



Nils Weidemann (Autor)  
**Dreifachbindungen zu den schwereren homologen  
Elementen des Kohlenstoffs**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1320>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einführung

## 1.1 Einleitung

Die Suche nach stabilen Verbindungen, in denen schwere Hauptgruppenelemente an der Ausbildung von Mehrfachbindungen beteiligt sind, ist eines der zentralen Themen der anorganischen Chemie.<sup>1</sup> Hauptgrund für das verbreitete Interesse an diesem Forschungsgebiet ist die Tatsache, dass die Gültigkeit lange Zeit anerkannter Bindungstheorien durch die kontinuierlich wachsende Zahl von Erkenntnissen in Frage gestellt wird. So haben die ungewöhnlichen Strukturen und Bindungsverhältnisse einiger unlängst synthetisierten Verbindungen die Diskussion über fundamentale Fragen der chemischen Bindung wiederbelebt. Darüber hinaus ruft die Entdeckung von bisher unbekanntem Verbindungsklassen und der Vergleich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen der entsprechenden Vertreter der leichteren Elemente stets eine starke Beachtung hervor. Nicht zuletzt treibt das Verständnis der ungewöhnlichen Bindungssituation von Mehrfachbindungssystemen der schweren Hauptgruppenelemente die Entwicklung neuer Bindungsmodelle voran, und erlaubt damit bessere Voraussagen über die Stabilität potentieller Zielverbindungen.<sup>[1]</sup>

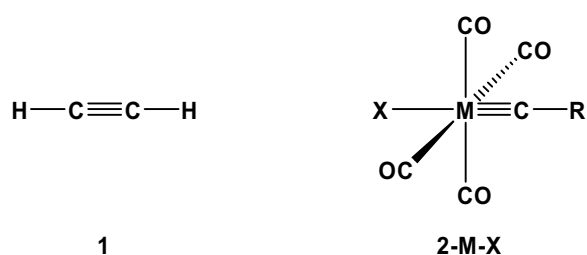
---

<sup>1</sup> Übersichtsartikel über Mehrfachbindungen der schwereren Homologen der Kohlenstoff-Gruppe: a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; b) A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1; c) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1201; d) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283; e) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 902; f) R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 125; g) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275; h) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 427; i) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231; j) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 828; k) K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 275; l) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 565; m) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 113; n) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373; o) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463; p) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39; q) G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3058; r) P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362.

## 1.2 Kenntnisstand

### 1.2.1 Dreifachbindungen zu den höheren homologen Elementen des Kohlenstoffs

Die überragende Stellung des Kohlenstoffs in der Chemie erklärt sich aus dessen Fähigkeit, homo- und heteronucleare (p-p) $\pi$ -Mehrfachbindungen mit den Elementen der zweiten Periode einzugehen.<sup>[2]</sup> Sie bildet die Grundlage für die heute bekannte, vielfältige Chemie ungesättigter Kohlenstoffverbindungen und ihre industriellen Anwendungen. So werden Alkine (1) (Abb. 1) seit langem als wertvolle Bausteine in der organischen Synthese eingesetzt.<sup>[3]</sup> Die Entdeckung ihrer metallorganischen Analoga, der Alkyldin-Komplexe *trans*-[X(CO)<sub>4</sub>M $\equiv$ C-R] (2-M-X), durch E. O. Fischer im Jahre 1973<sup>[4]</sup> (Abb. 1) bildete den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines neuen, inzwischen intensiv erforschten, Arbeitsgebietes.<sup>[5-8]</sup>



M = Cr, Mo, W; X = Halogen; R = organischer Substituent

Abb. 1: Acetylen und Carbin-Komplexe des Fischer-Typs.

