

Chemische Tricks zur Zähmung von Silanonen und ihren schweren Homologen mit E=O-Bindungen (E = Si–Pb): von schwer fassbaren Spezies zu isolierbaren Bausteinen

Yun Xiong, Shenglai Yao und Matthias Driess*

Carbonylverbindungen · Germanium · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Silicium

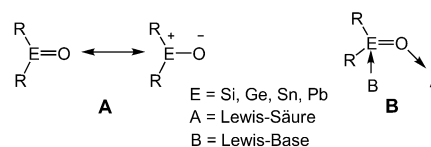
Professor Heinrich Nöth
zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Reaktivität der Ketone ($R_2C=O$) ist deutlich besser untersucht als die ihrer schweren Homologen $R_2E=O$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$). Die Gründe dafür sind die hohe Polarität der $E=O$ -Bindung und die daraus folgende Neigung zur Oligomerisation. Erst kürzlich konnten große Erfolge bei der Synthese von isolierbaren Verbindungen mit $E=O$ -Bindungen erzielt werden, darunter Donor-stabilisierte isolierbare Silanone und das erste echte Germanon. Diese Verbindungen zeigen in ihrer Reaktivität drastische Unterschiede zu Ketonen und bilden darüber hinaus vielseitige Synthesebausteine in der Silicium-Sauerstoff- und Germanium-Sauerstoff-Chemie. Diese und andere erstaunliche Erfolge werden im vorliegenden Kurzaufsatz beschrieben.

1. Einleitung

Ketone ($R_2C=O$) sind wegen ihrer charakteristischen Carbonylgruppe eine der wichtigsten Grundbausteine in der organischen Synthese und werden im großen Maßstab in der Industrie als Lösungsmittel und Vorstufen für Polymere und Pharmazeutika eingesetzt. Ihre bemerkenswerte Stabilität gegen eine Oligomerisierung ist auf die relativ geringe Polarität der Carbonylgruppe (Elektronegativität nach Pauling: C 2.5, O 3.5) und die nahezu gleiche Stärke von C–O- σ - und C–O- π -Bindungen zurückzuführen. Im Unterschied dazu bewirken die deutlich kleineren Elektronegativitäten von Si (1.7), Ge (2.0), Sn (1.7) und Pb (1.6), zusammen mit der schwächeren π -Bindungsstärke, eine größere Polarität der $E=O$ -Bindung ($E = Si-Pb$). Daraus resultiert wiederum, dass solche $E=O$ -Einheiten mit ihrem relativ ausgeprägten zwitterionischen Charakter ($>E^{\delta+}-O^{\delta-}$; **A**) – anders als Carbonylgruppen – labil sind und bereits bei tiefen Temperaturen bereitwillig eine Kopf-Schwanz-Oligomerisierung durchlaufen.^[1] Mit anderen Worten, die Synthese von isolierbaren schweren Verwandten der Ketone ist eine schwierige Aufgabe. Dies wurde bereits erkannt, als Ende des 19. Jahrhunderts

Friedel und später auch Kipping und ihre Mitarbeiter versuchten, ein isolierbares Silanon ($R_2Si=O$) zu generieren. Dabei wurden sie mit der außerordentlich hohen Reaktivität der $Si=O$ -Bindung konfrontiert, die die Isolierung eines monomeren Silanons verhinderte. Allerdings führten die Untersuchungen zur bahnbrechenden Entdeckung der Polysiloxane (R_2SiO)_n als eines der wichtigsten organisch-anorganischen Hybridpolymere.^[2] Den Polysiloxanen wurde 1901 von Kipping der Name „Silicone“ gegeben, um die Analogie der Formel R_2SiO zu jener der Ketone (R_2CO) zu verdeutlichen. Monomere Moleküle mit $Si=O$ -Bindung wurden später Silanone genannt. Die frühen Versuche, eine isolierbare Silanonverbindung herzustellen, sind unter den Siliciumchemikern als „Kippings Traum“ bekannt geblieben.



Erste Anzeichen für die Existenz von $E=O$ -Spezies ($E = Si, Ge$) gab es 1969, als unbeständige Silanone^[3,4] und Germanone^[5] unter extremen experimentellen Bedingungen abgefangen und spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Bei extrem tiefen Temperaturen ($-196^\circ C$) in einer Edelgasmatrix konnte die Oligomerisierung der reaktiven

[*] Dr. Y. Xiong, Dr. S. Yao, Prof. Dr. M. Driess
Institut für Chemie, Anorganische Chemie/Metallorganische Chemie
und Anorganische Materialien, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Si=O- und Ge=O-Spezies verhindert werden, und die Verbindungen ließen sich anhand ihrer charakteristischen Streckschwingungen IR-spektroskopisch identifizieren ($\text{Si}=\text{O}$: $\tilde{\nu} = 1150\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$,^[3,4] $\text{Ge}=\text{O}$: $\tilde{\nu} = 860\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$).^[5] Andere Untersuchungen der Spezies in der Gasphase durch Massenspektrometrie und Chemilumineszenz-Emissionsstudien lieferten Belege für die Existenz des Silicumanalogons des Formaldehyds.^[6] Auch in der Oberflächenchemie wurden die Herstellung, die Photolumineszenzeigenschaften und die Reaktivität von Si=O-haltigen Verbindungen, die auf einer Oberfläche von Siliciumdioxid mit Sauerstoffdefekten stabilisiert wurden,^[7] theoretisch und experimentell untersucht.^[8] Des Weiteren wurde angenommen, dass der Ursprung der bei Raumtemperatur auftretenden Photolumineszenz bei elektrochemisch geätzten, porösen Siliciumwafern der chromophoren Eigenschaft der terminalen Si=O-Gruppen zugeschrieben werden kann.^[9] Zusätzlich ermöglichte die Entwicklung von neuen Synthesemethoden in der Molekülchemie in den späten 1980er Jahren die weiterführende Erforschung von metastabilen E=O-Spezies ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) als kurzlebigen Intermediaten in Lösung.^[10]

