

Anorganische Chemie 1999

Die Suche nach ungewöhnlichen Strukturen und Bindungsverhältnissen bestimmt weiterhin die Molekülchemie der Hauptgruppenelemente. Porphyrine, Cluster, helicale und chirale Systeme sind Schwerpunkte koordinationschemischer Forschung. In der Bioanorganischen Chemie gewinnen medizinische Fragen immer stärker an Gewicht.

Auch im Jahre 1999 hat sich die Chemie der Hauptgruppenelemente auf hohem Niveau weiterentwickelt. In vielen Arbeiten wurden Wissenslücken geschlossen und das Verständnis für bekannte Verbindungen und Reaktionen vertieft. Daneben sind aber auch einige Innovationen zu verzeichnen. Wie in den Vorjahren konzentrierte sich das Interesse der Hauptgruppenchemiker auf einige leichtere Elemente. Bedingt durch Fragestellungen aus der Materialwissenschaft und aus anderen Gründen wie der Suche nach unkonventionellen Wechselwirkungen oder der Rolle stereochemisch aktiver Elektronenpaare ist jedoch auch eine verstärkte Zuwendung zu einigen der schwereren Hauptgruppenelemente zu verzeichnen. Der Trend zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen durch den routinierten Einsatz von sperrigen, eliminierungsstabilen Organosubstituenten hält weiter an. Im Schutz von abschirmenden Substituenten wurden nicht nur kleine Moleküle mit ungewöhnlichen Koordinationsarten und Bindungstypen, sondern auch molekulare Cluster hergestellt und in kondensierter Phase charakterisiert. Bemerkenswerte Entwicklungen gibt es auch bei kleinen, ungeschützten Molekülen, die als teilweise sehr kurzlebige Spezies in der Gasphase oder mit Hilfe von Tieftemperaturtechniken hergestellt und durch raffinierte Kombinationen von theoretischen Methoden und hochentwickelten Analysenverfahren identifiziert wurden.

Alkali- und Erdalkalimetalle

Geminale Dilithiumverbindungen mit zwei Lithiumatomen koordiniert an ein Kohlenstoff- oder ein beliebiges anderes Atom faszinieren sowohl im Hinblick auf ihre Strukturen und Bindungssituationen als auch bezüglich ihrer Eignung als Ausgangsverbindungen für weiterführende Untersuchungen. Einige bemerkenswerte Ergebnisse wurden dazu im letzten Jahr publiziert. Gleich zwei Arbeitsgruppen erhielten und charakterisierten das 1,1-Dilithiomethanid (1), dessen inneres Kohlenstoffatom außerdem durch zwei Diphenyl-N-trimethylsilylphosphinimino-Gruppen substituiert ist.^{1,2)} Die Verbindung bildet dimere Formeleinheiten im Kristall mit allen vier Lithiumatomen in Brückenpositionen. Eine ähnliche, jeweils nicht zitierte Verbindung mit komplizierterer Struktur war allerdings bereits 1997 publiziert worden.³⁾ Während diese Verbindungen üblicherweise durch Deprotonierung der entsprechenden Methanderivate entstehen, bildete sich ein durch Triisopropylsilyl-Gruppen substituiertes 1,1-Dilithiosilandiid (2) bei der Umsetzung des entsprechenden Silacyclopropens mit elementarem Lithium in THF.⁴⁾ Die Verbindung ist monomer im Festkörper, und die Lithiumatome werden zusätzlich durch jeweils zwei THF-Moleküle koordiniert. Kurze Li-Si-Abstände (255 pm) und die ungewöhnliche ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebung des inneren Siliciumatoms ($\delta = -282$) bestätigen die Sonderstellung dieser Verbindung.

Dilithiumverbindungen mit Elementen der fünften Hauptgruppe haben längst ihre Bedeutung für die präparative Chemie unter Beweis gestellt, ihre Strukturen sowie unerwartete Reaktionen bei ihrer Synthese machen sie aber noch immer zu einem interessanten Betätigungsfeld. So führten die auf den ersten Blick einfach erscheinenden Umsetzungen der Diwasserstoffverbindungen REH₂ (E = P, As; R = SiPr₃) mit *tert*-Butyllithium nicht zu den erwarteten doppelt lithiierten Produkten, sondern unter Redoxreaktionen an den Zentralatomen zu den Verbindungen [(RE)₁₀Li₆].⁵⁾ Diese verfügen über zweifach überdachte Archimedische Antiprismen aus Phosphor- oder Arsenatomen (3), von denen alle 16 Dreiecksflächen durch Lithiumatome besetzt sind. Da die Bindungslängen in einem engen Bereich liegen, wird von delokalisierten Gerüstelektronen in Mehrzentrenbindungen ausgegangen. Andere Clusterformen werden gebildet, wenn die Synthese in Gegenwart von Lithiumoxid oder -hydroxid erfolgt.⁶⁾ Ohne Redoxreaktion verläuft dagegen die Umsetzung von Di(*n*-butyl)magnesium mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan, die zum Magnesiumphosphid MgPSi(CMe₃)₃ (4) führt.⁶⁾ (4) ist hexamer und bildet ein leicht verzerrtes hexagonales Prisma, dessen Ecken alternierend durch Magnesium- und Phosphoratome besetzt werden. Derartige Verbindungen haben eine große Bedeutung als Quelle für [RP]²⁻-Anionen, und man darf auf interessante Folgereaktionen gespannt sein.

