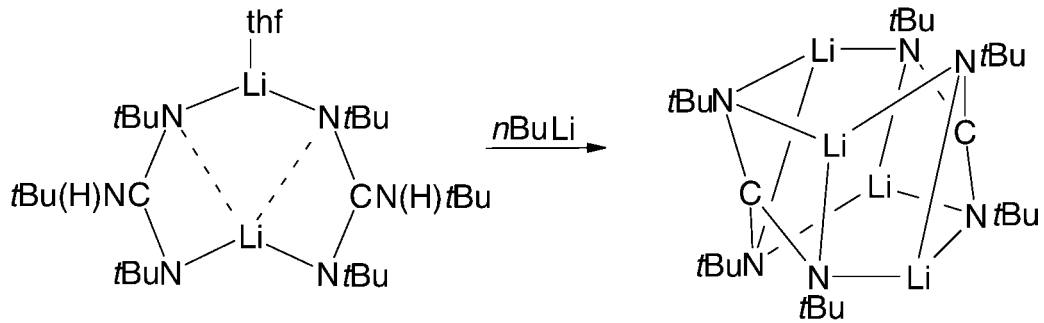
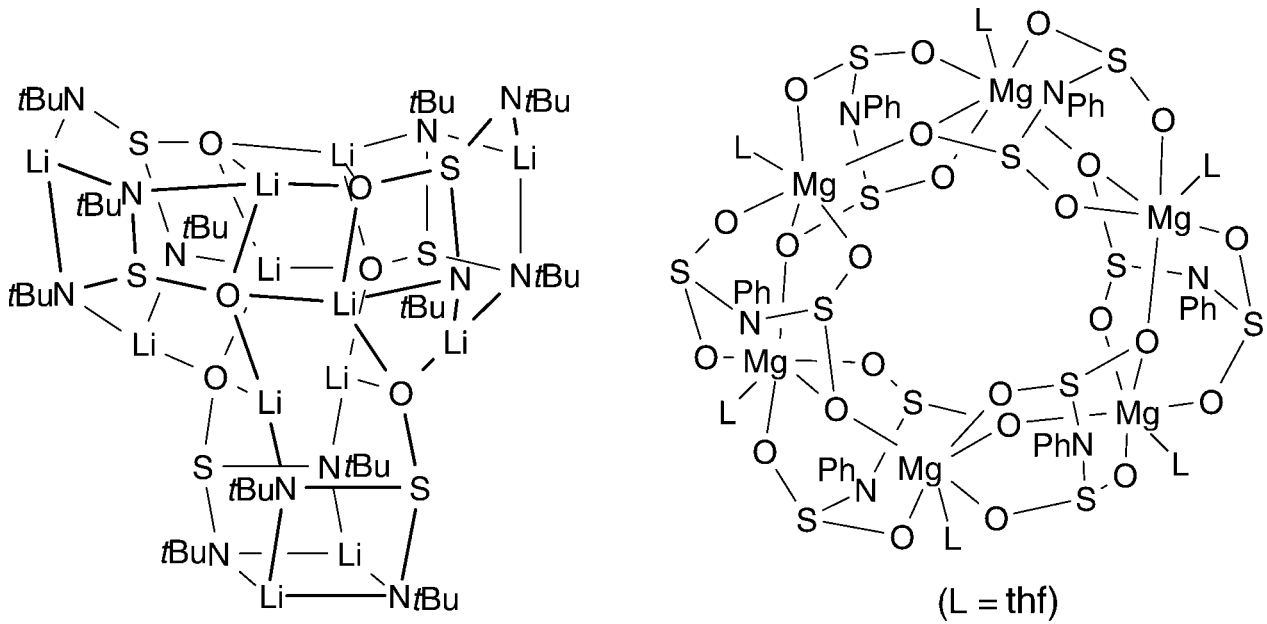


Imido-Anionen

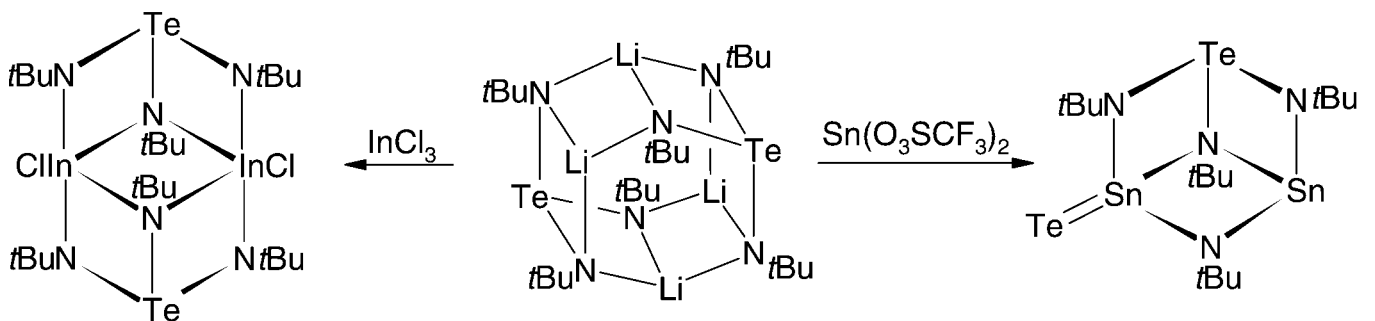
Synthese



Strukturen



Verhalten als Liganden



Imido-Analoga einfacher Oxoanionen: ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen

Justin K. Brask und Tristram Chivers*

Oxoanionen der p- und d-Block-Elemente wie SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und CrO_4^{2-} sind weit verbreitet. Der vollständige oder teilweise Ersatz der Oxogruppen durch isoelektronische Imidogruppen (NR) führt zu homoleptischen Polyimido-Anionen $[\text{E}(\text{NR})_x]^{z-}$ bzw. heteroleptischen Imidooxo-Anionen mit der allgemeinen Formel $[\text{O}_y\text{E}(\text{NR})_{x-y}]^{z-}$ (E = Hauptgruppenelement oder Übergangsmet-

tall). Die Alkalimetallverbindungen dieser neuen Anionenklasse bilden ternäre bzw. quaternäre Cluster. Ihre Strukturen kann man sich durch die Selbstorganisation von Bausteinen entstanden denken. Die Kenntnis der zur Steuerung dieses Prozesses wichtigen Faktoren sollte das Design funktioneller Materialien mit spezifischen Eigenschaften ermöglichen. Außerdem sind diese Anionen als mehrzäh-

nige Liganden mit speziellen elektronischen und stereochemischen Eigenschaften von Interesse, die ein neues Gebiet der Koordinationschemie eröffnen könnten.

Stichwörter: Clusterverbindungen • Hauptgruppenelemente • Isoelektronische Analoga • Koordinationschemie • Übergangsmetalle

1. Einleitung

Das Prinzip der isoelektronischen Moleküle, das von Langmuir erstmals formuliert wurde,^[1] ist ein einfaches und besonders in der Anorganischen Chemie nützliches Konzept. Es wird häufig zusammen mit den Regeln der Valenzelektronenpaar-Abstoßung bei der Vorhersage der räumlichen Gestalt eines Moleküls mit zentralem p-Block-Element genutzt und liegt auch den für die Vorhersage der Strukturen von Übergangsmetallclustern^[2] und Elektronenmangelverbindungen der Hauptgruppenelemente sehr hilfreichen Wade-Regeln^[3] zugrunde. Oft wurde die erste Synthese einer Verbindung durch die Existenz eines isoelektronischen Analogons initiiert. Bei isoelektronischen Molekülen ist außerdem vielfach eine auffallende Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zu beobachten.

Die NR-Gruppe (R = H, Alkyl, Aryl) ist isoelektronisch zur Oxogruppe, wobei der organische Rest R die Eigen-

schaften dieser isoelektronischen Analoga signifikant beeinflussen kann. So sind CO_2 und $\text{C}(\text{NR})_2$ monomere Verbindungen mit Mehrfachbindungen; aber bei Normalbedingungen ist Kohlendioxid gasförmig, während *N,N'*-Dialkylcarbodiimide flüssig sind. Ein weiteres anschauliches Beispiel: Tellurdioxid $(\text{TeO}_2)_\infty$ hat eine dreidimensionale Polymerstruktur,^[4] das Tellurdiimid $t\text{BuNTe}(\mu\text{-}Nt\text{Bu})_2\text{TeN}t\text{Bu}$ ist dagegen ein Dimer.^[5] Die Imidogruppe ist ein vielseitig verwendbarer Baustein zum Aufbau von Clustern, wie am Beispiel der Iminoalane $(\text{RAINR}')_n$ gezeigt werden kann. Diese Verbindungen weisen je nach Raumbedarf der Gruppen R und R' eine Cubanstruktur ($n = 4$), eine hexagonalprismatische ($n = 6$) oder eine komplexere Struktur ($n = 7, 8$) auf.^[6] Interessanterweise bilden die in der Industrie wichtigen, zu den Iminoalanen isoelektronischen Alkylalumoxane $(\text{RAIO})_n$ noch größere Cluster, z. B. ein Nonamer (R = *t*Bu).^[7a,b] DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass ein Dodecamer (R = Me, $n = 12$), durch Dimerisierung zweier hexagonaler Prismen entstanden, das stabilste Oligomer ist.^[7c]

Oxoanionen mit der allgemeinen Formel $[\text{EO}_x]^{z-}$ (E = p- oder d-Block-Element) sind in nahezu allen Bereichen der Chemie und auch im Alltag anzutreffen. Der vollständige oder teilweise Austausch der Oxo- gegen Imidogruppen führt zu einer neuen Klasse von Anionen, z. B. zu Polyimido-Anionen $[\text{E}(\text{NR})_x]^{z-}$ oder zu Imidooxo-Anionen mit der allgemeinen Formel $[\text{O}_y\text{E}(\text{NR})_{x-y}]^{z-}$. Zudem können die Oxogruppen in den heteroleptischen Systemen durch Thio- oder Selenidogruppen ersetzt werden.

[*] Prof. T. Chivers, Dr. J. K. Brask^[†]
Department of Chemistry
University of Calgary
Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-289-9488
E-mail: chivers@ucalgary.ca

[†] Neue Adresse:
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139-4307 (USA)

Die ersten homoleptischen Polyimido-Anionen der p- und d-Block-Elemente, $[\text{S}(\text{NH})_4]^{2-}$ und $[\text{Te}(\text{NH})_3]^{2-}$, wurden als Kaliumsalze vor mehr als dreißig Jahren erhalten, allerdings nur durch Elementaranalyse charakterisiert.^[8] In den achtziger Jahren wurden von den Gruppen von Lappert und Veith die Lithiumverbindungen von $[\text{P}(\text{NMes}^*)_2]^{-[9]}$ bzw. $[\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_3]^{2-}$ ^[10] synthetisiert, aber die Strukturen wurden nicht bestimmt. 1989 beschrieben Wilkinson et al. zum ersten Mal die Struktur eines Vertreters dieser Klasse von Clustern:^[11] Das Grundgerüst des dimeren Komplexes $[\text{Li}_2\{\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_4\}]_2$ besteht aus einer zentralen hexagonalprismatischen $\text{Li}_4\text{W}_2\text{N}_6$ -Einheit. Im letzten Jahrzehnt wurden diese ternären Clustersysteme und ihre verwandten quaternären Systeme, die Alkalimetallverbindungen der Imidooxo-Anionen der p-Block-Elemente, eingehend untersucht. Ihre Strukturen kann man sich durch die Selbstorganisation von Bausteinen entstanden denken. Diese Anionen sind aber nicht nur wegen ihrer Strukturen interessant, sondern auch als mehrzählige Liganden mit neuartigen elektronischen und stereochemischen Eigenschaften. Obgleich neutrale Imido-Übergangsmetall-Komplexe ausführlich untersucht wurden,^[12] hat man merkwürdigerweise den Polyimido-Anionen der p-Block-Elemente mehr Beachtung geschenkt als ihren Pendants mit d-Block-Metallen, wie die in Tabelle 1 bzw. 2 angeführten Beispiele zeigen. Im Folgenden werden zunächst Methoden zur Synthese der oben erwähnten Anionen beschrieben. Anschließend stehen die Strukturprinzipien, die bei der Clusterbildung eine Rolle spielen, und das Komplexierungsverhalten der Anionen im Mittelpunkt des Interesses. Erst kürzlich zusammenfassend dargestellte Aspekte der Chemie der Polyimido-Anionen von Elementen der Gruppen 15 und 16^[13, 14] werden dabei nicht berücksichtigt.

2. Synthesestrategien

Zur Herstellung von Polyimido- und Imidooxo-Systemen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Darunter haben sich drei als besonders effektiv erwiesen: die Deprotonierung von Amidokomplexen, die Transaminierung und die nucleophile Addition. Auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden gehen wir im Folgenden näher ein.

