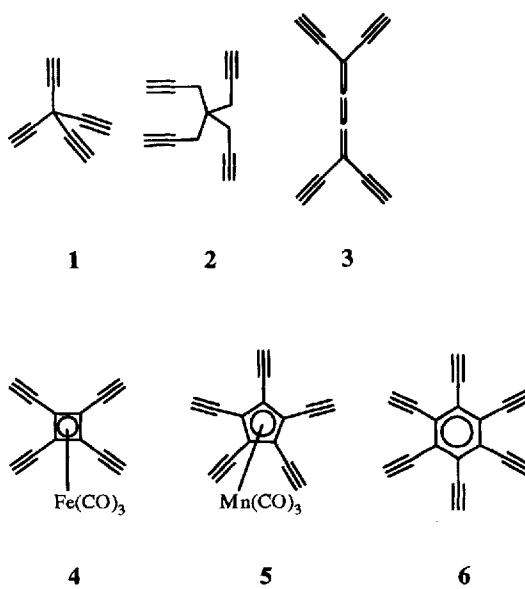


Polyine – faszinierende Monomere zum Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken?

Uwe H. F. Bunz*

Die Synthese neuartiger Kohlenstoffmodifikationen und ihrer Vorläufer wird derzeit intensiv bearbeitet^[1, 2]. Die Entdeckung der Fullerene^[3] durch Krätschmer, Smalley und Kroto und der Kohlenstoffringe durch Diedrich et al.^[4] steigerte das Interesse an diesem Gebiet weiter. Verwandt ist die Frage nach der Synthese sehr kohlenstoffreicher Verbindungen wie der Polyethinylarylendrimere von Moore et al.^[5], der Pericycline von Scott et al.^[6] sowie der pereethinylierten π -Perimeter von Vollhardt et al.^[7] (**6**) und von uns^[8] (**4**, **5**). Die Moleküle **1**–**6** repräsentieren eine Auswahl der in den letzten Jahren publizierten potentiellen Monomere zum Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken^[9].



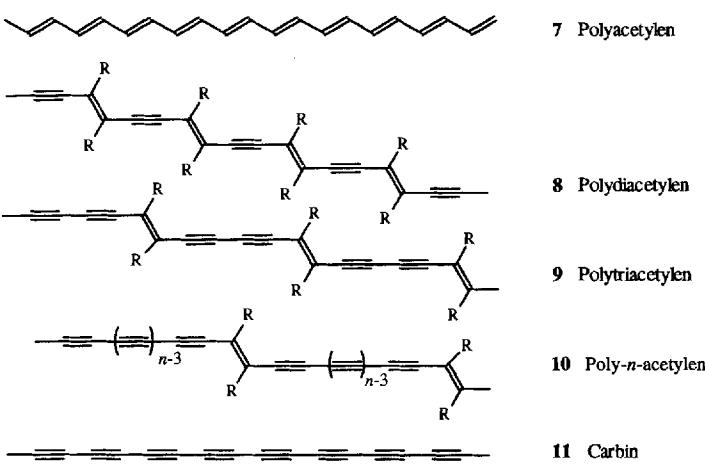
Die Verwendung der C-C-Dreifachbindung als funktioneller Gruppe und Verknüpfungsstelle verbindet die Bemühungen um den Aufbau kohlenstoffreicher Systeme. Die Alkingruppe ist das einzige synthetisch leicht einföhrbare reine Kohlenstoff-Bauelement; die terminale Alkinfunktion lässt sich problemlos in hohen Ausbeuten mit sp^2 -C-Hal-Molekülen verknüpfen^[10] und ist unter den Bedingungen der kupferkatalysierten oxidativen Kupplung nach Hay oder Eglington^[11] universal reaktionsfähig. Dies macht die Acetylenfunktion unverzichtbar nicht nur

zum Aufbau kohlenstoffreicher Strukturen, sondern auch bei der Synthese großer Ringe und dreidimensionaler Käfige. Die relative Starrheit und Linearität des C≡C-Fragments ist ein weiterer Vorteil für die Synthese formtreuer Gebilde.