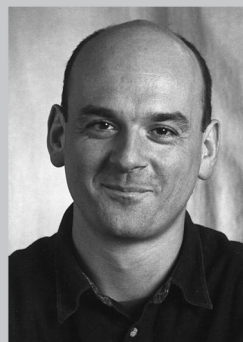
In den letzten drei Jahrzehnten wurde eine Reihe von stabilen Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen der dritten und zweiten Reihe des Periodensystems nach dem Konzept der kinetischen und thermodynamischen Stabilisierung realisiert.^[1d] Die Synthese der ersten isolierbaren Verbindungen mit Si=E-Bindung ($\text{E} = \text{Si}, \text{C}$) 1981 durch West et al. und Brook et al. öffnete ein faszinierendes Kapitel über Siliciumverbindungen mit Doppelbindungen.^[11] Zusätzlich ebnete die Verfügbarkeit isolierbarer Metallylene (Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene)^[12,13] den Weg zu stabilen mehrfachgebundenen Silicium-Chalkogen-Verbindungen.^[14–17] Dennoch scheiterten die Versuche durch Oxygenierung des jeweiligen zweiwertigen Zentrums des Metallylens zur Bildung schwerer Ketonen mit einer E=O-Bindung in den meisten Fällen. Kürzlich gelang Tamao et al. unter Einsatz des sterisch anspruchsvollen Substituenten Eind ($\text{Eind} = 1,1,3,3,5,5,7,7\text{-Octaethyl-}s\text{-hyndradacen-4-yl}$) die Synthese des ersten isolierbaren echten Germanons: $(\text{Eind})_2\text{Ge}=\text{O}$.^[18] Bis heute ist die Synthese stabiler Silanone und ihrer Analoga mit E=O-Einheit ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) anspruchsvoll. Unter Anwendung des erfolgreichen Lewis-Säure-Base-Stabilisierungskonzeptes in der Hauptgruppenchemie^[19] ist es uns kürzlich gelungen, stabile Silanon- und Germanonkomplexe mit einer E=O-Einheit ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$; **B**) zu synthetisieren, was die Untersuchung von E=O-Bindungen bei milden Temperaturen ermöglichte.^[20] Basierend auf dieser Synthesestrategie isolierten jüngst Roesky et al. sowie Ueno und Mitarbeiter verschiedene neue Donor-gestützte Silanone.^[21] In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir die bemerkenswertesten aktuellen Fortschritte bezüglich Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von isolierbaren Silanonkomplexen, ihren schweren Analoga und verwandten Systemen mit E=O-Bindungen, die einen Weg zu unerwarteten molekularen Bausteinen und funktionellen Gruppen auf dem Gebiet der schweren Gruppe-14-Elemente ebneten.



Karl W. Klinkhammer. Seit 2006 arbeitet sie in der Arbeitsgruppe von Matthias Driess an der TU Berlin.



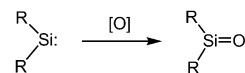
Shenglai Yao wurde in Guangxi (VR China) geboren. Er studierte von 1984 bis 2000 Chemie (1984–1988, Bachelor; 1997–2000, Master) und arbeitete als Research Officer (1988–1997) an der Hua-Zhong Normal University (Wuhan, Provinz Hubei, VR China). 2000 begann er mit seiner Doktorarbeit unter der Anleitung von Karl W. Klinkhammer und promovierte 2005 an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Deutschland). 2005 schloss er sich der Arbeitsgruppe von Matthias Driess an der TU Berlin an und arbeitet seitdem als Forschungsgruppenleiter.



Matthias Driess wurde in Eisenach geboren. Er schloss 1985 sein Chemiestudium an der Universität Heidelberg ab und studierte dort zusätzlich Philosophie. 1988 promovierte er auf dem Gebiet der Bor-Phosphor-Chemie an der Universität Heidelberg. Es folgte ein Jahr als Postdoktorand an der University of Wisconsin at Madison (USA) bei Robert West, bevor er an die Universität Heidelberg zurückkehrte, wo er 1993 habilitierte. 1996 übernahm er einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum, bevor er 2004 zum Institut für Chemie (Metallorganische Chemie und Anorganische Materialien) der TU Berlin wechselte.

2. Silanone

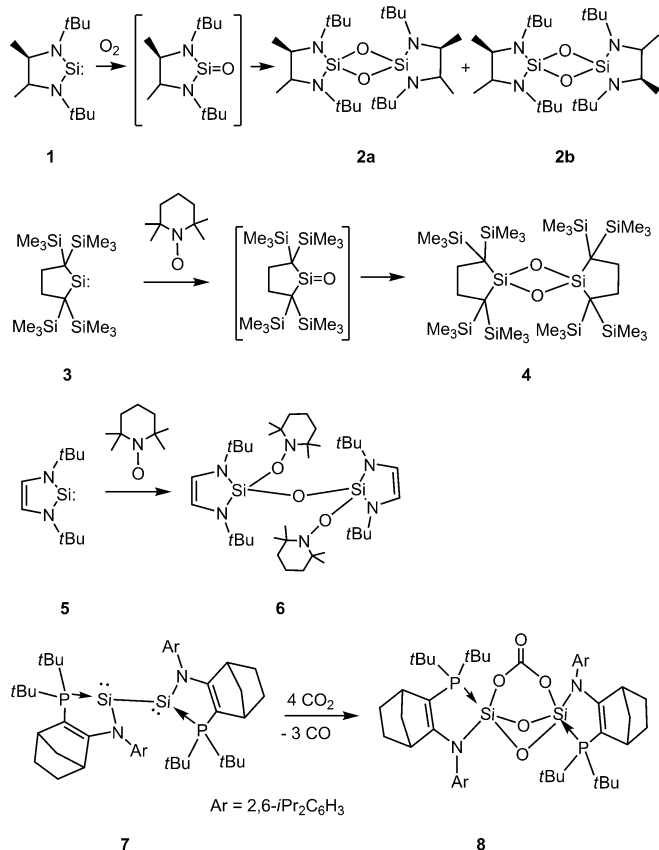
In letzter Zeit wurde die direkte Oxygenierung von stabilen N-heterocyclischen und carbocyclischen Silylenen zur Generierung isolierbarer Silanone getestet (Schema 1). Da-



Schema 1. Direkte Oxygenierung von Silylenen zu Silanonen.

bei wurden CO_2 , N_2O , Me_3NO oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO), in Einzelfällen sogar O_2 , als milde Oxygenierungsreagentien eingesetzt. Das jeweilige Oxidationsprodukt ist sowohl von der Art des Silylens als auch vom Oxidationsmittel abhängig. Es stellte sich heraus, dass die Oxidation der Silylene mit relativ kleinen schützenden Sub-

stituenten Si_2O_2 -Dimere liefert (formal durch eine Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition der hypothetischen $\text{Si}=\text{O}$ -Spezies). Beispielsweise ergibt die Reaktion des Silylens **1** mit Sauerstoff bei -78°C das Dimerpaar **2a** und **2b** (Schema 2).^[22] Auf ähnliche Weise wurde das Dimer **4** aus der Reaktion des Silylens **3** mit TEMPO erhalten.^[23] Silylen **5** liefert dagegen mit TEMPO ein isolierbares Siloxysilan **6**.^[24] Darüber hinaus reagiert das Bis(silylen) **7** mit Kohlendioxid zu dem bemerkenswerten bicyclischen Disiloxanylcarbonat **8**.^[25]

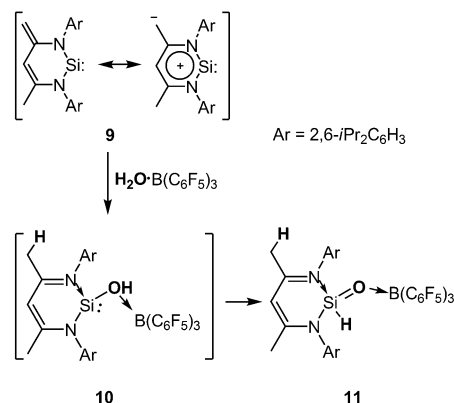


Schema 2. Bildung cyclischer Siloxane durch Oxygenierung stabiler Silylene.

