

Anorganische Chemie 2006

Hauptgruppenelementverbindungen überraschen weiter durch Vielfalt in den Strukturen und Bindungstypen; Moleküle mit Anwendungspotential rücken in den Blickpunkt. Metalle stabilisieren reaktive und aktivieren reaktionsträge Moleküle; Metallkomplexe geben Impulse in der Katalyse, der Sensorik und den Materialwissenschaften. Die bioanorganische Chemie nimmt feinste Details biologischer Systeme ins Visier.

Hauptgruppenelemente

◆ Die Hauptgruppenelementchemie des vergangenen Jahres birgt neben ihrem intellektuellen Stimulus wieder ein beachtliches Potential für zukünftige Anwendungen. Auch bei eindeutig anwendungsorientierten Themen wie Polymeren, Halbleiterbeschichtungen oder der σ -Konjugation geht eine Faszination von Strukturmotiven und Bindungsmodi aus. Danach ist in diesem Jahr auch der Trendbericht erstmals thematisch gegliedert.

Ringe, Käfige und Cluster

◆ Die Cokristallisation von R_2SiLi_2 mit $R'Li$ ($R = SiPr_3$, $R' = tBu$) führt zum Li_6 -Cluster $[(R_2SiLi_2)_2(tBuLi)_2]$ (1). Darin bilden die sechs Lithiumatome zwei kantenverknüpfte Li_4 -Tetraeder; die SiR_2 -Gruppen verbrücken gleichzeitig je eine Li_3 -Fläche der beiden Li_4 -Tetraeder. Die R' -Gruppen sind hingegen μ_2 -verbrückend und befinden sich oberhalb der äußeren Li_2 -Einheiten.¹⁾

Das 1,3-Dilithiumallylsilan $[Li_2C_3H_3-SiMe_2CH_2NC_5H_{10}]$ bildet im Festkörper ein Donorsolvensfreies Hexamer (2) mit einem polycyclischen Li/C-Grundgerüst.²⁾

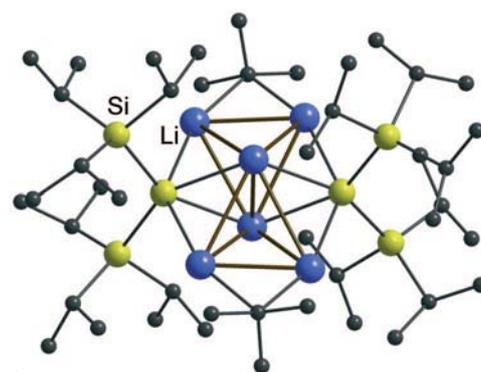
Ein viergliedriger Ca_2H_2 -Ring ist die zentrale Struktureinheit des ersten durch Kristallstrukturanalyse

untersuchten molekularen Calciumhydrids $[LCaH(thf)]_2$ ($L = CH\{C(Me)N(2,6-iPr_2C_6H_3)\}_2$).³⁾

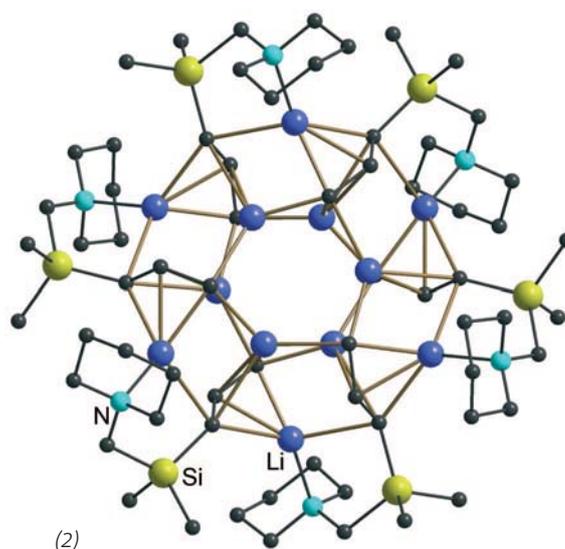
Das Aluminiumcyclopropen (3), zugänglich durch Addition der Aluminium(I)-Verbindung LAl an C_2H_2 , ist eine vielseitige Ausgangsverbindung zur Darstellung weiterer aluminiumorganischer Verbindungen.⁴⁾ 1,2-Dialuminiumcyclobuten (4) entsteht bei der reduktiven Kupplung von $Ar'-AlI_2$ ($Ar' = 2,6-Dip_2C_6H_3$, $Dip = 2,6-iPr_2C_6H_3$) und $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ mit KC_8 .⁵⁾ (4) zeigt keine 2π -Aromatizität. Dies kommt in der nichtplanaren Koordination der Aluminiumatome sowie der typischen Doppelbindungslänge zwischen den C-Atomen zum Ausdruck. Das Digallen $Ar'GaGaAr'$ reagiert mit der Azoverbindung (*p*-Tolyl)-N=N-(*p*-Tolyl) zu einem viergliedrigen 1,2-Ga₂N₂-Ring, (5).⁶⁾

Ein neuer Trend in der Clusterchemie der Hauptgruppenelemente ist die Untersuchung von Abbauprozessen. FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktion von $[Al_{13}]^-$ mit Cl_2 bei 10^{-8} mbar zeigen einen schrittweisen Abbau zu den Clusteranionen $[Al_{11}]^-$, $[Al_9]^-$ und $[Al_7]^-$. Ähnliche Untersuchungen in einer HCl-Atmosphäre führten u. a. zu den Abbauprodukten $[Al_{12}H]^-$, $[Al_{11}H_2]^-$ und $[Al_{10}H]^-$.⁷⁾

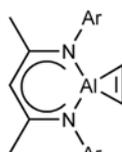
Die Familie der ligandengeschützten Galliumcluster ist um das Trianion $[Ga_{18}(PtBu_2)_{10}]^{3-}$ reicher.⁸⁾ Ebenfalls 18 Galliumatome weist die



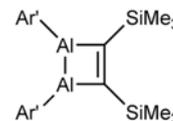
(1)



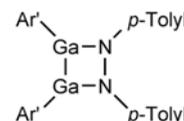
(2)



