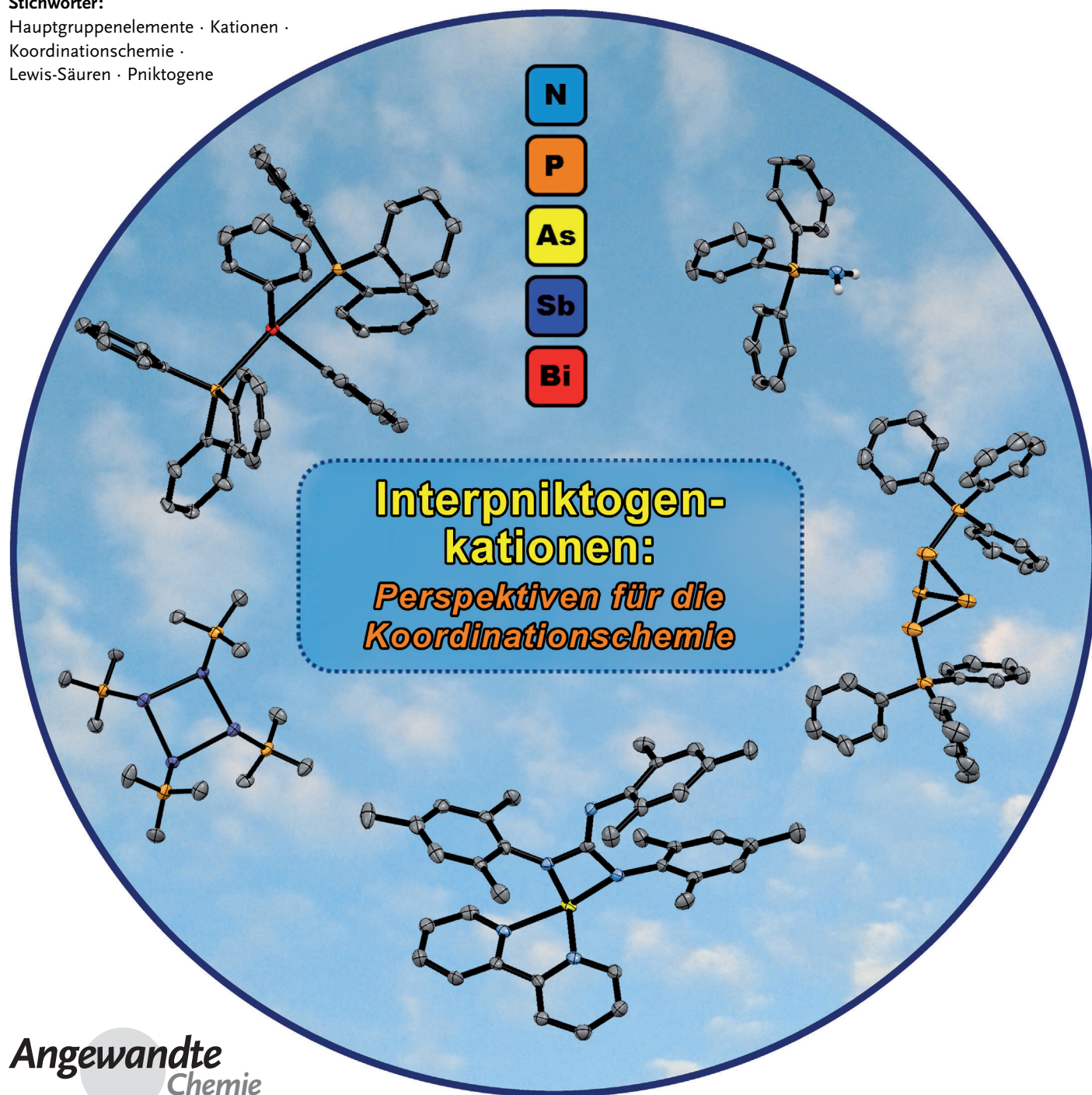


Interpniktogenkationen: Neue Perspektiven in der Koordinationschemie

Alasdair P. M. Robertson, Paul A. Gray und Neil Burford*

Stichwörter:

Hauptgruppenelemente · Kationen ·
Koordinationschemie ·
Lewis-Säuren · Pniktogene



Pniktanderivate können die Rolle von sowohl $2e^-$ -Donoren (Lewis-Basen) als auch $2e^-$ -Akzeptoren (Lewis-Säuren) übernehmen. Als prototypische Liganden in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen bilden Amine und Phosphane auch Komplexe mit Lewis-Säuren des p-Blocks, die verschiedene Pniktogen-zentrierte Akzeptoren umfassen. Die Lewis-Acidität von Pniktogenzentren kann durch eine kationische Ladung verstärkt werden, was in den letzten Jahren zur Entwicklung von Verbindungen mit koordinativen Pn-Pn- und Pn-Pn'-Wechselwirkungen genutzt wurde. Diese Verbindungen bieten die außergewöhnliche Möglichkeit zur homoatomaren Koordinationsbindung und ermöglichen die Entwicklung von Komplexen mit einem freien Elektronenpaar am Akzeptorzentrum. Dieser Aufsatz weist neue Richtungen für die systematische Erweiterung der Koordinationschemie von der Übergangsreihe zum p-Block.

1. Einleitung

Auf dem breiten Gebiet der Koordinationschemie von d- und f-Block-Metallen und vielen p-Block-Elementen stellen Amine und Phosphane prototypische Liganden dar. Ferner kann jedes Element der Gruppe 15 (Pniktogene: Pn = N, P, As, Sb, Bi) in dreiwertigem Zustand und in einer neutralen Struktur (z.B. PnX_3 , PnR_3) als $2e^-$ -Donor (Lewis-Base) agieren, wobei die Donorstärke für Elemente mit kleineren Atomradien im Allgemeinen größer ist. Folglich sind Komplexe mit schwereren Pniktanen als Liganden seltener als solche mit Aminen oder Phosphanen.

Die Pniktogenelemente können auch als Lewis-Akzeptorzentren (Lewis-Säuren) fungieren, und für Verbindungen mit Antimon und Bismut wurde eine umfassende Koordinationschemie entwickelt.^[1–3] Dagegen beeinträchtigen die relativ geringe Lewis-Acidität und kleine Kovalenzradien von Stickstoff, Phosphor und Arsen allgemein ihre Funktion als Akzeptoren. Jedoch kann durch Bildung einer positiven Ladung bei Abspaltung eines anionischen Substituenten die Lewis-Acidität des Pniktogenzentrums verstärkt werden und eine freie Koordinationsstelle für die Bindung eines Donors entstehen. Die Bildung neuer Pn-Pn'-Bindungen durch dieses, für alle Pniktogenelemente effektive Verfahren bietet eine vielseitige Methode für die Synthese kationischer Interpniktogen-Verbindungen und von Komplexen mit Akzeptorzentren, die ein freies Elektronenpaar aufweisen. Als wichtige Hauptgruppenanaloge von Übergangsmetallkomplexen könnten diese Pniktogen-zentrierten Komplexe Anwendungen in der Katalyse, bei der Aktivierung kleiner Moleküle oder als Ausgangsstoffe für die Materialsynthese finden.

1.1. Anwendungsbreite und Konzepte für Struktur, Bindung und Synthese

Infolge der manchmal künstlichen Abgrenzung zwischen Teilgebieten der Chemie werden Parallelen zwischen der Reaktivität chemischer Untergruppen häufig übersehen. Dies gilt insbesondere für die Koordinationschemie, die untrenn-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6163
2. Begriffe und geometrische Parameter	6163
3. Kationische Komplexe von Stickstoffakzeptoren	6166
4. Kationische Komplexe von Phosphorakzeptoren	6167
5. Kationische Komplexe von Arsenakzeptoren	6171
6. Kationische Komplexe von Antimonakzeptoren	6174
7. Kationische Komplexe von Bismutakzeptoren	6177
8. Zusammenfassung und Ausblick	6180

bar mit den Übergangsmetallen verbunden ist, doch auch im übrigen Periodensystem eine Allgemeingültigkeit aufweist. Wie es Lehn in seinem als Nobel-Vortrag 1987 sehr elegant ausdrückt:^[4] „the chemistry of artificial receptor molecules may be considered a generalized coordination chemistry, not limited to transition metal ions but extending to all types of substrates (receptees): cationic, anionic, or neutral species of organic, inorganic or biological nature.“

Dieser Aufsatz behandelt die Bildung von Interpniktogenkationen mit allen Pniktogenelementen durch Pn-Pn-Koordinationschemie. Kationische Verbindungen, die eine Pn-P-Bindung (für Pn = N, P) enthalten, wurden kürzlich ausführlich betrachtet,^[5–10] und daher liegt der Diskussions-schwerpunkt bei diesem Thema auf neueren Entwicklungen. Zum Verständnis des hybriden Charakters der Bindung in diesen Verbindungen werden grundlegende Konzepte und Definitionen bezüglich Struktur und Bindung sowie eine Übersicht zu den Synthesemethoden in Abschnitt 2 diskutiert. Die Abkürzungen für Verbindungsamen und Parameter im gesamten Aufsatz werden in Lit. [11] erläutert.

2. Begriffe und geometrische Parameter

Die Begriffe Valenz, Koordinationszahl, Oxidationsstufe, VSEPR-Geometrie^[12] und Molekülgeometrie sind für die

[*] Dr. A. P. M. Robertson, B.Sc. P. A. Gray, Prof. N. Burford
Department of Chemistry, University of Victoria
Victoria, BC V8W 3V6 (Kanada)
E-Mail: nburford@uvic.ca

Beschreibung von Struktur und Bindung von wesentlicher Bedeutung. Aufgrund der mehrdeutigen Anwendung einiger dieser Begriffe wurden sie kürzlich einsichtsvoll erläutert.^[13–15] In Anlehnung daran haben wir die Begriffe für die Verwendung mit Interpniktogenkationen folgendermaßen definiert:

Valenz: die Zahl bindender Elektronenpaare an einem bestimmten Atomzentrum.

Koordinationszahl: die Zahl an Atomen, die direkt zum betrachteten Atomzentrum gebunden sind.

Oxidationsstufe: die an einem Atom verbleibende Ladung nach heterolytischem Abzug aller Substituenten, wobei die an einer Bindung beteiligten Elektronen dem elektronegativerem Atom zugeordnet werden. Elektronen, die an einer Koordinationsbindung zu einem Liganden beteiligt sind, werden, ungeachtet der relativen Elektronegativitäten des Donors/Akzeptors, dem Liganden zugeordnet.

Geometrie: das durch die Substituenten und/oder Liganden um ein bestimmtes Atomzentrum herum gebildetes Polyeder.

Stereochemisch aktives freies Elektronenpaar: ein freies Elektronenpaar an einem bestimmten Zentrum, dessen Existenz eine messbare Wirkung auf die strukturelle Orientierung der Substituenten um das Zentrum herum ausübt, die häufig durch das VSEPR-Modell effektiv dargestellt wird.

Koordinationskomplex: eine zusammengesetzte Einheit, die ein Zentralatom (normalerweise ein Metall) enthält, an das eine Reihe anderer umgebender Atomgruppen (Liganden) gebunden ist.^[16] Koordinative Bindungen sind in erster Linie als solche definiert, die eine heterolytische Bindungsspaltung in einem Prozess mit minimaler Energie eingehen^[17] und umgekehrt heterolytisch durch eine $2e^-$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gebildet werden.

Ligand: ein Ion oder Molekül, das unabhängig existieren kann^[18] und mit einem Akzeptorzentrum über ein zur Verfügung stehendes, nicht bindendes Elektronenpaar wechselwirken kann.

Wenn verfügbar und angemessen, werden Abbildungen von Festkörperstrukturen, die unter Verwendung von ORTEP-V V2.02 erhalten wurden, mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Anionen und Wasserstoffatome, sofern sie nicht ein wesentliches Strukturmerkmal hervorrufen, nicht

abgebildet, und die Beschriftung beschränkt sich auf betrachtete Atome. Wo Kontakte zwischen Anion(en) und Kation(en) erkennbar sind, bezeichnen wir eine Verbindung als ionisch, wenn die Abstände zwischen den Ionen im Festkörper mindestens 1 \AA größer sind als die Summe der Kovalenzradien der jeweiligen Atomzentren (Σ_{CR}) – ein Wert, der kleiner sein kann als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Um das Ausmaß der Wechselwirkung zu erfassen, werden die Pn-Pn- oder Pn'-Pn-Bindungslängen diskutiert und mit Σ_{CR} für die beiden betrachteten Elemente verglichen. Die in Tabelle 1 aufgeführten Σ_{CR} -Werte sind aus mittleren

Tabelle 1: Berechnete Summen der Kovalenzradien (Σ_{CR} [Å]) für Kombinationen von Pniktogenelementen.

	N	P	As	Sb	Bi
N	1.42	–	–	–	–
P	1.80	2.18	–	–	–
As	1.91	2.29	2.40	–	–
Sb	2.11	2.49	2.60	2.80	–
Bi	2.21	2.59	2.70	2.90	3.00

Kovalenzradien verschiedener Elemente in Einfachbindungen berechnet, die aus den beiden neueren begutachteten Beiträgen stammen,^[19,20] die ähnliche Werte für Kovalenzradien durch Bestimmung mithilfe verschiedener Methoden angeben.

2.1. Pniktogenzentren als Lewis-Akzeptoren

Verschiedene in situ erzeugte (siehe Abschnitt 2.3) Pniktogen-zentrierte Kationen können als mögliche Lewis-Akzeptoreinheiten betrachtet werden und entsprechend der angenommenen Oxidationsstufe (+I, +III oder +V) am Pniktogen-Akzeptor in drei Klassen eingeteilt werden (Abbildung 1). Viele Interpniktogenkationen stammen aus der Akzeptorklasse **2A** (Pniktenium) und werden nachfolgend beschrieben, obgleich auch Beispiele für Komplexe mit Akzeptoren der Klassen **1A**, **2B**, **2C** und **3B** bekannt sind.



Alasdair P. M. Robertson beendete 2008 sein Chemiestudium an der University of St Andrews (Schottland) mit einem M.Chem, 1st Class Honours, nach einem Abschlussprojekt in der Gruppe von Prof. Derek Woollins. Er promovierte 2012 an der University of Bristol unter der Anleitung von Prof. Ian Manners über die metallkatalysierte/thermolytische Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten. Seitdem forscht er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Burford an der University of Victoria, Kanada.



Paul A. Gray beendete 2012 sein Studium mit einem B.Sc. Honours von der Acadia University in Wolfville, Neuschottland (Kanada). In seinem Abschlussprojekt untersuchte er unter Anleitung von Prof. Bobby Ellis die Nutzenanwendung von phosphorzentrierten Kationen in der Synthese. Derzeit in seinem zweiten Forschungsjahr in der Gruppe von Prof. Burford an der University of Victoria, beschäftigt er sich mit der Entwicklung der Koordinationschemie der p-Block-Elemente. Er ist Stipendiat mit einem NSERC Alexander Graham Bell Canada Graduate Scholarship und einem President's Scholarship.

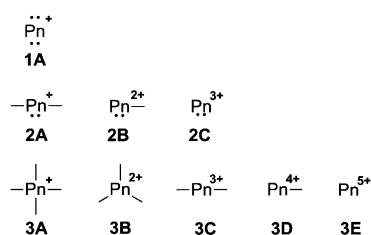


Abbildung 1. Positiv geladene Pniktogenzentren als potenzielle Lewis-Akzeptoren.

2.2. Interpniktogen-Bindungscharakter

Interpniktogenkationen wurden in zweierlei Weise beschrieben: Für die prototypischen Kationen $[\text{R}_3\text{Pn}'\text{-PnR}_2]^+$ stellt eine koordinative Darstellung die Bindung eines Pniktan-Liganden zu einem Pniktenium-Akzeptor (**2A**) dar (Abbildung 2a, Fall 1), bei der die Pn-Pn-Bindung durch einen

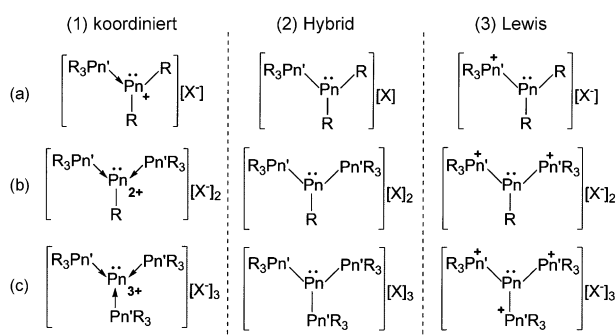


Abbildung 2. Darstellungsformen für die Bindung in a) $[\text{R}_3\text{Pn}'\text{-PnR}_2][\text{X}]$, b) $[(\text{R}_3\text{Pn}')_2\text{PnR}][\text{X}]_2$ und c) $[(\text{R}_3\text{Pn}')_3\text{Pn}][\text{X}]_3$ durch das Koordinations-, Hybrid- und Lewis-Modell.