Eine erste strukturanalytisch charakterisierte Bis(allyl)calcium-Verbindung wurde mit dem THF-Addukt [CaC₃(SiMe₃)₂H₃₂(THF)₂] (5) beschrieben,⁷⁾ in dem das Calcium-atom nahezu gleich weit von den sechs Kohlenstoffatomen der Allylliganden entfernt ist und weiterhin durch die beiden Sauerstoffatome der THF-Liganden koordiniert wird.

Dritte Hauptgruppe

Die unterschiedlichen Strukturen zweier Tetraaminotetraborane der Zusammensetzung $(R_2NB)_4$, die beide durch Reduktion der entsprechenden Dichlordiboran(4)-Derivate mit Na/K-Legierung erhalten wurden, sind möglicherweise auf sterische Gründe zurückzuführen.⁸⁾ Die beweglichere Diisopropylaminogruppe führt zu (6), mit einem gefalteten Vierring aus Boratomen. (6) bildet blaue Kristalle. Die kurzen exocyclischen B-N-Bindungen deuten auf einen signifikanten π -Bindungsanteil hin. Wird dagegen die weniger flexible und sperrigere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino(TMP)-Gruppe eingesetzt, erhält man eine gelbe Verbindung mit einem tetraedrischen Cluster aus vier Boratomen (7), ähnlich wie bereits für die Tetra(*tert*-butyl)- oder Tetrachlortetraboran-Derivate beschrieben. Jetzt sind die B-N-Bindungen deutlich länger und belegen damit eine schwächere π -Bindung zwischen Bor und Stickstoff im

Clustermolekül. Quantenchemische Rechnungen zeigen, daß die Energiedifferenz zwischen dem gefalteten Vierring und dem tetraedrischen Cluster sehr gering ist.

Bisher unbekannt polyedrische Borane mit Hydroxygruppen an allen Boratomen wurden durch Umsetzung der entsprechenden Boran- oder Carbaboran-Derivate mit Wasserstoffperoxid dargestellt.⁹⁾ Die Verbindung $Cs_2[closo-B_{12}(OH)_{12}]$ (8) weist ein ikosaedrisches Gerüst aus zwölf Boratomen auf, wobei die B-B-Abstände weitgehend denjenigen der analogen H-substituierten Verbindung gleichen. Trotz ihrer hydrophilen Oberfläche sind diese Alkalimetallsalze in Wasser schwer löslich. Durch die Anhäufung von zwölf Hydroxygruppen an der Oberfläche eines Clusters und deren gewöhnlich leichte Funktionalisierung erhofft man sich eine breite Anwendung, beispielsweise beim Aufbau von Dendrimeren.^{9,10)}

Die Umsetzung von *nido*-Tetraborat mit Iodmethan führte zur Bildung des kleinen *nido*-Carbaborans $CB_3H_4(CMe_3)_4$ (9), das vier Clusteratome aufweist.¹¹⁾ Die spektroskopische Charakterisierung und quantenchemische Rechnungen belegen eine Bicyclobutan-Struktur, die sich von der zugehörigen trigonal-bipyramidalen *closo*-Struktur ableitet.

Die neue Verbindungsklasse der Carbaalane zeichnet sich dagegen durch große Cluster aus Aluminium- und Kohlenstoffatomen aus. Ein Beispiel dafür ist $(AlMe)_8(CCH_2Ph)_3H$ (10), das einen Cluster aus acht Aluminium- und fünf Kohlenstoffatomen im Molekülzentrum aufweist.¹²⁾ Obwohl dieser Cluster größer ist als übliche Carbaborane, folgt er doch den Wade-Regeln über den Zusammenhang von Elektronenzahl und Konfiguration. Demnach liegt in (10) eine *arachno*-Struktur vor, die sich vom Dianion $closo-[B_{15}H_{15}]^{2-}$ ableitet. Diese Verbindung ist allerdings nur aus quantenchemischen Rechnungen bekannt. Darüber hinaus erbrachte die Clusterchemie mit niederwertigem Aluminium auch im letzten Jahr einige herausragende Resultate, darunter $[Al_7N(SiMe_3)_{26}][Li(OEt)_3]$ (11)¹³⁾ und $[Al_{12}N(SiMe_3)_{28}][Li(OEt)_3]^+$ (12).¹⁴⁾ Im ersten Fall liegen im Al_7 -Anion zwei Tetraeder aus Al-Atomen vor, die über eine gemeinsame Ecke verfügen. Die Struktur des Al_{12} -Anions in (12), das über ein ungepaartes Elektron verfügt, ist komplizierter und läßt sich am ehesten durch zwei verzerrte, miteinander verbundene Oktaeder beschreiben. Die Anordnung der Al-Atome in beiden Verbindungen entspricht jeweils einem anderen Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von elementarem Aluminium. Einen ganz anderen Aufbau hat dagegen das Aluminiumsubbromid $Al_{22}Br_{20}$ (13),¹⁵⁾ das aus thermisch instabilem $AlBr$ in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF entsteht. Es enthält ein Ikosaeder aus zwölf Al-Atomen, von denen an zehn jeweils eine terminale $AlBr_2(THF)$ -Einheit gebunden ist, während die beiden verbleibenden, *para*-ständigen Metallatome nur durch THF koordiniert werden.