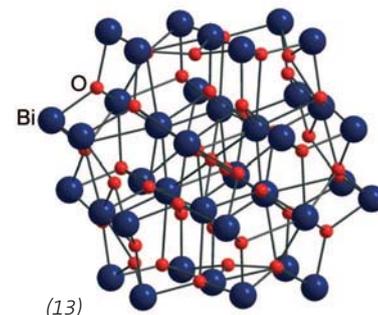
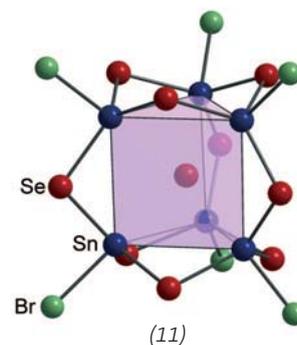
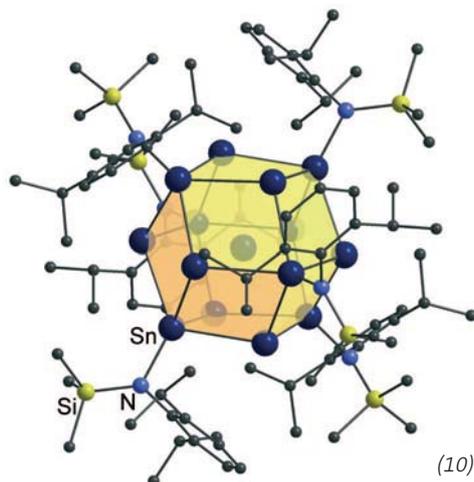
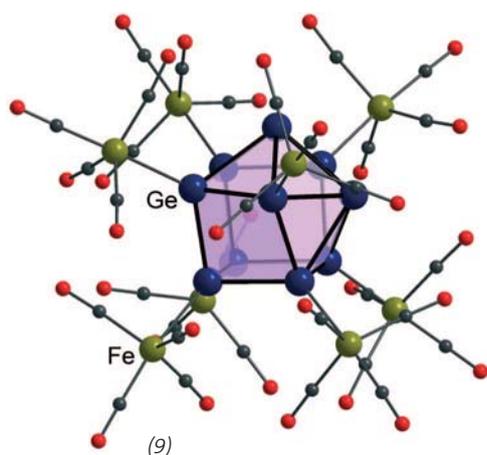
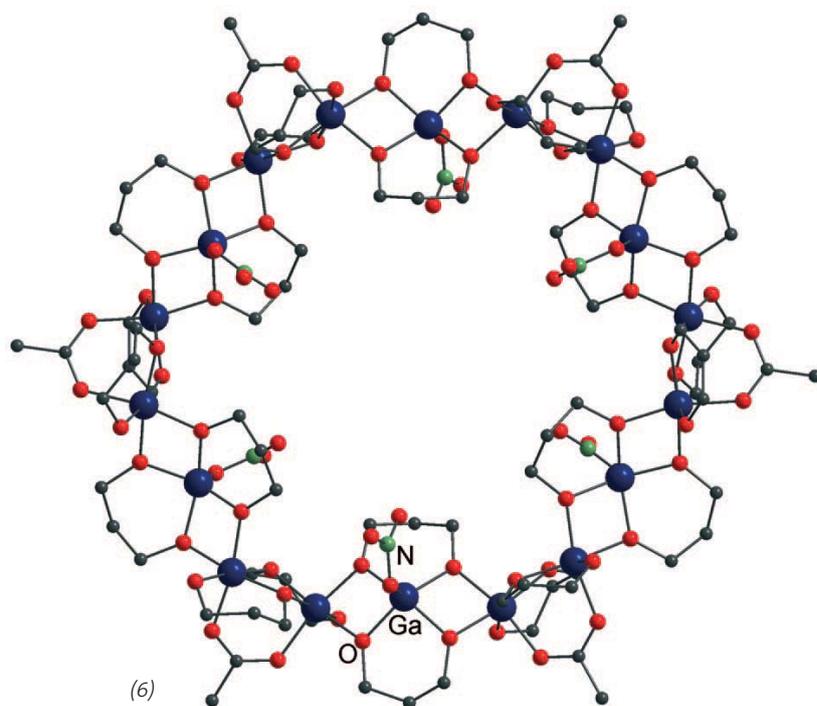
(3)



(4)



(5)



Ringverbindung (6) auf; sie sind dort carboxy- und alkoxyverbrückt. (6) entsteht bei der Reaktion von 1,3-Propandiol mit $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ und NaOAc in Acetonitril.⁹⁾

Von den sechsgliedrigen Ringverbindungen der Zusammensetzung $[\text{Me}_2\text{ME}(\text{SiMe}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) ist jetzt auch die Verbindung $[\text{Me}_2\text{TlSb}(\text{SiMe}_2)_3]$ (7) bekannt, die erste metallorganische Verbindung mit Tl-Sb-Bindungen. (7) zersetzt sich in Lösung bereits bei -30°C ; die Tl-Sb-Bindungen sind 289 bis 294 pm lang.¹⁰⁾

Die Herstellung eines Dünnschichttransistors aus Lösung gelingt durch einen zweistufigen Zersetzungsprozess mit $\text{cyclo-Si}_3\text{H}_{10}$ als Ausgangsmaterial. Dabei wird das Cyclosilan zunächst durch UV-Bestrahlung in ein Polymer umgewandelt, dieses aus Lösung auf Glasoberflächen abgeschieden und bei 300 bis 400°C zu elementarem, polykristallinem Silicium zersetzt.¹¹⁾

Durch Umsetzung des Siloxanrings $(\text{Me}_2\text{SiO})_6$ mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ konnte erstmals eine Koordinationsverbindung dieses „anorganischen Kronenethers“ dargestellt werden. Im Kation der Verbindung $[\text{Li}@\text{(Me}_2\text{SiO)}_6]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ (8) befindet sich das Li^+ -Ion im Zen-

trum des Rings und wird von vier der sechs Sauerstoffatome koordiniert.¹²⁾

Weiterhin im Trend liegen Zintl-Anionen der Elemente der vierten Hauptgruppe. Insbesondere der Einbau von Übergangmetallatomen führt zu immer neuen ungewöhnlichen Molekülstrukturen.¹³⁾ So konnte aus der Reaktion von K_4Sn_9 mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in Ethylendiamin der anionische Cluster $[\text{Ni}_2\text{Sn}_{17}]^{4-}$ in Form des K-2,2,2-Kryptand-Salzes in 20% Ausbeute isoliert werden. Das Anion ist aus zwei Ni-zentrierten Sn_9 -Käfigen mit einer gemeinsamen Ecke aufgebaut.¹⁴⁾ Durch Oxidation mit Au^+ -Ionen kann aus dem Pb_9^{4-} - das Pb_{10}^{2-} -Ion dargestellt werden. Dieses weist die nach den Wade-Regeln zu erwartende Struktur eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas auf.¹⁵⁾

Die Reaktion einer Lösung von GeBr mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ führt zum Clusteranion $[\text{Ge}_{10}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_8]^{6-}$ (9). In (9) koordinieren acht der zehn Germaniumatome an $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten und bilden einen verzerrten Würfel. Eine Kante dieses Polyeders ist geöffnet und durch eine Ge_2 -Einheit verbrückt.¹⁶⁾

Der elektrisch neutrale 15-atomige Zinncluster $[\text{Sn}_9(\text{SnR})_6]$ ((10), R

= N-2,6-*i*Pr₂-C₆H₄(SiMe₃) entsteht bei der Reduktion von ClSnR. Darin wird ein zentrales Sn-Atom von einem Sn₈-Würfel umgeben, der seinerseits auf allen sechs Flächen von SnR-Fragmenten überkappt ist; die 14 äußeren Sn-Atome bilden einen Rhombendodekaeder.¹⁷⁾

[Sn₆Se₁₀Br₆]²⁻ (11), ein Zinn-selenidcluster mit trigonal-prismatischer Struktur, entsteht bei der Reaktion von SnBr₄ mit Na₂Se und (Et₄N)PF₆. Im Cluster (11) ist ein zentrales Se-Atom von sechs Sn-Atomen trigonal-prismatisch umgeben; alle Sn-Sn-Kanten dieses Prismas sind durch weitere Selenatome verbrückt. Die Koordinationssphäre der Zinnatome vervollständigen exocyclische Bromoliganden.¹⁸⁾

Der substituentenfreie bimetallische Cluster [Zn₉Bi₁₁]³⁻ (12) entsteht bei der Umsetzung einer Ethylen-diamin-Lösung von K₃Bi₄ mit ZnPh₂. Dieses Anion zeigt einen schalenartigen Aufbau: Ein zentrales Zinkatom ist von einem verzerrt ikosaedrischen Zn₈Bi₄-Polyeder umgeben, das seinerseits von sieben weiteren Bi-Atomen umgeben ist.¹⁹⁾

