

Kurzlebige Moleküle als Liganden in Koordinationsverbindungen

Von Günter Schmid^[*]

Kurzlebige Moleküle, die sich unter Normalbedingungen einer Isolierung entziehen, können häufig als Liganden in Koordinationsverbindungen auftreten. Als Beispiele seien Carben-, Cyclobutadien- oder Thiocarbonyl-Komplexe genannt, in welchen die instabilen Moleküle CR^1R^2 , C_4H_4 und CS durch die Koordination an Metallatome eine Stabilisierung erfahren.

Unsere Versuche, auf diesem Wege niedere Oxidationsstufen von Hauptgruppenelementen zu stabilisieren, führten bei Verbindungen des Bors, Aluminiums und Siliciums zum Erfolg.

Borylene vom Typ BNR_2 existieren als Liganden in Carbonylisen-Derivaten $(\text{CO})_4\text{FeBNR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5), die sich vom Pentacarbonylisen ableiten, in dem eine CO-Gruppe durch BNR_2 ersetzt ist. Aluminium(I) in Form des instabilen $\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ ersetzt eine Carbonylgruppe in $(\text{CO})_4\text{FeBr}_2$ und bildet so das durch die Aminogruppen verbrückte, dimere $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$. Schließlich können Silylene SiX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br oder J) in Platinkomplexen der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SiX}_2)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) bzw. in $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$

fixiert werden, wo SiJ_2 anstelle einer CO-Gruppe von Hexacarbonylwolfram auftritt. Der dimere Charakter der Verbindung dürfte auf $\text{Si}-\text{J} \rightarrow \text{Si}$ -Brücken zurückzuführen sein, die eine bessere koordinative Absättigung der Siliciumatome bewirken, wobei die formale Oxidationsstufe +2 erhalten bleibt. Ähnliche Bindungsverhältnisse scheinen in der dimeren Aluminium(I)-Verbindung $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$ vorzuliegen, wo Dimethylaminogruppen als Brückenliganden zwischen Aluminiumatomen fungieren, ohne den einwertigen Charakter der Al-Atome zu verändern.

Die Al—N-Bindungen sind Einschleibungsreaktionen leicht zugänglich, wie Reaktionen mit CO_2 und CO beweisen.

Die Bindungsverhältnisse in den B^{I} -, Al^{I} - und Si^{II} -Komplexen werden geprägt durch das Bestreben des Hauptgruppenelements, sich elektronisch abzusättigen. Dies kann durch Rückbindungen seitens der Metallatome geschehen. Über das Ausmaß dieser Rückbindungen herrscht Unklarheit. Andererseits vermögen auch die Liganden NR_2 , Cl , Br und J den Elektronenmangel der Elemente Bor, Aluminium und Silicium durch π -Bindungsanteile zu verringern. In den dimeren Verbindungen $\{(\text{CO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NAl}]\text{FeBr}_2\}_2$ und $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ kommt der Erhöhung der Koordinationszahl am Aluminium und Silicium offensichtlich mehr Bedeutung zu, als einer intramolekularen Absättigung durch π -Bindungsanteile.

[*] Prof. Dr. G. Schmid
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

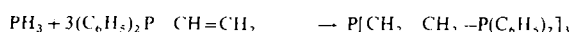
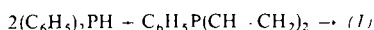
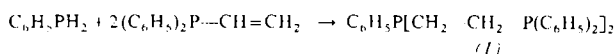
[Anorganisches Colloquium der Universität, am 15. Juni 1972 in München] [VB 359]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Poly(tert.-phosphane) und deren Metallkomplexe berichtet zusammenfassend R. B. King. tert.-Phosphane spielen als Liganden eine wichtige Rolle in der Koordinationschemie. Eine neue Synthesemethode besteht in der Addition einer P—H-Bindung an die Doppelbindung eines Vinylphosphans in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Phenyl-Li:

