

This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

### Pseudochalkogene

L. Jäger<sup>a</sup>, H. Köhler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Deutschland

**To cite this Article** Jäger, L. and Köhler, H.(1992) 'Pseudochalkogene', Journal of Sulfur Chemistry, 12: 2, 159 – 203

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/01961779208048944

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/01961779208048944>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# PSEUDOCHALKOGENE

L. JÄGER und H. KÖHLER<sup>†</sup>

*Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach, 8  
O-4010 Halle/Saale, Deutschland*

*(Eingegangen am September 20, 1991)*

Pseudochalcogens, their derivation, characterisation and reactivity will be discussed in this review.

The pseudo-chalcogen concept has its origin in the first work on isosterism (Langmuir, 1919), in the cyanogen displacement principle (Madelung and Kern, 1922), the hydride displacement principle (Grimm, 1925) and the pseudohalogen concept (Birckenbach and Kellermann, 1925). In addition, the pseudo-chalcogen concept is closely connected with other modern pseudo-element models and integratable in more general ones, like the element displacement principle (Haas, 1982) and the isolobal concept (Hoffmann, 1982).

Among the pseudo-chalcogen compounds, a central position is held by the molecular pseudo-chalcogens  $Y_2$  and the pseudo-chalcogenide ions  $YH^-$  and  $Y^{2-}$ . The most important representatives  $Y$  are the radicals cyanamide  $NCN$ , dicyanomethanide  $C(CN)_2$ , ketenide  $CCO$  and diazomethanide  $CNN$ . The connective attribute of these pseudo-chalcogens (pseudo-chalcogenide anions) is their marked similarity to oxygen (hydroxide and oxide anion) which is further supplemented by analogies between other chalcogen and pseudo-chalcogen derivatives. Generally, this group of compounds can be characterized by the following points:

In ionic or covalent structural units typical of oxygen or sulfur the chalcogen can be substituted by pseudo-chalcogens, characteristic physical and chemical properties being largely preserved.

Parallel to the chalcogens there are pseudo-chalcogens with comparable group electronegativities.

Like chalcogens, pseudo-chalcogens form the homologous series  $H_2Y$ ,  $MYH$ ,  $M_2Y$ , in which alkali, alkaline earth and heavy metals are typical representatives for  $M$ .

Pseudo-chalcogenide ions  $Y^{2-}$  are distinguished by a symmetric charge distribution and in these polyatomic species all bonds are shortened compared to a single bond.

In a characteristic manner pseudo-chalcogenide ions  $Y^{2-}$  and  $YH^-$  react with non-metal oxides or sulfides forming mixed pseudo-chalcogeno-chalcogeno anions in which the pseudo-chalcogen group is completely integrated in the resulting mesomeric bond system.

Structural parameters and calculations of the electron density indicate for pseudo-chalcogenide ions  $Y^{2-}$  a high symmetry and a localisation of the ionic charge at the terminal atoms. Nevertheless, these anions, acting as bidentate ligands, are distinguished by their ambident nature. They can be bonded on one hand via a bridgehead atom or on the other hand via the terminal atoms. In general, depending on the specific pseudo-chalcogenide ion one of the possible bond types is dominating. However, under certain conditions also the formation of the other, non-dominating linkage isomers can be realized.

A series of molecular chalcogeno-pseudo-chalcogens  $Y=Y'$ , pseudo-chalcogens  $Y_n$ , and mixed pseudo-chalcogens  $Y=Y'$  are known. By analogy to oxygen they are distinguished by their marked oxidizing properties and dienophilic character.

In this review some pseudo-halogenides are described which can be classified as pseudo-chalcogeno cyanates  $NCY^-$ . In the ion  $NCY^-$  the chalcogen  $Y$  can be substituted by different pseudo-chalcogen groups. In fact, these species, like the oxygen or sulfur representatives, exhibit the same bond behavior. The by far dominating type of coordination observed is that via the terminal nitrogen.

Impressively, the chalcogen-pseudo-chalcogen analogy can be demonstrated, comparing the reactivities of chalcogenide and pseudo-chalcogenide ions  $Y^{2-}$  and  $YH^-$ , respectively, with suitable non-metal derivatives, like oxides, sulfides, chlorides, alkoxides, and amides. Reactions of this type lead to the corresponding pseudo-chalcogen modified carboxylates, nitrates, phosphates etc., or in general to mixed pseudo-chalcogeno-chalcogeno anions. Concerning the physical and chemical properties, these anions exhibit many parallels to their chalcogen homologs. Characterized by a more or less marked ambidence, they are interesting starting materials for reactions with different nucleophiles and transition metal ions which allows the synthesis of additional new pseudo-chalcogen derivatives.

<sup>†</sup>Professor Helmut Köhler ist am 2.11.1990 im Alter von 59 Jahren verstorben.

*Key words:* Pseudoelements, pseudohalogens, pseudochalcogens, pseudochalcogeno cyanates, pseudo-chalcogeno-chalcogeno anions, pseudochalcogeno carboxylates, pseudochalcogeno nitrates, pseudo-chalcogeno phosphates.

## INHALT

1.	<b>EINLEITUNG</b> .....	160
2.	<b>PSEUDOHALOGENIDE</b> .....	165
3.	<b>PSEUDOCHALKOGENIDE</b> .....	170
	3.1. <i>Allgemeine Charakterisierung</i> .....	170
	3.1.1. <i>Definition und physikalische Parameter</i> .....	170
	3.1.2. <i>Ambidenz von Pseudochalkogenid-Anionen</i> .....	172
	3.2. <i>Molekulare Pseudochalkogene</i> .....	175
	3.3. <i>Kovalente Pseudochalkogenderivate</i> .....	176
	3.4. <i>Pseudochalkogenocyanate</i> .....	179
	3.5. <i>Pseudochalkogeno-chalcogeno-Anionen</i> .....	183
	3.5.1. <i>Pseudochalkogenocarboxylate</i> .....	185
	3.5.2. <i>Pseudochalkogenonitrite und -nitrate</i> .....	187
	3.5.3. <i>Pseudochalkogenophosphate</i> .....	188
	3.5.4. <i>Strukturaufklärung mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie</i> .....	195
4.	<b>AUSBLICK</b> .....	195
5.	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	197
	<b>SACHREGISTER (SUBJECT INDEX)</b> .....	204
	<b>AUTORENVERZEICHNIS (AUTHOR INDEX)</b> .....	208

## 1. EINLEITUNG

Heuristische Konzeptionen, das Wechselspiel zwischen qualitativer und quantitativer Erkenntnis, sind in der Chemie, wie ein klassisches Beispiel belegen soll, allzeit von herausragender Bedeutung gewesen.

Angeregt durch die Atomtheorie von Dalton und von der Bestimmung einiger Atommassen wurden zunächst von Prout (1815) und Meinecke (1817) bekannte Elemente nach ihrer Atommasse bzw. von Döbereiner (1817) nach ihrer Analogie in sogenannten Triaden geordnet.<sup>1</sup> Die 1869 von Mendeleev dargelegten Vorstellungen zur Periodizität waren dann ein Ergebnis der Berücksichtigung sowohl quantitativer als auch qualitativer Aspekte.<sup>2</sup> Er reihte die damals bekannten Elemente mit steigendem Atomgewicht aneinander und stellte qualitativ ähnliche Elemente in Gruppen zusammen. Es gab Lücken in diesem System, die ihm Anlaß zu der Behauptung gaben, daß sie von noch nicht entdeckten Elementen ausgefüllt werden.

Auf der Suche nach Analogiebeziehungen, die über die Gruppen des Periodensystems hinweggreifen und eine über die Homologie hinausgehende Systematisierung zulassen, wurde in den ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts in dichter zeitlicher Reihenfolge und in enger Beziehung zueinander stehend das Isosteriekonzept (Langmuir, 1919),<sup>3</sup> ein Verschiebungssatz für metallorganische Radikale (Anschütz, 1903),<sup>4,5</sup> der Cyanverschiebungssatz (Madelung und Kern, 1922),<sup>6</sup> der Hydridverschiebungssatz (Grimm, 1925)<sup>7</sup> und das Pseudohalogenkonzept (Birckenbach und Kellermann, 1925)<sup>8</sup> formuliert und damit erstmalig bestimmten Atomgruppen Pseudoelementcharakter zugeschrieben.