Anwendungsmöglichkeiten als Prekursoren zur Darstellung von oxidischen Materialien und medizinische Applikationen machen Bismutoxid-Cluster interessant.²⁰⁾ Nennenswert ist der Cluster [Bi₃₈O₄₅L₂₄] ((13), L = CH(COCF₃)₂⁻), dessen Kernstruktur Ähnlichkeiten zur Struktur von β-Bi₂O₃ aufweist,²¹⁾ sowie [Bi₅₀Na₂O₆₄(OH)₂(OSiMe₃)₂₂]. Dieser bimetallische Cluster geht aus [Bi₂Na₄O(OSiMe₃)₈] nach Hydrolyse hervor.²²⁾

Erstmals ist es gelungen, die Struktur einer molekularen P-N-Verbindung zu bestimmen. P₃N₂₁ weist einen P₃N₃-Ring auf, an dessen Phosphoratome je zwei exocyclische N₃-Liganden gebunden sind.²³⁾ Die Verbindung ist ausgesprochen schlagempfindlich, zersetzt sich thermisch hingegen erst bei 220 °C explosionsartig.

Ohne Lösungsmittel setzt sich (PhP)₅ mit Ph₂PdCl und GaCl₃ bei 165 °C zum Cyclotetraphosphinodiphosphonium-(GaCl₄)₂-Salz um. Dessen Kation (14) (s. S. 226) weist

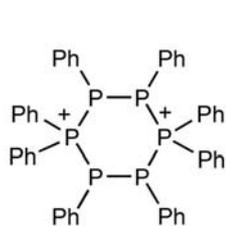
einen P₆-Ring auf; die beiden Phosphoniumgruppen befinden sich in 1,4-Stellung.²⁴⁾

Eine neue molekulare Form von Schwefelkohlenstoff liegt in (C₂S)₈ (15) vor. Das Oligothiophen (15) fällt bei der Synthese als Pulver an und ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Pulverdaten führten zu einer planaren Molekülstruktur.²⁵⁾

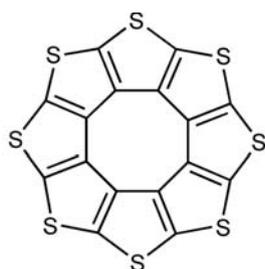
Dichalcogenimidodiphosphan-Liganden [N(PR₂E)₂]⁻ sind intensiv

untersucht worden; nun gelang die Synthese entsprechender Kationen [N(PiPr₂E)₂]⁺ (E = Se, Te (16)). Diese Kationen liegen im Festkörper in Γ-verbrückten Strängen mit auffallend langen E-E-Abständen vor.²⁶⁾

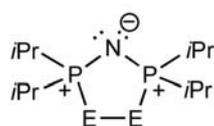
Reaktion von P₄S₃ mit PX₃ (X = Br, I) und Ag[Al(OC₄F₉)₄] in CH₂Cl₂ führt u. a. zur kationischen Käfigverbindung [P₅S₂X₂]⁺ (17) mit Nortricyclanstruktur und zwei Halogensubstituenten.²⁷⁾ Aus zwei P₄S₃-



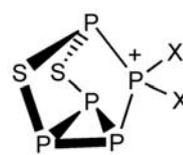
(14)



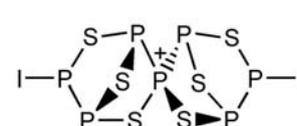
(15)



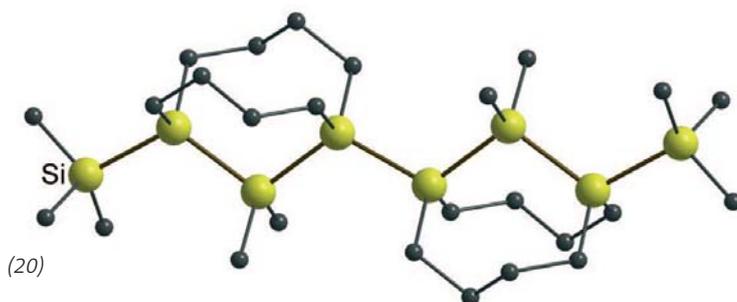
(16)



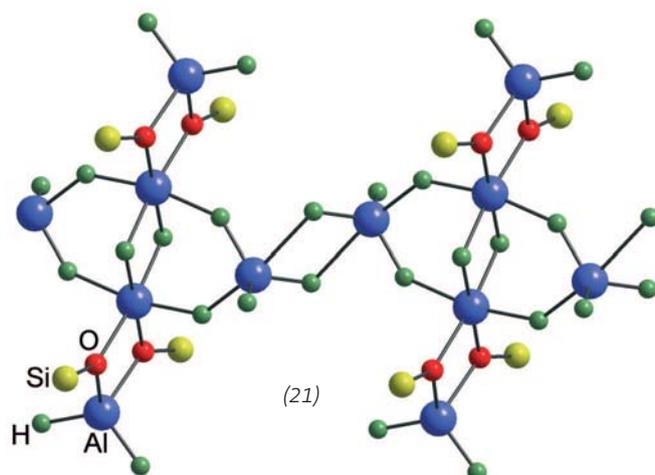
(17)



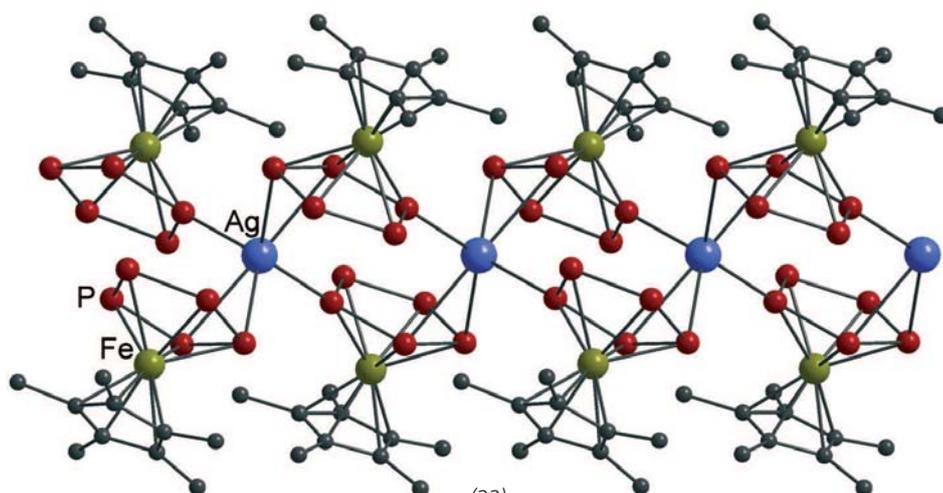
(18)



(20)



(21)



(22)

Käfigen mit einem gemeinsamen Phosphoratom besteht das Kation $[P_7S_6I_2]^+$ (18). Es entsteht aus $P_4S_3I_2$ und $Ag[Al(OC_4F_9)_4]$ in CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ nach Erwärmen auf $0^\circ C$.²⁸⁾

Ketten und Polymere

◆ Die katalytische Dehydrierung gewinnt in der Hauptgruppenelementchemie an Bedeutung und eignet sich sowohl zur Darstellung von Ringverbindungen als auch von Kettenmolekülen und Polymeren. Ein Übersichtsartikel fasst dieses noch junge Gebiet zusammen.²⁹⁾