Zwei interessante Verbindungen mit dreiwertigem Aluminium sollen diesen Abschnitt beschließen: Tris(pentafluorphenyl)alan erweist sich als so gute Lewis-Säure, daß es beispielsweise mit Toluol einen Arenkomplex (14) bildet, in dem das Toluolmolekül η^1 -artig an das Al-Atom koordiniert ist.¹⁶⁾ Diese Situation erinnert deutlich an die in den letzten Jahren intensiv untersuchten, solvatisierten Silyliumkationen. Der Makrocyclus (15) entstand bei der Umsetzung von Trimethylalan mit Dimethylhydrazin und Acetonitril.¹⁷⁾ Er erinnert in seiner Struktur an die Calix[4]pyrrole und enthält acht Al-Atome, die alternierend durch N-Atome und Hydrazidogruppen miteinander verbunden sind.

Carbene und verwandte reaktive Verbindungen, stabilisiert in Imidazol-artigen Heterocyclen, wurden mehrfach in den vorausgegangenen Trendberichten gewürdigt. Im letzten Jahr gelang es, Gallium(I) in ein quasiaromatisches Imidazol-Anion einzubauen und somit eine zu den Arduengo-Carbenen analoge Galliumverbindung (16) darzustellen und zu charakterisieren.¹⁸⁾ Der Gallaheterocyclus in (16) ist annähernd planar.

Cluster mit den Elementen in niedriger Oxidationsstufe wurden auch mit Gallium und Indium erhalten. Ein aus 22 Ga-Atomen bestehendes Molekülzentrum tritt in der Verbindung $Ga_{22}[Si(SiMe_3)_3]_8$ (17) auf, die neben anderen Produkten in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von thermisch instabilem $GaBr$ mit dem entsprechenden Li-Silanid gebildet wird.¹⁹⁾ Im Cluster ist ein Ga-Atom mit langen Abständen von 13 weiteren Ga-Atomen umgeben; die Abbildung beschränkt sich auf diesen inneren Kern. Die fehlenden acht, durch Silyl-Gruppen substituierten Ga-Atome überbrücken Vierecke, die in dieser Dreizehnerschale zu erkennen sind. Strukturell reizvolle Cluster wurden auch für Indium beschrieben: $In_{12}[Si(CMe_3)_3]_8$ (18)²⁰⁾ (E = In, R = $Si(CMe_3)_3$) und $In_8[Si(CMe_3)_3]_6$ (19).²¹⁾ Ebenso wie die zuvor gezeigten lassen sie sich als Intermediate auf dem Weg der Zersetzung niedervalenter Verbindungen zu Aluminium-, Gallium- oder Indiummetall auffassen. (18) verfügt über eine Struktur, die derjenigen der Al-Verbindung (12) ähnelt und in der formal zwei verzerrte In_6 -Oktaeder miteinander verbunden sind. (19) läßt sich als Würfel beschreiben, von dem zwei Ecken nicht mit Silyl-Gruppen besetzt sind. Diese beiden ausgezeichneten In-Atome weisen jeweils einen kurzen transannularen Kontakt zu einem gegenüberliegenden In-Atom auf.

Vierte Hauptgruppe

Den Arduengo-Carbenen analoge monomere Silylene, in denen das Siliciumatom in einem Heterocyclen an zwei N-Atome gebunden ist, sind seit längerem bekannt. Jetzt wurde auch ein beständiges, nur durch Alkylgruppen substituiertes Silylen (20) beschrieben,²²⁾ dessen inneres Si-Atom im ²⁹Si-NMR-Spektrum mit $\delta = +567,4$ eine außergewöhnlich starke Verschiebung nach tiefem Feld aufweist und das auch im Festkörper nicht zur Bildung des dimeren Disilens neigt. Die ersten Cyclotrisilene wurden von zwei Arbeitsgruppen durch reduktive Enthalo-genierung erhalten, wobei in einem Fall ein Trihalogenid,²³⁾ im zweiten Fall ein Gemisch aus Di- und Trihalogenid²⁴⁾ als Ausgangsverbindung diente. Eine Verbindung (21), die vier Di(*tert*butyl)methylsilyl-Substituenten aufweist, wurde kristallstrukturanalytisch charakterisiert, wobei sich eine leichte Verdrillung der Si-Si-Doppelbindung ergab.²⁴⁾ Schließlich wurde über eine Allen-artige Verbindung (22) (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₃; Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₃) berichtet, in der kumulierte P-C- und Si-C-Doppelbindungen vorliegen.²⁵⁾ (22) ist unbe-

ständig und dimerisiert oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$, wobei zwei Produkte durch die alternative Vereinigung von entweder zwei P-C-Doppelbindungen oder einer P-C- mit einer Si-CDoppelbindung entstehen.

