

Metallorganische Verbindungen der schwereren s-Block-Elemente – was kommt als Nächstes?

J. David Smith*

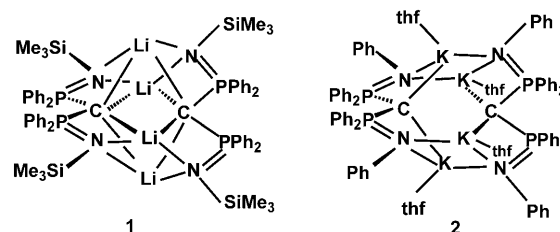
Alkalimetalle · Erdalkalimetalle · Koordinationschemie · Metallorganische Verbindungen · Methandiide

Zur Organometallchemie der s-Block-Elemente – von ihren Anfängen vor 150 Jahren bis zum heutigen Tag – sind kürzlich zwei faszinierende Übersichten erschienen.^[1,2] Organolithium- und Grignard-Reagentien, die heute oft in Lösung gekauft werden können, werden seit vielen Jahren routinemäßig in der organischen Synthese eingesetzt. Dagegen ist viel weniger über das Potenzial von metallorganischen Verbindungen der schwereren s-Block-Elemente in der Synthese oder Katalyse bekannt. Dieses Versäumnis ist zum Teil eine natürliche Folge der Aufmerksamkeit, die sich auf die Verbindungen der leichteren Elemente richtete; die Entwicklung wurde jedoch auch durch die grob vereinfachende Ansicht in einigen Lehrbüchern gehemmt, dass Li-C- und Mg-C-Bindungen kovalent, K-C- und Ca-C-Bindungen dagegen ionisch seien. Die die Metallkationen begleitenden Carbanionen sind deshalb mächtige Nucleophile, die Ether-Solventien deprotonieren. Diese Tatsache erschwerte die Synthese und behinderte die Untersuchungen.

Das Anwendungsgebiet für Organolithium- und Grignard-artige Reagentien wurde durch die Entwicklung von „Superbasen“ – Verbindungen, die zwei verschiedene Metalle enthalten – außerordentlich erweitert;^[2,3] was ist jedoch mit den Organometallverbindungen einzelner schwererer s-Block-Elemente, die nicht zusätzlich leichte Atome enthalten? Zwar ist bei den Alkalimetallen seit längerer Zeit eine Vielzahl solcher Verbindungen bekannt,^[4] doch erst in den letzten Jahren machten Wissenschaftler beträchtliche Fortschritte bei der Erforschung der Chemie von Organometallverbindungen der schwereren Erdalkalimetalle.^[5] Wie in den Organolithiumverbindungen^[6] hat die Bindung in allen diesen Verbindungen stark ionischen Charakter. Wird aber die Nucleophilie des Carbanions durch eine ausgedehnte Delokalisierung der negativen Ladung auf sperrige Aryl-, β -Diketiminato- oder siliciumhaltige Liganden herabgesetzt, ist eine Reihe von Verbindungen isolierbar. Offensichtlich liefern diese nicht nur einfach eine geringfügige Abwandlung dessen, was bereits über die leichteren Elemente bekannt ist. Unerwartete Reaktionen und beispiellose Strukturen deuten

vielmehr auf eine aufregende Chemie hin. In diesem Highlight werden Beiträge von zwei der führenden Forschungsgruppen auf diesem Gebiet vorgestellt.^[7,8] Die Verbindungen der schwereren Elemente unterscheiden sich jeweils von denen der leichteren Kongenere und zeigen, wie Veränderungen der Größe des Metalls die Strukturen seiner Organometallverbindungen bestimmen.

Das Synthesepotenzial der Methandiide (R_2CM_2) ist schon lange bekannt,^[9] doch wurden nur wenige isoliert. Die



Schema 1. Ein Lithium- (1) und ein Kaliummethandiid (2).

dimeren Verbindungen $[[Ph_2P(NSiMe_3)_2C]_2M_4]$ (1 für $M = Li$; Schema 1) wurden vor zehn Jahren von den Arbeitsgruppen von Cavell^[10] und Stephan^[11] gewonnen. Weitere Dimere mit $M_4 = Na_4, Li_2Na_2, LiNa_3, Li_2K_2$ und Na_3K erhielten Henderson et al. durch schrittweise Deprotonierung des Bis(phosphanimins) $\{Ph_2P(NSiMe_3)_2CH_2\}$.^[12]