Pfeil repräsentiert wird (Donor→Akzeptor). Alternativ dazu enthält das Lewis-Modell einen Pniktino-Substituenten, der an ein tetravalentes Pniktoniumzentrum gebunden ist (Abbildung 2a, Fall 3). Eine gegensätzliche Nomenklatur und Bindungsdarstellung kann auch für Komplexe der Akzeptorklassen **2B** und **2C** gegeben werden (Abbildung 2b,c). Alle in diesem Aufsatz beschriebenen Verbindungen werden ein-

heitlich durch die „Hybrid“-Darstellungsform (Abbildung 2, Fall 2) beschrieben.

Rechnerische Studien zur Ladungsverteilung gaben Aufschluss über die Bindung in einigen Interpniktogenkationen,^[21–24] und in diesen Studien werden die Komplexe, für die eine hohe positive Ladung an den „Donor“-Stellen berechnet wurde, durch das Lewis-Modell dargestellt.^[25] Ligandenaustauschreaktionen werden experimentell für einige Interpniktogensalze beobachtet, wobei eine heterolytische Bindungsspaltung/-bildung vermutet wird (siehe Abschnitt 2.3) und auf einen koordinativen Charakter in diesen Pn-Pn-Bindungen geschlossen wird. Aus einer Rechnung zu prototypischen Pnikteniumakzeptoren mit Amin- und Phosphanliganden kann gefolgert werden, dass der Charakter der Pn-Pn-Bindung in Derivaten von $[\text{R}_3\text{Pn-PnR}'_2][\text{X}]$ durch die Substitution am Pnikteniumzentrum beeinflusst wird.^[26] Wir nehmen an, dass der Charakter der Pn-Pn-Bindung in Abhängigkeit von den beteiligten Elementen wesentlich variiert, wobei für schwerere Elemente mit stärkerem Metallcharakter größere koordinative Eigenschaften vermutet werden. Allgemein wird angenommen, dass Koordinationsbindungen erheblich länger sind als Σ_{CR} und schwächer sind als kovalente Bindungen, deren homolytische Spaltung weniger Energie benötigt als deren heterolytische Spaltung.^[17] Jedoch können keine endgültigen Schlussfolgerungen alleine auf der Grundlage von Bindungslängen gezogen werden, da auch andere Faktoren, etwa die Koordinationszahl und die Oxidationsstufe, eine wichtige Rolle spielen.

Unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Faktoren (sofern verfügbar) leiten wir bestimmte Eigenschaften der Pn-Pn-Bindungen in den besprochenen Interpniktogenkationen ab. Dennoch ist unserer Meinung nach allgemein keine strenge Unterscheidung zwischen den in Abbildung 2 gezeigten Modellen notwendig, da diese Darstellungsformen rein konzeptionelle Szenarien wiedergeben, in denen die positive Ladung auf einem einzigen Atom lokalisiert ist.

2.3. Synthesemethoden

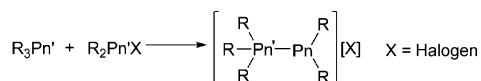
Die Synthese der meisten Interpniktogenkationen gelang durch Einsatz einiger grundlegender Methoden, die koordinative Pn-Pn-Wechselwirkungen hervorrufen und in Schema 1, 2 und 3 für Komplexe von Pnikteniumakzeptoren der Klasse **2A** zusammengefasst sind.

Die Verdrängung (oder der Austausch) eines Halogensubstituenten in einem Halogenpniktan gegen ein neutrales Pniktan ist ein vielseitiger Ansatz für die Bildung von Pn-Pn-Bindungen. Im Sinne der Menschutkin- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Aminen mit Alkylhalogeniden zu Ammoniumsalzen^[27] führt die Reaktion eines Chlorphosphans mit einem Trialkylphosphan beispielsweise zu einem kationischen P-P-Bindungskomplex $[\text{R}_3\text{P-PR}_2]^+$ mit einem Chloridanion.^[28] Diese Methode zur Bildung einer Pn'-Pn-Bindung ist allgemein in Schema 1 dargestellt.

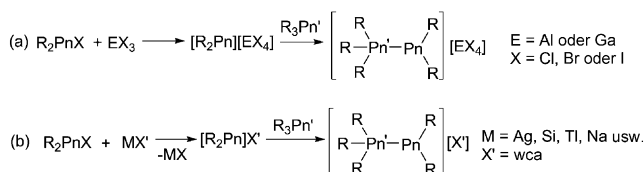
In Fällen, in denen das neutrale Halogenpniktan eine unzureichende Lewis-Acidität für die Wechselwirkung mit einem Liganden aufweist, erzeugt die Abspaltung des Halogenids mit entweder Halogeniden der Gruppe 13 (EX_3 ; E =



Neil Burford erhielt einen B.Sc. Honours von der University of Wales in Cardiff und promovierte an der University of Calgary (Kanada). Nach einem Postdoktorat an der University of Alberta (Kanada) und an der University of New Brunswick (Kanada) wurde er 1987 Assistant Professor an der Dalhousie University (Kanada), 2000 Harry Shireff Professor of Chemical Research und 2001 Canada Research Chair Tier I. 2008 wurde er zum Chair of the Department of Chemistry an der Dalhousie University berufen. 2011 ging er an die University of Victoria und wurde Professor und Chair of the Department of Chemistry.



Schema 1. Halogenidverdrängung aus einem Halogenpniktan durch ein Pniktan und Bildung von $[R_3Pn'-PnR_2][X]$ -Salzen.



Schema 2. Allgemeine Reaktionen zur Bildung von $[R_3Pn'-PnR_2][X]$ -Salzen über Halogenidabstraktion durch a) Verbindungen der Gruppe 13 und b) Salzmetathese. wca = schwach koordinierendes Anion.

Al oder Ga, $X = \text{Cl, Br oder I}$; Schema 2 a) oder durch eine Metathesereaktion mit einem Salz eines schwach koordinierenden Anions (OTf^- , PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- usw.) oder ROTf ($R = \text{Me}$ oder Me_2Si) (Schema 2 b) [8,9] ein Pseudo-Pnikteniumkation mit erhöhter Lewis-Acidität. Die Reaktionen werden enthalpisch durch die Bildung starker Element-Halogen-Bindungen, Gasentwicklung oder die Gitterenthalpien von ionischen Produkten angetrieben. In den Fällen, in denen Pn-X -Bindungen ($X = \text{Halogen}$) verbleiben, kann die gleichzeitige oder nachfolgende Redoxkupplung von Pniktogenzentren auch zur Bildung von polykationischen Spezies führen. [29–31]

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, wurden Ligandenaustauschprozesse für einige Interpniktogenkationen beschrieben, [22,30,32–37] die koordinative $\text{Pn}'\text{-Pn}$ -Wechselwirkungen annehmen lassen und eine vielseitige Route für die Erzeugung anderer Interpniktogenkationen vorschlagen. Diese Prozesse werden allgemein durch die größere Lewis-Basizität des eintretenden Liganden vorangetrieben (Schema 3).



Schema 3. Reaktivität von $[R'_3Pn'-PnR_2][X]$ -Salzen beim Ligandenaustausch.

3. Kationische Komplexe von Stickstoffakzeptoren

Während Amine und Imine bekannte Lewis-Basen sind, gibt es kaum Beispiele für Stickstoffzentren, die als Lewis-Akzeptoren agieren, was teilweise der hohen Elektronegativität nach Pauling und dem kleinen Kovalenzradius dieses Elements zugeschrieben werden kann. Dennoch gelang die Synthese von Verbindungen der Form $[R_3Pn-NR_2][X]$ ($X = \text{Cl, Br}$) durch Koordination, obgleich für Halogenverdrängungs/abstraktions-Methoden kaum kommerzielle oder leicht synthetisierbare Quellen für Halogenamine verfügbar sind. Man kann aber davon ausgehen, dass die kleine Bibliothek an Interpniktogenverbindungen mit formal kationischen Stickstoffakzeptoren wichtige Parallelen für schwerere Analoga aufzeigt.

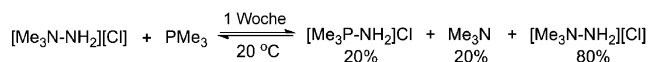
3.1. Stickstoffdonoren an Stickstoffakzeptoren

Aminoammonium- oder Hydraziniumsalze, $[R_3N-NR_2][X]$, können auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden, häufig durch die Reaktion von Hydrazinen, R_2N-NR_2 , mit Alkylierungsmitteln oder Brønsted-Säuren, [38–42] doch im Zusammenhang auch über Reaktionen tertiärer Amine mit einem Chloramin (Schema 4). [36,43]



Schema 4. Bildung von $[R_3N-NR'_2][Cl]$ durch nucleophile Verdrängung aus NR'_2Cl .

Es wird angenommen, dass die Bildung von Aminoammoniumsalzen auf diese Weise über die S_N2 -Verdrängung des Chloridanions in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion mit Chloramin als elektrophile Reagens erfolgt, [43] die eine homoatomare Koordinationsbindung erzeugt. Darüber hinaus führt die Reaktion von $[Me_3N-NH_2][Cl]$ mit Me_3P nach 1 Woche bei Umgebungstemperatur mit 20 % Umsatz zu $[Me_3P-NH_2][Cl]$ (Schema 5) [36] und stellt damit einen Ligandenaustauschprozess dar.

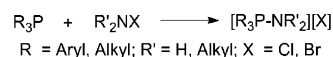


Schema 5. Reaktion von $[Me_3N-NH_2]Cl$ mit PMe_3 .

Während in Reaktionen tertiärer Amine mit Chloramin problemlos Aminoammoniumsalze erzeugt werden, führen Stickstoffdonoren, die acide Wasserstoffatome enthalten, zu analogen Aminoammoniumsalzen als Intermediate, die nach einer schnellen Deprotonierung substituierte Hydrazinderivate R_2N-NH_2 bilden. [43]

3.2. Phosphordonoren an Stickstoffakzeptoren

Aminophosphoniumkationen, $[R_3P-NR'_2][X]$, sind seit den 1950er Jahren bekannt und können auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden, einschließlich Salzmetathese und Quaternisierung von Aminophosphanen. [44–48] Doch sie werden auch in der Reaktion von Phosphanen mit Halogenaminen gebildet (Schema 6), [36,47–53] etwa bei der quantitativen



Schema 6. Synthese von $[R_3P-NR'_2][X]$ -Salzen durch nucleophile Verdrängung aus R'_2NX .

Umsetzung von Ph_3P mit NH_2Cl zu $[Ph_3P-NH_2][Cl]$ in Et_2O . Wieder wird angenommen, dass diese Umsetzungen über eine S_N2 -Reaktion des Phosphandonors mit einem elektrophilen Stickstoffakzeptor verlaufen, was die Abfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten eines Trialkylphosphans mit

einer Reihe von Halogenaminen ($\text{NH}_2\text{Cl} > \text{MeNHCl} > \text{Me}_2\text{NCl}$) zeigt, die die abnehmende Lewis-Acidität von Chloramin mit zunehmender Zahl an Methylsubstituenten widerspiegelt.^[51]

Relativ kurze N-P-Bindungen (ca. 1.63 Å,^[46,54–58] $\Sigma_{\text{CR}} = 1.80$ Å) und die Planarität des Stickstoffzentrums in den meisten Aminophosphoniumkationen legen einen gewissen N-P-Mehrfachbindungscharakter nahe (siehe Abbildung 3),

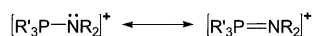


Abbildung 3. Resonanzstrukturen für $[\text{R}_3\text{PNR}_2]^+$ -Kationen.

der mit der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit σ^* -Orbitalen am Phosphor erklärt wird.^[59,60] Das Ausmaß des N-P-Mehrfachbindungscharakters in $[\text{Ph}_2(\text{Bn})\text{P}-\text{NEt}_2][\text{Cl}]$ wird – in dem unseres Wissens einzigen Versuch zur Quantifizierung einer solchen Wechselwirkung – auf 30–40 % geschätzt,^[55] was auf das Vorliegen beider Resonanzstrukturen in Abbildung 3 schließen lässt.^[54,61,62] Ein weiterer Nachweis der Mehrfachbindung könnte die ähnliche chemische Verschiebung für die Methylprotonen in $[\text{Me}_3\text{P}-\text{NH}_2][\text{Cl}]$ ($\delta = 1.91$ ppm) und $[\text{Me}_4\text{P}][\text{I}]$ ($\delta = 1.92$ ppm) darstellen,^[49] was darauf hindeutet, dass dem σ -Elektronenzug des Stickstoffs im Kation durch einen π -Elektronenschub entgegengewirkt oder dieser aufgehoben wird. Übereinstimmend zeigt $[\text{Me}_2(\text{Ph})\text{P}-\text{NH}_2][\text{Cl}]$ eine chemische Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum von $\delta = 2.19$ ppm aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Arylgruppe, die sich nicht an einer π -Bindung beteiligen kann.^[49]

3.3. Arsendonoren an Stickstoffakzeptoren

Analog zu den Reaktionen von Aminen und Phosphanen führen Umsetzungen tertiärer Arsane mit Chloraminen zu Aminoarsoniumkomplexen (Schema 7).^[49,63–65] Diese Ver-



Schema 7. Synthese von Aminoarsoniumsalzen durch Reaktion tertiärer Arsane mit Halogenaminen.^[49,63–65]

bindungen verhalten sich wie schwere Analoga von Aminophosphoniumkationen, und es wird vermutet, dass ein gewisses Maß an π -Rückbindung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff beteiligt ist.^[49] In Übereinstimmung damit zeigt das einzige kristallographisch charakterisierte Beispiel, $[\text{nPr}_3\text{As}-\text{NH}_2][\text{Cl}]$,^[65] eine kurze As-N-Bindung (1.79 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 1.91$ Å).

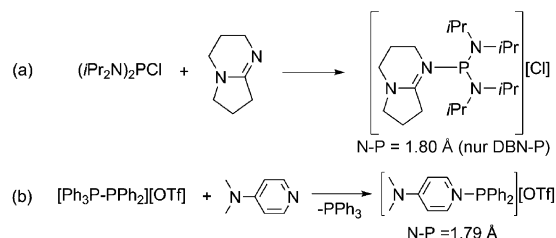
4. Kationische Komplexe von Phosphorakzeptoren

Obwohl Phosphoniumsalze, $[\text{R}_4\text{P}][\text{X}]$, die umfangreichste Gruppe an Phosphorverbindungen mit einem kationischen Zentrum darstellen, sind nur wenige Beispiele für Komplexe

mit Phosphoniumzentren (Klasse **3A**) als Akzeptoren bekannt. Hingegen wurden Komplexe von Phospheniumkationen (Klasse **2A**)^[8,66] mit Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimondonoren hergestellt. Wie zuvor erwähnt, wurden kationische Komplexe mit N-P- und P-P-Bindungen bereits anderswo behandelt,^[5–10] und daher konzentrieren sich diese Abschnitte auf die neuesten Ergebnisse.

4.1. Stickstoffdonoren an Phosphorakzeptoren

Intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Phosphorzentren von Halogenphosphanen und angeknüpften Aminsustituenten führen in einigen Fällen durch Halogenidverdrängung zu ionischen Spezies.^[5,67] Es wurde auch über entsprechende intermolekulare Reaktionen von dmap mit PX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) berichtet, und $[(\text{dmap})_2\text{PCl}][\text{X}]_2$, $[(\text{dmap})_3\text{P}][\text{X}]_3$ und $[(\text{dmap})_2\text{P}][\text{X}]$ wurden spektroskopisch nachgewiesen.^[68–70] Analoge Reaktionen wurden ebenso zwischen dbn und Aminochlorphosphanen beobachtet, und das Chloridsalz von $[(\text{dbn})\text{P}(\text{NiPr}_2)_2]^+$ wurde kristallographisch charakterisiert (Schema 8a).^[71,72] Das



Schema 8. a) Äquimolare Reaktion von $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ mit dbn^[71,72] und b) Synthese von $[(\text{dmap})\text{PPh}_2][\text{OTf}]$ durch Ligandenaustausch.^[35]

Diphenylphospheniumderivat, $[(\text{dmap})\text{PPh}_2][\text{OTf}]$, wurde auch über Ligandenaustausch durch die Behandlung von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{PPh}_2][\text{OTf}]$ mit dmap synthetisiert (Schema 8b).^[35]

Eine Reihe von Amin- und Pyridin-stabilisierten (L) Phosphor-zentrierten Kationen kann durch die Verdrängung des Triflatanions in Mes^*NPOTf erhalten werden, was durch Derivate von $[\text{L}-\text{PNMes}^*][\text{OTf}]$ (Abbildung 4) als Komplexe mit einzähnigen, zweizähnigen, dreizähnigen und verbrückenden Liganden veranschaulicht wird.^[35,73,74] Im Festkörper sind die N-P-Bindungslängen für Komplexe mit einer größeren Zahl an Donoratomen im Allgemeinen größer, was der Annahme einer Verteilung der positiven Ladung auf die Donorstellen entspricht.

