

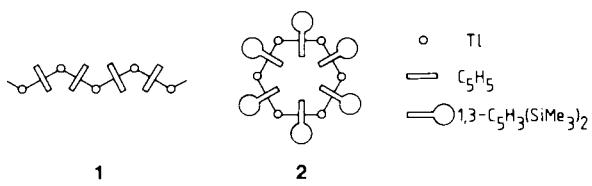
Einwertigkeit in der dritten Hauptgruppe: der EX-Typ im Aufwind

Von Peter Paetzold*

Betrachten wir zunächst die Zweiwertigkeit in der vierten Hauptgruppe, so lässt sich die strukturelle Vielfalt der Verbindungen dort sehr gut bei den Fluoriden EF_2 systematisieren. Die Moleküle CF_2 , SiF_2 , GeF_2 , SnF_2 und PbF_2 sind nur bei genügend hoher Temperatur in der Gasphase stabil. Höher aggregierte Moleküle E_nF_{2n} können durch vorwiegend kovalente E-E- oder durch eher polare E-F-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Ein Beispiel für E-E-Wechselwirkungen ist das flüchtige C_2F_4 mit C-C-Doppelbindung, das bei Raumtemperatur sowohl bezüglich der Disproportionierung in C und CF_4 als auch bezüglich der Polymerisation metastabil ist. Durch E-F-Wechselwirkungen dagegen wird das kristalline Sn_4F_8 stabilisiert, das vier F-Brücken im Achtring aufweist und dessen vier terminal an Sn gebundenen F-Atome lockere Wechselwirkungen mit Sn-Atomen in Nachbarmolekülen eingehen. Auch bei den festen Verbindungen EF_2 kann man kovalente E-E-Wechselwirkungen wie in Poly(tetrafluorethylen) und polare E-F-Wechselwirkungen wie im salzartigen PbF , unterscheiden.

Eine solche Struktursystematik findet sich bei den entsprechenden Verbindungen EX der Elemente der dritten Hauptgruppe in der Oxidationsstufe 1 teilweise wieder. So sind Festkörper mit polaren E-X-Wechselwirkungen unter anderem bei den Halogeniden der schweren Elemente dieser Gruppe (InHal und TlHal) anzutreffen, die in einer verzerrten NaCl-, der CsCl- oder der α -Tl-Struktur kristallisieren. Eine genauere Betrachtung der Abweichungen vom NaCl-Typ, beispielsweise bei InCl, zeigt jedoch, daß auch In-In-Wechselwirkungen eine gewisse Rolle spielen; dasselbe gilt für Tl-Tl-Wechselwirkungen in α -Tl. Bereits erheblich kovalente E-X-Wechselwirkungen treten bei den Cyclopentadieniden In(C₅H₅) und Tl(C₅H₅) im Festkörper auf. Beide bilden Zickzackketten vom Typ 1, bei denen ein C₅H₅-Rest zwei Atome E jeweils pentahapo bindet. Schließlich kann man auch noch die Verbindung Ga[GaCl₄] zu den Festkörpern mit E-X-Verknüpfung rechnen: Den kurzen, vorwiegend kovalenten Bindungen von Ga^{III} im GaCl₄-Tetraeder (218 pm) stehen lange, überwiegend ionogene Ga-Cl-Bindungen von Ga^I gegenüber (318 pm).

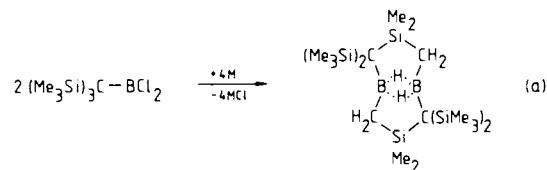
Moleküle vom Typ E_nX_n mit E-X-Wechselwirkungen sind bei Thallium recht gut bekannt. Musterbeispiele sind die



Alkoxide $Tl_4(OR)_4$, Moleküle vom Cuban-Typ mit sich wechselseitig dreifach koordinierenden Tl- und O-Atomen (Punktgruppe T_d). Die Zickzackketten von $Tl(C_5H_5)$ mit *trans*-Anordnung innerhalb eines Tl_4 -Kettenstücks vom Typ I müssen einer *cis*-Anordnung und damit einer Ringbildung

weichen, wenn man eine Seite des Cyclopentadienid-Rests sterisch stark belastet. Dies ist bei $[\text{Ti}_6\{1,3-\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$, einer Sechsringverbindung vom Typ **2** realisiert^[1]. Lehrreich ist das Verhalten des Moleküls AlF in einer Ar-Matrix: Es dimerisiert, wie man es für ein Molekül aus Metall- und Nichtmetall-Einheit erwarten muß, zum Vierring mit F-Brücken und nicht etwa zum Molekül $\text{FAl}=\text{AlF}^{[2]}$.