Während für Isosterie und die genannten Verschiebungssätze quantifizierbare Aussagen (Anzahl der Atome und Elektronen, Stellung im Periodensystem) herangezogen wurden, war das Pseudohalogenkonzept zunächst nur auf der Basis qualitativer Ähnlichkeiten von Atomgruppen gefunden worden. Es umfaßte die im Sinne des

Cyanverschiebungssatzes ableitbaren Anionen  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ , sowie die mit  $\text{NCO}^-$  isosteren Anionen  $\text{N}_3^-$  und  $\text{CNO}^-$ . In den dreißiger Jahren war es dann Erlenmeyer,<sup>9</sup> der durch konsequente Anwendung des Prinzips der Isosterie mit den Wasserstoffverbindungen des Typs  $\text{HX}$  und  $\text{H}_2\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{CNO}, \text{NNN}$ ,  $\text{Y} = \text{CC}, \text{NCN}, \text{CNN}, \text{CCO}$ ) sowohl mit Halogen als auch mit Chalkogen vergleichbare Gruppierungen formal ableitete und zugleich die Zahl der möglichen Elementkombinationen erweiterte.

Die Untersuchungen zur Chemie der Pseudohalogenide konzentrierten sich nach der ersten grundlegenden Arbeit von Birckenbach in den folgenden Jahrzehnten auf die linearen Vertreter Cyanid  $\text{CN}^-$ , Cyanat  $\text{NCY}^-$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), Azid  $\text{N}_3^-$  und Fulminat  $\text{CNO}^-$ .<sup>10</sup> Vor allem die Koordinationschemie dieser "klassischen" Pseudohalogenide erfuhr, beginnend etwa in den sechziger Jahren unseres Jahrhunderts, einen bedeutenden Aufschwung, der bis heute anhält und zu dem Arbeitskreise um Beck,<sup>11</sup> Böhland,<sup>12</sup> Burmeister,<sup>13</sup> Dehnicke,<sup>14</sup> Golub,<sup>10</sup> Norbory<sup>15</sup> und Skopenko<sup>10</sup> wesentliche Beiträge geliefert haben. Eigene Untersuchungen zielten darauf, die Chemie der Pseudohalogenide über den Bereich der linearen Vertreter hinaus auszudehnen.<sup>10,16,17</sup> Dabei zeigte sich, daß für Methanide und Amide der Typen  $\text{CX}_3^-$  und  $\text{NX}_2^-$ , über die Definition des Cyanverschiebungssatzes hinausgehend, auch dann Pseudohalogenidcharakter erwartet werden kann, wenn X ein von CN verschiedener, elektronegativer, zur Mesomerie befähigter Ligand ist.<sup>10</sup>

Das Pseudohalogenkonzept ist inzwischen allgemein akzeptiert; es hat sich bei der Erschließung neuer Verbindungsklassen als fruchtbar erwiesen. Den zwischenzeitlich fast vergessenen Überlegungen von Madelung, Kern und auch Erlenmeyer<sup>6,9</sup> folgend, gelang uns im Zusammenhang mit Arbeiten zur Chemie der genannten planaren Pseudohalogenide der Nachweis, daß den Pseudohalogeniden  $\text{X}^-$  eine homologe Gruppe von Pseudochalkogeniden  $\text{Y}^{2-}$  an die Seite zu stellen ist. Eigene Arbeiten konzentrierten sich dabei auf die mit Cyanat und Dicyanamid isosteren Anionen Cyanamid  $[\text{NCN}]^{2-}$  und Dicyanmethanid  $[\text{C}(\text{CN})_2]^{2-}$ .<sup>18-22</sup> Die Isosteriebeziehung Cyanid-Acetylid ( $\text{CC}^{2-}$ ), Azid-Diazomethanid ( $\text{CNN}^{2-}$ ) und Fulminat-Ketenid ( $\text{CCO}^{2-}$ ) legt nahe, daß auch für diese Ionen Pseudochalkogenidcharakter erwartet werden kann.

Durch Darstellung der isosteren Reihe  $\text{NNN}^-$ ,  $\text{NCN}^{2-}$  und  $\text{NBN}^{3-23}$  deutet sich an, daß zur Ableitung von Pseudoelementen durchaus auch Bor in die Betrachtungen einbezogen werden kann, wobei das Doppelnitrid-Anion des Bors als Pseudopniktogenid anzusehen ist. Durch die Folge  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}(\text{CN})_2$  und  $\text{S}(\text{CN})_3^+24$  zeigt sich, vielleicht parallel zu den Ableitungen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}^+$ , daß das Prinzip der Cyanverschiebung, über die Hauptgruppen sechs, sieben und acht hinausgehend, auch für die erste Hauptgruppe Gültigkeit besitzen kann.

Weitere Möglichkeiten ergeben sich bei der Ableitung potentieller, mit Halogen und Chalkogen vergleichbarer Elementkombinationen durch Einbeziehung auch schwerer Hauptgruppenelemente. In diesem Zusammenhang sollte das von Fulminat ableitbare Thiofulminat  $\text{CNS}^-$  Erwähnung finden.<sup>25</sup> Das mit Dicyanamid vergleichbare Dicyanphosphid  $\text{P}(\text{CN})_2^-26-31$  reiht sich zwanglos in die Gruppe der nichtlinearen Pseudohalogenide ein. Auch sind in letzter Zeit zahlreiche kovalente, von mit Cyanid, Cyanat, Thiocyanat und Cyanamid<sup>32</sup> vergleichbare Derivate synthetisiert worden, die an Stelle des Stickstoffs Phosphor enthalten.

Auf die Vergleichbarkeit des Kohlenstoffs mit vierbindigem Schwefel ist von Haas (1982)<sup>33-35</sup> verwiesen worden. Tatsächlich kann in einer Reihe von typischen Pseudohalogenen bzw. Pseudochalkogenen der Kohlenstoff durch Schwefel ersetzt werden, ohne daß die chemischen Eigenschaften sich wesentlich verändern. So sind beispielsweise die Atomkombinationen CN und SN, NCO und NSO bzw. NCN und NSN als funktionelle Gruppen in ihrer Chemie durchaus vergleichbar. Lediglich durch das freie Elektronenpaar am Schwefel kommt es zu einer Strukturänderung. Während die C-haltigen Derivate linear bzw. trigonal planar sind, zeigen die S-Analoga eine gewinkelte bzw. nichtplanare Struktur<sup>†</sup>.

In jüngerer Zeit hat Haas<sup>33-35</sup> mit der Definition eines allgemeinen Elementverschiebungsprinzips einen interessanten Vorschlag zur Ableitung eines Periodensystems funktioneller Gruppen vorgelegt. In Erweiterung der Vorstellungen von Madelung und Kern<sup>6</sup> bzw. Grimm<sup>7</sup> führt die Koordinierung der Elemente der vierten bis siebenten Hauptgruppe (Basiselemente) nicht nur mit Wasserstoff oder Cyan, sondern allgemein mit ein-, zwei- oder dreibindigen Elementen oder Elementgruppen zu sogenannten Paraelementen, die mit einem eine, zwei oder drei Stellen weiter rechts im Periodensystem stehenden Bezugsэлеment isovalenzelektronisch sind. Die Verschiebung nach höherer Ordnungszahl ist dabei von der Zahl der gebildeten kovalenten Bindungen abhängig. Bei im Vergleich zum Hydrid- und Cyanverschiebungssatz analoger Verfahrensweise greift das Elementverschiebungsprinzip wesentlich weiter aus, da als Liganden sowohl ein- als auch mehrbindige Elemente, dann unter Ausbildung von Mehrfachbindungen, zugelassen werden und so konstruierte Paraelemente erneut als Liganden fungieren können (Abb. 1)<sup>‡</sup>.

Das allgemeine Elementverschiebungsprinzip schließt mit der Konstruktion von Paraelementen die formale Ableitung auch der Pseudoelemente ein. Trotzdem scheint es sinnvoll, eindeutig zwischen beiden Begriffen zu unterscheiden.

Das sowohl bei Pseudo- als auch bei Paraelementen wirkende Prinzip ist im Angleich der Gruppenelektro negativitäten zu suchen. Diese sind für die Grimmschen Pseudoatome infolge der Abstufung der Elektro negativitäten der Basisatome stark differenziert. Ein Ausgleich erfolgt jedoch bei abnehmender Elektro negativität der Basiselemente mit zunehmender Zahl elektro negativer Liganden—hier CN, dort z.B. F, O, N.