Die σ -Konjugation in Kettenmolekülen und Polymeren der schwereren Hauptgruppenelemente ist seit einiger Zeit Thema der Forschung. Das Interesse an derartigen Verbindungen resultiert aus deren optischen und elektrischen Eigenschaften, die sich von denen nicht konjugierter Verbindungen deutlich unterscheiden. Eine σ -konjugierte In_6 -Kette ohne verbrückende Liganden, $[In_6L'_6I_2]$ (19), konnte aus der Reaktion von Indium(I)-iodid mit β -Diketiminat-Liganden L'H und $KN(SiMe_3)_2$ erhalten werden. Rotes (19) weist eine chelatisierende Diketiminatogruppe an jedem Indiumatom auf, die beiden äußeren Indiumatome werden zusätzlich von einem Iodoliganden koordiniert. Im UV-Vis-Spektrum zeigt diese Verbindung ein Maximum bei 349 nm, das auf einen $\sigma-\sigma^*$ -Übergang zurückgeführt werden kann.³⁰⁾

Eine all-anti-Konformation, die für eine σ -Konjugation besonders günstig ist, konnte in der Si_8 -Kette (20) realisiert werden. (20) wurde über eine mehrstufige Synthese aufgebaut und weist zwischen den Si-Atomen in 2,4- und 5,7-Position je zwei verbrückende Alkylketten auf. Diese Brü-

cken führen dazu, dass diese Verbindung auch bei Raumtemperatur und in Lösung in der all-anti Konformation vorliegt.³¹⁾ Gegenüber dem nicht konformationsstabilen $\text{Si}_8\text{Me}_{18}$ weist (20) bei Raumtemperatur ein erstes Absorptionsmaximum ($\sigma\text{-}\sigma^*$ -Übergang) bei deutlich größerer Wellenlänge und einen deutlich größeren Extinktionskoeffizienten auf.

Die reduktive Polymerisation von Dichlor(methyl)phenylsilan mit Natrium führt in (R)- oder (S)-Limonen gegenüber der Polymerisation in einem nicht chiralen Lösungsmittel zu deutlich höheren Molekulargewichten und zu der bevorzugten Bildung einer helicalen Form.³²⁾

Ein polymerer Strang von über Al_2H_6 verbrückten $[\text{Et}_3\text{SiOAlH}_2]_4$ -Einheiten liegt in der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{SiOAlH}_2)_2\text{AlH}_3]$ (21) vor, die bei der Umsetzung von Et_3SiOH mit $\text{AlH}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ entsteht.³³⁾

Ein Koordinationspolymer aus P_5 -Ringen und Ag^+ -Ionen entsteht bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$. Das kristalline Produkt aus dieser Reaktion, $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ (22), weist Ag^+ -Ionen auf, die von P_5 -Ringen in einer $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsdoppelt verbrückt sind ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).³⁴⁾

Durch Dehydrochlorierung bildet sich aus einem Phosphoniobisylid das 1,3,5-Triphosphapenta-1,2,3,4-tetraen (23).³⁵⁾

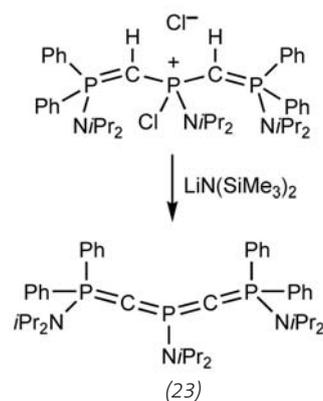
Bei der Reaktion von Phosphalkenen mit wenigen Mol-% $n\text{BuLi}$ in DME kommt es zu einer „lebenden“ Polymerisation unter Bildung von Polymethylenphosphinen mit sehr scharfer Größenverteilung. Diese Polymere (24) (s. S. 228) können nach Zugabe von Methanol und Fällung mit Hexan in Ausbeuten bis zu 74% isoliert werden.³⁶⁾

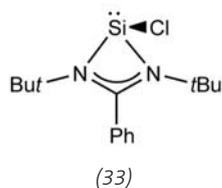
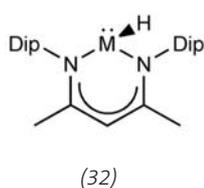
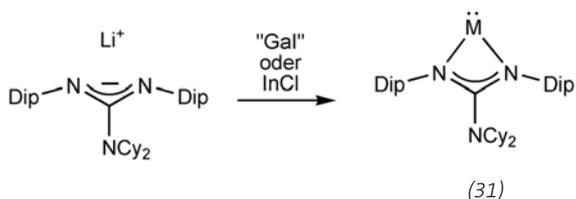
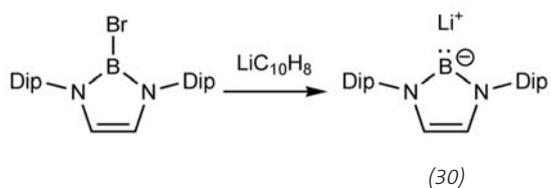
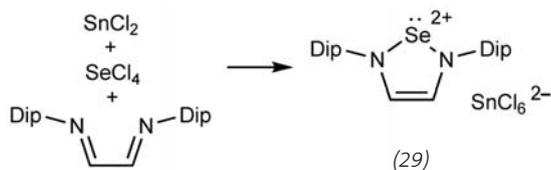
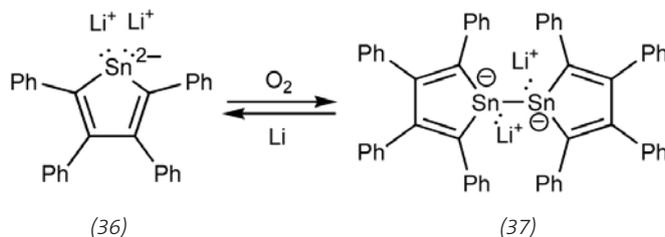
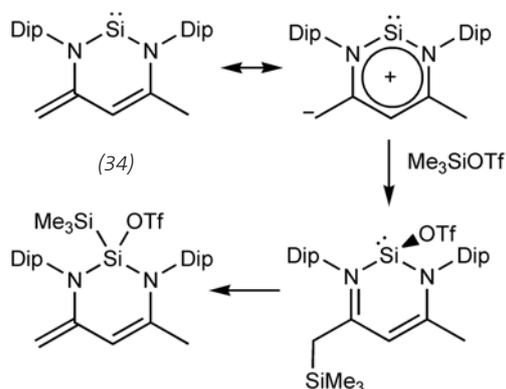
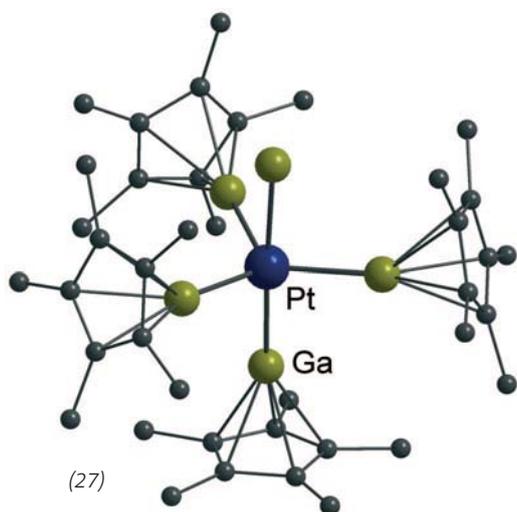
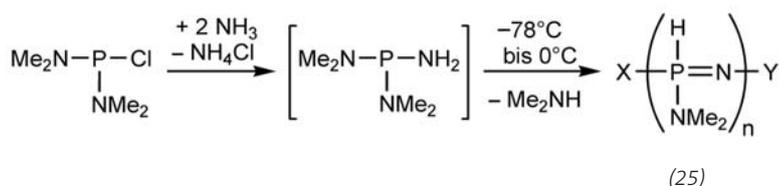
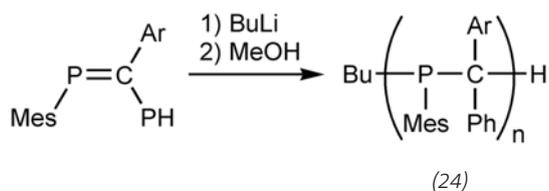
Erstmals konnte ein PH-funktionalisiertes Polyphosphazen (25) durch Umsetzung von $\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ mit Ammoniak bei -78 bis 0°C erhalten werden. Als Endgruppen trägt dieses Polymer höchstwahrscheinlich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{H})=\text{N}-$ (X) sowie $(\text{Me}_2\text{N})(\text{NH}=\text{N})\text{PH}-$ Gruppen (Y).³⁷⁾

