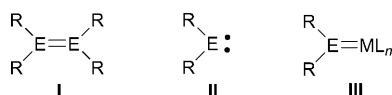


Stammverbindungen der schweren Methylene: chemische Tricks zur Erzeugung isolierbarer Komplexe von nicht fassbaren Spezies H_2E : ($E = Ge$ und Sn)*

Shigeyoshi Inoue* und Matthias Driess*

Carbene · Germanium · Hauptgruppenelemente · Metallene · Zinn

Olefine $R_2C=CR_2$ gehören zu den einfachsten ungesättigten organischen Verbindungen mit einer C-C- π -Bindung und gelten in der Molekülwissenschaft als unentbehrliche Bausteine. Ihre schwereren Analoga $R_2E=ER_2$ („Dimetallene“ **I**; Schema 1) dagegen werden als eine der wichtigsten Typen



Schema 1. Die zu Alkenen (**I**), Carbenen (**II**) und Carbenkomplexen (**III**) analogen Verbindungen der schweren Gruppe-14-Elemente. $E = Si, Ge, Sn$; $M =$ Übergangsmetall, $L =$ Ligand.

von reaktiven Intermediaten in der Hauptgruppenchemie betrachtet.^[1] Solche Dimetallene **I**, die Wasserstoffatome oder sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten an einem schwereren Gruppe-14-Element tragen, sind schwer fassbar. Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Metallzentren kann jedoch eine größere kinetische Stabilisierung der E=E-Bindungen bewirken, was zur erstaunlich einfachen Isolierung von stabilen Disilenen, Digerminen und Distannen geführt hat.^[2–4] Zudem hat die wegweisende Arbeit von Lappert et al. die Synthese einer Vielzahl an isolierbaren Dimetallen angeregt,^[4] einschließlich eines luftstabilen Disilens, wie kürzlich von Tamao et al. berichtet wurde.^[2b] Trotz der beeindruckenden Fortschritte, die in der Chemie von Verbindungen der schwereren Elemente mit Doppelbindungen erzielt wurden, bleibt die experimentelle Herstellung und die Erforschung der einfachsten dieser Spezies, der Stammverbindungen der schwe-

ren Ethene $H_2E=EH_2$, aus zwei wesentlichen Gründen höchst attraktiv: Die Isolierung solcher Ethenanaloga könnte zu einem besseren Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (z.B. durch die experimentelle Analyse der Umwandlung verschiedener Valenzisomere ineinander) sowie zu neuen Anwendungen in der Molekülsynthese (z.B. die Hydrometallierung von ungesättigten Substraten mit $HE=E$ -Einheiten) und in der Materialchemie führen.

Durch homolytische Spaltung der Dimetallen-E=E-Bindung könnten zwei Moläquivalente der schweren Carbene **II** (Schema 1) erzeugt werden, die ebenfalls wichtige reaktive Intermediate in der organischen Chemie und der Organometallchemie sind und schon Gegenstand mehrerer bemerkenswerter Untersuchungen waren.^[5] In der Tat gibt es zahlreiche Beispiele sowohl für die Verwendung von Dimetallen zur Erzeugung von zwei Äquivalenten des entsprechenden schweren Carbens als auch für die Generierung von Dimetallen durch die einfache Dimerisierung von metastabilen schweren Carbenen.^[5] Natürlich wird die relative Stabilität von **I** und **II** durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Gruppe-14-Atom E gesteuert. Zudem lässt sich aus der Singulett-Triplett-Energie-lücke in **II** dessen Tendenz, eine einfache Dimerisierung einzugehen, ablesen.^[1] Beide reaktiven Spezies **I** und **II** werden durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert, jedoch ist im zweiten Fall die elektronische Stabilisierung besonders wichtig, wie π -Donorsubstituenten belegen, die in der Lage sind, ein leeres p-Valenzorbital am Metallzentrum zu stabilisieren.^[5]