Die hier beschriebenen Kationen zeigen, dass die Wechselwirkung eines N-Donors durch die formale koordinative Ungesättigtheit am Phosphorakzeptor begünstigt wird. Doch wurden auch einzigartige Beispiele für Komplexe von Phosphorakzeptoren mit größeren Koordinationszahlen und Valenzen beschrieben (Abbildung 5). Beispielsweise wird ein neutrales 1:1-Addukt nach der Reaktion von dmap mit $(\text{Mes}^*\text{N})_2\text{PX}$ beobachtet, wobei ein Überschuss an dmap die Verdrängung des Halogenids und die Bildung des Salzes $[(\text{dmap})_2\text{P}(\text{NMes}^*)_2][\text{X}]$ bewirkt (Abbildung 5a).^[75] Ein

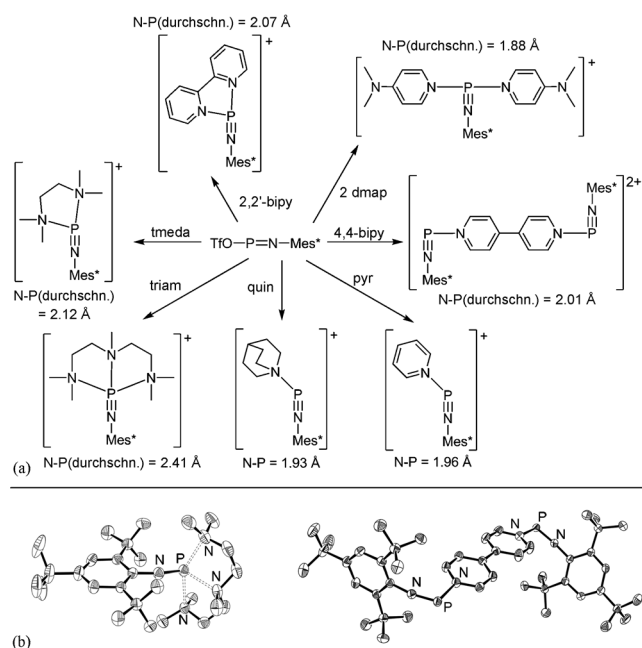


Abbildung 4. a) Bildung von [L-PNMe₃]⁺ durch nucleophile Verdrängung des Triflats aus Mes*NPOTf. Angegeben sind nur die Bindungslängen für die N-P-Einfachbindungen. b) Repräsentative Strukturen der Kationen in [(triam)PNMe₃][OTf] und [Mes*NP(4,4'-bipy)PNMe₃][OTf]₂ im Festkörper.^[35, 73, 74]

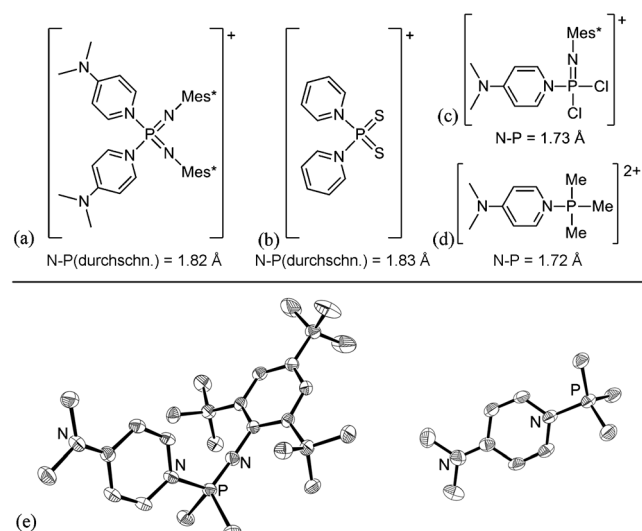


Abbildung 5. a–d) Beispiele für Kationen mit vierfach koordinierten Phosphorzentren und dmap-Liganden. e) Strukturen der Kationen in [(dmap)PCl₂(NMe₃*)][OTf] und [(dmap)PMe₃][OTf]₂ im Festkörper.^[32, 75–77]

ähnlicher Komplex, [(pyr)₂PS₂][I], kann auch durch die Reaktion von [(pyr)P(Cl)S₂] mit Me₃SiI in Pyridin erhalten werden (Abbildung 5b).^[76] Ebenso gelingt die Synthese von [(dmap)PCl₂(NMe₃*)][X]^[77] und [(dmap)PMe₃][OTf]₂^[32] über eine einfache oder doppelte Halogenidabstraktion aus Mes*NPCL₃ bzw. Me₃PCl₂ in Gegenwart von dmap zur Bildung der mono- und dikationischen Phosphorkomplexe (Abbildung 5c,d). Bemerkenswert ist, dass im Dikation von

[(dmap)PMe₃][OTf]₂ in Gegenwart von Me₃P bei Umgebungstemperatur ein Ligandenaustausch stattfindet, der zum Diphosphoniumsalz [Me₃P-PMe₃][OTf]₂ führt.^[32]

Ein einzigartiges Hexakation wird nach Behandlung von cyclo-Triphosphazen [N-PCl₂]₃ mit sechs Äquivalenten dmap unter Mikrowellenbestrahlung durch die Verdrängung aller sechs Chloridanionen von den Phosphorzentren erhalten (Abbildung 6a).^[78] Die Festkörperstruktur des Salzes, for-

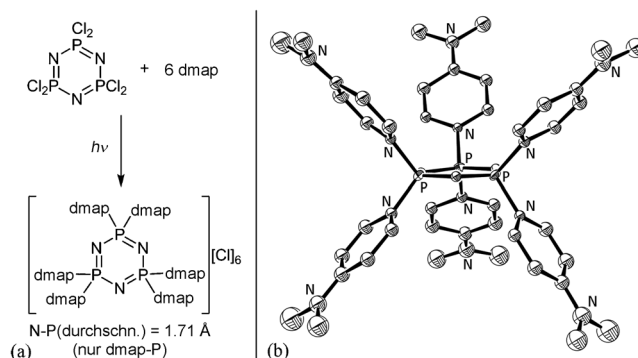
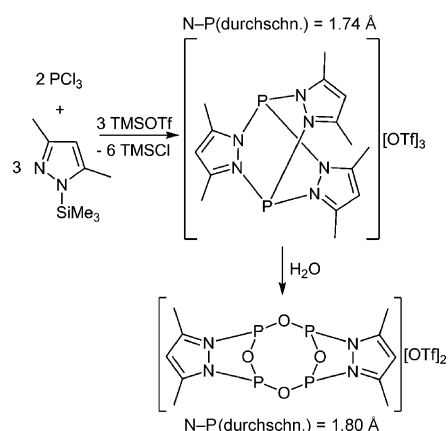


Abbildung 6. a) Synthese von [{(dmap)₂PN}]₃][Cl]₆. b) Struktur des Hexakations im Festkörper.^[78]

muliert als [{(dmap)₂PN}]₃][Cl]₆, zeigt zwanzig Moleküle CHCl₃ in der asymmetrischen Einheit. In dem Hexakation sind zwei dmap-Liganden zu jedem Phosphorzentrum gebunden (Abbildung 6b) und die Chloridanionen befinden sich an drei verschiedenen Stellen. Die exocyclischen N-P-Bindungsabstände sind relativ kurz und liegen in einem engen Bereich (Durchschnitt: 1.71 Å).

Durch die Reaktion von TMSpyra mit PCl₃ in Gegenwart von TMSOTf wird [(pyra)₃P₂][OTf]₃ gebildet, das aus zwei Phosphorzentren besteht, die über drei Pyrazolringe miteinander verbunden sind (Schema 9).^[79] Obgleich die Phosphorzentren gleichwertig sind, kann der Komplex in einer Art betrachtet werden, dass er eine ungewöhnliche Wechselwirkung von Tripyrazol mit P³⁺-Akzeptor (Klasse 2C) widerspiegelt. Die Hydrolyse dieses Triations führt zunächst zu



Schema 9. Synthese und Hydrolyse von [(pyra)₃P₂][OTf]₃.^[79]

der dimeren Spezies $[(\mu\text{-O})_2\{(\text{pyra})\text{P}_2\text{O}\}_2][\text{OTf}]_2$ und schließlich zur Bildung des Pyrazoliumtriflats $[\text{pyra}][\text{OTf}]$ und P_4O_6 .

Die geometrischen Parameter der kationischen Phosphorgerüste im Festkörper zeigen deutliche Abweichungen. So wurden für die N-P-Bindungen, die durch koordinative Wechselwirkungen von N-Donoren entstehen, Bindungslängen zwischen 2.41 Å für $[(\text{triam})\text{PNMe}_3][\text{OTf}]$ und 1.71 Å für $[(\text{dmap})_2\text{PN}]_3[\text{Cl}]_6$ gefunden, wobei viele Bindungen länger sind als die Summe der Kovalenzradien der zwei Elemente ($\Sigma_{\text{CR}} = 1.80$ Å). Im Allgemeinen sind die N-P-Bindungen kürzer für Komplexe mit höherer positiver Ladung, was der stärkeren Lewis-Acidität des Akzeptors und vermutlich der Ladungsdelokalisierung auf die Liganden geschuldet ist. Umgekehrt werden längere N-P-Bindungen allgemein bei Komplexen beobachtet, die eine größere Zahl an Donoren am Phosphorakzeptorzentrum aufweisen, was mit der Verteilung der positiven Ladung auf die Liganden und einer größeren sterischen Befrachtung am Akzeptorzentrum begründet werden kann.

4.2. Phosphordonoren an Phosphorakzeptoren

Trotz der Ähnlichkeiten zwischen der Chemie von Phosphor und Kohlenstoff^[80] übersteigt das Spektrum der C-C-gebundenen Verbindungen bei weitem das von P-P-verknüpften Verbindungen, was zum Teil auf die höhere C-C-Bindungsenthalpie (346 kJ mol⁻¹; vgl. P-P: 201 kJ mol⁻¹)^[81] und die begrenzte Auswahl an Synthesemethoden für die Bildung und Modifizierung von P-P-Bindungen zurückgeführt werden kann. Jedoch verstärkt die Einführung einer positiven Ladung die P-P-Bindung,^[8,10,28] was eine allgemeinere Entwicklung von P-P-gebundenen Verbindungen ermöglicht und normalerweise nicht auf analoge Kohlenstoffverbindungen angewendet wird.

Kationen, die durch Wechselwirkung tertiärer Phosphane mit Lewis-sauren Phosphorzentren entstehen, $[\text{R}_3\text{P-PR}_2][\text{X}]$, wurden zuerst durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.^[82–85] Prototypische Beispiele konnten durch Halogenidabstraktion aus Halogenphosphanen^[86] oder Organohalogenphosphanen^[34,87–89] in Gegenwart von Phosphanliganden oder durch nucleophile Halogenidverdrängung mit Phosphandonoren erhalten werden (Abbildung 7 a,c).^[28] Analoge Komplexe, in denen ein zweifach koordiniertes Phosphorzentrum an ein vierfach koordiniertes Phosphorzentrum gebunden ist, wurden für verschiedene Akzeptorstellen, die eine P-Y-Doppelbindung ($\text{Y} = \text{CR}_2$, NR oder PR) enthalten, beschrieben (Abbildung 7 b).^[90–92]

Durch Reaktionen von PCl_3 mit Phosphanen und AlCl_3 erhaltene Salze der Form $[\text{R}_3\text{P-P-PR}_3][\text{AlCl}_4]$ wurden kürzlich einer Studie unterzogen.^[7] Die häufig als Triphospheniumkationen bezeichneten Produkte können als Bis(phosphan)-Komplexe von P^+ , einem Akzeptor der Klasse **1A**, betrachtet werden (Schema 10 a).^[94] Diphosphanliganden mit organischem Rückgrat (z. B. dmpe, dppe) bilden die analogen cyclischen Derivate, für die eine Reihe von Verbindungen beschrieben wurde.^[95,96] Unter den gleichen Bedingungen führen Dihalogenphosphane jedoch nicht zu Komplexen von Klasse-**1A**-Akzeptoren, sondern bilden symmetrische dikat-

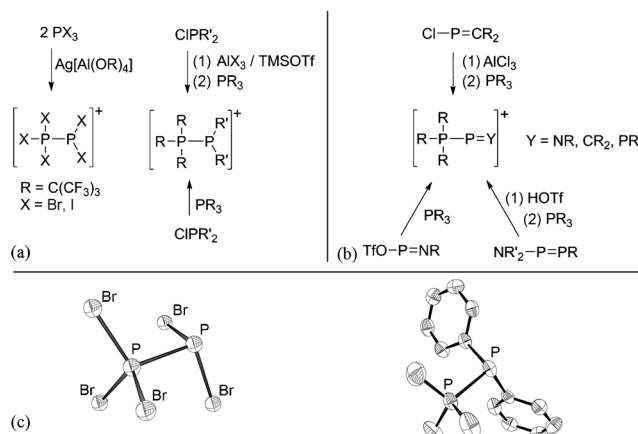
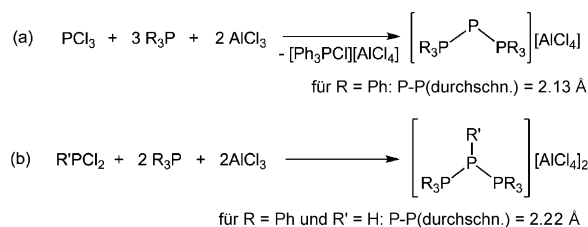


Abbildung 7. a,b) Synthese von Kationen mit P-P-Bindungen durch Koordination neutraler P-Donoren an Phosphorkationen. c) Repräsentative Strukturen von $[\text{Br}_3\text{P-P-Br}_2]^+$ und $[\text{Me}_3\text{P-PPh}_2]^+$ im Festkörper.^[28,34,86–93]



Schema 10. a) Redoxreaktion/Abstraktion am PCl_3 zur Bildung von Bis(phosphan)-Komplexen von P^+ ,^[7,94] und b) Bildung von $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{PR}']^+[\text{AlCl}_4]_2^-$ durch Halogenidabstraktion/Donorkoordination.^[97]

ionische Gerüste, in denen zwei vierfach koordinierte Phosphorzentren an ein dreifach koordiniertes Phosphorzentrum gebunden sind. Die Entstehung dieser Kationen kann mit der Wechselwirkung von zwei Phosphanliganden mit dem Klasse-**2B**-Akzeptor RP^{2+} begründet werden (Schema 10 b).^[97] Eine Reihe heterocyclischer Derivate dieser Verbindungsklasse wurde auch durch die Verwendung komplexbildender Diphosphanliganden erhalten.^[6]

Analog zu Schema 10 b können Salze der Form $[\text{R}_3\text{P-P(R')Cl}][\text{OTf}]$, die noch eine P-Cl-Verknüpfung aufweisen, durch Beschränkung des stöchiometrischen Verhältnisses von Phosphan zu Dichlorphosphan hergestellt werden.^[29] Die anschließende Reaktion mit Ph_3P bewirkt eine reduktive Kupplung der P-Cl-Bindungen unter Bildung von $[\text{R}_3\text{P-P(R')P-PR}_3]^{2+}$ und des Phosphoniumsalzes $[\text{Ph}_3\text{PCl}][\text{Cl}]$ als Oxidationsprodukt (Abbildung 8). Die dikationische Tetraphosphorkette kann als Phosphankomplex eines Bisphospheniumdikation-Akzeptors, $[\text{R}'\text{P-PR}']^{2+}$, angesehen werden.^[29,98] Eine analoge dikationische Tetraphosphorkette wird in Disproportionierungen von *peri*-Bisphosphan-substituierten Naphthalingerüsten gebildet.^[88,99]

Ein ungewöhnliches Hexaphosphordikation wurde auch durch die Ligandenaustauschreaktion von $[\text{Ph}_3\text{As-P}_4\text{-AsPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$ (siehe Abschnitt 4.3) mit PPh_3 ^[22] erhalten (Schema 11).

