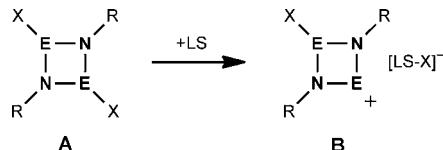


Cyclische Distiba- und Dibismadiazinium-Kationen**

Mathias Lehmann, Axel Schulz* und Alexander Villinger*

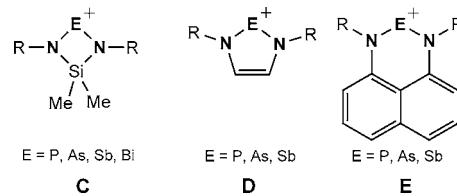
Viergliedrige Pniktogen-Stickstoff-Heterocyclen des Typs $[XE(\mu-NR)]_2$ (E = Element der 15. Gruppe, X = Halogen) sind als 1,3-Dihalogen-cyclo-1,3-dipnikta(III)-2,4-diazane bekannt (Schema 1, Spezies A). Insbesondere die Phosphor-



Schema 1. Reaktion von *cyclo*-Dipnikta(III)-Diazanen mit einer Lewis-Säure (LS), die zur Bildung von *cyclo*-Dipnikta(III)-Diazoniumsalzen führt (R = sperriger Substituent, X = Halogen, Pseudohalogen).

spezies spielen eine bedeutende Rolle in der präparativen Phosphor-Stickstoff-Chemie, z.B. bei der Synthese von Makrocyclen, Polymeren, Hauptgruppenkomplexen und bei Ringerweiterungsreaktionen oder der Erzeugung cyclischer binärer PN-Kationen.^[1] In den letzten Jahren wurden neue *cyclo*-1,3-Dipnikta(III)-2,4-diazane hergestellt und charakterisiert, wobei die kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten im Mittelpunkt stand.^[2-6] Erst kürzlich wurde über die Synthese von Salzen mit den hochreaktiven *cyclo*-1,3-Dipnikta(III)-2,4-diazinium-Kationen $[CIE(\mu-NTer)_2E]^+$ berichtet (E = P und As; Ter = Terphenyl = 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl; Schema 1, Spezies B).^[7,8] Die Erzeugung dieser Kationen gelang durch eine Halogenidabstraktion durch Zugabe starker Lewis-Säuren wie $GaCl_3$.^[9] Der Einsatz der sperrigen Terphenylgruppe führte zur Bildung von getrennten Ionenpaaren im Kristall mit großen Abständen zwischen den Ionen.

Für die schweren Elemente der 15. Gruppe Antimon und Bismut sind die analogen *cyclo*-1,3-Dipnikta(III)-2,4-diazinium-Kationen unbekannt. Beispiele mit zweifach koordinierten N-E⁺-N-Zentren in Heterocyclen sind sehr selten (Schema 2). Veith et al. isolierten eine Reihe von Pniktogenkationen mit einem $[Me_2SiE(\mu-NtBu)_2]^+$ -Ring (Spezies C).^[10] Aufgrund des relativ geringen Raumbedarfs der *tert*-Butyl-Gruppe am N-Atom sind viele intermolekulare Wechselwirkungen in diesen cyclischen Sb- und Bi-haltigen Kat-

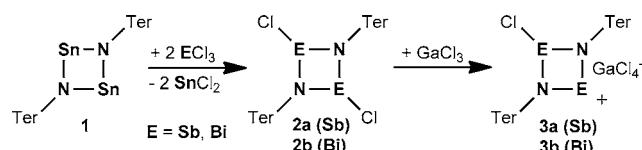


Schema 2. Beispiele für cyclische Stickstoff-Pniktogen-Kationen.

ionen zu beobachten. Des Weiteren sind fünf- und sechsgliedrige kationische Heterocyclen mit Sb-Atomen bekannt (Spezies D und E).^[11,12]

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung von *cyclo*-Dipniktadiazinium-Kationen $[XE(\mu-NTer)_2E]^+$ und $[E_2(\mu-NTer)]^{2+}$ (E = Sb, Bi; X = Cl, I) der schweren Elemente der 15. Gruppe Antimon und Bismut ausgehend von einer neuen einfachen Synthese der Terphenyl-substituierten 1,3-Dichlor-cyclo-1,3-dipnikta-2,4-diazane $[CIE(\mu-NR)]_2$.