2.1. Die Metallierung primärer Amidokomplexe

Die Metallierung von Verbindungen mit primären Amidogruppen NHR ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) ist wahrscheinlich die naheliegendste Möglichkeit, Polyimido-Anionen der p- oder d-Block-Elemente zu synthetisieren. Und in der Tat wurde der erste eindeutig charakterisierte Komplex mit einem Polyimido-Anion durch Monolithierung von $\text{Mes}^*\text{N}=\text{P}(\text{NHMe}^*)$ mit $n\text{BuLi}$ hergestellt [Gl. (a), $\text{Mes}^* = 1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$].^[9] Die verwandten Komplexe



$[(\text{L})\text{Li}\{\text{P}(\text{NR})(\text{NR}')\}]_n$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$, $\text{R}' = \text{CPh}_3$, $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$, $n = 1$;^[19] $\text{R} = \text{Mes}^*$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ oder 1-Adamantyl (1-Ad), $n = 2$;^[19] $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}$, $\text{L} = \text{thf}$, $n = 2$ ^[20]) und $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{P}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]$ (durch Magnesierung mit MgBu_2 hergestellt),^[20] die ebenfalls Bisimidophosphor(III)-Monoanionen enthalten, wurden in der Folge ebenfalls nach dieser Methode synthetisiert. Bemerkenswert ist, dass die Reihenfolge der Zugabe der Reagentien den Verlauf dieser Lithierungen manchmal beeinflusst. So wird durch die Zugabe der Amidoimidover-

Tristram Chivers wurde 1940 in Bath, Großbritannien, geboren. Er erhielt 1961 seinen BSc in Chemie an der University of Durham (Großbritannien) und 1964 seinen PhD an der gleichen Universität für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Pentafluorphenylbor-Chemie bei R. D. Chambers. Als Postdoktorand beschäftigte er sich bei R. E. Dessy an der University of Cincinnati mit metallorganischer Elektrochemie (1964/1965) und bei N. L. Paddock an der University of British Columbia in Vancouver mit anorganischen Ringsystemen (1967–1969). Von 1965 bis 1967 war er Tutorial Fellow an der University of Sussex. Im Jahr 1969 kam er an die University of Calgary und wurde 1978 zum Professor ernannt. Im Zentrum seiner Forschungsinteressen liegt die Chemie der Hauptgruppenelemente. Er ist seit 1991 Fellow der Royal Society of Canada und wurde unter anderem mit dem Alcan Award (1987) und dem E. W. R. Steacie Award (2001) der Canadian Society for Chemistry sowie dem Main Group Element Chemistry Award der Royal Society of Chemistry (1993) ausgezeichnet.

Justin Kirkegaard Brask wurde 1973 in Aarhus, Dänemark, geboren und lebte ab 1977 in Banff, Kanada. Er schloss 1996 sein Chemiestudium mit „first class honours“ an der University of Calgary ab. Unter Anleitung von Prof. T. Chivers fertigte er dort auch seine Doktorarbeit auf dem Gebiet der Hauptgruppenelement-Chemie an und erhielt 2000 seinen PhD. Als NSERC-Stipendiat forscht er zurzeit am Massachusetts Institute of Technology, USA, in der Gruppe von Prof. C. C. Cummins auf dem Gebiet hochreaktiver Komplexe der frühen Übergangsmetalle.



T. Chivers



J. K. Brask

Tabelle 1. Polyimido- und Imidooxo/chalkogenido-Anionen von p-Block-Elementen.

Gruppe im PSE	Polyimido- oder Imidooxo/chalkogenido-Ion	entsprechendes Oxoanion	E oder X
14		Carbonat CO ₃ ²⁻ Metasilicat SiO ₃ ²⁻	C ^[15, 16] Si ^[10]
14		Orthosilicat SiO ₄ ⁴⁻	[17]
15		Nitrit und -analoga EO ₂ ⁻	N ^[18] P ^[9, 19-21] As ^[22, 23] Sb ^[24, 25] Bi ^[25]
15		Arsenit AsO ₃ ³⁻ Antimonit SbO ₃ ³⁻	As ^[26] Sb ^[27]
15		Metaphosphat PO ₃ ⁻	NR ^[28] S ^[29] Se ^[29]
15		Phosphat PO ₄ ³⁻	[30]
16		Sulfit SO ₃ ²⁻ Selenit SeO ₃ ²⁻ Tellurit TeO ₃ ²⁻	S ^[31] Se ^[32] Te ^[33]
16		Sulfit SO ₃ ²⁻	NR ^[34, 35] O ^[36]
16		Disulfit S ₂ O ₅ ²⁻	[35]
16		Sulfat SO ₄ ²⁻	[37]
16		Sulfat SO ₄ ²⁻	NR ^[38] O ^[39]

bindung *t*BuNHP(μ -*Nt*Bu)₂PNH*t*Bu zum Alkylolithiumreagens das solvensfreie Tetramer [LiP(*Nt*Bu)₂]₄ erhalten, wohingegen die Zugabe des Lithiumreagens zur Amidoimido-Verbindung zum Addukt [LiP(*Nt*Bu)₂]₄ · 0.25 P₄(*Nt*Bu)₆ führt.^[21]

Auch Polyimido-Analoga des Metaphosphat-Ions PO₃⁻ wurden auf diesem Weg aus den entsprechenden Amidoverbindungen hergestellt. Die Lithiierung von (Mes^{*}N)₂P(NH-Mes^{*}) mit *n*BuLi in THF lieferte das Ionenpaar [(thf)₄Li][P(NMes^{*})₃] mit dem homoleptischen Ion [P(NMes^{*})₃]⁻.^[28] Durch Metallierung von (*t*BuNH)(E)-P(μ -*Nt*Bu)₂P(E)(NH*t*Bu) (E = S, Se) mit zwei Äquivalenten MN(SiMe₃)₂ (M = Na, K) wurden die Dimere [(thf)₂Na{EP(*Nt*Bu)₂}]₂ bzw. die Polymere [(thf)_xK{EP(*Nt*Bu)₂}]_∞

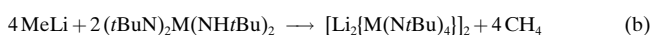
Tabelle 2. Polyimido- und Imidooxo-Anionen von d-Block-Elementen.

Gruppe im PSE	Polyimidoübergangsmetallat	entsprechendes Oxoanion	M oder X
5		Niobat NbO ₄ ³⁻	[40]
6		Chromat CrO ₄ ²⁻ Molybdat MoO ₄ ²⁻ Wolframat WO ₄ ²⁻	Cr ^[41] Mo ^[42] W ^[11, 42]
7		nicht bekannt	Tc ^[43] Re ^[44]
7		Manganat MnO ₄ ²⁻	[45]
7		Perrhenat ReO ₄ ⁻	NR ^[11, 46] O ^[44]

(E = S, x = 1; E = Se, x = 1.5) hergestellt, welche die isoelektronischen Imidothio- [SP(*Nt*Bu)₂]⁻ bzw. Imidoselenido-Ionen [SeP(*Nt*Bu)₂]⁻ enthalten.^[29]

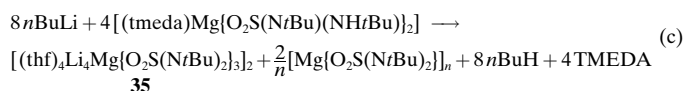
Die Lithiierung eignet sich auch zur effektiven Synthese von Polyimido-Anionen von Elementen der Gruppe 14. Der Trisimidocarbonat-Komplex [(thf)₃Li₂{C(NPh)₃}]₂^[15] und der Trisimidometasilicat-Komplex [Li₂{Si(*Nt*Bu)₃}]_n^[10] sind durch die Umsetzung von PhN=C(NHPh)₂ mit *n*-Butyllithium bzw. von (*t*BuNH)₂Si(μ -*Nt*Bu)₂Si(NH*t*Bu)₂ mit Methyllithium in den entsprechenden Molverhältnissen zugänglich. Die resultierenden Dianionen [E(NR)₃]²⁻ (E = C, Si) sind isoelektronisch zu CO₃²⁻ und SiO₃²⁻.

Die meisten bekannten Polyimido-Anionen der d-Block-Metalle (Tabelle 2) wurden durch Lithiierung erhalten. Die Dilithiumverbindungen der homologen tetraedrischen [M(*Nt*Bu)₄]²⁻-Ionen mit einem Metall der Gruppe 6 (M = Cr, Mo, W) wurden durch Lithiierung von (*t*BuN)₂M(NH*t*Bu)₂ synthetisiert [Gl. (b)].^[11, 41, 42] Das isoelektronische Tetrakisimidoperrhenat-Ion, Teil des Komplexes [(tmeda)-Li{Re(*Nt*Bu)₄}], wurde auf ähnliche Weise aus (*t*BuN)₃-Re(NH*t*Bu) hergestellt.^[11, 46] Die Umsetzung von [(thf)₂Li]₂[Nb(NMes)₃(NHMes)] mit einem Äquivalent *t*BuLi führte zu [(thf)₄Li₃{Nb(NMes)₄}]^[40]

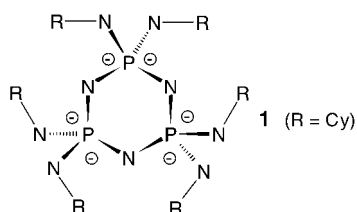


Auch für die Herstellung von Imidooxo-Anionen ist die Deprotonierung von Amidokomplexen geeignet. Insbesondere die Schwefelsäurediamide O₂S(NHR)₂ (R = *i*Pr, *t*Bu) wurden als Edukte für Bisimidosulfat-Ionen verwendet, z. B. bei der Synthese von [Li₂{O₂S(*Ni*Pr)₂}]_n und [(thf)Li₂{O₂S(*Nt*Bu)₂}]_n, bei der eine Dilithiierung mit *n*BuLi erfolgte.^[39b] Die Reaktion von O₂S(NH*t*Bu)₂ mit einem Äquivalent Dibutylmagnesium wiederum lieferte den Amidoimidosulfatkomplex [(tmeda)Mg{O₂S(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)₂}]₂. Die Deprotonierung

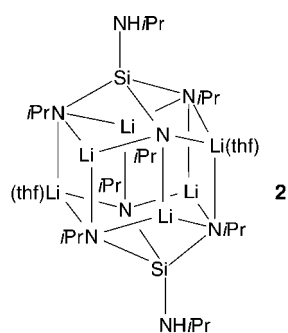
dieses Komplexes mit *n*BuLi in THF führte zu [(thf)₄Li₄Mg{O₂S(N*t*Bu)₂}]₃ [Gl. (c)].^[39a]



Auch Mehrfachlithierungen wurden erfolgreich durchgeführt. So konnte das Hexakisimido-*c*-triphosphazen-Hexaanion [NP(NCy)₂]₃⁶⁻ **1** (Cy = Cyclohexyl) durch Umsetzung

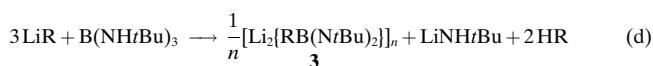
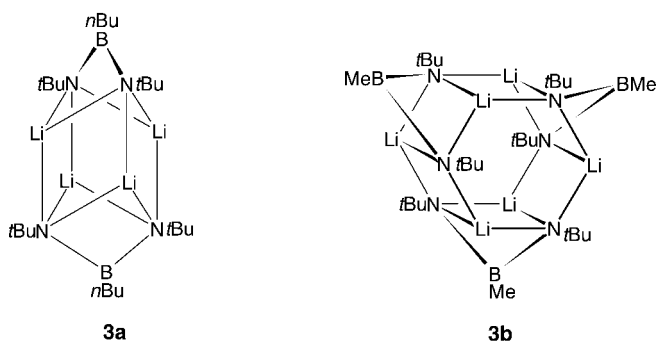


der entsprechenden Amidoverbindung [NP(NHCy)₂]₃ mit sechs Äquivalenten *n*BuLi in TMEDA/Toluol synthetisiert und in Form des dimeren Komplexes [(thf)₂Li₆{NP(NCy)₂}]₃ durch Umkristallisieren aus THF/Hexan erhalten werden.^[47] Das vermutete Intermediat [NP(NCy)(NHCy)]₃³⁻ konnte jedoch nur durch Umsetzung von [Li₆{NP(NCy)₂}]₃ mit drei Äquivalenten *n*BuOH und nicht durch Trilithierung von [NP(NHCy)₂]₃ mit *n*BuLi erhalten werden.^[48]

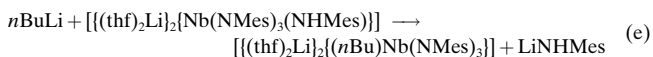


In vielen Fällen verläuft die Mehrfachlithierung von Amidoverbindungen allerdings unvollständig. So entsteht bei der Reaktion von Si(NH*i*Pr)₄ mit *n*BuLi im Überschuss der dimeren Komplex [(thf)Li₃{Si(N*i*Pr)₃(NH*i*Pr)}]₂ **2**.^[17] Bei Amidoderivaten von Elementen der Gruppe 13 hatte die unvollständige Lithierung un-

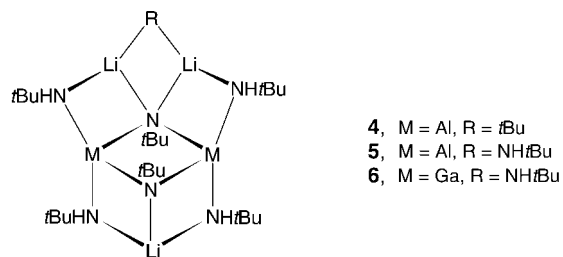
vorhergesehene, interessante Folgen. So erhielt man beim Versuch, das Trisaminoboran B(NH*t*Bu)₃ mit einem Alkyl-lithiumreagens vollständig zu lithieren, nicht das erwartete Trisimidoorthoborat-Ion [B(N*t*Bu)₃]³⁻, sondern die Dilithiumboraamidinate **3** [Gl. (d)].^[49] Die Alkyl-lithiumverbin-



dung fungiert in diesem Fall sowohl als Nucleophil, das eine *tert*-Butylaminogruppe am Boratom ersetzt, wie auch als Deprotonierungsmittel. Eine ähnliche Reaktion trat bei einem Amidoniob-System auf [Gl. (e)].^[50] Zwar wurden Alkyl- und Arylboraamidinate durch die Dilithierung von Diaminoboranen RB(NHR')₂ bereits hergestellt,^[51] aber dieser neue Zugang zu Bor-Analoga von Amidinaten hat den Vorteil, dass vorher keine Alkyldihalogenborane synthetisiert werden müssen.