Gegenüber dem Kohlenstoff ist die Tendenz des Siliziums und seiner schwereren Homologen zur Bildung von Mehrfachbindungen deutlich schwächer ausgeprägt. Dieses Verhalten hat unter der Bezeichnung „Doppelbindungsregel“ Eingang in die Fachliteratur gefunden.<sup>[9-12]</sup> Danach seien Elemente mit einer Hauptquantenzahl von  $n \geq 3$  aufgrund der beträchtlichen Pauli-Repulsion zwischen den Elektronen niedrigerer Niveaus nicht in der Lage, Mehrfachbindungen auszubilden.<sup>[13, 14]</sup> Durch den Einsatz kinetisch bzw. thermodynamisch stabilisierender Substituenten waren bereits in den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts einige Ausnahmen von dieser Regel bekannt.<sup>[1]</sup> In der Zwischenzeit ist eine Vielzahl von Verbindungen isoliert worden, die E=C- oder E=E-Doppelbindungen aufweisen. Hierzu zählen die Verbindungsklassen der Silene ( $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ ),<sup>[15-17]</sup> der Disilene ( $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ ),<sup>[17-20]</sup> der Germene ( $\text{R}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ ),<sup>[16, 17, 21]</sup> der Digermene ( $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$ ),<sup>[21-23]</sup> der Distannene ( $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ )<sup>[21, 22]</sup> oder die Diplumbene ( $\text{R}_2\text{Pb}=\text{PbR}_2$ ).<sup>[22]</sup> Im Gegensatz dazu blieben homo- und heterodinucleare Dreifachbindungssysteme unter Beteiligung der schwereren Homologen des Kohlenstoffes bis vor kurzem eine Herausforderung an die experimentellen Rahmenbe-

dingungen.<sup>[24-26]</sup> Die Schwierigkeit der Knüpfung von Dreifachbindungen zeigt sich beispielhaft an dem Acetylen homologen Disilin ( $\text{Si}_2\text{H}_2$ ). So wurde mittels Mikrowellenspektroskopie an einem auf  $-196\text{ °C}$  abgekühlten  $\text{SiH}_4$ -Plasma<sup>[27, 28]</sup> in sehr guter Übereinstimmung mit Rechnungen<sup>[29-31]</sup> das zweifach Wasserstoff überbrückte,  $C_{2v}$ -symmetrische Isomer **3** als globales Minimum, und die einfach H-überbrückte Form **4** als lokales, um 11 kcal/mol energiereicheres Minimum auf der Singulett-Potentialhyperfläche identifiziert (Abb. 2). Etwas höhere Energie besitzt das  $C_{2v}$ -symmetrische Disilavinyliden-Isomer **5**. Dagegen stellt das Acetylen analoge  $D_{\infty h}$ -symmetrische Molekül  $\text{H-Si}\equiv\text{Si-H}$  kein Minimum auf der Hyperfläche dar, sondern verzerrt sich zur *trans*-abgewinkelten,  $C_{2h}$ -symmetrischen Form **6**, die um 20 kcal/mol instabiler ist als **3**. Diese Strukturen lassen sich durch die Wechselwirkung von unterschiedlich orientierten Si-H Fragmenten im Dublett-Zustand deuten.<sup>[29, 32, 33]</sup> Sterisch anspruchsvolle Substituenten sollten nach DFT-Rechnungen zwar das Disilin-Isomer **6** stabilisieren<sup>[33-36]</sup> und synthetisch zugänglich machen, jedoch blieben bis vor kurzem alle Versuche zur Isolierung von Disilinen ohne Erfolg.<sup>[37-40]</sup>

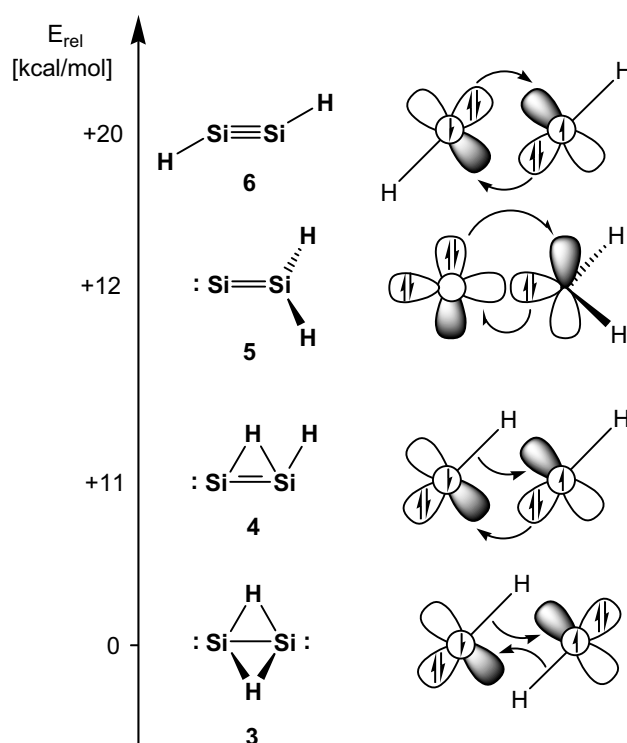
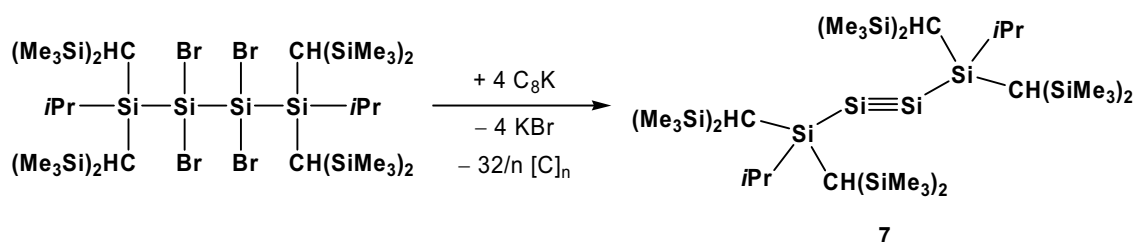