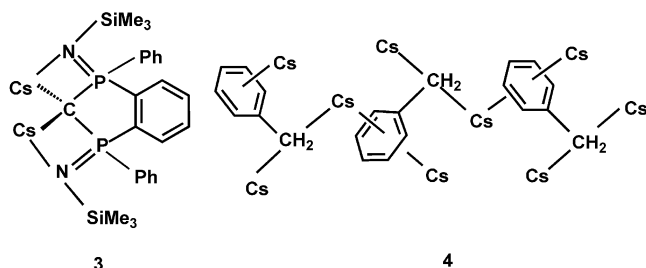
Auf einem alternativen Weg wird Lithium im Li_4 -Derivat durch die Reaktion mit dem Alkoxid eines schwereren Metalls substituiert, jedoch wird fast ausnahmslos nur ein unvollständiger Austausch erreicht. Wie Berechnungen bestätigen, ist in vielen Fällen die gemischte „Superbasen“-Spezies die stabilere Verbindung. Harder et al.^[7] versuchten kürzlich, die K_4 - und Rb_4 -Verbindungen durch Umsetzung von $\{Ph_2P(NSiMe_3)_2CH_2\}$ mit den Benzylmetallverbindungen zu gewinnen; sie fanden jedoch, dass es notwendig war, die $SiMe_3$ -Gruppe durch Ph zu ersetzen (z.B. in 2), um isolierbare Produkte zu erhalten. Erstmals können nun die Strukturen der Li -, Na -, K - und Rb -Methandiide verglichen werden.

Bei $M = Li$ oder Na sind die vier Metallzentren im Wesentlichen coplanar und damit die Abstände von den carbanionischen Zentren zu den vier Metallatomen nahezu gleich.

[*] Dr. J. D. Smith
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex (Großbritannien)
Fax: (+44) 1273-876-687
E-Mail: j.d.smith@sussex.ac.uk

Für $M = K$ oder Rb gibt es dagegen nur zwei kurze $M-C$ -Abstände, und das Dimer wird hauptsächlich durch $M-N$ -Wechselwirkungen zusammengehalten. Die M_4 -Einheit ist entlang einer S_4 -Achse zu einem Tetraeder hin verzerrt.

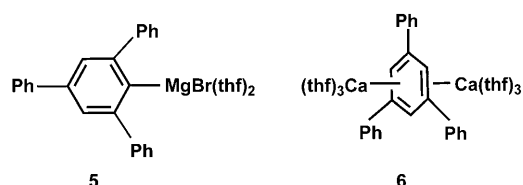
Ist aber $[[[Ph_2P(NSiMe_3)_2C]_2Cs_4]]$ herstellbar? Bei der Behandlung des Methandiids **1** mit dem Caesiumalkoxid $CsOCMe_2Et$ wurde ein rotes Öl erhalten, das langsam kristallisierte. Eine Röntgenstrukturanalyse^[7] ergab, dass es sich



Schema 2. Koordination von Caesium an ein cyclisches Methandiid (**3**) und an ein Benzylanion (**4**).

nicht um die erwartete Tetracaesiumverbindung handelte, sondern um ein neues Dicaesiummethandiid **3** (Schema 2), das mit dem bisher unbekannten Benzylcaesium kokristallisierte, als Zersetzungsprodukt. Die Isolierung dieser Verbindung war angesichts der extrem schwierigen experimentellen Arbeit offensichtlich ein Glücksfall. Ähnlich wie bei anderen Organokalium-, -rubidium- und -caesiumverbindungen^[4] zeigt die Struktur, dass die Bindung in der für die konventionelle Koordinationschemie üblichen Weise schwierig zu beschreiben ist: Große Kationen treten mit großen Anionen, in denen die Ladung delokalisiert ist, in Wechselwirkung; zudem liegen sowohl starke Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Arylgruppen als auch eine komplexe Reihe von $Cs-C$ - und $Cs-N$ -Wechselwirkungen vor, und jedes Benzylanion wird wie in **4** gezeigt durch vier Cs -Kationen koordiniert.

Das zweite Beispiel für das gegensätzliche Verhalten von leichteren und schwereren s -Block-Elementen entstammt den Arbeiten von Westerhausen et al.^[8] Vor einigen Jahren begann diese Arbeitsgruppe mit der Untersuchung der Calciumanaloge von Grignard-Reagentien. Die ersten Verbindungen, denen sie sich zuwandten, waren Phenylderivate oder Derivate mit monosubstituierten Phenylresten, die 1905 erwähnt, aber unzureichend charakterisiert worden waren. Sie erwiesen sich als thermisch instabil und äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und griffen schnell die Ether-Solventien an, in denen sie hergestellt wurden. Beträchtliche Geschicklichkeit war erforderlich, um die Verbindungen bei tiefen Temperaturen zu isolieren und Kristalle für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten.^[13] Die höhere Stabilität von 2,4,6-Triphenylphenylderivaten deutete allerdings darauf hin, dass die Nucleophilie des Carbanions durch Delokalisierung ausreichend herabgesetzt werden könnte, um einen Angriff auf das Solvens zu verhindern. Die Reaktion von 1-Brom-2,4,6-triphenylbenzol mit aktiviertem Magnesium auf



Schema 3. Grignard-Reagens (**5**) und inverse Sandwichverbindung (**6**).

herkömmliche Weise lieferte das Grignard-Reagens **5** (Schema 3) als farblose Nadeln. Die Struktur mit zwei an das Magnesiumzentrum koordinierten THF-Molekülen zeigte keine Besonderheiten.