Die schwereren Elemente der Gruppe 13 bilden dimere Tris(alkylamido)komplexe [M(NH*t*Bu)₃]₂ (M = Al, Ga), wobei partiell lithierte Komplexe als Template für die Anlagerung monomerer oder dimerer Alkyl-lithium- oder Lithiumalkylamidreste fungieren.^[52] Beispielsweise lieferte die Behandlung von [Al(NH*t*Bu)₃]₂ mit *n*-Butyl-, *tert*-Butyl- oder Methyl-lithium im Überschuss die Addukte [Li₃{Al₂(N*t*Bu)₃(NH*t*Bu)₃}] · (*n*BuLi)₂,^[52a] [Li{Al(N*t*Bu)(NH*t*Bu)₂}]₂ · *t*BuLi **4** bzw. [Li{Al(N*t*Bu)(NH*t*Bu)₂}]₂ · LiNH*t*Bu **5**.^[52b] Durch

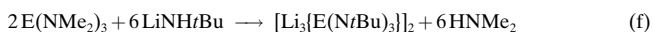


die Reaktion von [Ga(NH*t*Bu)₃]₂ mit drei Äquivalenten *tert*-Butyllithium wurde der verwandte Galliumkomplex [Li{Ga(N*t*Bu)(NH*t*Bu)₂}]₂ · LiNH*t*Bu **6** erhalten.^[52b] Die solvensfreien Formen von *n*-Butyllithium und Lithium-*tert*-butylamid sind im festen Zustand hexamer bzw. octamer.^[53, 54]

2.2. Transaminierungen

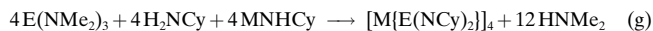
Wright et al. haben die Vielseitigkeit von Transaminierungen bei der Synthese homoleptischer Polyimido-Anionen von Elementen der Gruppe 15 aufgezeigt.^[22-25, 26a, 27] Bei dieser Methode werden Reagentien vom Typ E(NMe₂)₃ (E = As, Sb, Bi) mit primären Aminen und/oder Metallamiden der *s*-Block-Elemente umgesetzt.

Solvensfreie Komplexe der Trisimido-Analoga von Arsenit und Antimonit wie [E(N*t*Bu)₃]³⁻ (E = As bzw. Sb) wurden in guten Ausbeuten nach Gleichung (f) erhalten, wenn Hexan



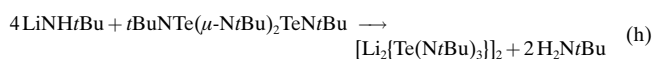
als Lösungsmittel verwendet wurde.^[26a, 27b] In THF verlief die Reaktion unter Bildung der solvenshaltigen Dimere [(thf)Li₃{Sb(NR)₃}]₂ (R = CH₂CH₂Ph, 2,4-(MeO)₂C₆H₃).^[27] Interessanterweise treten in [(Me₂NH)Li₃{Sb(NCy)₃}]₂ zwei durch Transaminierung erzeugte HNMe₂-Moleküle als Sol-

vatliganden auf.^[27b] Dagegen lieferte die Umsetzung von $E(NMe_2)_3$ mit einer 1:1-Mischung aus Cyclohexylamin und MNHCy ($M = Li, Na$) die Alkalimetallverbindungen der Monoanionen $[E(NCy)_2]^-$ ($E = As, Sb$) [Gl. (g)],^[22–24] die isoelektronische Analoga der Oxoanionen der Nitrit-Reihe sind (siehe Tabelle 1). Auf ähnliche Weise wurde das $[Bi(NtBu)_2]^-$ -Ion in Form des dimeren THF-Solvats $[(thf)Li\{Bi(NtBu)_2\}]_2$ synthetisiert.^[25]

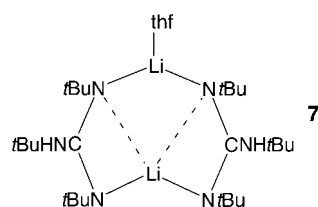


2.3. Nucleophile Addition

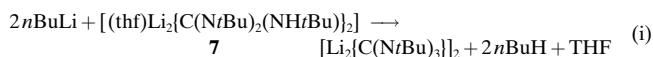
Die nucleophile Addition primärer Amidolithiumreagentien an Heteroallene (oder ihre Gruppe-16-Analoga) mit anschließender Deprotonierung ist eine effiziente Methode zur Herstellung homoleptischer Polyimido-Anionen und heteroleptischer Imidooxo-Anionen von Elementen der Gruppen 14 und 16. So konnte der Trisimidotellurit-Komplex $[Li_2\{Te(NtBu)_3\}]_2$ aus dem dimeren Tellur(IV)-diimid $tBuN\text{-}Te(\mu\text{-}NtBu)_2\text{-}TeNtBu$ und vier Äquivalenten $LiNHtBu$ erhalten werden, wobei das Lithiumreagens sowohl als Nucleophil als auch als Base reagierte [Gl. (h)].^[33a] Analog ließen sich die



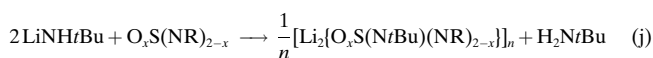
leichteren Homologe $[E(NtBu)_3]^{2-}$ ($E = S, Se$) aus den entsprechenden monomeren Diimiden $E(NtBu)_2$ herstellen.^[31, 32] Die Methode wurde auch bei der Synthese des Tetrakisimidosulfat-Dianions $[S(NtBu)_4]^{2-}$ angewendet, indem man das Schwefel(VI)-triimid $S(NtBu)_3$ mit zwei Äquivalenten $LiNHtBu$ umsetzte.^[37] Die analoge



Reaktion von N,N' -Di-*tert*-butylcarbodiimid mit $LiNHtBu$ führte zum Amidoimidokomplex **7**. Allerdings musste hier die stärkere Base $nBuLi$ eingesetzt werden, um diesen zum Trisimidocarbonat-Ion zu deprotonieren [Gl. (i)].^[16]

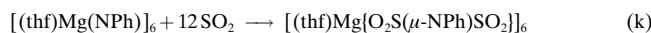
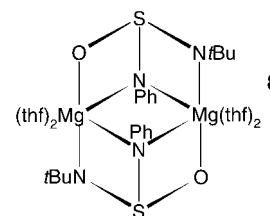


Mit dieser Methode konnten auch heteroleptische Imidooxo-Anionen einfach synthetisiert werden. So erhielt man durch die Umsetzung von Sulfinyliminen $RNSO$ ($R = tBu, Me_3Si$) oder Schwefeldioxid mit zwei Äquivalenten $LiNHtBu$ Lithiumkomplexe der Imidooxosulfat-Dianionen $[OS(NtBu)(NR)]^{2-}$ ^[34] bzw. $[O_2S(NtBu)]^{2-}$ ^[36] [Gl. (j), $x = 1$: $R = tBu, SiMe_3, n = 6$; $x = 2$: n ist nicht bekannt].



Als Imid-Transferreagens wurde $[(thf)Mg(NPh)]_6$ ^[55] in nucleophilen Additionen erfolgreich verwendet. So wurde

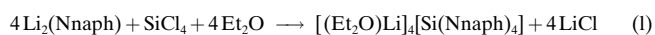
der „Liegstuhl“-Cluster $[(thf)_2Mg\{OS(NtBu)(NPh)\}]_2$ **8** aus ihm und $tBuNSO$ in THF hergestellt.^[35] Besonders bemerkenswert ist die Synthese der Magnesiumverbindung des Imidodisulfat-Ions $[PhN(SO_2)_2]^{2-}$ aus $[(thf)Mg(NPh)]_6$ und SO_2 [Gl. (k)], bei der zum ersten Mal eine zweifache Insertion von Schwefeldioxid in eine einzige Funktionalität nachgewiesen wurde.^[35]



2.4. Weitere Synthesemethoden

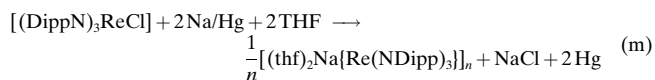
Die in den Abschnitten 2.1–2.3 vorgestellten Methoden wurden zur Synthese des überwiegenden Teils bekannter Polyimido- und Imidooxo-Anionen der p-Block-Elemente und der Übergangsmetalle genutzt. Einige wichtige Verbindungen dieses Typs wurden jedoch auf anderen Wegen hergestellt.

Bei der Synthese der Tetralithiumverbindung des Tetrakisimidooxosulfat-Ions $[Si(Nnaph)_4]^{4-}$ diente das Dilithiumimid $Li_2(Nnaph)$ ^[56] als Ausgangsverbindung [Gl. (l)], $naph = \alpha$ -Naphthyl.^[17] Das isoelektronische $[P(Nnaph)_4]^{3-}$ -Ion ist



ein Teil des Ionenpaarkomplexes $[(thf)_4Li][(thf)_4Li_2\{P(Nnaph)_4\}]$, der überraschend bei der Umsetzung von P_2I_4 mit α -Naphthylamin in THF/ NET_3 und der anschließenden Zugabe von $nBuLi$ erhalten wurde.^[30] Der Komplex $[Li_2PH(NR)_3]_2$ ($R = 2\text{-}MeOC_6H_4$), der ein Imido-Analogon von HPO_3^{2-} enthält, wurde durch die Reaktion von PCl_3 mit drei Äquivalenten $2\text{-}MeOC_6H_4NH_2$ und die anschließende Behandlung mit $nBuLi$ hergestellt.^[57]

Polyimido-Anionen der Übergangsmetalle der Gruppe 7 wurden durch Reduktion von Trisimidometall(VII)-halogeniden erhalten. Das tetraedrische Mn^{VI} -Dianion $[Mn(NtBu)_4]^{2-}$ bildete sich bei der Umsetzung von $(tBuN)_3MnCl$ mit fünf Äquivalenten $LiNHtBu$ in DME.^[45] Die Trisimidometallate(V) $[M(NDipp)_3]^-$ ($M = Tc, Re, Dipp = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) wurden durch Reduktion derartiger Halogenide mit Natrium oder Natriumamalgam erzeugt [Gl. (m)].^[43, 44] Das auf diesem



Weg synthetisierte $[(thf)_2Na\{Re(NDipp)_3\}]_n$ reagierte mit einer äquimolaren Menge an Me_3NO in Gegenwart von Et_4NCl zum Ionenpaarkomplex $(Et_4N)[ORe(NDipp)_3]$.^[44] Das Trisimidoperrhenat-Ion $[ORe(NDipp)_3]^-$ ist ein seltenes Beispiel eines Imidooxo-Anions mit einem Übergangsmetallatom als Zentralatom.

Der direkte Austausch einer Oxogruppe gegen eine Imidogruppe scheint eine sehr nützliche und vielseitige Methode zur Herstellung heteroleptischer Systeme zu sein. Diese

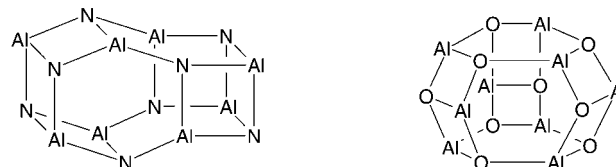
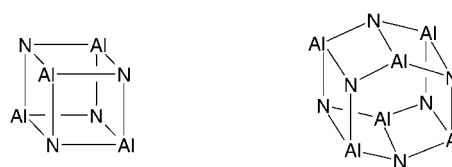
Methode wurde elegant bei der Synthese von Anionen des Typs $[\text{Mo}_6\text{O}_{19-x}(\text{NR})_x]^{2-}$ ($x=1-5$) angewendet, indem das Polyoxometallat $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ mit organischen Isocyanaten RNCO umgesetzt wurde.^[58a] Eine interessante Anwendung dieses Verfahrens ist der Einbau der Styrylimidogruppe in ein Polyoxometallat durch die Umsetzung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$.^[58b] Der resultierende Komplex $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)]$ konnte mit 4-Methylstyrol copolymerisiert werden.^[58b] Die Bildung von Polyoxometallat-Imidoderivaten bei der Reaktion von $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ mit aromatischen Aminen wird durch Dicyclohexylcarbodiimid enorm erleichtert.^[58c]

3. Festkörperstrukturen

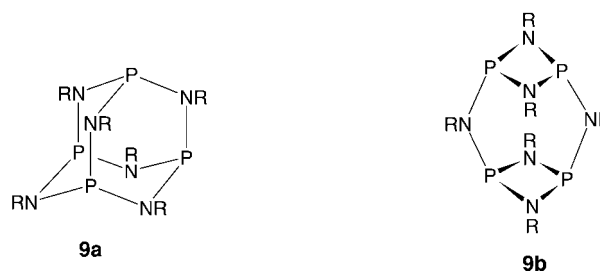
Aus den zahlreichen Kristallstrukturanalysen organischer Lithium- und Lithiumamidverbindungen hat man eine allgemeine, vereinheitlichende Beschreibung des Aufbaus dieser Cluster, das „Leiterstruktur“-Prinzip abgeleitet.^[59, 60] Ein auffälliges Merkmal solcher Verbindungen ist ihre Neigung, im festen Zustand oligomere Einheiten zu bilden. Die Bildung cyclischer Leiterstrukturen und folglich von Clustern wird durch die Einlagerung von Li^+ -Ionen begünstigt, wobei es zur Aggregation von Kontaktionenpaaren („Leitersprossen“) kommt. Obgleich die Li-C-Bindung im Wesentlichen ionischen Charakter hat, treten in Organolithiumverbindungen infolge der polarisierenden Li^+ -Ionen Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindungen auf.^[61] Die Bildung und anschließende Aggregation von Li-N-Einheiten – z. B. in Lithiumamiden – und Li-O-Einheiten kann ebenfalls auf dieses Phänomen zurückgeführt werden. Normalerweise wird die Aggregation durch die Koordination der Li^+ -Ionen durch Donorsolvensmoleküle verhindert, aber aus einer neueren Untersuchung von Lithiumthioamidaten geht hervor, dass die Solvatisierung von Li^+ die Polymerbildung sogar fördern kann.^[62] Der Raumbedarf der N-Alkyl- oder N-Arylsubstituenten spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Clusterbildung.^[59] Diese Feststellungen zu Organolithiumverbindungen gelten auch für die Alkalimetallverbindungen von Polyimido- und Imido-oxo-Anionen der p- und d-Block-Elemente.