Strategie zum Aufbau der Kohlenstoffnetzwerke: Der Aufbau von Netzwerken soll schrittweise erfolgen, d. h. ausgehend von entsprechenden Monomeren sollen sukzessiv größere Oligomere hergestellt werden. Dies ist sinnvoll, um anhand von Löslichkeit und Stabilität der erhaltenen Netzausschnitte auf das Verhalten größerer Teilchen zu schließen. Gegebenenfalls müssen Modifikationen am Monomer durchgeführt werden, um die erwünschten Eigenschaften des erwarteten Netzwerkes (Strukturtreue, Löslichkeit, Stabilität) zu verbessern.

Lineare Systeme

Die einfachste denkbare Kohlenstoffmodifikation sind Polyinkohlenstoffstäbe **11** mit alternierenden Einfach- und Dreifachbindungen; dieses Material wird in der Literatur als Carbin oder Chaoit^[11] bezeichnet. Ausschnitte aus diesem Allotrop mit bis zu 16 konjugierten Dreifachbindungen wurden schon früh von Eastmond, Walton et al.^[12] synthetisiert. Ihre Stabilität verdanken diese Polyine sperrigen Triethylsilyl-Endgruppen, die eine Polymerisation der Stäbe untereinander effizient verhindern. In einer neuen Arbeit von Grösser und Hirsch^[13] wurde die Reaktion von Kohlenstoffdampf in Gegenwart von Dicycan unter den Bedingungen der Fullerensynthese untersucht. Die Autoren hatten die Absicht, heteroatomsubstituierte Fullerene zu erzeugen, erhielten aber die bisher unbekannten Dicyanopolyine NC-(C≡C)_n-CN ($n = 3$ –7).



[*] Dr. U. H. F. Bunz

Max-Planck-Institut für Polymerforschung
D-55021 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-100

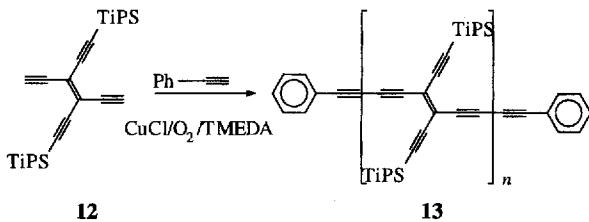
Vom Carbin **11** durch Einführung von Alkeneinheiten zwischen (einem Teil der) den Alkineinheiten abgeleitet kann man sich die Polydiacetylene **8**^[14a], Polytriacetylene **9** und generell die Poly-*n*-acetylene **10** vorstellen. Während **11** wegen fehlender sterischer Hinderung in kondensierter Phase polymerisieren dürfte, sollte es möglich sein, Hybridformen zwischen **7** und **11** zu synthetisieren, die stabil sind. Sperrige Substituenten an den Alkeneinheiten müßten zur Stabilisierung und Solubilisierung von **9** und **10** besonders effektiv sein.

Während Strukturtyp **8** schon 1969 von Wegner^[14b] durch eine topochemische Reaktion geeigneter Diine hergestellt und untersucht werden konnte, ist über die Synthese von Polytriacetylen **9** nichts bekannt; die topotaktische Polymerisation von Triinen zu **9** gelang bisher noch nicht^[14c]. Auch das höhere Homologe **10** ist nicht untersucht. Diederich et al.^[15] konnten nun erstmals Ausschnitte aus einer Polytriacetylenstruktur synthetisieren. Dazu wurden das Tetrain **12** (TiPS = Triisopropylsilyl) und Phenylacetylen nach Hay gekuppelt, wobei die Oligomere **13** mit *n* = 1–6 entstanden. Der besondere Vorzug der

zur Solubilisierung verwendete, so ist schon das octamere Phenylmethinylbenzol so gut wie unlöslich.

