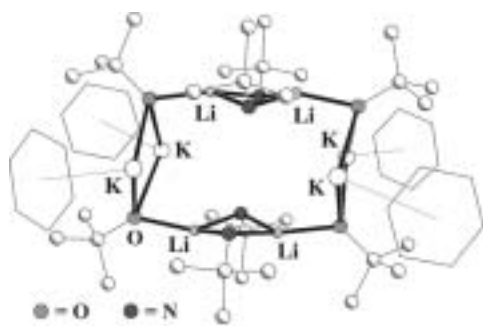
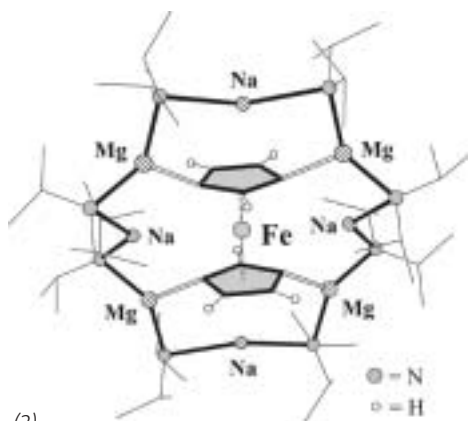


## Anorganische Chemie 2001

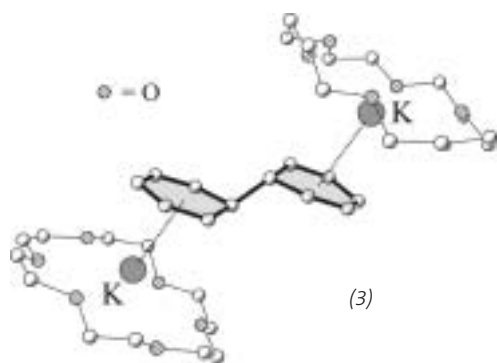
*Aus der Chemie der Hauptgruppenelemente kommen wichtige Denkanstöße zu alternativen Bindungsmodellen. Die Koordinationschemie ist endgültig zur Querschnittsdisziplin geworden: Metallkomplexe werden in den Material- und Biowissenschaften genutzt. Immer mehr Details zu Lebensvorgängen, an denen Metalle beteiligt sind, liefert die bioanorganische Chemie; die Eckpfeiler des Erfolgs heißen Strukturaufklärung, Modellkomplexe, Theorie.*



(1)



(2)



(3)

### Hauptgruppenelemente

◆ Die Hauptgruppenchemie bleibt ein weites Feld für die Entdeckung neuer Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften und Bindungstypen. Die Suche nach neuen kleinen Molekülen, stabilen Radikalen, durch abschirmende Substituenten stabilisierten Spezies mit extremen Bindungssituationen und neuen Elementclustern bildet nach wie vor die Eckpunkte. Fortschritte gab es in der Radikalchemie, wo über Darstellung, strukturelle Charakterisierung und Reaktivität ungewöhnlicher Radikale berichtet wurde; faszinierende Eigenschaften zeigten besonders Bor- und Galliumcluster sowie Phosphabenzolradikale. Das Zusammenspiel aus Synthesechemie, hochempfindlichen und -selektiven Analysemethoden und Computerchemie lässt das Studium sehr fragiler chemischer Verbindungen zu und wird auch in den nächsten Jahren insbesondere bei der Beschreibung ungewöhnlicher Eigenschaften von Verbindungen der schweren Elemente wertvolle Dienste leisten können.

#### 1. und 2. Hauptgruppe

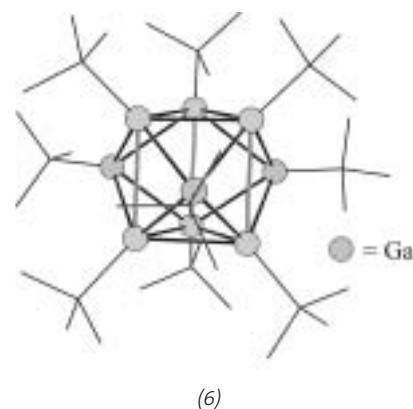
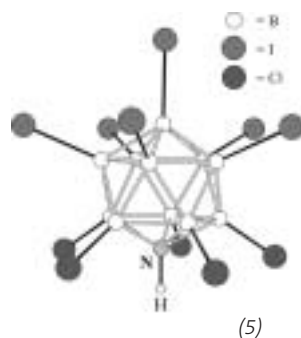
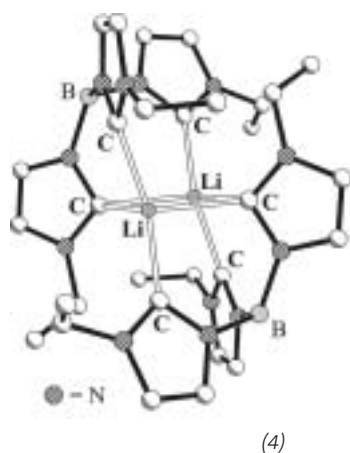
◆ Der Arbeitsgruppe Mulvey gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer in der organi-

schen Synthese eingesetzten Superbase:  $[(t\text{BuNH})_4(t\text{BuO})_4\text{Li}_4\text{K}_4](\text{C}_6\text{H}_6)_3$  (1).<sup>1)</sup> Die starke Basewirkung von (1) wird vor allem auf die locker gebundenen Amidionen und koordinativ ungesättigte Kaliumionen zurückgeführt. Auch an der Reaktion von Ferrocen mit BuNa,  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  und  $i\text{PrNH}_2$  sind wohl gemischte Metallsalze beteiligt, die zu erstaunlich regioselektiven Deprotonierungen fähig sind, denn sie liefert in immerhin 42 % Ausbeute den Makrocyclus  $[\text{Na}_4\text{Mg}_4(i\text{Pr}_2\text{N})_8]^{4-}$  mit inkorporiertem, vierfach regioselektiv deprotoniertem Ferrocen (2).<sup>2)</sup>