In den Dianionen der Verbindungen A₂[REER] (A = Alkalimetallion, E = Ge (23) oder Sn)²⁶⁾ finden sich bemerkenswerte Strukturen und Bindungsverhältnisse. Die Bindung zwischen den Ge- und Sn-Atomen lässt sich als eine E-E-Doppelbindung beschreiben. Jedes der Zentralatome ist daneben an nur einen organischen Substituenten gebunden und hat zusätzlich ein freies Elektronenpaar.

Ein auch für Molekülchemiker interessanter kondensierter Cluster liegt in der Verbindung (24) vor, in der unter oxidativer Kopplung zweier Ge₉-Einheiten und Knüpfung einer Ge-Ge-Bindung ein unsubstituierter Ge₁₈-Cluster entstanden ist.²⁷⁾ Ein trigonal-prismatischer Sn₆-Cluster ist das zentrale Strukturelement in der Verbindung (25), die bei der Umsetzung von Sn[N(SiMe₃)₂]₂ mit Natrium-tri(*tert*-butyl)silanid gebildet wird.²⁸⁾

Die immer kürzer werdenden Pb-Pb-Abstände in dimeren Plumbylenen hatten wir im letzten Jahr an gleicher Stelle mit den Worten „auf dem Weg zur Pb-Pb-Doppelbindung“ kommentiert. Der von der Theorie dafür vorhergesagte Wert von ungefähr 300 pm wurde jetzt in der Verbindung (26) annähernd erreicht, in der die beiden Bleiatome an vier sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Triisopropylphenyl-Gruppen binden.²⁹⁾ Wie schon bei entsprechenden Verbindungen der übrigen schweren Elemente der vierten Hauptgruppe ist die nichtklassische Doppelbindung nicht planar von den vier Substituenten umgeben, vielmehr beobachtet man erwartungsgemäß eine *trans*-abgewinkelte Struktur.

Stickstoff

Ein spektakuläres Ereignis in der Chemie der Hauptgruppenelemente war im Jahre 1999 die Synthese, Isolierung und spektroskopische Charakterisierung der neuen Polystickstoffverbindung N₅+AsF₆⁻.³⁰⁾ Das N₅-Kation ist nach dem Distickstoff-Molekül N₂ und dem Azid-Ion N₃⁻ bislang erst die dritte, nur aus Stickstoffatomen bestehende Verbindung. N₅+AsF₆⁻ entsteht in hoher Ausbeute unter HF-Abspaltung aus N₂F⁺AsF₆⁻ und HN₃ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in wasserfreier HF-Lösung als weißes Salz von erstaunlicher Stabilität. Bei Raumtemperatur zerfällt N₅+AsF₆⁻ nur langsam unter N₂-Entwicklung. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Verbindung sogar wochenlang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Gleichwohl ist sie wegen der hohen Energiedichte ($\Delta H_f^{298} = 1469\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als Treib- oder Sprengstoff interessant. Das N₅⁺-Ion hat eine planare, V-förmige Struktur. Dies zeigen übereinstimmend Ab-initio-Rechnungen, IR- und Raman-spektroskopische Messungen sowie ¹⁴N- und ¹⁵N-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Proben mit natürlicher Isotopenverteilung und an ¹⁵N-markierten Ionen. Die Stabilität des N₅⁺-Ions kann in einfacher Weise durch eine Resonanzstabilisierung erklärt werden. Die mesomeren Grenzstrukturen (27) ergeben für die zentralen N-N-Bindungen die Bindungsordnung 1,5. Daher sind Zersetzungsreaktionen unter Abspaltung von Distickstoff gehemmt.

Mit N⁵⁺ isoelektronisch ist das OCNCO⁺-Ion im Salz OCNCO⁺·Sb₃F₁₆⁻,³¹⁾ das in Form farbloser Nadeln aus F-CO-NCO und SbF₃ synthetisiert wurde. Der Aufbau von OCNCO⁺·Sb₃F₁₆⁻ wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt. Auch das OCNCO⁺-Ion (28) hat im Kristall eine V-förmige Struktur. Der Bindungswinkel am Stickstoffatom beträgt $130,7^\circ$. Rechnungen zeigen, dass ein lineares OCNCO⁺-Ion nur um wenige kJ·mol⁻¹ energiereicher wäre.

Auch die seit mehr als einem Jahrhundert bekannten Tristickstoffverbindungen, die Azide, sind für die aktuelle Forschung von Interesse, da sie als Explosivstoffe, als Quelle von Stickstoffatomen oder als vielseitige Liganden verwendet werden können. Bisher sind neben Verbindungen mit terminalen N₃-Einheiten auch Azide bekannt, bei denen die N₃-Gruppen Brückenpositionen zwischen zwei, drei oder vier Metallatomen besetzen. Nun wurde über einen neuen Strukturtyp bei einer Azidverbindung berichtet.³²⁾ In AgN₃·2AgNO₃ befindet sich die Azideinheit in einer verbrückenden Position zwischen sechs Silberatomen. Diese besetzen die Ecken eines trigonalen Prismas.