3.1. Strukturen von Clusterverbindungen mit Imido-Anionen der p-Block-Elemente

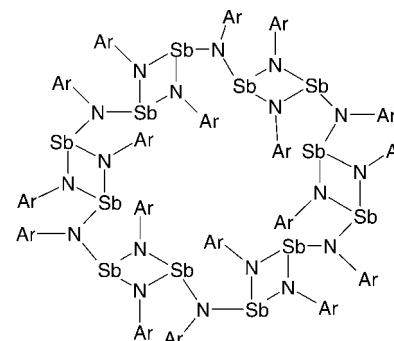
Die Eignung der Imidogruppe als Clusterbaustein spiegelt sich in der strukturellen Vielfalt der Iminoalane $(\text{R}'\text{AlNR})_n$ wider, die je nach Raumbedarf der Substituenten R und R' eine kubische, hexagonal-prismatische oder komplexere Struktur aufweisen (Schema 1).^[6] Die isoelektronischen Oxoalane $(\text{RAIO})_n$ können ebenfalls große Cluster bilden, z. B. den 18-atomigen Cluster $(t\text{BuAlO})_9$ (Schema 1).^[7] Cluster aus Elementen der Gruppen 14 und 15 mit RN^{2-} -Liganden sind ebenfalls beschrieben. Komplexe vom Typ $(\text{Mn}t\text{Bu})_4$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) haben eine Cubanstruktur,^[63] während von den polycyclischen P^{III} -Imiden $\text{P}_4(\text{NR})_6$ zwei isomere Formen bekannt sind: ein Cluster mit Adamantanstruktur (**9a**, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$)^[64] und ein Tetracyclus (**9b**, $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$)^[21, 65] der



Schema 1. Die Grundbausteine von Imino- $(\text{RAlNR})_n$ und Oxoalanen $(\text{RAIO})_n$. Die mit Al und N verknüpften R-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



zwei viergliedrige, durch zwei NR-Gruppen zweifach überbrückte P_2N_2 -Ringe enthält. Die 24-gliedrigen Arylimido-metallacyclen $\text{Sb}_{12}(\text{NAr})_{18}$ (**10**, $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$,^[66a] Ph)^[66b] sind besonders attraktive Beispiele für die Vielseitigkeit der Imidogruppe.



10

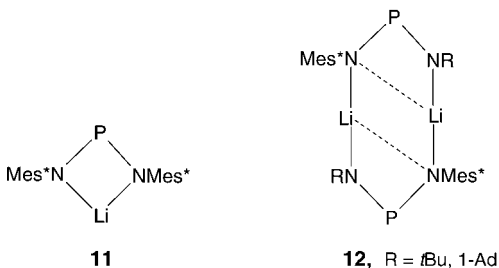
3.2. Komplexe aus s-Block-Metallen und Polyimido-Anionen

Wie die Imidokomplexe der Erdalkali- und Alkalimetalle, z. B. $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{NR})]_6$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{naph}$)^[55] und $[(\text{Et}_2\text{O})_3\text{Li}_{10}(\text{N-naph})_5]_2$,^[56] liegen die Komplexe aus s-Block-Metallen und homoleptischen Polyimido-Anionen im festen Zustand vorrangig oligomer vor. Dadurch kommt es zu maximalen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den polaren RN^- - M^+ -Einheiten. Der Einfluss der Solvatisierung und des Substituenten R am N-Atom auf die Clusterbildung bei

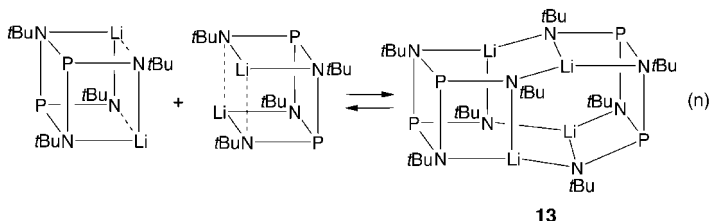
Alkalimetallverbindungen von Polyimido- und Imidooxo-Anionen der p- und d-Block-Elemente wird in den folgenden Abschnitten erörtert.

3.2.1. Grundbausteine

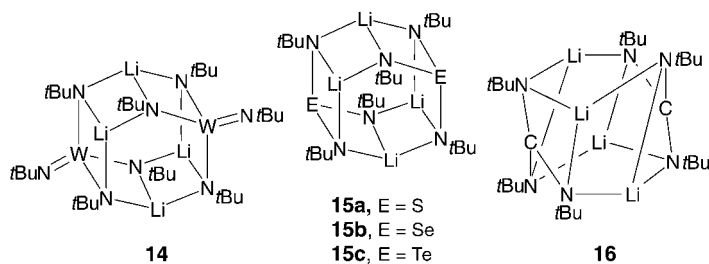
Der Einfluss des Raumbedarfs der NR-Gruppe ist sehr deutlich in den Strukturen der P^{III}-Systeme vom Typ [Li{P(NR)(NR')}]_n erkennbar. Die Verbindung **11** liegt monomer vor.^[21] Der Ersatz einer Mes*-Gruppe durch eine *tert*-



Butyl- oder 1-Adamantylgruppe führt unter Dimerisierung zu den Achtringen **12**.^[19] Für R = R' = *t*Bu erhält man infolge Dimerisierung zweier würfelförmiger Moleküle das solvensfreie Tetramer [Li{P(*Nt*Bu)₂}]₄ **13** [Gl. (n)] – das den Iminoalanan (RAINR')₈ ähnelt (siehe Schema 1).^[21] Die Komplexe [M{E(NCy)₂}]₄ (M = Li, Na; E = As, Sb)^[22–25] sind isostrukturell zu **13**.



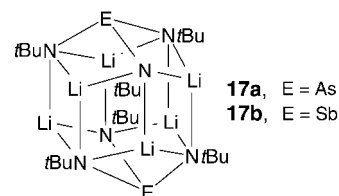
Das binäre, aus zwölf Atomen bestehende hexagonale Prisma (A₆X₆), das auch als sechssprossige cyclische Leiter gesehen werden kann, ist ein verbreitetes Strukturmotiv in Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente, z. B. bei den Iminoalanan und *tert*-Butylaluminumoxanen (siehe Schema 1). Lithiumverbindungen homoleptischer Polyimido-Anionen der p- oder d-Block-Elemente sind die einzigen ternären Analoga dieses Bausteins. Beispielsweise enthält der Tetrakisimidowolframat-Komplex [Li₂{W(*Nt*Bu)₄}]₂ **14**



eine zentrale, C_{2h}-symmetrische, hexagonal-prismatische Li₄W₂N₆-Einheit.^[11, 42b] Den dimeren Dilithiumtrisimidochalkogeniten [Li₂{E(*Nt*Bu)₃}]₂ **15**, die Cluster mit einem Li₄E₂N₆-Kern bilden, liegt ebenfalls dieses Strukturmotiv zugrunde.^[31–33]

Die annähernd tetraedrische oder trigonal-pyramidale Koordinationssphäre der Elemente der Gruppen 6 bzw. 16 in **14** bzw. **15** erlaubt die Bildung von relativ verzerrungsfreien hexagonal-prismatischen Strukturen. Dies trifft besonders für **15c** zu, in dem die Li-N- und Te-N-Abstände („Sprossen“) der cyclischen Leiter nahezu gleich sind (ca. 2.0 Å).^[33] Demgegenüber ist die hexagonal-prismatische Li₄C₂N₆-Einheit im Trisimidocarbonat-Komplex [Li₂{C(*Nt*Bu)₃}]₂ **16** erheblich verzerrt.^[16] Dies ist auf die planare Umgebung der Kohlenstoffzentren und die unterschiedlichen Längen der C-N- und Li-N-Bindungen zurückzuführen.

Ein komplexerer Baustein für solvensfreie homoleptische Polyimido-Anionen ist der Li₆E₂N₆-Käfig, der als zweifach überdachtes hexagonales Prisma das Grundgerüst der dimeren Trisimidopnictogenit-Cluster [Li₃{E(*Nt*Bu)₃}]₂ **17** bil-

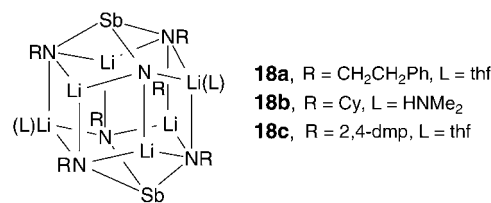


det.^[26a, 27b] Diese Strukturen bestehen aus einer cyclischen Li₆N₆-Leiter, deren sechsgliedrige Li₃N₃-Ringe durch As- bzw. Sb-Atome überdacht sind. Die Li₆N₆-Leiter nimmt zur Anpassung an die koordinativ wenig flexiblen Element-Trianionen eine gefaltete Konformation ein.^[13a]

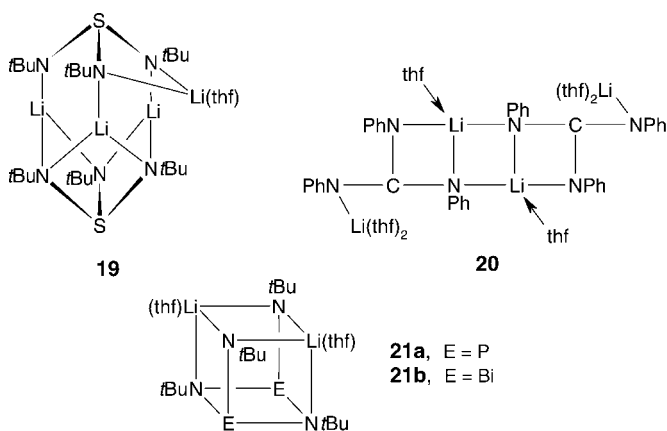
3.2.2. Solvatisierungseffekte

Die Zugabe von Lewis-basischen Solvensmolekülen war für die Charakterisierung mancher Polyimido-Anionensysteme recht nützlich; aber die koordinierenden Donormoleküle haben sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die resultierenden Strukturen. Sie können eine geringfügige Verzerrung der Clusterstruktur bewirken, die Zerstörung der regelmäßigen Clusterstruktur begünstigen oder zur Stabilisierung kleinerer Aggregate beitragen.

Hin und wieder wirkt sich die Solvatisierung kaum auf die Struktur aus. So ähneln die Strukturen von [(L)Li₃{Sb(NR)₃}]₂ **18** (2,4-dmp = 2,4-(MeO)₂C₆H₃) denen des solvensfreien Clusters **17b**,^[27] abgesehen von den geringfügigen Veränderungen, die auf die Gegenwart zweier vierfach koordinierter Li⁺-Ionen zurückzuführen sind. Dies ist in Einklang mit



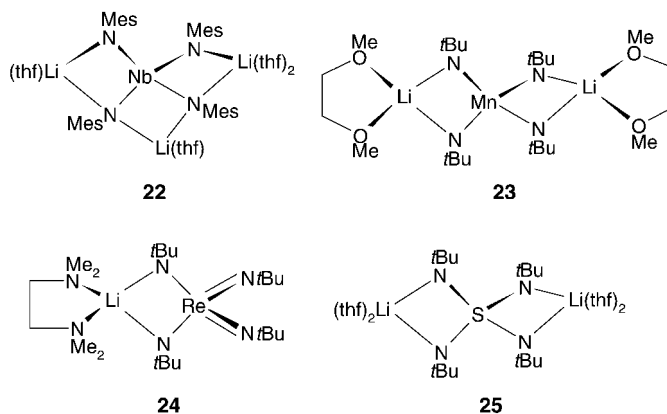
der von Wright et al. vertretenen Auffassung vom strukturbestimmenden Einfluss des dominanten Metalls, in diesem Fall des Antimons in $[\text{Sb}(\text{NR})_3]^{3-}$.^[13a] Ein Beispiel für eine geringfügige Störung durch einen Solvensliganden ist $[(\text{thf})\text{Li}_4\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}_2]$ **19**,^[31] in dem gegenüber **15a** ein Li^+ -Ion



aus der $\text{Li}_4\text{S}_2\text{N}_6$ -Einheit abgezogen ist, was ein teilweise geöffnetes Grundgerüst zur Folge hat. Eine drastischere Strukturänderung als Folge der Solvatisierung ergibt der Vergleich des solvensfreien Clusters **16** mit dem verwandten Hexakisolvat $[(\text{thf})_3\text{Li}_2\{\text{C}(\text{NPh})_3\}_2]$ **20**^[15]. Hier kommt es zur Auflösung der cyclischen Leiterstruktur.^[16] Die Koordination der THF-Moleküle an die Lithiumionen einer Li_2N_2 -Fläche im hexagonal-prismatischen Grundgerüst von **16** führt zum Bruch der Li-N-Bindung, wobei die treppenartige Struktur von **20** erzeugt wird.