In Gegenwart von [18]Krone-6 werden Benzol und Toluol durch Kalium zu entsprechenden Radikalаниonen reduziert, die in verdünnter Lösung als Monomere vorliegen. Die Benzolanionen dimerisieren jedoch reversibel und kristallisieren als tiefrotes, diamagnetisches 3,3'-Bis(cyclohexa-1,4-dien)-Salz (3).<sup>3)</sup>

Lithiumionen in gänzlich ungewöhnlicher Umgebung, nämlich ausschließlich durch Carbene komplexiert, liegen im farblosen Lithiumhydrotris(carben)borat (4) vor, das durch Deprotonierung eines Hydrotris(imidazolium)borats in hoher Ausbeute erhalten wird.<sup>4)</sup>

100 Jahre nach Grignards Direkt-synthese von Alkylmagnesiumhalogeniden berichtete eine russische Arbeitsgruppe über „Cluster-Grignard-Verbindungen“. Die Phenylmagnesium-



derivate  $C_6H_5Mg_4X$  ( $X = F, Cl$ ) bilden sich durch Cokondensation von Magnesiumdampf mit dem entsprechenden Phenylhalogenid als farblose mikrokristalline Substanzen und wurden massenspektrometrisch sowie anhand ihrer Hydrolyseprodukte charakterisiert.<sup>5)</sup>

Anders als Cyclopentadienyl-Komplexe sind einfache, den Grignard-Reagentien oder Diorganomagnesium-Verbindungen entsprechende Derivate der schweren Erdalkalimetalle immer noch schwer zugänglich und meist schlecht charakterisiert. Harder et al. berichteten über eine Reihe wohl charakterisierter homo- und heteroleptischer Benzyl-derivate des Calciums und Strontiums mit einem oder zwei  $\sigma$ -gebundenen Substituenten, deren Einsatz als Polymerisationskatalysator Einblicke in die stereoselektive lebende Polymerisation liefert.<sup>6)</sup>

### 3. Hauptgruppe (Triele)

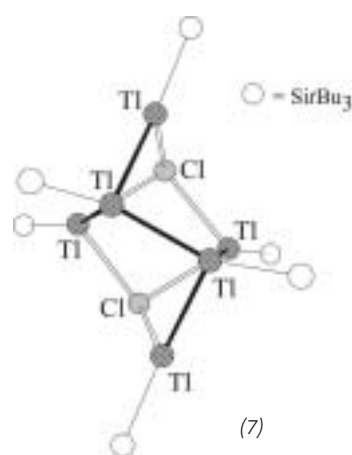
◆ Viele Arbeitsgruppen beschäftigten sich wieder mit Clusterverbindungen der Triele. Neben der Suche nach Synthesemethoden für speziell substituierte Derivate – vor allem beim Bor – interessierten bei den Derivaten der schwereren Triele insbesondere deren Strukturprinzipien, da die Wade-Mingos-Regeln hier häufig nicht mehr anwendbar sind.

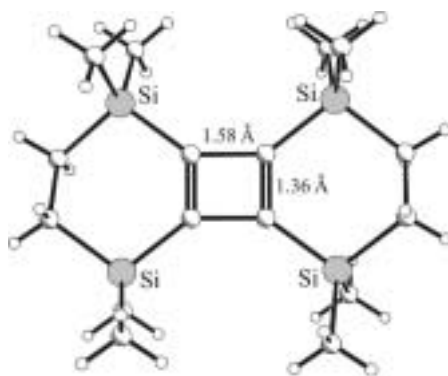
Paetzold et al. berichteten in mehreren Arbeiten über die Synthese halogener Boran-, Carboran- und Azaborane.<sup>7,8)</sup> Einen ungewöhnlichen Verlauf nahm die Halogenierung des Azaborans  $MeNB_{11}H_{11}$  mit

$ICl$  und  $CF_3SO_3H$ . Als Folge parallel ablaufender elektro- und nucleophiler Substitutionen entsteht in guter Ausbeute das gemischt halogenierte  $HNB_{11}Cl_5I_6$  (5), in dessen ikosaedrischen Gerüst Gürtel von I- und Cl-substituierten Boratomen einander abwechseln.<sup>8)</sup> Das stabile orangefarbene *hypercloso*- $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$  entsteht aus dem farblosen „Closomer“<sup>9)</sup>  $[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{2-}$  über zwei Ein-Elektronen-Oxidationen mit  $FeCl_3$ ; als Zwischenstufe tritt das Radikalanion  $[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{\bullet-}$  auf.<sup>10)</sup> Unter vielen neuen Clustern der schwereren Triele seien zwei prototypische Verbindung hervorgehoben. In überraschend guter Ausbeute entsteht bei der Reaktion von  $GaBr$  mit  $LiR$  in Toluol/THF-Mischungen der zur Zeit größte metalloide Elementcluster  $[Ga_{84}R_{20}]^{4+}$  ( $R = N(SiMe_3)_2$ ) in Form millimetergroßer schwarzer Einkristalle.<sup>11)</sup> Ähnlich wie elementares  $\alpha$ -Ga hat dieser Cluster eine komplizierte Struktur mit deutlich unterschiedlichen Ga-Ga-Abständen sowie eine  $Ga_2$ -Einheit mit sehr kurzer Ga-Ga-Bindung (235 pm). In zwar schlechter, aber reproduzierbarer Ausbeute fallen bei der Reaktion von  $GaCl_3$  mit  $tBuLi$  kleine Mengen an  $Ga_9(tBu)_9$  (6) an, der ersten einfachen *hypercloso*-Verbindung der schweren Triele.<sup>12)</sup> Das Gallan (6) lässt sich elektrochemisch reversibel zum Radikalanion reduzieren.