Die Synthese der 1,3-Dichlor-cyclo-1,3-dipnikta-2,4-diazane (**B**) durch einfache HCl-Eliminierung ausgehend von primären Aminen und Element(III)-Chloriden oder Ammoniumkationen ist eingehend seit mehr als einem Jahrhundert untersucht worden und führt vor allem für Sb und Bi, bedingt durch eine Vielzahl an Nebenreaktionen, zu einem komplexen Produktgemisch, wodurch sich die Ausbeute stark verringert.^[3,6,13,14] Um Folgereaktionen mit den Produkten durchführen zu können, war es daher wichtig, eine einfache Syntheseroute zu konzipieren, die es ermöglicht, $[CIE(\mu-NR)]_2$ (E = Sb, Bi) in hohen Ausbeuten zu isolieren. Inspiriert durch Veiths Synthese von $[Me_2SiE(\mu-NtBu)_2]^+$ ^[10] über eine Transmetallierung unter Verwendung von entsprechenden Stannanen als Ausgangsstoffen haben wir zuerst das cyclische Distannadiazan $[Sn(\mu-NTer)]_2$ (**1**) hergestellt. Erst kürzlich wurde über diese Verbindung von Power et al. berichtet.^[15] Setzt man nun das Distannadiazan **1** mit den Pniktogen(III)-Chloriden ECl_3 (E = Sb, Bi) um, so bilden sich tatsächlich die entsprechenden *cyclo*-1,3-Dipnikta-2,4-diazane $[CIE(\mu-NTer)]_2$ (E = Sb (**2a**), Bi (**2b**)) in guten Ausbeuten (Sb: 79 %, Bi: 68 %) wie in Schema 3 gezeigt. Dieses neue Protokoll ermöglicht die Synthese von reinem **2a** und **2b** in großen Mengen,^[16] wobei keine Nebenreaktionen beobachtet werden.



Schema 3. Zweistufige Synthese von *cyclo*-Dipniktadiazinium-Kationen $[CIE(\mu-NTer)_2E]^+$: 1) Transmetallierung und 2) Chloridabstraktion.

[*] M. Lehmann, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger

Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)

und

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
alexander.villinger@uni-rostock.de

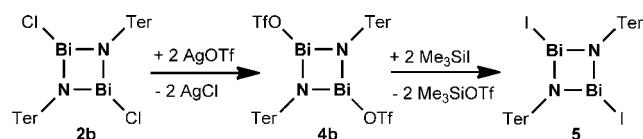
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203267> zu finden.

Die langsame Zugabe von GaCl_3 zu einer gelben Lösung von **2a** in CH_2Cl_2 bei -78°C führte zur sofortigen Bildung des *cyclo*-Distibadiazienium-Kations $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}]^+$, was man an der Farbänderung von Gelb nach Dunkelgrün erkennt (Schema 3). Nach anschließender Filtration und Einengen der Lösung erfolgte bei -25°C die Abscheidung von violetten Kristallen (schwarzes Erscheinungsbild, 60 % Ausbeute), die zweifelsfrei als $[\text{ClSb}(\mu\text{-NTer})_2\text{Sb}][\text{GaCl}_4]$ (**3a**) (Abbildung 1, links) charakterisiert werden konnten (durch Röntgen-Strukturanalyse, Elementaranalyse sowie NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie). Interessanterweise wurde bei Zugabe von GaCl_3 weder eine Monomerisierung noch irgendeine andere Transformation zu trimeren oder oligomeren Spezies beobachtet.^[17]