Der entscheidende Unterschied zwischen Pseudoelementen im speziellen und Paraelementen im allgemeinen scheint unserer Meinung nach darin zu liegen, daß es sich bei Pseudohalogeniden und -chalkogeniden ausschließlich um Doppelbindungssysteme handelt. In entsprechenden, zur Mesomerie befähigten Anionen  $X^-$  und  $Y^{2-}$  wird die negative Ladung vollständig delokalisiert, so daß diese durch eine hohe Symmetrie, hohe Stabilität aber auch durch Ambidenz charakterisiert sind.

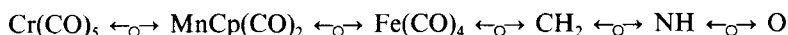
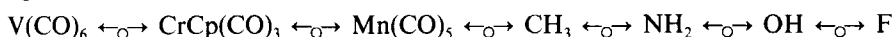
<sup>†</sup> Pseudoelement: Atomgruppe, die von Haupt- oder Nebengruppenelementen durch Koordination von Atomen unter Ausbildung von Mehrfachbindungen oder von ein- oder mehrbindigen, elektro negativen, mesomeriefähigen Liganden entsprechend dem Prinzip der Elementverschiebung abgeleitet wird und die zu einem entsprechenden Bezugsэлеment (Pniktogen, Chalkogen, Halogen) isovalenzelektronisch ist (Tabelle 1).

<sup>‡</sup> Paraelement: Atomgruppe, die von Hauptgruppenelementen durch Koordination von ein- oder mehrbindigen Atomen oder Atomgruppen entsprechend dem Prinzip der Elementverschiebung abgeleitet wird und die zu einem entsprechenden Bezugsэлеment isovalenzelektronisch ist (Abb. 1).

Abbildung 1. Elementverschiebungssätze.

F	C(CN) <sub>3</sub>	N(CN) <sub>2</sub>	OCN	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	CF <sub>3</sub>	NF <sub>2</sub>	OF	CN	NO
O	C(CN) <sub>2</sub>	NCN		CH <sub>2</sub>	NH		CF <sub>2</sub>	NF		CO	
N	CCN			CH			CF				
Madelung, Kern (1922)				Grimm (1925)			Haas (1982)				

Auch in der Chemie der Nebengruppenelemente wurden frühzeitig, ähnlich wie im Grimmschen Hydridverschiebungssatz, isoelektronische Übergangsmetallhydrid-Fragmente als Pseudoatome bezeichnet.<sup>36</sup> Interessant sind Beobachtungen von Ellis,<sup>37,38</sup> der Reaktivitäten von Metallcarbonyl-Derivaten sowohl ionischer als auch kovalenter Natur mit entsprechenden Halogen- und Chalkogenderivaten verglich und so den Elementkombinationen V(CO)<sub>6</sub>, Mn(CO)<sub>5</sub>, Co(CO)<sub>4</sub>, Pseudohalogen-, Cr(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>, Pseudochalkogen- und Co(CO)<sub>3</sub>, Rh(CO)<sub>3</sub>, Ir(CO)<sub>3</sub> Pseudopniktogencharakter zuordnen konnte. Die sich so andeutende Verbindung zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen wurde 1982 von Hoffmann in seinem Nobelvortrag, in welchem er unter dem Titel "Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie" das Isolobal-konzept vorstellte, entscheidend verbreitert.<sup>39</sup> Nach diesem Konzept wurden isolobale Ligand-Übergangsmetall- und Methan-Fragmente als gleichwertige Molekülbausteine betrachtet, wobei jene Atomgruppen als isolobal charakterisiert wurden, in denen Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt der Grenzorbitale und Anzahl der in ihnen enthaltenen Elektronen ähnlich sind. Die Isolobalbeziehung ist dabei nicht auf CH<sub>n</sub>-Gruppierungen beschränkt. Sie kann auf andere Hauptgruppenelementkombinationen oder Hauptgruppenelemente ausgeweitet werden,<sup>40</sup> wie beispielsweise für Chalkogen durch Darstellung der mit SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> isolobalen Tellur-Derivate TeY<sub>2</sub> (gewinkelt) und TeY<sub>3</sub> [trigonal planar, Y = CpMn(CO)<sub>2</sub>] eindrucksvoll belegt wurde.<sup>41,42</sup> Eine generelle Erweiterung auf die im Sinne des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes isoelektronischen Gruppierungen und Atome ist daher sicher zulässig. Außerdem ist die Zugehörigkeit von Mn(CO)<sub>5</sub> und Fe(CO)<sub>4</sub> zu den Gruppen der Pseudohalogene bzw. -chalkogene nicht zuletzt auf diese isolobale Beziehung zurückzuführen<sup>†</sup>.



Der Übergang zwischen der Chemie der Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente ist dabei als fließend anzusehen. In den isosteren Ableitungen Cyanat NCO<sup>-</sup> und Ketenid CCO<sup>2-</sup> kann, wie zahlreiche Beispiele belegen, unter Erhalt der für diese Gruppen typischen Eigenschaften der Sauerstoff gegen isolobale Komplexfragmente ausgetauscht werden. Unter diesem Aspekt sollten sich auch Koordinationsverbindungen, wie [NCCr(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>,<sup>43</sup> [NCFc(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,<sup>44</sup> [CCMn(CO)<sub>2</sub>Cp]<sup>2-45</sup> problemlos in die Familie der Pseudohalogenide und -chalkogenide eingliedern lassen.

Die Grundtypen isosterer Pseudohalogenid- und Pseudochalkogenid-Anionenpaare X<sup>-</sup>/Y<sup>2-</sup> sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei sich von der Zusammensetzung her

<sup>†</sup> Isolobal sind Molekülfragmente (Zentralatom) und Atome immer dann, wenn sowohl Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt der Grenzorbitale als auch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Elektronen ähnlich sind.

**Tabelle 1.** Grundtypen isosterer Pseudochalkogenide  $Y^{2-}$  und Pseudohalogenide  $X^-$ 

Bindungstyp	Pseudochalkogenide $Y^{2-}$	Pseudohalogenide $X^-$
$[B\equiv C]^n-$	$[CC]^{2-}$ Acetylid	$[CN]^-$ Cyanid
$[A=B=C]^n-$ $//[A-B\equiv C]^n-$	$[CCO]^{2-}$ Ketenid $[NCN]^{2-}$ Cyanamid $[CNN]^{2-}$ Diazomethanid $[CCS]^{2-}$ Thioketenid $[PCN]^{2-}$ Cyanphosphid <sup>4</sup> $[PCP]^{2-}$ Diphosphaallenid <sup>4</sup>	$[CNO]^-$ Fulminat $[NCO]^-$ Cyanat $[NNN]^-$ Azid $[NCS]^-$ Thiocyanat $[PCO]^-$ Phosphaketenid <sup>4</sup> $[PCS]^-$ Phosphathioketenid <sup>4</sup>
$[A(B\equiv C)_2]^n-$	$[C(CN)_2]^{2-}$ Dicyanmethanid	$[N(CN)_2]^-$ Dicyanamid $[P(CN)_2]^-$ Dicyanphosphid
$[A(B\equiv C)_3]^n-$		$[C(CN)_3]^-$ Tricyanmethanid $[C(CN)_2NO]^-$ Nitrosodicyanmethanid
$[A(B\equiv C)_4]^n-$	$[Fe(CO)_4]^{2-}$ Tetracarbonylferrat	$[Co(CO)_4]^-$ Tetracarbonylcobaltat
$[A(B\equiv C)_5]^n-$	$[Cr(CO)_5]^{2-}$ Pentacarbonylchromat	$[Mn(CO)_5]^-$ Pentacarbonylmanganat $[NCFe(CO)_4]^-$ Cyanotetracarbonylferrat
$[A(B\equiv C)_6]^n-$	$[Ti(CO)_6]^{2-}$ Hexacarbonyltitanat	$[V(CO)_6]^-$ Hexacarbonylvanadat $[NCCr(CO)_5]^-$ Cyanopentacarbonylchromat

<sup>4</sup> nur in Form kovalenter Derivate bekannt, als existent theoretisch vorhergesagt<sup>46,47</sup>

die Typen  $[B\equiv C]^-/[B\equiv C]^{2-}$ ,  $[A=B=C]^-/[A=B=C]^{2-}$  und  $[A(B\equiv C)_n]^-/[A(B\equiv C)_n]^{2-}$  unterscheiden lassen. Unter B und C sollen Elemente verstanden werden, die in der Regel durch eine hohe Elektronegativität charakterisiert sind.