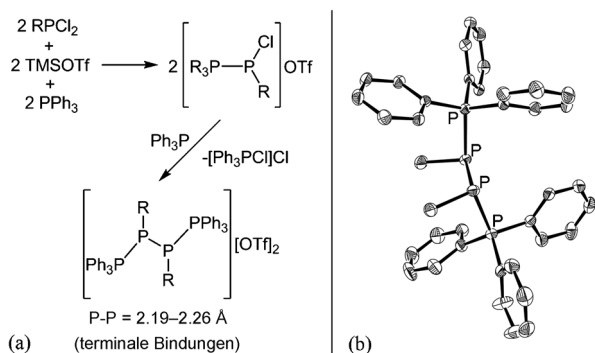
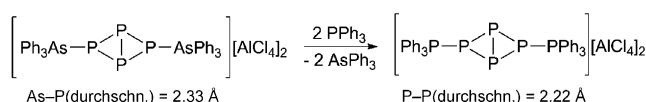
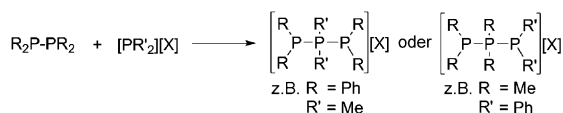


Abbildung 8. a) Synthese von [Ph₃P-P(R')(R')P-PR₃][OTf]₂. b) Struktur des Kations in [Ph₃P-P(Me)(Me)P-PPh₃][OTf]₂ im Festkörper.^[29]



Schema 11. Bildung von [Ph₃P-P₄-PPh₃][AlCl₄]₂ durch Ligandenaustausch.^[22]

Die Synthese der meisten bisher beschriebenen Polyphosphorkationen gelang entweder durch Halogenabstraktion oder durch Ligandenaustausch. Jedoch eine wichtige Untergruppe von Verbindungen, die durch Insertionen von *pseudo*-Phospheniumkationen in neutrale Polyphosphorgeüste entstehen, verdient eine kurze Erwähnung. Diese Reaktivität wird in ihrer einfachsten Form für Diphosphane beschrieben, die mit Quellen eines Phospheniumkations (R'₂P⁺) reagieren. Die Produkte können einem Komplex aus Phospheniumion und dem Diphosphan [R₂P-PR'₂-PR'₂]⁺ entsprechen oder durch Insertion des Phospheniums in die P-P-Bindung unter Bildung von [R₂P-PR'₂-PR'₂]⁺ entstehen,^[100,101] was von der Substitution am Phosphan und Diphosphan abhängt (Schema 12). Ähnliche Prozesse werden



Schema 12. Synthese von Polyphosphorkationen durch Reaktion von Diphosphanen mit in situ erzeugten Phospheniumkationen.

auch bei Reaktion von *cyclo*-Phosphanen^[100,102–104] oder P₄^[86,101,105–107] mit Phospheniumkationen beobachtet, die zur P-P-Insertion und Bildung kationischer Polyphosphorringe bzw. -käfige führen. Obgleich der Mechanismus nicht ausführlich untersucht wurde, wird angenommen, dass anfänglich eine Koordination des Phosphandonors an das Phospheniumzentrum erfolgt.

4.3. Arsendonoren an Phosphorakzeptoren

Während durch P-P-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eine Reihe von Kationen gebildet wurde, gelingen analoge

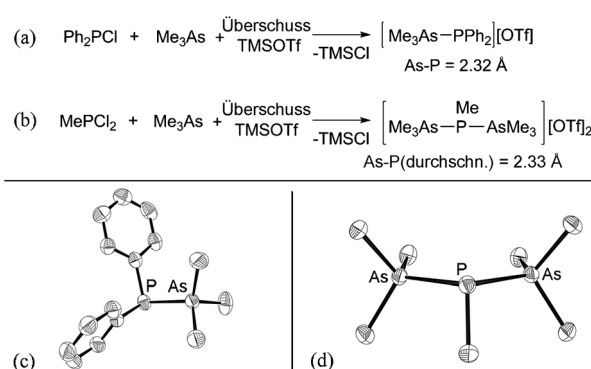


Abbildung 9. Synthese von a) [Me₃As-PPh₂][OTf] und b) [Me₃As-P(Me)-AsMe₃][OTf]₂. c, d) Strukturen der Kationen im Festkörper.^[108]

Reaktionen mit Arsendonoren selten. Reaktionen von AsMe₃ mit ClPR₂ (R = Me oder Ph) und einem Überschuss an TMSOTf führen zu Salzen der Form [Me₃As-PR₂][OTf] durch die Wechselwirkung von AsMe₃ mit einem in situ erzeugten Phospheniumzentrum (Abbildung 9a).^[108] Für R = Ph (Abbildung 9c) zeigt die Struktur des Kations eine relativ lange As-P-Bindung (2.3239(6) Å, Σ_{CR} = 2.29 Å), die denen in den entsprechenden Bis(arsan)-Komplexen [Me₃As-P(Me)-AsMe₃][OTf]₂ ähnelt, die durch analoge Reaktionen von AsR₃ (R = Me, Ph) mit Cl₂PR (R = Me, Ph, Et, Cy, iPr) mit einem Überschuss an TMSOTf gebildet werden (Abbildung 9b).

Durch Ligandenaustausch sind Derivate von [R'₃As-P(R)(R)P-AsR'₃][X]₂ zugänglich, die als Bis(arsan)-Komplexe von dikationischen Bisphosphenium-Akzeptoren [RP-PR]²⁺ betrachtet werden können (Abbildung 10a) und Ana-

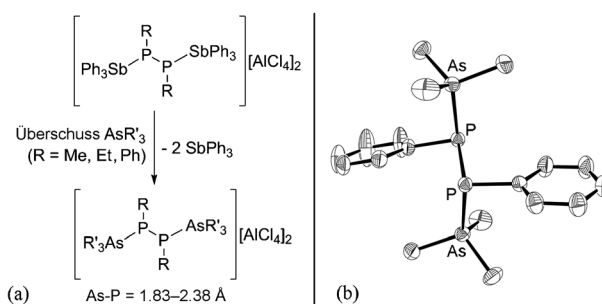


Abbildung 10. a) Synthese von [R₃As-P(Ph)(Ph)P-AsR₃][AlCl₄]₂. b) Struktur des Kations in [Me₃As-P(Ph)(Ph)P-AsMe₃][AlCl₄]₂ im Festkörper.^[30]

loga des Bis(phosphan)-Diphosphordikations [R₃P-P(R)(R)P-PR₃]²⁺ darstellen (siehe Abbildung 8). Die Behandlung einer Lösung von [Ph₃Sb-P(Ph)(Ph)P-SbPh₃][AlCl₄]₂ mit einem Überschuss an R₃As (R = Me, Et oder Ph) führt zu einem quantitativen Austausch der Stibandonoren aufgrund der größeren Lewis-Basizität des Arsans.^[30] Im festen Zustand zeigt der Komplex [Me₃As-P(Ph)(Ph)P-AsMe₃][AlCl₄]₂ (Abbildung 10b) statistisch identische As-P-Bindungslängen (2.3101(9) Å, Σ_{CR} = 2.29 Å), die mit denen von [Me₃As-PPh₂][OTf] und [Me₃As-P(Me)-AsMe₃][OTf]₂ vergleichbar sind.

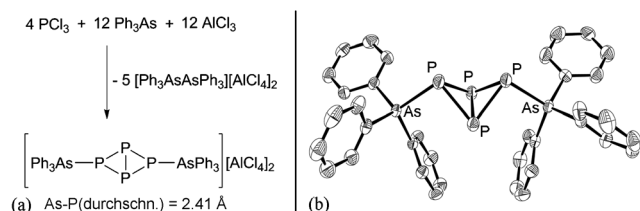


Abbildung 11. a) Synthese von $[\text{Ph}_3\text{As}-\text{P}_4-\text{AsPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$. b) Struktur des Dikations im Festkörper.^[22]

Eine Redoxreaktion der Mischung aus PCl_3 , AsPh_3 und AlCl_3 (Abbildung 11 a) führt zu fünf Äquivalenten an $[\text{Ph}_3\text{AsAsPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$ und zu $[\text{Ph}_3\text{As}-\text{P}_4-\text{AsPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$, das ein Clusterdication enthält (Abbildung 11 b; siehe auch Schema 11),^[22] dessen As-P-Bindungslängen mit denen von prototypischen Arsanphospheniumkationen vergleichbar sind. Obgleich eine theoretische Studie zeigte, dass sich ein großer Anteil der positiven Ladung von $[\text{Ph}_3\text{As}-\text{P}_4-\text{AsPh}_3]^{2+}$ an den Ph_3As -Liganden befindet (+1.88 e), können die Arsane leicht gegen PPh_3 unter Bildung von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}_4-\text{PPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$ ausgetauscht werden (siehe Abschnitt 4.2), was die Betrachtung dieses Komplexes als Bis(arsan)-Komplex eines P_4^{2+} -Dikations bestätigt.

4.4. Antimondonoren an Phosphorakzeptoren

Reaktionen, die zu Kationen mit Sb-P-Bindungen führen, sind äußerst selten. Die einzig bekannten Beispiele für solche Kationen entstanden in den Reaktionen von SbPh_3 , AlCl_3 und RPh_2P ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Cy}$) in der Form von $[\text{Ph}_3\text{Sb}-\text{P}(\text{R})(\text{R})\text{P}-\text{SbPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$, unabhängig von der Reaktionsstöchiometrie (Abbildung 12 a).^[30] In den Reaktionen tritt

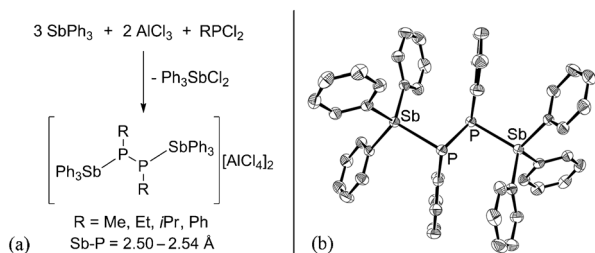


Abbildung 12. a) Synthesen von $[\text{Ph}_3\text{Sb}-\text{P}(\text{R})(\text{R})\text{P}-\text{SbPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$. b) Struktur des Kations von $[\text{Ph}_3\text{Sb}-\text{P}(\text{Ph})(\text{Ph})\text{P}-\text{SbPh}_3][\text{AlCl}_4]_2$ im Festkörper.^[30]

vermutlich eine Wechselwirkung eines Stibanliganden mit einem in situ erzeugten Chlorphospheniumzentrums auf. Der entstandene Komplex bildet durch reduktive Kupplung das Endprodukt unter Oxidation von Ph_3Sb zu Ph_3SbCl_2 . Die Sb-P-Bindungen in den beiden kristallographisch charakterisierten Kationen ($\text{R} = i\text{Pr}$ oder Ph) weisen eine ähnliche Länge von durchschnittlich 2.52 Å ($\Sigma_{\text{CR}} = 2.49$ Å) auf (Abbildung 12 b).

5. Kationische Komplexe von Arsenakzeptoren

Komplexe von kationischen Arsenakzeptoren konnten durch Synthesen, die auf der Bildung von N-As-, P-As- und As-As-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beruhen, hergestellt werden, und sie zeigen, vermutlich aufgrund ähnlicher Kovalenzradien (P: 1.09 Å; As: 1.20 Å) und Elektronegativitäten (P: 2.19; As: 2.18), Analogien zu den Phosphorkomplexen.^[109] Im Unterschied zu Phosphor, Antimon und Bismut sind ligandenstabilisierte Polykationen von Arsen selten.

5.1. Stickstoffdonoren an Arsenakzeptoren

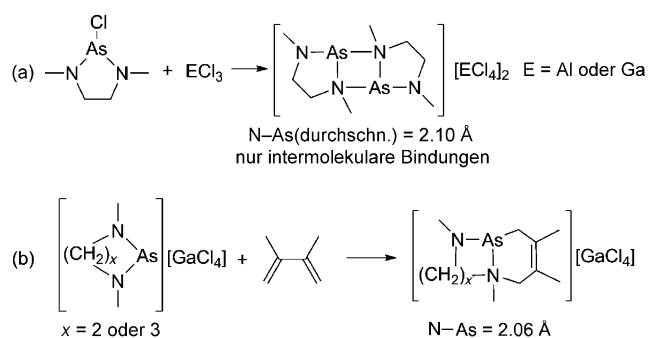
Die Synthese des ersten Komplexes, der als Aminkomplex eines Arseniumkations betrachtet werden kann, gelang über die Verdrängung des Chloridanions aus Ph_2AsCl durch NH_2Cl unter Bildung von $[\text{H}_2(\text{Cl})\text{N}-\text{AsPh}_2][\text{Cl}]$ (Schema 13),



Schema 13. Synthese von $[\text{H}_2(\text{Cl})\text{N}-\text{AsPh}_2][\text{Cl}]$.^[63]

die vermutlich über einen $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus erfolgt. Die Produkte wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert, obgleich die IR-Analyse auch einen Anteil an NH_4Cl und $[\text{Ph}_2\text{As}(\text{Cl})\text{NAs}(\text{Cl})\text{Ph}_2][\text{Cl}]$ nachwies, deren Kombination die gleiche Summenformel ergibt wie das gewünschte Produkt.^[63]

Doch N-As-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen werden in der Festkörperstruktur von $[(\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})\text{As}]_2[\text{ECl}_4]_2$ ($\text{E} = \text{Al}$ oder Ga) überzeugender nachgewiesen, das in der Reaktion von *cyclo*-($\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})\text{AsCl}$ mit ECl_3 entsteht (Schema 14).^[110] Die dimere Struktur des Dikations

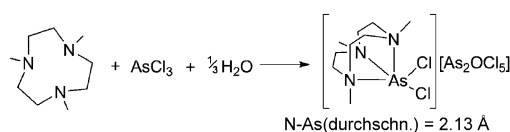


Schema 14. a) Synthese von $[(\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})\text{As}]_2[\text{ECl}_4]_2$ ($\text{E} = \text{Al}$ oder Ga).^[110] und b) Reaktionen von $[(\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})\text{As}]_2[\text{ECl}_4]_2$ ($x = 2$ oder 3) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.^[115,116]

unterscheidet sich von den monomeren Strukturen von *cyclo*-Aminophospheniumionen^[66] und von den alkenartigen Produkten der Dimerisierung von isovalenten Carbenen,^[111] Germynen^[112] und Stannynen.^[112] Sie bildet auch einen Kontrast zu den monomeren Strukturen, die für ähnliche 1,3,2-Benzothiazarsolium-Kationen beobachtet wurden, in

denen eine Dimerisierung durch den aromatischen Charakter des bicyclischen Gerüsts ausgeschlossen ist.^[113,114] Die N-As-Bindungen zwischen den Monomeren in $[(\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe})\text{As}]_2[\text{ECl}_4]_2$ (2.103(4) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 1.91$ Å) sind wesentlich länger als die N-As-Bindungen in den jeweiligen Fünfringen (1.752(5) Å und 1.949(4) Å). Eine intermolekulare Koordinationsbindung wird für den analogen heterocyclischen Sechsring, $[\text{cyclo-MeN}(\text{CH}_2)_3\text{NMeAs}][\text{GaCl}_4]$, nicht beobachtet, dieser liegt im festen Zustand als Monomer vor,^[115] doch beide reagieren mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu bicyclischen kationischen Gerüsten (Schema 14b).^[115,116]

Zwei Beispiele für Komplexe mit mehrzähligen Stickstoffliganden an kationischen Arsenakzeptoren wurden ebenfalls beschrieben. Durch Vereinigung von AsCl_3 mit dem dreizähligen Stickstoffdonor $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ und einer unterstöchiometrischen Menge an H_2O wurde $[(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{AsCl}_2][\text{As}_2\text{OCl}_5]$ in hoher Ausbeute erhalten (Schema 15).^[117] Es wird angenommen, dass diese Reaktion



Schema 15. Synthese von $[(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{AsCl}_2][\text{As}_2\text{OCl}_5]$.^[117]

über die Koordination des Stickstoffliganden am Arsen unter Verdrängung des Halogenids verläuft, das dann in das Komplexanion eingebaut wird. Das Kation enthält ein fünffach koordiniertes Arsenzentrum, das eine verzerrte quadratisch pyramidale Geometrie mit *cis*-konfigurierten Stickstoffatomen und den zwei Chloridsubstituenten an äquatorialen Positionen annimmt, und die N-As-Bindungen sind mit denen in bereits beschriebenen Komplexen vergleichbar.