Auch niedervalente Verbindungen mit offeneren Strukturmotiven sind beschrieben worden; nur einige können hier genannt werden. Wiberg et al. beschrieben zum ersten Mal Oligothallane.<sup>13)</sup> Das Trithallan  $R_4Tl_3Cl$

und das Hexathallan  $R_6Tl_6Cl_2$  (7) entstehen bei der Reaktion von  $TlCl_3$  und  $NaR$  in THF ( $R = Si^iBu_3$ ); sie enthalten zum Teil verzweigte TI-Ketten, die durch Halogenidionen zu Ringen bzw. Käfigen geschlossen werden. Verbindungen mit Al-N- oder Ga-N-Doppelbindungen ( $Ga-N = 174$  pm) wurden erstmals bei der Umsetzung der entsprechenden monomeren carbenanalogen  $Al^I$ - bzw.  $Ga^I$ -Ketimate mit einem sterisch überladenen Arylazid erhalten.<sup>14)</sup> Ein weiterer Schwerpunkt in der Chemie der Triele bildete im vergangenen Jahr die Synthese schwach koordinierender Anionen; sie sollen die Isolierung von Spezies extrem hoher Elektrophilie oder von Komplexen mit extrem schwach koordinierenden Liganden ermöglichen. Willner et al. gelang unter anderem durch Fluorierung von Tetracyanoboraten mit  $ClF_3$  die Synthese von Salzen des bis dato unbekanntes Anions  $[B(CF_3)_4]^-$ .<sup>15)</sup> Dieses ist erheblich schwächer koordinierend als andere Anionen, und ähnelt damit





(8b)

nur den perfluorierten Aluminaten  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ , die erstmals von Krossing und Strauss auf unabhängigem Wege synthetisiert wurden.<sup>16,17</sup> Mit dem Reaktionsverhalten des einfachen, für die chemische Dampfabscheidung (CVD) interessanten Galliumwasserstoffs  $\text{H}_2\text{GaCl}$  beschäftigte sich die Arbeitsgruppe Downs. Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{GaCl}$  mit  $\text{LiBH}_4$  führt in 80% Ausbeute zum flüchtigen Gallaboran  $\text{GaBH}_6$ .<sup>18</sup> In der Gasphase liegt es vorwiegend als diskrete Moleküle  $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H}_2)\text{BH}_2$  vor, im Festkörper dagegen bildet es helicale Ketten  $(\text{Ga}(\text{H})_2\text{-H-B}(\text{H})_2\text{-H})_\infty$  mit einfachen Hydridbrücken.

Zum Schluss dieses Abschnitts noch ein aufregendes Ergebnis aus der Thalliumchemie: Im Kation  $[(\text{PyPh}_2\text{P})_3\text{PtTl}]^+$  (Py = Pyridin) tritt erstmals eine Pt-Tl-Bindung – also eine Bindung zwischen einem  $d^{10}$ - und  $s^2$ -Zentrum – auf, die zweifelsfrei nicht durch Brückenliganden geklammert wird und auch in Lösung oder Gasphase beständig ist.<sup>19</sup>

#### 4. Hauptgruppe (Tetrel)

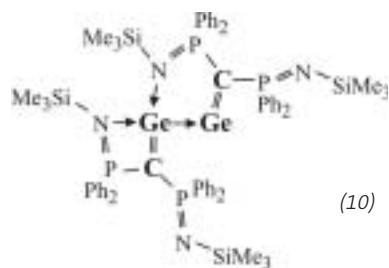
◆ Fulleren-Allotrope des Kohlenstoffs eröffnen immer neue Betätigungsfelder. Neben einer Reihe neuer

Fullerenfluoride<sup>20</sup> konnten einige bemerkenswerte Einschlussverbindungen dargestellt werden, darunter  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$  als erstes kristallographisch gesichertes Beispiel für ein eingeschlossenes Metallcarbid-Molekül<sup>21</sup> sowie das Bariumsalz  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_9]C_{70}\cdot 7\text{NH}_3$  des „linearpolymeren“ Fulleren-Anions  $C_{70}^{2-}$ .<sup>22</sup> Zwar nicht  $C_3N_4$ , aber immerhin das hydrochlorierte Derivat  $C_6N_9H_3$  entstand als mikrokristallines Pulver aus der Reaktion von Melamin und Cyanurchlorid unter hohem Druck; seine Struktur leitet sich von einem Graphit-ähnlichen Polymorph des Nitrids  $C_3N_4$  ab.<sup>23</sup>