Abb. 2: Energetische Abfolge der Isomere von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und ihr Aufbau aus SiH-Fragmenten.

Der hohe Anspruch an die Synthese von Disilinen erklärt sich zum großen Teil aus deren hoher Reaktivität, insbesondere bezüglich Isomerisierungen und Dimerisierungen.<sup>[26]</sup> Den ersten Hinweis auf das intermediäre Auftreten eines Disilins erhielt man bei der Enthalogenisierung des Tetrasilans  $\{t\text{Bu}_3\text{Si-SiBr}_2\}_2$ .<sup>[41]</sup> Die Reaktion verläuft vermutlich über das Disilin

$t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ , das in Analogie zur Kreuzkupplung von Acetylenen<sup>[42]</sup> spontan zu dem korrespondierenden *tetrahedro*-Tetrasilan weiterreagiert. Ebenso entsteht bei der Reduktion des Trifluorsilans  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)\text{F}_3$  nicht das gewünschte Disilin, sondern ein Disilan, dessen Bildung auf die Insertion des zweibindigen Siliziums in die C-C<sub>Methyl</sub>-Bindungen des Liganden zurückzuführen ist.<sup>[43]</sup> Mit dem sterisch noch stärker überfrachteten  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ -Substituenten gelang Wiberg *et al.* erstmals ausgehend von den Dihalogendisilenen  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi}-(\text{X})\text{Si}=\text{Si}(\text{X})-\text{SiMe}(t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  (X = Cl, Br) die Bildung eines senfgelben Disilins, das lediglich NMR-spektroskopisch sowie durch Abfangexperimente charakterisiert wurde.<sup>[37, 44]</sup> Endgültige Sicherheit über die Existenz von Si-Si-Dreifachbindungen lieferte erst die im Jahr 2004 in der Arbeitsgruppe von Sekiguchi gelungene strukturelle Charakterisierung des smaragdgrünen Disilins **7**, welches durch reduktive Enthalogenerung eines Tetrasilans (*Gl. 1*) erhalten wurde.<sup>[45]</sup> Die  $\text{Si}\equiv\text{Si}$ -Bindungslänge in dem durch den  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC})_2i\text{PrSi}$ -Substituenten abgeschirmten Molekül beträgt 2.0622(9) Å und zeigt damit bezogen auf die  $\text{Si}=\text{Si}$ -Einheit in Disilenen (2.145 – 2.155 Å)<sup>[18]</sup> nur das halbe Ausmaß der Bindungsverkürzung von Alkinen gegenüber Alkenen. Den Erwartungen entsprechend nehmen die Substituenten am Silizium keine lineare Anordnung ein, sondern befinden sich in *trans*-abgewinkelter Konformation mit einem Bindungswinkel am Silizium von 137.44(4)°.