Eine diskrete $\text{P}\cdots\text{I}\cdots\text{P}$ -Einheit liegt im Charge-transfer-Komplex

von I_2 mit zwei Äquivalenten des sehr schwach koordinierenden Phosphans $(\text{Mecarb})\text{Ph}_2\text{P}$ ($\text{Mecarb} = 1\text{-}(2\text{-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$) vor. Die Verbindung $[\{(\text{Mecarb})\text{Ph}_2\text{P}\}_2\text{I}_2]$ weist eine I-I-Bindung auf, die mit $277,5\text{ pm}$ kaum länger ist als die Bindung im festen I_2 ($271,5\text{ pm}$).³⁸⁾

Der schrittweise Austausch von Iodatomen in I_3^- durch das isovalenzelektronische TeCF_3 führt zu den Anionen $[(\text{TeCF}_3)_{12}]^-$,





[(TeCF₃)₂I]⁻ und [(TeCF₃)₃]⁻, die in Form ihrer PNP-Salze isoliert werden konnten (PNP = Bis(triphenylphosphoraniliden)ammonium). In [(TeCF₃)₂I]⁻ befindet sich das TeCF₃-Fragment an mittlerer Position, das Iodatom in [(TeCF₃)₂I]⁻ ist endständig.³⁹⁾

Niedervalente Verbindungen

◆ Bewährte Strategien zur Stabilisierung von Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen wurden weiter verfolgt: Erhöhung der Koordinationszahl, Einführung von N-Donoren in Nachbarschaft des niedervalenten Atoms und die Stabilisierung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen.

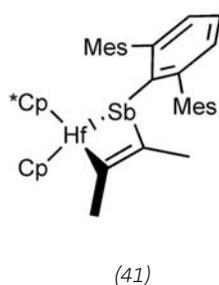
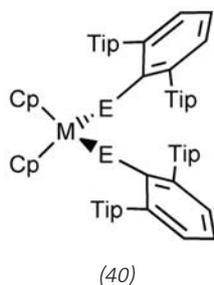
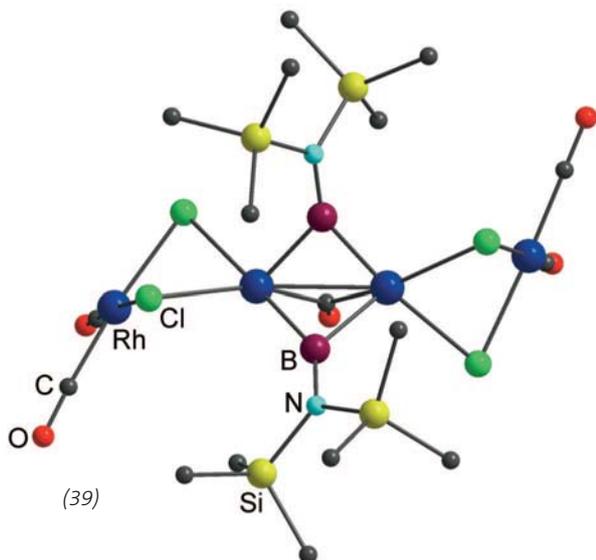
Die Umsetzung von GaCp* mit HB{C₆H₃(CF₃)₂}₄ führt zum kationischen, inversen Sandwichkomplex [GaCp*₂]⁺ (26).⁴⁰⁾ In der Reaktion mit [Pt(GaCp*)₄] fungiert (26) als Ga⁺-Quelle, wodurch der kationische Komplex (27) zugänglich

wird, in dem das Platinatom von vier GaCp*-Liganden und einem substituentenfreien Ga-Atom koordiniert wird. Letzteres wirkt nach Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen als reiner Acceptorligand.⁴¹⁾

Das zu GaCp* isoelektronische SiCp*⁺ reagiert mit Cyclopentadienen zu gemischt substituierten Silococenen. Die bevorzugte Abspaltung von Cp*H aus [Cp*Si(C₅iPr₅)] bei Umsetzung mit Säure ermöglichte die Darstellung von [Si(C₅iPr₅)]⁺ (28), das wegen seiner gegenüber [SiCp*]⁺ größeren kinetischen Stabilität eine ganz eigene Reaktivität erwarten lässt.⁴²⁾

Die Reaktion eines 1,4-Diazabutadiens mit SnCl₂ und SeCl₄ liefert die dikationische Selenverbindung (29) und damit erstmalig eine zu den Arduengo-Carbenen isoelektronische Chalkogenverbindung.⁴³⁾

Bemerkenswert ist auch die Darstellung des ersten Boryllithiumderivats (30), das kristallographisch und anhand von Folgeprodukten aus Reaktionen mit Elektrophilen charak-



terisiert werden konnte.⁴⁴⁾

Ein sterisch anspruchsvoll substituiertes Guadinat liefert bei der Umsetzung mit den entsprechenden Metall(I)-halogeniden die Indium- und Gallium-Analoga (31)⁴⁵⁾ der jüngst beschriebenen viergliedrigen N-heterocyclischen Carbene⁴⁶⁾ (M = Ga, In).

Die Germylene und Stannylene mit terminalen Hydridliganden (32),⁴⁷⁾ sowie das Chlorsilylen (33) (M = Ge, Sn),⁴⁸⁾ zeigen stark pyramidalisierte Ge-, Sn- bzw. Si-Atome, deren pseudo-tetraedrische Koordinationsumgebungen durch die freien Elektronenpaare vervollständigt werden.