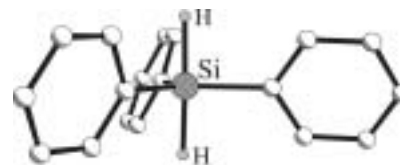
Das rote persilylierte Butadien  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4$  (8a) und das überbrückte Derivat (8b) entstehen in guter Ausbeute bei der Oxidation der entsprechenden aromatischen Dianionen mit 1,2-Dibromethan.<sup>24</sup> Nach mehreren Fehlversuchen gelang schließlich auch die photochemische Umwandlung von (8a) in das isomere Tetrahedran.<sup>25</sup> Die Suche nach ungesättigten Verbindungen der schweren Tetrelle hält an. Eine Synthese von Alkinhomologen mit Dreifachbindung steht zwar noch aus, auf Indizien für die Bildung eines Germins stießen Couret et al. jedoch bei der Photolyse des Diazoalkylgermylens (9) (R = 2,6-( $\text{Et}_2\text{NCH}_2$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (Gleichung 1).<sup>26</sup> Ein zu Germinen isomeres Germavinyliden  $\text{R}_2\text{C}=\text{Ge}$  wiesen erstmals Leung

et al. nach. Es dimerisiert zum ungewöhnlichen Kopf-Kopf-Dimer (10), das eine dative  $\text{Ge}^{\text{II}}\text{-Ge}^{\text{II}}$ -Bindung (248 pm) sowie zwei  $\text{Ge}^{\text{II}}\text{-C}$ -Doppelbindungen (191 pm) enthält.<sup>27</sup> Analoge Metallvinylidene von Zinn und Blei liefern hingegen Kopf-Schwanz-Dimere, die 1,3-Dimetallacyclobutane.<sup>27,28</sup> Auch neuartige Carbene und Carbenhomologe wurden dargestellt, darunter stabile Singulett-Carbene, die anders als Arduengo-Carbene über nur einen Donorsubstituenten verfügen.<sup>29</sup> Lee et al. konnten nachweisen, dass  $\text{BrSiR}$  (R =  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) als erstes Halogensilylen in THF kinetisch beständig ist. Es ist jedoch unklar, ob es als Halogen-verbrücktes Dimer  $\text{RSi}(\mu\text{-Br})_2\text{SiR}$  oder als THF-stabilisiertes Monomer  $\text{R}(\text{Br})\text{Si} \leftarrow \text{OC}_4\text{H}_8$  vorliegt.<sup>30</sup>

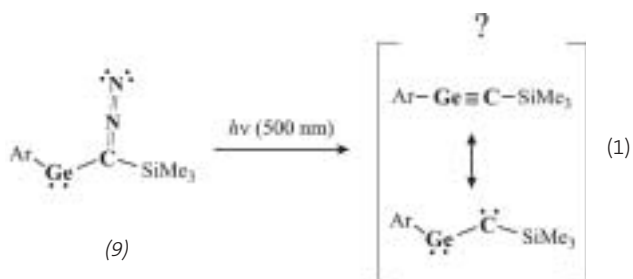
Auch bei hochkoordinierten Verbindungen sind einige aufsehenerregende Ergebnisse zu vermelden. Mit  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+[\text{H}_2\text{SiPh}_3]^-$  konnte erstmals ein thermisch stabiles, pentakoordiniertes Tris(aryl)dihydrogensilanid isoliert und seine Struktur bestimmt werden.<sup>31</sup> Die Si-H-Abstände im trigonal-bipyramidalen Anion (11) sind mit ca. 160 pm (MW) deutlich länger als in neutralen Silanen. Filippou et al. gelang die Darstellung von Hexaazidogermanaten und hexakoordinierten Addukten des Germaniumtetraazids wie (12).<sup>32</sup> Anders als das explosive Azidoborat in



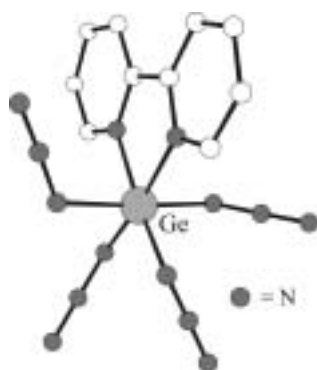
(10)



(11)



(9)



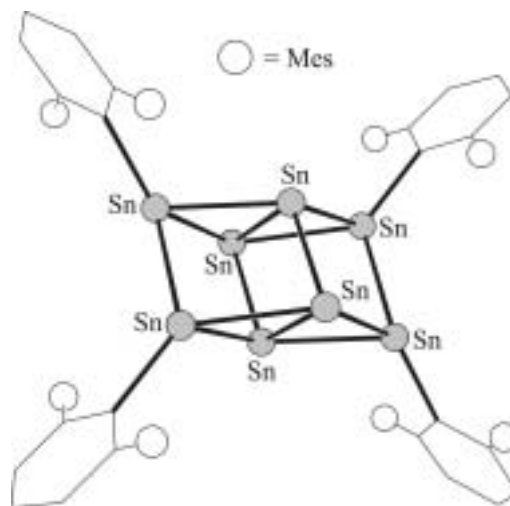
(12)

[tmpH][BN<sub>12</sub>]<sup>33</sup> (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) schmelzen einige dieser Verbindungen unzerstört bei ca. 200°C. Zwei ungewöhnliche Zinncluster beschließen diesen Abschnitt. Das violette Octastannan R<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub> (13) ist die erste molekulare Zinnverbindung, die weniger Substituenten als Zinnatome enthält und so zwischen die lange bekannten Oligostannane der Zusammensetzung Sn<sub>n</sub>R<sub>n</sub> und elementares Zinn einzuordnen ist.<sup>34</sup> Ein anderer Cluster enthält formal das hochgeladene Zintl-Ion *cyclo*-Sn<sub>6</sub><sup>12-</sup>; dieses wird stabilisiert durch zwei stark positiv geladene [Nb(Toluol)]<sup>5+</sup>-Komplexfragmente, so dass insgesamt das Clusterion (14) resultiert.<sup>35</sup>