Die Stabilisierung kleinerer Oligomere durch Solvatisierung kann an den $\text{Li}_2\text{E}_2\text{N}_4$ -Cubaneclustern der Elemente der Gruppe 15, den Dimeren $[(\text{thf})\text{Li}\{\text{E}(\text{N}t\text{Bu})_2\}_2]$ **21**, veranschaulicht werden.^[20, 25] Die Isolierung von **21a** lässt darauf schließen, dass das Tetramer **13** tatsächlich aus zwei $\text{Li}_2\text{P}_2\text{N}_4$ -Würfeln gebildet wird [siehe Gl. (n)].^[21] Die Solvatisierung des Li^+ -Ions verhindert bei **21** die Dimerisierung dieser Würfel, und die cubanartigen Bausteine werden somit effektiv abgefangen.

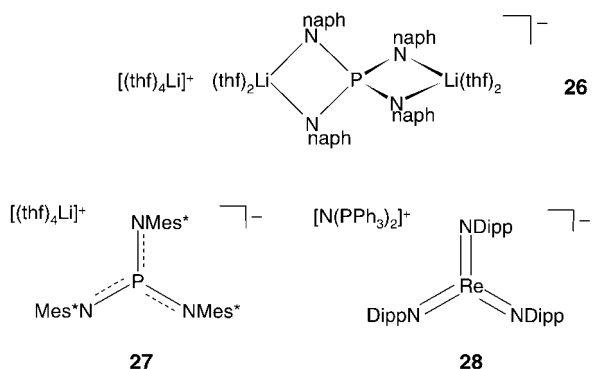
Daneben sind auch einige Komplexe bekannt, in denen eine Chelatbildung oder die ausgeprägte Li^+ -Solvatisierung durch Lewis-Basen die Aggregation monomerer Einheiten verhindert, z. B. $[(\text{thf})_4\text{Li}_3\{\text{Nb}(\text{NMes})_4\}]$ **22**,^[40] $[(\text{dme})-$



$\text{Li}]_2[\text{Mn}(\text{N}t\text{Bu})_4]$ **23**,^[45] $[(\text{tmeda})\text{Li}\{\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_4\}]$ **24**^[11] und $[(\text{thf})_4\text{Li}_2\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_4\}]$ **25**.^[37]

3.2.3. Solvensgetrennte Ionenpaare

Die Strukturen der Komplexe **11–25** sind aus Kontaktionenpaaren aufgebaut. Die beiden bekannten Komplexe aus homoleptischen Polyimido-Anionen und Elementen der Gruppe 15 in der Oxidationsstufe v, $[(\text{thf})_4\text{Li}][(\text{thf})_4\text{Li}_2\{\text{P}(\text{N-naph})_4\}]$ **26**^[30] und $[(\text{thf})_4\text{Li}][\text{P}(\text{NMes}^*)_3]$ **27**,^[28] weisen dage-



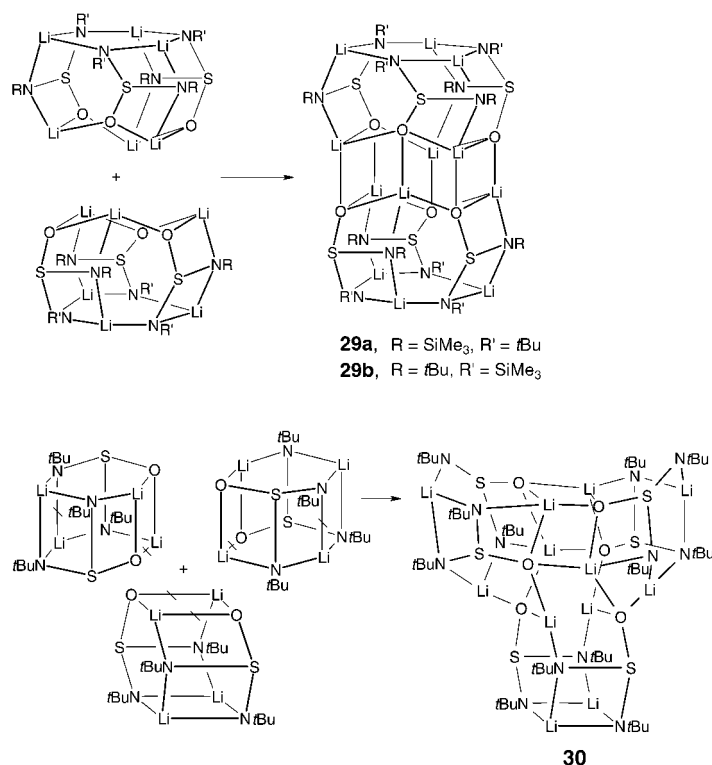
gen solvensgetrennte Ionenpaare auf. Das Kation in diesen PV-Komplexen ist ein isoliertes, durch vier THF-Moleküle koordiniertes Lithiumion. Das Anion in **26**, $[(\text{thf})_4\text{Li}_2\{\text{P}(\text{Nnaph})_4\}]^-$, ist isoelektronisch und isostrukturell mit dem neutralen Schwefel(vi)-Komplex **25**. Das trigonalplanare Anion $[\text{P}(\text{NMes}^*)_3]^-$ in **27** enthält keine Li^+ -Ionen. Interessanterweise sind **27** und der Re^v -Komplex $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Re}(\text{NDipp})_3]$ **28**^[44b] die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen mit freien Polyimido-Anionen von Elementen des p-Blocks bzw. Übergangsmetallen.

3.3. Komplexe aus s-Block-Metallen und Imidooxo-Anionen von Elementen des p-Blocks

Der Austausch einer oder mehrerer Imidogruppen in homoleptischen Polyimido-Anionen mit zentralen p-Block-Elementen gegen eine isoelektronische Oxogruppe ermöglicht aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den polaren, sterisch unbelasteten $(\text{Li}-\text{O})_x$ -Einheiten ($x = 1-3$) eine ausgeprägtere Aggregation der Bausteine. Einige neuartige, auf dieser Selbstorganisation basierende Strukturen stellen wir in den folgenden Abschnitten vor.

3.3.1. Bisimidosulfit- und Imidosulfit-Ionen

Die hexameren Dilithiumbisimidosulfitkomplexe $[\text{Li}_2\{\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NSiMe}_3)\}]_6$ **29** und $[\text{Li}_2\{\text{OS}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_6$ **30** haben aus 36 Atomen bestehende $\text{Li}_2\text{S}_6\text{N}_{12}\text{O}_6$ -Grundgerüste,^[34] die sich jedoch aus unterschiedlichen Bausteinen zusammensetzen (Schema 2). Die zentrosymmetrischen Cluster **29** können



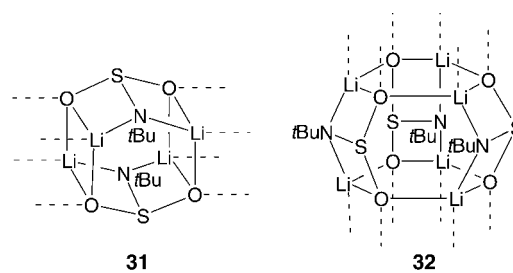
Schema 2. Vorschlag für die Wege zu den Clusterstrukturen **29** und **30**. Die bei der Bildung von **30** in den Bausteinen zu brechenden Bindungen sind durch Schrägstriche gekennzeichnet.

als Dimere gesehen werden, in denen zwei quaternäre Li₆S₃N₆O₃-Einheiten über ihre Li₃O₃-Flächen verbunden sind. Eine ähnliche Anordnung liegt in der Al₉O₉-Struktureinheit der nonameren Verbindung (*t*BuAlO)₉ vor (siehe Schema 1).^[7a,b] Die Li₁₂S₆N₁₂O₆-Einheit in **30** dagegen kann man sich als Produkt einer Trimerisierung von hexagonalen Li₄S₂N₄O₂-Prismen an ihren Li₂O₂-Flächen vorstellen. Besonders erwähnenswert ist, dass das Isomer mit benachbarten Li-O-Bindungen gegenüber den anderen möglichen Isomeren dieser Bausteine begünstigt ist. Bisher ist **30** der einzige diskrete Cluster, der durch Selbstorganisation hexagonaler Prismen entstanden ist, obwohl man sich die Bildung dimerer oder tetramerer Li₄S₂N₄O₂-Aggregate leicht vorstellen kann. Die verschiedenen Strukturen von **29** und **30** sind eindrucksvolle Belege für die subtilen Effekte, die durch Variation der NR-Gruppe auftreten können.

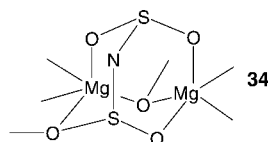
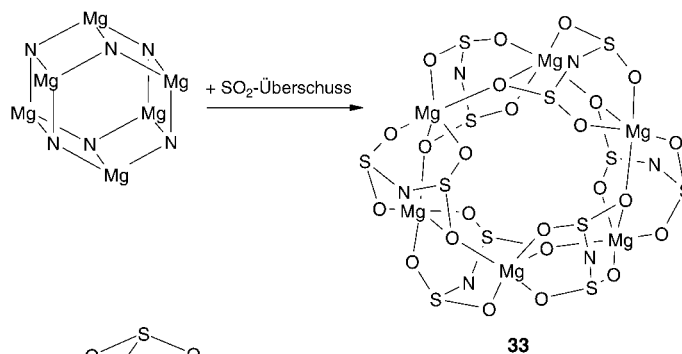
Quaternäre Komplexe aus Lithium- und [O₂S(NR)]²⁻-Ionen sollten leicht sehr komplexe Strukturen bilden, da die Bausteine in diesem Fall zwei Li_xO_x-Flächen ($x=2, 3$) enthalten (**31** oder **32**). In Einklang damit ist der Komplex [Li₂{O₂S(*Nt*Bu)}]_n in organischen Lösungsmitteln wenig löslich und neigt zur Gelbildung.^[36]

3.3.2. Das Imidodisulfat-Ion

Die Komplexe **29** und **30** sind aus Bausteinen aufgebaut, die prinzipiell auch als Einzelkomponenten auftreten könnten. Die folgenden Beispiele betreffen Bausteine, die nicht einzeln auftreten können, sondern nur als kantenverbrückte Aggre-



gate vorkommen. Der hexamere Imidodisulfatkomplex [(thf)Mg[NPh(SO₂)₂]]₆ **33** entsteht durch Insertion von zwölf SO₂-Molekülen in die Mg-NPh-Bindungen von [(thf)Mg(NPh)]₆ (Schema 3).^[35] Das 48-atomige, quaternäre

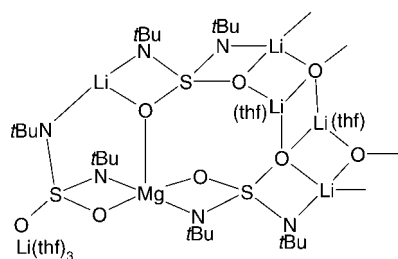


Schema 3. Synthese von **33** und der Struktur zugrunde liegender Baustein **34**; der Übersichtlichkeit halber wurden die Phenylsubstituenten und die thf-Liganden weggelassen.

Mg₆S₁₂N₆O₂₄-Grundgerüst von **33** ist S₆-symmetrisch, wobei jedes [NPh(SO₂)₂]²⁻-Ion als doppelter Chelatligand zwei Mg²⁺-Ionen und über ein Sauerstoffatom zusätzlich ein drittes Mg²⁺-Ion einzähnig koordiniert. Der der Struktur von **33** zugrunde liegende Baustein ist eine Mg₂S₂NO₅-Einheit vom Adamantantyp, **34**, wobei jede dieser Einheiten über gemeinsame Mg-O-Kanten mit zwei benachbarten kondensiert ist.