Die Reaktion von $(\text{GuanMes}_3)\text{AsCl}_2$ mit zwei Äquivalenten an TMSOTf in Gegenwart von 2,2'-bipy (Abbildung 13a) führt zu $[(\text{bipy})\text{As}(\text{GuanMes}_3)][\text{OTf}]_2$, das vermutlich durch Koordination des neutralen bipy-Liganden zum kationischen As-Zentrum von $[(\text{GuanMes}_3)\text{As}][\text{OTf}]_2$ entsteht.^[118] Im Festphasenzustand zeigt das Kation eine verzerrte Wippen-Geometrie, in der der Guanidinatligand mit dem Arsenzentrum unsymmetrisch wechselwirkt (N-As:

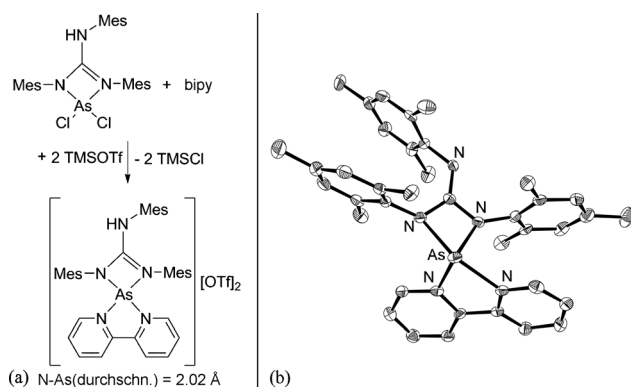
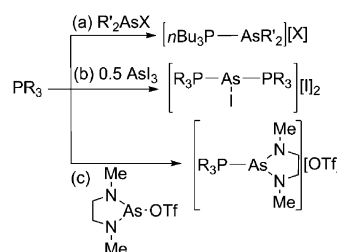


Abbildung 13. a) Synthese von $[(\text{bipy})\text{As}(\text{GuanMes}_3)][\text{OTf}]_2$ und b) Struktur des Kations im Festkörper.^[118]

1.872(3) und 2.086(4) Å; $\Sigma_{\text{CR}} = 1.91$ Å), wie in der neutralen Vorstufe, und der bipy-Ligand eine ähnliche Wechselwirkung eingeht, obgleich die Unterschiede zwischen den Bindungen weniger ausgeprägt sind (1.984(5) und 2.141(4) Å; Abbildung 13b). Die unsymmetrische Bindung der beiden Liganden, in denen die pseudo-axialen Bindungen in beiden Fällen länger sind als die zu pseudo-äquatorialen Donoren, bestätigt die Gegenwart eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares.

5.2. Phosphordonoren an Arsenakzeptoren

Verbindungen, die als Phosphankomplexe von Arseniumkationen betrachtet wurden, wurden zuerst durch nucleophile Verdrängung eines Halogenids oder des OTf-Anions in Arsanen durch tertiäre Alkylphosphane gebildet (Schema 16).^[119] Die Verbindungen, die durch Koordination eines Pniktans an ein Pnikteniumzentrum gebildet werden



Schema 16. Synthese von $[\text{R}_3\text{P-AsR}'_2][\text{X}]$ - und $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{AsR}'][\text{X}]_2$ -Salzen durch Verdrängung eines Halogenids oder Trifluormethansulfonats aus einem Arsan durch ein Alkylphosphan.

könnten, stellen einige der frühesten Pn-Pn'-Komplexe dar. Sie wurden mithilfe von Leitfähigkeitsuntersuchungen^[82] und NMR-Daten charakterisiert.^[120]

Prototypische, und strukturell charakterisierte, intermolekulare As-P-Komplexe der Form $[\text{R}_3\text{P-AsR}'_2][\text{I}]$ wurden durch Reaktionen von tertiären Phosphanen mit Iodarsanen erhalten, die vermutlich über die Verdrängung eines Iodid-anions in einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozess verlaufen; ein anschließender Anionenaustausch führt zu den PF_6 -Salzen (Abbildung 14a).^[33] Die beiden Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{P-As}(\text{Me})\text{Ph}][\text{PF}_6]$ (Abbildung 14b) und $[(\text{MeOCH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4]\text{Ph}_2\text{P-}$

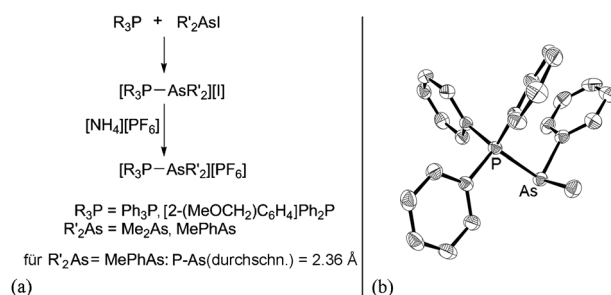


Abbildung 14. a) Synthese von $[\text{R}_3\text{P-AsR}'_2][\text{X}]$. b) Struktur des Kations in $[\text{Ph}_3\text{P-As}(\text{Me})\text{Ph}][\text{PF}_6]$ im Festkörper.^[33]

$\text{As}(\text{Me})\text{Ph}[\text{PF}_6]$ wurden kristallographisch als *R*-Enantiomere charakterisiert ($\text{P}-\text{As}$: 2.3480(6) bzw. 2.3703(4) Å; $\Sigma_{\text{CR}} = 2.29$ Å).

Die Abstraktion von Chlorid aus heterocyclischen Chlorarsanen mit $[\text{K}][\text{PF}_6]$ in Gegenwart von tertiären Phosphanen wurde auch genutzt, um enantiomerenreine Komplexe mit der $(\text{MeNaph})\text{As}^+$ -Einheit zu synthetisieren (Abbildung 15).^[121] Ähnlich kann der As-enthaltende Heterocyclus

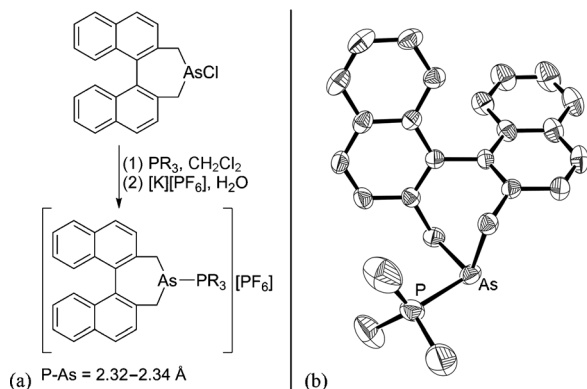
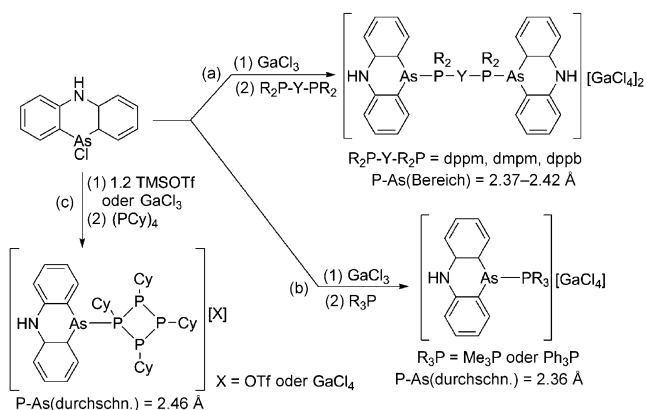


Abbildung 15. a) Synthese von $[\text{R}_3\text{P}-\text{As}(\text{MeNaph})][\text{PF}_6]$ ($\text{R}_3\text{P} = \text{Me}_3\text{P}$, Me_2PPh , $\text{Me}_2\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OMe})]$ oder $(\pm)\text{-}[\text{2-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OMe})]\text{Me}(\text{2-Naphth})\text{P}$). (b) Struktur des Kations von $[\text{Me}_3\text{P}-\text{As}(\text{MeNaph})][\text{PF}_6]$ im Festkörper.^[121]



Schema 17. Synthesen von Phosphankomplexen des $[\text{AN}]^+$ -Akzeptors.^[122]

ANCl , der durch TMSOTf oder GaCl_3 aktiviert wird, mit Phosphanen die monokationischen Komplexe oder in Gegenwart von Bisphosphanen die dikationischen Komplexe bilden (Schema 17).^[122] Die sieben Derivate, die kristallographisch charakterisiert wurden (siehe ein repräsentatives Beispiel in Abbildung 16a), weisen $\text{P}-\text{As}$ -Bindungslängen in einem engen Bereich auf (2.34–2.42 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.29$ Å). Dabei wurden die kürzeren Bindungen in Komplexen von Methylphosphanen beobachtet, was vermutlich auf die erhöhte Basizität und geringere sterische Hinderung der Phosphorzentren zurückgeführt werden kann. Der AN^+ -Akzeptor bildet auch mit *cyclo*-(CyP)₄ den Komplex $[(\text{CyP})_4\text{AN}][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OTf}$ oder GaCl_4), der eine besonders lange $\text{P}-\text{As}$ -Bindung aufweist

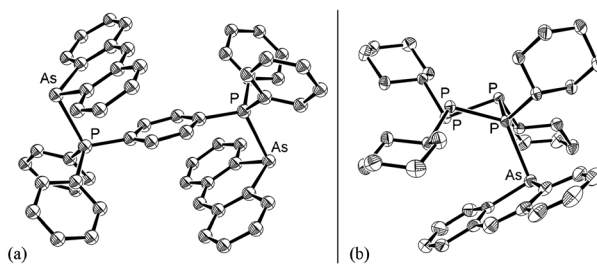


Abbildung 16. Strukturen des Dikations von $[\text{AN}(\text{dppb})\text{AN}][\text{GaCl}_4]_2$ ^[122] (a) und des Kations von $[(\text{CyP})_4\text{AN}][\text{OTf}]$ ^[31] (b) im Festkörper.

(2.4660(7) Å ($\text{X} = \text{OTf}$); Abbildung 16b), die wahrscheinlich auf die sterische Spannung durch die Substituenten am Tetraphosphan zurückgeführt werden kann.^[31]

Salze, die als Bis(phosphan)-Komplexe eines Diarseniumdikations beschrieben werden können, $[\text{R}_3\text{P}-\text{As}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{As}-\text{PR}_3][\text{OTf}]_2$ ($\text{R}_3\text{P} = \text{Me}_3\text{P}$ oder PMePh_2), können durch Abstraktion von Chlorid aus $\text{Cl}(\text{Ph})\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{Ph})\text{Cl}$ und anschließende Verknüpfung des in situ erzeugten Diarseniumdikations mit zwei Phosphanliganden erhalten werden (Abbildung 17).^[123] Der Bis-

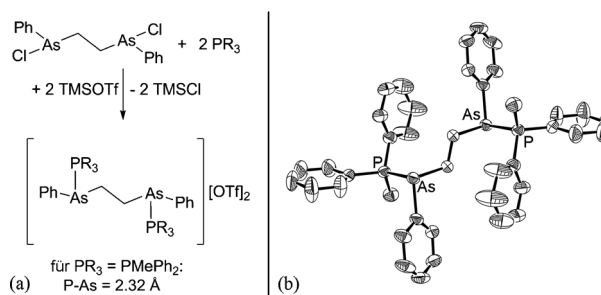
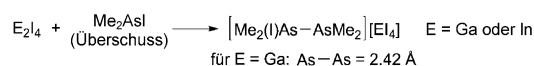


Abbildung 17. a) Synthese von $[\text{R}_3\text{P}-\text{As}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{As}-\text{PR}_3][\text{OTf}]_2$ ($\text{R}_3\text{P} = \text{Me}_3\text{P}$ oder Ph_2MeP) und b) Struktur des Kations im $R^*\text{As}, S^*\text{As}$ -Diastereomer von $[\text{Ph}_2(\text{Me})\text{P}-\text{As}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{As}-\text{P}(\text{Me})\text{Ph}_2][\text{OTf}]_2$ im Festkörper.^[123]

(PMePh_2)-Komplex, das einzige strukturell charakterisierte Beispiel, zeigt die erwartete pyramidale Umgebung des Arsens und die tetraedrische Geometrie des Phosphors, wobei die $\text{P}-\text{As}$ -Bindung etwas länger ist als die Summe der Kovalenzradien (2.32 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.29$ Å). Aufgrund des Vorliegens stereogener As-Zentren sind verschiedene Diastereomere dieser Verbindungen denkbar.

5.3. Arsendonoren an Arsenakzeptoren

Die Kondensation von Me_2AsI an festes Ga_2I_4 im Vakuum zur Bildung von $[\text{Me}_2(\text{I})\text{As}-\text{AsMe}_2][\text{GaI}_4]$ (Schema 18) führte zum ersten Nachweis eines kationischen Komplexes, dessen



Schema 18. Synthesen von $[\text{Me}_2(\text{I})\text{As}-\text{AsMe}_2][\text{EI}_4]$ ($\text{E} = \text{Ga}$ oder In).^[124]

Entstehung durch eine As-As-Koordination erklärt werden könnte.^[124] Die Verbindung weist eine lange As-As-Bindung (2.427(5) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.40$ Å) und die bekannten tetraedrischen/pyramidalen Pniktozentren auf. Ähnliche Strukturmerkmale wurden für die Komplexe aus den Reaktionen von tertiären Arsanen mit Ph(Me)AsCl in Gegenwart von TMSOTf beobachtet (Abbildung 18a).^[125] Falls die Substituenten am

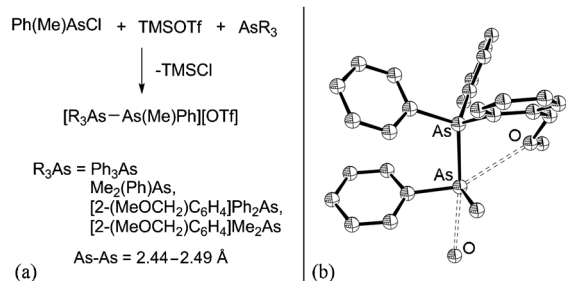


Abbildung 18. a) Synthese von $[\text{R}_3\text{As}-\text{As(Me)Ph}][\text{OTf}]$. b) Struktur von $[(\{2-\text{MeOCH}_2\}\text{Ph})\text{Ph}_2\text{As}-\text{AsMePh}][\text{OTf}]$ im Festkörper. Zur besseren Übersicht ist nur das komplexierende O-Atom des Triflatanions dargestellt.^[125]

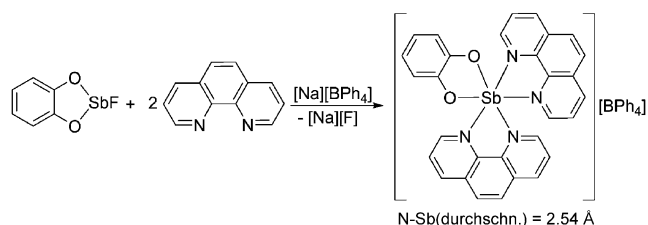
tertiären As-Zentrum anhängende O-Donoren enthalten, so können diese koordinativ mit dem Arsenzentrum als Akzeptor wechselwirken (Abbildung 18b).

6. Kationische Komplexe von Antimonakzeptoren

Verbindungen der schwereren p-Block-Elemente zeigen allgemein eine größere Lewis-Acidität als ihre leichteren Kongenere. In diesem Zusammenhang wurde eine Reihe von Koordinationskomplexen für neutrale Sb^{III} - und Sb^{V} -Akzeptoren beschrieben.^[1,2] Die Einführung einer positiven Ladung am Antimon über Ligandenverdrängung/-abstraktion erhöht jedoch die Lewis-Acidität und erzeugt eine freie Koordinationsstelle für einen Donor. Es wurde über eine Reihe verschiedenartiger Salze berichtet, die als mono-, di- und tri-kationische Antimonakzeptoren mit Bindung zu einem oder mehreren Pniktandonoren beschrieben wurden.