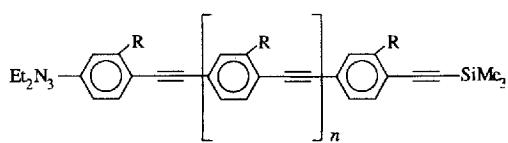
Flächige Systeme

Die Synthese von Kaskadenmolekülen^[19] ist ein etabliertes Forschungsgebiet: Bei hoher struktureller Kontrolle lassen sich durch das nichtlineare Anwachsen der Molekülgöße in wenigen Schritten hohe Molekulargewichte erreichen. Moore et al. berichteten kürzlich über die Synthese der bisher größten Phenylmethinylbenzol-Dendrimeren (Schema 1)^[15]. Diese verfügen wegen ihrer starren Baueinheiten über ein formtreues Molekülgerüst. Bei klassischen Dendrimeren mit immer identischen Monomereneinheiten muß das Wachstum nach einigen Generationen aufhören, da der Raumspruch der nächsten Generation größer ist als das ihr zur Verfügung stehende Volumenelement. Um zu höheren Dendrimergenerationen zu kommen, hatten die von Moore und Xu verwendeten Monomere der nachfolgenden Generation eine größere Längsausdehnung; dies verhinderte sterische Überfüllung und dürfte die Synthese von Dendrimeren fast beliebig hoher Generationen ermöglichen.



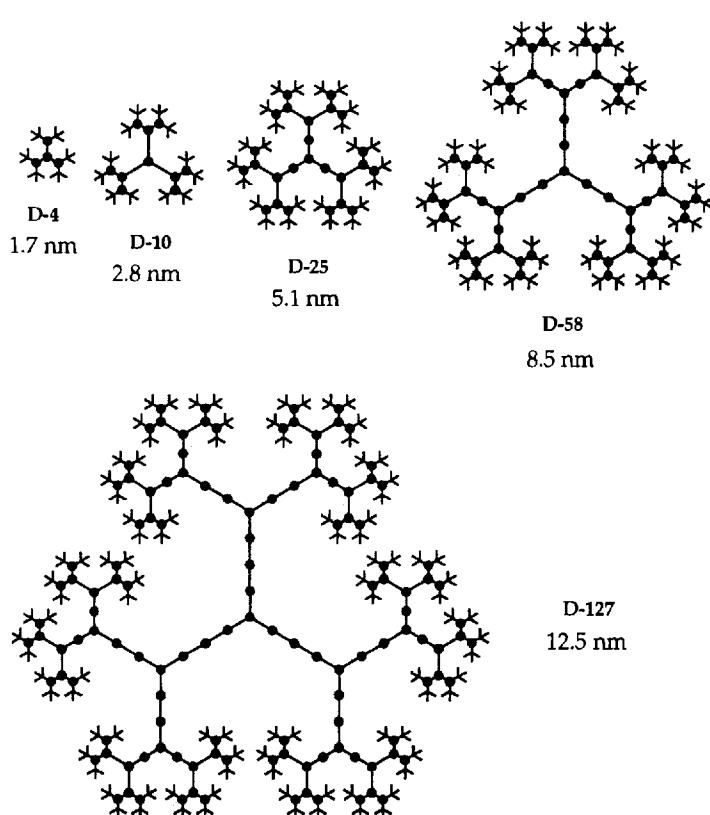
Methode liegt in der durch die Triisopropylsilylgruppen vermittelten guten Löslichkeit und Stabilität von **13** sowie in der Tatsache, daß nach Abspaltung der Silylschutzgruppen – zumindestens hypothetisch – die Möglichkeit zu weiterer Quervernetzung gegeben ist. Baughman und Galvao^[16] haben berechnet, daß ein dreidimensionales, von **8** durch Quervernetzung abgeleitetes Kohlenstoffnetzwerk ungewöhnliche mechanische Eigenschaften (Auxeten) haben sollte.