Beim Vergleich der hier vorgestellten Analogiebeziehungen fällt ein in der Reihenfolge Element, Pseudoelement, Paraelement, isolobales Molekülfragment zunehmender Grad der Verallgemeinerungsfähigkeit auf. Es kann von einer Hierarchie der Analogiebeziehungen gesprochen werden, wobei hierarchisch höher einzuordnende Spezies zugleich den Kriterien der niedrigeren Ordnungen genügen. So können Pseudoelemente auch als Paraelemente angesehen werden, zugleich sind Pseudoelement und Element zueinander isolobal.

**Tabelle 2.** Ladungsverteilung in isosteren Pseudohalogenid- und Pseudochalkogenid-Anionen<sup>48</sup>

Pseudohalogenide	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	Pseudochalkogenide	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>
[C <sup>1</sup> N <sup>2</sup> ] <sup>-</sup>	-0,566	-0,434	[C <sup>1</sup> C <sup>2</sup> ] <sup>2-</sup>	-1,000	-1,000
[N <sup>1</sup> CO <sup>2</sup> ]	-0,709	-0,783	[N <sup>1</sup> CN <sup>2</sup> ] <sup>2-</sup>	-1,137	-1,137
[N <sup>1</sup> NN <sup>2</sup> ] <sup>-</sup>	-0,871	-0,871	[C <sup>1</sup> NN <sup>2</sup> ] <sup>2-</sup>	-1,450	-1,255
			[C <sup>1</sup> CO <sup>2</sup> ] <sup>2</sup>	-1,291	-0,997
[N <sup>1</sup> (CN <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-0,487	-0,527	[C <sup>1</sup> (CN <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	-1,013	-0,826

## 2. PSEUDOHALOGENIDE

Weitgehende Parallelen in der Reaktivität der Pseudohalogenide beruhen auf engen Beziehungen ihrer Strukturmerkmale. Sämtliche Pseudohalogenide stellen mehratomige, mesomeriestabilisierte Anionen X<sup>-</sup> dar, die durch eine weitgehende symmetrische Ladungsverteilung (Tabelle 2),<sup>48</sup> ausgeprägte Molekülsymmetrie und durch das Fehlen unpolarer Gruppen charakterisiert sind. Die enge Verwandtschaft von Halogeniden und Pseudohalogeniden kommt durch die unbedingte Vergleichbarkeit signifikanter chemischer Eigenschaften zum Ausdruck. Auch bilden zahlreiche Elemente homologe Halogenid- und Pseudohalogenidderivate.<sup>10</sup>

- Wie Halogenide bilden Pseudohalogenide in Wasser schwer lösliche Silber(I)-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-salze AgX, Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub> und PbX<sub>2</sub>.
- Halogenwasserstoffe sind mit Pseudohalogenwasserstoffen HX—Cyanwasserstoff HCN, Diazoimid HN<sub>3</sub>, Hydrogenisocyanat HNCY (Y = O, S, Se), Dicyanoketenimin HNCC(CN)<sub>2</sub> oder Metallcarbonylwasserstoffen, z.B. HCo(CO)<sub>4</sub> und Komplexen der Isoblausäure HNCM(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo, W)—vergleichbar. Sie stellen in wäßrigen Lösungen Säuren unterschiedlicher Acidität dar.
- In Analogie zu den molekularen Halogenen sind mit Dicyan (CN)<sub>2</sub>, Dithio- und Diselenocyan (SCN)<sub>2</sub>, (SeCN)<sub>2</sub>, Hexacyanoethan [C(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> oder Dicobaltoctacarbonyl [Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> molekulare Pseudohalogene bekannt, die einerseits durch geeignete Oxidationsmittel aus den Pseudohalogeniden dargestellt werden und andererseits selbst als Oxidationsmittel fungieren können.



- Vergleichbar mit Interhalogenen bilden Pseudohalogene kovalente Interpseudohalogene und Halogen-pseudohalogene, die durch Verbindungen wie NC–C(CN)<sub>3</sub>, NC–NNN, NC–NCO, (OC)<sub>5</sub>Re–Co(CO)<sub>4</sub>, (OC)<sub>5</sub>Mn–Co(CO)<sub>4</sub> und Cl–CN, Cl–C(CN)<sub>3</sub>, Cl–NNN, Br–SCN repräsentiert werden.
- Für zahlreiche Metall- und Nichtmetallhalogenderivate sind die homologen Pseudohalogenderivate bekannt.
- Im Unterschied zu den Halogeniden sind Pseudohalogenide durch Ambidenz gekennzeichnet. Die Derivatisierung ist zumeist unter eindeutiger Bevorzugung einer Bindungsart mit dem Auftreten von Bindungsisomeren verbunden.

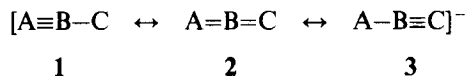
Alkalimetallcyanide kristallisieren in NaCl- (M = Na, K, Rb) oder CsCl-Struktur (M = Cs, NH<sub>4</sub>),<sup>49,50</sup> was im Einklang mit der "freien Rotation" des Cyanid-Anions steht. Der effektive Radius liegt mit 192 pm dabei zwischen Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>.<sup>51</sup> Änderungen



**Tabelle 3.** Strukturparameter linearer Pseudohalogenide  $[B\equiv C]^-$  und  $[A=B=C]^-$ 

Pseudohalogenid	Atomabstände [pm]		Bindungswinkel [°]	Lit.
	A-B	B-C		
$CN^- (K^+)$	116			52
$NNN^- (Na^+)$	115	115	180	53
$CNO^- (Ag^+)$	109	125	172	54
$NCO^- (K^+)$	111,9	118	178,2	55
$NCS^- (K^+)$	114,9	168,9	178,3	56
$NCSe^- (K^+)$	111,7	182,9	178,8	57

in der Symmetrie der Natriumsalze beim Übergang zu dreiatomigen Pseudohalogeniden  $Na[ABC]$  im Vergleich zu  $NaCl$  werden durch die zylindrische Form der Anionen hervorgerufen. Strukturparameter der Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Bindungsverhältnisse in den Ionen  $[ABC]^-$  lassen sich mit den mesomeren Grenzstrukturen 1 bis 3 beschreiben, wobei offensichtlich der Formel 2 ein besonderes Gewicht zukommt.



Trotz der relativ symmetrischen Ladungsverteilung in den zwei- und dreiatomigen linearen Pseudohalogenid-Anionen kommt es bei Ein- und Mehrzähnigkeit der Liganden stets zu einer eindeutigen Bevorzugung eines der möglichen Ligandatome. Erste Informationen über den Bindungstyp lassen sich zumeist den Schwingungsspektren entnehmen, da eine Koordination mit einer für die Struktur typischen Verschiebung der Grundfrequenzen relativ zum unkoordinierten Ion verbunden ist. Die charakteristischen IR-Banden der linearen Pseudohalogenid-Anionen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Gruppenschwingungen werden in der Koordinationsverbindung häufig von anderen Schwingungen im Komplex überlagert, so daß entsprechende Spektren als alleiniges Kriterium unzulässig sind.