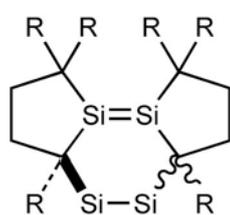
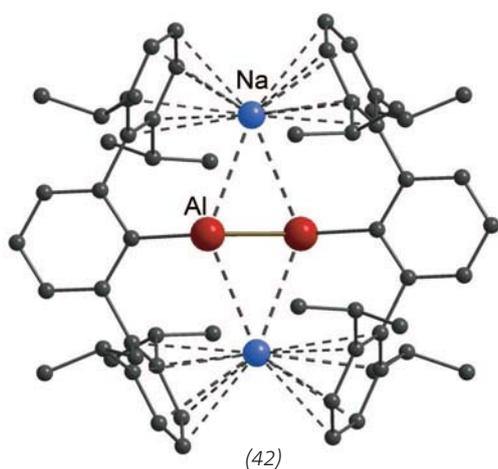
Die Reaktivität des Silylens (34) (OTf = SO₃CF₃) deutet auf einen signifikanten Beitrag der aromatischen Grenzformel zur elektronischen Struktur hin: Unter kinetischen Kontrolle erhält man mit (34) und Trimethylsilyltriflat das 1,4-Addukt, das sich nach Tagen ins thermodynamisch stabilere 1,1-Addukt umwandelt.⁴⁹⁾

Im stabilen Fluorosilylenoid (Me₃Si)₂SiF⁻·Li⁺(thf)₃ (35) erwies sich das Si-Atom als trikoordiniert. Offenbar bevorzugt das harte Lithium-Kation Koordination am harten F- gegenüber der am weichen Si-Atom.⁵⁰⁾

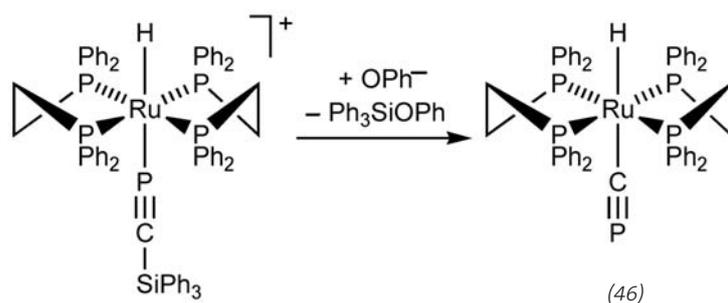
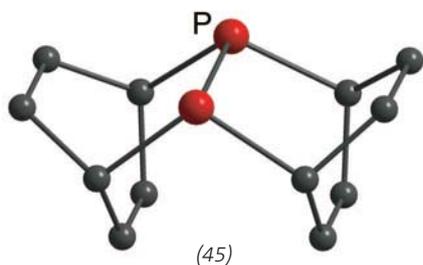
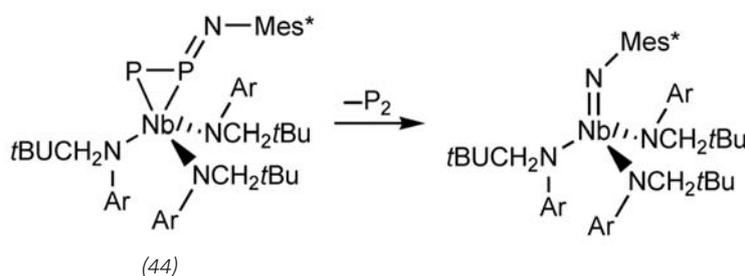
Reversibles Redoxverhalten tritt zwischen dem Stannol-Dianion (36) und dem entsprechenden Bis(stannol)-Dianion (37) auf. Die beiden Stannoleinheiten in (37) sind im Kristall coplanar angeordnet.⁵¹⁾

Zwei neue Diarylplumbylene Ar₂Pb: (38) (Ar = Ph, Naphthyl) sind thermisch außerordentlich stabil. Da Alkylgruppen in den Liganden fehlen, bleiben die sonst üblichen CH-Insertionen aus.⁵²⁾ In Laserblitzphotolyse-Experimenten und in Kohlenwasserstoffmatrices wurde Diphenylsilylen Ph₂Si: nachgewiesen.⁵³⁾

Durch thermisch induzierten Borylenttransfer konnte mit (39) erstmalig ein Übergangsmetallkomplex isoliert werden, der zwei mit Kohlenmonoxid isolobale Borylenliganden enthält. Neben einem zusätzli-



cis-/trans-(43)



chen CO-Liganden verbrücken die Boryleneinheiten zwei Rhodiumatome.⁵⁴⁾ Freies Phenylborylen Ph-B: wurde in N₂-Matrix bei 10 K durch Photolyse von Diazidophenylboran erzeugt und IR-spektroskopisch charakterisiert.⁵⁵⁾

Je zwei Indium(I)- oder Gallium(I)-Liganden koordinieren in (40) an Zirconocen- oder Titanocenfragmente (Tip = 2,4,6-iPrC₆H₂, E = In, Ga, M = Ti, Zr). Kurze Metall-Ligand-Abstände und DFT-Rechnungen an Modellverbindungen belegen eine signifikante π -Rückbindung vom Metall zum Liganden.⁵⁶⁾

Ein Hafniumkomplex mit terminalem Stibinidenliganden wurde mit 2-Butin abgefangen und als [2+2]-Cycloaddukt (41) nachgewiesen (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).⁵⁷⁾

ben der Stärke der Bindungen, ihrer MO-theoretischen Beschreibung und der Bindungsordnung, richtet sich das Interesse nun auch auf ihren Singulett-Diradikalcharakter.

So wird die Sn-Sn-Bindung der Distannine Ar'SnSnAr' (Ar' = 2,6-Dip₂-4-X-C₆H₂, X = SiMe₃, H) durch SiMe₃-Gruppen statt H-Atomen in *para*-Position der Terphenylsubstituenten deutlich von 2,6675 auf 3,066 Å verlängert, ohne dass der sterische Anspruch in Nähe der Sn-Atome geändert worden wäre.⁵⁹⁾ DFT-Rechnungen belegen, dass diese Bindungsdehnung den Diradikalcharakter des Distannins senkt. Für die gesamte Gruppe 14 findet man hingegen einen eindeutigen Trend zu erhöhtem Diradikalcharakter formaler Dreifachbindungen vom Pb zu Si bei gleichzeitiger Verkürzung der Element-Element-Bindung.⁶⁰⁾ In Einklang mit diesem Befund ist das Digermin Ar'GeGeAr' trotz kürzerer Bindung im Vergleich zum Distannin mit identischen Substituenten deutlich reaktiver.⁶¹⁾ Befunde aus Festkörper-²⁹Si-NMR-Untersuchungen am eingangs erwähnten Disilin, die eine sehr große Anisotropie der chemischen Verschiebung zeigen, sind dazu nicht im Widerspruch. Zwar geben sie einen deutlichen Hinweis auf zwei nichtentartete π -Bindungen, sind aber kein Indikator für deren Stärke.⁶²⁾ Das durch Reduktion von Ar'AlI₂ erhaltene dianionische „Dialuminin“ (42) mit formaler Dreifachbindung weist einen langen Al-Al-Abstand von 2,428 Å auf. Die berechnete Bindungsordnung für ein Modell beträgt 1,35.⁶³⁾

Die tricyclischen Disilene *cis*-(43) und *trans*-(43) (R = SiMe₃) zeigen aufgrund sterischer Zwänge drastisch unterschiedliche Si-Si-Doppelbindungen (Si-Si-Abstände: *cis*-(43) 2,1767 Å, *trans*-(43) 2,2687 Å). Während *trans*-(43) eine ausgeprägte *trans*-Abwicklung bei gleichzeitig starker Verdrillung aufweist, ist *cis*-(43) nur geringfügig verzerrt. Als augenfällige Konsequenz aus den Strukturellunterschieden sind die Kristalle von *trans*-(43) rot, jene von *cis*-(43) aber hellgelb.⁶⁴⁾

Mehrfachbindungssysteme

◆ Nach den Entwicklungen der letzten Jahre, die in der Isolierung einer stabilen Verbindung mit Si-Si-Dreifachbindung kulminierten,⁵⁸⁾ präsentiert sich das Forschungsgebiet als ausgesprochen aktiv. Formale Dreifachbindungen werden weiterhin kontrovers diskutiert. Ne-

ben der Stärke der Bindungen, ihrer MO-theoretischen Beschreibung und der Bindungsordnung, richtet sich das Interesse nun auch auf ihren Singulett-Diradikalcharakter.