**Gl. 1:** Synthese eines Disilins nach Sekiguchi.

Bereits vor einigen Jahren gelang Power *et al.* die Darstellung erster Alkin-Analoga des Germaniums (Digermine, **8**) und des Zinns (Distannine, **9**) durch Alkalimetall-Reduktion der Aryltetrelhalogenide  $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dip}_2)\text{Cl}$  (E = Ge, Sn).<sup>[46, 47]</sup> Die Verbindungen weisen im Einklang mit theoretischen Untersuchungen eine *trans*-bent-Struktur (*Abb. 3*) sowie eine nichtklassische E-E-Mehrfachbindung mit einer Bindungsordnung von  $\geq 2$  (E = Ge) und  $\leq 2$  (E = Sn) auf.<sup>[48, 49]</sup> Davon abweichend ist die homologe Bleiverbindung **10** als Diplumbylen<sup>[50]</sup> mit einer Pb–Pb-Einfachbindung und je einem nichtbindenden Elektronenpaar an beiden Bleiatomen anzusehen.<sup>[49, 51, 52]</sup>

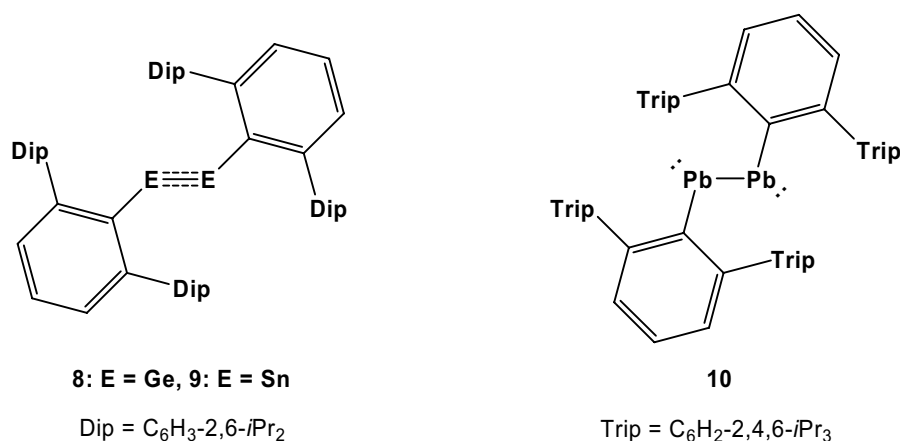
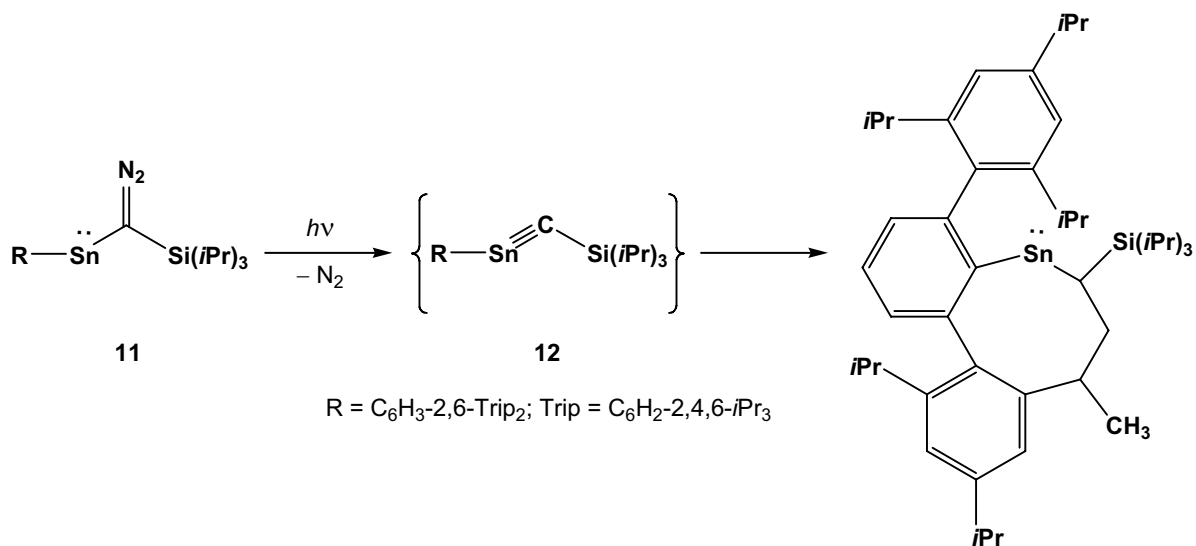


Abb. 3: Höhere Homologe des Acetylens.