**Tabelle 4.** Charakteristische IR-Banden linearer Pseudohalogenide  $[B\equiv C]^-$  und  $[A=B=C]^-$ 

Pseudohalogenide	$\nu_{as}(ABC)$	$\nu_s(ABC)$	$\delta(ABC)$	Lit.
	$\nu(BC)$	$\nu(AB)$	[ $cm^{-1}$ ]	
$CN^-$	2044			65
$NNN^-$	2041	1344	645	66
$CNO^-$	2042	1057	468	67
		1064	468	
$NCO^-$	2155	1202	630	68
		1282 <sup>5</sup>		
$NCS^-$	2048	747	470, 485	69
$NCSe^-$	2070	558	416, 424	70
$NCTe^-$	2080	458	349	71

<sup>5</sup> Dublett infolge Fermiresonanz von  $\nu(CO)$  und  $2\delta(NCO)$



**Tabelle 6.** Strukturparameter nichtlinearer Pseudohalogenide  $[A(B\equiv C)_n]^-$ 

Pseudohalogenide $[A(B\equiv C)_n]^-$	Atomabstände [pm]		Bindungswinkel [°]		Lit.
	A-B	B-C	< BAB	< ABC	
$[N(CN)_2]^-$	130,9	116,9	120,3	172,8	87
$[C(CN)_3]^-$	140,5	114,5	119,2	178,7	88
	141,1	115,1	120,1	179,0	
	140,9	116,4	120,7	179,8	
$[P(CN)_2]^-$	172	115,5	95	175,2	27
	176			169,2	

Orientierungsverhalten dieses Pseudohalogenid-Anions. Werden Metalloidalogenide, z.B. Phosphorylhalogenide, mit Thiocyanaten umgesetzt, erhält man als Reaktionsprodukt ausschließlich Isothiocyanate des Typs  $R_2P(Y)-NCS$ . Die isomeren Thiocyanate  $R_2P(Y)-SCN$  lassen sich durch Aufbau einer P-SCN-Sequenz direkt am Phosphor synthetisieren.<sup>83-85</sup> Eine andere Variante zur Darstellung von beispielsweise Triorganosilyl-S-thiocyanaten  $R_3Si-SCN$  ist mit der Umsetzung von Silylhalogenid mit Silberthiocyanat für den Fall gegeben, daß R sterisch ausreichend anspruchsvoll ist.<sup>86</sup>

Bei Mehrzähnigkeit des Thiocyanats  $NCS^-$  sind vielfältige Brückentypen möglich. In diesem Zusammenhang soll lediglich auf die hohe Varianz dieses Liganden hingewiesen werden.<sup>10</sup>

Die Strukturparameter und charakteristischen IR-Frequenzen der nichtlinearen Pseudohalogenide  $N(CN)_2^-$ ,  $P(CN)_2^-$  und  $C(CN)_3^-$  sind in den Tabellen 6 und 7 abgebildet.

Für nichtlineare Pseudohalogenide des Typs  $[A(B\equiv C)_n]^-$  ist in einzähniger Funktion für Dicyanamid und Tricyanmethanid koordinative und kovalente Bindung über den Cyano-Stickstoff typisch (Abb. 2).<sup>10, 16, 89, 90</sup> Für kovalente Organo- und Organometallderivate konnten die entsprechende Isomerenpaare  $R_nE-NCNCN - R_nE-N(CN)_2$  ( $R_nE = Ph,$ <sup>91</sup>  $(RO)_2P(O),$ <sup>92, 93</sup>  $R_3Sn$ <sup>94</sup>) bzw.  $R_nE-NCC(CN)_2 - R_nE-C(CN)_3$  ( $R_nE = (RO)_2P(O)$ <sup>95</sup>) gezielt synthetisiert und charakterisiert werden.

Nitrosodicyanmethanid ist durch sein deutlich ausgeprägtes alternatives Koordinationsverhalten gekennzeichnet. Gegenüber d-Metallen fungiert Nitroso-Stickstoff

**Tabelle 7.** Charakteristische IR-Banden nichtlinearer Pseudohalogenide  $[A(B\equiv C)_n]^-$ 

Pseudohalogenide	$\nu(AB)$	$\nu(BC)$ [ $cm^{-1}$ ]	Lit.
$[N(CN)_2]^-$	930	2197	100
	1344	2232	
$[C(CN)_3]^-$	1239	2176	101
	1251		
$[P(CN)_2]^-$	616	2097	26
	630	2120	



ihrem chemischen Verhalten mit Cyanat-Anionen. Ihre nähere Charakterisierung erfolgt im nächsten Kapitel.

### 3 PSEUDOCHALKOGENIDE

#### 3.1. Allgemeine Charakterisierung

**3.1.1. Definition und physikalische Parameter** Der Pseudochalkogen(Pseudochalkogenid)-Begriff umfaßt eine Gruppe mehratomiger Radikale (Anionen), die sich in ihren chemischen Eigenschaften durch eine ausgesprochene Ähnlichkeit mit Chalkogenen (Chalkogenid-Anionen) auszeichnet.

Historisch entstanden ist dieser Begriff, ausgehend von den Ableitungen des Cyanverschiebungssatzes  $\text{NCN}$  und  $\text{C}(\text{CN})_2$ , durch die Isosteriebeziehung von Pseudohalogeniden und Pseudochalkogeniden zueinander (Tabelle 1), sowie durch die Existenz homologer Chalkogen- und Pseudochalkogenderivate, sowohl kovalenter als auch ionischer Natur, mit vergleichbaren Reaktivitäten. Als Charakteristika für diese Klasse von Verbindungen können genannt werden:

- Chalkogen-Pseudochalkogen-Austauschbarkeit in sowohl ionischen als auch kovalenten, insbesondere für Sauerstoff charakteristischen Strukturtypen bei weitgehendem Erhalt der physikalischen und chemischen Eigenschaften.
- Parallel zu den unterschiedlich elektonegativen Chalkogenen sind auch Pseudochalkogene mit vergleichbaren Gruppenelektro negativitäten bekannt.
- Existenz der Verbindungsreihe  $\text{H}_2\text{Y}$ ,  $\text{MYH}$  und  $\text{M}_2\text{Y}$ , wobei für M Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle als typische Vertreter genannt werden können.
- Die Pseudochalkogenid-Anionen  $\text{Y}^{2-}$  sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsverteilung symmetrisch erfolgt (Peripherie) und alle Bindungslängen innerhalb der mehratomigen Spezies im Vergleich zu Einfachbindungen verkürzt sind.
- Charakteristische Reaktionen der Pseudochalkogenid-Anionen  $\text{Y}^{2-}$  und  $\text{YH}^-$  mit Nichtmetalloxiden und -sulfiden führen zu gemischten Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen.
- Weitgehende Einbeziehung der Pseudochalkogengruppen in das mesomere Bindungssystem von Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen.
- Existenz homologer elementorganischer Chalkogen- und Pseudochalkogenverbindungen mit den Strukturmerkmalen  $\text{R}_n\text{E}-\text{Y}-\text{ER}_n$  und  $\text{R}_n\text{E}=\text{Y}$ .

Freie Pseudochalkogenid-Anionen sind nur in begrenztem Umfang beschrieben. Neben dem Acetylid-Ion  $[\text{CC}]^{2-}$  sind hier vor allem das Cyanamid-Ion  $[\text{NCN}]^{2-}$  (Alkali- und Erdalkalimetallsalze), das Diazomethanid-Ion  $[\text{NNC}]^{2-}$  [Bis(dimethylthallium)-diazomethanid,<sup>102</sup> Lithium-trimethylsilyl-diazomethanid<sup>103</sup>] und das Dicyanmethanid-Ion  $[\text{C}(\text{CN})_2]^{2-}$  (Alkalimetallsalze<sup>104, 105</sup>) zu nennen. Für das Ketenid-Ion  $[\text{CCO}]^{2-}$  (Lithiumsalz) muß eine Oxo-acetylid-Struktur angenommen werden.<sup>106</sup> Berechnete Strukturparameter sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Für  $[\text{NCN}]^{2-}$  liegen auch experimentelle Werte vor, wobei die gemessenen und berechneten Atomabstände gut miteinander korrelieren.<sup>107-109</sup>

Schwermetallderivate des Typs  $\text{M}_2\text{Y}$  sind für Acetylid, Cyanamid, Diazomethanid, Ketenid und Dicyanmethanid zumeist als koordinationspolymere Verbindungen beschrieben:  $\text{M}_2[\text{CC}]$ ,<sup>119-121</sup>  $\text{M}_2[\text{NCN}]$ ,<sup>122</sup>  $\text{M}_2[\text{CNN}]$ ,<sup>123</sup>  $\text{M}_2[\text{CCO}]$ <sup>124-126</sup> und

