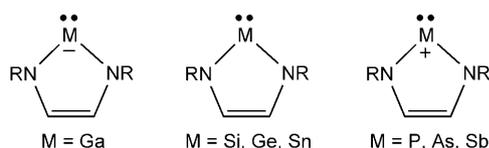


Ligandenstabilisierte Chalkogendikationen**

Tristram Chivers* und Jari Konu

Carbenanaloga · Chalkogene · Elektrophile
Reagentien · N-Liganden · Polykationen

Nachdem Arduengo et al. 1991 das erste stabile, kristalline Carben synthetisiert hatten,^[1] begannen umfassende Untersuchungen zur Verwendung N-heterocyclischer Carbene (NHCs) bei organischen Umsetzungen sowie als starke σ -Donoren für Übergangsmetalle.^[2] Auch wurde die schwierige Aufgabe gemeistert, die analogen Verbindungen mit den schwereren Elementen der Gruppe 14^[3] sowie die isoelektronischen und isovalenten Analoga der Gruppen 13 (Monoanionen)^[4] und 15 (Monokationen)^[5] herzustellen. Mit der möglichen Ausnahme von Antimon^[5c] (siehe unten) haben die zweifach koordinierten p-Block-Elemente formal ein freies Elektronenpaar (Schema 1).

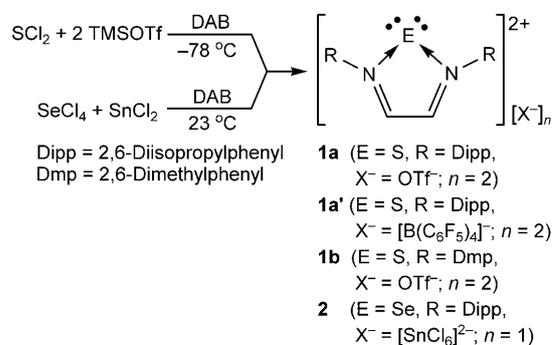


Schema 1. N-heterocyclische Carbenoide des p-Blocks.

Bis vor kurzem waren keine NHC-Analoga mit Elementen der Gruppe 16 zugänglich. Angesichts der zweifach positiven Ladung solcher Verbindungen besteht aber ein besonderes Interesse an ihrer Struktur und Bindung sowie ihren möglicherweise ungewöhnlichen Reaktivitäten. Die Charakterisierung solcher hoch elektrophilen Systeme ist auch deshalb wünschenswert, weil derzeit das Interesse an Di- und Polykationen vor allem des p-Blocks (z. B. den B^{III} -^[6,7] Ge^{II} -^[8] und P^{V} -Ionen^[9]) groß ist.

Kürzlich berichteten Ragogna und Mitarbeiter in zwei Beiträgen über die Synthese stabiler Salze von dikationischen Schwefel- und Selenverbindungen, die jeweils analog zum in Schema 1 dargestellten Carbensystem sind.^[10,11] Gemeinsamer Ansatz zur Synthese der Verbindungen ist die Reaktion eines Chalkogendihalogenids mit einem 1,4-Diaza-1,3-butadien (DAB). Bei Schwefelverbindungen (**1a,b**) wird zunächst SCl_2 durch Metathese in das In-situ-Reagens $\text{S}(\text{OTf})_2$ ($\text{OTf} =$

Trifluormethansulfonat) umgewandelt, woraufhin die Reaktion mit dem DAB-Liganden erfolgt (Schema 2).^[11] Aus dem Triflat **1a** wird anschließend durch Salzmetathese das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ -Salz **1a'** gewonnen. Für das Selenanalogon **2** wird das thermisch instabile Reagens SeCl_2 ^[12] in situ aus einer äquimolaren Mischung von SeCl_4 und SnCl_2 in THF erzeugt.^[10,13]



Schema 2. Synthese von Chalkogen(II)-diimin-Komplexen.