6.1. Stickstoffdonoren an Antimonakzeptoren

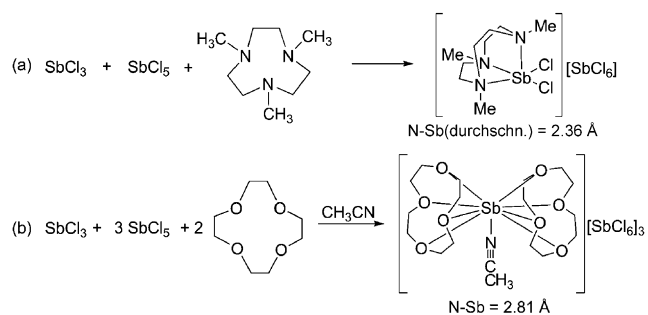
Verschiedene Komplexe können als Verbindung zwischen Stiboniumionen (Klasse-2A-Akzeptor) und intramolekularen Stickstoffdonoren gedeutet werden, und diese Verbindungskategorie wurde kürzlich zusammen mit analogen neutralen Verbindungen betrachtet.^[126] Intermolekulare N-Sb-Koordinationsbindungen können auch in der Synthese von strukturell unterschiedlichen Kationen gebildet werden, einschließlich des Catecholastiboniumions, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Sb}]^+$, das durch Behandlung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SbF}$ mit $[\text{Na}][\text{BPh}_4]$ in Gegenwart von zwei Äquivalenten Phenanthrolin (phen) entsteht (Schema 19).^[127] Im festen Zustand nimmt das Kation eine dem VSEPR-Modell entsprechende verzerrte, pentagonale pyramidale Geometrie am Sb-Zentrum ein, wobei die



Schema 19. Synthese von $[(\text{phen})_2\text{Sb}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)][\text{BPh}_4]$.^[127]

Struktur lange N-Sb-Bindungen (durchschnittlich 2.54 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.11$ Å) aufweist, die mit denen in verwandten neutralen Verbindungen mit N-Sb-Koordinationsbindungen übereinstimmen.^[128,129]

Von mehrzähligen Liganden wurde auch gezeigt, dass sie isolierbare Komplexe mit Stiboniumzentren bilden, von denen das früheste Beispiel, $[(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{SbCl}_2][\text{SbCl}_6]$, durch Reaktion von SbCl_3 mit SbCl_5 in Gegenwart des Azacyclus $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ entsteht (Schema 20a).^[130] Das



Schema 20. Synthese von a) $[(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{SbCl}_2][\text{SbCl}_6]$ ^[130] und b) $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Sb}(\text{[12]Krone-4})_2][\text{SbCl}_6]_3$.^[131]

Kation bildet eine quadratisch pyramidale Geometrie am Sb mit einer facialen Konfiguration der Stickstoffdonorzentren durch das freie Elektronenpaar am Sb-Zentrum. Die N-Sb-Bindungen sind zwischen 2.313(7) und 2.400(7) Å ($\Sigma_{\text{CR}} = 2.11$ Å) lang und dabei am kürzesten für das Stickstoffzentrum *trans* zum freien Elektronenpaar.

Die ähnliche Reaktion von SbCl_3 mit SbCl_5 und [12]Krone-4 in Acetonitril führt zu $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Sb}(\text{[12]Krone-4})_2][\text{SbCl}_6]_3$, das als Komplex von Sb^{3+} (Klasse-2C-Akzeptor) mit Bindung zu zwei Kronenetherliganden und einem Molekül CH_3CN beschrieben wird (Schema 20b).^[131] Das Antimonzentrum komplexiert mit acht Sauerstoffatomen in einer Sandwich-artigen Struktur, wobei das Stickstoffzentrum von Acetonitril zwischen den Etherringen eingeschoben ist und eine lange Sb-N-Bindung (2.810(9) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.11$ Å) bildet. Dennoch ist die N-Sb-Bindung etwas kürzer als die in anderen kationischen Komplexen mit $\text{CH}_3\text{CN}-\text{Sb}^+$ -Wechselwirkungen, d.h. im monokationischen Komplex $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Sb}_2\text{Cl}_5(\text{NPM}_3)_2][\text{SbCl}_6]$ (3.010(4) Å) und im dikationischen Komplex $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{SbCl}(\text{NPPH}_3)_2][\text{SbCl}_6]_2$ (Durchschnitt: 2.874(4) Å).^[132] was auf die größere positive Ladung am Antimonzentrum im tri-kationischen Komplex zurückgeführt werden kann.

Es wurde auch über verwandte Komplexe mit kationischen Antimonzentren und komplexierenden Donoren berichtet. Beispielsweise wurde eine Reihe von Kationen mit 2,2'-bipy-Liganden infolge sequenzieller Abstraktion von Fluoridionen aus SbF_3 durch stöchiometrische Mengen von TMSOTf und bipy gebildet (Abbildung 19a).^[23] Die Fest-

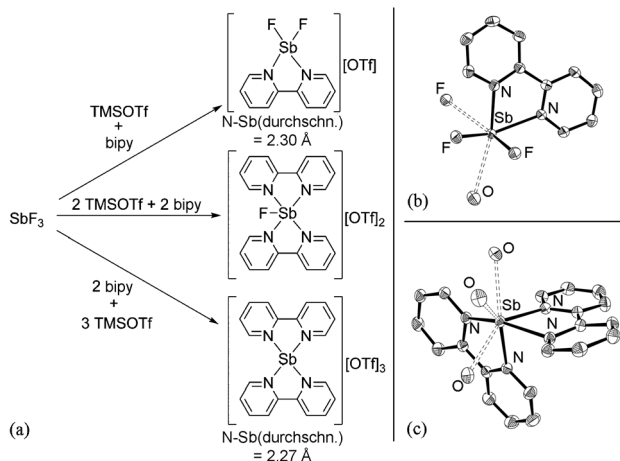


Abbildung 19. a) Synthese von 2,2'-bipy-Komplexen von $[\text{SbF}_{3-x}]^+$ und Struktur der Kationen von b) $[(\text{bipy})\text{SbF}_2][\text{OTf}]$ und c) $[(\text{bipy})_2\text{Sb}][\text{OTf}]_3$ im Festkörper.^[23] In (b) und (c) sind zusätzlich die Sauerstoff- und Fluoratome der Triflatanionen dargestellt, die an interionischen Wechselwirkungen beteiligt sind.

körperstruktur von $[(\text{bipy})\text{SbF}_2][\text{OTf}]$ bestätigt das Vorliegen eines an einen SbF_2^+ -Akzeptor gebundenen Chelatliganden (Abbildung 19b), während die Struktur von $[(\text{bipy})_2\text{Sb}][\text{OTf}]_3$ ein Sb^{3+} -Zentrum aufweist, das mit zwei Chelatliganden verbunden ist (Abbildung 19c). Die NBO-Analyse von $[(\text{bipy})_2\text{Sb}]^{3+}$ zeigt eine verbleibende Ladung von +1,77 e am Antimon an, was auf eine hohe Lewis-Acidität hindeutet. Zudem wurde berechnet, dass die optimierte Struktur des hypothetischen Kations $[(\text{bipy})_3\text{Sb}]^{3+}$ um 250 kJ mol⁻¹ energetisch günstiger ist als die für $[(\text{bipy})_2\text{Sb}]^{3+}$ und freies bipy bestimmte. Trotzdem gelang experimentell noch keine Synthese von $[(\text{bipy})_3\text{Sb}]^{3+}$, einem Hauptgruppenanalogon des Übergangsmetallkomplexes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$,^[133] was vermutlich auf das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar am Antimon zurückgeführt werden kann.

Neben Komplexen von elektronenreichen Antimonzentren (mit freiem Elektronenpaar) wurden in ersten Berichten Amin-stabilisierte Komplexe von R_3Sb^{2+} , $[\text{R}_3\text{Sb}(\text{L-L})]^{2+}$ (R = Alkyl oder Aryl; L = 2,2-bipy oder 1,2-Diaminoethan)^[134] und R_2Sb^{3+} (R = Aryl; L = Pyridin-N-oxid oder $\alpha/\beta/\gamma$ -Picolin) beschrieben,^[135] die seltene Beispiele für Akzeptoren der Klasse **3B** bzw. **3C** darstellen. Es wurde berichtet, dass diese Komplexe durch Halogenidabstraktion aus R_3SbCl_2 oder R_2SbCl_3 in Gegenwart des Donorliganden entstehen und sie durch IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Leitfähigkeitsstudien charakterisiert wurden.^[135b]

6.2. Phosphordonoren an Antimonakzeptoren

Eine Reihe verschiedener Kationen mit P-Sb-Bindungen wurde durch Halogenidabstraktion aus SbX_3 und Ph_2SbX in Gegenwart von Phosphan- oder Diphosphandonoren synthetisiert. Die ersten Beispiele wurden durch Reaktion von Ph_2SbX (X = Cl oder Br) und PMe_3 mit einer unterstöchiometrischen Menge an $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ gebildet (Abbildung 20a).

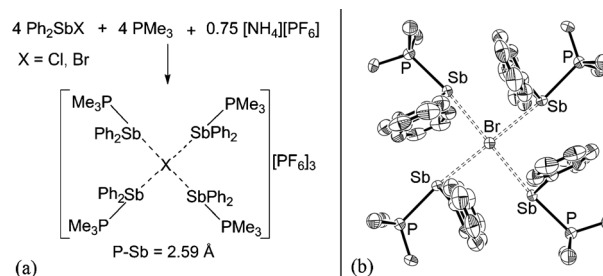


Abbildung 20. a) Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P-SbPh}_2)_4\text{X}][\text{PF}_6]_3$. b) Struktur des Triplikations mit X = Br im Festkörper.^[136]

Im festen Zustand wurden für die Produkte vier $[\text{Me}_3\text{P-SbPh}_2]^+$ -Einheiten um ein zentrales Halogenidion nachgewiesen, und ihre Formel kann als $[(\text{Me}_3\text{P-SbPh}_2)_4\text{X}][\text{PF}_6]_3$ (X = Cl oder Br) angegeben werden (Abbildung 20b).^[136] Ein prototypisches monomeres Analogon, $[\text{Ph}_3\text{P-SbPh}_2][\text{PF}_6]$, wurde daraufhin in der Reaktion von Ph_2SbCl und $[\text{Ti}][\text{PF}_6]$ im Verhältnis von 1:1 mit PPh_3 erhalten (Abbildung 21a)^[21]

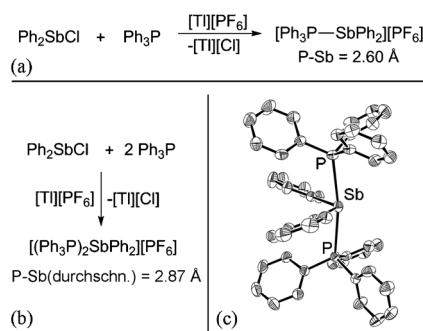


Abbildung 21. Synthesen von a) $[\text{Ph}_3\text{P-SbPh}_2][\text{PF}_6]$ und b) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{SbPh}_2][\text{PF}_6]$. c) Struktur des Kations in (b) im Festkörper.^[21]

und weist eine P-Sb-Bindungslänge auf (2,5950(12) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2,49$ Å), die im Wesentlichen mit der in $[(\text{Me}_3\text{P-SbPh}_2)_4\text{X}][\text{PF}_6]_3$ übereinstimmt. In Gegenwart eines Überschusses an PPh_3 wird ein *trans*-konfiguriertes Bis(phosphan)-Derivat, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{SbPh}_2][\text{PF}_6]$, erhalten (Abbildung 21b,c), das eine mittlere Sb-P-Bindungslänge zeigt (2,8683(9) Å), die wesentlich größer ist als in $[\text{Ph}_3\text{P-SbPh}_2][\text{PF}_6]$.

Die Diphosphane *dmpe*, *dppe*, *dmpm* und *dppm* können auch Chelatkomplexe mit Stiboniumkationen (Klasse **2A**-Akzeptoren) und Stibandiniumdikationen (Klasse **2B**-Akzeptoren) bilden.^[137] Mischungen aus SbCl_3 , AlCl_3 und den komplexierenden Phosphanen *dppm*, *dmpm*, *dppe* und *dmpe*

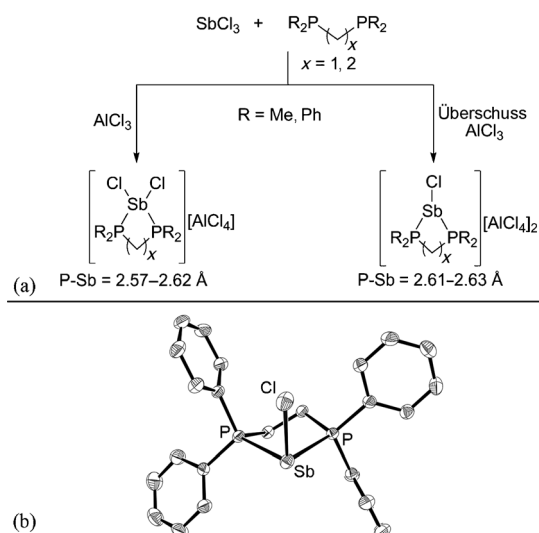


Abbildung 22. a) Synthese von Komplexen von SbCl_3 und SbCl_2^{2+} mit koordinierenden Diphosphanen. b) Struktur des Dikations in $[(\text{dppe})\text{SbCl}][\text{AlCl}_4]_2$ im Festkörper.^[137]

(Abbildung 22a) führten zu monokationischen cyclischen Strukturen, die allgemein eine symmetrische Bindung von Diphosphan zum Sb-Zentrum zeigen, deren P-Sb-Bindungsabstände von 2.5–2.6 Å mit P-Sb-Bindungen in verwandten Verbindungen übereinstimmen.^[21,136,138] Die Gegenwart von überschüssigem AlCl_3 bewirkt die Abstraktion von zwei Chloridionen und die Bildung von Komplexen der Form $[(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{PR}_2)\text{SbCl}][\text{AlCl}_4]$, deren Festkörperstrukturen für $[(\text{dppe})\text{SbCl}][\text{AlCl}_4]_2$ (Abbildung 22b) und $[(\text{dppm})\text{SbCl}][\text{AlCl}_4]_2$ aufgeklärt wurden. In beiden Fällen konnte eine symmetrische Bindung des komplexierenden Phosphans nachgewiesen werden, deren P-Sb-Bindungsabstände in einem ähnlichen Größenbereich liegen wie die der Monokationen. Die letzteren Komplexe könnten als ClSb^{2+} -Akzeptoren (Klasse 2B) beschrieben werden, die durch Wechselwirkung der zwei Phosphordonororen eines komplexierenden Diphosphans stabilisiert sind.

Die entsprechende Reaktion von SbCl_3 und AlCl_3 in Gegenwart von *cyclo*-(PCy)₄ führt zur Bildung einer P-Sb-Bindung durch Wechselwirkung des *cyclo*-Phosphans mit einer Cl_2Sb^+ -Einheit (Abbildung 23a, Reaktion 1).^[31] Doch

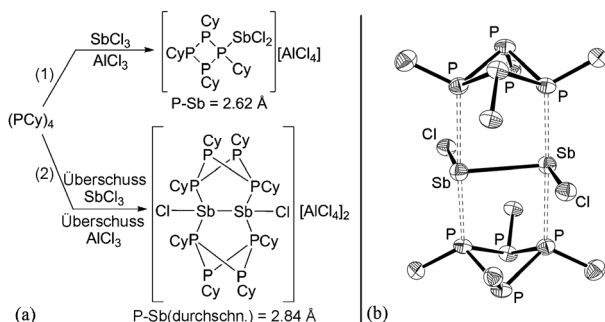


Abbildung 23. a) Synthese von $[(\text{PCy})_4\text{SbCl}_2][\text{AlCl}_4]$ und $[(\text{CyP})_4]_2\text{Sb}_2\text{Cl}_2[\text{AlCl}_4]_2$. b) Struktur des Kations in $[(\text{CyP})_4]_2\text{Sb}_2\text{Cl}_2[\text{AlCl}_4]_2$ im Festkörper; nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclohexylgruppen sind gezeigt.^[31]

in Gegenwart von Überschüssen an AlCl_3 und SbCl_3 wurde ein Komplex isoliert, der als ein durch zwei Tetraphosphorringe stabilisiertes Dichlordistibendumdikation dargestellt werden kann (Abbildung 23a, Reaktion 2). Im Festkörper zeigt diese Verbindung eine zentrosymmetrische kationische Einheit mit einem ClSb-SbCl -Kern, in dem die beiden Sb-Zentren durch komplexierende $(\text{PCy})_4$ -Einheiten doppelt verbrückt sind (Abbildung 23b). Die Sb-Zentren der planaren ClSb-SbCl -Einheit weisen Wippen-Geometrie auf, während die Phosphorzentren aufgrund des gespannten Phosphorrings in einer stark verzerrten Tetraederstruktur vorliegen. Die P-Sb-Bindungen (Durchschnitt 2.84 Å) sind wesentlich länger als in $[(\text{CyP})_4\text{SbCl}_2][\text{AlCl}_4]$ (2.6177(7) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.49$ Å). Es wird angenommen, dass der dikationische $[\text{ClSb-SbCl}]^{2+}$ -Kern des Komplexes durch eine Redoxreaktion, vermutlich über Disproportionierung von SbCl_3 unter Bildung von SbCl_5 und Sb_2Cl_4 und Chloridabstraktion entsteht.