**Tabelle 8.** Strukturparameter von Pseudochalkogenid-Anionen

Verbindung	Atomabstände [pm]			Bindungswinkel [°]			Lit.
	A-B	B-C	P-A	< PAB	< ABC	< BAB	
[CC] <sup>2-</sup>	126,3						110
[NCN] <sup>2-</sup>	123,1	123,1					110
[CCO] <sup>2-</sup>	125,2	129,6					110
[CNN] <sup>2-</sup>	120,2	125,1					110
[C(CN) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	137,2	117,8				120,8	111
Ph <sub>3</sub> PNCN	130,1	115,1	159,5	123,0	174,8		112
Ph <sub>3</sub> PNNC	134,5	115,4	160,4	115,2	173,4		113, 114
Ph <sub>3</sub> PCCO	121,0	118,5	164,8	145,5	175,6		115
PH <sub>3</sub> PCCS	120,9	159,5	167,7	168,0	178,3		116
Ph <sub>3</sub> PC(CN) <sub>2</sub>	142,7	115,0	175,3	117,6	178,0	120,2	117
Ph <sub>3</sub> PCr(CO) <sub>3</sub>	189,4	114,4			175,8		118
	187,8	114,6			175,7		
	184,5	115,4	242,2	174,3	177,5		
	186,7	115,2			177,0		
	188,2	114,6			178,3		

M<sub>2</sub>[C(CN)<sub>2</sub>]<sup>104</sup> Charakteristische IR-Frequenzen einiger Silberpseudochalkogenide sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Die homologen Reihen der Triphenylphosphin- und Bis(trimethylsilyl)-pseudochalkogenide Ph<sub>3</sub>P=Y und Me<sub>3</sub>Si-Y-SiMe<sub>3</sub> sollten im Zusammenhang mit den Strukturmerkmalen der Pseudochalkogene Y besonders ausgewiesen werden. Für die Triphenylphosphin-Derivate Ph<sub>3</sub>P=Y (Y = NCN,<sup>112,127</sup> CCO,<sup>115</sup> CCS,<sup>116</sup> NNC,<sup>128,129</sup> C(CN)<sub>2</sub><sup>116,127</sup> und Cr(CO)<sub>5</sub><sup>118</sup>) liegen Röntgenstrukturdaten vor (Tabelle 8). Mit anderen Resten R wurden Verbindungen dieses Typs auch für die Pseudochalkogene CNN<sup>130</sup> und PCN<sup>131,132</sup> synthetisiert, bislang jedoch nur spektroskopisch charakterisiert.

Beim Vergleich der Strukturdaten der Ionen [A=B=C]<sup>2-</sup> mit denen der Triphenylphosphin-Derivate Ph<sub>3</sub>P=ABC fällt auf, daß es bei der kovalenten Verknüpfung des Pseudochalkogens mit dem Phosphor zu einer Verlängerung der Bindung A-B bei gleichzeitiger Verkürzung der B-C-Bindungslänge kommt.

Änderungen der Bindungsverhältnisse innerhalb der Pseudochalkogengruppe und für den Bindungstyp charakteristische Verschiebungen der IR-Hauptfrequenzen lassen sich gut korrelieren. So kommt es beispielsweise, ausgehend vom Cyanamid-Ion [NCN]<sup>2-</sup>

**Tabelle 9.** Charakteristische IR-Banden linearer Pseudochalkogenide des Typs [A=B=C]<sup>2-</sup>

Verbindung	$\nu_{as}(ABC)$	$\nu_s(ABC)$	$\delta(ABC)$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
Na <sub>2</sub> NCN	2120	–	660	107
			620	
Ag <sub>2</sub> NCN	1995	1306	632	107
(Me <sub>3</sub> Tl) <sub>2</sub> CNN	1970	–	–	102
Ag <sub>2</sub> CNN	2000	1128	626	123
Ag <sub>2</sub> CCO	2060	–	642	124

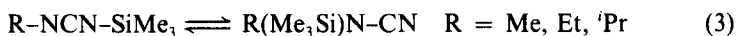
beim Übergang zu dem koordinationspolymeren Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{NCN}$  zu einer signifikanten Verschiebung der  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Bande nach tieferen Wellenzahlen (Tabelle 9). Hingegen ist die kovalente Verknüpfung der NCN-Gruppe im  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NCN}$  mit einer Verschiebung nach höherer Energie ( $2185\text{ cm}^{-1}$ ) verbunden.<sup>127</sup>

3.1.2. *Ambidenz von Pseudochalkogenid-Anionen* Strukturparameter (Tabelle 8) und Elektronendichteberechnungen<sup>48</sup> weisen für die Pseudochalkogenid-Ionen  $[\text{A}=\text{B}=\text{C}]^{2-}$  eine hohe Symmetrie und Verteilung der Anionen-Ladung auf die terminalen Atome aus. Dennoch werden bei Zweizähnigkeit der Pseudochalkogenidliganden in Brückenfunktion unterschiedliche Bindungsformen beobachtet, von denen in bezeichnender Weise von der jeweiligen Spezies stets eine bevorzugt wird. Bei kovalenten oder koordinativen Verbindungen  $\text{R}_n\text{E}-\text{Y}-\text{ER}_n$  lassen sich für Y unterschiedliche Feinstrukturen feststellen. Zunächst sind über Brückenkopf-atome gebundene Derivate  $\text{R}_n\text{E}-\text{A}(\text{B}\equiv\text{C})_n-\text{ER}_n$  bekannt. Diese sind strukturell mit den Chalkogenhomologen vergleichbar. Darüber hinausgehend—dies als Spezifik der Pseudochalkogengruppen, die naturgemäß keine Parallelen in der Chemie der Chalkogenderivate kennt—ist die Verknüpfung über zwei terminale Atome  $\text{R}_n\text{E}-\text{A}(\text{B}\equiv\text{C})_{n-1}=\text{C}=\text{N}-\text{ER}_n$  möglich. Diese Isomere stellen aufgrund der Anhäufung von Mehrfachbindungen interessante Ausgangsmaterialien für Folgereaktionen dar. Strukturell lassen sie sich jedoch nicht mit den entsprechenden Chalkogenvertretern vergleichen.

Acetylid und Cyanamid bilden ausschließlich bzw. stark bevorzugt lineare Brücken aus. Eine derartige Verbrückung wurde beispielsweise in den Koordinationsverbindungen  $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{CC}-\text{Mn}(\text{CO})_5$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}-\text{NCN}-\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  gefunden.<sup>63, 133-137</sup>

Organocyanamid-Anionen koordinieren in einzähniger Funktion ebenfalls bevorzugt über Cyano-Stickstoff.<sup>138-140</sup> Isomere dieses Typs sind weiter charakteristisch für die Reaktionsprodukte aus Umsetzungen von Triorganometall-, Phosphor(III)- und Phosphorylchloriden mit Cyanamid, die stets zu Carbodiimiden  $\text{R}_n\text{E}-\text{NCN}-\text{ER}_n$  ( $\text{R}_n\text{E} = \text{R}_3\text{Si}$ ,<sup>141, 142</sup>  $\text{R}_3\text{Ge}$ ,  $\text{R}_3\text{Sn}$ ,  $\text{R}_3\text{Pb}$ ,<sup>142, 143</sup>  $\text{R}_2\text{P}$ ,<sup>144</sup>  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$ <sup>145, 146</sup>) führen.

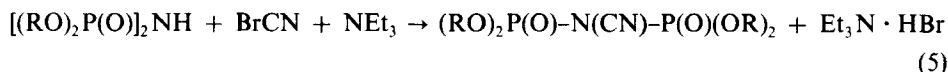
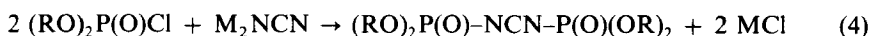
Auch gezielte Versuche zur Darstellung von bis-silylierten Cyanamiden durch Umsetzung von Natrium-hexamethyldisilazan mit Chlorcyan schlugen fehl. Sie führten stets zum carbodiimidstrukturierten Isomer.<sup>141</sup>



Allerdings konnte für einige Alkyl-silyl-Vertreter ein Carbodiimid-Cyanamid-Gleichgewicht nachgewiesen werden [Gl. (3)]. So führt die Umsetzung von Methyl-trimethylsilyl-amin oder Methyl-bis(trimethylsilyl)-amin und Chlorcyan mit anschließender Destillation zum entsprechenden Carbodiimid. Bei Raumtemperatur wird eine silatropie Umlagerung zum entsprechenden Cyanamid beobachtet, wobei nach erneuter und praktisch rückstandsloser Destillation ausschließlich das Carbodiimid erhalten wird.<sup>147</sup> Für  $\text{R} = \text{'Bu}$ ,  $\text{Ph}$  konnte eine Umlagerung zum Cyanamid ausgeschlossen werden.