Bei den Molekülen E_nX_n mit E-E-Bindungen sind zunächst die Dimere E_2X_2 von Interesse. Im Fall von Bor sollte eine aus einer σ - oder einer π -Bindung bestehende Doppelbindung vorliegen, die bei linearem Bau der Kette $X-B=B-X$ einen Triplett-Grundzustand mit symmetrischer Besetzung der orthogonalen π -Orbitale zur Folge hätte. Bei den schwereren Elementen könnte man auch an eine aus zwei π -Bindungen bestehende Doppelbindung mit Singulett-Grundzustand denken. Strukturell charakterisiert sind die Cyclopentadienide (R_5C_5) $EE(C_5R_5)$ ($E = In, Tl; R = PhCH_2$), die *trans* zur E-E-Achse stehende Liganden (Punktgruppe C_2) aufweisen^[31]. Der In-In- bzw. Tl-Tl-Abstand ist mit jeweils 363 pm erheblich länger als im betreffenden Metall (334 bzw. 340 pm), so daß die dimere Struktur mit nur schwachen E-E-Wechselwirkungen wohl vorwiegend sterisch bedingt ist. Das Auftreten eines Moleküls $RB=BR$ ($R = (Me_3Si)_3C$) als Zwischenstufe bei der Reduktion von $RBCl_2$ mit Na/K-Legierung nach Gleichung (a) wird durch die Konstitution des Endprodukts wahrscheinlich gemacht^[41].

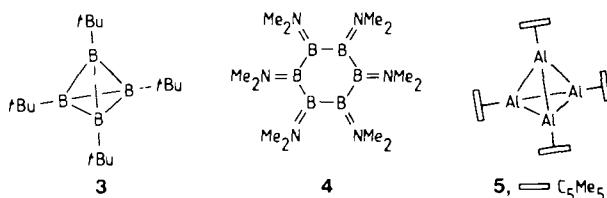


Moleküle vom Typ E_nX_n mit $n > 2$ sind in der Borchemie seit längerem bekannt. Den Strukturen der Moleküle B_4Cl_4 , B_8Cl_8 und B_9Cl_9 liegen geschlossene, durch Dreiecke begrenzte Polyeder zugrunde, und zwar das Tetraeder, das Dreiecksdodekaeder bzw. das dreifach überdachte trigonale Prisma^[5]. Da die Zahl der Polyederkanten größer als die Zahl der zum Gerüstaufbau zur Verfügung stehenden Elektronenpaare ist, handelt es sich um Elektronenmangel-Verbindungen, für deren Beschreibung klassische Valenzstrichformeln mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen nicht zu verwenden sind. Aber auch die für Clustermoleküle mit Elektronenmangel im allgemeinen gültigen Elektronenabzählregeln lassen sich hier nicht anwenden, da diese Regeln $(n + 1)$ -Gerüstelektronenpaare für ein n -eckiges, geschlossenes Polyeder vorsehen, während im vorliegenden Fall nur je n Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Daß die Chloride B_nCl_n trotz dieser „Hyperdefizienz“ an Elektronen stabil sind, hat man auf elektronische Einflüsse der Chlorliganden zurückgeführt. Vor kurzem wurde jedoch die ebenfalls tetraedrisch gebaute Verbindung B_4Bu_4 3 strukturell gesichert, die trotz ihres „Übermangels“ an Elektronen und trotz des Fehlens von Cl-Liganden chemisch recht resistent ist^[6]. Einen strukturbestimmenden elektronischen Einfluß

[*] Prof. Dr. P. Paetzold

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Templergraben 55, W-5100 Aachen

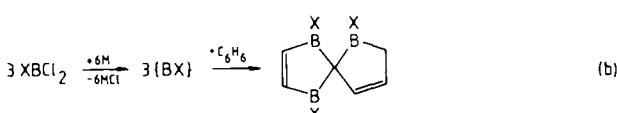
übt dagegen offenbar die Aminogruppe als Ligand am Bor aus: Die Verbindung $B_6(NMe_2)_6$ 4 ist nämlich nicht oktaedrisch aufgebaut, sondern bildet einen Sechsring aus B-Atomen, dessen Doppelbindungen zu den sechs NMe_2 -Gruppen die Oktettregel im Rahmen einer klassischen Valenzstrichformel befriedigen^[7]. Die geschlossenen polyedrisch gebauten Anionen des Typs B_nH^{2-} genügen zwar mit ihren $(n+1)$ -Gerüstelektronenpaaren den Cluster-Elektronenabzählregeln, gehören aber nicht hierher, da das Bor in ihnen weniger als einwertig ist.