Redoxprozesse am Sb wurden auch in der Synthese des ungewöhnlichen Tetraphosphor-Tetraantimon-Salzes $[(\text{Me}_3\text{P-Sb})_4][\text{OTf}]_4$ durchgeführt,^[24] das in hoher Ausbeute durch die Reaktion von SbF_3 mit TMSOTf und PMe_3 im Verhältnis 1:3:3 (Abbildung 24a) oder durch die Umsetzung von

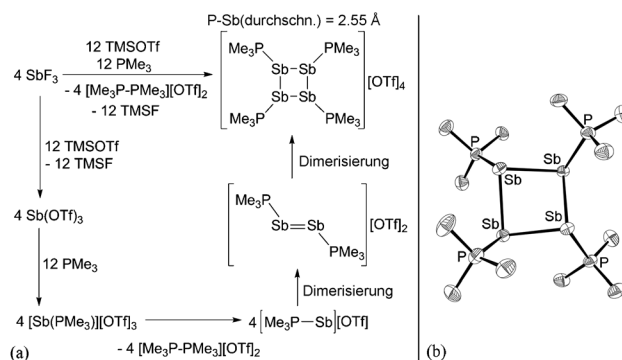


Abbildung 24. a) Synthese und vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von $[(\text{Me}_3\text{P-Sb})_4][\text{OTf}]_4$. b) Struktur des Kations im Festkörper.^[24]

$[(\text{bipy})_2\text{Sb}][\text{OTf}]_3$ ^[23] mit PMe_3 im Verhältnis 1:3 hergestellt wurde. Im Festkörper zeigt das Kation einen leicht abgelenkten Sb_4 -Ring mit einer PMe_3 -Einheit an jedem Sb-Zentrum (Abbildung 24b) und vier im Wesentlichen identische P-Sb-Bindungen (durchschnittlich 2.554(2) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.49$ Å) in ähnlicher Größenordnung wie P-Sb-Bindungen in anderen kationischen Komplexen.^[21,136,137] Die Sb-Sb-Bindungen (durchschnittlich 2.8490(6) Å) sind mit denen im isoelektronischen neutralen Cyclotetrasbiban (*t*BuSb)₄ und in anderen kationischen Komplexen mit Sb-Sb-Bindungen vergleichbar (siehe Abschnitt 6.4).^[139–141] Durch Verfolgen des Reaktionsverlaufs bei tiefer Temperatur mithilfe von ³¹P-NMR-Spektroskopie wurden mechanistische Erkenntnisse zur Entstehung dieses Produkts gewonnen, die die Bildung von $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Sb}][\text{OTf}]_3$, einem Tris(phosphan)-Komplex von Sb^{3+} (Klasse 2C), als Schlüsselintermediat nachwiesen. Es wird angenommen, dass durch reduktive Eliminierung von $[\text{Me}_3\text{P-PMe}_3][\text{OTf}]_2$ aus dieser Spezies $[\text{Me}_3\text{P-Sb}][\text{OTf}]$ ge-

ten Interpniktogenkationen. Es existieren jedoch zahlreiche Berichte über die Synthese und umfassende Charakterisierung von Bismuteniumkationen, die durch Donoren der Gruppe 16 (zum Beispiel OPPh_3 ,^[143] $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$,^[143–146] Kronenether^[147,148] und OAsPh_3 ^[149]) stabilisiert sind, weshalb die zukünftige Forschung eine größere Bibliothek an Pniktanverbundenen Bismutkationen hervorbringen könnte. Doch es wurden auch Komplexe aus R_2Bi^+ , RBi^{2+} und Bi^{3+} (Akzeptoren der Klasse **2A**, **2B** bzw. **2C**) mit Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimon-Donoren beschrieben. Zudem weist Bismut eine viel größere Koordinationssphäre auf als die anderen Pniktogenelemente, und, im Unterschied zu diesen, sind für Bismut Wechselwirkungen mit mehreren mehrzähligen Liganden nicht ungewöhnlich.

7.1. Stickstoffdonoren an Bismutakzeptoren

Neutrale Bismutkomplexe mit intramolekularen Stickstoffdonoren sind bekannt, doch nur einige von solchen mit Halogenfunktionalität führen durch Halogenidabstraktion zu zusätzlichen N-Bi-Wechselwirkungen. Durch Behandlung von $[(2\text{-}\{\text{Me}_2\text{NCH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiCl}]$ mit $[\text{Ti}][\text{PF}_6]$ gelang jedoch die Bildung eines Bismutkations, in dem beide anhängenden Stickstoffdonoren an das Bi-Zentrum binden und nicht nur einer wie im neutralen Ausgangsstoff (siehe Abbildung 29).^[138] Die N-Bi-Bindungen im Kation (durchschnitt-

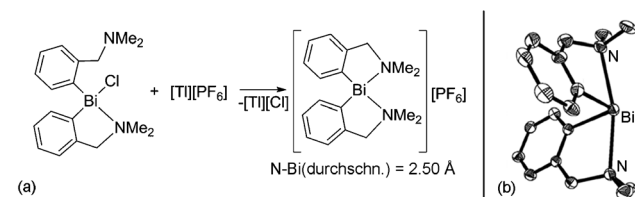
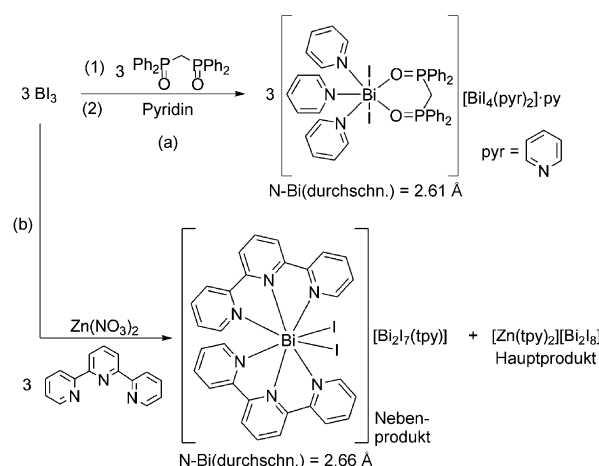


Abbildung 29. a) Synthese von $[(2\text{-}\{\text{Me}_2\text{NCH}_2\}\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}][\text{PF}_6]$. b) Struktur des Kations im Festkörper.^[138]

lich 2.50 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.21$ Å) sind etwas kürzer als in den neutralen Spezies (Bi-N: 2.570(5) Å), was auf eine stärkere Lewis-Acidität des Bi-Zentrums hindeutet und damit die Interpretation dieser Spezies als ligandenstabilisierter Bismuteniumkomplex erlaubt.

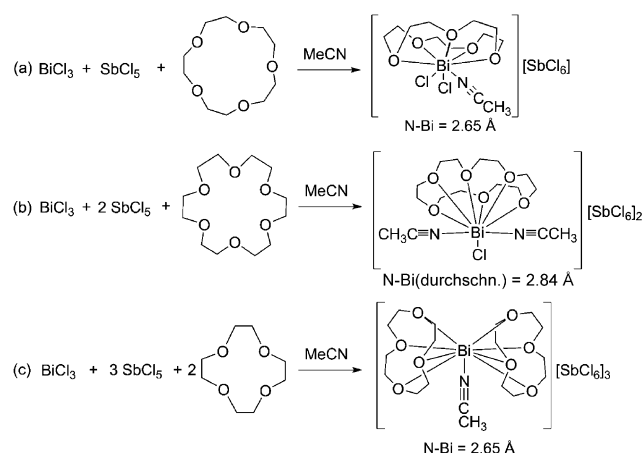
Es wurden auch Beispiele für Komplexe beschrieben, die auf intermolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Stickstoffdonorliganden und Bismuteniumkationen (Klasse **2A**-Akzeptoren) beruhen, von denen Verbindungen mit BiX_2^+ -Akzeptoren (X = Halogenid) am verbreitetsten sind. Ein frühes Beispiel dieser Komplexe, ein Tris(pyridin)-Komplex von BiI_2^+ , konnte nach Umkristallisieren des neutralen Addukts $(\text{dppom})\text{BiI}_3$ aus Pyridin erhalten werden. Dieser Prozess führt zunächst zur Halogenidverdrängung am Bismut und schließlich zur Bildung von $[\text{BiI}_2(\text{pyr})_3(\text{dppom})][\text{BiI}_4(\text{pyr})_2]\text{pyr}$ (Schema 21 a).^[143] Der mehrzählige Stickstoffdonor tpy ermöglicht auch die Stabilisierung von BiI_2^+ in $[\text{BiI}_2(\text{tpy})_2][\text{BiI}_7(\text{tpy})]$, das mit geringer Ausbeute in der Solvothermalreaktion von BiI_3 mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von tpy gebildet wird (Schema 21 b).^[150] In diesem



Schema 21. Synthese von a) $[\text{BiI}_2(\text{pyr})_3(\text{dppom})][\text{BiI}_4(\text{pyr})_2]\text{pyr}$ ^[143] und b) $[\text{BiI}_2(\text{tpy})_2][\text{BiI}_7(\text{tpy})]$.^[150]

Fall variieren die N-Bi-Bindungslängen von 2.544(9) Å bis 2.787(10) Å ($\Sigma_{\text{CR}} = 2.21$ Å).

Wie bereits für Antimon gezeigt, gelang auch die Synthese einer Reihe von Komplexen aus Kronenethern und Acetonitril mit BiCl_2^+ , BiCl^{2+} und Bi^{3+} (Akzeptoren der Klasse **2A**, **2B** bzw. **2C**) durch Chloridabstraktion aus BiCl_3 mittels SbCl_5 in Gegenwart verschiedener Kronenether in CH_3CN (Schema 22).^[131,151] Das Monokation wechselwirkt mit einem



Schema 22. Synthese von Mono-, Di- und Tri-kationen von Bi, die durch Donoren wie Kronenether und Acetonitril stabilisiert sind.^[131,151]

Kronenether und einem Molekül CH_3CN , das Dikation mit einem Kronenether und zwei Molekülen CH_3CN und das Triktion mit zwei Kronenethermolekülen, die das Bismutzentrum und ein Molekül CH_3CN einschließen, analog zur Struktur von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Sb}(\text{12Krone-4})_2][\text{SbCl}_6]_3$ (siehe Abschnitt 6.1). In jedem Fall geht das Bismutzentrum eine Wechselwirkung mit allen Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle ein, und die N-Bi-Bindungslängen betragen im Durchschnitt 2.65(3) Å, 2.84(3) Å und 2.650(9) Å für das Mono-, Di- bzw. Triktion ($\Sigma_{\text{CR}} = 2.21$ Å).

7.2. Phosphandonoren an Bismutakzeptoren

Die einzig bekannten Kationen mit P-Bi-Bindung(en), $[\text{Ph}_3\text{P-BiPh}_2][\text{PF}_6]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BiPh}_2][\text{PF}_6]$, entstehen in der Reaktion von Ph_2BiCl , $[\text{Ti}][\text{PF}_6]$ und einem oder zwei Äquivalenten an PPh_3 (Abbildung 30a).^[21] Das Bis(phosphan)-

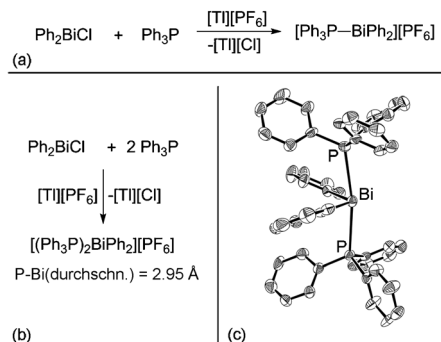


Abbildung 30. Synthesen von a) $[\text{Ph}_3\text{P-BiPh}_2][\text{PF}_6]$ und b) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BiPh}_2][\text{PF}_6]$. c) Struktur des Kations in (b) im Festkörper.^[21]

Addukt, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BiPh}_2][\text{PF}_6]$ (Abbildung 30b), bildet in der festen Phase eine Wippen-Geometrie mit Bismut im Zentrum, analog zum Antimonderivat^[21] (siehe Abschnitt 6.2), und den PPh_3 -Einheiten in axialen Positionen mit langen Bi-P-Bindungen (durchschnittlich 2.952(9) Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.59$ Å).

7.3. Arsendonoren an Bismutakzeptoren

Die Reaktion von BiCl_3 mit TMSOTf in Gegenwart von AsPh_3 ist eine Synthesemethode für Komplexe der Form $[(\text{Ph}_3\text{As})_x\text{BiCl}_2][\text{OTf}]$ (Abbildung 31),^[142,152] die eine Halo-

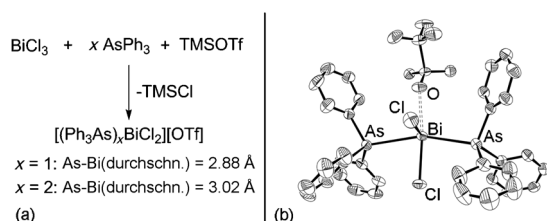


Abbildung 31. a) Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{As})_x\text{BiCl}_2][\text{OTf}]$ -Salzen. b) Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{BiCl}_2][\text{OTf}]$ im Festkörper.^[142]

genidabstraktion involviert. Die Strukturen entsprechen denen der Phosphankomplexe, wobei für den Bis(arsan)-Komplex (Abbildung 31b) längere As-Bi-Bindungen ermittelt wurden (durchschnittlich 3.02 Å, $\Sigma_{\text{CR}} = 2.70$ Å) als für die Monoarsanspezies (2.88 Å), was vermutlich auf eine geringere Lewis-Acidität am Bi aufgrund der Koordination des ersten Arsanliganden und auf die *trans*-Konfiguration der Liganden zurückgeführt werden kann.

Die Reaktion von PhBiCl_2 und AsPh_3 in Gegenwart eines Überschusses an TMSOTf führt zum Mono(arsan)-Komplex $[\text{Ph}_3\text{As-BiPh}][\text{OTf}]_2$ (Abbildung 32),^[152] in dem die As-Bi-

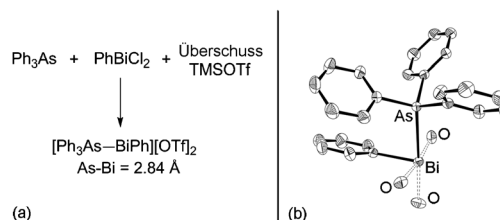


Abbildung 32. a) Synthese von $[\text{Ph}_3\text{As-BiPh}][\text{OTf}]_2$. b) Struktur des Kations im Festkörper. An interionischen Wechselwirkungen beteiligte Sauerstoffatome von drei Triflatanionen sind dargestellt.^[152]

Bindung (2.84 Å) etwas kürzer ist als die in $[\text{Ph}_3\text{As-BiCl}_2][\text{OTf}]$.^[142] Die relativ geringe Verkürzung der Bindung, trotz des dikationischen Charakters des Bi-Zentrums, kann der Wechselwirkung des Bi-Zentrums mit den Sauerstoffatomen von drei Triflatanionen zugeschrieben werden, die die effektive Lewis-Acidität senkt. Zusammen mit dem Stibankomplex, $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}][\text{AlCl}_4]_2$ (siehe Abschnitt 7.4), repräsentieren diese Verbindungen die ersten Pniktan-stabilisierten Bismutdikationen und stellen Beispiele für carbenoide Bi-Zentren (Klasse-2B-Akzeptoren) dar.