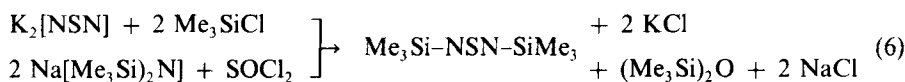
Bei der Phosphorylierung von Cyanamid werden  $N,N'$ -substituierte Carbodiimide erhalten. Die isomeren  $N,N$ -bis-phosphorylierten Cyanamide  $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{N}-\text{CN}$  sind

aus den entsprechenden Imido-diphosphorsäuretetraestern durch Umsetzung mit Bromcyan und Triethylamin zugänglich. Sie sind als stabile Verbindungen isolierbar.<sup>146</sup>

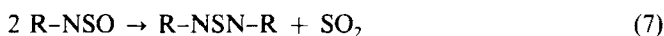


Ähnliche strukturelle Verhältnisse werden für kovalente Derivate der schwereren Homologen des Cyanamids erwartet, in denen der Kohlenstoff durch Silicium,  $\text{R-NSiN-R}$ <sup>148</sup> oder stufenweise der Stickstoff durch Phosphor,  $\text{R-PCN-R}$  und  $\text{R-PCP-R}$ ,<sup>32</sup> substituiert ist. Im Fall der "Monophosphacarbodiimide" (1-Phospha-3-aza-allen) scheint für monosilylierte Vertreter die Aminophosphaalkin-Struktur  $\text{R}(\text{Me}_3\text{-Si})\text{N-C}\equiv\text{P}$  das stabilere Isomer zu sein.<sup>149</sup>

Bei der Beschäftigung mit der Chemie des Cyanamids  $[\text{NCN}]^{2-}$  drängt sich unmittelbar der Vergleich mit dem Schwefeldiimid  $[\text{NSN}]^{2-}$  auf.<sup>150</sup> Das Anion kann vom Cyanamid durch Substitution des Kohlenstoffs durch Schwefel(IV) abgeleitet werden, eine Verfahrensweise, die früher von Haas anhand zahlreicher Beispiele diskutiert worden ist.<sup>33-35</sup> Wie  $[\text{NCN}]^{2-}$  fungiert auch  $[\text{NSN}]^{2-}$  naturgemäß häufig als zweizähliger Ligand in Brückenfunktion und ganz analog wird auch hier Koordination bevorzugt in 1,3-Position beobachtet. Diese Verhaltensweise ist z.B. für Platin,<sup>151</sup> Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut<sup>152,153</sup> und Tellur<sup>154</sup> belegt. Silylierungs- und Stannylierungsreaktionen an  $\text{K}_2[\text{NSN}]$ ,<sup>150</sup> aber auch Umsetzungen von Natrium-hexamethyldisilazan mit Thionylchlorid,<sup>155</sup> führen stets zu dem gestreckten 1,3-Isomeren. Strukturell unterscheiden sich die Trimethylsilyl-Derivate des Cyanamids und des Schwefeldiimids nur dadurch, daß für die NCN-Gruppe Linearität und für die NSN-Gruppe ein Winkel von  $129,5^\circ$  angenommen werden kann.<sup>156,157</sup>



Interessant ist, daß die katalytische Thermolyse von Organo-isocyanaten, parallel dazu von Organo-sulfinimiden, unter  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{SO}_2$ -Abspaltung einerseits zu Carbodiimiden und andererseits zu Schwefeldiimiden führen.<sup>158-160</sup>



Verknüpfung über Brückenkopf-atome scheint hingegen für Diazomethanid, Ketenid, Thioketenid, auch Dicyanmethanid charakteristisch zu sein (Abb. 5). Für Hydrogendicyanmethanid  $[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$  ist bei Einzähligkeit des Liganden Koordination über Kohlenstoff durch eine Molekülstruktur belegt. Eine koordinative Bindung über Stickstoff  $\text{M-N=C=CH-C}\equiv\text{N}$  wird hingegen nur auf der Basis spektroskopischer Daten diskutiert. Kürzlich wurde jedoch mit  $[\{\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-NCCHCN})\}_2]^{2-}$  ein komplexes Anion beschrieben, in dem der Ligand zweizählig über beide N-Atome am Metall koordiniert ist. Hier muß also eine weitere Koordinationsart mit in Betracht gezogen werden.<sup>161</sup>



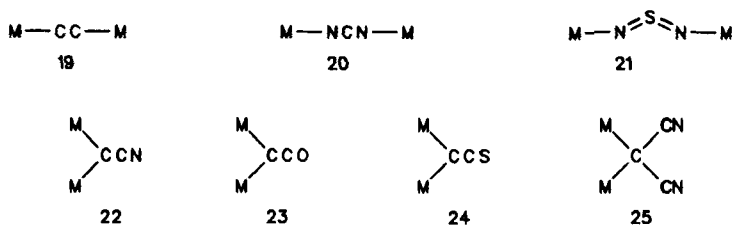
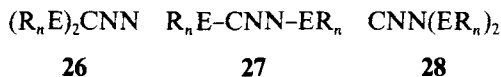


Abbildung 5. Koordinationstypen von Pseudochalkogeniden.

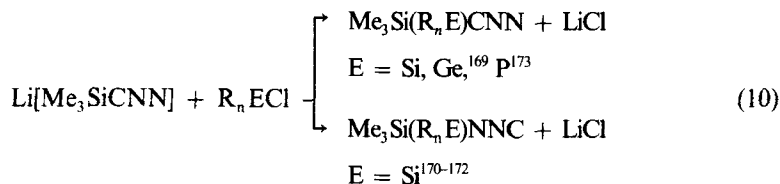
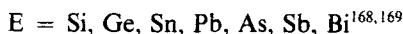
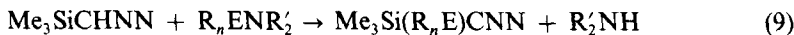
Brückenkopfverknüpfung ist weiter für die koordinationspolymeren Derivate  $M_2Y$  ( $Ag_2CNN$ ,<sup>123</sup>  $Ag_2CCO$ ,<sup>124</sup>  $Cu_2CCO$ ,<sup>125</sup>  $Au_2CCO$ <sup>126</sup>) und die Metalldiazomethanide  $MCNN$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ <sup>162</sup>) anzunehmen.

Koordinierung über die genannten Donoratome ist für monosubstituierte Diazomethanid- und Ketenid-Derivate anhand einer Molekülstruktur nachgewiesen. Für *p*-Tolylketenid wurde in Abhängigkeit von weiteren Liganden am Metall (Wolfram) sowohl eine  $\eta^1$ - als auch eine  $\eta^2$ -Koordinierung über den Brückenkopf-Kohlenstoff bzw. über beide C-Atome gefunden.<sup>163-167</sup>

Organometallierungsreaktionen an Diazomethan können generell zu drei Strukturisomeren führen, wobei Verknüpfungen sowohl über Kohlenstoff oder Stickstoff in der Eigenschaft als Brückenkopf als auch ein gestrecktes 1,3-substituiertes Isomer denkbar sind.



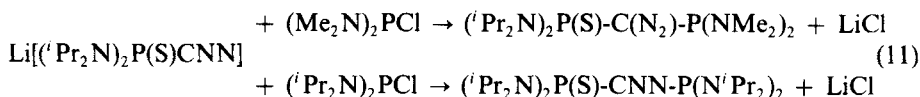
Umsetzungen von derivatisiertem Diazomethan,  $R_nECHNN$  oder  $M[R_nECNN]$ , führen entsprechend Gl. (9) und (10) im allgemeinen zu substituierten Diazomethanen **26**. Verändert man die Reaktionsbedingungen, kann diese Synthesevariante auch zu dem Isocyanamin **28** führen.