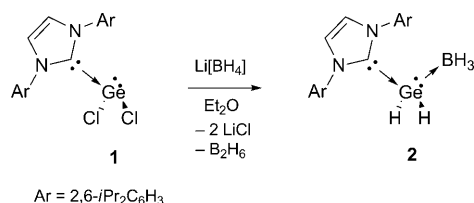
Trotz umfangreicher Forschungen auf diesem Gebiet konnten die Stammverbindungen der schweren Methylene (EH_2) nicht erhalten werden, denn Wasserstoffatome genügen weder den sterischen noch den elektronischen Anforderungen. Die Stabilisierung gelingt jedoch auch mit externen Elektronendonoren (Lewis-Basen) und -akzeptoren (Lewis-Säuren). So wurde mithilfe elektronenschiebender N-heterocyclischer Carbene (NHCs) eine Vielzahl an kleinen Hauptgruppenmolekülen, die sonst instabil sind, isoliert und vollständig charakterisiert (B_2H_2 , Si_2 , Silanone ($R_2Si=O$), Dioxasilirane, Ge_2 , P_2 und NP).^[6] Das erfolgreiche Konzept der Donor-Akzeptor-Stabilisierung von Carbenspezies ist lange bekannt; es trat in der chemischen Forschung erstmals mit der bahnbrechenden Entdeckung der Carbenübergangs-

[*] Prof. Dr. S. Inoue, Prof. Dr. M. Driess
Institut für Chemie, Anorganische Chemie/Metallorganische Chemie und Anorganische Materialien
Technische Universität Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-Mail: shigeyoshi.inoue@tu-berlin.de
matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.metallorganik.tu-berlin.de/menue/home/>

[**] M.D. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung (DR 226 17-1). S.I. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Unterstützung durch das Sofja-Ko-valevskaja-Programm.

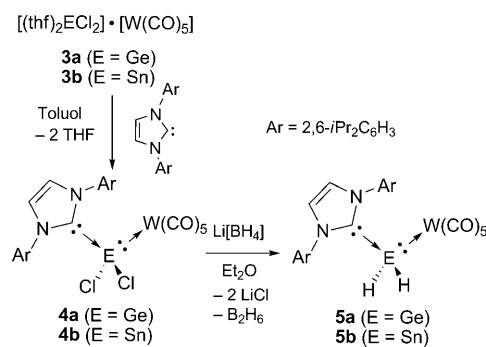
metallkomplexe durch Fischer und Schrock in Erscheinung, die dafür 1973 bzw. 1995^[10] den Nobel-Preis erhielten, und wurde anschließend auf die Entwicklung der Metallkomplexe schwerer Carbene (**III**; Schema 1) ausgeweitet.^[7–9] Übergangsmetallkomplexe mit Carbenen oder schweren Carbenen sind sehr wichtige reaktive Intermediate in der organischen Synthese und der Organometallchemie und spielen in vielen katalytischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Die Chemie der schwereren Kongenere **III** steckt jedoch im Vergleich zu der der Komplexe von Fischer und Schrock noch in den Kinderschuhen, was auf deren intrinsisch geringere Stabilität zurückzuführen ist. Daher gibt es keine Veröffentlichungen zu Komplexen mit den Stammverbindungen der schweren Methylene ($H_2E=ML_n$), während Methylene Komplexe wohl bekannt und gut erforscht sind.

Rivard et al. machten sich die beiden oben genannten chemischen Tricks zunutze und erhielten so **2**, den ersten Stammgermylenkomplex: Ein NHC diene als Donor- und BH_3 als Akzeptorligand, und eine Cl-H-Metathesereaktion des carbenstabilisierten Dichlorgermylens **1** mit Lithiumtetrahydroborat in Diethylether ergab **2** (Schema 2).^[11] Erst



Schema 2. Das Donor-Akzeptor-stabilisierte Stammgermylen **2**.

kürzlich berichtete die Rivard-Gruppe über die Synthese der schweren Stammethylene GeH_2 und SnH_2 , bei der das gleiche NHC als Donor, als Akzeptor aber ein Übergangsmetall (Wolfram) verwendet wurde (Schema 3).^[12] Diese Verbindungen sind die ersten Beispiele für eine neue Verbindungsklasse: donorstabilisierte Übergangsmetallkomplexe der schweren Methylene. Die schweren Dichlorcarbenwolframkomplexe **4** können aus den entsprechenden Pentacarbonylwolframkomplexen **3** und einem Moläquivalent NHC erhalten werden (Schema 3). Die anschließende Reaktion von **4** mit $LiBH_4$ ergab die Donor-Akzeptor-stabilisierten schweren Methylene **5**.



Schema 3. Synthese von Donor-Akzeptor-stabilisierten schweren Chlorcarbenen **4** und schweren Methylene **5**.