Das sperrig substituierte, zwitterionische N-heterocyclische Silylen **9**, das von uns entwickelt wurde, zeigt keine Reaktivität gegen N_2O und CO_2 .^[26a] Dennoch ist **9** in der Lage, bei tiefen Temperaturen Sauerstoff zu aktivieren, allerdings entstehen bei dieser Reaktion lediglich nicht identifizierbare, unlösliche Produkte. Die alternative Oxidation von **9** mit TEMPO ergibt ein 1:2-Additionsprodukt mit einer $\text{Si}(\text{TEMPO})_2$ -Gruppe.^[26b] Der Einsatz von Lewis-Basen und/oder -Säuren im Oxidationsprozess stabilisiert die gewünschte $\text{Si}=\text{O}$ -Einheit und ermöglicht so die Synthese isolierbarer Silanone aus stabilen Silylenvorstufen.

2.1. Donor- und Akzeptor-stabilisierte $\text{Si}=\text{O}$ -Einheit

Die zwitterionische Natur von **9** begünstigt die Reaktion mit dem Wasser-Boran-Komplex $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und ergibt das erste Donor-Akzeptor-stabilisierte Silaaldehydderivat **11** (Schema 3), das vermutlich über das 1,4-Additionsinterme-



Schema 3. Zwitterionische Natur von **9** und Bildung des $\text{Si}=\text{O}$ -Komplexes **11**.

diat **10** gebildet wird.^[27a] Bemerkenswerterweise stammt das Sauerstoffatom der $\text{Si}=\text{O}$ -Einheit in **11** aus dem Wasser. Wegen der Ylid-ähnlichen Natur der $\text{Si}=\text{O}$ -Bindung bewirkt die zeitgleiche Präsenz des intramolekularen N-Donors und des Lewis-Säure-Akzeptors $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in **11** eine beachtliche Stabilisierung der $\text{Si}=\text{O}$ -Einheit. Der $\text{Si}-\text{O}$ -Abstand von 155.2(2) pm in **11** ist nur geringfügig größer als der berechnete Wert für das $\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{Si}=\text{O}$ -Stammsystem (Abbildung 1).^[27a,b]

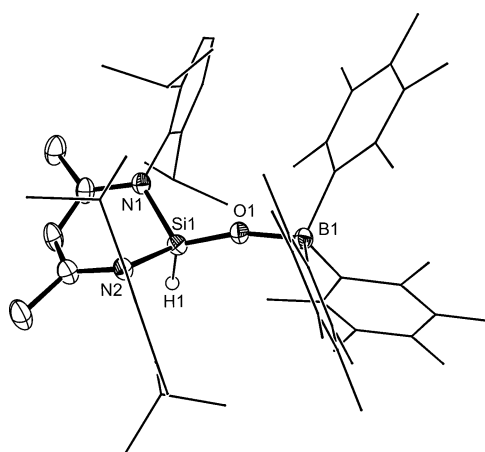
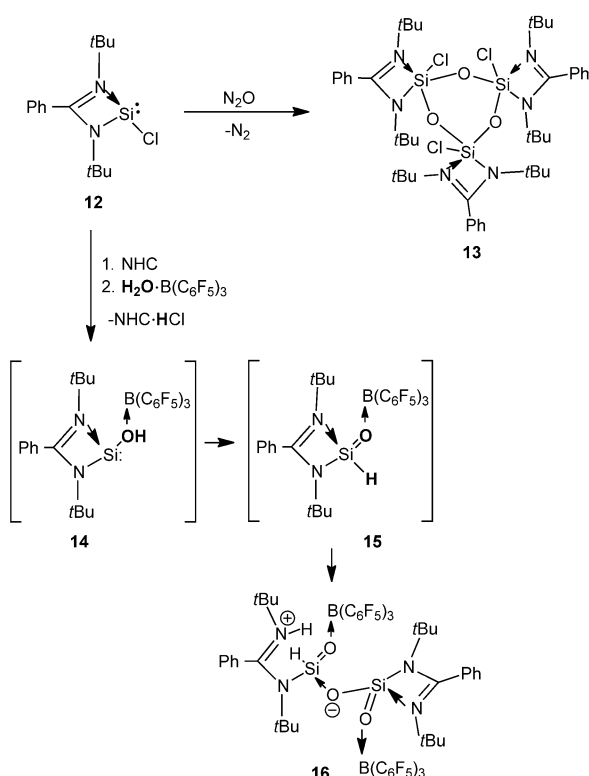


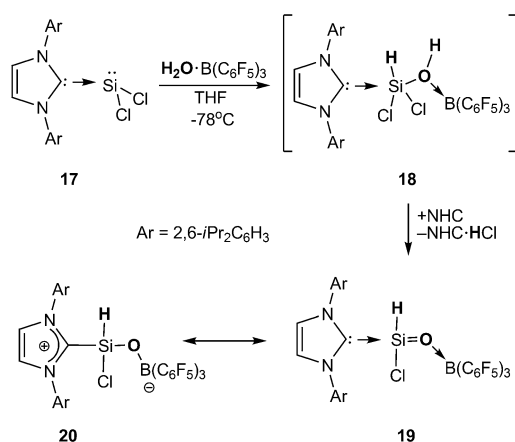
Abbildung 1. Molekülstruktur des Silaaldehydderivats **11**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgehend vom Chlorosilylen **12**^[28a] bewirkt laut Roesky und Mitarbeitern die Oxidation mit N_2O die Bildung des Si_3O_3 -Trimers **13**^[28b] anstelle des erwarteten Silanons (Schema 4). Dagegen liefert die Reaktion von **12** mit $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und dem N-heterocyclischen Carben (NHC) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden ein Boran-stabilisiertes Silicumanalogon des Säureanhydrids **16**,^[21a] dessen Bildung


 Schema 4. Das siliciumanaloge Säureanhydrid **16**.

möglicherweise über die Intermediate **14** und **15** verläuft. Die Si-O-Abstände der formalen Si=O-Bindungen (153.9(2) und 158.0(2) pm) in der Molekülstruktur von **16** unterscheiden sich wegen der sterischen Hinderung und des elektronischen Einflusses der starken Lewis-Base B(C₆F₅)₃ voneinander.

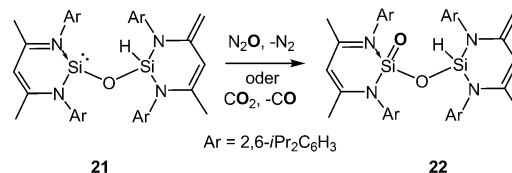
Die analoge Reaktion des Dichlorosilylenkomplexes **17**^[28c] mit H₂O·B(C₆F₅)₃ führt über das intermediäre Additionsprodukt **18** zu einem stabilen Silaformylchlorid **19** (Schema 5).^[21b] Der Komplex **19** enthält eine formale Si=O-Bindung mit einer Länge von 156.8(15) pm, was einen Einfluss der Resonanzstruktur **20** vermuten lässt.