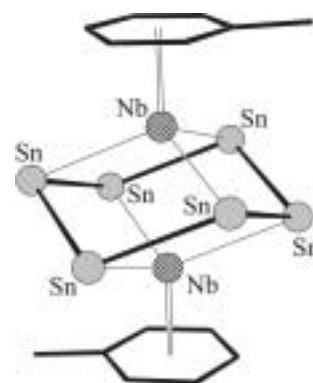
## 5. Hauptgruppe

◆ Ein Ausflug in die Nanotechnik steht am Anfang des Berichts über die 5. Hauptgruppe: Mit molekularem Stickstoff gefüllte Nanoröhren der Zusammensetzung CN<sub>x</sub> (x < 0,05) entstanden bei der Pyrolyse einer Lösung von Ferrocen und Benzylamin. Das Gas wurde im Unterschied zu früheren Synthesen direkt bei der Herstellung im Röhreninneren inkorporiert und durch Elektronenmikroskopie und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) nachgewiesen; seine Freisetzung gelang durch Brennen von „Löchern“ mit dem fokussierten Elektronenstrahl.<sup>36</sup>

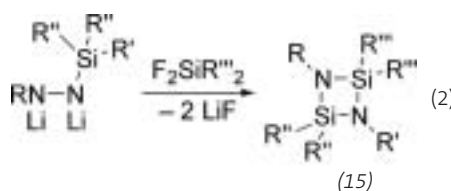
Eine Variante der Aktivierung einer N-N-Einfachbindung tritt bei der Synthese der Cyclodisilazane (15) aus 1,2-dilithiierten Silylhydrazinen und Difluorsilanen auf (Gleichung 3). Die Reaktion ver-



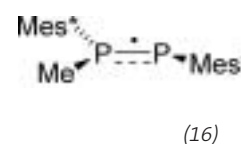
(13)



(14)



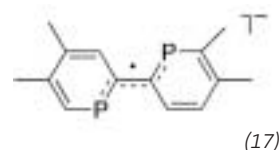
(15)



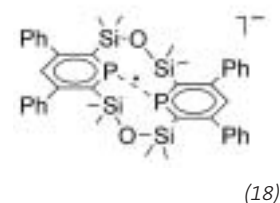
(16)

läuft vermutlich unter Ringerweiterung eines intermediär gebildeten SiN<sub>2</sub>-Dreirings, wobei ein exocyclisches SiR''<sub>2</sub>-Fragment in die N-N-Bindung inseriert und gleichzeitig ein Substituent R' wandert.<sup>37</sup>

Die auch im letzten Jahr starken Aktivitäten in der Phosphorchemie zeitigten eine Reihe grundlegender Ergebnisse, bei denen die Entdeckung neuer persistenter Radikale an vorderster Stelle zu nennen ist. Das Diphosphanyl (16) wurde aus dem Kation [Mes\*(Me)P=PMe\*]<sup>+</sup> (Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) elektrochemisch oder durch Elektronentransferreaktion erzeugt und in Form grüner Kristalle isoliert. Diese sind unterhalb von -30°C einige Wochen stabil, zersetzen sich aber bei Raumtemperatur (t<sub>1/2</sub> ≈ 90 min) unter Disproportionierung und P-P-Bindungsspaltung. ESR-Spektren zeigen deutlich stärker anisotrope Hyperfeinkopplungen als in Hydrazylen.<sup>38</sup> Dass die π-Acceptoreigenschaften von Phosphabenzolderivaten auch zur Stabilisierung von Radikalanionen nutzbar sind, belegt die Synthese eines kristallinen Salzes mit dem planaren Bisphosphinin-Radikalanion (17). Das ungepaarte Elektron ist



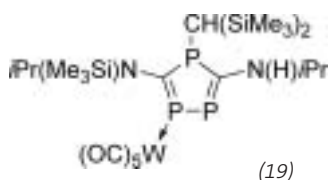
(17)



(18)

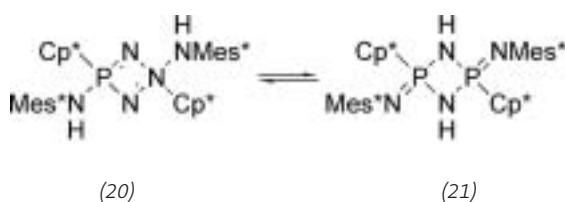
hauptsächlich in den π-Orbitalen des zentralen PCCP-Fragments lokalisiert.<sup>39</sup> Eine gänzlich andere Situation findet sich in dem durch Ein-Elektronen-Reduktion des neutralen Makrocyclus erhaltenen und spektroskopisch charakterisierten Radikalanion (18). Infolge der anderen räumlichen Anordnung der Phosphininringe induziert das Überschusselektron hier die Bildung einer Ein-Elektronen-P-P-Bindung, die bei Reduktion zum Dianion zu einer Zwei-Elektronen-P-P-Bindung ausgebaut wird.<sup>40</sup>

Planare Triphosphole sind interessante aromatische Phosphorheterocyclen. Mit dem Komplex (19) wurde ein neues Isomer dargestellt, dessen