Ein dreiatomiges stickstoffhaltiges Molekül, mit dem sich Atmosphärenchemiker, Astrophysiker und Theoretiker schon seit längerer Zeit beschäftigen, ist der Nitrosowasserstoff, HNO. Es gelang nun, neben HNO auch den Isonitrosowasserstoff, HON,³³⁾ in einer Ar-Matrix bei 10 K aus NO und Wasserstoffatomen herzustellen und IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Rechnungen zufolge liegt HON in einem Triplett-Grundzustand vor. Das Molekül wird daher auch als Hydroxynitren beschrieben.

Phosphor und Arsen

Die Phosphor-Gallium-Käfigverbindung (29), $P_4(\text{GaR})_3$ ($R = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$),³⁴⁾ bildet sich im Schutz der sterisch anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)methylgruppen bei der Reaktion von weißem Phosphor, P_4 , mit $R_4\text{Ga}_4$. Bei der Reaktion werden drei RGa -Einheiten in drei der sechs P-P-Bindungen des P_4 -Tetraeders inseriert. Die Struktur von $P_4(\text{GaR})_3$ (29) ähnelt der von $P_4\text{S}_3$.

Bemerkenswerte Fortschritte gab es im letzten Jahr auch bei den Phosphorheterocyclen mit aromatischem Charakter. Eine hohe Aromatizität und gute Ligandeneigenschaften kennzeichnen beispielhaft die Phosphoranaloge der Cyclopentadienid-Anionen (Phosphacyclopentadienide, Phospholide). Neuartige Erdalkalimetall-Phospholide entstehen aus den Phosphaniden $M[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) und Ph-CC-CC-Ph. Die Phosphoratome befinden sich in den neuen Phospholiden (30) in einer planaren Umgebung. Mit Zinn(II)-chlorid reagieren die Erdalkalimetall-Phospholide unter Substitution der Metalle. Dabei entsteht ein Zinnphospholid mit pyramidal umgebenem Phosphor und Stannyleneinheit (31).³⁵⁾

Auf reaktivem Wege entstehen Phosphan-funktionalisierte Benzophospholide durch Umsetzung von Bis(phosphonio)benzophospholiden mit Magnesium oder Alkalimetallnaphthaliden. Dabei wird beispielsweise die Neutralverbindung (32), die auch als Phosphorligand für Übergangsmetallcarbonylkomplexe interessant ist, gebildet.³⁶⁾

Ein fünfgliedriger Heterocyclus mit starker aromatischer Stabilisierung ($> 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist auch das cyclische Phospheniumkation im ionischen Chlorid (33). Der ionische Charakter zeigt sich beispielsweise an der geringen Löslichkeit der Verbindung in Kohlenwasserstoffen und an ihrer geringen Flüchtigkeit.³⁷⁾

Aus seinem Bindungsdehnungsisomer 1,3-Diphosphacyclobutan- 2,4-diyl (34) konnte das bislang nicht bekannte 2,4-Diphosphabicyclo- [1.1.0]butan (35) photochemisch erhalten werden. Es kann thermisch in das *gauche*-1,4-Diphosphabutadien (36) überführt werden.³⁸⁾

Deprotonierung von (34) führt zum Anion (37). Dieses ist nach quantenchemischen Rechnungen als Bis(phosphanyl)carben zu beschreiben.³⁹⁾ Auch bei den Phosphoryliden ist ein außergewöhnlicher Fortschritt zu verzeichnen: Zum ersten Mal wurde ein Phosphonium-Yldiid, $R_2(\text{Bu})\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ($R = \text{cHex}_2\text{N}$) (38), kristallographisch charakterisiert. Das α -(Lithiomethylen)phosphoran wurde durch Addition von *n*-Butyllithium an ein stabiles Phosphanylcarben des Typs $R_2\text{P}-\text{C}-\text{SiMe}_3$ erhalten. Im festen Zustand ist das Phosphonium-Yldiid monomer. Das Ylid-Kohlenstoffatom hat eine planare Umgebung. Die P-C-Bindung (163,6 pm) ist eine der kürzesten, die für eine P-C(Ylid)-Bindung bekannt sind. ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei tiefen Temperaturen die Rotation um die P-C-Bindung eingeschränkt ist. Das Phosphonium-Yldiid ist sehr reaktiv und kann mit Elektrophilen leicht in Phosphor-Ylide überführt werden. Durch Reaktion mit Methyljodid ist so das Ylid $R_2(\text{Bu})\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Me}$ ($R = \text{cHex}_2\text{N}$) zugänglich.⁴⁰⁾

Auch durch Addition von polaren Organometallverbindungen an die Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung eines Phosphaalkins bilden sich wertvolle Reagentien. Ein bequemer Zugang zu einer Reihe von thermisch stabilen Phosphavinyl-Grignard-Verbindungen ist beispielsweise durch die Addition von Alkyl- und Aryl-Grignard-Reagentien an das Phosphaalkin *t*BuCP eröffnet worden. Die Addition verläuft regio- und stereoselektiv. Sie liefert in großer Ausbeute neuartige Phosphavinylverbindungen.⁴¹⁾ Ein Beispiel ist die Cyclopentylverbindung (39) ($R = \text{Cyclopentyl}, X = \text{Cl}$), welche im Festkörper über zwei Chlorbrücken dimerisiert.