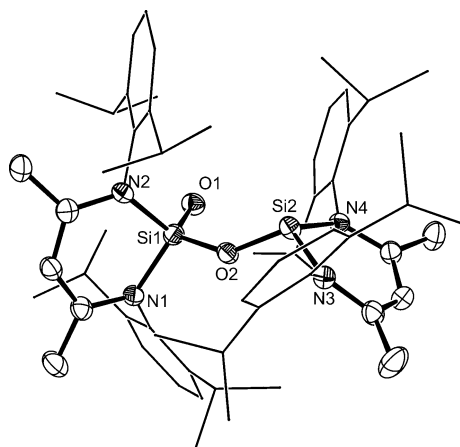
Schema 5. Bildung eines Silaformylchloridderivats.

2.2. Ein Donor-stabiler Silanonsäuresilylester

Aus der direkten Oxygenierung des Si^{II}-Zentrums im Siloxysilylen **21**, das aus der Reaktion von **9** mit Wasser zugänglich ist,^[27a] mit N₂O oder CO₂ resultiert unter Bildung von N₂ bzw. CO das Produkt **22** (Schema 6).^[29a] Der Komplex


 Schema 6. Bildung des Donor-stabilisierten Silanonsäuresilylesters **22**.

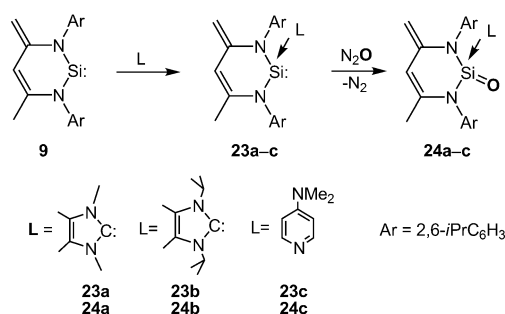
22 repräsentiert einen intramolekularen Donor-stabilisierten Silanonsäuresilylester mit einer terminalen Si=O-Einheit. Der Si-O-Abstand der Si=O-Gruppe ist mit 157.9(3) pm signifikant kleiner als die Länge der Si-O-Einfachbindung in **22** (162.9(2), 162.6(2) pm für zwei unabhängige Moleküle im Kristall; Abbildung 2). Auch wenn ein beträchtlicher Beitrag


 Abbildung 2. Molekülstruktur des Silanonsäuresilylesters **22**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

der zwitterionischen Si⁺-O⁻-Resonanzstruktur durch ²⁹Si-Festkörper-NMR Spektroskopie und Rechnungen bestätigt wird und das Siliciumzentrum in **22** tetraedrisch koordiniert ist, zeigt die terminale Si=O-Einheit einen signifikanten π-Charakter.^[29b]

2.3. Donor-stabilisierte Silanone

Wird eine starke Lewis-Base, wie ein N-heterocyclisches Carben oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), an das Silylen **9** koordiniert, erhöht sich die Nukleophilie des Silicium(II)-Zentrums signifikant (**23a-c**; Schema 7), und die Aktivierung von N₂O unter Abgabe von N₂ und Bildung der Donor-stabilisierten Silanone (Sila-Harnstoffe) **24a-c** wird ermöglicht.^[30–32] Die Strukturen von **24a-c** haben außergewöhnlich kleine Si1-O1-Abstände: 154.1(2) pm für **24a**,



Schema 7. Bildung der Donor-stabilisierten Silanone **24a–c**.

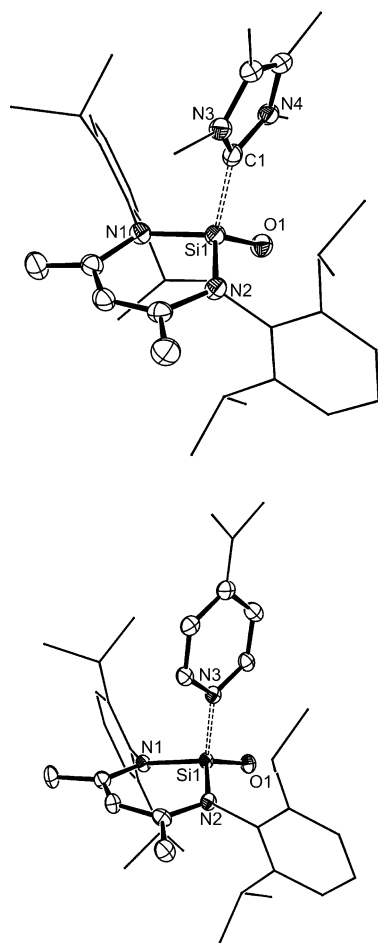
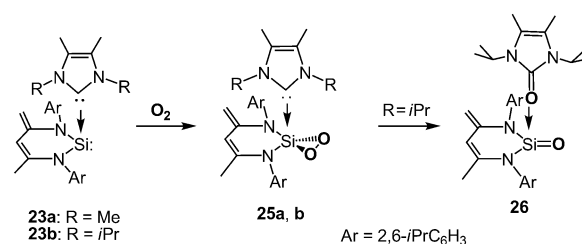


Abbildung 3. Molekülstruktur von **24a** (oben) und **24c** (unten). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

152.7(2) und 153.4(2) pm für **24b**, 1.545(2) pm für **24c** (Abbildung 3).

Selektive Oxygenierungsreaktionen des Si^{II}-Zentrums in **23a** und **23b** können sogar durch den Einsatz von Disauerstoff erreicht werden, was zu den isolierbaren Dioxasilirannadukten **25a** bzw. **25b** führt (Schema 8). Interessanterweise findet bei Raumtemperatur in Lösung ein intramolekularer Sauerstofftransfer statt, der zum cyclischen, durch ein Harnstoffderivat stabilisierten Silanonkomplex (Sila-Harnstoff) **26** führt.^[33]



Schema 8. Bildung des cyclischen, durch ein Harnstoffderivat stabilisierten Silanons **26**.

Der Komplex **26** hat eine kurze Si1-O1-Doppelbindung von 153.2(2) pm und eine lange dative Si1-O2-Bindung von 172.7(2) pm (Abbildung 4, links). Die koordinative Wechselwirkung der C=O → Si=O-Einheiten in **26** wird durch die berechneten NRT-Bindungsordnungen (NRT = natural resonance theory), die Wiberg-Bindungsindizes und die Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) einer Modellverbindung (Abbildung 4, rechts) bestätigt. Die Rechnungen lassen auch auf einen partiellen Mehrfachbindungscharakter der Si=O-Bindung schließen.