Ein weiteres Motiv für die Synthese der Oligomere **13** (Nanostrukturen) sehen die Autoren in deren Brauchbarkeit als molekulare Drähte in der molekularen Elektronik und in der Mikrolithographie: Tour et al.^[7] konnten, basierend auf der von Moore et al.^[18] entwickelten Strategie, oligomere *p*-Phenylenethinylene synthetisieren, die sie ebenfalls für diesen Zweck einsetzen wollen. Es gelang dank der solubilisierenden Substituenten, Ketten **14** (*R* = Ethyl, Ethylheptyl) mit bis zu 16 Phenylethinylenheiten als monodisperse Teilchen aufzubauen. Die Anwesenheit der Ethylheptylgruppe und das Vorliegen von Diastereomeren gemischen machen das ca. 128 Å lange Hexadecamer gut löslich. Wird statt des Ethylheptylrestes lediglich der Ethylrest



14, *n* = 2, 6, 14

einheiten als monodisperse Teilchen aufzubauen. Die Anwesenheit der Ethylheptylgruppe und das Vorliegen von Diastereomeren gemischen machen das ca. 128 Å lange Hexadecamer gut löslich. Wird statt des Ethylheptylrestes lediglich der Ethylrest

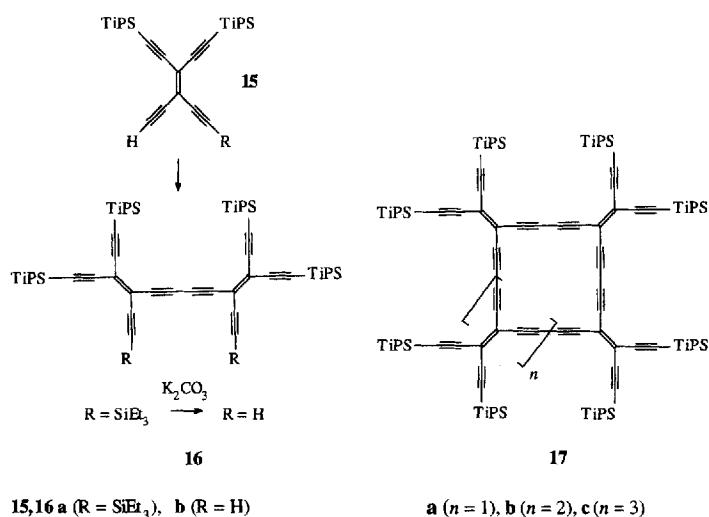


Schema 1. Von Moore und Xu synthetisierte Dendrimeren. ▲ 1,3,5-verknüpfter Benzolring; ●: 1,4-verknüpfte Phenyleneinheit; ✕: 1,3-Di-*tert*-butylphenyleneinheit; —: C≡C-Einheit.

Als Initiatorkerne für ähnliche Dendrimersysteme kämen auch die von uns aus den entsprechenden Iodiden synthetisierten tetra- und pentaethinylsubstituierten Organometallverbindungen **4** bzw. **5**^[8] sowie das von Vollhardt et al. schon 1986 erzeugte Hexaethinylbenzol **6**^[7b] in Frage.

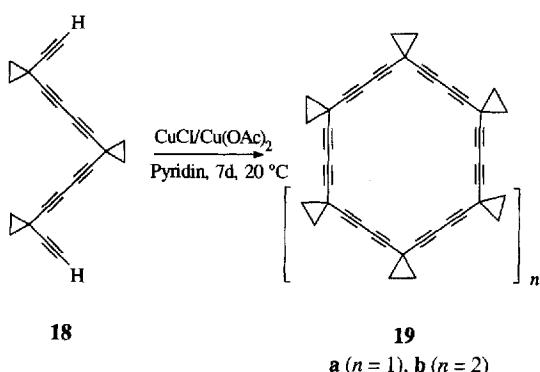
Ringe

Seit Eglington^[11a] und Sondheimer^[11d] ist die oxidative Kupplung von Diinen unter entweder Hay- oder Eglington-Bedingungen bekannt. Dabei entstehen je nach Struktur der Monomere wechselnde Anteile an cyclisierten Produkten mit Butadiineinheiten. Obwohl die Reaktion schon lange bekannt und oft genutzt worden ist, lassen sich auf diesem Weg immer noch faszinierende neue Verbindungen herstellen. Zwei schöne Beispiele aus den Gruppen von Diederich^[20] und de Meijere^[21] seien hier vorgestellt. In der Arbeit von Diederich et al. wird die Synthese expandierter Radialene^[22] beschrieben; mit diesen Verbindungen erlangt man Zutritt zu einer neuen Klasse kreuzkonjugierter Makrocyclen. Schema 2 zeigt die Vorgehensweise