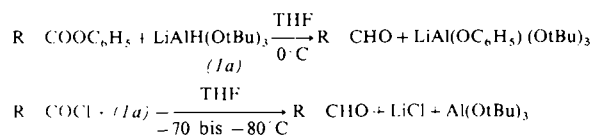


Auch gemischte Arsan-Phosphan-Verbindungen lassen sich nach diesem Prinzip gewinnen. Ferner gelingt die Synthese von P^{III} - und As^{III} -Derivaten durch Addition von P—H- und As—H-Bindungen z. B. an Vinylisocyanid. Dabei entstehen Azaphospholine. — Die neuen Verbindungen vom Typ (1) geben mit Übergangsmetallen zahlreiche neue Komplexe, in denen sie als ein-, zwei- und/oder dreizählige Liganden fungieren. Die Koordinationschemie der Poly(tert.-phosphane) eröffnet neue Möglichkeiten auf Gebieten praktischer Bedeutung (Stickstoff-Fixierung, Brennstoffzellentechnologie, homogene Hydrierung, Katalysatoren für neue Prozesse). [Some Recent Studies on Poly(tertiary phosphines) and Their Metal Complexes. Accounts Chem. Res. 5, 177–185 (1972); 32 Zitate]

[Rd 537—M]

Die Reduktion organischer Verbindungen durch Alkoxyhydridoaluminat (1) behandeln in einer Übersicht J. Málek und M. Černý. Einführung von Alkoxygruppen in LiAlH_4 , NaAlH_4 und AlH_3 ändert die Raumerfüllung und modifi-

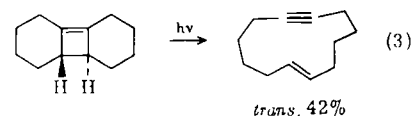
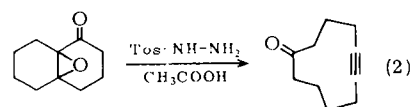
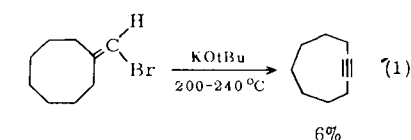
ziert dadurch die Reduktionseigenschaften der Hydride. Nach einem Überblick über die Methoden zur Herstellung von (1) werden deren Reaktionen besprochen, besonders selektive Reduktionen funktioneller Gruppen in Anwesenheit weiterer reduzierbarer Gruppen, z. B. die partielle Reduktion von Estern, Carbonsäurehalogeniden, Amiden und Nitrilen zu Aldehyden, wobei die partielle Reduktion von aromatischen und aliphatischen Nitrilen



mit $\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ von speziellem Interesse ist. $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ reduziert bicyclische Alkohole wie Campher, Norcampher, Isopinocampfer und Fenchon zum thermodynamisch weniger stabilen der beiden möglichen Alkohole in hoher Isomerenreinheit. Hydrogenolysereaktionen mit (1) werden mit denen der einfachen Hydridoaluminate verglichen. Die Arbeit enthält präparative Beispiele. [Reduction of Organic Compounds by Alkoxyaluminumhydrides. *Synthesis* 1972, 217–234; 177 Zitate]

[Rd 538–M]

Die Synthese stabiler, isolierbarer Cycloalkyne mit 7–12 Ringgliedern unter Einbeziehung von Carbocyclen mit zusätzlichen ungesättigten Gruppen oder aromatischen Ringen und von Cycloalkinen mit Heteroatomen im Ring ist Gegenstand einer Übersicht von H. Meier. Bei cyclischen Acetylenen ist mit Valenzisomerisierungen (transannuläre π -Elektronen-Wechselwirkungen), Isomerisierung zu Allenen und anderen Dienen, besonders bei Synthesen in Gegenwart starker Basen, zu rechnen. Die wesentlichen Synthesewege sind die Eliminierungsreaktionen vom Typ (1)–(3). Die Dehalogenierungen und Dehy-



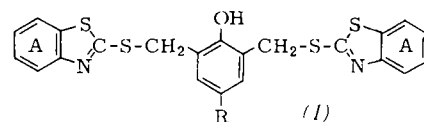
drohalogenierungen an 8-, 9- und 10-gliedrigen Ringen liefern allgemein schlechte Ausbeuten. Relativ neu sind die Photolyse von Bis-tosylhydrazonen und die Thermolyse von Polymethylen-cyclopropanonen. [Synthesewege zu Cycloalkinen mittlerer Ringgröße. *Synthesis* 1972, 235–253; 124 Zitate]

[Rd 539–M]