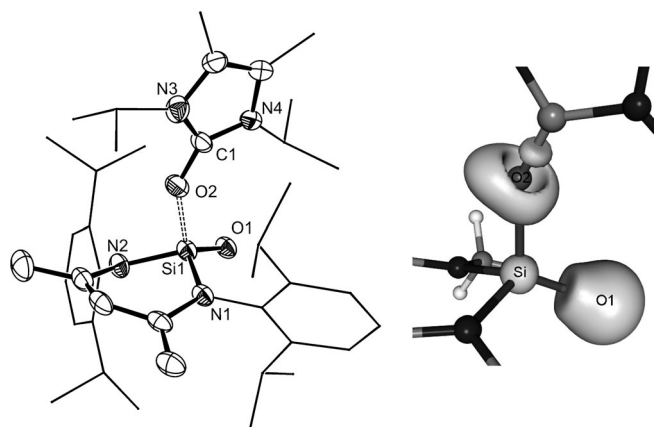
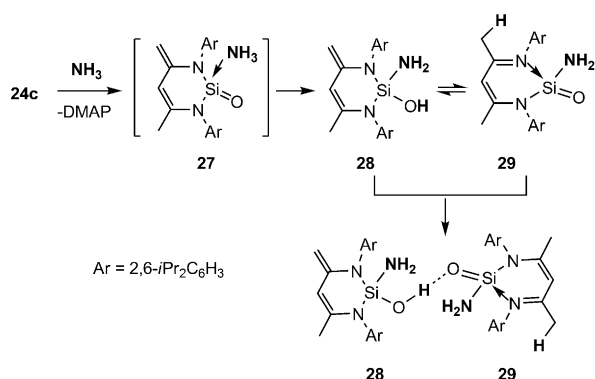


Abbildung 4. Molekülstruktur von **26** (links; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und ELF-Darstellung der zugehörigen Modellverbindung (rechts; ELF-Oberfläche).

2.4. Donor-stabilisierte Silanonsäureamide

Während NHC-stabilisierte Silanone **24a,b** inert gegen Ammoniak sind, reagiert der DMAP-kordinierte Komplex **24c** bereitwillig mit Ammoniak unter N-H-Aktivierung (Schema 9).^[32] Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die schwächere Koordination von DMAP an das Si-Zentrum und die darauffolgende Bildung des Intermediates **27** unter DMAP-Freisetzung. Die anschließende Addition von Ammoniak an die Si=O-Bindung führt zum Sila-Halbaminal **28**. Dieses tautomerisiert leicht zum Silanonsäureamidderivat **29**, was auch im Einklang mit DFT-Rechnungen ist. **28** und **29** liegen in Lösung im Gleichgewicht vor und lassen sich nur gemeinsam auskristallisieren. Die Kristalle bestehen aus Paaren von **28** und **29**, die durch Si-OH...O=Si-Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe von **28** und der Si=O-

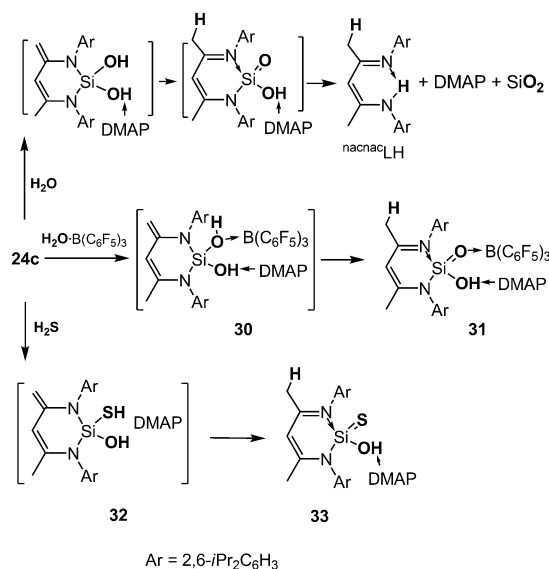


Schema 9. Reaktion des DMAP-stabilisierten Silanons **24c** mit Ammoniak.

Gruppe von **29** gebildet werden. **29** repräsentiert mit der Si₂-O₂-Bindungslänge von 154.5(2) pm ein einzigartiges, Donor-stabilisiertes Silicumanalogon eines Carbonsäureamidderivats.^[32]

2.5. Eine Donor-Akzeptor-stabilisierte Silanonsäure und verwandte Analoga

Die bemerkenswerte Reaktivität der Si=O-Einheit in **24c** eröffnete den ersten Zugang zu Komplexen eines Silicumanalogons einer Carbonsäure. Während die Reaktion von **24c** mit H₂O zum „freien“ protonierten β -Diketiminatoliganden LH, DMAP und SiO₂ führt (Schema 10), ergibt die Umsetzung von **24c** mit H₂O-B(C₆F₅)₃ den isolierbaren Silanonsäurekomplex **31** mit **30** als Intermediat.^[34a] Die Reaktion mit H₂S-Gas liefert das stabile Silathionsäureaddukt **33a**.^[34a] Hierfür wird als Intermediat das Hydroxysilanthiol **32** vorgeschlagen, das anschließend durch eine 1,5-Protonenwan-

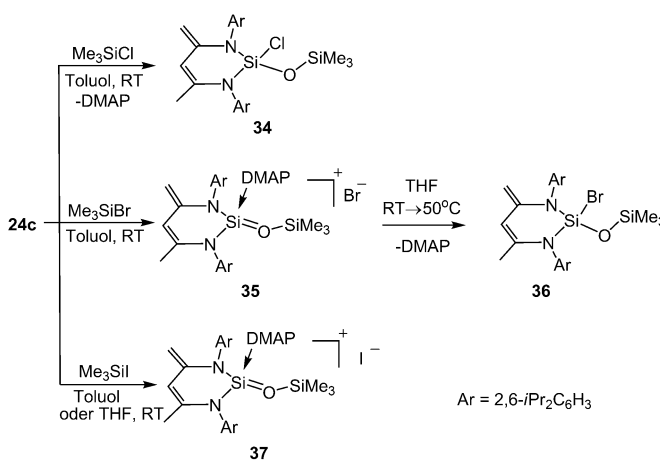


Schema 10. Der Silanonsäurekomplex **31** und sein Schwefelanaloga **33**.

derung von der SH-Gruppe zur exocyclischen Methylen-Gruppe das Endprodukt **33** ergibt. An dieser Stelle sollte auch erwähnt werden, dass Roesky und Mitarbeiter in der Lage waren, Germaniumanaloga von Carbonsäuren, LGe(=X)OH (X = S, Se), durch die direkte Reaktion des Hydroxogermylens LGeOH (L = HC[C(Me)N(Ar)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) mit einer äquivalenten Menge an elementarem Schwefel oder Selen zu synthetisieren.^[34b,c]

2.6. Donor-stabilisierte Silicoxoniumhalogenide

Die hohe Reaktivität der Si=O-Bindung kann auch dazu genutzt werden, Silicoxoniumsysteme herzustellen. Dies kann durch die Reaktion des DMAP-stabilisierten Silanons **24c** mit einem Trimethylsilylhalogenid erreicht werden (Schema 11).^[35] Die Reaktion von **24c** mit Me₃SiCl liefert das

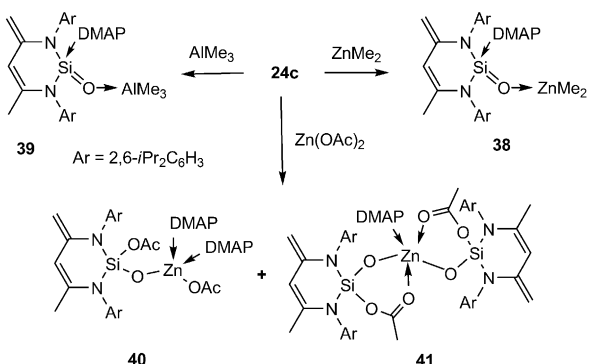


Schema 11. Donor-stabilisierte Silicoxoniumhalogenide **35** und **37**.