Kupplungsreaktionen zwischen Germynen und Carbenen, die einen bequemen Zugang zu Ge=C-Doppelbindungen darstellen,<sup>[53-57]</sup> ermutigten Couret *et al.*, diese Methode auf die Synthese von Germanium-Kohlenstoff-Dreifachbindungen anzuwenden. Die Umsetzung von Ge(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>2</sub>N*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl mit Lithium-trimethylsilyldiazomethanid führte unter Salzeliminierung zur Bildung des zugehörigen Diazoalkylgermylens, das bei Bestrahlung unter Freisetzung von Distickstoff polymerisierte.<sup>[58]</sup> Die Ergebnisse aus Abfangexperimenten mit Methanol sowie *tert*-Butanol weisen auf eine Germanium-Kohlenstoff-Dreifachbindung in dem nicht isolierten Reaktionsintermediat hin.

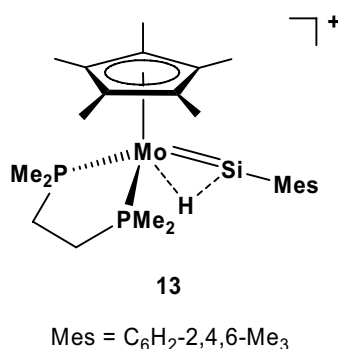


Sch. 1: Versuch der Isolierung eines Stannaacetylens.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Kira *et al.* bei der Umsetzung des heteroleptischen Stannylenes Sn(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub>)Cl mit dem Lithium-diazomethanid LiC(N<sub>2</sub>)Si(Si(*i*Pr)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, welche zu dem thermisch stabilen Diazomethylstannylen **11** führt.<sup>[59]</sup> Die Photolyse von **11** ergab in Abwesenheit von Abfangreagenzien ein cyclisches Stannylen (*Sch. 1*), dessen Bildung von

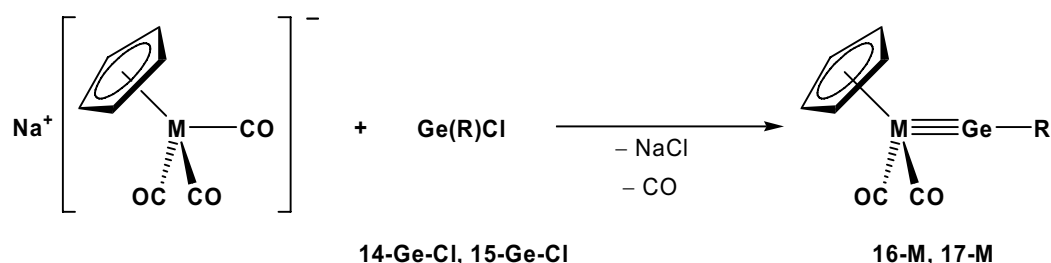
den Autoren auf die Beteiligung eines intermediären Stannaacetylens **12**, welches sich durch intramolekulare Insertion der Carbeneinheit in eine benachbarte Methyl-C-H-Bindung einer der Isopropyl-Gruppen stabilisiert, zurückgeführt wird.

Die in der Arbeitsgruppe von Tilley durchgeführten Experimente zur Synthese des Silylidin-Komplexkations  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}(\text{dmp})\text{Mo}\equiv\text{Si-R}]^+$  ( $\text{R} = \text{Mes}$ ) mündeten in der Isolierung der Verbindung **13** (Abb. 4), in der das Si-Atom zwar beträchtlichen Silylidin-Charakter aufweist, jedoch mit dem hydridischen Wasserstoffatom eine nicht-klassische Wechselwirkung eingeht.<sup>[60]</sup>



**Abb. 4:** Kationischer Komplex mit Silylidin-Charakter nach Tilley.

Der in der Arbeitsgruppe von Power verfolgte Ansatz, durch räumliche Nähe zweier Zentren, die sowohl über ein nichtbindendes Elektronenpaar als auch über eine freie Koordinationsstelle verfügen, die Bildung einer Dreifachbindung zu erreichen, führte 1996 zur Synthese der ersten stabilen Germylidin-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{Ge-R}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ).<sup>[61]</sup> Bei der Umsetzung der anspruchsvoll substituierten Aryl(chlor)germylene **14-Ge-Cl** und **15-Ge-Cl** mit den entsprechenden Cyclopentadienyl(tricarbonyl)metallaten bildeten sich unter Salzeliminierung die Germylidin-Komplexe **16-M** und **17-M** (Gl. 2).



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$  (**14-Ge-Cl, 16-M**),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$  (**15-Ge-Cl, 17-M**)

**Gl. 2:** Synthese der ersten Germylidin-Komplexe nach Power.