Die Salze werden in hoher Ausbeute als hell- (**1a,a',b**) oder dunkelorange Pulver (**2**) erhalten und lassen sich für die NMR-spektroskopische Analyse in CDCl_3 oder CD_3CN lösen. Auffällig in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Chalkogendikationen ist die starke Abschirmung der Signale für die Protonen des C_2N_2 -Rückgrats ($\delta = 10.2\text{--}10.6$ ppm) gegenüber denen des freien Liganden ($\delta = 8.13$ ppm) sowie denen von NHCs und ihren Analoga mit Elementen der Gruppen 13–15 ($\delta = 6.91\text{--}8.22$ ppm).^[3–5] Wahrscheinlich reflektiert dieser Trend den wachsenden Einfluss des Ringstroms und (indirekt) die formale Ladung am Chalkogenatom selbst. Röntgenstrukturanalysen von **1a,a',b** und **2** bestätigen das Vorhandensein dikationischer Heterocyclen. In der Struktur beider Triflat-Salze **1a,b** liegen $\text{S}\cdots\text{O}$ -Kontakte zwischen Kation und Anion vor, und bei **1a'** kommt es zu schwachen $\text{F}\cdots\text{S}$ -Kontakten. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2**, die zwei ionische $\text{Se}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte von $2.742(2)$ Å enthält.

Die Längen der endocyclischen Bindungen in den fast planaren $\text{C}_2\text{N}_2\text{E}$ -Ringen sind mit der Beibehaltung von zwei $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen und einer C-C -Einfachbindung des DAB-Liganden in Einklang (Tabelle 1). Die S-N-Bindungen in **1a,1a',b** sind mit $1.65\text{--}1.70$ Å erheblich kürzer als eine typische Einfachbindung von 1.76 Å; dagegen übertrifft in **2** die Se-N-Bindungslänge von 1.89 Å die einer Se-N-Einfachbin-

[*] Prof. Dr. T. Chivers, Dr. J. Konu
Department of Chemistry, University of Calgary
Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-2898-9488
E-Mail: chivers@ucalgary.ca

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das NSERC (Kanada) und für die hilfreiche Korrespondenz mit Prof. P. J. Ragogna und Dr. H. M. Tuononen.

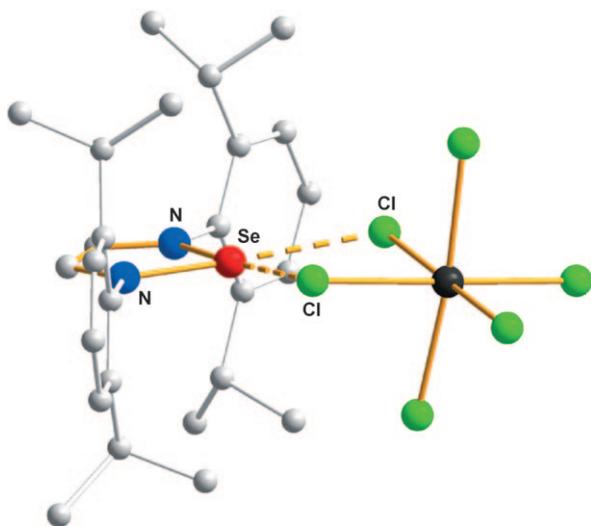


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) für **1a**, **a'**, **b** und **2**.

	E-N	C-N	C-C
1a ^[a]	1.697(6)	1.308(9)	1.407(10)
1a'	1.655(3)	1.313(4)	1.396(7)
1b	1.695(3)	1.305(5)	1.390(8)
2	1.890(4)	1.293(7)	1.415(10)

[a] Für **1a** sind Durchschnittswerte angegeben.

dung um etwa 0.03 Å, was auf den Einfluss der kurzen Se...Cl-Kontakte zurückgeht. Die quadratisch-planare Anordnung der Se-N- und Se...Cl-Kontakte in **2** (Abbildung 1) weist auf das Vorliegen eines AX₄E₂-Systems hin, in dem die freien Elektronenpaare die oktaedrische Umgebung um das zentrale Selenatom vervollständigen.

Zusammengenommen können diese Chalkogen-Stickstoff-Heterocyclus als Ligand(Diimin-)stabilisierte Chalkogendikationen aufgefasst werden, wobei die Chalkogen-Stickstoff-Wechselwirkung für Schwefel etwas stärker ausgeprägt ist als für Selen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass durch die Reaktion elementarer Chalkogene mit sehr starken Oxidationsmitteln verschiedenste homocyclische Chalkogendikationen, wie E₄²⁺ (E = S, Se), E₈²⁺ (E = S, Se) und Se₁₀²⁺, gebildet werden – allerdings beträgt hier die höchste formale Oxidationsstufe am Chalkogen + 0.5.^[14] Andere Beispiele von strukturell charakterisierten dikationischen Schwefel- oder Selenpezies sind ein stabiles Salz eines Organoschwefel(IV)-Dikations^[15] sowie [S(NPMe₃)₄]²⁺, das als Dikation mit einem vierfach koordinierten, sechswertigen Schwefelatom beschrieben wird.^[16]

Eine vergleichende Studie von Tuononen et al. über die elektronische Struktur von p-Block-Elementanaloga der NHCs bestätigt noch einmal die aus Strukturdaten gewonnenen Rückschlüsse.^[17] Wie in Abbildung 2 gezeigt, besteht ein besonderes Merkmal der Elemente der Gruppe 16 in einem Orbital mit π-Symmetrie für das freie Elektronenpaar (das HOMO),^[18] zusätzlich dazu haben sie – analog zu den NHCs und ihren Analoga aus den Gruppen 13–15 – ein Orbital mit σ-Symmetrie (HOMO–2). Erwartungsgemäß sollte

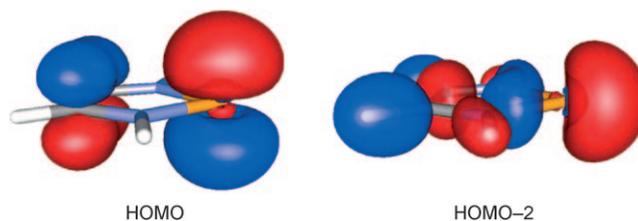


Abbildung 2. Grenzorbitale in Se[(NH)₂(CH)₂]²⁺. Deutlich erkennbar ist die π- und σ-symmetrische Anordnung der freien Elektronenpaare am Selenzentrum (HOMO bzw. HOMO–2).

deshalb das Ligandenverhalten dieser chalkogenzentrierten Ringe anders sein als das ihrer NHC-Analoga, die nur ein einziges freies Elektronenpaar aufweisen und starke Zweielektronen-σ-Donoren sind. Genauer gesagt können die Gruppe-16-Systeme als Vierelektronen-(σ- und π-)Donoren gegenüber Übergangsmetallen fungieren.

Wie so oft hängen Schätzungen der Aromatizität für die [C₂N₂E]²⁺-Ringe (E = S, Se) von den angelegten Kriterien ab. Eine Analyse der natürlichen Orbitalbindungsenergien ergab zwar, dass die Chalkogensysteme weniger π-stabilisiert sind als ihre Analoga der Gruppen 13–15, bei magnetischen und Molekülorbitalanalysen findet man aber charakteristische Merkmale für eine Aromatizität der Gruppe-16-Heterocyclus. Aus den Rechnungen folgt außerdem, dass wegen der schwachen Bindung zwischen dem Diiminliganden und dem Tellurzentrum sowie der großen formalen – und berechneten – positiven Ladung am Chalkogenzentrum möglicherweise kein stabiles Telluranalogon von **1** und **2** isoliert werden kann.^[17]

Das gut etablierte Konzept, Kationen von elektronegativen Elementen des p-Blocks durch σ-Donorliganden zu stabilisieren, lässt sich anhand der Stabilisierung des I⁺-Ions durch Stickstoffbasen veranschaulichen, z. B. im Bispyridinaddukt I(py)₂⁺X⁻ (X = ClO₄, NO₃, RCO₂).^[19] Ein neues Beispiel dafür ist auch das Einfangen von Pnictogenkationen E⁺ (E = P, As) durch N,N'- oder P,P'-chelatisierende Liganden.^[13a,b,20,21] Welche außergewöhnlichen Reaktionen mit diesen „eingefangenen“, monoatomaren Elektrophilen möglich sein können, zeigt eine Arbeit von Driess et al., in der die Synthese des bemerkenswerten, quadratisch-planaren Phosphoniumkations P[Zr(H)Cp₂]₄⁺ (Cp = Cyclopentadienyl) beschrieben wird. Hier fungiert das zweifach koordinierte, P-zentrierte Kation [(Me₂N)₃P]₂P⁺ als „P⁺-Quelle für die Reaktion mit [Cp₂Zr(H)Cl].^[22]

Momentan sind Reaktionen der neuartigen Salze **1** und **2** von Chalkogendikationen noch auf einen Bericht beschränkt, in dem die leichte Extrusion des Chalkogens aus dem Heterocyclus durch Phosphine unter Bildung von SPR₃ beschrieben wird.^[11] Des Weiteren sollten sich bei der Umsetzung von Chalkogendikationen mit organischen Substraten Organochalkogene mit neuartiger Chemie erhalten lassen (im Vergleich zum gut bekannten Verhalten homocyclischer Chalkogendikationen als elektrophile Reagentien). Passmore et al. haben die leichte Addierbarkeit dieser Reagentien an ungesättigte Substrate (z. B. CF₃-substituierte Alkine) unter Bildung neuartiger Radikalkationen nachgewiesen;^[23] zudem haben sich homocyclische Chalkogendikationen als leis-

tungsfähige Oxidationsmittel für aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe^[24] sowie die Methylgruppe von Acetonitril erwiesen.^[25]

Online veröffentlicht am 4. Februar 2009

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] Kürzlich erschienene Sonderausgaben zu NHCs: a) *Coord. Chem. Rev.* (Hrsg.: R. H. Crabtree) **2007**, *251*, 595–896; b) *J. Organomet. Chem.* (Hrsg.: G. Bertrand) **2005**, *690*, 5397–6252.
- [3] Ausgewählte Beispiele: M = Si: a) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; M = Ge: b) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488; M = Sn: c) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966–1969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888–1891.
- [4] M = Ga: a) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758–9759; b) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844–3850.
- [5] Ausgewählte Beispiele: M = P, As: a) C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095–2096; b) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41–49; M = Sb: c) D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2004**, 2434–2435.
- [6] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. Lambert, D. Nowak, K. Radacki, S. Schinzel, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7456–7458.
- [7] I. Vargas-Baca, M. Findlater, A. Powell, K. V. Vasudevan, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2008**, 6421–6426.
- [8] a) P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragnogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139; b) P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. M. Baines, *Science* **2008**, *322*, 1360–1363.
- [9] J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4868–4872.
- [10] J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragnogna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12624–12625.
- [11] C. D. Martin, M. C. Jennings, M. J. Ferguson, P. J. Ragnogna, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2244–2247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2210–2213.
- [12] Das thermisch instabile SeCl₂ ist in THF bei 23 °C einen Tag lang stabil, wenn es durch Reaktion von elementarem Selen und einer äquimolaren Menge SO₂Cl₂ erzeugt wurde: A. Maaninen, T. Chivers, M. Parvez, J. Pietikäinen, R. S. Laitinen, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4093–4097.
- [13] SnCl₂ wurde als Reduktionsmittel für die In-situ-Generierung weiterer Halogenide von p-Block-Elementen mit niedriger Oxidationsstufe verwendet, z. B. ECl (E = P, As): a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 72–72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 63–64; b) G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2006**, 1784–1786.
- [14] Übersichten: a) I. Krossing, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *230*, 135–152; b) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481.
- [15] S. Sato, H. Ameta, E. Horn, O. Takahashi, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12374–12375.
- [16] H. Folkerts, W. Hiller, M. Herker, S. F. Vyboischikov, G. Frenking, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1469–1470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1362–1363.
- [17] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragnogna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [18] Entsprechend einer Analyse zur Elektronendichte scheint das Antimonmonokation (Schema 1, M = Sb) ebenfalls zwei freie Elektronenpaare am p-Block-Element zu enthalten; allerdings hat es die gleichen Molekülorbitale wie die leichteren Spezies der Gruppe 15.^[17]
- [19] a) R. A. Zingaro, J. E. Goodrich, J. Kleinberg, C. A. VanderWerf, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 575–577; b) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (Hrsg.: N. Wiberg), Academic Press, San Diego, USA, **2001**, S. 420.
- [20] G. Reeske, C. R. Hoberg, N. J. Hill, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2800–2801.
- [21] a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 271–273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 253–254; b) M. Driess, H. Ackermann, J. Aust, K. Merz, C. von Wüllen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 467–470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 450–453; c) B. D. Ellis, M. Carlesimo, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2003**, 1946–1947; d) B. D. Ellis, A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965–1967.
- [22] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. von Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967–3970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677–3680.
- [23] a) T. S. Cameron, R. C. Haddon, S. M. Mattar, S. Parsons, J. Passmore, A. P. Ramirez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1563–1572; b) T. S. Cameron, R. C. Haddon, S. M. Mattar, S. Parsons, J. Passmore, A. P. Ramirez, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2274–2279.
- [24] A. M. Rosan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 377–378.
- [25] T. S. Cameron, A. Decken, M. Fang, S. Parsons, J. Passmore, D. J. Wood, *Chem. Commun.* **1999**, 1801–1802.