Schema 2. Synthese der Radialene 17.

zur Synthese von 17. Versuche, das doppelt entschützte Monomer **15b** cyclisierend zu kuppeln, verliefen erfolglos, lediglich das Auftreten acyclischer Oligomere wurde beobachtet; setzte man jedoch das Dimer **16b** ein, so isolierte man die Cyclen **17a–c**. In der Gruppe um de Meijere wurde eine neuartige Familie von Pericyclinen^[16] synthetisiert. Die Cyclisierung des Trimers **18** unter modifizierten Eglington-Bedingungen lieferte drei Produkte, von denen zwei eindeutig als cyclisches Dimer **19a** bzw. Trimer **19b** identifiziert werden konnten. Von **19a** liegt eine Einkristallstrukturanalyse vor, welche die

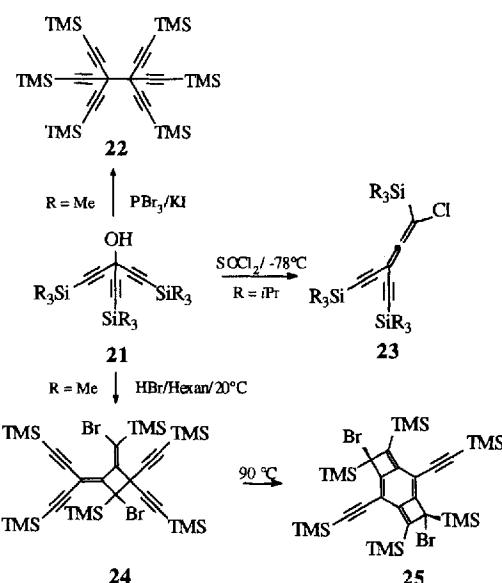
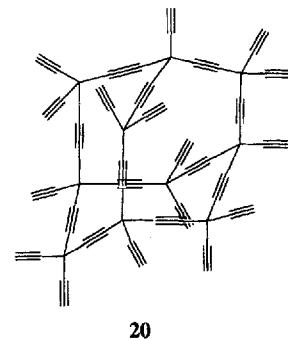


starre Struktur sowie das Auftreten einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Cyclopropan- und Butadiineinheit eindeutig belegt.

Dreidimensionale Netzwerke

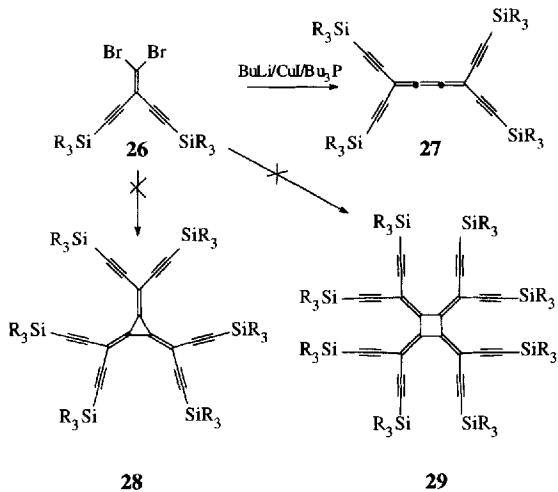
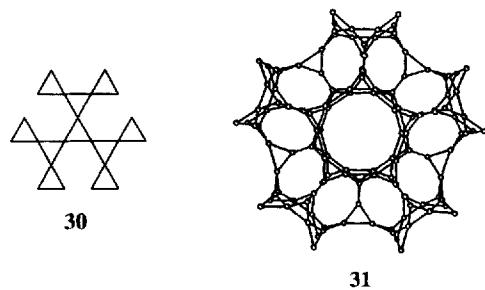
Die Synthese „nichtnatürlicher“ strukturtreuer und dreidimensionaler Kohlenstoffnetzwerke ist eine gewaltige Herausforderung, die seit kurzem intensiv angegangen wird: Während das von Vollhardt et al. synthetisierte Hexaethylbenzol **6**^[7] ein potentieller Baustein für Supergraphit (Graphin^[23]) ist, kommt das von Alberts und Wynberg^[24] postulierte und jetzt von Feldman, Kraebel und Parvez synthetisierte Tetraethylmethan **1**^[25] als Monomer für den Aufbau des „Superdiamanten“ **20**