So wird die Sn-Sn-Bindung der Distannine Ar'SnSnAr' (Ar' = 2,6-Dip₂-4-X-C₆H₂, X = SiMe₃, H) durch SiMe₃-Gruppen statt H-Atomen in *para*-Position der Terphenylsubstituenten deutlich von 2,6675 auf 3,066 Å verlängert, ohne dass der sterische Anspruch in Nähe der Sn-Atome geändert worden wäre.⁵⁹⁾ DFT-Rechnungen belegen, dass diese Bindungsdehnung den Diradikalcharakter des Distannins senkt. Für die gesamte Gruppe 14 findet man hingegen einen eindeutigen Trend zu erhöhtem Diradikalcharakter formaler Dreifachbindungen vom Pb zu Si bei gleichzeitiger Verkürzung der Element-Element-Bindung.⁶⁰⁾ In Einklang mit diesem Befund ist das Digermin Ar'GeGeAr' trotz kürzerer Bindung im Vergleich zum Distannin mit identischen Substituenten deutlich reaktiver.⁶¹⁾ Befunde aus Festkörper-²⁹Si-NMR-Untersuchungen am eingangs erwähnten Disilin, die eine sehr große Anisotropie der chemischen Verschiebung zeigen, sind dazu nicht im Widerspruch. Zwar geben sie einen deutlichen Hinweis auf zwei nichtentartete π -Bindungen, sind aber kein Indikator für deren Stärke.⁶²⁾ Das durch Reduktion von Ar'AlI₂ erhaltene dianionische „Dialuminin“ (42) mit formaler Dreifachbindung weist einen langen Al-Al-Abstand von 2,428 Å auf. Die berechnete Bindungsordnung für ein Modell beträgt 1,35.⁶³⁾

Ein Syntheseäquivalent für P_2 ist der Niobkomplex (44). Er entsteht bei der Reaktion des entsprechenden anionischen Phosphidkomplexes mit dem Chloroiminophosphan $ClP=NMe_s^*$ ($Me_s^* = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$); die Reaktion von (44) mit Cyclohexadien liefert die Organodiphosphorverbindung (45).⁶⁵⁾

Durch Entfernung der Silylgruppe aus einem kationischen Silylphosphaalkin-Komplex mit NaOPH ist der Komplex (46) zugänglich, der einen dem Cyanid-Anion analogen Cyaphid(CP)-Liganden enthält. Der CP-Ligand koordiniert das Ru-Zentrum über das C-Atom, das eine dafür charakteristische chemische Verschiebung von $\delta^{13}C = 287,1$ ppm zeigt.⁶⁶⁾

Durch Deprotonierung eines Phosphasilens mit $ZnMe_2$ erhält man $tBu_3Si(Me)Si=PZnMe-tmeda$ (47), das eine Si-P-Doppelbindung mit einem potentiell stark nucleophilen, anionischen P-Atom vereint.⁶⁷⁾

Aus einem Dilithiosilan und dem geeigneten Dichlorboran entsteht das Silaboren $(tBu_2MeSi)_2Si=B(tmp)$ (48) ($tmp = 2,2,6,6-Me_4NC_5H_6$). Das formal sp^2 -hybridisierte Si-Atom zeigt mit $\delta = 23,3$ ppm ein ^{29}Si -NMR-Signal bei ungewöhnlich hohem Feld. Dies kann auf die starke Polarisierung der Si-B-Doppelbindung zurückgeführt werden. Der Si-B-Abstand ($1,8379 \text{ \AA}$) in (48) ist um ca. 10% kürzer als eine typische Si-B-Einfachbindung.⁶⁸⁾

Mit dem stabilen 2-Stannaphthalin (49) gesellt sich zu den Sila-

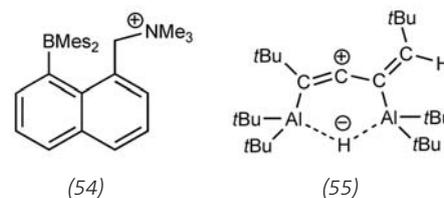
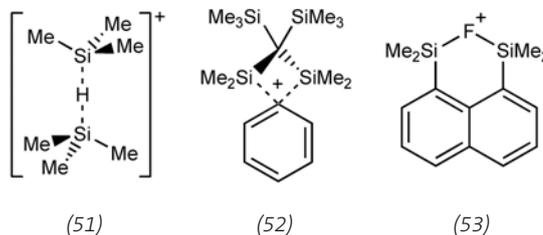
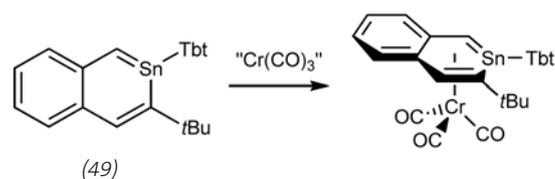
und Germaderivaten eine neutrale aromatische Verbindung mit Zinn (Tbt = $2,4,6-(Me_3Si)_2CH$), C_6H_2). Reaktion des Stannaphthalins (49) mit $[Cr(CH_3CN)_3(CO)_3]$ führt zum η^6 -Komplex, in dem das Cr-Zentrum trotz der stärkeren sterischen Belastung an den Sn-haltigen Ring gebunden ist.⁶⁹⁾

Das Distannen $(tBu_2MeSi)_2Sn=Sn(SiMe_2Bu_2)_2$ (50) bewahrt seine strukturelle Integrität im Festkörper und in Lösung, dissoziiert also nicht in Stannylenfragmente. Dies äußert sich z. B. in der quantitativen Chlorierung mit CCl_4 zum 1,2-Dichlordistannan. Durch Reduktion von (50) wird erstmalig ein Radikalanion eines Distannens erhalten, das im Festkörper sowohl ein planares als auch ein stark pyramidalisiertes Sn-Atom aufweist und dessen Sn-Sn-Bindung ($2,8978 \text{ \AA}$) um $0,2295 \text{ \AA}$ länger als im neutralen Edukt ist.⁷⁰⁾

Es konnte auch das Radikalanion $[Bbt-SbSb-Bbt]^-$ eines Distibens röntgenographisch charakterisiert werden (Bbt = $2,6-(Me_3Si)_2CH$), $2,4-(Me_3Si)_3C$), C_6H_2), dessen Sb-Sb-Abstand mit $2,7511 \text{ \AA}$ zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt.⁷¹⁾

Kationische Verbindungen

◆ Das Design immer schwächer koordinierender Anionen hat der Chemie reaktiver Kationen starke Impulse verliehen. Eine tragende Rolle kommt dabei u. a. ikosaedrischen