7.4. Antimondonoren an Bismutakzeptoren

Die Stibankomplexe von BiCl_2^+ und BiCl^{2+} , $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}][\text{AlCl}_4]_2$, sind unseres Wissens die einzigen Beispiele für Verbindungen mit Sb-Bi⁺-Bindungen. Sie stellen Analoga der zuvor beschriebenen Arsan-komplexe dar und wurden durch die gleichen Methoden synthetisiert (Abbildung 33a).^[152] In beiden Fällen zeigen die

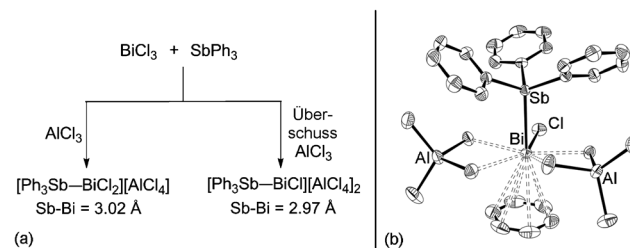


Abbildung 33. a) Synthesen von $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}][\text{AlCl}_4]_2$. b) Struktur von $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}][\text{AlCl}_4]_2$ im Festkörper.^[152]

Festkörperstrukturen, dass das Bismutzentrum eine η^6 -Wechselwirkung mit einem Aren-Lösungsmittelmolekül sowie zwei AlCl_4^- -Anionen eingeht; die Sb-Bi-Bindungslängen der Komplexe von BiCl_2^+ und BiCl^{2+} betragen 3.0199(4) bzw. 2.9707(3) Å ($\Sigma_{\text{CR}} = 2.90$ Å). Das Salz des Dikations, $[\text{Ph}_3\text{Sb-BiCl}][\text{AlCl}_4]_2$, weist eine verzerrte pentagonal-bipyramidale Geometrie am Bismut auf, in der ein η^6 -gebundenes Benzolmolekül eine axiale Position, *trans* zum Stibandonor besetzt (Abbildung 33b). Das Monokation nimmt eine ähnliche Konformation in Form eines verzerrten Oktaeders mit zwei Bi-Cl-Kontakten zum Anion ein.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Beispiele für Kationen, die durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Pniktogenen entstehen, sind seit mehr als 50 Jahren bekannt, doch neuere Berichte zur Bestätigung der Struktur und über eine umfassende Modifizierung und Erweiterung dieser Komplexe weisen eine neue Richtung in der Koordinationschemie. Komplexe mit P-P-Wechselwirkungen wurden am intensivsten erforscht, und es wurden vielseitige Syntheseverfahren für Polyphosphorgeüste entwickelt, sodass deren Schrägbeziehung im Periodensystem zu den Kohlenwasserstoffen untersucht werden kann. Durch Halogenidabstraktion und Donorkoordination können allgemein und einfach Pn-Pn- und Pn'-P-Bindungen gebildet werden. Die kommerzielle Verfügbarkeit vieler Abstraktionsreagentien und Liganden ist eine gute Voraussetzung für die Entwicklung solcher Verknüpfungsreaktionen zwischen Hauptgruppenelementen. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über Pn-Pn- und Pn'-Pn-Bindungen, die in kationischen Gerüsten strukturell charakterisiert wurden.

Tabelle 2: Strukturell charakterisierte (●) Pn-Pn- und Pn'-Pn-Bindungsmotive in kationischen Gerüsten.

Donor	N	P	Akzeptor As	Sb	Bi
N	●	●	●	●	●
P	●	●	●	●	●
As	●	●	●	●	●
Sb	–	●	–	●	●
Bi	–	–	–	–	–

Während die meisten beschriebenen Verbindungen durch Wechselwirkung von Pniktogenakzeptoren mit Amin-, Phosphan- oder Arсандonoren entstehen, haben neuere Entdeckungen von Stibandonoren an Phosphor-, Antimon- und Bismutakzeptoren zu einer umfassenderen Entwicklung von Komplexen zwischen den schwereren Pniktogenen angeregt. Derzeit existieren keine Beispiele für Verbindungen, die durch Wechselwirkung von Bismutdonoren mit Pniktogenakzeptoren entstehen, was die relativ niedrige Lewis-Basizität von Bismutanen belegt. Trotzdem ist vorstellbar, dass durch geeignete Substitution am Bismut (z.B. mit elektronenschiebenden Gruppen) und an den Pniktogenakzeptorzentren (z.B. mit elektronenziehenden Gruppen) sowie durch Einführung einer höheren positiven Ladung Bi-Pn-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ermöglicht werden können.

Mittlerweile ist eine umfassende Bibliothek an Interpniktogenkationen verfügbar, die Reaktivitäten und Eigenschaften dieser Substanzklasse müssen jedoch noch gründlich erforscht werden. Wir erwarten, dass die Grundlagenforschung über Koordinationsbindungen zwischen den Pniktogenen, und den p-Block-Elementen im Allgemeinen, zur Entdeckung neuer Materialien und Katalysatoren führen wird, die mit entsprechenden Verbindungen auf Kohlenstoff- und Übergangsmetallbasis konkurrieren werden.

Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung und den Gutachtern für ihre wertvollen Hinweise.

Eingegangen am 30. August 2013

Online veröffentlicht am 26. Mai 2014

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] W. Levason, G. Reid, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**, S. 465–544.
- [2] *Chemistry of Arsenic, Antimony, and Bismuth* (Hrsg.: N. C. Norman), Blackie Academic, London, **1998**.
- [3] N. C. Norman, N. L. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 27–54.
- [4] J.-M. Lehn, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 351–396.
- [5] T. Kaukorat, I. Neda, R. Schmutzler, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 53–107.
- [6] P. K. Coffey (geb. Monks), K. B. Dillon, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 910–923.
- [7] B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 936–973.
- [8] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36.
- [9] N. Burford, P. J. Ragogna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4307–4315.
- [10] J. J. Weigand, N. Burford in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Bd. 1 (Hrsg.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Oxford, **2013**, S. 119–149.
- [11] ANCI = 10-Chlor-5-hydrophenarsazin; bipy = 2,2'-Bipyridin; dbn = 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; DFT = Dichtefunktionaltheorie; dmap = 4-(Dimethylamino)pyridin; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan; dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan; dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan; dmpm = Bis(dimethylphosphanyl)methan; dppom = Ph₂(O)PCH₂P(O)Ph₂; GuanMes₃ = N,N',N''-Tris(2,4,6-trimethylphenyl)guanidin, Me₃[9]aneN₃ = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan; MeNaph = 2,2'-Bis(methylen)-1,1'-binaphthyl; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; Mes* = 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl; N-bian = Pyridyl-angebundenes 1,2-Bis(imino)-acenaphthen; phen = Phenanthrolin; pyr = Pyridin; pyra = 3,5-Dimethylpyrazol; quin = Chinolidin; OTf = Trifluormethansulfonat; tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin; TMS = Trimethylsilyl; tpy = 2,2':6'2''-Terpyridin; triam = N,N,N',N'',N'',N''-Pentamethyldiethylen-triamin; Σ_{CR} = Summe der Kovalenzradien von zwei betrachteten Elementen.
- [12] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 18–23.
- [13] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 791–799.
- [14] D. W. Smith, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1202–1204.
- [15] H.-P. Looock, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 282–283.
- [16] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (das „Gold Book“)*, 2. Aufl., Blackwell Scientific, Oxford, **1997**.
- [17] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
- [18] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver & Atkins: Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [19] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [20] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [21] N. L. Kilah, S. Petrie, R. Stranger, J. W. Wielandt, A. C. Willis, S. B. Wild, *Organometallics* **2007**, *26*, 6106–6113.
- [22] 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.

- [23] S. S. Chitnis, N. Burford, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2096–2099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2042–2045.
- [24] S. S. Chitnis, Y.-Y. Carpenter, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4963–4966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4863–4866.
- [25] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.
- [26] R. Pietschnig, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3363–3369.
- [27] N. Menshutkin, *Z. Phys. Chem.* **1890**, *5*, 589.
- [28] S. S. Chitnis, E. MacDonald, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7359–7361.
- [29] Y.-Y. Carpenter, C. A. Dyker, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15732–15741.
- [30] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17000–17008.
- [31] E. Conrad, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2465–2467.
- [32] J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4868–4872.
- [33] K. A. Porter, A. C. Willis, J. Zank, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6380–6386.
- [34] N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410.
- [35] N. Burford, P. Losier, A. D. Phillips, P. J. Ragona, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1087–1091.
- [36] R. M. Kren, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 836–839.
- [37] N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067–17073.
- [38] A. Hammerl, G. Holl, K. Hübler, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 755–760.
- [39] Y. Zhang, C. A. Reed, *Dalton Trans.* **2008**, 4392–4394.
- [40] R. L. Hinman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1645–1649.
- [41] R. Adams, B. K. Brown, *Org. Synth.* **1941**, *1*, 309.
- [42] R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 949–951.
- [43] G. M. Omietanski, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1211–1213.
- [44] K. Fukui, R. Sudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1160–1163.
- [45] H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 483–486.
- [46] L. Chiche, H. Christol, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 753–755.
- [47] H. H. Sisler, A. Sarkis, H. S. Ahuja, R. J. Drago, N. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2982–2985.
- [48] H. H. Sisler, N. L. Smith, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 67–69.
- [49] H. H. Sisler, S. R. Jain, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 104–107.
- [50] D. F. Clemens, W. Woodford, E. Dellinger, Z. Tyndall, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 998–1000.
- [51] L. K. Krannich, R. K. Kanjolia, C. L. Watkins, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *103*, 1–8.
- [52] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2716–2720.
- [53] H. H. Sisler, S. E. Frazier, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1204–1207.
- [54] W. K. Holley, G. E. Ryschewitsch, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 171–175.
- [55] J. C. J. Bart, I. W. Bassi, M. Calcaterra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1932–1936.
- [56] S. Chitsaz, H. Folkerts, J. Grebe, T. Gröb, K. Harms, W. Hiller, M. Krieger, W. Massa, J. Merle, M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 775–783.
- [57] E. Stödt, R. Kreher, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2037–2046.
- [58] M. Alajarín, C. López-Leonardo, J. Berná, J. W. Steed, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5405–5408.
- [59] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
- [60] E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1051–1061.
- [61] P. Molina, M. Alajarín, C. L. Leonardo, R. M. Claramunt, M. D. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Catalan, J. L. G. De Paz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355–363.
- [62] K. A. O. Starzewski, H. T. Dieck, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3307–3316.
- [63] H. H. Sisler, C. Stratton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2003–2008.
- [64] L. K. Krannich, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1226–1229.
- [65] L. K. Krannich, R. K. Kanjolia, C. L. Watkins, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, 159–163.
- [66] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [67] H. Jansen, F. B. Läng, J. C. Sloopweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, K. Lammertsma, H. Grützmaker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5617–5620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5485–5488.
- [68] R. Weiss, S. Engle, *Synthesis* **1991**, 1077–1078.
- [69] L. V. Bezgubenko, S. E. Pipko, A. D. Sinitsa, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 911–918.
- [70] R. Weiss, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 216–217.
- [71] R. Reed, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464–465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 399–401.
- [72] G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, *6*, 371–375.
- [73] N. Burford, H. A. Spinney, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2004**, 2696–2697.
- [74] N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, M. Lumsden, U. Werner-Zwanziger, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3921–3927.
- [75] M. Blättner, M. Nieger, A. Ruban, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2876–2879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2768–2771.
- [76] M. Meisel, P. Lönnecke, A.-R. Grimmer, D. Wulff-Molder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1940–1942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1869–1870.
- [77] K. Huynh, C. P. Chun, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10576–10584.
- [78] R. Boomishankar, J. Ledger, J.-B. Guibaud, N. L. Campbell, J. Bacsá, R. Bonar-Law, Y. Z. Khimyak, A. Steiner, *Chem. Commun.* **2007**, 5152–5154.
- [79] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, A. K. C. Echterhoff, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6314–6317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6178–6181.
- [80] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospho-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [81] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**.
- [82] J. C. Summers, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 862–869.
- [83] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046–3050.
- [84] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994–1001.
- [85] F. S. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. S. Sitdikova, V. V. Moskva, *J. Gen. Chem. USSR* **1990**, *60*, 1585–1589.
- [86] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475–4492.
- [87] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- [88] P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2006**, 2175–2183.
- [89] P. Kilian, A. M. Z. Slawin, *Dalton Trans.* **2007**, 3289–3296.
- [90] G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2191–2192.
- [91] N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylshen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5460–5467.
- [92] V. D. Romanenko, V. L. Rudzevich, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, A. Senio, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, M. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1383–1385.
- [93] G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634–3636.

- [94] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 226–227.
- [95] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 72–72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 63–64.
- [96] B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6864–6874.
- [97] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1447–1448.
- [98] Y.-Y. Carpenter, N. Burford, M. D. Lumsden, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3342–3353.
- [99] P. Wawrzyniak, A. L. Fuller, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2500–2506.
- [100] N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2416–2419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2364–2367.
- [101] I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500–512.
- [102] N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6352–6355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6196–6199.
- [103] C. A. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. D. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4277–4285.
- [104] J. J. Weigand, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6885–6889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6733–6737.
- [105] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4544–4547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4406–4409.
- [106] J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 301–304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 295–298.
- [107] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14210–14211.
- [108] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2952–2954.
- [109] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [110] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8147–8153.
- [111] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 823–835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 754–765.
- [112] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387–2394.
- [113] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, J. F. Richardson, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 703–709.
- [114] N. Burford, B. W. Royan, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3746–3747.
- [115] N. Burford, C. L. B. Macdonald, T. M. Parks, G. Wu, B. Borecka, W. Kwiatkowski, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2209–2216.
- [116] N. Burford, T. M. Parks, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1332–1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1267–1268.
- [117] G. R. Willey, L. T. Daly, P. R. Meehan, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4045–4053.
- [118] A. L. Brazeau, A. S. Nikouline, P. J. Ragogna, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4817–4819.
- [119] S. R. Jain, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2204–2207.
- [120] C. Payraastre, Y. Madaule, J. G. Wolf, T. C. Kim, M.-R. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 157–162.
- [121] N. L. Kilah, S. B. Wild, *Organometallics* **2012**, 31, 2658–2666.
- [122] N. Burford, P. J. Ragogna, K. Sharp, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9453–9460.
- [123] M. L. Weir, I. A. Cade, N. L. Kilah, X. Zhou, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7482–7490.
- [124] A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 121, L35–L36.
- [125] N. L. Kilah, M. L. Weir, S. B. Wild, *Dalton Trans.* **2008**, 2480–2486.
- [126] C. I. Raț, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 818–879.
- [127] F. Huber, H. Preut, G. Alonzo, N. Bertazzi, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, 181–186.
- [128] R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2448–2452.
- [129] H. Preut, F. Huber, G. Alonzo, N. Bertazzi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 935–937.
- [130] G. R. Willey, M. P. Spry, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1996**, 15, 4497–4500.
- [131] R. Garbe, B. Vollmer, B. Neumüller, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 271–276.
- [132] R. Garbe, J. Pebler, K. Dehnicke, D. Fenske, H. Goesmann, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 592–598.
- [133] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85–277.
- [134] P. Raj, A. K. Aggarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1992**, 22, 543–557.
- [135] a) K. Singhal, R. Kant, R. N. P. Yadav, P. C. Pandey, P. Raj, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2004**, 34, 459–468.
b) Nach Annahme dieses Aufsatzes wurde über die strukturelle Charakterisierung von dmap-Komplexen der OTf-Salze von sowohl $\text{Ph}_3\text{Sb}^{2+}$ als auch $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$ berichtet: A. P. M. Robertson, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3548–3551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3480–3483.
- [136] J. W. Wielandt, N. L. Kilah, A. C. Willis, S. B. Wild, *Chem. Commun.* **2006**, 3679–3680.
- [137] S. S. Chitnis, B. Peters, E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12331–12333.
- [138] C. J. Carmalt, D. Walsh, A. H. Cowley, N. C. Norman, *Organometallics* **1997**, 16, 3597–3600.
- [139] H. J. Breunig, M. Denker, E. Lork, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1005–1006.
- [140] H. Althaus, H. J. Breunig, E. Lork, *Chem. Commun.* **1999**, 1971–1972.
- [141] C. Hering, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8212–8224.
- [142] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5066–5067.
- [143] C. J. Carmalt, L. J. Farrugia, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 443–454.
- [144] C. J. Carmalt, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, C22–C24.
- [145] C. J. Carmalt, L. J. Farrugia, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 455–459.
- [146] W. Clegg, L. J. Farrugia, A. McCamley, N. C. Norman, A. G. Orpen, N. L. Pickett, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2579–2587.
- [147] N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1063–1065.
- [148] R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2967–2977.
- [149] T. Allman, R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 365–371.
- [150] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, M. D. Smith, H.-C. Loye, *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, 38, 453–459.
- [151] M. Schäfer, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 354–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 334–335.
- [152] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4598–4600.