(Dutch Diamond^[23]) in Frage, bei dem zwischen alle Kohlenstoffatome des Diamantgitters je eine Alkineinheit eingeschoben ist (siehe Lit.^[11]). Als „explodiertes Methan“ ist **1** der kleinste Vertreter einer neuen Art von „Superalkanen“, bei denen in jede C-H- und C-C-Bindung eine Alkineinheit eingeschoben ist. Durch die Konjugationssperre zwischen den Alkineinheiten sollten diese Strukturen kinetisch stabil (siehe unten) und nicht explosiv sein. Nicht zuletzt unter dem Aspekt, daß in mehreren Gruppen erfolglos versucht wurde, **1** zu synthetisieren, ist Feldmans zehnstufige „Totalsynthese“ beachtenswert. Im Gegensatz zum Tetrakis(trimethylsilyl)-geschützten Derivat erwies sich das unsubstituierte **1** als sehr anfällig gegen Hydrolyse. Es zerstellt sich in kürzester Zeit zu einem braunen Öl. Das von uns hergestellte höhere Homologe Tetrapropargylmethan **2**^[26] ist dagegen unter Normalbedingungen einige Wochen unzersetzt haltbar. Bis vor kurzem galt das von Alberts und Wynberg synthetisierte Triethylmethanol **21** als mögliche Vorstufe zur Synthese von **1**. Allerdings verliefen Experimente, das aus Um-



setzung von **21** mit Lewis-Säuren resultierende Kation durch Metallacetylide abzufangen, erfolglos^[27].

Auch der Versuch, die OH-Gruppe in **21** zu halogenieren, brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Je nach verwendeter Kombination von Reagens und Silylschutzgruppe werden gänzlich verschiedene Produkte isoliert: Mit einer Mischung aus PBr_3 und KI entsteht aus dem Trimethylsilyl(TMS)-geschützten Alkohol **21a** das Hexaethinylethan **22**^[23], während mit $HBr/CuBr$ bei $20^\circ C$ das Cyclobutan **24** erhalten wird. Dieses lagert sich beim Erhitzen in das überraschend stabile *para*-Chinodimethan **25** um. Setzt man dagegen das sterisch stärker gehinderte TiPS-Derivat **21b** mit $SOCl_2$ bei $-78^\circ C$ um, so isoliert man das Chlorallen **23**, das wegen seiner effizienten sterischen Abschirmung nicht mehr unter spontaner Dimerisierung reagiert. Verwandte und ebenfalls vielversprechende Monomere zum Aufbau exotischer Kohlenstoffnetze sind die Tetraethinylbutatriene **3**, die von Diederich et al.^[28] jüngst durch eine Carbenoid-Dimerisierung nach Iyoda et al.^[29] erhalten werden konnten (Schema 3). Normalerweise erwartet man bei diesen Reaktions-



Schema 3. Synthese der Tetraethinylbutatriene **27**, $R = Me, iPr$.

bedingungen das Auftreten der [3]- und/oder [4]-Radialene **28** bzw. **29**, allerdings dürfte der sterische Anspruch der TMS- oder TiPS-Substituenten bei diesem Strukturtyp zu hoch sein, um mehr als eine Dimerisierung des intermedial aus **26** gebildeten Carbenoids zu **27** zuzulassen. Versuche, das Tetraethinylbutatrien **27** unter Triphenylphosphankatalyse zu **29** zu dimerisieren, schlügen ebenfalls fehl; statt dessen wurde die zentrale Doppelbindung in **27** hydriert.