Bei den Homologen des Bors weiß man wenig über Moleküle E_nX_n mit E-E-Bindungen. Um so faszinierender ist daher die Isolierung und Charakterisierung des tetraedrisch gebauten Moleküls $[Al_4(C_5Me_5)_4]$ 5 mit pentahapto gebundenen C_5Me_5 -Resten, über die in diesem Heft der *Angewandten Chemie* berichtet wird^[8]. Die Al-Al-Bindungen sind in 5 mit durchschnittlich 277 pm kürzer als im metallischen Aluminium (286 pm). In der Verbindung $[In_6(C_5Me_5)_6]$ dagegen, in der die In-Atome ein zum trigonalen Antiprisma verzerrtes Oktaeder mit jeweils pentahapto gebundenen, propellerartig um die C_3 -Achse des Antiprismas angeordneten Pentadienid-Resten bilden (Punktgruppe S_6)^[9], sind die Metall-Metall-Abstände mit 394–396 pm so viel länger als im Metall (334 pm), daß wohl nur schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen. Erwähnt sei als Beispiel für das Aufblühen der Clusterchemie des Aluminiums das ikosaedrisch gebaute Anion $[Al_{12}iBu_{12}]^{2-}$ (mit allerdings nicht ganz einwertigem Aluminium)^[10].

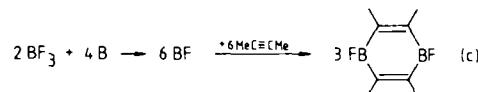
Die „Borylene“, „Aluminylene“, „Gallylene“ etc. (korrekte Namen: Borandiyle, Alandiyle, Gallandiyle) sind als Beispiele für monomere Moleküle EX zum Teil spektroskopisch eingehend untersucht. Die Halogenide EHal (Hal = F, Cl, Br, I) sind in der Gasphase bei höheren Temperaturen stabil gegenüber der Disproportionierung zu E und EHal, (E = B, Al, Ga) oder gegenüber der Kristallisation als festes EHal (E = In, Tl). Strukturuntersuchungen an den Cyclopentadieniden In(C_5H_5), In(C_5Me_5) und Tl(C_5H_5) in der Gasphase zeigen, daß der Ligand auch hier pentahapto an E gebunden ist (Punktgruppe C_{5v}).

Versuche, Borandiyle oder Alandiyle EX in Lösung zur Reaktion zu bringen, gehen entweder von der bis jetzt unbewiesenen Bildung solcher Teilchen in Lösung, etwa bei der Enthalogenierung von $XEHal_2$ mit Alkalimetallen aus, oder die Moleküle EX werden bei hoher Temperatur in der Gasphase erzeugt, abgeschreckt und anschließend umgesetzt. Die Reduktion von iPr_2NCl_2 mit Na/K-Legierung in aromatischen Kohlenwasserstoffen führt zu einer Vielzahl unerwarteter Produkte, beispielsweise in Benzol zu einem Tri-

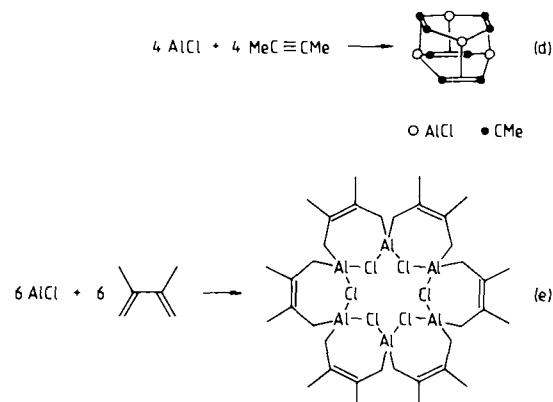


boraspiro[4.4]nonan^[11] [Gl. (b)]. Diese Produkte lassen sich mit einer Spaltung des Arens durch das reaktive Borandiyl BX erklären (X = $NiPr_2$).