Das gleiche Syntheseprotokoll wurde ebenfalls auf die analoge Bi-Spezies **2b** angewendet. Auch hier bildete sich zu Beginn der Reaktion entsprechend ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen das dunkelbraune $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2\text{Bi}]^+$ -Ion (Schema 3); jedoch war es nicht möglich, dieses als $[\text{GaCl}_4]^-$ -Salz (**3b**) zu isolieren, da eine rasche Zersetzung unter Kristallisierungsbedingungen einsetzte (hohe Konzentration). Die Verwendung von anderen Reagentien, die Cl^- -Ionen abstrahieren können, z. B. SbCl_5 und $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$, führte zu demselben Ergebnis; offensichtlich sind die Anionen $[\text{GaCl}_4]^-$, $[\text{SbCl}_6]^-$ bzw. $[\text{SbF}_6]^-$ in den Zersetzungsprozess eingebunden. Aus diesem Grund entschieden wir uns für den Einsatz des chemisch robusten, schwach koordinierenden Anions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Gegenion zum $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2\text{Bi}]^+$ -Ion, um eine Zersetzung ausgelöst durch Kation-Anion-Wechselwirkungen zu vermeiden. Da die Reaktion von $[\text{ClBi}(\mu\text{-NR})_2]$ (**2b**) mit $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ überraschenderweise sehr langsam verlief und ebenfalls sofortige Zersetzung beobachtet wurde, wurde zunächst $[\text{IBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ durch einen Cl/Triflat/I-Austausch erzeugt. Bekannterweise eignen sich Element-Triflat-Spezies besonders gut für eine Triflat-Iod-Substitution, welche durch Zugabe von Me_3SiI unter Eliminierung von Me_3SiOTf erzielt wird.^[5] Daher wurde zuerst $[\text{ClBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**2b**) zu dem bis dato unbekannten $[(\text{TfO})\text{Bi}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**4b**) in der Reaktion von **2b** mit zwei Äquivalenten an AgOTf (Schema 4) umge-

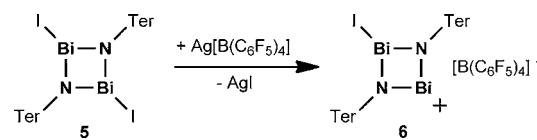


Schema 4. Synthese der Iodspezies **5** durch Cl/OTf/I-Austausch.

setzt.^[16] Es ist anzumerken, dass diese Route auch für die Sb-Spezies sehr gut funktioniert und zum gewünschten, reinen, kristallinen Triflat $[(\text{TfO})\text{Sb}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**4a**) in guten Ausbeuten führt (Sb: 65 %, Bi: 88 %). Als nächstes wurde **4b** mit einem Überschuss an Me_3SiI zur Reaktion gebracht, was zur Bildung von $[\text{IBi}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**5**) führte.^[16] **5** konnte auch in der Reaktion von **2b** mit zwei Äquivalenten an NaI erhalten werden, jedoch war eine vollständige Umwandlung schwierig und zeitaufwendig, da Nebenprodukte sowie NaCl durch Extraktion abgetrennt werden mussten, sodass nur eine Ausbeute von 20 % möglich war, während die Triflat-Substi-

tutionsroute reines, kristallines **5** in Ausbeuten über 60 % lieferte.

Verbindung **5** (Schema 5) ist als Dimer bei Raumtemperatur stabil in Toluol, wie durch ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente gezeigt werden konnte. Durch Zugabe einer Lösung



Schema 5. Synthese des *cyclo*-Dibisma(III)-Diazinium-Kations **6**.

von $[\text{Ag}(\text{Toluol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei -78°C hingegen veränderte sich die anfänglich tiefrote Lösung in eine violette, und ein schwarzer Niederschlag wurde gebildet. Die schwarze Suspension wurde 30 min bei -78°C gerührt und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Filtration wurde der schwarze Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, die dunkelviolette Lösung (schwarzes Erscheinungsbild) nochmals filtriert, konzentriert und mehrere Stunden bei -25°C gelagert, was zur Abscheidung von schwarzen Kristallen führte (Ausbeute 46 %). Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1, rechts) konnten diese Kristalle als das erste *cyclo*-Dibismadiazienium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Dichlormethansolvat $[\text{IBi}(\mu\text{-NTer})_2\text{Bi}] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**6**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$) identifiziert werden.

Beide Salze **3a** und **6**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit den *cyclo*-Dipnikta-diazinium-Ionen sind als Feststoffe luft- und feuchtigkeits-

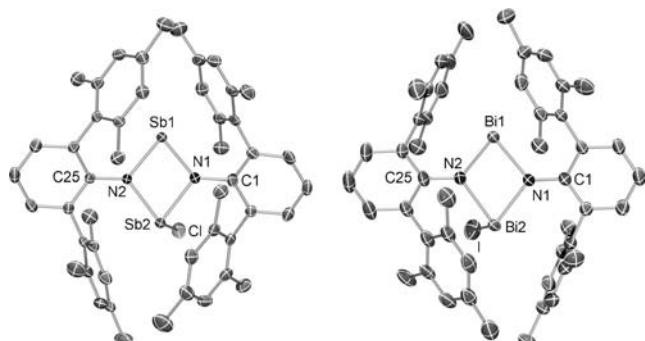
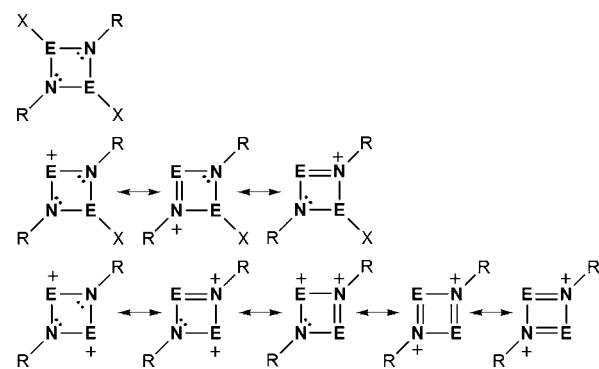


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Kationen **3a** (links) und **6**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (rechts). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K . Die H-Atome, Anionen und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **3a**: Sb1–N1 1.996(2), Sb1–N2 2.024(2), Sb2–N2 2.071(2), Sb2–N1 2.115(2), Sb2–Cl 2.3646(8), Sb1–Sb2 3.2100(3), N1–C1 1.405(3), N2–C25 1.399(3), N1–Sb1–N2 78.84(9), N2–Sb2–N1 75.16(9), N2–Sb2–Cl 99.30(7), N1–Sb2–Cl 87.87(6), C1–N1–Sb1 131.4(2), C1–N1–Sb2 123.9(2), Sb1–N1–Sb2 102.7(1), C25–N2–Sb1 127.6(2), C25–N2–Sb2 124.9(2), Sb1–N2–Sb2 103.2(1); **6**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Bi1–N2 2.114(3), Bi1–N1 2.155(3), Bi2–N1 2.196(3), Bi2–N2 2.241(3), Bi2–I 2.8580(4), Bi1–Bi2 3.4155(3), N1–C1 1.402(4), N2–C25 1.402(4); N1–Bi2–N2 74.0(2), N1–Bi2–I1 100.11(9), N2–Bi2–I 89.34(9), N2–Bi1–N1 77.4(2), C1–N1–Bi1 127.9(2), C1–N1–Bi2 126.9(2), Bi1–N1–Bi2 103.4(2), C25–N2–Bi1 130.0(3), C25–N2–Bi2 125.3(2), C1–N1–Bi1 127.9(2), Bi1–N2–Bi2 103.3(2).

empfindlich, jedoch langzeitstabil in einer Argonatmosphäre.^[16] Das schwarze Aussehen von **3a** und **6·3CH₂Cl₂** verschwindet sofort, wenn Spuren an H₂O oder Sauerstoff zugegen sind. Beide Verbindungen lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unbegrenzt bei -30°C im Dunkeln aufbewahrt werden. **3a** ist thermisch bis 295°C stabil, während **6·3CH₂Cl₂** nur bis 191°C erwärmt werden kann. Bei diesen Temperaturen beginnt die Zersetzung. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen an Kristallen, die entsprechend der Reaktionssequenzen, wie in Schema 3 (Sb) und Schema 5 (Bi) illustriert, erhalten wurden, offenbarten die Bildung von **3a** und **6·3CH₂Cl₂** mit einem *cyclo-1,3-Dipnicta-2,4-diazenuk-Kation* kinetisch geschützt in einer Tasche, die durch die Terphenylgruppen gebildet wird (Abbildung 1). Verbindung **3a** kristallisiert ohne Solvensmoleküle in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit vier Formeleinheiten pro Zelle. **6·3CH₂Cl₂** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P\bar{1}* mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Alle drei CH₂Cl₂-Moleküle sind fehlgeordnet. Beide Verbindungen kristallisierten als Ionenpaare, jedoch ohne signifikante Kation-Anion-Wechselwirkungen (kleinster Abstand in **3a**: $d(\text{Sb}^{\cdot\cdot}\text{Cl}_{\text{Anion}}) = 6.00$; in **6·3CH₂Cl₂**: $d(\text{Bi}^{\cdot\cdot}\text{F}_{\text{Anion}}) = 6.16$ Å), was auf eine exzellente sterische Abschirmung durch die beiden Terphenylreste hinweist. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist der Sb₂N₂-Ring in **3a** nahezu planar (Abweichung von der Planarität $\chi(\text{N1-Sb1-N2-Sb2}) = -2.46^\circ$), was im Einklang mit den Werten ist, die man für die analogen P- (-2.3°)^[7] und As-Spezies (-1.4°) findet,^[8] während für **6·3CH₂Cl₂** ein deutlich gefalteter Bi₂N₂-Ring ($\chi(\text{N-Bi1-N-Bi2}) = -10.8(1)^\circ$) beobachtet wird. Die transannularen E···E-Abstände von 3.2100(3) Å (Sb) und 3.4155(3) Å (Bi) sind nur wenig größer als die Summe der Kovalenzradien (Sb: 2.80, Bi: 3.02 Å);^[18] sie sind jedoch deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (Sb: 4.4, Bi: 4.8 Å).^[19] Daher können starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen durch den Ring angenommen werden. In beiden Spezies ist der viergliedrige Heterocyclus leicht verzerrt mit zwei längeren E-N-Bindungen (**3a**: $d(\text{Sb2-N2}) = 2.071(2)$, $d(\text{Sb2-N1}) = 2.115(2)$; **6·3CH₂Cl₂**: $d(\text{Bi2-N1}) = 2.196(3)$, $d(\text{Bi2-N2}) = 2.241(3)$ Å) und zwei wesentlich kürzeren E-N-Bindungen (**3a**: $d(\text{Sb1-N1}) = 1.996(2)$, $d(\text{Sb1-N2}) = 2.024(2)$; **6·3CH₂Cl₂**: $d(\text{Bi1-N2}) = 2.114(3)$, $d(\text{Bi1-N1}) = 2.155(3)$ Å; vgl. $d(\text{Sb-N}) = 1.99(2)$ – $2.00(2)$ Å in [Me₂Si(μ -NtBu)₂Sb][AlCl₄]^[10] und $d(\text{Bi-N}) = 2.08(1)$ – $2.09(1)$ Å in [Me₂Si(μ -NtBu)₂Bi][AlCl₄].^[10] Die beiden kürzeren E-N-Bindungen zwischen 2.00–2.02 (**3a**) und 2.11–2.16 (**6·3CH₂Cl₂**) liegen deutlich unter der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($d_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2.11$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=Sb}) = 1.93$ sowie $d_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2.22$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=Bi}) = 2.01$),^[18] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter entlang der N1-E1-N2-Einheit hinweist (Abbildung 1, Schema 6). Zum Vergleich der Sb-N-Abstand von 2.051(2)–2.063(2) Å^[16b] in [ClSb(μ -NTer)]₂ (**2a**) und 2.167(2)–2.173(2) Å^[16b] in [IBi(μ -NTer)]₂ (**5**) entspricht einer typischen Einfachbindung in Sb-N- und Bi-N-Verbindungen. Interessanterweise unterscheiden sich die beiden kürzeren Bi-N-Bindungen in **6·3CH₂Cl₂** um 0.41 Å, was auf beachtliche Van-der-Waals-Wechselwirkungen von einem Cl-Atom eines CH₂Cl₂-Moleküls mit Bi1 zurückzuführen ist ($d(\text{Bi1-Cl}) =$



Schema 6. VB-Darstellung (4π Elektronen) von [XE(μ -NR)₂], [ClE(μ -NR)₂E]⁺ und [E₂(μ -NR)₂]²⁻ (E = Pniktogen, X = Halogen).