Eine bemerkenswerte Additionsreaktion, die zur Verstärkung der Phosphor-Phosphor-Doppelbindung führt, findet bei der Umsetzung von Methyltriflat, $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$, mit dem Diphosphen $\text{RP}=\text{PR}$ ($R = \text{Mes}^*$) statt. Das Produkt $[\text{R}(\text{Me})\text{P}=\text{PR}]^+\text{SO}_2\text{CF}_3^-$ ($R = \text{Mes}^*$) enthält (40), das erste stabile Phosphanylphosphenium-Ion.⁴²⁾ Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die P=P-Bindung im Ion $[\text{R}(\text{Me})\text{P}=\text{PR}]^+$ (202,4(2) pm) fast gleich lang ist wie im Diphosphen $\text{RP}=\text{PR}$ (203,4(2) pm). Für die Verstärkung der P=P-Bindung durch die Alkylierung sprechen so-wohl Rechnungen an $\text{HP}=\text{PH}$ und $\text{H}_2\text{P}=\text{PH}^+$ als auch schwingungsspektroskopische Befunde. Die P=P-Streckschwingung taucht im IR-Spektrum von $[\text{R}(\text{Me})\text{P}=\text{PR}]^+$ ($R = \text{Mes}^*$) bei 638 cm^{-1} auf. Sie erscheint im Raman-Spektrum von $\text{RP}=\text{PR}$ ($R = \text{Mes}^*$) bei einer deutlich niedrigeren Wellenzahl (610 cm^{-1}).

Neue interessante Aspekte gab es im letzten Jahr auch auf dem traditionsreichen Gebiet der Phosphorsäuren. Durch Umsetzung von H_3PO_4 mit den supersauren Systemen HF/MF_5 wurden beispielsweise die beiden Tetrahydroxyphosphonium-Salze $\text{P}(\text{OH})_4^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) hergestellt.⁴³⁾ Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{P}(\text{OH})_4^+\text{SbF}_6^-$ markiert einen Höhepunkt einer langen Entwicklung, denn über die Existenz von Tetrahydroxyphosphonium-Ionen wird schon seit 60 Jahren spekuliert. In $\text{P}(\text{OH})_4^+$ (41) ist das Phosphoratom tetraedrisch koordiniert. Die P-O-Bindungslängen sind etwas kürzer als in H_3PO_4 . Ein System von Wasserstoffbrücken verbindet die Kationen und die Anionen in $\text{P}(\text{OH})_4^+\text{SbF}_6^-$.

Ein herausragendes Ereignis des letzten Jahres in der Phosphorchemie war die Synthese und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des ersten Phosphonium-Kations (42) mit einem planar-tetrakoordinierten Phosphoratom. Dieser „van't-Hoff-Le-Bel-Fremdling“ liegt im Salz $[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+\text{BPh}_4^-$ vor. Entscheidend für die Stabilisierung der ungewöhnlichen Geometrie des Phosphonium-Kations ist Ab-initio-Rechnungen zufolge wahrscheinlich die Delokalisierung der freien p_z -Elektronen am Phosphoratom durch π -Rückbindung zu d-Orbitalen der vier

Zirconiumzentren.⁴⁴⁾ Ersetzt man in einem Kondensationsprodukt von H_3PO_4 , der Cyclotriphosphorsäure, die endocyclischen Sauerstoffatome durch Methylengruppen, so gelangt man zur Cyclotrimethylentriphosphinsäure (43). Diese Säure bildet sich bei der Hydrolyse von 1.1.3.3.5.5-Hexakis(dimethyl-amino)-1⁵3 λ^5 ,5 λ^5 -[1,3,5]-triphosphinin.⁴⁵⁾ Sie ist gegenüber Säuren und Basen stabil. Bei längerem Erhitzen in D_2O wird jede der drei Methylengruppen monodeutert.

Antimon und Bismut

In der Reihe der monocyclischen Organostibane, *cyclo*- Sb_nR_n , konnte nach Vier- und Sechsringen nun auch ein Dreiring, R_3Sb_3 ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$), isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Der Dreiring entsteht photochemisch durch Ringkontraktion aus dem Vierring.⁴⁶⁾

Ausgesprochene Raritäten sind immer noch die Verbindungen mit Sb-C-Doppelbindungen.

Durch die Reaktion von R_2SbLi ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) mit RCOCl ($\text{R} = \text{Mes}^*$) wurde neben dem Distibabutadien $\text{Me}_3\text{SiO(R)C}=\text{Sb}=\text{Sb}=\text{C(R)OSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$) erstmals ein Stiba-enol, $\text{RC(O)Sb}=\text{C(OH)R}$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$) (44) synthetisiert und strukturell charakterisiert.⁴⁷⁾ Die Sb-C-Doppelbindung (207,8(3) pm) ist deutlich kürzer als die entsprechende Einfachbindung (219,2(3) pm). Das Stiba-enol ist im Kristall stabil (Zers. 103 °C), zersetzt sich aber in Toluol bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten.