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß man durch Überleiten von BF_3 über Bor bei 2000 °C das Molekül BF gewinnen und anschließend bei tiefer Temperatur mit B_2F_4 , CO, PF_3 und Alkinen umsetzen kann. So erhält man mit 2-Butin nach Gleichung (c) ein Diboracyclohexadien^[12].

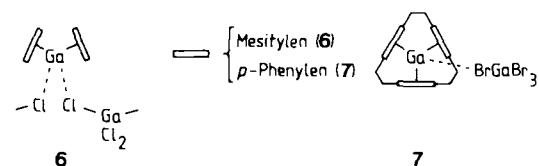


Für das Studium der Reaktionen von AlCl war es ein Glücksfall, daß dieses bei knapp 1000 °C aus HCl und Al gewinnbare Alandiyl bei tiefer Temperatur in einer Mischung aus Toluol und Diethylether metastabil zu halten ist, auch wenn nicht klar ist, mit welcher Komponente der Lösung AlCl wechselwirkt^[13]. Ähnlich wie BF ergibt auch AlCl mit 2-Butin ein Dimetallacyclohexadien, doch lagern sich hier zwei Sechsring-Einheiten so übereinander, daß die Al-Atome der einen jeweils dihapto an eine Doppelbindung der anderen gebunden sind [Gl. (d)]^[14]. An 2,3-Dimethylbutadien addiert AlCl so, daß hexamere cyclische Einheiten entstehen, in denen je zwei Al-Atome durch eine C_4 -Kette und ein Chloratom, im Sinne einer S_6 -Achse abwechselnd oben und unten liegend, verbrückt werden^[15] [Gl. (e)].



Schließlich kann man das Cl-Atom von AlCl in Lösung substituieren. Die Einwirkung von $Mg(C_5Me_5)_2$ führt zum erwähnten Tetraaluminatetrahedran $Al_4(C_5Me_5)_4$, einer Verbindung, die eine interessante Folgechemie verspricht.

Einwertiges Gallium läßt sich stabilisieren, indem man es an ein, zwei oder gar drei aromatische Sechsringe jeweils hexahapto bindet. Noch freie Valenzen werden durch Wechselwirkungen zu einem oder mehreren Halogenatomen benachbarter Einheiten $Ga^{III}Cl_4$ oder $Ga^{III}Br_4$ abgesättigt, wobei die Abstände zwischen Hal und Ga^I in der Regel gut 100 pm länger sind als die zwischen Hal und Ga^{III}. Durch



Verknüpfen von Ga^{I} -Zentren mit zwei GaCl_4 -Einheiten können kettenartige Verbände entstehen, wie im Fall von Bis(η^6 -mesitylen)gallium(I)-tetrachlorogallat(III) **6**^[16], doch sind auch molekulare Verbände wohlbekannt wie beim [2.2.2] Paracyclophan-Komplex **7**, in dem die Lote von den Ga-Atomen auf die Mittelpunkte der ethylenverbrückten *p*-Phenlen-Einheiten nahezu coplanar angeordnet sind^[17].

Betrachtet man die Menge an vorhandener Information, so mögen die Borandiyle, Alandiyle und Gallandiyle, verglichen mit den Carbenen, Silandiylen und Germanidiylen, Waisenknaben sein. In ihrer unorthodoxen Reaktivität und ihrer strukturellen Vielfalt entpuppen sie sich gegenüber den Musterknaben der vierten Hauptgruppe jedoch immer mehr als Enfants terribles.

[1] S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 328 (1987) C 1.
 [2] R. Ahlrichs, L. Zhengyan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 155.
 [3] a) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Bömer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 789; b) H. Schumann,

C. Janiak, F. Görilitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 243.
 [4] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* 102 (1990) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 899.
 [5] J. A. Morrison in J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams (Hrsg.): *Advances in Boron and the Boranes*, VCH, Weinheim 1988, S. 151.
 [6] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* 103 (1991) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 173.
 [7] H. Nöth, H. Pommerning, *Angew. Chem.* 92 (1980) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 482.
 [8] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 103 (1991) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 5.
 [9] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, I. Victoriano, *Organometallics* 8 (1989) 346.
 [10] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* 103 (1991) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 179.
 [11] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 741.
 [12] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585.
 [13] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2895.
 [14] H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Matthes, *Angew. Chem.* 98 (1986) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 921.
 [15] C. Dohmeier, R. Matthes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 358.
 [16] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3381.
 [17] H. Schmidbaur, R. Hayer, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 338.