Die Molekülstrukturen der Komplexe **2** und **5** wurden mittels NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Im ¹H-NMR-Spektrum traten die charakteristischen EH_2 -Signale bei $\delta = 3.92$ (**2**), 4.23 (**5a**) bzw. 5.56 ppm (**5b**) auf. Des Weiteren konnten im IR-Spektrum schwache E-H-Schwingungsbanden bei 1987 (**2**), 1981 (**5a**) bzw. 1786 cm^{-1} (**5b**) beobachtet werden. Diese Banden wurden durch Berechnungen und Experimente mit Deuterium-Markierung zugeordnet. Die divalenten Metallatome E haben in diesen Komplexen eine tetraedrische Umgebung und sind an ein NHC und einen $W(CO)_5$ - oder BH_3 -Baustein gebunden. Auf der Grundlage der Bindungslängen in **5** und DFT-Berechnungen von Modellverbindungen wurde gefolgert, dass die Komplexe eine koordinative $E \leftarrow C(NHC)$ -Bindung und eine σ -Donor- $E \rightarrow W$ -Bindung enthalten. Erstaunlich ist, dass die Sn-H-Bindungen in **5b** trotz der sterischen Abschirmung durch die NHC- und $W(CO)_5$ -Gruppen mit drei Moläquivalenten Benzaldehyd reagieren, wobei ein Hydrostannylierungsprodukt entsteht, das isoliert werden konnte. Diese hochinteressanten Ergebnisse zeigen, dass die Chemie der schwer fassbaren H_2E -Spezies erforscht werden kann, indem man sich den chemischen Trick der Donor-Akzeptor-Stabilisierung zunutze macht. Weitere Untersuchungen zur Reaktivität mit anderen kleinen organischen Molekülen sollten realisierbar sein und könnten den Weg zur Erzeugung von neuen und wichtigen Produkten ebnen. Es bleibt abzuwarten, ob dieselbe Methode auch bei der Isolierung von nicht fassbaren SiH_2 -Spezies angewendet werden kann.

Eingegangen am 14. März 2011

Online veröffentlicht am 4. Mai 2011

- Übersichten: a) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pd*, Wiley, Hoboken, **2010**; b) P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201; d) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828.
- a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343; b) M. Kobayashi, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15162.
- a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- Übersichten: a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354; b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479; c) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165.
- a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wai, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069; c) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530; d) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9701; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6066; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. **2010**, 49, 5930; f) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 577.
- [7] Übersicht zu Silylenkomplexen: R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 712, zit. Lit.
- [8] Germylenkomplexe: a) A. Shinohara, J. McBee, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8081; b) F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Vesztrémi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 221.
- [9] Stannylkomplexe: a) P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4606, zit. Lit.
- [10] a) E. O. Fischer, *Nobel-Vortrag*, 11. Dezember 1973 (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1973/fischer-lecture.pdf>); b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651; c) R. R. Schrock, *Nobel-Vortrag*, 8. Dezember 2005 (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/schrock-lecture.pdf>); d) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748.
- [11] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. MacDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7119.
- [12] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcom, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 777.

Neugierig?



Sachbücher von **WILEY-VCH**

GERHARD GOTTSCHALK

Welt der Bakterien

Die unsichtbaren Beherrscher
unseres Planeten

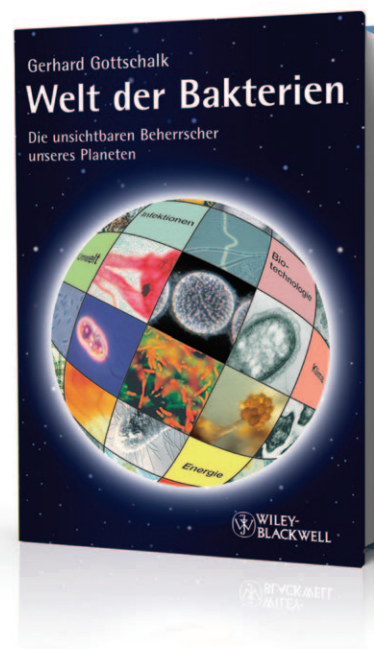
ISBN: 978-3527-32520-7

April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon

49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorganismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert, wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten gemacht, auf dem wir leben können. Jedoch haben Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt, das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen unserer Zeit.



WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch