

Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für weniger Pfeile

Daniel Himmel, Ingo Krossing* und Andreas Schnepf

Dative Bindungen · Koordinative Bindungen · Kovalente Bindungen · p-Block-Koordinationsverbindungen

Seit einigen Jahren sind in Strukturformeln von Hauptgruppenelementverbindungen Bindungspfeile „ \rightarrow “ auf dem Vormarsch.^[1,2] Damit wird die im Bereich der Übergangsmetallchemie schon vor über 100 Jahren von Alfred Werner eingeführte Terminologie von Zentralatom und Ligand auf Hauptgruppenelementverbindungen übertragen. So wurde z. B. die neutrale Verbindung L_2Si_2 [$\text{L} = \text{N}$ -heterocyclisches Carben] als Si^0 -Verbindung diskutiert^[3] und in einem gleichzeitig veröffentlichten Perspectives-Artikel in *Science* als neues „lösliches Allotrop“ von Silicium beschrieben (Abbildung 1).^[4]

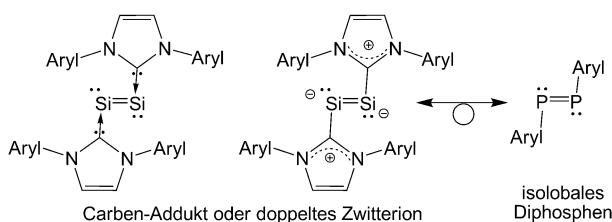


Abbildung 1. Grenzformeln der neutralen Verbindung L_2Si_2 [$\text{L} = \text{N}$ -heterocyclisches Carben] und Bezug zu den isolobalen Diphosphenen.

Folgt man dieser Beschreibung, sollte der Einfluss des Carben-Liganden gering sein, was angesichts einer berechneten Si-C-Bindungsenergie von 169 kJ mol^{-1} fraglich ist. Analog könnten dann z. B. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ als lösliche Eisenallotropen bezeichnet werden. Dennoch scheint die Beschreibung von L_2Si_2 mit dativen Bindungen noch angemessen. Die Formulierung als doppeltes Zwitterion, welche die Verwandtschaft zu den isolobalen Diphosphenen unterstreicht (Abbildung 1), hätte aber sicherlich ähnliche Be-

rechtingung und wäre für das Verständnis der elektronischen Struktur hilfreich.

Die exzessive Anwendung des Konzepts „Hauptgruppenelement-Koordinationsverbindung“ kann jedoch auch zu widersinnigen und sowohl den experimentellen als auch den rechnerischen Befunden widersprechenden Beschreibungen führen. Dies soll im Folgenden anhand von drei exemplarisch ausgewählten Verbindungstypen aufgezeigt werden (Abbildung 2): Das lange bekannte PPN-Kation ($=[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$)

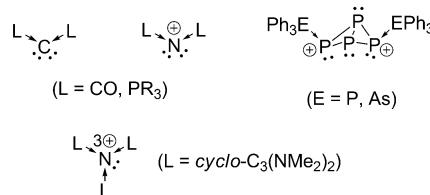


Abbildung 2. Dative Schreibweise der im Text diskutierten Strukturen.

wurde als $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}^+ \leftarrow \text{PPh}_3$ -Koordinationsverbindung umgedeutet.^[5] Die in einer ungewöhnlichen Reaktion erhaltene Verbindung $[\text{P}_4(\text{AsPh}_3)_2]^{2+}$ ^[6] wurde als Donor-Akzeptor-Addukt eines $[\text{P}_4]^{2+}$ -Dikations mit Ph_3As , also als $\text{Ph}_3\text{As} \rightarrow \text{P}_4^{2+} \leftarrow \text{AsPh}_3$, bezeichnet. Als letztes Beispiel dient ein im Titel der Publikation als „carbene-stabilized N-centered cation“ beworbenes $[\text{N}(\leftarrow \text{L})_3]^{3+}$ ($\text{L} = \text{cyclo-C}_3(\text{NMe}_2)_2$),^[7] in dem ein N^{3+} -Kation die Rolle des Akzeptors einnehmen soll. Unserer Meinung nach sind solche plakativen Beschreibungen insbesondere als Einzeldarstellungen abzulehnen, wie wir im Folgenden ausführen wollen.

Die Beschreibung der Bindungen in solchen Molekülen/Ionen basiert auf Konzepten zur anschaulichen Darstellung von strukturellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften. Da in Konzepten oft stark vereinfacht wird, ist es wichtig, deren Grenzen aufzuzeigen und sie mit Bedacht anzuwenden. Nun lässt sich über die chemische Bindung immer trefflich streiten, da sie selbst ein Konzept ist, dem zudem eine direkte physikalische Observable als Messgröße fehlt. Die Frage „Welche Schreibweise soll man Studierenden in Vorlesungen vermitteln und was soll in den aktuellen Lehrbüchern stehen?“ muss also im Diskurs beantwortet werden. Einzelne elektronenpräzise Lewis-Formeln stoßen bei der

[*] Dr. D. Himmel, Prof. Dr. I. Krossing

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS), Section Soft Matter Science
Universität Freiburg
Albertstraße 19, 79104 Freiburg (Deutschland)

E-Mail: ingo.krossing@ac.uni-freiburg.de

Prof. Dr. A. Schnepf

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Beschreibung von Hauptgruppenmolekül(ion)en schnell an Grenzen. Trotzdem lässt sich für die meisten Verbindungen über mesomere Lewis-Grenzformeln eine Beschreibung finden, die der experimentellen Struktur und den ermittelten physikalischen/chemischen Eigenschaften gerecht wird.

Haaland hat in seinem sehr lesenswerten Aufsatz in dieser Zeitschrift^[8] als wesentliche Charakteristika der durch einen Pfeil „→“ beschriebenen dative Bindung deren Schwäche,^[9] den im Vergleich zu typischen Einfachbindungen deutlich größeren Atomabstand und eine eher geringe Ladungsübertragung genannt. Ausgehend von den prototypischen Verbindungen Ethan und Ammin-Boran, deren hier zu diskutierende Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt sind, schlägt Haaland vor, normale und dative Bindungen vonein-

Tabelle 1: Eigenschaften von Ethan, Methylammonium und Ammin-Boran.

Messgröße	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$[\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3]^+$ ^[a]	$\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3$
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	377 ^[b]	466 ^[b] ; 439 ^[c]	130 ^[c]
$d [\text{pm}]$	153	151	166
$\mu [\text{D}]$	0	2.2	5.2

[a] Mit der G3-Methode berechnet. [b] Homolyse. [c] Heterolyse.



Daniel Himmel studierte an der Universität Karlsruhe und promovierte dort 2004 im Arbeitskreis von M. Scheer. Im selben Jahr schloss er sich der Arbeitsgruppe von I. Krossing an der Ecole Polytechnic Federale de Lausanne (EPFL) an. Als DFG-Stipendiat von 2005–2007 wechselte er mit dem Arbeitskreis Krossing 2006 nach Freiburg. Derzeitig befasst er sich mit quantenchemischen Rechnungen zu Aciditäten und Redoxpotentialen sowie mit der Weiterentwicklung präparativer Techniken.



Ingo Krossing promovierte 1997 an der LMU München bei H. Nöth. Nach einem Postdoktorat bei J. Passmore an der University of New Brunswick begann er seine eigenständige wissenschaftliche Arbeit zur Entwicklung und zum Einsatz von schwach koordinierenden Anionen 1999 an der Universität Karlsruhe (Habilitation 2002). 2004 wurde er an die EPFL berufen, und 2006 wechselte er auf den Lehrstuhl für Molekül- und Koordinationschemie an der Universität Freiburg.



Andreas Schnepf promovierte 2000 an der Universität Karlsruhe bei H. Schnöckel. Nach zwei weiteren Jahren in Karlsruhe mit Forschungsaufenthalten in Hamburg (DESY) und Villingen (PSI) begann er 2002 seine eigenständige wissenschaftliche Arbeit zur Synthese von Ge¹-Halogeniden und zu deren Anwendung in der Synthesechemie (Habilitation 2006). 2010 wurde er auf eine W2-Professur für Anorganische Chemie an die Universität Duisburg-Essen berufen und 2012 an die Universität Tübingen auf eine W3-Professur für nanostrukturierte funktionelle Materialien.

ander abzugrenzen, wobei er unter normale Bindungen sowohl kovalente als auch ionische und mittelpolare Bindungen zusammenfasst. Seinem Kriterium nach ist bei normalen Bindungen in der Gasphase die homolytische, bei dative Bindungen die heterolytische Bindungsspaltung bevorzugt.

Haalands Analyse zeigt klar auf, dass es fließende Übergänge zwischen den Bindungsarten gibt. Ein Beispiel ist das zu den in Tabelle 1 genannten Prototypen isoelektronische Methylammonium-Kation $[\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3]^+$, dessen homo- und heterolytische Bindungsspaltungen mit 466 bzw. 439 kJ mol^{-1} sehr ähnlich sind, wobei nach Haaland die dative Bindungsbeschreibung bevorzugt ist. Die Einordnung als Ammoniakkomplexiertes Methylkation ist allerdings im Widerspruch zu seinem Reaktionsverhalten. Dies verdeutlicht, dass ein einziges starres Unterscheidungskriterium für modellhafte Beschreibungen eine hinderliche Vergrößerung ist. Wir plädieren daher für einen pragmatischen Umgang mit dative Pfeilen und/oder Formalladungen bei der Bindungsbeschreibung: In Abhängigkeit von den ermittelten oder berechneten Eigenschaften der Verbindung sollten beide Beschreibungen gegebenenfalls zusammen genutzt werden. Sehr gut ist dies beispielsweise in einer kürzlich von Schmidbaur und Schier veröffentlichten Arbeit gelöst worden.^[10] Auf jeden Fall von dative Bindungen Abstand nehmen sollte man, wenn eine einzige konventionelle Schreibweise ausreicht. Im Folgenden zeigen wir diesen Übergang auf.

Von plakativ zu unsinnig: Verbindungen vom Typ $[\text{R}_2\text{P}-\text{PR}'_3]^+$ werden sowohl als Phosphonium- als auch als ligandenstabilisiertes Phosphenium-Ion $[\text{R}_2\text{P} \leftarrow \text{PR}'_3]^+$ beschrieben.^[11–15] Die der dative Bindungsbeschreibung zugrundeliegende Lewis-Säure R_2P^+ ist dabei klar definiert und mit Resten R wie NiPr_2 auch frei bekannt.^[16] Daher ist die Beschreibung sicher plakativ, aber sinnvoll, und in den zitierten Arbeiten finden sich sowohl die dative Bindungspfeile als auch die Beschreibung als Onium-Ion.

Carbone: Schwieriger sind die zweifellos interessanten theoretischen Analogien zwischen altbekannten Verbindungen wie C_3O_2 und Carbidophosphoranen zu bewerten.^[17,18] Hier wurde die neue Verbindungsklasse der Kohlenstoff(0)-Komplexe $(\text{L} \rightarrow)_2\text{C}$, der Carbone, postuliert; für einen kritischen Kommentar dazu siehe Lit. [19]. Die Frage, ob die Minimumsstruktur von Kohlenstoffsuboxid in der Gasphase linear oder gewinkelt ist, ist immer noch nicht abschließend beantwortet.^[20–22] Für beide, C_3O_2 und Hexaphenylcarbidophosphoran, ist die berechnete stark negative Partialladung des zentralen C-Atoms (-0.55 bzw. -1.43)^[18] jedoch viel besser in Einklang mit der klassischen Lewis-Formel unter Beachtung der Oktettregel. Der andauernde Streit um die Berücksichtigung eventueller hypervalenter Bindungsanteile soll nicht Thema dieser Diskussion sein; solche lassen sich jedoch ebenfalls ohne dative Bindung diskutieren (Abbildung 3).^[23]

Das PPN-Kation als Koordinationsverbindung? Wir hatten die Entdeckung der Carbone mit Interesse verfolgt und, trotz Bedenken, diesen ungewöhnlichen Blickwinkel als Diskussionsbeitrag ernst genommen. Nun wurde das altbekannte PPN-Kation^[24,25] als N^+ -Komplex $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}^+ \leftarrow \text{PPh}_3$ vorgestellt,^[7] obwohl die von den Autoren berechnete Ladung auf dem bei der Komplexformulierung einfach positiv gela-

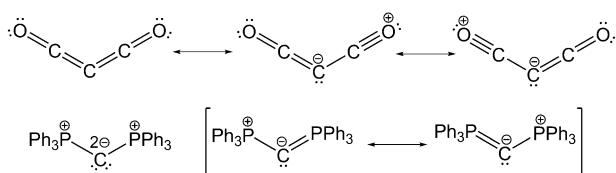


Abbildung 3. Klassische mesomere Grenzformeln von C_3O_2 und Hexaphenylcarbodiphosphoran.

denen N^+ -Zentralatom -1.55 (!) beträgt. An das so zum Phosphan-stabilisierten N^+ -Elektrophil umdefinierte $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ addiert nicht einmal das starke Nucleophil „nacktes Fluorid“. Im Gegenteil: gemäß Knapp et al.^[26] addiert F^- an eines der P-Atome. Dies ist aus der klassischen zwitterionischen $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{N}^+-\text{P}^+\text{Ph}_3$ -Form heraus auch zu erwarten. Außerdem sind die P-N-Bindungen weder schwach noch lang. Insgesamt ist also die zwitterionische Schreibweise zu bevorzugen. Sie ist in Einklang mit chemischen und physikalischen Eigenschaften und folgt allen Grundregeln, die Studierenden im Studium mitgegeben werden (besonders bezüglich der Elektronegativitätsdifferenzen!).

Ein ligandenstabilisiertes $[\text{P}_4]^{2+}$ -Kation? $[\text{P}_4(\text{AsPh}_3)_2]^{2+}$ als ligandenstabilisiertes $[\text{P}_4]^{2+}$ zu bezeichnen, halten wir nicht für angebracht, vor allem weil die konventionelle Lewis-Schreibweise (Abbildung 4 oben) sowohl mit den im Expe-

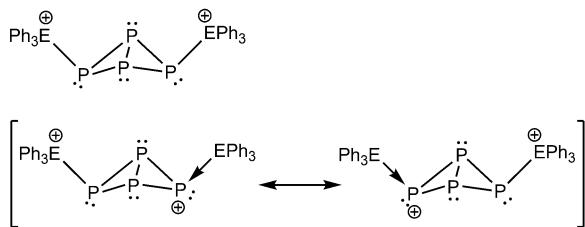


Abbildung 4. Mesomere Grenzformeln von $[\text{Ph}_3\text{E}-\text{P}_4-\text{EPh}_3]^{2+}$ ($\text{E}=\text{P}$, As) unter Berücksichtigung des experimentell beobachteten Verdrängens von AsPh_3 durch PPh_3 (siehe Text).

periment gefundenen typischen Einfachbindungsängen als auch mit den berechneten Partialladungen (nach Rechnungen in Lit. [6] $+0.12$ auf der P_4 -Einheit und $+1.88$ (!) auf beiden AsPh_3 -Einheiten zusammen) sehr gut übereinstimmt. Bei einer Beschreibung mit dativen Bindungen entspricht das einer Ladungsübertragung zwischen AsPh_3 -Einheit und P_4 -Kern von 0.94. Selbst für Ethan als angenommenes Addukt aus CH_3^- und CH_3^+ wäre die Ladungsübertragung mit 1.0 kaum größer!

Kein einziges der drei von Haaland genannten Charakteristika für eine dative Bindung (schwache Bindung, großer Abstand, geringe Ladungsübertragung) ist erfüllt. Im Gegenteil, die mittlere Bindungsenthalpie für die Heterolyse beträgt 388 kJ mol^{-1} pro As-P-Bindung (bei Ammin-Boran sind es 130 kJ mol^{-1}). Angesichts dieser Fakten wäre eine Beschreibung als Diarsonium-Ion $\text{Ph}_3\text{As}^+-\text{P}_4-\text{As}^+\text{Ph}_3$ viel einfacher und sinnvoller. Ein Phosphonium-Ion-Charakter ließe sich gegebenenfalls über eine geringe Beimischung der Form $\text{Ph}_3\text{E}^+-\text{P}_4^+-\text{EPh}_3$ (Abbildung 4 unten) diskutieren.^[27]

Dadurch könnte das experimentell beobachtete Verdrängen von AsPh_3 durch PPh_3 anschaulich erklärt werden.^[28]

Ligandenstabilisiertes N^{3+} ? Für das, wie der Titel der Publikation verheißungsvoll offeriert, ligandenstabilisierte N^{3+} werden dem Leser zwei „extreme mesomere Grenzformeln“ vorgestellt (Abbildung 5).^[5] Unserer Ansicht nach ist die

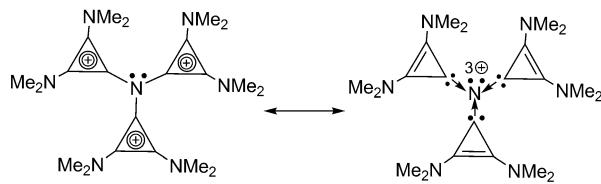


Abbildung 5. Extreme Beschreibungen?

linke Struktur in Abbildung 5 vollkommen konventionell und würde trotz vieler anderer möglicher Resonanzformeln fast ausreichen, um das Kation in guter Näherung zu beschreiben. Die zweite Struktur hingegen, die als Argument für den Publikationstitel dient, entbehrt jeder Grundlage. Mesomere Grenzformeln sollten gerade nicht „extrem weit“ von den Bindungsverhältnissen entfernt sein, sondern ein merkliches Gewicht bei deren Beschreibung haben. So kommen die Autoren selbst nach einer NPA-Analyse (Ladung des zentralen N-Atoms: -0.45) zum Schluss, dass die konventionelle linke mesomere Form der Verbindung näher kommt als diejenige des ligandenstabilisierten N-Trikations. Warum wirkt sich diese Schlussfolgerung nicht auf den Titel der Veröffentlichung aus? Wir scheuen uns nicht, die rechte Grenzformel in Abbildung 5 als Unfug zu bezeichnen.

Neue Pseudo-Verbindungsklassen: Steht nun in der Logik der oben angeführten Beispiele vielleicht sogar die „Entdeckung“ der „Oxygene“ als ligandenstabilisierte Sauerstoff(0)-Verbindungen bevor (Abbildung 6)? Mühelos lassen sich so spektakuläre Pseudo-Verbindungsklassen konstruieren. Zu klären bleibt, ob mit einer solchen Beschreibung ein Erkenntnisgewinn verbunden ist oder nur ein „Verkaufsgewinn“.^[29]

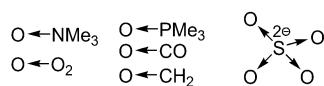


Abbildung 6. Beispiele für „Oxygene“, ligandenstabilisierte Sauerstoff(0)-Verbindungen, als Pseudo-Verbindungsklasse.

Extreme Schreibweisen? Will man einen Teilespekt einer Verbindung plakativ hervorheben, kann man dies gerne tun. Die Verbindung sollte dann aber nicht unter diesem Teilespekt vermarktet werden.^[29] Wir akzeptieren einen neuen ungewöhnlichen Blickwinkel gerne als Diskussionsbeitrag; er sollte aber auch als solcher gekennzeichnet sein. Wir sehen hier insbesondere die Gefahr, dass vor allem junge Wissenschaftler durch einseitige Betrachtungsweisen regelrecht fehlgeleitet werden. Was spricht dagegen, $[\text{Ph}_3\text{E}-\text{P}_4-\text{EPh}_3]^{2+}$

als konventionelles Diarsonium-/Diphosphonium-Dikation zu betrachten, was völlig in Einklang mit allen Messdaten und Rechnungen ist? Bringt es zusätzliche Erkenntnisse, wenn durch den Einsatz von Pfeilen ein negativ polarisiertes Stickstoffatom zum kationischen N^{3+} wird? Man braucht nicht viel Phantasie, um zu extrapolieren, was als Nächstes kommen könnte: Soll man das altbekannte $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{O}-\text{PPh}_3]^{2+}$ -Dikation^[30,31] als ligandenstabilisierte Sauerstoff(2+)-Verbindung anpreisen? Vielleicht steht auch die bisher ungenannte Oxidationsstufe +1 von Fluor schon am Horizont (Abbildung 7)?

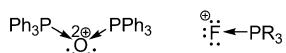


Abbildung 7. Phosphanstabilisiertes O^{2+} und F^+ ?

Wir appellieren an alle Autoren, extreme Schreibweisen als ungewöhnliche Notation zu kennzeichnen und in der Diskussion deren Wert herauszuarbeiten. Die Einführung von Schreibweisen, die in krassem Gegensatz zu Experimenten und Rechenergebnissen stehen, ist dagegen abzulehnen.

Eingegangen am 18. Januar 2013,
veränderte Fassung am 24. Juli 2013
Online veröffentlicht am 15. November 2013

- [1] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; b) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; c) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; d) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6792–6795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6642–6645; f) T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061–14063; g) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435; h) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174; i) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chemistry* **2011**, *17*, 13517–13525; j) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cozar, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124–1128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092–1096; k) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8504–8507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8354–8357; l) G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394–1395; m) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; n) Z. D. Brown, P. Vasko, J. C. Fettinger, H. M. Tuonen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4045–4048; o) P. W. Percival, B. M. McCollum, J.-C. Brodovitch, M. Driess, A. Mitra, M. Mozafari, R. West, Y. Xiong, S. Yao, *Organometallics* **2012**, *31*, 2709–2714; p) A. M. Singh, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, J.-P. Demers, V. Chevelkov, A. Lange, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7574–7576; q) J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8739–8742; *Angew.*

Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 8611–8614; r) M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692; s) J. W. Dube, M. M. Hanninen, J. L. Dutton, H. M. Tuononen, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8897–8903; t) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007; u) A. Kozma, J. Petuskova, C. W. Lehmann, M. Alcarazo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4145–4147; v) M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidovic, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3214–3217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3132–3135; w) N. Holzmann, D. Dange, C. Jones, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3078–3082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3004–3008; x) C. Goedecke, R. Sitt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2012**, DOI: 10.1021/ic301722q.

- [2] Für eine Diskussion über die Symbolik von Pfeilen in der Chemie siehe S. Alvarez, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 610–621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 590–600. Das Gold Book der IUPAC ist bei der Verwendung der Begriffe „dative Bindung“ (<http://goldbook.iupac.org/D01523.html>) und „koordinative Bindung“ (<http://goldbook.iupac.org/C01329.html>) inkonsistent: So enthält die Definition der dativen Bindung die drei von Haaland^[8] genannten typischen Merkmale schwach, lang und geringe Ladungsübertragung. Hingegen enthält der Eintrag zur koordinativen Bindung den Verweis, dass das Synonym dative Bindung obsolet sei, da es z. B. für die C-Cl-Bindung in Methylchlorid egal ist, ob die Bindungselektronen formal aus zwei Radikalen oder dem Methylkation und dem Chloridanion kommen. Aus unserer Sicht ist es sinnvoll, die Begriffe und ihre Notation zu trennen.
- [3] Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [4] C. D. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, *321*, 1050–1051.
- [5] Á. Kozma, G. Gopakumar, C. Farès, W. Thiel, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3542–3546.
- [6] M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3018–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2964–2967.
- [7] Siehe Lit. [1r].
- [8] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
- [9] Ein wichtiger experimenteller Hinweis auf einen Donor-Akzeptor-Komplex kann die Reversibilität der Komplexbildung sein. Als alleiniges Kriterium halten wir sie allerdings weder für hinreichend noch für notwendig und befürchten einen Missbrauch gerade durch rigorose Anwendung.
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 187–197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176–186.
- [11] Pietschnig hat die Frage kovalent oder dativ unter anderem an den verwandten Verbindungen $[\text{Me}_3\text{P}-\text{P}(\text{R})\text{Me}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{NH}_2$) mittels B3LYP- und MP2-Rechnungen eingehend untersucht [R. Pietschnig, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3363–3369] und einen sehr starken Einfluss von R auf die P-P-Bindung festgestellt. Insgesamt kommt er zu dem Schluss, dass für $\text{R} = \text{Me}$ eher eine kovalente, für $\text{R} = \text{NH}_2$ eher eine dative Bindung vorliegt.
- [12] N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410.
- [13] N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2003**, 2066–2067.
- [14] J. M. Slattery, C. Fish, M. Green, T. N. Hooper, J. C. Jefferey, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, C. E. Willans, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6967–6974.
- [15] S. Burck, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 315–321.
- [16] A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784.
- [17] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; Berichtigung dazu: R. Tonner, F. Öxler, B. Neu-

- müller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5263.
- [18] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [19] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3042–3043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2984–2985.
- [20] P. Jensen, J. W. C. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *118*, 248–266.
- [21] J. Vander Auwera, J. W. C. Johns, O. L. Polyansky, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2299–2316.
- [22] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 237–244.
- [23] An dieser Stelle ist auch noch zu beachten, dass die Oxidationsstufe des zentralen Kohlenstoffatoms durch die Umdeutung zum „Carbon“ gegenüber der traditionell gelehrt Form um vier Einheiten verändert wird. Das Konzept der Oxidationsstufe ist sicherlich nicht die erste Wahl, die hier betrachteten Bindungssituationen zu diskutieren. Dennoch wird durch die Verwendung der dativen Notation unserer Ansicht nach fahrlässig zusätzliche Doppeldeutigkeit erzeugt.
- [24] R. Appel, A. Hauss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 290–301.
- [25] L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7312–7326.
- [26] Prof. Carsten Knapp, Wuppertal, persönliche Mitteilung. Er hat die Struktur des PPN-Fluorids im Kristall als molekulares $\text{FPh}_3\text{P}^-\text{N}^-\text{P}^+\text{Ph}_3$ mit einem penta- und einem tetrakoordinierten P-Atom bestimmt: CCDC 854540 (J. Gelhaar, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten, die kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich sind.
- [27] Eine zugegebene grobe Überschlagsrechnung ergibt Folgendes: Selbst wenn jede E-P-Bindung 10 % dativen Charakter hätte, wie er durch Abbildung 4 rechts beschrieben wird, hätte die bis-dative $[\text{Ph}_3\text{E}-\text{P}_4^-\text{EPh}_3]^{2+}$ -Struktur nur einen Anteil von $0.1^2 = 1\%$ an der Gesamtbindungssituation.
- [28] Modellrechnungen deuten jedoch eher auf einen assoziativen Mechanismus bei der Bildung von $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{P}_4^-\text{P}^+\text{Ph}_3$ aus $\text{Ph}_3\text{As}^+\text{P}_4^-\text{As}^+\text{Ph}_3$ hin.
- [29] Todsünde des akademischen Handelns Nr. 3: W. F. van Gunsteren, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 118–122.
- [30] A. Aaberg, T. Gramstad, S. Husebye, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *24*, 2263–2264.
- [31] D. G. Niyogi, S. Singh, R. D. Verma, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1895.