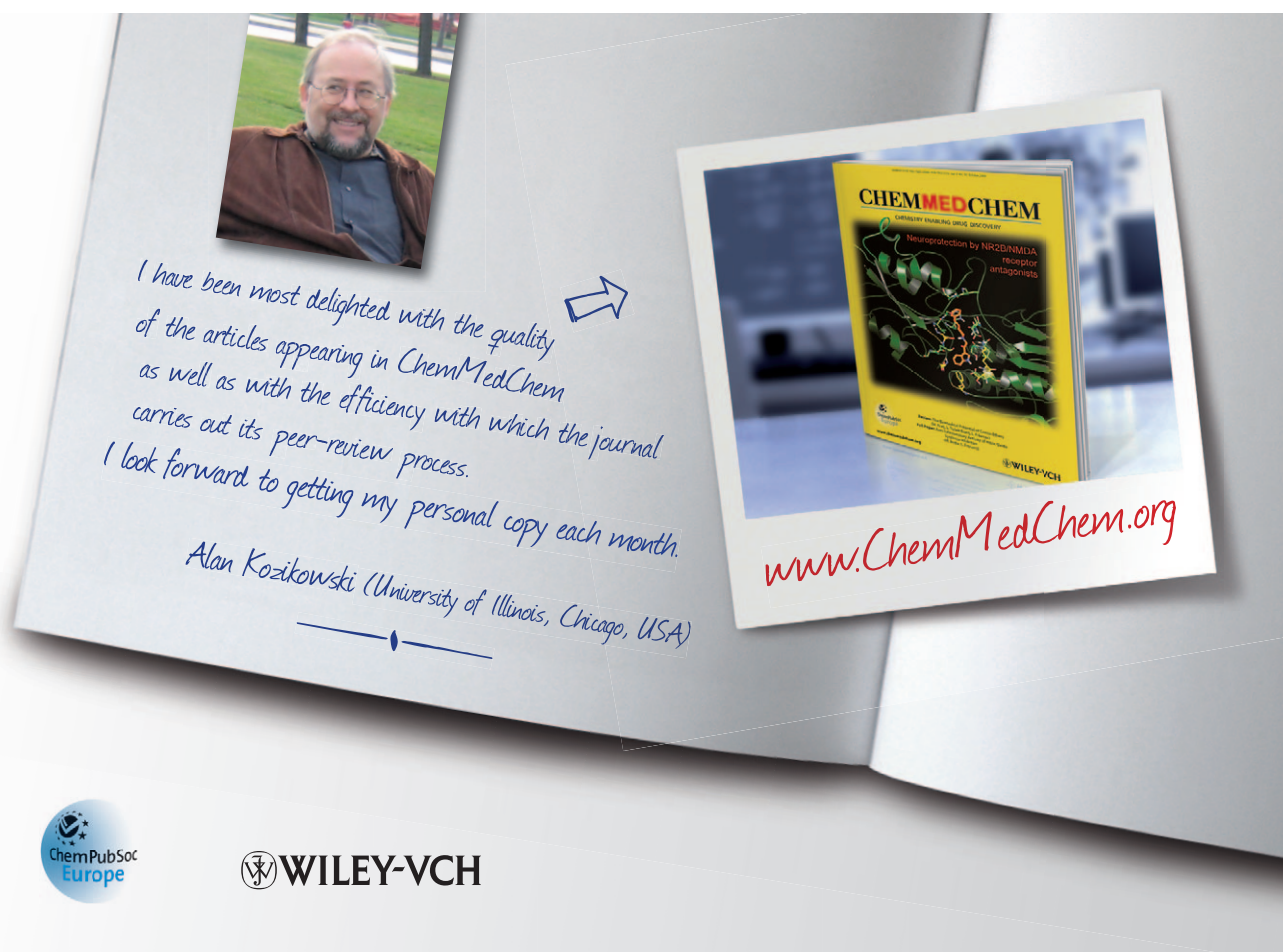


Synthese des NHC-stabilisierten Phosphor(I)-Kations $[P(6)_2]^+$ berichtet haben.^[18]

Online veröffentlicht am 25. März 2009

- [1] Übersichten: a) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 53, 155; b) I. Zharov, J. Michl in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Vol. II* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **2002**, S. 633; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325.
- [2] a) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, 321, 1188; b) R. Parnisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9676.
- [3] P. P. Gaspar in *Organosilicon Chemistry VI, Vol. 2* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 10.
- [4] a) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757; b) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammer, *Science* **2004**, 305, 849; c) P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 865; d) die Kationen **1** sind isolobal zu dem *nido*-Borancuster B_6H_{10} ; e) M. Stender, A. D. Phillips P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5314; f) H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4650; g) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6730; h) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3945; i) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1397; j) S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2655.
- [5] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* **2008**, 322, 1360.
- [6] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1541; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3094.
- [7] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, 26, 4109.
- [8] P. A. Rupar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, 27, 5043.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1015.
- [10] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15138.
- [11] a) B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei,

- C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412; c) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069; d) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970; e) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; f) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210.
- [12] K. W. Klinkhammer in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Vol. II* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **2002**, S. 283.
- [13] B. Dietrich in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. L. Atwood, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, S. 153.
- [14] V. A. Benin, J. C. Martin, M. R. Wilcott, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10133.
- [15] M. K. Denk, M. Khan, A. J. Lough, K. Shuchi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1830.
- [16] a) A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1143; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001; c) C. Schenk, C. Drost, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 773.
- [17] Aktuelles Beispiel: J. W. Su, R. R. Burnette, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1989.
- [18] Anmerkung bei der Korrektur: Als Fortsetzung dieser Arbeit berichteten Baines et al. kürzlich über die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Kronenetherkomplexen des $X-Ge^+$ ($X=Cl^-$ und OTf^-) und des Ge^{2+} . Durch die Verwendung verschiedener Kronenether gelang es ihnen, die Wechselbeziehung zwischen der Größe der Kavität des Kronenethers und der Stabilität des Ge^{2+} -Dikation- oder des GeX^+ -Monokationkomplexes aufzuzeigen. Überdies stellten sie die generelle Anwendbarkeit dieses Syntheseweges zu isolierten subvalenten Kationen des Germaniums unter Beweis. P. A. Rugar, R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, M. R. Stinchcombe, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, K. M. Baines, *Angew. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/ange.200901351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, DOI: 10.1002/anie.200901351.



I have been most delighted with the quality of the articles appearing in ChemMedChem as well as with the efficiency with which the journal carries out its peer-review process. I look forward to getting my personal copy each month.

Alan Kozikowski (University of Illinois, Chicago, USA)

www.ChemMedChem.org

CHEM MED CHEM
MARCH 2009
Neuroprotection by NR2B/NMDA receptor antagonists
WILEY-VCH

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH