

## Anorganische Chemie 2002

*In der anorganischen Molekülchemie sind Mehrfachbindungssysteme, Kationen und „stabile“ Radikale wieder stärker ins Rampenlicht gerückt. Aktivierung kleiner Moleküle und Sensorik mit Metallkomplexen sind zwei Forschungsschwerpunkte der Koordinationschemie. Die Suche nach biomimetischen Modellverbindungen geht weiter; Taktgeber des Fortschritts in der Bioanorganischen Chemie ist weiterhin die Proteinkristallographie.*

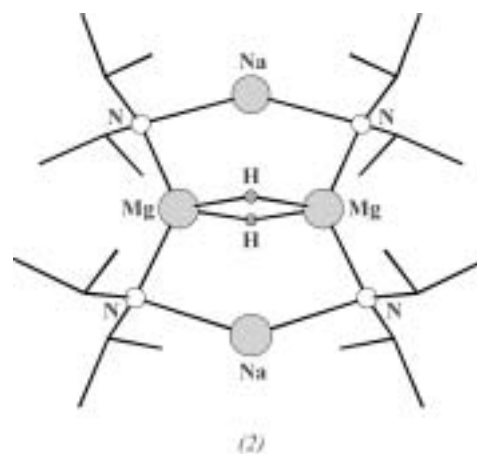
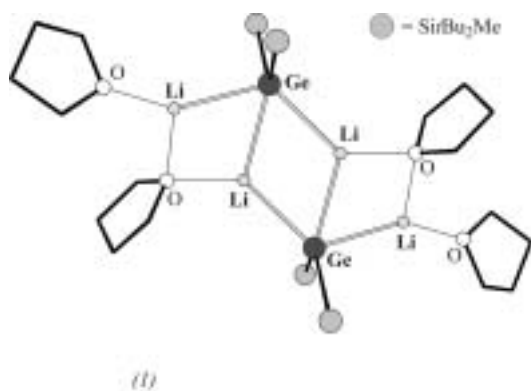
### Hauptgruppenelemente

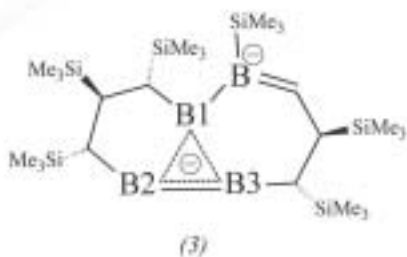
◆ Die Chemie molekularer Verbindungen der Hauptgruppenelemente ist auch in diesem Jahr geprägt von der Synthese oder zumindest der Erzeugung und dem Nachweis von Verbindungen, in denen die Elemente in ungewöhnlichen Bindungssituationen vorliegen. Während es um Clusterverbindungen ruhiger geworden ist, sind Mehrfachbindungssysteme, Kationen und „stabile“ Radikale wieder mehr ins Rampenlicht gerückt. Erkennbar ist eine immer stärkere Rückkopplung zwischen Experiment und Theorie. Immer aufwendigere Rechnungen und Experimente helfen uns zu verstehen, wie Reaktionen ablaufen und wie Substanzen aufgebaut sind.

### 1. und 2. Hauptgruppe

◆ Ein Schwerpunkt auch in diesem Jahr sind synthetisch wertvolle und strukturell interessante mehrfach metallierte Spezies. Bei den Homodimetall-Derivaten sind das Dilithiumgermandiid  $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{GeLi}_2$  (1)<sup>1</sup> sowie eine Reihe von  $\alpha,\omega$ -Dikaliumoligosilaniden<sup>2</sup> vor allem zu erwähnen. Letztere sind leicht und in hoher Ausbeute durch Metallierung aus  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylsilyl)-substituierten Vorstufen mit  $\text{KO}t\text{Bu}$  zu gewinnen; sie wurden zur Synthese von Metallacyclen eingesetzt. Verbindung (1) entsteht durch Metallierung eines Germacyclopropens und eröffnet über die Metathese mit Dihalogeniden einen Zugang zu unsymmetrisch substituierten Heteroalkenen des Typs  $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Ge}=\text{ER}_2$

(E = Si, Ge). Strukturell ist (1) eng mit der Heterodimetall-Verbindung  $[(\text{LiSiPr}_2)_2\text{Hg}]$  verwandt;<sup>3</sup> in dieser liegen aber zwei Typen von Silicium-Metall-Bindungen vor, die sich in ihrer Reaktivität deutlich voneinander unterscheiden. So geht die Li-Si-Bindung für Silanide typische Metathesereaktionen ein, während die Hg-Si-Bindung sehr leicht homolytisch gespalten wird. Mulvey et al. konnten in den vergangenen Jahren zeigen, dass Mischungen von Organoalkali- und -erdalkalimetallverbindungen mit Aminen eine mehrfache regioselective Deprotonierung von Arenen und sogar Ferrocen ermöglichen. Das entstehende Polyanion des Kohlenwasserstoffs wird dabei in einem „inversen Kronenether“ stabilisiert. In diesem Jahr gelang ihnen mit einem ähnlichen Reagenz die Dehy-





drierung von Diethylamin. Der entstehende inverse Kronenether  $[\text{Mg}_2\text{Na}_2(\text{NiPr}_2)_4]^{2+}$  beherbergt nun aber kein Carbanion, sondern zwei Hydrid-Ionen ((2)).<sup>4)</sup>

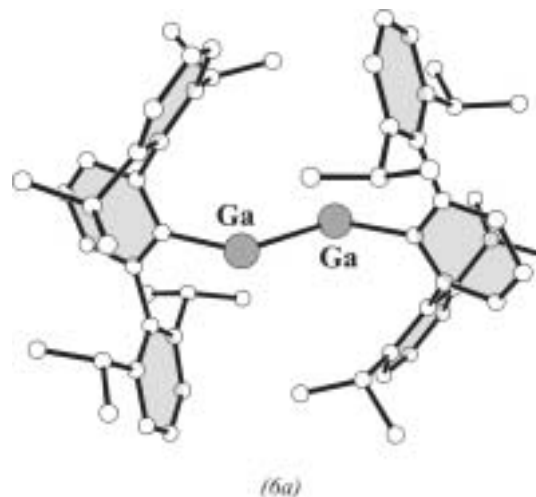
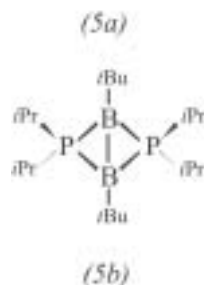
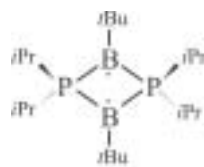
Tripeldecker-Sandwichkomplexe von Übergangsmetallen sind relativ häufig, entsprechende Derivate der Hauptgruppenmetalle selten. Sitzmann et al. gelang nun erstmals die Synthese eines derartigen Erdalkalimetallderivates, des Tripeldeckers  $[\text{Cp}'\text{Ba}(\text{cot})\text{BaCp}']$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{HiPr}_4$ ;  $\text{cot} = \text{Cyclooctatetraen}$ ).<sup>5)</sup>

### 3. Hauptgruppe (Triele)

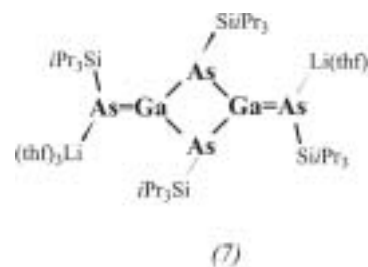
◆ Auch in diesem Jahr wartet die elementorganische Chemie der Triele und Tetrele mit Molekülen auf, die ungewöhnliche Bindungssituationen zeigen: Heteroaromatische Systeme, Mehrfachbindungen und Radikale; einige besonders interessante seien genannt. Berndt et al. erhielten eine Reihe von  $2\pi$ -Aromaten wie (3) mit vierfach planar koordinierten Boratomen und den kürzesten kristallographisch bestimmten B-B-Bindungen (B2-B3 148 pm).<sup>6)</sup> Eine etwa gleich kurze B-B-Bindung (146 pm (CCSD(T))) errechnet sich für das Addukt OC-BB-CO (4),<sup>7)</sup> das über monomeres BCO aus atomarem Bor und CO in einer Argon-Matrix entsteht und IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Anders als H-BB-H weist (4) einen Singulett-Grundzustand und eine B-B-Dreifachbindung auf. In einem cyclischen Diboran, dem planaren Diphosphinoderivat (5a), sind die beiden Boratome – obwohl zwischen ihnen eine Bindung erwartet wird, mit einem Abstand von 257 pm extrem weit voneinander entfernt.<sup>8)</sup> Da (5a) ESR-inaktiv ist, gehen Bertrand et al. davon aus, dass es sich hier um ein

Singulett-Diradikal handelt. Die diradikalische Form (5a) ist gegenüber der bicyclischen Form (5b) mit transannularer B-B-Bindung durch ihr spezielles Substituentenmuster stabilisiert.  $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$  reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure überraschenderweise zum leicht flüchtigen, bei Raumtemperatur flüssigen Borancarbonyl  $(\text{F}_3\text{C})_3\text{B-CO}$ . Die CO-Streckschwingung ist wegen der großen Lewis-Acidität von  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  mit  $\nu = 2252 \text{ cm}^{-1}$  energiereicher als bei allen anderen Borancarbonylen.<sup>9)</sup>

Mehrfachbindungen – wenn auch häufig solche, die nicht mit klassischen Modellen beschrieben werden können – findet man auch bei den Homologen des Bors. So konnten Power et al. mit dem sehr sperrigen *m*-Terphenylsubstituenten  $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$  ( $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) erstmals ein metastabiles Gallylendimer,  $(\text{Ar}^*\text{Ga})_2$  (6a), synthetisieren.<sup>10)</sup>

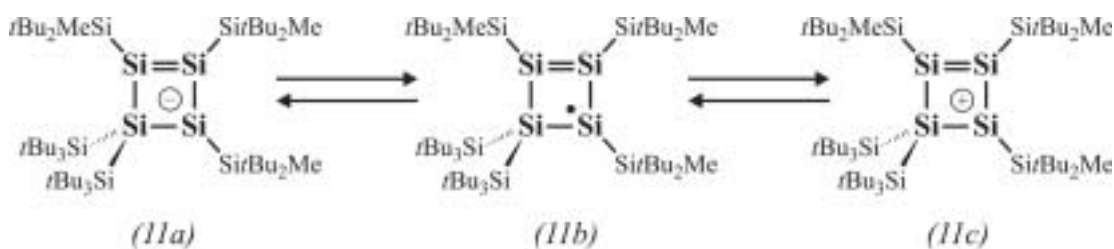
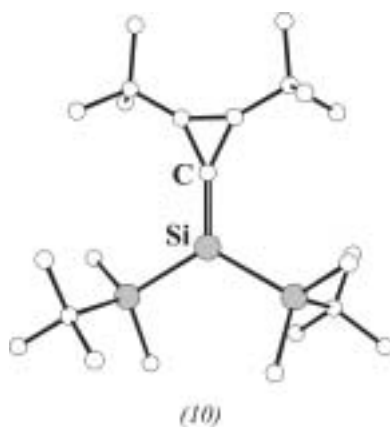
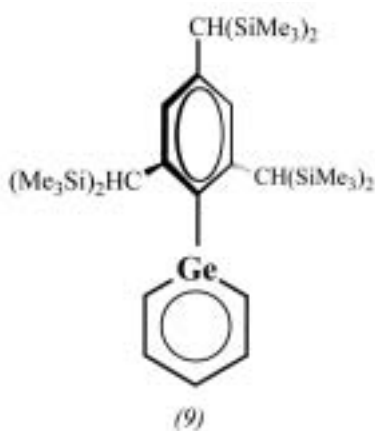
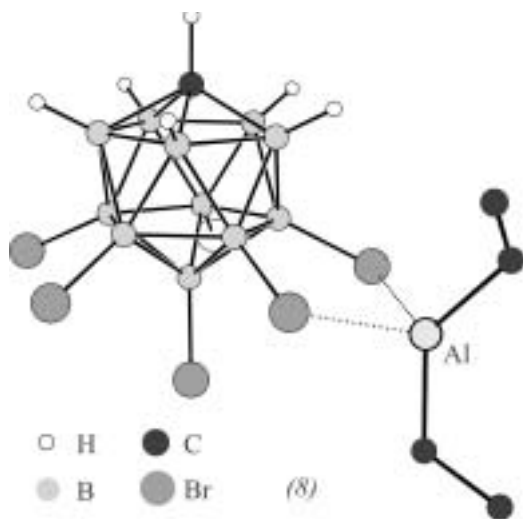


Dieses zeigt die für schwache doppelte Donor-Acceptor-Bindungen typische *trans*-abgewinkelte Anordnung der Substituenten. Die Ga-Ga-Bindungslänge in (6a), das als Digallan(2) (Digallan) aufgefasst werden kann, ist mit 263 pm deutlich länger als die Ga-Ga-Bindung in Digallanen(4). Die Stammverbindung  $\text{HGaGaH}$  (6b) sowie das homologe  $\text{HInInH}$  (6c) konnten Himmel et al. in einer Ar-Matrix durch photochemische Iso-



merisierung aus dem stabileren doppelt H-verbrückten Reaktionsprodukt von  $\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$ ) mit  $\text{H}_2$  erzeugen und IR-spektroskopisch charakterisieren. Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen sagen auch für (6b) und (6c) eine *trans*-abgewinkelte Struktur mit ähnlichen Strukturparametern wie in (6a) voraus.<sup>11)</sup> Eine klassische, mit dem  $\sigma/\pi$ -Formalismus beschreibbare Ga-As-Doppelbindung ( $d(\text{Ga}=\text{As})$  232 pm) liegt hingegen in dem von von Hänisch et al. durch Metathesereaktion dargestellten Anion des Salzes  $[\text{Li}(\text{thf})_3]_2[(\text{iPr}_3\text{Si})_4\text{As}_4\text{Ga}_2]$  (7) vor.<sup>12)</sup>

Wird  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Hal}_6]$  mit  $\text{AlEt}_3$  umgesetzt, so entsteht kristal-



lines  $[\text{Et}_2\text{Al}][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Hal}_6]$  (Hal = Cl, Br (8)).<sup>13)</sup> Während die Strukturparameter des Carboran-Anions nahezu unverändert bleiben, ist das C-Al-C-Gerüst des  $\text{Et}_2\text{Al}$ -Kations mit  $136,6^\circ$  deutlich abgewinkelt. Als Feststoff ist (8) erstaunlich stabil, reagiert aber in benzolischer Lösung als starkes Elektrophil und polymerisiert – anders als  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  – Ethen. Die an Bor gebundenen H-Atome in derartigen Carboran-Anionen können mit Methyltriflat gegen Methylgruppen ausgetauscht werden; die entstehenden  $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Hal}_6]$ -Ionen sind noch schwächere Nukleophile und weisen ein Oxidationspotential gegen Ferrocen von größer 2 V auf. Entsprechend protoniert die konjugierte Supersäure  $\text{H}[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$  Benzol glatt zu einem thermisch stabilen Salz mit isolierten  $\text{C}_6\text{H}_7$ -Kationen ( $\text{H}\cdots\text{Br} > 300 \text{ pm}$ ).<sup>14)</sup> Die Struktur des ebenfalls beständigen, stark methylierend wirkenden Salzes des Methylkations ist unbekannt.

#### 4. Hauptgruppe (Tetrele)

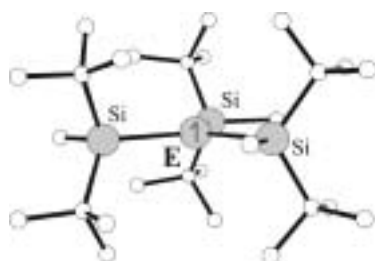
◆ Die molekularen Modifikationen des Kohlenstoffs, die Fullere, lassen sich zu Fulleriden reduzieren. Kristalline Fulleride enthalten entweder isolierte Anionen, dimere oder gar polymere Anionen. Im kristallinen Fullerid  $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^-$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) liegen bei Raumtemperatur ebenfalls isolierte  $[\text{C}_{60}]^-$ -Ionen vor. Diese dimerisieren jedoch beim Abkühlen unter 220 K reversibel unter C-C-Bindungsbildung, was nicht nur kristallographisch nachgewiesen wurde (100 K: C-C 160 pm), sondern auch in einer sprunghaf-

ten Änderung der magnetischen Suszeptibilität zum Ausdruck kommt.<sup>15)</sup>

Fluorameisensäureanhydrid, das Difluorid der Dikohlensäure, konnte in Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen von Willner und Argüello durch Zerfall des schon lange bekannten Bis(fluorformyl)peroxids in Gegenwart von CO in immerhin 30 % Ausbeute synthetisiert und nach fraktionierender Kondensation als weißer Feststoff (bei  $-95^\circ\text{C}$ ) erhalten werden.<sup>16)</sup> Selbst bei Raumtemperatur ist die dann gasförmige Substanz tagelang haltbar. Zwei eher der organischen Chemie zuzuordnende Verbindungen sollen hier wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung für die metallorganische Chemie Erwähnung finden. Kristallographische Untersuchungen von Harder machen klar, dass Wilhelm Schlenk bereits vor einem Jahrhundert ein Salz mit „freien“ Carbanionen in Händen hatte. Er beschrieb die dunkelrote Verbindung  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CPh}_3]$  damals noch als ein Derivat des fünfbindigen Stickstoffs: „ $\text{Me}_4\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{Ph}_3$ “.<sup>17)</sup> Die positive Ladung des Kations ist, wie Rechnungen zeigen, vorwiegend auf den Wasserstoffatomen lokalisiert, wodurch sich die vergleichsweise starken C-H $\cdots$ C-Wasserstoffbrücken und die geringe thermische Stabilität erklären. Das schon lange gesuchte Ion  $[\text{Me}_5\text{C}_5]^+$  ( $\text{Cp}^*$ -Kation) glaubten Lambert et al. aus Pentamethylcyclopentadien und dem Tritylsalz  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  erzeugt zu haben.<sup>18)</sup> Das kristallographisch und spektroskopisch charakterisierte vermeintliche Salz  $[\text{Me}_5\text{C}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurde jedoch, nicht zuletzt aufgrund zu großer Diskrepanzen zwischen gemessener und berechneter Struktur, im Laufe des Jahres schließlich als

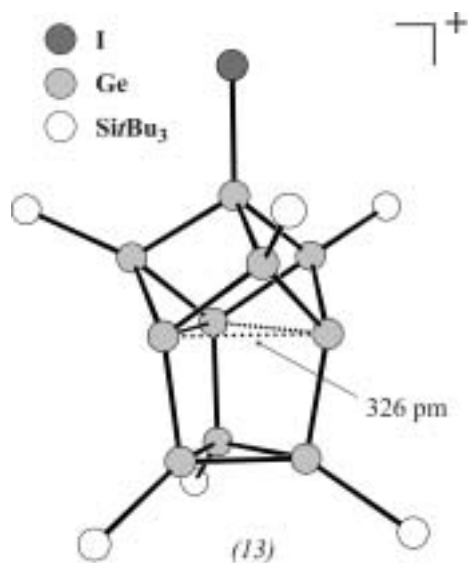
$[\text{Me}_3\text{H}_2\text{C}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , als Cyclopentylsalz, entlarvt.

Riesensubstituenten waren auch in diesem Jahr wieder der Schlüssel zu einer Reihe spektakulärer Erfolge bei der Synthese ungesättigter Verbindungen der schwereren Tetrele. So konnten Power et al. durch Einsatz eines *m*-Terphenylsubstituenten die Reihe der Alkinhomologen um das Digermin  $\text{Dipp}_2\text{Ge}_2$ <sup>19)</sup> und das Distannin  $\text{Dipp}_2\text{Sn}_2$ <sup>20)</sup> erweitern. Die C-E-E-C-Gerüste zeigen im Kristall die vorausgesagte Abweichung von der Linearität und weisen Ge-Ge- bzw. Sn-Sn-Abstände auf, die deutlich kürzer als Einfachbindungen sind, aber deutlich länger, als für klassische Dreifachbindungen erwartet wird. Viele weitere neuartige Mehrfachbindungssysteme wie das Germabenzol (9)<sup>21)</sup> oder das Silatriäfulven  $t\text{Bu}_2\text{C}_3\text{Si}(\text{SiMe}_2t\text{Bu})_2$  (10)<sup>22)</sup> konnten mit der gleichen Strategie synthetisiert werden. Besondere Erwähnung verdient jedoch ein reversibles Redoxsystem bestehend aus dem Silaallyl-Anion (11a), dem Radikal (11b) und dem Anion (11c).<sup>23)</sup> Die Strukturdaten von (11a) legen eine weitgehende Lokalisierung der negativen Ladung auf einem Si-Atom neben einer intakten Si-Si-



E = Si (12a); Ge (12b)

Doppelbindung nahe. Erste isolierbare Silyl- und Germylradikale des Typs  $\text{E}(\text{SiMe}_2\text{tBu})_3$  (E = Si (12a), Ge (12b)) entstehen bei der Oxidation der Anionen  $[\text{E}(\text{SiMe}_2\text{tBu})_3]^-$  mit  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ .<sup>24)</sup> Die Radikale enthalten überraschenderweise trigonalplanar koordinierte Zentralatome und sehr lange E-Si-Bindungen. Die kleinen Hyperfein-Kopplungskonstanten zum Zentralatom von 5,8 und 2,0 mT in den ESR-Spektren



von (12a) bzw. (12b) deuten auf das Vorliegen von  $\pi$ -Radikalen hin. Mit 182 pm sehr kurze Si-C-Bindungen findet man hingegen im Kation des Salzes  $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ .<sup>25)</sup> Dass hier erstmals wirklich ein „freies“ Silylium-Kation vorliegt, konnte durch die Übereinstimmung der <sup>29</sup>Si-NMR-Signale für Feststoff und Lösung, die dem für das freie Kation berechneten Wert entsprechen, nachgewiesen werden. Ein trishomooaromatisches Germylkation (13) liegt nach NBO-Analysen im Salz  $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_6\text{Ge}_{10}\text{I}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_4]$  vor, das Sekiguchi et al. einfach bei längerem Erhitzen des 3-Iodocyclotrigermens  $(t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Ge}_3\text{I}$  mit  $\text{KI}/\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_4]$  erhielten.<sup>26)</sup> In Einklang mit dieser Formulierung stehen die mit 326 pm relativ kurzen Ge-Ge-Abstände zwischen den annähernd trigonalplanar koordinierten Ge-Atomen im „Gürtel“ des  $\text{Ge}_{10}$ -Käfigs.

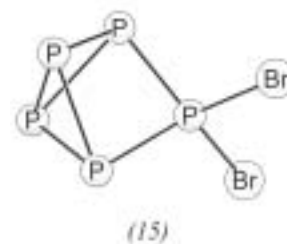
Während Arduengo-Carbene und entsprechende Si- und Ge-homologe Derivate typischerweise Lewis-Basen sind, ist diese Eigenschaft bei 1,3,2 $\lambda_2$ -

Diazastannolen nur schwach ausgeprägt. Dafür gehen sie Reaktionen ein, die eine Formulierung als „chelatisiertes Zinnatom“ nahe legen. So konnte die Arbeitsgruppe von Gudat nicht nur den cheletropen Zerfall zum entsprechenden Diazadien und Zinn, sondern auch die Übertragung des Zinnatoms vom 1,3,2 $\lambda_2$ -Diazastannol (14) auf andere Diazadiene beobachten.<sup>27)</sup>

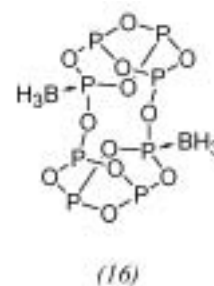
## 5. Hauptgruppe

◆ Stickstoffreiche Moleküle faszinieren seit jeher, und in diesem Jahr gab es Neues von zwei zwar wenig stabilen, aber interessanten Molekülen. Nach der Entdeckung von  $\text{O}_4$  bewies die Gruppe um Cacace nun auch die Existenz von Tetrastickstoff.<sup>28)</sup> Metastabiles  $\text{N}_4$  (Lebensdauer > 1  $\mu\text{s}$  bei 298 K) wurde im Massenspektrometer durch Neutralisation von  $\text{N}_4^+$  erzeugt und durch Reionisation nachgewiesen. Erste Ergebnisse theoretischer Studien und Markierungsexperimente legen eine offenkettige Molekülstruktur mit zwei  $\text{N}_2$ -Untereinheiten und einem  $^3\text{A}''$ -Grundzustand nahe. Das zu  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  isoelektronische Pentazolat-Anion,  $\text{cyclo-N}_5^-$ , wurde erstmals von Christie und Mitarbeitern in einem Tandem-Massenspektrometer durch kollisionsinduzierte Dissoziation aus *p*-Hydroxyphenylpentazol erzeugt und identifiziert. Nach Maßgabe der für den Zerfall in  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_3^-$  berechneten Aktivierungsbarriere von 116  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  könnte  $\text{N}_5^-$  hinreichend stabil für die Erzeugung eines Salzes  $\text{N}_5^+\text{N}_5^-$  sein.<sup>29)</sup>

Unerwartete Erweiterungen bekannter Käfigstrukturen gelangen mit der Synthese des  $\text{P}_5\text{X}_2^+$ -Kations ( $\text{X} = \text{Br}$  (15),  $\text{I}$ ) durch formalen Ein-

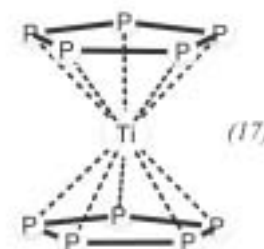


schub eines  $\text{PX}_2^+$ -Fragments in eine Bindung von  $\text{P}_4$ <sup>30)</sup> sowie mit der Erzeugung des strukturanalytisch gesicherten Addukts (16), dass bei der

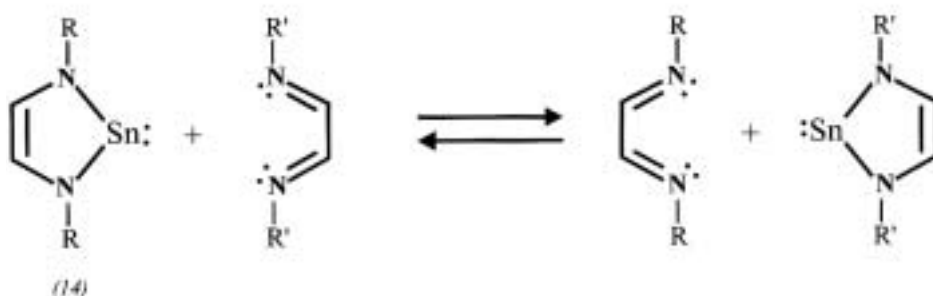


Reaktion von  $\text{P}_4\text{O}_6$  mit 2 Mol  $\text{BH}_3$ ,  $\text{SME}_2$  entsteht.<sup>31)</sup> Zwar zerfällt das durch Verknüpfung zweier adamantoider  $\text{P}_4\text{O}_6$ -Käfige unter Öffnung je einer PO-Bindung entstandene  $\text{P}_8\text{O}_{12}$ -Gerüst in Lösung in Monomere  $\text{P}_4\text{O}_6\cdot\text{BH}_3$ , doch finden sich spektroskopische Hinweise darauf, dass molekulare Phosphoroxide  $\text{P}_8\text{O}_{12}$  und  $\text{P}_8\text{O}_{14}$  auch in der Gasphase existieren könnten.<sup>31)</sup>

Neben  $\text{N}_5^-$  ist  $\text{cyclo-P}_5^-$  ein bekanntes  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ -Analogon. Jetzt diente es zum Aufbau des ersten kohlenstofffreien Sandwichkomplexes. Der in bis zu 77% Ausbeute erhaltliche Komplex  $[(\text{P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$  (17) ist bemerk-



enswert thermo- und oxidationsstabil und unterscheidet sich von metallorganischen Sandwichkomplexen durch die niedrige Oxidationsstufe des Metalls, die maßgeblich durch das hohe  $\pi$ -Acceptorvermögen von  $\text{P}_5^-$  stabilisiert wird.<sup>32)</sup> Interes-

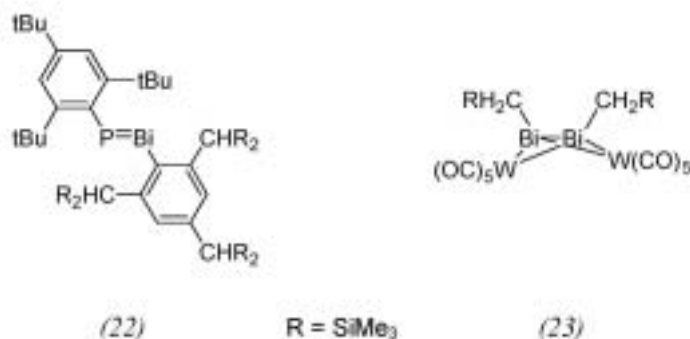
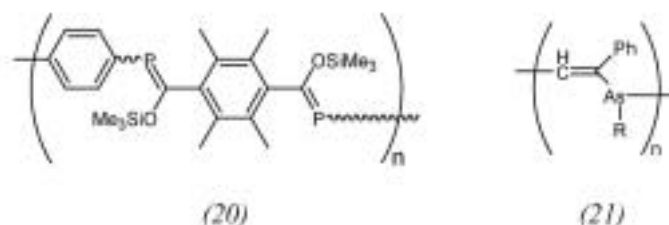
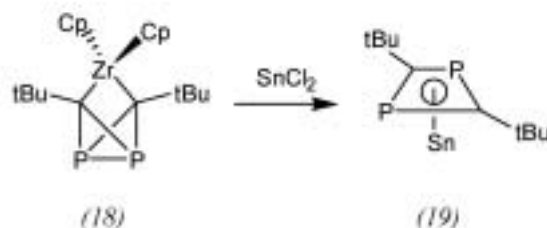




sant ist auch die Reaktion des Zr-Komplexes (18) mit  $\text{SnCl}_2$  zum  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Komplex (19), in dem das zum Cyclobutadienyl-Dianion isoelektronische  $[\text{P}_2(\text{CR})_2]^{2-}$  erstmals außerhalb der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert wurde.<sup>33)</sup>

Neuartige Polymere mit bemerkenswerten Gerüststrukturen sind das Polyphosphaalken (20)<sup>34)</sup> und das Poly(vinyl)arsan (21),<sup>35)</sup> die durch Polykondensation difunktionaler Vorstufen bzw. durch eine radikalische alternierende Copolymerisation von Cycloarsanen (RAs)<sub>n</sub> (n = 5, 6) und Tolan erhalten wurden. Auch wenn die Molmassen (bisher maximal  $1 - 5 \times 10^4$  Dalton) noch steigerungsfähig sind, zeichnen sich hier Möglichkeiten für die Synthese weiterer Heteroatom-haltiger Polymere ab, auf deren Materialeigenschaften man gespannt sein darf.

Die Frage „Fakt oder Fiktion?“, die bislang dem schwersten Hydrid eines Elements der 5. Hauptgruppe,  $\text{BiH}_3$ , galt, wurde endlich beantwortet. Bürger et al. bewiesen durch hochauflösende IR- und Mikrowellen-Spektroskopie nicht nur eindeutig dessen Existenz, sondern bestimmten auch seine Molekülstruktur. Erwartungsgemäß klein ist mit  $90,5^\circ$  der H-Bi-H-Winkel.<sup>36)</sup> Trotz der Gewöhnung an stabile Doppelbindungssysteme mit schweren Hauptgruppenelementen erregen solche mit Elementen der 6. Periode noch immer Aufsehen. Neu sind das Phosphabismuten (22)<sup>37)</sup> als erste Verbindung mit einer Doppelbindung zwischen Elementen der 3. und 6. Periode und der *cis*-Dibismuten-Komplex (23), dessen ungewöhnliche verbrückende  $\eta^2(\pi)$ -Koor-



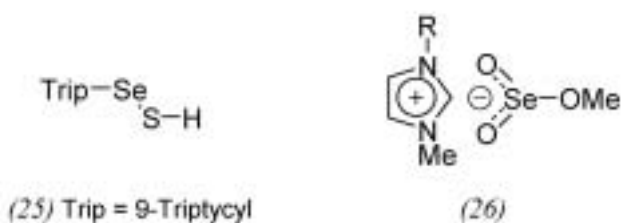
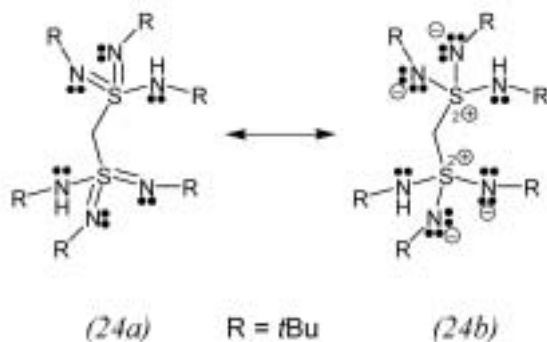
dination wohl auf den inerten Charakter der freien Elektronenpaare am Bi zurück zu führen ist.<sup>38)</sup>

## 6. Hauptgruppe

◆ Die Autoprotolyse von Schwefelsäure gemäß  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$  ist lange bekannt. Es gelang bisher aber noch nicht, Salze des Trihydroxysulfonium-Ions zu isolieren, da als Nebenreaktion stets die Dehydratisierung  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}_2\text{O}_7^-$  abläuft. Diese Reaktion konnten Minkwitz et al. jetzt durch Umset-

zung von  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SO}_2$  mit  $\text{XF/SbF}_5$  unterdrücken und erstmals Salze  $[\text{X}_3\text{SO}_4][\text{SbF}_6]$  (X = H, D) rein darstellen.<sup>39)</sup> Eine Kristallstrukturanalyse des Deuterium-Derivats zeigt, dass die drei gleich lange S-O-Einfachbindungen enthaltenden Kationen mit den  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen über D...F-Wasserstoffbrückennetze zu gewellten Bändern verknüpft sind.

Die Auseinandersetzung über „Pauling-Verbot“ und Hypervalenz, die seit langer Zeit die Diskussion der Bindungsverhältnisse in Schwefelsäure sowie in verwandten Mole-

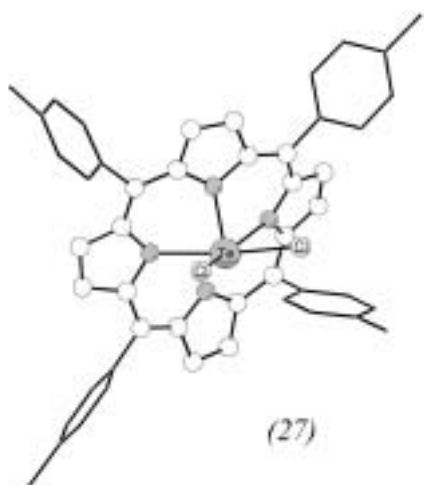


külen beherrscht, wurde jetzt zumindest für den Fall der Methandi(triimido)sulfonsäure (24) zuungunsten der „gewohnten“ Schreibweise mit S-N-Doppelbindungen (Grenzformel (24a)) unterschieden. Stalke et al.<sup>40)</sup> berichteten über die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte dieses Moleküls. Die Daten legen – übrigens in Einklang mit Analysen berechneter Elektronendichteverteilungen und des negativen Laplace-Operators  $\nabla^2\rho(r)$  nahe, dass die Bindungssituation besser durch die mesomere Grenzformel (24b) als durch (24a) beschrieben wird. Dabei sind die S-N-Bindungselliptizitäten, die ein Maß für die Abweichung von einer rotationssymmetrischen Elektronendichteverteilung in der S-N-Bindung

sind, nicht durch  $\pi$ -Bindungsanteile, sondern durch die Orientierung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen hin zum positiv geladenen Schwefelatom zu erklären.

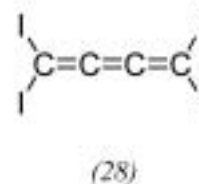
Während Selenosulfensäuren  $RSeSH$  als Zwischenstufen in enzymatischen Reaktionen von Cystein und Selenocystein diskutiert werden, waren thioselenige Säuren  $RSeSH$  in reiner Form bislang unbekannt. Mit dem Triptycyl-Derivat (25) wurde nun die erste stabile Verbindung dieses Typs isoliert und charakterisiert.<sup>41)</sup> Ein weiteres interessantes Ergebnis aus der Selenchemie ist die Entdeckung, dass  $K[(MeO)SeO_2]$  mit Imidazoliumchloriden und Alkoholen glatt zu selenhaltigen ionischen Flüssigkeiten (26) reagiert, die sich als immobile Katalysatoren zur oxidativen Carbonylierung von Anilin einsetzen lassen.<sup>42)</sup>

Porphyriinkomplexe der Hauptgruppenelemente waren bisher auf Zentralatome aus der 3. – 5. Hauptgruppe beschränkt. Der Einbau eines Elements der 6. Hauptgruppe gelang nun erstmals in (27).<sup>43)</sup> Das  $Te^{IV}$ -Zentralatom dieses Derivats weist eine für Porphyrine unübliche quadratisch pyramidale Koordination an drei N- und zwei Cl-Atome auf.



## 7. und 8. Hauptgruppe

◆ Trotz ausgiebiger Aktivitäten in der Chemie der Elemente der 7. und 8. Hauptgruppe war Bahnbrechendes in diesem stark „abgegrastem“ Gebiet rar. Mit  $C_4I_4$  (28) konnte erstmals



ein Iod-substituiertes Cumulen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.<sup>44)</sup> Die überraschend einfach durch Iodierung von  $C_4I_2$  zugängliche Verbindung ist im Festkörper stabil, zersetzt sich in Lösung jedoch rasch zu Hexaiodbutadien. In Gegenwart von Pyridin wird der Zerfall von (28) unterdrückt, was vielleicht zur Darstellung stabiler Koordinationspolymere genutzt werden kann.

Ein Beispiel aus der Edelgaschemie – die Isolierung der Xenonkomplexe *cis*- und *trans*- $[Au(Xe)_2(SbF_6)_2]$  mit einem ansonsten selten beobachteten  $Au^{II}$ -Zentralatom<sup>45)</sup> – unterstreicht, dass Edelgasverbindungen nach wie vor für Entdeckungen gut sind.

Karl Klinkhammer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Mainz  
Dietrich Gudat  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Stuttgart

- 1) A. Sekiguchi, R. Izumi, S. Ihara, M. Ichinohe, V. Y. Lee, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1668.
- 2) C. Kayer, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1031.
- 3) D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, N. Sigal, G. Korogodsky, K. Klinkhammer, B. Tumanskii, A. Shames, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* 2002, 114, 671.
- 4) D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* 2002, 376.
- 5) H. Sitzmann, M. D. Walter, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2421.
- 6) C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1597; C. Präsang, A. Młodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3529.

- 7) M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 12936.
- 8) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* 2002, 295, 1880.
- 9) A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* 2002, 114, 823.
- 10) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2966.
- 11) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem.* 2002, 114, 829.
- 12) C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2198.
- 13) K. C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 7662.
- 14) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 1148.
- 15) D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 8520.
- 16) H. Pernice, H. Willner, K. Bierbrauer, M. B. Paci, G. A. Argüello, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3987.
- 17) S. Harder, *Chem. Eur. J.* 2002, 14, 3229.
- 18) J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1487.
- 19) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1863.
- 20) A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 5930.
- 21) N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 6914.
- 22) K. Sakamoto, J. Ogasawara, Y. Kon, T. Sunagawa, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1460.
- 23) T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1645.
- 24) A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 9865.
- 25) K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliot, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* 2002, 297, 825.
- 26) A. Sekiguchi, Y. Ishida, Y. Kabe, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 124, 8776.
- 27) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1966.
- 28) F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Science* 2002, 295, 480.
- 29) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3177.
- 30) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4544.
- 31) A. Tellenbach, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4838.
- 32) E. Urnezius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* 2002, 295, 5556.
- 33) M. D. Francis, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* 2002, 86.
- 34) V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2495.
- 35) K. Naka, T. Umeyama, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6600.
- 36) W. Jerzembeck, H. Bürger, L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2659.
- 37) T. Sasamori, N. Takeda, M. Fujio, M. Rimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* 2002, 114, 147.
- 38) L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2411.
- 39) R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schöbel, *Angew. Chem.* 2002, 114, 119.
- 40) D. Leusser, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2183.
- 41) A. Ishii, T. Takahashi, A. Tawata, A. Furukawa, H. Oshida, J. Nakayama, *Chem. Commun.* 2002, 2810.
- 42) H. S. Kim, Y. J. Kim, H. Lee, K. Y. Park, C. Lee, C. S. Chin, *Angew. Chem.* 2002, 114, 4476.
- 43) D. Grubisha, I. A. Guzei, N. Al-Salim, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, L. K. Woo, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4879.
- 44) J. A. Webb, P. Liu, O. L. Malkina, N. S. Goroff, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3137.
- 45) T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1521.



#### Karl W. Klinkhammer

(Jahrgang 1958) studierte an der RWTH Aachen und am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart Chemie. 1992 promovierte er an der Universität Stuttgart bei Gerd Becker mit einer Arbeit über Tellane.

1998 habilitierte er sich dort nach Forschungsaufenthalten bei Pekka Pyykkö in Helsinki und Peter Schwerdtfeger in Auckland. 2002 nahm er einen Ruf auf eine C3-Professur für Anorganische Chemie an der Universität Mainz an. Er interessiert sich für Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente sowie Organoelementderivate von Übergangsmetallen.



#### Dietrich Gudat

(Jahrgang 1957) studierte Chemie in Düsseldorf und Bielefeld, wo er 1987 bei Edgar Niecke promovierte. Nach Postdoc-Aufenthalten

1988/89 bei Edgar Niecke, John Nixon (Sussex) und John Verkade (Ames) habilitierte er sich 1995 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn. Dort war er Hochschuldozent und seit 2001 Professor. 2002 erhielt er einen Ruf ans Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart. Er forscht über subvalente Verbindungen von Gruppe-14/15-Elementen, Phosphorheterocyclen sowie multinukleare NMR-Spektroskopie.