Die Reaktion von 1-Brom-2,4,6-triphenylbenzol mit aktiviertem Calcium in THF bei $-60^\circ C$ lieferte das völlig andersartige Produkt **6** in Form schwarzer, pyrophorer Kristalle. Experimente im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen ergaben, dass die Mutterlauge gelöstes Ethen sowie stöchiometrische Mengen des Vinylat-Anions $[H_2C=CHO]^-$ aus der Spaltung des Solvens enthielt. Verbindung **6** konnte auch in guter Ausbeute direkt aus 1,3,5-Triphenylbenzol und aktiviertem Calciummetall in THF erhalten werden, sofern eine katalytische Menge an 2,4,6- $Ph_3C_6H_2Br$ zugegeben war. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, dass das Produkt als „inverses Sandwich“ beschrieben werden kann, d. h., an beide Seiten eines planaren $[C_6H_3Ph_3]^{2-}$ -Dianions sind $[Ca^I(thf)_3]^+$ -Kationen gebunden. Das Vorhandensein von koordiniertem THF weist auf die geringe Lewis-Basizität des Dianions hin. Die Verbindung ist pyrophor und extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit; ihre Farbe hängt vom Solvens und von der Temperatur ab.

Magnetische und EPR-Messungen weisen auf das Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen hin, die beide mit dem Aren wechselwirken, das Akzeptororbitale mit Energien zwischen dem ersten und zweiten Ionisationspotential von Calcium besitzt. Nach Rechnungen wird etwa ein Elektron von jedem Calciumzentrum auf das Anion übertragen.

Die Isolierung von Verbindungen, die $Ca-Ca$ - und $Mg-Mg$ -Bindungen enthalten, war zweifellos ein Höhepunkt der modernen Koordinationschemie.^[13,14] Das Ca^I -Derivat **6**, das keine $Ca-Ca$ -Bindungen aufweist, repräsentiert einen weiteren wichtigen Schritt in der Untersuchung dieser ungewöhnlichen Oxidationsstufe.

Wie geht es weiter? Westerhausen et al. zeigten vor kurzem, dass Diarylcalciumverbindungen aus Arylcalciumiodiden und Kalium-*tert*-butoxid hergestellt werden können.^[15] Diphenylcalcium, THF-frei als tmeda-Komplex (tmeda = N,N,N',N' -Tetramethyl-1,2-ethandiamin) vorliegend, ist in Benzol handhabbar. Wir dürfen auf weitere Untersuchungen zur Verwendung von Organometallverbindungen der schwereren s -Block-Elemente in der Synthese gespannt sein, ebenso wie auf weitere bisher unbekannte Strukturen, die voluminöse Anionen enthalten, an die große Metallkationen wie in **4** und **6** gebunden sind. Während in der traditionellen Koordinationschemie nucleophile Liganden um ein relativ kleines kationisches Zentrum angeordnet sind, gruppieren sich in den hier beschriebenen neuartigen Spezies elektrophile Liganden um raumerfüllende Anionen. Einige der

mittels Röntgenbeugung charakterisierten Spezies werden in Lösung nicht überleben; andere aber, denen dies gelingen wird, eröffnen den Zugang zu neuen Anwendungen. Wer weiß, welche das sein werden?

Eingegangen am 19. März 2009

Online veröffentlicht am 27. Juli 2009

-
- [1] D. Seyferth, *Organometallics* **2006**, 25, 2–24.
 [2] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, 28, 2–33.
 [3] R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, 25, 1060–1075; R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3876–3899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3802–3824; R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 743–755; A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3024–3027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2958–2961.
 [4] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 267–348.
 [5] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010–5015; M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1994–2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1950–1956; M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042–2043.
 [6] A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**, S. 1–595.
 [7] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3883–3887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825–3829.
 [8] S. Krieck, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2977–2985.
 [9] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241–3267.
 [10] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1580–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483–1484.
 [11] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939–2940.
 [12] K. L. Hull, I. Carmichael, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3939–3953.
 [13] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6292–6306.
 [14] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757.
 [15] J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5851–5854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5741–5744.
-