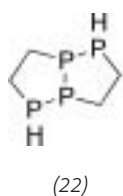
dreibindiges P-Atom zwar noch keine ganz planare Umgebung hat, deren Einebnung aber eine kleinere Aktivierungsenergie erfordert als die Rotation der  $i\text{Pr}(\text{SiMe}_3)\text{N}$ -Gruppe.<sup>41)</sup>

Ein bemerkenswerter Befund aus der Phosphazenenchemie ist das Gleichgewicht zwischen dem Cyclophosphazenen (20), das enthalpisch und en-

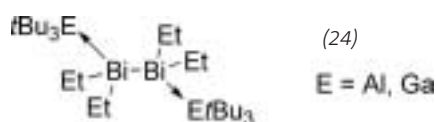
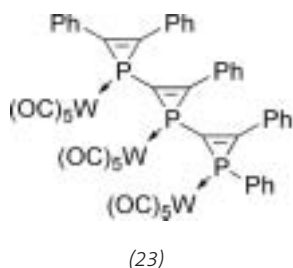


tropisch begünstigt ist, und seinem Tautomer (21); beide Formen sind reversibel ineinander überföhrbar.<sup>42)</sup>

Stellvertretend für eine Vielzahl neuer P-haltiger Gerüst- und Käfig-



strukturen seien zwei Verbindungen aufgeföhrt. Das bicyclische Tetrakisphosphan (22) entsteht überraschend einfach durch Zr-katalysierte Dehydrokupplung von  $\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2$ , es wurde weiter zum Aufbau eines ungewöhnlichen  $\text{P}_{16}\text{Al}_{12}$ -Makrocyclus genutzt.<sup>43)</sup> Das Triphosphiren (23) eröffnet Möglichkeiten zur Erzeugung von phosphororganischen Ketten oder Polymeren durch Ringöffnung oder -erweiterung.<sup>44)</sup> Abschließend seien zwei neue ionische Reagentien



genannt. Umsetzung von  $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$  mit ionischen Cyaniden lieferte quantitativ stabile Bis(trifluormethyl)-phosphanid-Salze, die als  $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Transfer-Reagentien nutzbar sind.<sup>45)</sup> Das aus arenolvatisierten  $\text{SiMe}_3^+$ -Ionen und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  zugängliche Kation  $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_4]^+$  (analog wurde auch  $[\text{As}(\text{SiMe}_3)_4]^+$  erhalten) ist im Gegensatz zu seinem stannylierten Analogon auch in Lösung stabil, lässt sich aber als  $\text{SiMe}_3$ -Überträger zur Darstellung weiterer Onium-Ionen nutzen.<sup>46)</sup>

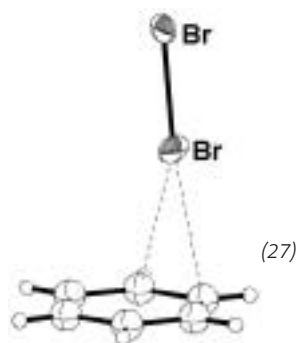
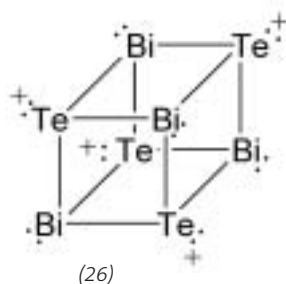
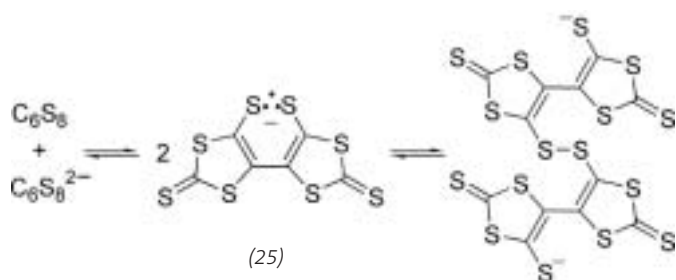
Aus der Arsenchemie ist das luftstabile Diarsaallen  $\text{Mes}^*\text{As}=\text{C}=\text{AsMes}^*$  erwähnenswert, das als erstes As-Heterocumulen strukturell charakterisiert wurde.<sup>47)</sup>

Beim Antimon und Bismut standen wieder Verbindungen mit E-E-Bindungen im Mittelpunkt. Grundlegend für neue Stibansynthesen dürfte die Entdeckung sein, dass präparativ gut zugängliche Distibane und Cyclostibane in Lösung im Gleichgewicht mit länger-kettigen Catenastibanen stehen. Die Gleichgewichte sind reversibel und stellen sich selbst bei tiefen Temperaturen schnell ein. Eine Verschiebung auf die Seite der Catenastibane gelang, wenn diese durch Komplexbildung abgefangen wurden.<sup>48)</sup> Auf ähnlichen Gleichgewichten basiert vermutlich das Phänomen, dass aus Lösungen von  $\text{K}_5\text{Bi}_4$  in Anwesenheit von Cryptanden und als  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Überträger dienenden Komplexen Salze mit den Anionen  $[\text{Bi}_3\text{M}_2(\text{CO})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) isoliert werden konnten. Die Anionen können entweder als trigonalbipyramidale *closo*-Deltaeder oder als  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe eines bisher unbekanntes, gewinkeltes  $\text{Bi}_3^{3-}$ -Ions aufgefasst werden, das isovalenzelektronisch zu  $\text{O}_3$  ist.<sup>49)</sup> Als erste Beispiele für isolierbare Komplexe mit Dibismutanliganden verdienen die Addukte (24) Beachtung. Die bemerkenswert geringe Stabilität – selbst das stabilere Ga-Addukt zerfällt im Festkörper langsam bei  $-30^\circ\text{C}$  – erklärt sich aus der Labilität der Bi-Bi-Bindung und dem hohen s-Charakter der freien Elektronenpaare.<sup>50)</sup>