Carboran-Anionen zu. Sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase wurde jetzt die Struktur von $H[CHB_{11}Cl_{11}]$, der stärksten bekannten Brønsted-Säure, aufgeklärt.⁷²⁾ Reaktion ihres Trityliumsalzes, $Ph_3C^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$, mit Me_3SiH liefert das Si-H-stabilisierte Silylium-Kation (51) mit einer quasi-linearen Si-H-Si-Bindung.⁷³⁾

Das Kation (52) weist eine nahezu symmetrische Si-Ph-Si-Brücke mit relativ langen Si-C-Abständen von $2,104$ und $2,021 \text{ \AA}$ auf. Gleichzeitig zeigt der verbrückende, planare Phenylring keine signifikante Bindungslängen-Alternanz.⁷⁴⁾

Ein kationisches Silicium-Analogon zu Katzs Hydridschwamm (BMe_2 statt $SiMe_2^+$) reagiert mit $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ im Überschuss zum Silylenium-Ion (53) mit symmetrischer Fluorbrücke. Sowohl Produkt als auch Edukt sind in der katalytischen Hydrodefluorierung von Fluoralkanen aktiv.⁷⁵⁾ Zur Entfernung von Fluorid-Ionen aus Wasser durch Phasentransfer eignet sich das kationische Boran (54), dessen hohe Fluoridaffinität auf günstige intramolekulare Coulomb-Anziehung zurückgeführt wird.⁷⁶⁾

Durch zweifache Hydroaluminierung von Di(*tert*-butyl)butadiin bil-



Carsten von Hänisch (Jahrgang 1968) studierte Chemie in Karlsruhe und in Manchester (UK). 1996 promovierte er bei Dieter Fenske in Karlsruhe. Es

folgte ein Postdoc-Aufenthalt bei Matthias Driess in Bochum. Seit 1998 ist er Nachwuchswissenschaftler am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe. 2004 erfolgte die Habilitation an der Universität Karlsruhe. Seine Forschungsinteressen umfassen die Chemie der schwereren Hauptgruppenelemente, insbesondere Ring- und Käfigverbindungen der Elemente der 13., 14. und 15. Gruppe.



David Scheschewitz (Jahrgang 1971) studierte Chemie in Oldenburg. Nach der Diplomarbeit 1996 bei Manfred Weidenbruch wechselte er an

die Universität Marburg zu Armin Berndt, wo er 1999 promoviert wurde. Es folgten Postdoc-Aufenthalte bei Guy Bertrand in Toulouse (Frankreich) und in Riverside (USA) sowie bei Hansjörg Grützmaier an der ETH Zürich. Seit Anfang 2004 ist er als Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Würzburg am Lehrstuhl von Holger Braunschweig tätig. Er befasst sich mit anionischen, niedervalenten Si-Verbindungen sowie deren Einsatz in der Synthese.

det sich die zwitterionische Verbindung (55), die ein kationisches Vinyl-C-Atom und ein durch die chelatisierenden Lewis-sauren Al-Zentren stabilisiertes Hydrid vereint.⁷⁷⁾

Carsten von Hänisch
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe
carsten.vonhaenisch@int.fzk.de
David Scheschkewitz
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de

- 1) D. Bravo-Zhivotovskii, G. Molev, V. Kravchenko, M. Botoshansky, A. Schmidt, Y. Apeloig, *Organometallics* 2006, 25, 4719.
- 2) C. Strohmann, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8102.
- 3) S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3554.
- 4) a) H. Zhu, R. B. Oswald, H. Fan, H. W. Roesky, Q. Ma, Z. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, K. Starke, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5100; b) X. Li, L. Duan, H. Song, C. Ni, C. Cui, *Organometallics* 2006, 25, 5665.
- 5) C. Cui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, X. Zhu, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2303.
- 6) R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12498.
- 7) a) R. Burgert, H. Schnöckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1505; b) R. Burgert, S. T. Stokes, K. H. Bowen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7904.
- 8) J. Steiner, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5429.
- 9) P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7539.
- 10) S. Schulz, F. Thomas, M. Nieger, *Chem. Commun.* 2006, 1860.
- 11) T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* 2006, 440, 783.
- 12) A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2839.
- 13) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* 2006, 25, 5678.
- 14) E. N. Esenturk, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12.
- 15) A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3558.
- 16) A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5499.
- 17) M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Ružicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4439.
- 18) M. Schmidtke, H. Krautscheit, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 1399.
- 19) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5271.
- 20) a) P. C. Andrews, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, I. Kumar, M. Maguire, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5766; b) M. Mehring, D. Mansfeld, B. Costisella, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 735.
- 21) E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5574.
- 22) M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1767.
- 23) M. Göbel, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6183.
- 24) J. J. Weigand, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6885.
- 25) K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7527.
- 26) J. Konu, T. Chivers, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* 2006, 1643.
- 27) M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1703.
- 28) M. Gonsior, I. Krossing, E. Matern, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1986.
- 29) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8634.
- 30) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* 2006, 311, 1904.
- 31) A. Fukazawa, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6800.
- 32) S. J. Holder, M. Achilleos, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12418.
- 33) M. Veith, J. Freres, V. Huch, M. Zimmer, *Organometallics* 2006, 25, 1875.
- 34) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5818.
- 35) D. Martin, F. S. Tham, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8444.
- 36) K. J. T. Noonan, P. R. Gates, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7271.
- 37) M. Raab, G. Schick, R. Fondermann, M. Dolg, W. Henze, U. Weynand, R. M. Gschwing, K. Fischer, M. Schmidt, E. Niecke, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3154.
- 38) R. Núñez, P. Farrás, F. Teixidor, C. Vinas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1292.
- 39) H. T. M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrre, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 2515.
- 40) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1091.
- 41) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5331.
- 42) P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, H. G. Stammer, *Chem. Commun.* 2006, 3519.
- 43) J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12624.
- 44) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* 2006, 314, 113.
- 45) C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2206.
- 46) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10198.
- 47) L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2664.
- 48) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4052.
- 49) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Willen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9628.
- 50) G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2784.
- 51) R. Haga, M. Saito, M. Yoshioka, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 4934.
- 52) X.-J. Yang, Y. Wang, P. Wei, B. Quillian, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* 2006, 403.
- 53) A. G. Moiseev, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14442.
- 54) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2187.
- 55) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2534.
- 56) X.-J. Yang, Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, Z. Chen, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* 2006, 25, 925.
- 57) R. Waterman, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* 2006, 4030.
- 58) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* 2004, 305, 1755.
- 59) R. C. Fischer, L. Pu, J. C. Fettinger, M. A. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11366.
- 60) Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M.-H. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7185.
- 61) C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 17530.
- 62) V. Kravchenko, R. Kinjo, A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. West, Y. S. Balazs, A. Schmidt, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14472.
- 63) R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6099.
- 64) R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6519.
- 65) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* 2006, 313, 1276.
- 66) J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rügger, H. Grütz-macher, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6305.
- 67) M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamer, *Angew. Chem.* 2006, 118, 2351.
- 68) N. Nakata, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 422.
- 69) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1050.
- 70) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11643.
- 71) T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12582.
- 72) E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3160.
- 73) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* 2006, 767.
- 74) N. Choi, P. D. Lickiss, M. McPartlin, P. C. Masangane, G. L. Veneziani, *Chem. Commun.* 2006, 6023.
- 75) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9676.
- 76) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14248.
- 77) W. Uhl, J. Grunenberg, A. Hepp, M. Matar, A. Vinogradov, *Angew. Chem.* 2006, 118, 4465.