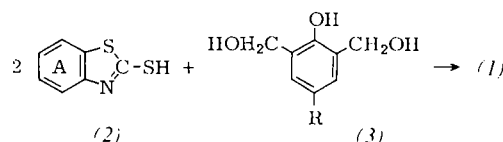
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Als Stabilisierungsmittel für natürlichen und synthetischen Kautschuk werden mit Benzothiazylthioalkylgruppen substituierte Phenole (1) verwendet. R bedeutet Alkyl,



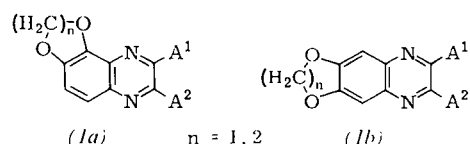
Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl oder Aralkyl; der Kern A kann durch Alkyl, Alkylamino oder Alkoxy und Chlor substituiert sein. Die Verbindungen werden aus (2)



und (3) bei 60 bis 120°C erhalten (Molverhältnis im wesentlichen 2:1). (1) besitzt gute antiozonisierende und antioxidierende Eigenschaften und ist darüber hinaus nicht färbend. [DOS 1694446, Imperial Chemical Industries Ltd., London]

[PR 35–E]

Als Wasserstoffüberträger in photographischen Verfahren, insbesondere als Farbbleichkatalysatoren im Silberfarbbleichverfahren zur Herstellung farbphotographischer Bilder, lassen sich die Chinoxaline (1) verwenden.

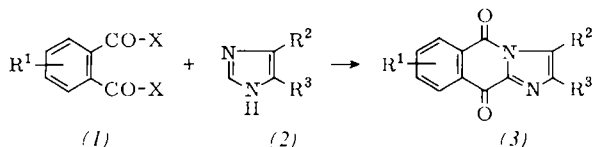


A^1, A^2 = Alkyl (C_1-C_3), höchstens bicyclisches (substituierbares) Alkyl, fünf- oder sechsgliedriger Heterocyclus mit N, O oder S

Der O-haltige Ring ist in 5, 6- (1a) oder 6, 7-Stellung (1b) mit der Chinoxalgruppierung verknüpft. Die neuen Farbbleichkatalysatoren (1) bewirken eine gleichmäßig verlaufende Bleichung aller drei Schichtfarbstoffe eines Mehrschichtmaterials. Bisher bekannte Katalysatoren haben auf Azofarbstoffe verschiedener Konstitution eine sehr unterschiedliche Wirkung. Die Verbindungen (1) haben günstige Redoxpotentiale, gute Löslichkeits- und Aktivitätseigenschaften und bewirken eine günstige Gradation. Ferner werden die Bleichkopplungen zwischen den einzelnen, die Bildfarbstoffe enthaltenden Schichten weitgehend unterdrückt. [DOS 2144298; CIBA-Geigy AG, Basel]

[PR 46–B]

Imidazo-isochinolindione (3) können in glatter Reaktion und in guter Ausbeute durch Umsetzung von Phthal-säurehalogeniden (1) mit Imidazolen (2) in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels und einer Base erhalten werden. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels



R¹ = H, NO₂, Alkyl, Halogen, Alkoxy, (substituiertes) Aryl;
 R², R³ = H, Alkyl, Aryl, Halogen;
 R² + R³ = (substituierter) Benzolring (unter Einschluß der C-Atome
 des Imidazolrings)
 X = Halogen

soll mindestens 4,8, die Paritätskonstante der Base soll maximal 8,7 betragen. Die teilweise bekannten Dione (3) zeigen herbicide Eigenschaften und können sowohl als Totalherbicide als auch zur selektiven Unkrautbekämpfung eingesetzt werden. [DOS 2043649; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 32 · N]