## 6. Hauptgruppe (Chalkogene)

◆ Über Tetrasauerstoff wird seit den 20er Jahren debattiert, und die Existenz von metastabilem  $\text{O}_4$  wurde mehrfach vorhergesagt. Der experimentelle Nachweis neutraler  $\text{O}_4$ -Moleküle gelang jetzt durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NR-MS). Wie Markierungsexperimente zeigten, besteht die neutrale Spezies aus zwei  $\text{O}_2$ -Untereinheiten, die ohne Austausch ihrer Bestandteile dissoziieren. Obwohl ein finaler Strukturbeweis noch aussteht, sind die vorliegenden Befunde in Einklang mit der Formulierung eines langlebigen (Lebensdauer  $> 1\mu\text{s}$ ) Komplexes aus zwei  $\text{O}_2$ -Molekülen, von denen eins im elektronisch angeregten  $c^1\Sigma_u^-$  und eins im Grundzustand vorliegt und dessen Dissoziationsbarriere  $10\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  übersteigt.<sup>51)</sup> Mit Hilfe der NR-MS gelang auch der Nachweis der neuen Schwefeloxide  $\text{S}_3\text{O}$  und  $\text{OSOSO}$ . Beide Spezies sind nach experimentellen und theoretischen Befunden offenkettige Moleküle, die als Intermediate bei Verbrennungsprozessen und als Bestandteile schwefelreicher Atmosphären extraterrestrischer Himmelskörper wie der des Jupitermonds Io von Belang sein könnten.<sup>52)</sup>

Kettenförmige Radikalanionen  $\text{S}_x^{\bullet-}$  treten in Polysulfidlösungen und als farbgebende Komponente in Ultramarin-Mineralien auf. Diese Verbindungsfamilie wurde nun durch das cyclische Radikalanion  $\text{S}_6^{\bullet-}$  bereichert, das als orangefarbenes  $\text{Ph}_4\text{P}$ -Salz isoliert wurde. Die Anionen bilden im Kristall sesselförmige Sechsringe, deren Bindungsverhältnisse im Sinne zweier, über eine lange Elektronenpaarbindung und eine Dreielektronenbindung verbundener  $\text{S}_3$ -Fragmente erklärt wurden.<sup>53)</sup> Ein binäres Radikalanion  $[\text{C}_6\text{S}_8]^{\bullet-}$  (25) wurde durch Synproportionierung aus  $\text{C}_6\text{S}_8$  und  $\text{C}_6\text{S}_8^{2-}$  erzeugt und liegt in Lösung im Gleichgewicht mit seinem kristallin isolierbaren diamagnetischen Dimer vor. Nach spektroskopischen Befunden hat (25) eine tricyclische Struktur, wobei das ungepaarte Elektron über das  $\pi$ -Elektronensystem delokalisiert ist.<sup>54)</sup>



Eine neue Reaktion alter Bekannter: Aus den Thiazylchloriden NSCl und (NSCl)<sub>3</sub> entsteht bei der Umsetzung mit Cl<sup>-</sup> spontan das zu Thionylchlorid SOCl<sub>2</sub> isoelektronische und als Ph<sub>4</sub>P- oder Me<sub>4</sub>N-Salz isolierbare Ion NSCl<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>55)</sup> Umsetzung mit HgCl<sub>2</sub> liefert dagegen kein Hg(NSCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, sondern das Salz [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>] mit einem neuen aromatischen Kation, dem bislang einzigen SN-Ring mit einer N<sub>3</sub>-Einheit, das im Gegensatz zum isovalenzelektronischen S<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> auch in Lösung stabil ist.<sup>56)</sup>

Von den höheren Schwefelhomologen ist wenig Bemerkenswertes zu berichten. Eine Ausnahme ist die aus sauren Salzsäuren isolierte Verbindung Bi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>[AlCl<sub>4</sub>]<sub>4</sub> mit dem würfelförmigen Kation (26), dem ersten ligandenfreien gemischten Polykation mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe. Die nichtdeltaedrische, als elektronenpräziser 40-VE-Cluster zu beschreibende Struktur ist in Einklang mit theoretischen Vorschlägen.<sup>57)</sup>

### Halogene und Edelgase

◆ In der Halogenchemie dominierten Untersuchungen zur Strukturchemie interessanter, doch im Prinzip bekannter Verbindungen. Ein Re-

sultat ist die strukturelle Charakterisierung diskreter Br<sub>2</sub>-Addukte mit Benzol (27) und Toluol, die als Präreaktions-Komplexe bei der elektrophilen aromatischen Bromierung von Bedeutung sind. Im Gegensatz zum bisherigen Strukturmodell, nach dem das Halogen axial über dem Ringmittelpunkt koordiniert, wurde jetzt das theoretisch abgeleitete Postulat einer peripheren Br<sub>2</sub>-Koordinations („over atom/bond coordination“) auch kristallographisch bestätigt.<sup>58)</sup>