Additionsprodukt **34**. Bei der Reaktion mit anderen Trimethylsilylhalogeniden ist die Bildung der Si-Br- und Si-I-Bindung dagegen nicht bevorzugt: Die Addition von Me₃SiBr und Me₃SiI an **24c** liefert die jeweiligen Donor-stabilisierten Silicoxoniumkationen **35** bzw. **37** als salzartige Niederschläge. **35** ist als Feststoff stabil, wandelt sich jedoch in einer THF-Lösung bei Raumtemperatur langsam in **36** um. Dagegen übersteht das Ionenpaar **37** sogar eine siedende THF-Lösung. **35** und **37** haben relativ lange Si-O-Bindungen von 158.3 pm für ein resonanzstabilisiertes Si=O-System.

2.7. Donor-Si=O → Metallkomplexe

Bis vor kurzem waren Verbindungen mit an Metallzentren koordinierten Si=O-Einheiten noch unbekannt. Wegen der freien Elektronpaare am Sauerstoffatom der Si=O-Gruppe besteht die Möglichkeit, mit **24c** und ZnMe₂ bzw. AlMe₃ die stabilen Metallkomplexe **38** bzw. **39** zu bilden (Schema 12).^[36] Der Si-O-Abstand in **38** von 154.8(1) pm (Abbildung 5) und der in **39** von 154.7(2) pm sind signifikant kleiner als jene in den Boran-stabilisierten Addukten **11**



Schema 12. Reaktivität von **24c** gegen AlMe_3 , ZnMe_2 und Zn(OAc)_2 .

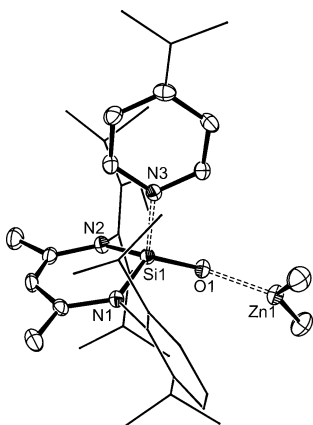
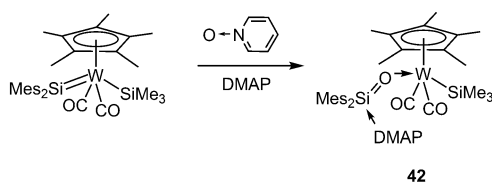


Abbildung 5. Molekülstruktur von **38** mit $\text{Si}=\text{O} \rightarrow \text{Zn}$ -Einheit. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(155.2(2) pm) und **19** (156.8(15) pm). Die Reaktion von **24c** mit Zinkacetat führt zu den Additionsprodukten **40** und **41** (Schema 12).^[36]

Ueno und Mitarbeiter synthetisierten den Silanon-Übergangsmetallkomplex **42** durch Oxidation eines Übergangsmetallkomplexes mit Pyridin-*N*-oxid in Gegenwart des unterstützenden DMAP-Liganden (Schema 13). **42** enthält eine DMAP-stabilisierte $\text{Si}=\text{O}$ -Einheit, die an ein Wolframatom koordiniert, mit einem Si-O-Abstand von 155.8(4) pm.^[21c]



Schema 13. Bildung des Silanon-Übergangsmetallkomplexes **42**. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

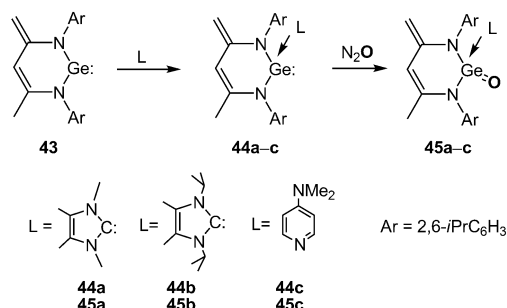
3. Germanone

Ähnlich wie bei der Entwicklung der chemischen Tricks zur „Zähmung“ der Silanone war die Synthese eines stabilen Germanons mit einer $\text{Ge}=\text{O}$ -Einheit mit einem langen Weg verbunden. 1978 wurde erstmals von einem kurzlebigen Di-

alkylgermanon berichtet.^[37] In den letzten beiden Jahrzehnten wurden verschiedene Germylene mit zweiwertigen, zweifach koordinierten Germaniumzentren synthetisiert und auf ihre Eignung zur Synthese von Germanonen hin untersucht. Ähnlich wie bei ihren Siliciumanaloga endete dieses Bestreben in der bevorzugten Oligomerisierung der eigentlich gewünschten $\text{Ge}=\text{O}$ -Spezies. Ferner führte der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen Tokitoh et al. 1995 zum Diarylgermanon (Tbt)(Tip) $\text{Ge}=\text{O}$ (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl), das bei Raumtemperatur lediglich mäßig stabil in Lösung ist und nach einer intramolekularen Cyclisierung ein Benzogermacyclobuten bildet.^[38a] Ähnliches beobachtete Jutzis Gruppe 1996 bei der Oxygenierung von Bis(2,4,6-*tert*-butylphenyl)germylen mit Me_3NO . Das gewünschte Germanon lagerte sich über einen C-H-Insertionsprozess sehr schnell um und ergab ein Germaindanol.^[38b] Schmidbaur et al. beschrieben die Oxidation von Bis[2,6-(1-naphthyl)phenyl]germylen mit N_2O . Das erwartete Germanon konnte allerdings nur durch Massenspektrometrie identifiziert werden.^[39] Im letztgenannten Fall ist der stabilisierende Ligand möglicherweise nicht sperrig genug, um die $\text{Ge}=\text{O}$ -Gruppe vor der Kopf-Schwanz-Oligomerisation oder Umlagerung zu bewahren.

3.1. Donor-stabilisierte Germanone

2006 berichteten wir von der Synthese des zwitterionischen N-heterocyclischen Germylens (NHGe^+) **43** (Schema 14).^[13d] Wie auch sein Siliciumanalogon **9** reagiert **43** bei



Schema 14. Donor-stabilisierte Germanone **45 a–c**.