Zu den wenigen Arbeiten über Bismutverbindungen gehören zwei interessante Beiträge über den Einbau von Bismutzentren in heteropolycyclische Strukturen. Ein Beispiel ist der erste Phosphidobismutkomplex $[\text{Li}(\text{thf})_4][(\text{tBuP})_3\text{Bi}]$.⁴⁸⁾ Dieser Phosphor-Bismut-Polycyclus wurde durch Reaktion von tBuP(H)Li mit $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ hergestellt. Das Bismutatome in der Struktur von $[(\text{tBuP})_3\text{Bi}]^-$ (45) ist pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert. Aus sterischen Gründen findet keine Berry-Pseudorotation statt.

Fluktuierend ist hingegen das Verhalten der neuen polycyclischen Bis• (amido)cyclodiphosphazan-Komplexe von Antimon(III) und Bismut(III), $[\text{PNtBu}_2(\text{NtBu})_2\text{E}]\text{Cl}$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) (46).⁴⁹⁾ In diesen Verbindungen wird die pyramidale Inversion der Antimon- und Bismutatome beobachtet.

Chalkogene

Eine neue, nur aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung, die wahrscheinlich eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie spielt, ist das Wasserstofftrioxid, HO_3 . Die Existenz dieses Moleküls wurde schon seit vielen Jahren postuliert, obwohl es nach theoretischen Studien nur wenig stabil sein soll. Nun gelang es, durch eine Gasphasenreaktion zwischen H_3^+ oder CH_3^+ und Ozon zunächst HO_3^+ -Ionen zu erzeugen und diese durch Reaktionen mit einem Targetgas zum HO_3 zu neutralisieren und nach erneuter Ionisierung massenspektrometrisch nachzuweisen. Die neue Verbindung erwies sich sogar als langlebiger als erwartet. Nach 10^{-6} Sekunden waren noch die meisten der erzeugten HO_3 -Moleküle vorhanden.⁵⁰⁾

Strukturell interessante Elementkombinationen aus Selen- und Iodatomen bilden sich immer wieder in Gegenwart von tertiären Phosphanen. Beispielsweise reagiert Ph_3P mit Ph_2SeI_2 zum Addukt $\text{Ph}_3\text{P-Se(Ph)-I}$. Die P-Se-I-Einheit ist linear gebaut.⁵¹⁾ Gewinkelte P-Se-I-Gruppierungen gibt es in paarweise auftretenden Kationen, $[(\text{tBu}_3\text{PSe})_2\text{I}^+]_2$ (47) ($\text{R} = \text{tBu}$), die in festem $\text{tBu}_3\text{PSeI}_3$ zwischen I_3^- -Schichten eingelagert sind.⁵²⁾

Auch Iodoselenophosphonium-ionen wie $i\text{Pr}_3\text{PSeI}^+$, die in der Verbindung $i\text{Pr}_3\text{PSeI}_7$ als Gäste in einer Polyiodidmatrix existieren, haben gewinkelte P-Se-I-Strukturen.⁵²⁾

Bemerkenswert lang sind Ab-initio-Berechnungen zufolge die Bindungen in der axialen F-S-F-Einheit des Anions (48) in $\text{Me}_4\text{N}^+\text{SOF}_3^-$, dem ersten Trifluorsulfit-Salz. Das Trifluorsulfit-Ion wurde durch IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Es hat eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur. $\text{Me}_4\text{N}^+\text{SOF}_3^-$ bildet sich durch Reaktion von Thionylfluorid mit Tetramethylammoniumfluorid.⁵³⁾

Siloxanähnliche lineare Polymere mit sauerstoffverbrückten Hauptgruppenelementen sind in der Chemie des Tellurs bisher wenig bekannt. Nun wurden Polytelluroxane vom Typ $\text{XR}_2\text{Te}(\text{OTeR}_2)_n\text{OTeR}_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{p-Tol}$, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$, $n = 1 - 4$) hergestellt und untersucht.⁵⁴⁾ Die Kettenverbindungen entstehen durch Addition von Telluroxiden des Typs R_2TeO an das kationische Diteelluroxan $(\text{R}_2\text{TeOTeR}_2)_2$. Das Triphenyltritellurid $[\text{PhTe-Te(Ph)-TePh}]^+$ ist als tellurorganisches Analogon des Tri-iodid-Ions von Interesse. Das Tritellurid wurde als Samariumsalz, $\text{Sm}(\text{Tp})_2+(\text{Ph}_3\text{Te})_3^-$ ($\text{Tp} = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$) durch Umsetzung von SmTp_2 mit Diphenylditeellurid hergestellt. Die Struktur des Tritellurids ist linear.⁵⁵⁾