3.3.3. Bisimidodisulfat-Ionen

Im Gegensatz zum stark solvatisierten monomeren Tetrakisimidodisulfatkomplex **25** sind die Bisimidodisulfatkomplexe [Li₂{O₂S(*Nt*Pr)₂}]_n und [(thf)Li₂{O₂S(*Nt*Bu)₂}]_n im festen Zustand amorph.^[39b] Daher hat man durch Magnesierung und anschließende Lithiierung [(thf)₄Li₄Mg{O₂S(*Nt*Bu)₂}]₂ **35** hergestellt [siehe Gl. (c)].^[39a] Die Zentraleinheit von **35** besteht aus einem 36-atomigen Li₆Mg₂S₆N₁₂O₁₀-Cluster und zwei terminalen O-Li(thf)₃-Einheiten. Jede Hälfte dieses zentrosymmetrischen Dimers enthält ein Molekül [Li₂{O₂S(*Nt*Bu)₂}] und ein Molekül [(thf)₄Li₂Mg{O₂S(*Nt*Bu)₂}]₂. Eine zentrale, treppenförmige Li₄O₄-Leiter verbindet die beiden Hälften in **35**. Die äußeren „Sprossen“ dieser Leiter werden durch eine Li-O-Bindung eines jeden [Li₂{O₂S(*Nt*Bu)₂}]₂-Moleküls gebildet, während die

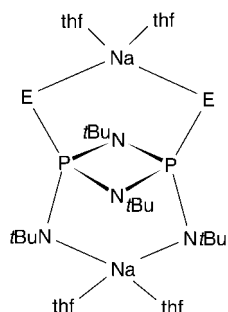


35 (Hälfte des Dimers + Li_4O_4 -Leiter)

O-Li(thf)-Bindungen der $[(\text{thf})_4\text{Li}_2\text{Mg}\{\text{O}_2\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_2$ -Moleküle die inneren „Sprossen“ bilden. Zweifellos verhindert die Solvatisierung der terminalen Li^+ -Ionen durch THF-Moleküle eine noch komplexere Struktur, die durch Assoziation über Li-O-Kanten entstehen könnte.

3.4. Komplexe aus s-Block-Metallen und Imidochalkogenido-Anionen von Elementen des p-Blocks

Wie die Alkalimetallverbindungen der Imidooxo-Anionen von p-Block-Elementen dürften auch die entsprechenden Komplexe mit Imidochalkogenido-Anionen interessante Strukturen aufweisen. Bisher sind die Imidothio- und Imidoselenido-metaphosphat-Ionen $[\text{EP}(\text{N}t\text{Bu})_2]^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) die einzigen bekannten Vertreter dieser Anionenklasse.^[29] Die Natriumverbindungen dieser Monoanionen liegen als *cis*-Dimere $[(\text{thf})_2\text{Na}\{\text{EP}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_2$ **36** vor, in denen die Na^+ -Ionen durch E,E'- und N,N'-Atome koordiniert werden. In



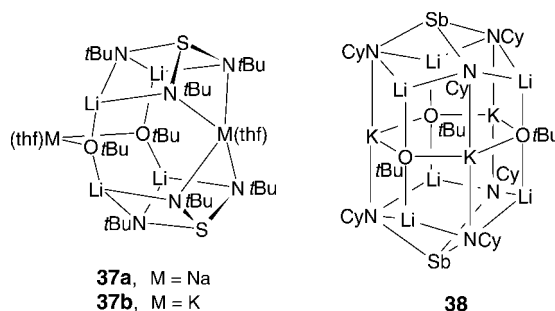
36a, E = S
36b, E = Se

den entsprechenden Lithiumverbindungen koordinieren die Anionen über ihre N,E-Atome unter Bildung eines Bichelats *side-on*,^[29b] während die Kaliumanaloga von **36** Polymere mit schwachen $\text{K} \cdots \text{E}$ -Wechselwirkungen sind $-[(\text{thf})_x\text{K}\{\text{EP}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_\infty$ ($\text{E} = \text{S}, x = 1; \text{E} = \text{Se}, x = 1.5$).^[29]

4. Vergrößern und Verkleinern des Clusters

Der Einbau von Alkalimetallalkoxiden in ternäre Polyimidocuster führt zu einer Vergrößerung des Clusterkerns. Die Umsetzung der dimeren Cluster $[\text{Li}_2\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}]_2$ **15a** und $[\text{Li}_3\{\text{Sb}(\text{NCy})_3\}]_2$ (solvensfreies **18b**) mit Alkalimetall-*tert*-butoxiden lieferte die gemischten Metallkomplexe $[\text{Li}_2\{(\text{thf})\text{M}\}\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}(\text{O}t\text{Bu})_2]$ **37**^[67] bzw. $[\text{Li}_3\{\text{Sb}(\text{NCy})_3\}]_2 \cdot (\text{KO}t\text{Bu})_3$ **38**.^[68] Bei der Bildung von **38** wird der 14-atomige

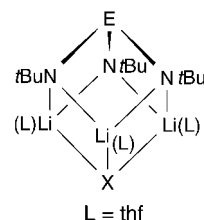
Käfig von **18b** derart erweitert, dass ein 6-gliedriger $\text{K}_3(\text{O}t\text{Bu})_3$ -Ring zwischen zwei intakten $[\text{Li}_3\{\text{Sb}(\text{NCy})_3\}]$ -Einheiten Platz findet.^[68]



37a, M = Na
37b, M = K

38

Die Reaktion von ternären oder quaternären Polyimidocustern mit Lithiumhalogeniden führt dagegen zu kleineren Aggregaten.^[14] Die Komplexe $[\{(\text{thf})\text{Li}\}_2\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}\{(\text{thf})\text{LiX}\}]$ **39a–c** mit verzerrter Cubanstruktur wurden durch

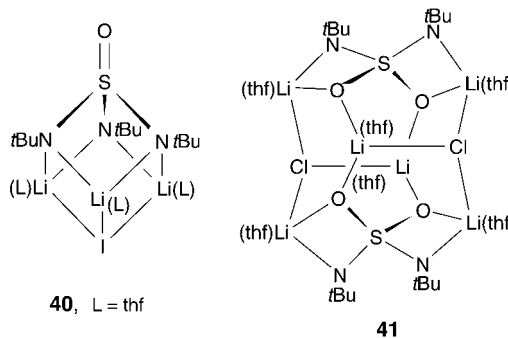


39a, E = S, X = Br
39b, E = S, X = I
39c, E = S, X = N_3
39d, E = Te, X = I
39e, E = S, X = Me
39f, E = S, X = OCH_2CH_3

L = thf

Umsetzung des Dimers $[\text{Li}_2\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}]_2$ **15a** mit in situ erzeugten Lithiumhalogeniden^[38] oder Lithiumazid erhalten.^[69a] Das Tellurderivat **39d** entstand bei der Zugabe von LiI zu einer Lösung von **15c** in THF.^[70] Kürzlich konnte ein monomeres LiMe-Rest mit $\text{Li}_2\{\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}$ unter Bildung des Komplexes **39e** abgefangen werden.^[69b] Der verwandte Komplex **39f**, der eine $\text{LiOCH}=\text{CH}_2$ -Einheit enthält, die auf die Spaltung von thf durch $t\text{BuLi}$ zurückzuführen ist, wurde ebenfalls beschrieben.^[69c]

Der Trisimidofosfatkomplex **40** wurde durch Oxidation von **15a** mit I_2 in Gegenwart von O_2 erhalten. Die Dilithiumbisimidofosphate $[\text{Li}_2\{\text{O}_2\text{S}(\text{NR})_2\}]_n$ ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$) sind unlösliche, amorphe Festkörper mit vermutlich sehr komplexen Strukturen,^[39b] die durch Umsetzung mit Lithiumhalogeniden in kristalline Derivate überführt werden können. So konnte das Dimer $[\{(\text{thf})\text{Li}\}_2\{\text{O}_2\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\{(\text{thf})\text{LiCl}\}]_2$ **41** isoliert und



40, L = thf

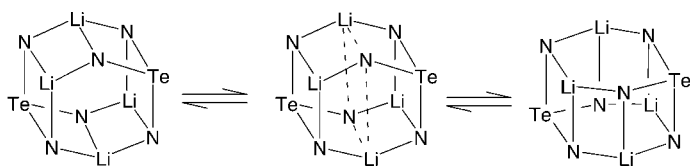
41

strukturell charakterisiert werden.^[39b] Die Bildung komplexer Strukturen infolge Aggregation über die Li-O-Kanten von $[\{(thf)Li\}_2\{O_2S(NtBu)_2\}]$ wird durch die Wechselwirkungen dieser Kanten mit den polaren LiCl-Molekülen verhindert.

5. Verhalten in Lösung: NMR-Studien/fluktuierendes Verhalten

Bei der Charakterisierung aggregierter Komplexe ist zu beachten, dass die Festkörperstruktur nicht unbedingt das Verhalten in Lösung widerspiegeln muss und umgekehrt. Im Allgemeinen ist diese Divergenz die Folge entweder intramolekularer Fluktuation oder der Dissoziation des Komplexes in kleinere Oligomere.

Die Clusterverbindung $[Li_2\{Te(NtBu)_3\}]_2$ **15c** beispielsweise zeigt in Lösung fluktuierendes Verhalten: Das 1H -NMR-Spektrum in $[D_8]$ Toluol weist im Bereich 185–298 K für die *NtBu*-Gruppen nur ein Signal auf, obwohl aufgrund der C_{2h} -Symmetrie zwei Signale im Verhältnis 2:1 auftreten sollten.^[33] Als Grund hierfür wurde eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Fluktuation vorgeschlagen, die wahrscheinlich auf einer konzertierten Dehnung und Kontraktion transanularer Li-N-Abstände in den Sechsringen des hexagonalen Prismas basiert (Schema 4).^[33b]



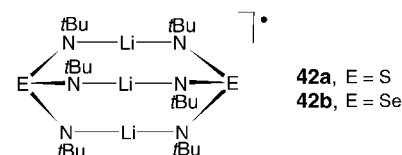
Schema 4. Fluktuierendes Verhalten von **15c**; die *tert*-Butylgruppen sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt.

Ein Beispiel für das zweite Verhalten in Lösung bieten Tetramere des Typs $[Li\{E(NR)_2\}]_4$ ($E =$ Element der Gruppe 15). Kryoskopische Bestimmungen der relativen Molekülmasse in Benzol mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen in Verbindung mit temperatur- und konzentrationsabhängigen 7Li -NMR-Untersuchungen an $[Li\{Sb(NCy)_2\}]_4$ in $[D_8]$ Toluol weisen auf ein Dissoziationsgleichgewicht mit der Bildung dimerer Einheiten hin [siehe Gl. (n)].^[25]

6. EPR-Untersuchungen von Radikalanionen

Ein interessantes Merkmal vieler Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen ist ihre Fähigkeit, farbige und langlebige Radikale zu bilden.^[71, 72] Dieses Phänomen tritt beispielsweise auf, wenn Lösungen von **15a** der Luft ausgesetzt werden: Die Hexan- oder Toluollösungen färben sich augenblicklich tiefblau.^[31, 36, 38] Das EPR-Spektrum dieses Radikals besteht aus einem Septett im Intensitätsverhältnis 1:3:6:7:6:3:1, dessen Hyperfeinstruktur (Decets) beweist, dass das ungepaarte Elektron mit drei äquivalenten ^{14}N -Atomen und zudem mit drei äquivalenten 7Li -Atomen wechselwirkt.^[36, 38] Die Oxidation von **15a** führt offenbar unter Abspaltung eines Elektrons und eines Li^+ -Ions vom $Li_4S_2N_6$ -Käfig zum neutralen, elf-

atomigen Radikalcluster **42a**, in dem das Radikalanion $[S(NtBu)_3]^{1-}$ über drei Li^+ -Ionen mit dem Dianion $[S(NtBu)_3]^{2-}$ verbunden ist.^[36, 38] Das EPR-Spektrum des S-Derivats ist nahezu identisch mit dem von **42a**; daher wurde



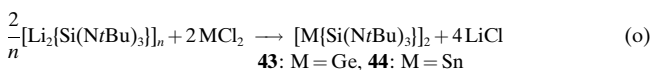
ihm die Struktur **42b** zugewiesen.^[36] Durch die Oxidation von **15a** mit Brom ist das Schwefel(vi)-triimid $S(NtBu)_3$ leicht zugänglich.^[38] Über die Chemie der Schwefeltriimide $S(NR)_3$ ($R = tBu, SiMe_3$) und verwandter Kationen haben Mews et al. berichtet.^[73]

7. Koordinationschemie

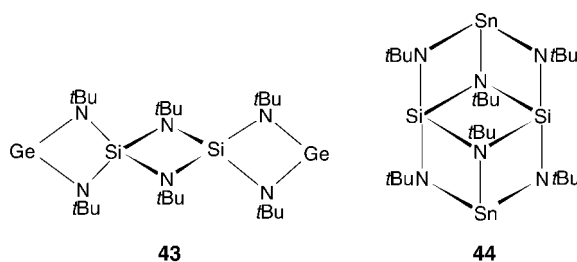
Die Polyimido- und Imidochalkogenido-Anionen der p- und d-Block-Elemente sind auch als potentielle mehrzählige Liganden von Interesse. Die gebräuchlichste Strategie, entsprechende Koordinationsverbindungen zu synthetisieren, ist die Metathese, bei der ein Ligandentransfer mithilfe der s-Block-Metallverbindungen dieser Anionen erfolgt. Die Transaminierung ist ebenfalls eine wichtige Synthesemethode. In der Regel koordinieren diese Anionen über die Imidogruppen, obgleich auch einige Komplexe bekannt sind, in denen das zentrale Element koordiniert. Da die Chemie der Polyimido-Anionen $[Sb(NR)_3]^{3-}$, $[S(NtBu)_3]^{2-}$ und $[S(NtBu)_4]^{2-}$ bereits ausführlich beschrieben wurde,^[13, 14] wollen wir hier nicht weiter darauf eingehen.

7.1. Anionen mit einem p-Block-Element als Zentralatom

Der erste Bericht, der auf die Verwendung von Polyimido-Anionen als Liganden hinweist, befasste sich mit der Reaktion von in situ erzeugtem $[Li_2\{Si(NtBu)_3\}]_n$ mit MCl_2 [Gl. (o)],

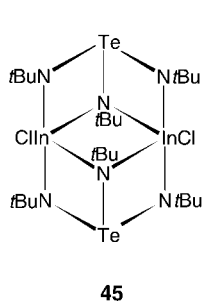


$M = Ge, Sn$].^[10] Die resultierenden Komplexe **43** und **44** fielen durch unterschiedliche Strukturen auf: In **43** liegt ein spirocyclisches Grundgerüst vor, während **44** einen „Liege-

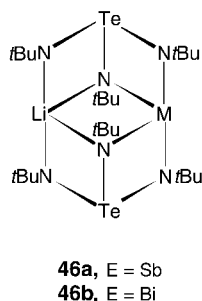


stuhl“-förmigen $\text{Sn}_2\text{Si}_2\text{N}_6$ -Kern als zentrale Struktureinheit hat.

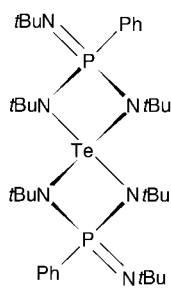
$[\text{Li}_2\{\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3\}]_2$ **15c** neigt weniger zu Redoxreaktionen als das Schwefel-Analogon **15a**.^[74] Das Dianion $[\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3]^{2-}$ fungiert als ein N,N' -Chelatligand im Borkomplex $[\text{PhB}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{TeN}t\text{Bu}]^{[33a]}$ und als dreizähliger Ligand in Komplexen mit In (**45**) oder schweren Elementen der Gruppe 15 (**46**) als Zentralmetall.^[75a, 76] Die Umsetzung von



45

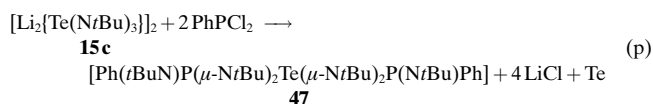


46a, E = Sb
46b, E = Bi

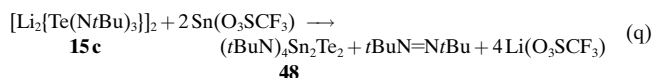


47

15c mit PhPCl_2 zum spirocyclischen Tellur(IV)-Komplex **47** verlief dagegen als Redoxreaktion. Hierbei wurden zwei P^{III} -Zentren zu P^{V} -Zentren oxidiert und elementares Tellur abgeschieden [Gl. (p)].^[33a]

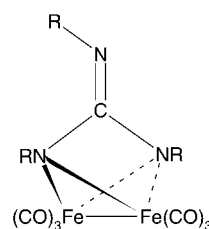


Ein Redoxprozess fand auch bei der Umsetzung von **15c** mit $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ statt, wobei **48**, das erste Stannatelluron mit vierfach koordiniertem Zinnatom, erhalten wurde [Gl. (q)].^[75b]

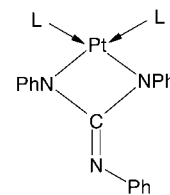


Im Komplex **48**, der Sn^{II} -, Sn^{IV} -, Te^{IV} - und Te^{II} -Zentren enthält, fungiert ein Äquivalent $[\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3]^{2-}$ als dreizähliger Brückenligand (wie in **45**), das zweite dient als Quelle für das zur Bildung der SnTe -Einheit benötigte Tellur und für eine $\mu\text{-N}t\text{Bu}$ -Gruppe.

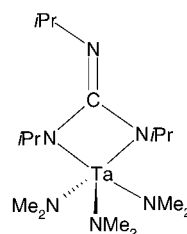
Ein Vergleich des Komplexbildungsverhaltens von planaren Trialkyl(aryl)guanidinat-Dianionen $[\text{C}(\text{NR})_3]^{2-}$ mit dem des pyramidalen $[\text{Te}(\text{N}t\text{Bu})_3]^{2-}$ -Ions ist recht aufschlussreich. Eine Reihe von Methoden wurde bisher angewendet, um Komplexe aus p- oder d-Block-Metallen und $[\text{C}(\text{NR})_3]^{2-}$ -Liganden herzustellen. Die Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit den Carbodiimiden $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$) führte zu den Komplexen $[\mu^2\text{-}(\text{RN})_3\text{C}][\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ **49**, in denen zwei der Imidogruppen die beiden Eisenzentren verbrücken.^[77] Eine N,N' -Chelatierung wurde in den Komplexen $[(\text{cod})\text{Pt}\{(\mu\text{-PhN})_2\text{CNPh}\}]$ **50**,^[78] $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3\{(\mu\text{-}i\text{PrN})_2\text{CN}i\text{Pr}\}]$ **51**^[79] und $[\text{Sb}\{(\text{N}i\text{Pr})_2\text{CN}i\text{Pr}\}]$ **52**^[80] nachgewiesen. Komplexe des Typs **51** [Gl. (r), $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$] und der Komplex **52** wurden durch Transaminierung hergestellt.^[79, 80]



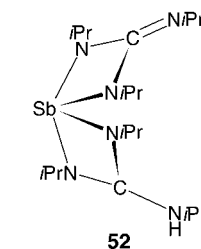
49a, R = *i*Pr
49b, R = Cy



50, $\text{L}_2 = \text{cod}$

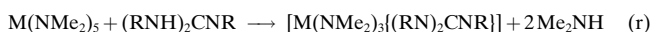


51

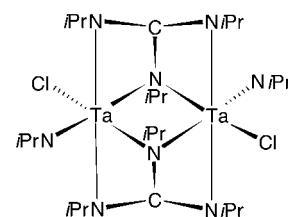


52

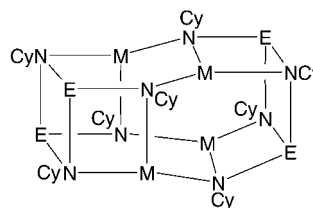
Der zweikernige Komplex $[\{(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(i\text{PrN})_3\text{C})\}\text{Ta}(\text{N}i\text{Pr})\text{Cl}]_2$ **53**^[81] ist der einzige mit einer verbrückenden und chelatierenden Koordination des Dianions $[\text{C}(\text{N}i\text{Pr})_3]^{2-}$ (vgl. **45**). Die Umgebung des C-Atoms in **53** ist planar, wohingegen die des Te-Atoms in **45** pyramidal ist. Ein weiterer Brückenligand – $[\{(\text{N}i\text{Pr})_2\text{C}\}_2\text{N}i\text{Pr}]^{2-}$, von dem kein Oxo-Analogon bekannt ist – wurde aus Guanidinatoeisenkomplexen erzeugt.^[82] Der dianionische Ligand $[\text{C}(\text{NPh})_3]^{2-}$ schließlich verhält sich in $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Cd}\{(\text{PhN})_3\text{C}\}\text{Li}(\text{thf})_3]$ als einzähliger N-Ligand.^[83]



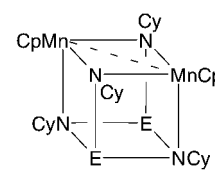
Die Stabilität der Monooanionen $[\text{E}(\text{NCy})_2]^-$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) zeigte sich bei der Synthese der d^{10} -Komplexe $[\text{M}'\{\text{E}(\text{NCy})_2\}]_4$ **54** aus den Alkalimetallsalzen $[\text{M}'\{\text{E}(\text{NCy})_2\}]_4$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$) und geeigneten Kupfer- oder Silberreagentien.^[23, 84, 85] Auf diesem Weg wurden auch die Komplexe $[\text{CpMn}\{\text{E}(\text{NCy})_2\}]_2$ **55** ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$)



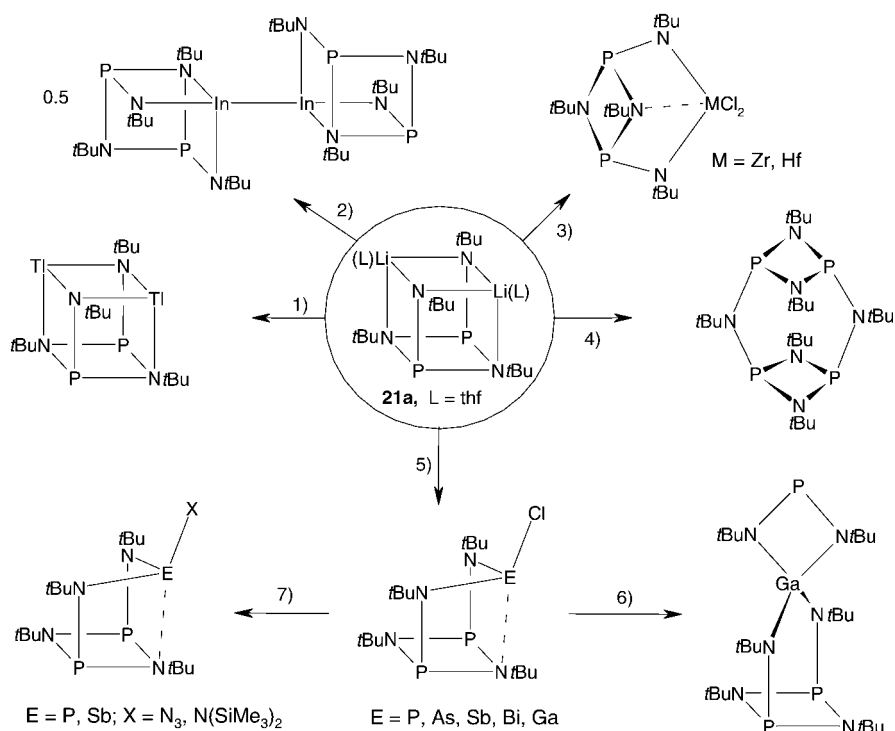
53



54a, E = As, M = Cu
54b, E = Sb, M = Cu
54c, E = Sb, M = Ag



55a, E = As
55b, E = Sb

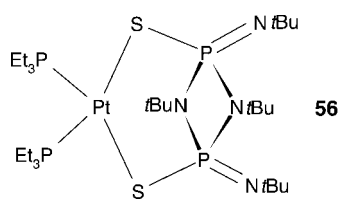


hergestellt [Gl. (s)], in denen zum ersten Mal ein paramagnetisches Metallion in ein Gerüst aus Liganden mit p-Block-Elementen eingebaut ist.[86]



Die Komplexbildungsfähigkeit von $[(\text{thf})\text{Li}\{\text{P}(\text{NtBu})_2\}]_2$ **21a**, dem Phosphor-Analogen von $[\text{M}\{\text{E}(\text{NCy})_2\}]_4$, wurde intensiv untersucht (Schema 5). Bemerkenswert ist, dass bei diesem dimeren Chelatliganden leicht intramolekulare Wechselwirkungen unter Einbeziehung einer verbrückenden NtBu-Gruppe auftreten können. Diese Art von Stabilisierung wurde in Zirkonium- und Hafniumkomplexen,[88] Gallium- und Indiumkomplexen[87, 90] sowie in Antimon- und Bismutkomplexen festgestellt.[89] Ein weiterer interessanter Prozess ist die Cycloreversion (Ringöffnung) in **21a** unter Bildung eines monomeren 1,3-Diaza-2-phosphaallyl-Liganden (vgl. **11**) bei der Synthese eines spirocyclischen Galliumkomplexes [siehe (6) in Schema 5].^[90] Die Koordinationschemie von **21a** wurde erst kürzlich von Stahl in einer Übersicht umfassend beschrieben.^[92]

Die Alkalimetallsalze der Bisimidochalkogenido-Ionen $[\text{EP}(\text{NtBu})_2]^-$ (E = S, Se) liegen als Dimere mit *cis*-Anordnung der Chalkogensubstituenten vor (siehe **36**). Aufgrund dieser Struktur sind drei mögliche Koordinationsarten gegeben: *N,N'*-Chelatisierung (end-on), *E,E'*-Chelatisierung (end-on) oder *N,E*-Chelatisierung (side-on). Noch ist hier wenig

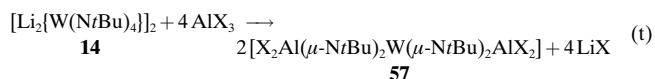
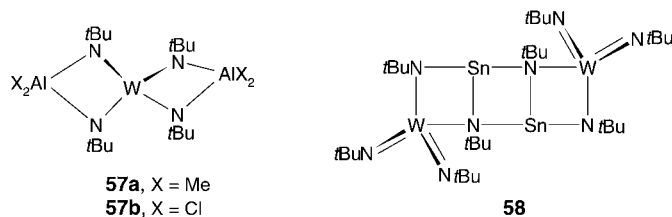


bekannt, doch erste Untersuchungen des quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplexes $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{SP}(\text{NtBu})_2\}]_2$ **56** deuten auf eine *S,S'*-Koordination durch das $[\text{SP}(\text{NtBu})_2]_2^{2-}$ -Anion hin,^[93]

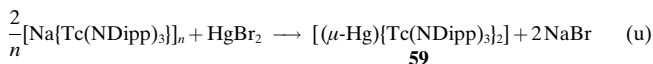
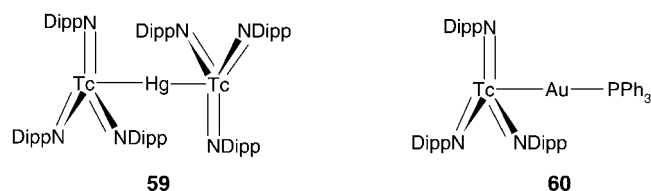
während in $[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{SP}(\text{NtBu})_2\}]_2$ ^[94] eine *N,N'*-Chelatisierung und in den Bis(dimethylaluminium)komplexen $[(\text{Me}_2\text{Al})_2\{\text{EP}(\text{NtBu})_2\}]_2$ (E = O, S, Se) eine *N,E*-Koordination nachgewiesen wurde.^[95]