Raumtemperatur nicht mit N_2O oder CO_2 . Nach Koordination eines NHC-^[40a] oder DMAP-Donorliganden^[40b] an das zweiwertige Germaniumatom wird die Nukleophilie des Ge^{II} -Zentrums in **44a–c** jedoch derart erhöht, dass es leicht mit N_2O oxidiert werden kann, wodurch die isolierbaren Donor-stabilisierten Germanone **45a–c** entstehen.

Interessanterweise ist der Ge-O-Abstand von 164.6(2) pm im DMAP-stabilisierten Germanon **45c** etwas kleiner als die entsprechenden Abstände in den NHC-stabilisierten Verbindungen **45a,b** (167.2(3) pm für **45a**; 167.0(2), 166.4(2) pm (zwei unabhängige Moleküle im Kristall) für **45b** (Abbildung 6)). Auch ist die Abwinkelung der $\text{Ge}=\text{O}$ -Einheit am Germaniumzentrum in **45c** weniger stark ausgeprägt als in

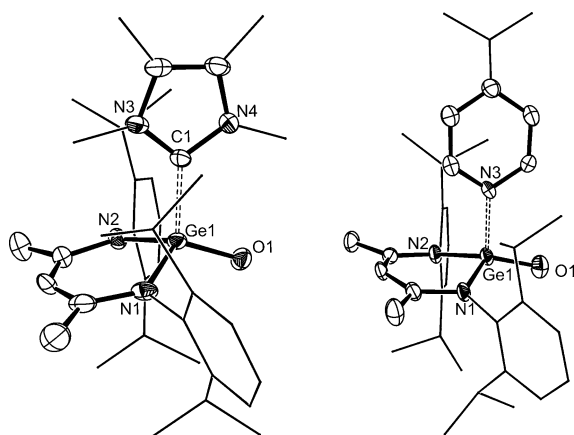
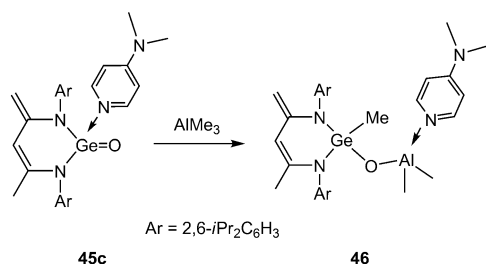


Abbildung 6. DMAP-stabilisierte Germanone **45a** (links) und **45c** (rechts). Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

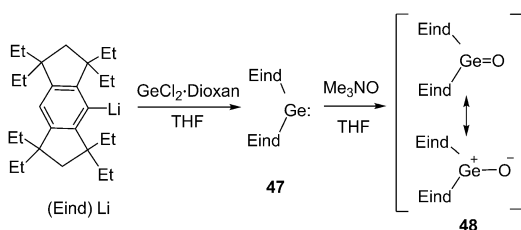
45a,b. Im Unterschied zum Silanonkomplex **24c**, der ein Addukt mit einer $\text{Si}=\text{O} \rightarrow \text{AlMe}_3$ -Einheit bildet, reagiert **45c** mit AlMe_3 zum Additionsprodukt **46** (Schema 15).



Schema 15. Additionsreaktion von **45c** mit AlMe_3 .

3.2. Ein „echtes“ Germanon

2012 synthetisierten Tamao et al. schließlich das erste isolierte Germanon **48** mit einem dreifach koordinierten Germaniumatom. Das Germanon **48** resultiert aus der Oxidation des Germylens $(\text{Eind})_2\text{Ge}:$ (**47**), das den sperrigen Eind-Liganden enthält, mit Trimethylamin-*N*-Oxid (Schema 16).^[18] Interessanterweise ist die $\text{Ge}=\text{O}$ -Bindungslänge



Schema 16. Vom Germylen **47** zum echten Germanon **48**.

von 164.68(5) pm in **48** (Abbildung 7) zu der in **45c** nahezu identisch, was die Tatsache bestätigt, dass die $\text{Ge}=\text{O}$ -Bindung per se einen Ylid-ähnlichen Charakter ähnlich der $\text{Si}=\text{O}$ -Bindung aufweist. Wie erwartet kann **48** durch LiAlH_4 zu **49**

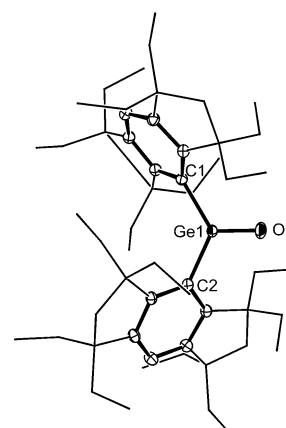
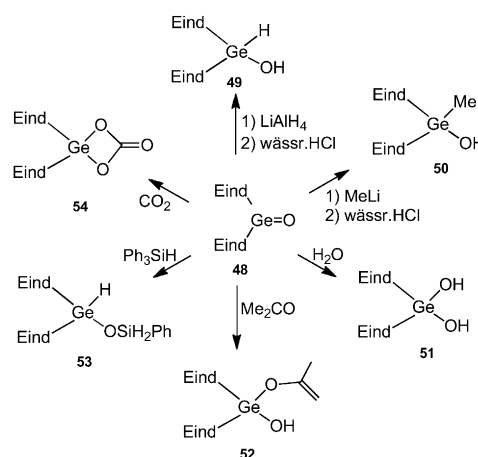


Abbildung 7. Molekülstruktur des Germanons **48**. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

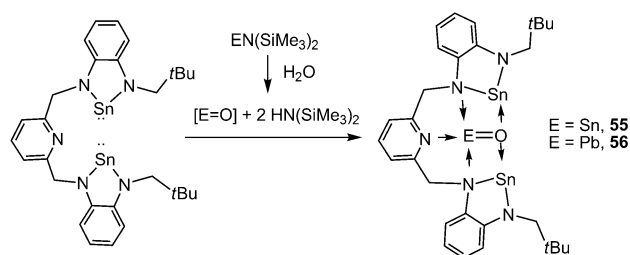
reduziert werden. Außerdem kann es mit diversen Substraten zu den Additionsprodukten **50–54** reagieren (Schema 17).^[18]



Schema 17. Reaktivität des Germanons **48**.

4. Stannanone und Plumbanone

Über stabile Stannanone und Plumbanone ist bisher kaum berichtet worden.^[41] Die einzigen verwandten isolierbaren Molekülkomplexe mit einer formalen $\text{E}=\text{O}$ -Einheit sind bis heute die Spezies **55** und **56** mit zweiwertigem Metallzentrum ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$; Schema 18).^[41c] Ähnlich den oben erwähnten



Schema 18. Spezies mit $\text{Sn}=\text{O}$ - und $\text{Pb}=\text{O}$ -Einheiten.