3.261(4) Å; vgl. $\Sigma r_{\text{vdW}} = 4.2$ Å). Dadurch ergibt sich eine stärkere elektrostatische Abstoßung zwischen dem Cl-Atom, welches sich oberhalb der Bi1-N1-Bindung befindet, und dem negativ geladenen N1-Atom im Vergleich zu N2 ($d(\text{N1-Cl}) = 3.608(5)$ und $d(\text{N2-Cl}) = 4.592(5)$ Å). Es ist anzumerken, dass die E-N-Bindungen einen starken ionischen Charakter aufweisen, was auch zu einer Bindungsverkürzung führt. Hinsichtlich der Bi-N-Abstände und Bindungssituation ist es von Interesse, [(TfO)Bi(μ -NTer)]₂ (**4b**) mit in die Diskussion einzuschließen (Abbildung 2). Das Bistriflat **4b** kristallisiert ohne Lösungsmittel aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit zwei Formeleinheiten. (Kristallisation aus CH₂Cl₂ und Benzol führt zu den Solvaten **4b**·CH₂Cl₂ und **4b**·Benzol, siehe die Hintergrundinformationen).^[16b] Das Hauptmotiv in allen drei Strukturen ist das zentrosymmetrische Dimer mit einem planaren Bi₂N₂-Ring (im Gegensatz zu **6·3CH₂Cl₂**), nur zwei kleinen Bi-N-Abständen ($d(\text{Bi1-N1}) = 2.144(3)$, $d(\text{Bi1-N1'}) = 2.164(4)$ Å) und zwei verbrückenden Triflat-Anionen (über O1 und O3). Erstaunlicherweise sind die Bi-O-Abstände mit 2.513(3) und 2.566(4) Å (vgl. $d_{\text{kov}}(\text{Bi-O}) = 2.14$ Å) ziemlich groß, was auf den Übergang zu getrennten Ionen hinweist.^[20] Zum Vergleich lassen sich die

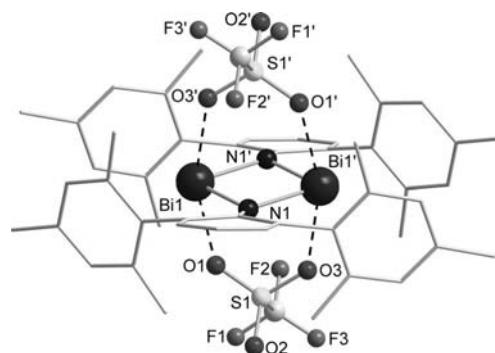


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung des (TfO)₂Bi₂N₂-Kerns der Molekülstruktur von **4b** im Kristall. Die Terphenylgruppen sind als Stabmodell gezeigt. H-Atoms sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -Winkel [°]: Bi1-N1 2.144(3), Bi1-N1' 2.164(4), Bi1-O1 2.513(3), Bi1-O3' 2.566(4), Bi1-Bi1' 3.3188(4); N1-Bi1-N1' 79.2(2), N1-Bi1-O1 82.7(2), N1'-Bi1-O1 83.5(2), N1-Bi1-O3' 81.7(2), N1'-Bi1-O3' 81.4(2), O1-Bi1-O3' 160.1(1).

eingehend untersuchten $\text{BiC}_{1,3}\cdot n\text{DMSO}$ -Adduktkomplexe ($n=1-4$) heranziehen.^[21] Für $\text{BiC}_{1,3}\cdot 2\text{DMSO}$ wurden sogar noch kleinere Bi-O-Abstände von 2.345(9) und 2.387(10) Å gefunden.^[22] Daher kann angenommen werden, dass es sich bei $[(\text{TfO})\text{Bi}(\mu\text{-NTer})_2]_2$ (**4b**) um ein Salz mit einem donorstabilisierten Dikation $[\text{Bi}_2(\mu\text{-NTer})_2]^{2+}$ handelt, was auch durch die schwarze Erscheinungsform seiner Kristalle ange deutet^[8] und durch MO/NBO-Analysedaten bestätigt wird.

Eine ähnliche Situation wurde für $[(\text{TfO})\text{Sb}(\mu\text{-NTer})_2]$ (**4a**) gefunden, jedoch mit signifikant verschiedenen Sb-O-Abständen (2.302(2) und 2.662(1) Å; vgl. $d_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{O})=2.03$ Å).^[16b] Für das leichtere Arsen-Analogen lässt sich sogar nur eine OTf-Gruppe einführen, weil zu wenig Platz in der durch die zwei Terphenylreste geformten Tasche ist, da die As-N- (1.819(2), 1.830(2) Å) und As-OTf-Bindungen (2.159(2) Å, vgl. $d_{\text{kov}}(\text{As}-\text{O})=1.84$) kürzer sind.^[8]

Um einen tieferen Einblick in die Ladungverteilung und Bindungssituation zu erhalten, wurden Rechnungen für die neutralen Chlorspezies $[\text{ClE}(\mu\text{-NTer})_2]$ ($\text{E}=\text{P}$, As, Sb, Bi) sowie die entsprechenden Kationen $[\text{ClE}(\mu\text{-NTer})_2\text{E}]^+$ durchgeführt. Sowohl die MO- als auch NBO-Analysen zeigen hochpolarisierte N-E-Bindungen mit partiellem π -Bindungscharakter für das zweifach koordinierte Pniktogenzentrum in den Kationen.^[23,24] VB-Darstellungen der neutralen, mono- und dikationischen Spezies sind in Schema 6 abgebildet. Entsprechend der NBO-Analysen spielt vor allem die ionische Bindung eine große Rolle, wie es in der ersten Lewis-Darstellung der Resonanzschemata für die Mono- und Dikationen zum Ausdruck kommt. Aus den experimentellen und theoretischen Daten kann gefolgert werden, dass die Kationenbildung in $[\text{XE}(\mu\text{-NR})_2]$ durch sperrige Substituenten, die die Anionen von Wechselwirkungen mit den positiv geladenen E-Zentren abhalten, und durch die Delokalisation des freien Elektronenpaars der beiden N-Atome (die in einem p-Atomorbital sitzen) in die $\sigma^*(\text{E-X})$ -Bindungen (Hyperkonjugation) begünstigt wird. Dies führt entsprechend der NBO-Analysen zu einem partiellen E-N- π -Bindungscharakter. Die berechneten NBO-Partialladungen (Tabelle 1) weisen auf einen beachtlichen Ladungstransfer (P/P^+ : 0.36/0.72, As/As $^+$: 0.35/0.68, Sb/Sb $^+$: 0.25/0.61, und Bi/Bi $^+$: 0.20/0.56e) von den beiden Terphenylgruppen zum Heterocyclus hin, der sich bei der Kationenbildung noch vergrößert. Verglichen mit den neutralen Verbindungen verändert sich die positive Ladung an den zweifach koordinierten Pniktogen-

zentren nicht viel, sondern verringert sie sich sogar geringfügig in den Kationen, was auf einen beachtlichen π -Elektronen-Ladungstransfer der N-Atome hinweist, der zusätzlich zu dem erhöhten Ladungstransfer der Terphenylgruppen erfolgt. Um den $[\text{Bi}_2(\mu\text{-NTer})_2]^{2+}$ -Charakter studieren zu können, wurden zum Vergleich die Partialladungen der Triflat-Spezies **4b** berechnet. In Übereinstimmung mit der Strukturdiskussion erhöht sich die positive Ladung am Bi-Zentrum von +1.67 im Monokation auf 1.92e in **4b**. Die Gesamtladung des Bi_2N_2 -Kerns entspricht 1.24e (vgl. 1.02e im Monokation, Tabelle 1). Der Ladungstransfer der beiden Triflat-Gruppen beträgt 0.25e pro OTf^- -Ion, was formal einer $[\text{Bi}_2(\mu\text{-NTer})_2]^{1.5+}$ -Einheit entspricht und einen beachtlichen dikationischen Charakter beschreibt.

Wir haben hier die erste einfache Transmetallierungsroute zur Synthese von Terphenyl-substituierten *cyclo*-Dipniktadiazanen $[\text{ClE}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{E}=\text{Sb}$, Bi) vorgestellt. Die Substitution der Chlorid- durch Triflationen führte zur Bildung der stark ionischen Spezies $[(\text{TfO})\text{E}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{E}=\text{Sb}$, Bi), die auch als Salze mit einem neuen donorstabilisierten Dikation $[\text{E}_2(\mu\text{-NTer})_2]^{2+}$ aufgefasst werden können. Die ersten Monokationen des Typs $[\text{ClE}(\mu\text{-NTer})_2\text{E}]^+$ und $[\text{IBi}(\mu\text{-NTerBi})]^+$ wurden durch Halogenidabstraktion in Gegenwart schwach koordinierender Anionen ($[\text{GaCl}_4]^-$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) erhalten. Rechnungen zu diesen Kationen weisen auf einen deutlichen Beitrag einer E-N- π -Bindung hin, welcher die stark Lewis-sauren E^{n+} -Zentren ($n=1, 2$) stabilisiert.

Eingegangen am 27. April 2012,
veränderte Fassung am 23. Mai 2012
Online veröffentlicht am 5. Juli 2012

Stichwörter: Antimon · Bismut · Dipniktadiazane · Kationen · Strukturaufklärung

- [1] a) R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89–116; b) M. S. Balakrishna, V. Sreenivasa Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. Burckett St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1–90; c) L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250; d) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373–406; e) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289.
- [2] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [3] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [4] a) N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 888; b) D. C. Haagenson, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4491–4493; c) D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10734–10742.
- [5] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *5501*–5508.
- [6] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7737–7740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7575–7577.
- [7] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [8] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [9] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [10] a) M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 7–22; b) M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73–88; c) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1–14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1–14.

Tabelle 1: NBO-Partialladung [e] für optimierte Strukturen von *cyclo*-Dipniktadiazanen des Typs $[\text{ClE}(\mu\text{-NTer})_2]$ ($\text{E}=\text{P}$, As, Sb, Bi) sowie der entsprechenden Kationen $[\text{ClE}(\mu\text{-NTer})_2\text{E}]^+$.^[16,23]

	P	P^+	As	As^+	Sb	Sb^+	Bi	Bi^+
E1 ^[a]	1.30	1.26	1.43	1.45	1.62	1.59	1.69	1.58
E2	1.30	1.36	1.43	1.40	1.63	1.60	1.69	1.75
N1	-1.10	-1.04	-1.13	-1.09	-1.20	-1.16	-1.19	-1.15
N2	-1.08	-1.05	-1.15	-1.10	-1.22	-1.19	-1.22	-1.16
Cl1	-0.39	-0.25	-0.45	-0.34	-0.53	-0.46	-0.59	-0.54
Cl2	-0.39	-	-0.45	-	-0.53	-	-0.59	-
Ter ₂	0.36	0.72	0.35	0.68	0.25	0.61	0.20	0.56

[a] E1 entspricht dem zweifach koordinierten Pniktogenatom in den Kationen.

- [11] D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2004**, 2434–2435.
- [12] H. A. Spinney, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2007**, 1647–1649.
- [13] a) M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650–664; b) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1404–1409.
- [14] N. Burford, E. Edelstein, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 5074–5076.
- [15] W. A. Merrill, R. J. Wright, C. S. Stanciu, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7097–7105.
- [16] a) Experimentelle Details und die vollständige Charakterisierung aller Ausgangsverbindungen und b) Informationen zu den Strukturanalysen aller Spezies finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [17] a) N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 734–738; b) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5897–5902.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV und V.
- [20] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3277–3327.
- [21] a) R. Oertel, *Spectrochim. Acta Part A* **1970**, 26, 659; b) A. Zh. Zhumabaev, E. Skorobogat'ko, *Ukr. Khim. Zh.* **1972**, 38, 14–18; c) T. G. Cherkasova, E. S. Tatarinova, B. G. Dyasunov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1992**, 37, 51; d) B. R. James, R. H. Morris, *Spectrochim. Acta Part A* **1978**, 34, 577; e) M. J. Gallagher, D. Graddon, A. K. Sheikh, *Thermochim. Acta* **1978**, 27, 269–280; G. Jones, D. Henschel, A. Weitze, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1037–1040.
- [22] A. Weitze, A. Blaschette, D. Henschel, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 229–238.
- [23] Die Rechnungen wurden auf dem B3LYP-Niveau durchgeführt. Für H, C, N, Cl wurde ein Standard-6-31G(d,p)-Basissatz eingesetzt sowie ein quasi-relativistische Pseudopotential ECP46MWB für Sb und ECP78MWB für Bi.
- [24] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York, **1988**, S. 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, zit. Lit.