Zur Herstellung transparenter Flaschen geeignete, leicht extrudierbare Kunststoffgemische auf Basis von Polyvinylchlorid mit einer K-Zahl nach Fikentscher von 58 bis 67, gemessen in Dichloräthan, werden erhalten, indem man Vinylchlorid unter einem Partialdruck, der ständig unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des Monomeren bei der Polymerisationstemperatur liegt, in Gegenwart von Polyäthylen mit 0,2 bis 4 Doppelbindungen und/oder 5–30 Methylgruppen pro 1000 C-Atomen sowie einem Schmelzindex von 0,3 bis 40 polymerisiert und dann 0,1 bis 5 Gewichtsteile dieses Produktes, das aus Pfropfpolymeren von Vinylchlorid mit Polyäthylen und unverändertem Polyäthylen besteht, mit 100 Gewichtsteilen Polyvinylchlorid vermischt. Die Gesamtmenge des Polyäthylens in der Mischung beträgt höchstens 2,5 Gew.-%, bezogen auf Polyvinylchlorid. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit können noch 0,5 bis 20 Gew.-% Verstärkungsmittel zugesetzt werden, z.B. Pfropfpolymeren von Polybutadien oder Butadien-Styrol-Copolymeren mit Methylmethacrylat und Styrol oder Methylmethacrylat und Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Styrol und Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Styrol und Äthylmethacrylat. Gute Ergebnisse erhält man auch, wenn anstatt Polyäthylen und Polyvinylchlorid die entsprechenden Copolymeren aus Äthylen und 0,4 bis 6 Mol.-% anderen α -Olefinen oder aus mehr als 80 Gew.-% Vinylchlorid eingesetzt werden. [DOS 2138875; Solvay & Cie., Brüssel]

[PR 29 · C]

NEUE BÜCHER

The Periodic System of Chemical Elements. Von J. W. van Spronsen. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam–London–New York 1969. 1. Aufl., XVI, 368 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. Dfl. 50.—.

Schon seit mehr als einem Jahrzehnt hatte van Spronsen von Zeit zu Zeit interessantes Material zur Geschichte und Vorgeschichte des Periodensystems der chemischen Elemente publiziert, und die Fachwelt wußte, daß 1969 – 100 Jahre nach der Veröffentlichung Dmitri Iwanowitsch Mendelejews – ein größeres Werk aus seiner Feder erscheinen würde. Die Hoffnungen und Erwartungen auf ein neues Standardwerk der Chemiegeschichte wurden nicht enttäuscht, und doch war man überrascht, welche Fülle zusätzlichen Materials der Autor mitzuteilen hatte.

Durch den Aufbau des Buches in zwei Teilen (Part I: General Aspects, S. 7–211; Part II: Specific Aspects, S. 213–355; es folgen ein Personen- und ein Sachregister) ist es ihm gelungen, dieses Material zu verarbeiten, ohne den Leser mit Details zu ersticken; denn der erste Teil gibt einen systematischen Überblick, in den sich alles andere von selbst durch die Querverweise des zweiten Teiles einordnet, und durch die große wissenschaftstheoretische Bedeutung der Suche nach einem System der Elemente und des Ausbaus des Periodensystems stellt er sich als eine Geschichte der Chemie der letzten 200 Jahre dar, und zwar als eine Ideen- und Problemgeschichte.

Für einen Wissenschaftshistoriker nicht überraschend, stellt sich dabei heraus, daß die Idee eines „natürlichen“ Systems der chemischen Elemente geistesgeschichtlich von langer Hand vorbereitet wurde und daß hier keineswegs immer und ausschließlich die Impulse von der Chemie ausgingen oder von vornherein chemisch orientiert waren. Es gibt zwar eine Reihe von Affinitätstabellen im 18. Jahrhundert – auf die van Spronsen nicht näher eingeht (vgl. jedoch A. M. Duncan: Some theoretical aspects of eighteenth-century Tables of Affinity I. *Annals of Science* 18, 177–194 (1962)) –, doch waren umfassende Tafeln eines „natürlichen“ Systems erst nach der Anerkennung der Lavoisierschen antiphlogistischen Chemie möglich, und die ersten finden sich dann auch bald (Döbereiners Triaden, Berzelius' elektrochemisches System usw.), und ein Periodensystem erst, nachdem auf dem Chemikerkongreß von 1860 in Karlsruhe Begriffe wie Atom und Atomgewicht erstmals geklärt wurden. Danach findet sich aber dann gleich eine ganze Reihe solcher Systeme, und die bekannten von Lothar Meyer (1864/1870) und Mendelejew (1869) sind keineswegs die ersten; A. E. Béguyer de Chancourtois (1862), J. A. R. Newlands (1863), W. Odling (1864) und G. D. Hinrichs (1867) waren ihnen teilweise zuvorgekommen. Aber man wußte von-cinander wenig oder gar nichts, und so schreibt van Spronsen mit Recht (S. 135): "It should be clearly understood that Mendeleev's work was so brilliant precisely because he knew nothing of the studies of his contemporaries..."