Donor- und Akzeptor-stabilisierten Silanonen weisen **55** und **56** je eine formale E=O-Einheit auf, die am Metallatom (Zinn oder Blei) und am Sauerstoffatom eine Lewis-Base bzw. Lewis-Säure-Stabilisierung aufweisen. Das Metallzentrum der jeweiligen Verbindung ist vierfach koordiniert, das Sauerstoffatom hingegen dreifach. Die relativ lange Sn=O-Bindung von 211.4(2) in **55** und auch die Pb=O-Bindungslängen von 215.8(7) und 217.7(6) pm weisen auf einen lediglich geringen E=O-Mehrfachbindungscharakter hin.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz wurden die jüngsten Fortschritte bei der kontrollierten Herstellung von schwer fassbaren Verbindungen mit E=O-Bindungen (E = Si, Ge, Sn, und Pb) vorgestellt.^[42] Die Bildung einer Serie von Silanonkomplexen, die durch N-heterocyclische Carbene, Pyridindonoren oder intramolekulare N-Donoren stabilisiert werden, und das erste stabile „echte“ Germanon mit einer Ge=O-Einheit sind die nennenswertesten präparativen Entwicklungen im Bereich der schweren Ketonanaloga. Es stellte sich heraus, dass sich die Reaktivitäten der Si=O- und Ge=O-Bindungen deutlich von jener der Carbonylgruppe unterscheiden. Die Fähigkeit dieser Verbindungen zur selektiven Addition von Ammoniak und zur E=O→Metallkoordination ist einzigartig. Die erhaltenen strukturellen und spektroskopischen Daten dieser neuen Spezies sowie ihre Reaktivität haben das Wissen über die Chemie der schweren Ketone in hohem Maße bereichert. Auch wenn die Synthese der dreifach koordinierten Silanone, Stannone und Plumbanone noch nicht erfolgreich war, kann in naher Zukunft mit interessanten Entwicklungen in der Chemie dieser Verbindungsklassen unter Anwendung alter wie auch neuer chemischer Tricks gerechnet werden.

Großer Dank für finanzielle Unterstützung gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DR 17-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 6. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 1. März 2013

- [1] a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419; b) J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283; c) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479; d) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877 zit. Lit.
- [2] a) C. Friedel, *Ann. Chim. Phys.* **1866**, 95; b) F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc. Trans.* **1901**, 79, 449; c) R. Robinson, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1908**, 93, 439.
- [3] a) J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 601; b) J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4189.
- [4] a) C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6176; b) R. Withnall, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2567, zit. Lit.; c) R. Withnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 594; d) H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 37; e) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1980**, 65, 115; f) D. A. Dixon, J. L. Gole, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 179; g) „Matrix isolation studies of silicon compounds“: G. Maier, A. Meudt, J. Jung, H. Pacl, *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 2, Part 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 19, S. 1161–1162.
- [5] a) J. S. Ogden, M. J. Ricks, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 352; b) R. Withnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2351; c) A. Nowek, R. Sims, P. Babinec, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2189.
- [6] a) R. J. Gliniski, J. L. Gole, D. A. Doxon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5891; b) S. Bailleux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2729.
- [7] a) V. A. Radtsig, *Kinet. Katal.* **1983**, 24, 173; *Kinet. Catal.* **1983**, 24, 145; b) A. A. Bobyshev, V. A. Radtsig, *Kinet. Katal.* **1990**, 31, 925; *Kinet. Catal.* **1990**, 31, 810; c) V. A. Radtsig, *Kinet. Katal.* **1995**, 36, 165; *Kinet. Catal.* **1995**, 36, 149; d) A. A. Bobyshev, V. A. Radtsig, *Kinet. Katal.* **1988**, 29, 638; *Kinet. Catal.* **1988**, 29, 551; e) V. A. Radzig, *Colloids Surf. A* **1993**, 74, 91.
- [8] a) Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang, E. Garfunkel, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 161315; b) V. A. Radtsig, I. N. Senchenya, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 1849.
- [9] a) J. L. Gole, D. A. Dixon, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 12002; b) A. S. Zyubin, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 9889; c) M. A. Zwijnenburg, A. A. Sokol, C. Sousa, S. T. Bromley, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 034705; d) K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4657; e) F. Zhou, J. D. Head, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9981.
- [10] a) N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1407; b) W. Ando, M. Ikeno, Y. Hamada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 621; c) N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2000**, 244; d) „Recent advances in the chemistry of silicon-heteroatom multiple bonds“: N. Tokitoh, R. Okazaki, *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 2, part 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 17, S. 1063–1103; e) J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 125.
- [11] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343; b) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [12] Übersichten: a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354; b) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, 30, 1748; c) N. Takeda, N. Tokitoh, *Synlett* **2007**, 2483; d) M. Kira, T. Iwamoto, S. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 258; e) H. Ottosson, P. G. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1577; f) M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4475; g) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4165; h) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493; i) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 209; j) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704; k) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 659.
- [13] Beispiele: a) W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 311; b) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485; c) J. Heinicke, A. Oprea, *Heteroat. Chem.* **1998**, 9, 439; d) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4349; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 2145.
- [14] Beispiele: a) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11096; b) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11578; c) T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16914.
- [15] N. Tokitoh, T. Matsumoto, K. Manmaru, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8855.
- [16] T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2316.
- [17] Sn=S-Verbindungen: M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11124.
- [18] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 361.

- [19] a) Y. Wang, Y. Xie, Y. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, R. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069; b) C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, *321*, 1050.
- [20] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, New York, **2010**, Kap. 5, S. 290–292.
- [21] a) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17552; b) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8186; c) T. Muraoka, K. Abe, Y. Haga, T. Nakamura, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15365.
- [22] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802.
- [23] T. Iwamoto, H. Masuda, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9300.
- [24] A. Naka, N. J. Hill, R. West, *Organometallics* **2004**, *23*, 6330.
- [25] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de C6zar, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092.
- [26] a) M. Driess, S. Yao, M. Brum, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] a) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159; b) Der CCSD/TZVP-Wert für die Si=O-Bindungslänge in H₂N(H)Si=O ist 153.2 pm.
- [28] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948; b) A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, P. P. Samuel, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006; c) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
- [29] a) S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7268; b) J. D. Epping, S. Yao, M. Karni, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5443.
- [30] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562.
- [31] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281.
- [32] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6912.
- [33] Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577.
- [34] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6642; b) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5534; c) L. W. Pineda, V. Jancik, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Organometallics* **2006**, *25*, 2384.
- [35] Y. Xiong, S. Yao, E. Irran, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11274.
- [36] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9282.
- [37] H. Lavayssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satce, M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, C9.
- [38] a) N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 1087; b) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 741.
- [39] G. L. Wegner, R. J. F. Berger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2001**, *20*, 418.
- [40] a) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 6466; b) S. Yao, Y. Xiong, W. Wang, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4890.
- [41] a) M. Veith, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2536; b) J. Kapp, M. Remko, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5745; c) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5648.
- [42] Nach Fertigstellung des Manuskripts wurden wir auf die erste Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Donor-stabilisierten Silacyclopropan-1-ons aufmerksam: R. Rodriguez, T. Troadec, D. Gau, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, T. Kato, *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201210010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201210010.