7.2. Anionen mit einem d-Block-Element als Zentralatom

Der Komplex **14** dient in Metathesereaktionen als nützliche Quelle für den Liganden $[\text{W}(\text{NtBu})_4]^{2-}$. So reagierte er mit AlX_3 (X = Me, Cl) zu den Tetrakisimidowolfram-Komplexen **57** [Gl. (t)],^[42b] und mit zwei Äquivalenten SnCl_2 zum dimeren Komplex **58**.^[96]



Das Anion der Verbindung $[\text{Na}\{\text{Tc}(\text{NDipp})_3\}]_n$ koordiniert Metallatome vorrangig über das Tc^{V} -Zentrum und nicht über die N-Atome der Imidogruppen. Die Umsetzung mit HgBr_2 lieferte die lineare Trimetallverbindung **59** [Gl. (u)].^[43] Die zu

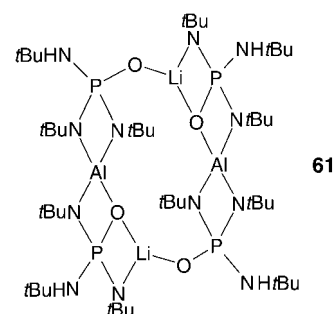


59 analoge Rheniumverbindung wurde ebenfalls beschrieben.^[44] Mit ClAuPPh_3 reagierte $[\text{Na}[\text{Tc}(\text{NDipp})_3]_n]$ zu $[(\text{DippN})_3\text{TcAu}(\text{PPh}_3)]$ **60**.^[43]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Alkalimetallverbindungen homoleptischer Polyimido-Anionen des Typs $[\text{E}(\text{NR})_x]^{z-}$ ($\text{E} = \text{d}, \text{p-Block-Element}$, $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) und ihrer heteroleptischen Imidooxo-Analoga, $[\text{O}_y\text{E}(\text{NR})_{x-y}]^{z-}$, bilden Cluster, deren Strukturen mithilfe von Grundbausteinen oder deren Assoziaten beschrieben werden können. Strukturuntersuchungen an diesen Clustersystemen sollen vornehmlich dazu beitragen, diese Aggregationsprozesse zu verstehen und sie möglichst auch steuern zu können. Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich einige Aussagen zu diesen Clusterstrukturen ableiten: a) Die Geometrie eines Clusters mit homoleptischen Polyimido-Anionen weist auf den Baustein des entsprechenden Imidooxo-Analogons hin; b) das Isomer eines Bausteins mit benachbarten Li-O-Bindungen ist in heteroleptischen Systemen bevorzugt; c) die Aggregation der Bausteine verläuft über die polaren, sterisch ungehinderten Li_xO_x -Einheiten ($x = 1$: Kanten, $x = 2, 3$: Flächen); d) der Austausch einer Imidogruppe in einem homoleptischen Polyimido-Anion gegen eine Oxogruppe führt zu oligomeren Clustern, der von zwei Imidogruppen dagegen zu ausgedehnten (polymeren) Strukturen. Weitere Untersuchungen der Imidooxo-Analoga anderer einfacher Oxoanionen wie PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} sowie des Einflusses der Größe des Alkalimetall-Gegenions sind notwendig, um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Regeln zu prüfen. Erste Untersuchungen weisen auf eine interessante Chemie der Imido-Analoga von Thio- oder Selenidoanionen hin, die sich auf die Labilität bestimmter Element-Chalkogen-Bindungen gründet.^[29b, 97] Die aktuellen Berichte über die Charakterisierung von $[(\text{thf})\text{Li}_2\{\text{H}_2\text{C}=\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_2$ lenken den Blick auf andere zur Imidogruppe isoelektronische Gruppen, z. B. R_2C -Gruppen, deren weitere Untersuchung sich lohnen dürfte.^[98]

Eine interessante Erweiterung der Studien über Imido-Analoga einfacher Oxoanionen ist die Synthese der Imido-Analoga von komplexen Oxoanionen wie Aluminosulfaten,^[99] Aluminosilicaten $[\text{Al}(\text{SiO}_4)]^-$ und Aluminophosphaten $[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Das erste Imido-Analogon eines Aluminophosphats, **61**, wurde kürzlich durch die Umsetzung von $\text{OP}(\text{NH}t\text{Bu})_3$ mit LiAlH_4 erhalten.^[100] Ansatzpunkte für die Synthese weiterer Vertreter dieser neuen Klasse von Clustern bieten die Größe des Substituenten R, das Gegenion und das O/NR-Verhältnis. Dabei sollten auch größere Cluster zugäng-



lich werden. Außerdem sollten die reaktiven exocyclischen $\text{NH}t\text{Bu}$ -Gruppen in **61** Vernetzungen und damit die Synthese komplexerer Strukturen mit definierten Porengrößen ermöglichen.

Die homoleptischen Polyimido-Anionen der p- oder d-Block-Elemente sind auch vielseitig verwendbare Liganden in Komplexen von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. Aufgrund ihrer Fähigkeit, niedrig koordinierte, extrem Lewis-saure Metallzentren zu stabilisieren, scheint es sinnvoll, Untersuchungen hinsichtlich potentieller Anwendungen in der Katalyse durchzuführen.

Wir danken allen Mitarbeitern, die an den Arbeiten über Polyimido-Anionen der p-Block-Elemente beteiligt waren. Eine entscheidende Rolle spielte das experimentelle Geschick von Dr. Xiaoliang Gao, Dr. Gabriele Schatte, Andrew Downard, Mark Krahn, Pierre Blais und Chantall Fedorchuk. Eine unschätzbare Hilfe waren Dr. Gabriele Schatte und Dr. Masood Parvez (University of Calgary), Dr. Bob MacDonald (University of Alberta) und Dr. Glenn Yap (University of Ottawa) bei den Röntgenstrukturanalysen sowie Dr. Bruce McGarvey (University of Windsor) und Dr. René Boéré (University of Lethbridge) bei den EPR-spektroskopischen Untersuchungen. Wir danken dem NSERC (Kanada) für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 11. Dezember 2000,
ergänzte Fassung am 9. April 2001 [A 439]
Übersetzt von Dr. Dieter Brunner, Weinheim

- [1] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868; I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543.
- [2] In diesem Aufsatz steht „Cluster“ für „a molecule possessing at least a tricyclic structure“: C. E. Housecroft, *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [3] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [4] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 715.
- [5] T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2359.
- [6] M. Cesari, S. Cucinella in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. 1* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, Kap. 6.
- [7] a) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971; b) H. W. Roesky, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201; c) E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361.
- [8] a) O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1071; b) R. Appel, B. Ross, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 546.
- [9] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1634.

- [10] M. Veith, R. Lisowsky, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1087.
- [11] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 896.
- [12] a) P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2647; b) P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127.
- [13] a) M. A. Beswick, M. E. G. Mosquera, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2437; b) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373.
- [14] a) R. Fleischer, D. Stalke, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 431; b) D. Stalke, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **2000**, *112*, 155.
- [15] P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1647.
- [16] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550* (Sonderheft), 213.
- [17] J. K. Brask, T. Chivers, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2505.
- [18] a) P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3450; b) S. Westhusin, P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5956.
- [19] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119.
- [20] I. Schranz, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1493.
- [21] J. K. Brask, T. Chivers, M. L. Krahn, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 290.
- [22] M. A. Beswick, E. A. Harron, A. D. Hopkins, P. R. Raithby, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 107.
- [23] A. Bashall, M. A. Beswick, E. A. Herron, A. D. Hopkins, S. J. Kidd, M. McPartlin, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1999**, 1145.
- [24] a) R. A. Alton, D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1481; b) A. Bashall, M. A. Beswick, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. McPartlin, M. A. Paver, P. R. Raithby, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1389.
- [25] A. J. Edwards, M. A. Beswick, J. R. Galsworthy, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 9.
- [26] a) M. A. Beswick, S. J. Kidd, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 612; b) L. T. Burke, J. C. Jeffery, A. P. Leadham, C. A. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 423.
- [27] a) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1277; b) M. A. Beswick, N. Choi, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. McPartlin, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Tombul, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2177.
- [28] E. Niecke, M. Frost, M. Nieger, V. von der Gönna, A. Ruban, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2111.
- [29] a) T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, *Chem. Commun.* **2000**, 463; b) T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2547.
- [30] P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 649.
- [31] R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 204.
- [32] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4094.
- [33] a) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2549; b) T. Chivers, X. Gao, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4336; c) T. Chivers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1185.
- [34] J. K. Brask, T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1986.
- [35] J. K. Brask, T. Chivers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 958.
- [36] J. K. Brask, T. Chivers, B. McGarvey, G. Schatte, R. Sung, R. T. Boéré, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4633.
- [37] a) R. Fleischer, A. Rothenberger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1105; b) R. Fleischer, B. Walfort, A. Gbureck, P. Scholz, W. Kiefer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2266.
- [38] R. Fleischer, S. Freitag, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 193.
- [39] a) J. K. Brask, T. Chivers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3594; b) J. K. Brask, T. Chivers, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5588.
- [40] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239.
- [41] a) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1009; b) A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2625.
- [42] a) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2947; b) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2753.
- [43] A. K. Burrell, D. L. Clark, P. L. Gordon, A. P. Sattelberger, J. C. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3813.
- [44] a) D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480; b) D. S. Williams, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 1148.
- [45] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1037.
- [46] A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657.
- [47] A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 636.
- [48] G. T. Lawson, F. Rivals, M. Tascher, C. Jacob, J. F. Bickley, A. Steiner, *Chem. Commun.* **2000**, 341.
- [49] J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2000**, 1805.
- [50] D. P. Smith, K. D. Allen, M. D. Carducci, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1319.
- [51] D. Fest, C. D. Habben, A. Meller, G. M. Sheldrick, D. Stalke, F. Pauer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 703.
- [52] a) J. K. Brask, T. Chivers, G. P. A. Yap, *Chem. Commun.* **1998**, 2543; b) J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 5683.
- [53] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.
- [54] N. D. R. Barnett, W. Clegg, L. Horsburgh, D. M. Lindsay, Q.-Y. Liu, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, P. G. Williard, *Chem. Commun.* **1996**, 2321.
- [55] a) T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 356; b) W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254.
- [56] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. R. Drake, R. J. Singer, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1707.
- [57] L. T. Burke, E. Hevia-Freire, R. Holland, J. C. Jeffery, A. P. Leadham, C. A. Russell, A. Steiner, A. Zagorski, *Chem. Commun.* **2000**, 1769.
- [58] a) J. B. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 639; b) A. R. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.* **2000**, 1793; c) Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 408.
- [59] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339.
- [60] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [61] P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597.
- [62] T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5565.
- [63] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.
- [64] R. Keat in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, New York, **1987**, S. 467.
- [65] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmerhäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 571.
- [66] a) M. A. Beswick, M. K. Davies, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1508; b) R. Bryant, S. C. James, J. C. Jeffery, N. C. Norman, A. G. Orpen, U. Weckenmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4007.
- [67] D. Ilge, D. S. Wright, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2275.
- [68] D. Barr, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1012.

- [69] a) R. Fleischer, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1998**, 343; b) B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1417; c) B. Walfort, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 1640.
- [70] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 540.
- [71] K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 189.
- [72] T. Chivers, B. McGarvey, M. Parvez, I. Vargas-Baca, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3839.
- [73] R. Mews, P. G. Watson, E. Lork, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 233.
- [74] R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1998**, 17, 832.
- [75] a) T. Chivers, G. Schatte, unveröffentlichte Ergebnisse; b) T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2001**, im Druck.
- [76] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1380.
- [77] a) N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Faron, *Chem. Commun.* **1970**, 932; b) N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Faron, W. G. Kofron, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3264.
- [78] M. B. Dinger, W. Henderson, *Chem. Commun.* **1996**, 211.
- [79] M. K. T. Tin, N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2947.
- [80] P. J. Bailey, R. O. Gould, C. N. Harmer, S. Pace, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1161.
- [81] N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **1999**, 2483.
- [82] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2000**, 1515.
- [83] P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1351.
- [84] D. Barr, A. J. Edwards, S. Pullen, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1875.
- [85] M. A. Beswick, N. L. Cromhout, C. N. Harmer, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, A. Steiner, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1740.
- [86] A. Bashall, M. A. Beswick, H. Ehlenberg, S. J. Kidd, M. McPartlin, J. S. Palmer, P. R. Raithby, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2000**, 749.
- [87] L. Grocholl, I. Schranz, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2496.
- [88] L. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, *Chem. Commun.* **1997**, 1465.
- [89] D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 751.
- [90] I. Schranz, D. F. Moser, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5814.
- [91] I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037.
- [92] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203.
- [93] T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1936.
- [94] G. Linti, H. Nöth, E. Schneider, W. Storch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 619.
- [95] G. R. Lief, C. J. Carrow, L. Stahl, R. J. Staples, *Organometallics* **2001**, 20, 1629.
- [96] G. M. de Lima, D. J. Duncalf, *Organometallics* **1999**, 18, 4884.
- [97] T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2001**, 1922.
- [98] a) B. Walfort, R. Bertermann, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1424; b) D. Hänssgen, H. Hupfer, M. Nieger, M. Pfendtner, R. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 17.
- [99] P. L. Blais, J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 384.
- [100] P. L. Blais, T. Chivers, G. Schatte, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, im Druck.