Ein Ansatz, Ausschnitte aus einem Kohlenstoffnetz ohne Dreifachbindungen herzustellen, wurde kürzlich von de Meijere et al. publiziert^[30]. Dieser Netzwerktyp ist zur Gänze aus Spirocyclopropaneinheiten aufgebaut: Es konnte das perspirocyclo-propanierte [3]Rotan **30** erhalten werden. Ein höheres Oligomer dieser Reihe ist das [80]Triangulon **31**, das ein attraktives, wenn auch nicht einfach zu erreichendes Synthesenziele abgibt.

Der Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken steckt noch in den Kinderschuhen, doch immerhin werden zur Zeit wichtige Fortschritte in der Synthese kleiner Ausschnitte solcher Gebilde ge-

macht. Dabei zeigen die Monomere wegen ihrer ungewöhnlichen Struktur oft selbst eine faszinierende Chemie. Das am schwierigsten zu überwindende Problem bei der Synthese zweidimensionaler Netzwerke dürfte die mit zunehmender Größe der Produkte einhergehende rasche Abnahme der Löslichkeit sein. Im Augenblick ist es nur möglich, strukturtreue All-Kohlenstoff-Netzwerke im Rechner zu erzeugen und zu studieren^[1, 14, 31]. Dies wird sich in Zukunft hoffentlich ändern.

- [1] Übersicht: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.
- [2] R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 842.
- [3] a) Fullerene-Entstehung: H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1412; b) Reaktionen: R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545, zit. Lit.; A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.
- [4] Siehe zitierte Literatur in [1].
- [5] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354, zit. Lit.
- [6] L. T. Scott, M. Unno, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7823; A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrmann, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *ibid.* **1991**, *113*, 3935, zit. Lit.
- [7] a) R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1643; b) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1986**, *98*, 270 bzw. **1986**, *25*, 268.
- [8] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1653; U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *Organometallics* **1993**, *12*, 4745.
- [9] Eine Ausnahme ist **6**, das schon 1986 von Vollhardt et al. synthetisiert wurde [7b]; von **3** und **5** sind nur an den Alkinenden geschützte Derivate bekannt.
- [10] C. Lo Sterzo, J. K. Stille, *Organometallics* **1990**, *9*, 687; zit. Lit.; J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138; M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumentelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6403.
- [11] a) Übersicht: *The Chemistry of the Functional Groups. The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1978; b) M. Nakagawa in [11a], Kap. 15; c) S. Misumi, T. Kaneda in [11a], Kap. 16; d) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81.
- [12] R. Eastmont, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *4601*; R. Eastmont, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, *4591*; T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, *5221*.
- [13] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1340.
- [14] a) V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *63*, 91; b) G. Wegner, *Z. Naturforsch. A* **1969**, *24*, 824; c) V. Enkelmann, Mainz, persönliche Mitteilung.
- [15] J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763.
- [16] R. H. Baughman, D. S. Galvao, *Nature* **1993**, *365*, 735.
- [17] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, Nr. 13; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 13.
- [18] J. S. Moore, E. D. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465; J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aquirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273.
- [19] H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571; C. Wörner, R. Mühlhaupt, *ibid.* **1993**, *105*, 1367 bzw. **1993**, *32*, 1367.
- [20] J. D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1706.

- [21] A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869.
- [22] Eine Übersicht zur Synthese von Radialenen: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931.
- [23] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [24] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748.
- [25] K. S. Feldman, C. M. Kraebel, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3846.
- [26] U. Bunz, K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1649.
- [27] A. H. Alberts, persönliche Mitteilung.
- [28] J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187.
- [29] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494.
- [30] S. I. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 401.
- [31] Beispielsweise R. Nesper, K. Vogel, P. E. Blöchl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 701.