Auch bei den Edelgasen wurden Kenntnisse über bekannte Verbindungen durch genaue Strukturuntersuchungen vertieft. So gelang z. B. erstmalig die strukturelle Charakterisierung von Salzen mit KrF<sup>+</sup>- und Kr<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kationen.<sup>59)</sup> Die einzige bekannte Ar-Verbindung, HArF, ist thermisch stabiler als angenommen und zersetzt sich nicht schon bei 27 K, sondern geht in eine „thermostabilere“ Konformation über, die bis zum Schmelzen der Matrix beständig ist.<sup>60)</sup> Mit dem Kation XeCl<sup>+</sup> wurde die vermutlich stabilste Spezies mit einer Xe-Cl Bindung dargestellt und in einem unterhalb von -20°C stabilen Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Salz strukturell charakterisiert. Anhand theoretischer Studien legten die Autoren nahe, dass weitere Kationen mit schwereren Halogenen

oder leichteren Edelgasen instabil sein sollten.<sup>61)</sup> Zum Abschluß noch ein Highlight aus der jungen Organo-Edelgas-Chemie: Mit Xe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (28) wurde erstmalig eine homoleptische Xe-C-Verbindung eindeutig charakterisiert. (28) entsteht bei der Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF mit Cd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> oder durch F<sup>-</sup>-katalysierte Arylierung von XeF<sub>2</sub> mit C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiMe<sub>3</sub>. Auf dem erstgenannten Weg ist auch die unsymmetrische Organoxenon-Verbindung C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeCN zugänglich.<sup>62,63)</sup>

Karl Klinkhammer

Institut für Anorganische Chemie der

Universität Stuttgart

Dietrich Gudat

Institut für Anorganische Chemie der

Universität Bonn

- 1) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* 2001, 113, 3345.
- 2) W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4020.
- 3) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protschenko, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 189.
- 4) R. Fränkel, C. Birg, U. Kernbach, T. Habereeder, H. Nöth, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1961.
- 5) L. A. Tjurina, V. V. Smirnov, G. B. Barkovskii, E. N. Nikolaev, S. E. Esipov, I. P. Beletskaya, *Organometallics* 2001, 20, 2449.
- 6) *beispielsweise*: S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4391; F. Feil, S. Harder, *Organometallics* 2001, 20, 4616.
- 7) *siehe beispielsweise*: O. Volkov, P. Paetzold, C. Hu, U. Kölle, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1029.
- 8) H. Yao, P. Lomme, C. Hum P. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2477.
- 9) A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1710.
- 10) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1713.
- 11) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2001, 113, 734.
- 12) W. Uhl, L. Cuyppers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.* 2001, 113, 589.
- 13) N. Wiberg, T. Blank, H.-W. Lerner, D. Fenske, G. Linti, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1275.
- 14) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2230.
- 15) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 4696.
- 16) I. Crossing, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 490; S. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. S. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 503.
- 17) W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1334.
- 18) A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, K. Aarset, I. M. Mills, E. M. Page, D. A. Rice, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3484.
- 19) V. J. Catalano, B. L. Bennett, S. Muratidis, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 173.
- 20) S. Troyanov, P. A. Troshin, O. V. Boltalina, I. N. Ioffe, L. N. Sidorov, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2345.
- 21) C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* 2001, 113, 411.
- 22) H. Brumm, E. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2117.
- 23) Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7788.
- 24) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1721.
- 25) G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1719.
- 26) C. Bibal, S. Mazière, H. Gornitzka, C. Courret, *Angew. Chem.* 2001, 113, 978.
- 27) W.-P. Leung, Z.-X. Wang, H.-W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2569.
- 28) W.-P. Leung, Z.-X. Wang, H.-W. Li, Q.-C. Yang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8123.
- 29) S. Solé, I. M. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* 2001, 292, 1901.
- 30) M. E. Lee, H. M. Cho, M. S. Ryu, C. H. Kim, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7732.
- 31) M. J. Bearpark, G. S. McGrady, P. D. Prince, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7736.
- 32) A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4524.
- 33) W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1334.
- 34) B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2001, 113, 818.
- 35) B. Kesanli, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2364.
- 36) M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, M. Rühle, *Chem. Commun.* 2001, 2335.
- 37) E. Gellermann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, S. Schmatz, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 378.
- 38) S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, U. Röthlisberger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* 2001, 113, 749.
- 39) S. Choua, H. Sidorenkova, T. Berclaz, M. Geoffroy, P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12227.
- 40) L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6654.
- 41) R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, J. Grunenberg, H.-M. Schiebel, D. Gudat, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2531.
- 42) J. Tirrée, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* 2001, 113, 3115.
- 43) A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1917.
- 44) N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1293.
- 45) B. Hoge, C. Thösen, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3113.
- 46) M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2366.
- 47) M. Bouslkhane, H. Gornitzka, J. Escudé, H. Ranaivonjatovo, H. Ramdane, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12880.
- 48) H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *Organometallics* 2001, 20, 1360.
- 49) L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4091.
- 50) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4351.
- 51) F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4186.
- 52) F. Cacace, G. de Petris, M. Rosi, A. Troiani, *Chem. Commun.* 2001, 2086; F. Cacace, R. Cipollini, G. de Petris, M. Rosi, A. Troiani, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 478.
- 53) B. Neumüller, F. Schmock, R. Kirmse, A. Voigt, A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4753.
- 54) J. G. Breitzer, A. I. Smirnov, L. F. Szczepura, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1421.
- 55) E. Keßnich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1955.
- 56) S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, A. Schulz, M. Suter, M. Vogt, *Angew. Chem.* 2001, 113, 3270.
- 57) J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2347.
- 58) A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* 2001, 909.
- 59) J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3002.
- 60) L. Khriachtchev, M. Petterson, A. Lignell, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8610.
- 61) S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4318.
- 62) N. Maggiorosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4759.
- 63) H. J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4762.