Halogene

In der Reihe der Trihalogenide ist das leichteste Homologe, das Trifluorid am wenigsten bekannt. Die Existenz von linearem F_3^- konnte vor einiger Zeit mit Tieftemperaturtechniken bei 15 K in einer Ar-Matrix am Beispiel von Alkalimetalltrifluoriden nachgewiesen werden. Mit Elektronen-Einfang-Massenspektrometrie wurde F_3^- nun erstmals auch in der Gasphase detektiert.⁵⁶⁾

Ein interessantes dreiatomiges Ion ist auch das Chlorocarbonyl-Kation $ClCO^+$, das jetzt aus $FClCO$ und SbF_5 im Salz $ClCO^+Sb_3F_{16}^-$ hergestellt wurde. Der Nachweis gelang durch Anwendung von Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie. Ab-initio- und thermochemische Berechnungen zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment, dass die Abstraktion von F^- aus $FClCO$ mit SbF_5 nicht gelingen kann. Erst die stärkere Lewis-Säure Sb_3F_{15} ist dazu in der Lage.⁵⁷⁾

Oligomere Stickstoff-Iod-Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von N-Iodtriphenylphosphanimin mit Iod im Überschuss. Jetzt konnten eine tetramere Verbindung mit N-I-N-I-Ketten im kationischen Teil von $I(INPPh_3)_4^+I_3^-$ (49) isoliert und charakterisiert werden.⁵⁸⁾

Edelgase

Ungewöhnliche photochemische Molekülsplattungen können in festem Xenon stattfinden. Bestrahlt man beispielsweise Propan mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe bei 185 nm in einer Xe-Matrix so findet eine C-C-Spaltung statt, obwohl bei diesem Experiment nicht in eine Absorptionsbande eingestrahlt wird, denn die langwellige Absorptionskante des Propans liegt bei 160 nm. Vermutlich ermöglicht ein Schweratomeffekt des Xenons den $\sigma-\sigma^*$ -Übergang, der zur C-C-Bindungsspaltung des Propans führt.⁵⁹⁾

Auch bei den Organoxenonverbindungen gab es Fortschritte. Die ersten zweifelsfrei charakterisierten Xenon(II)-Chlorverbindungen konnten nun auch isoliert werden: C_6F_5XeCl und $[(C_6F_5Xe)_2Cl][AsF_6]$. Die neuen Organoxenonhalogenide zersetzen sich schlagartig bei 36 °C bzw. 100°C. Das $[(C_6F_5Xe)_2Cl]$ -Kation (50) ist V-förmig gebaut.⁶⁰⁾

Werner Uhl, Fachbereich Chemie, Universität Marburg

Hans Joachim Breunig, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen

E-Mail: breunig@chemie.unibremen.de

- 1) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939.
- 2) A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580.
- 3) A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1306.
- 4) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10231.
- 5) M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906.
- 6) M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 598.
- 7) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241.
- 8) C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772.
- 9) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1130.
- 10) C. E. Housecroft, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2883.
- 11) A. Neu, K. Radacki, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1358.
- 12) W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1578.
- 13) A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114.
- 14) A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933.
- 15) C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1852.
- 16) G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922.
- 17) V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1014.
- 18) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758.
- 19) A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578.
- 20) N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887.
- 21) N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745.
- 22) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- 23) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886.
- 24) M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331.
- 25) L. Rigon, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, A. Dubourg, J.-P. Declercq, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 774.
- 26) L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682.
- 27) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- 28) N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1176.
- 29) M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145.
- 30) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112.
- 31) I. Bernhardt, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370.
- 32) G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3460.

- 33) G. Maier, H. P. Reisenhauer, M. De Marco, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 113.
- 34) W. Uhl, M. Benter, *Chem. Commun.* **1999**, 771.
- 35) M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207.
- 36) D. Gudat, V. Bajorat, S. Häp, M. Nieger, G. Schröder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1169.
- 37) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Inorg. Chem.* **1999**, 41.
- 38) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213.
- 39) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3216.
- 40) S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 710.
- 41) D. E. Hibbs, C. Jones, A. F. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3531.
- 42) S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3546.
- 43) R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 229.
- 44) M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967.
- 45) E. Fluck, G. Heckmann, S. Plank, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 852.
- 46) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5594.
- 47) C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1541.
- 48) M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, Y. G. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, D. Stalke, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3151.
- 49) D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 751.
- 50) F. Cacace, F. Pepi, G. de Petris, A. Troiani, *Science* **1999**, *285*, 81.
- 51) P. D. Boyle, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1999**, 2159.
- 52) E. Seppälä, F. Ruthe, J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 1471.
- 53) A. Kornrath, D. Kadzimirsz, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3066.
- 54) K. Kobayashi, N. Deguchi, O. Takahashi, K. Tanaka, E. Horn, O. Kikuchi, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1746.
- 55) A. C. Hillier, S.-Y. Liu, A. Sella, M. R. Elsegood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2918.
- 56) A. A. Tuinman, A. A. Gakh, R. J. Hinde, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8397.
- 57) K. O. Christe, B. Hoge, J. A. Bootz, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, J. A. Sheehy, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3132.
- 58) J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 183.
- 59) G. Maier, C. Lautz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2118.
- 60) H.-J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751.