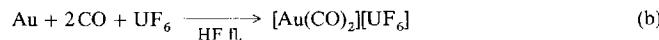
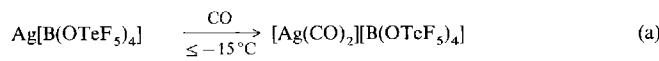
Homoleptische Carbonyledelmetall-Kationen

Lothar Weber *

Homoleptische neutrale Carbonylkomplexe der Edelmetalle Silber, Gold, Palladium und Platin wurden bisher nur in Edelgas- und -CO-Matrizes bei $T \leq 15$ K nachgewiesen, und sie zersetzen sich weit unterhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff^[1-3]. So überrascht es, daß nach mehr als einem Jahrhundert Carbonylmetall-Chemie thermisch stabile Salze mit $[\text{M}(\text{CO})_2]^+$ (M = Ag, Au) und $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$ -Ionen (M = Pd, Pt) isoliert wurden. Dies ist um so bemerkenswerter, als homoleptische und wohldefinierte stabile Carbonylmetall-Kationen in Anbetracht einer Fülle von sowohl neutralen als auch anionischen Metalcarbonylen Raritäten sind und sich bisher auf die oktaedrischen Kationen $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ (M = Mn, Te, Re) beschränken^[4-6].

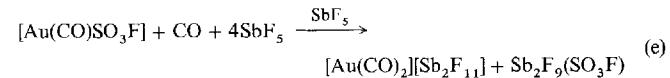
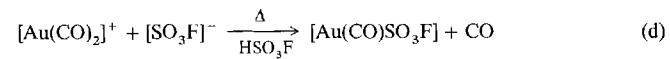
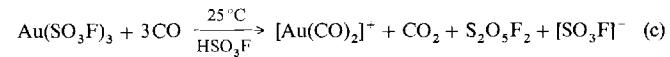
Herstellung

Verglichen mit klassischen Verfahren sind auch die Synthesen der Carbonyledelmetall-Kationen ungewöhnlich. Während $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ aus Lösungen von $\text{Ag}[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ in 1,1,2-Trichlortrifluorethan unter ca. 0.5 bar CO bei $T \leq -15^\circ\text{C}$ kristallisiert^[7] [Gl. (a)], bilden sich die wesentlich stabileren $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ -Salze in stark ionisierenden Protonensäuren oder werden in Lewis-Säuren wie SbF_5 erzeugt. Metallisches Gold wird von UF_6 in flüssigem Fluorwasserstoff in Gegenwart von CO zu $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{UF}_6]$ oxidiert^[8] [Gl. (b)].

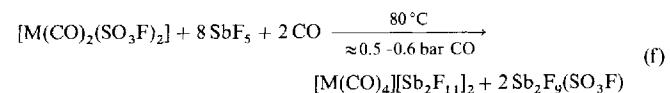


Bei der reduktiven Carbonylierung von $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ in Fluorsulfinsäure wird über $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ (solv.) festes $[\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}]$ erhalten, das in reinem SbF_5 unter Solvolyse zu farblosem, kri-

stallinem $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ mit einem Schmelzpunkt von 156°C (Zers.) carbonyliert wird^[9] [Gl. (c)-(e)].

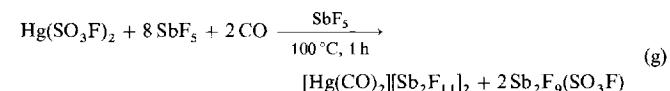


Die gleiche Strategie hat sich für die Herstellung von $[\text{Pd}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (Schmp. 155°C , Zers.) und $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ (Schmp. 200°C , Zers.) bewährt^[10] [Gl. (f)]. Die hier-



zu benötigten Edukte *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2]$, (M = Pd, Pt) entstehen bei der reduktiven Carbonylierung von festem $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ bzw. von $\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_4$ in HSO_3F bei 80°C . Wird die Carbonylierung des letzteren bei 25°C durchgeführt, läßt sich $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140°C (Zers.) isolieren^[11].

Mit den ersten Carbonylquecksilber-Kationen $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2]^{2+}$ wird der vertraute Existenzbereich (in bezug auf das Metall) „klassischer“ Carbonylverbindungen endgültig verlassen. Auch hier führen Solvolyseprozesse der entsprechenden Quecksilberfluorosulfonate in SbF_5 bei CO-Drücken von 0.7–0.9 bar zum Erfolg. Die farblosen Salze $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ [Schmp. 160°C , Zers., Gl. (g)] und $[\text{Hg}_2(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ werden dabei nahezu quantitativ gebildet^[12].



[*] Prof. Dr. L. Weber

Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Telefax: Int. +521/106-6146