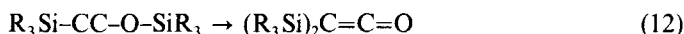
Nitrilimine **27** wurden zunächst nur als reaktive Zwischenstufen diskutiert. Jedoch abhängig von der Natur des Diazomethan-Lithiumsalzes und des Elektrophilen können Reaktionen entsprechend Gl. (10) auch zu den *C,N*-substituierten Isomeren führen. So gelang es, destillierbare *C,N*-bis-silylierte Nitrilimine, die zum entsprechenden Carbo-diimid photoisomerisieren, darzustellen.<sup>174</sup>

Die hohe Sensibilität von 1,3-ambidenten Diazomethanid-Anionen bei Umsetzungen mit Elektrophilen soll anhand Gl. (11) demonstriert werden. Bereits eine geringfügige Variation des Restes R im Amino-chlorphosphin kann die Orientierung der Reaktion völlig verändern.<sup>175-177</sup>

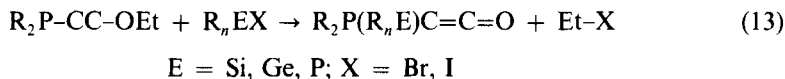
*C*-Phosphinyl-*N*-silyl-nitrilimine isomerisieren in Abhängigkeit von den Resten R am Silicium (R = Me) bei Raumtemperatur langsam zu den *C*-substituierten Diazomethan-Derivaten. Für R = Ph sind diese stabil. Unter photochemischen Bedingungen wird eine Isomerisierung zum Carbodiimid beobachtet.<sup>177</sup>



Keten unterliegt unter photochemischen Bedingungen der Isomerisierung zum Hydroxyacetylen.<sup>178</sup> Für Silylketenide  $[\text{Me}_3\text{SiCCO}]^-$  wird eine Acetylenolat-Struktur angenommen. Die weitere Silylierung dieses Anions führt in Abhängigkeit von den Resten R am Silicium zum substituierten Keten<sup>179</sup> oder bei sterisch anspruchsvollen Substituenten zum 1,3-Bis(triorganosilyl)-acetylenol. Dieses Isomer lagert sich leicht zum Keten um.<sup>180</sup>



Als Beispiele für die Acetylenol-Struktur lassen sich auch *C*-Organoelement-*O*-alkyl-Vertreter nennen, die ebenfalls unter relativ milden Bedingungen einer Umlagerung zum Keten unterliegen.<sup>181,182</sup> Reaktionen mit Organoelementhalogeniden führen entsprechend Gl. (13) direkt zum Keten.<sup>183</sup>



Für Anionen des Typs  $[\text{Me}_3\text{SiCCS}]^-$  ist eine Acetyleniolat-Struktur anzunehmen; die weitere Silylierung führt zu dem 1,3-substituierten Acetyleniolat-Derivat, welches sich dann bei 120 °C zum Thioketen umlagert.<sup>184</sup>

Brückenkopfverknüpfung ist nach bisherigem Stand der Kenntnisse auch für Bis(organoelement)-dicyanmethanide charakteristisch.<sup>104</sup>

### 3.2. Molekulare Pseudochalkogene

Als molekulare Pseudochalkogene  $\text{Y}_2$  lassen sich Tetracyanoethen  $(\text{NC})_2\text{C=C(CN)}_2$ ,<sup>185</sup> Azocarbodinitril  $\text{NCN=NCN}$ ,<sup>186,187</sup> Tricyanoethanimin  $(\text{NC})_2\text{C=NCN}$ <sup>188</sup> und als gemischte Chalkogen-pseudochalkogene Carbonyldicyanid  $\text{O=C(CN)}_2$ ,<sup>189</sup> Nitrosylcyanid  $\text{O=NCN}$ ,<sup>190</sup> Ethendion  $\text{O=CCO}$ <sup>191</sup> und Ethendithion  $\text{S=CCS}$ <sup>192</sup> auffassen. Ähnlich dem Übergang Sauerstoff-Schwefel-Selen kann sich auch die Zusammensetzung der Pseudochalkogene von  $\text{Y}_2$  nach  $\text{Y}_n$  ( $n \geq 2$ ) verändern, so daß auch Triisendodekacarbonyl  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  als Pseudochalkogen  $\text{Y}_3$  angesprochen werden kann.

Wie molekularer Sauerstoff stellen auch Tetracyanoethen und Azocarbodinitril Oxidationsmittel dar, die z. B. unter Bildung des mit dem Superoxid  $\text{O}_2^-$  vergleichbaren Radikalanions  $\text{Y}_2^-$  Iodid in Iod überführen.<sup>187,193,194</sup> Gleichfalls, die Entstehung des genannten Radikalanions eingeschlossen, ist Tetracyanoethen in der Lage elektropositive Metalle (K, Mg, Al, Zn, Cu) zu oxidieren.<sup>193</sup>



In Analogie zum Singulett-Sauerstoff  $^1\text{O}_2$  sind Tetracyanoethen,<sup>185</sup> Azocarbodinitril,<sup>186,187</sup> Tricyanoethanimin,<sup>188</sup> Carbonyldicyanid<sup>195</sup> und Nitrosylcyanid<sup>190</sup> durch eine ausgeprägte Dienophilie gekennzeichnet.



Interessant ist auch der Vergleich von Tetracyanoethylenoxid mit Ozon. Diese Verbindung ist zum einen in der Lage, Elemente wie Stickstoff oder Schwefel unter Übertragung der  $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe zu oxidieren und sie reagiert zum anderen mit Olefinen zu Fünfringsystemen, die eine mit Ozoniden vergleichbare Struktur aufweisen ([Gl. 15]).

Der Pseudochalkogencharakter von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ <sup>37</sup> soll in Abb. 6 anhand der Reaktivität dieser Spezies parallel zu der des Elements Schwefel demonstriert werden.

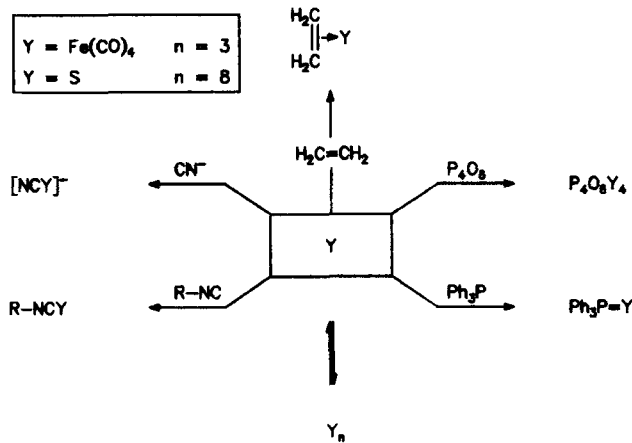


Abbildung 6. Pseudochalkogencharakter von Tetracyanoethylenoxid.

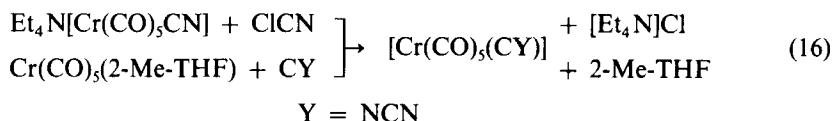
### 3.3. Kovalente Pseudochalkogenderivate

Aus dem Bereich kovalenter Verbindungen liegt eine ganze Reihe von Untersuchungen vor, die den sauerstoffanalogen Charakter der  $\text{NCN}$ - und  $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppen unterstreichen. Eine Fülle von Argumenten für die  $\text{C}(\text{CN})_2$ -O-Analogie hat insbesondere Wallenfels herausgearbeitet.<sup>196</sup>

Von großem Interesse sind zunächst die mit Dicyan<sup>197</sup> isomeren Molekel Cyanisocyan  $\text{CNCN}$  und Diisocyan  $\text{CNNC}$ , die als Pseudochalkogenderivate des Kohlenmonoxids  $\text{CY}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{NCN}, \text{NNC}$ ) aufgefaßt werden können.

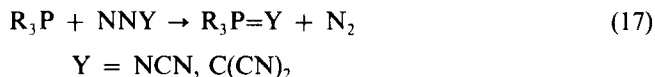
In Analogie zur  $\text{CO}$ -Eliminierung aus Norbornadienon wurde ausgehend von einem entsprechenden Stickstoff-Analogon ein Molekül synthetisiert, für das die Cyanisocyan-Struktur  $\text{CNCN}$  nachgewiesen wurde.<sup>198-200</sup> Die Synthese der genannten Verbindung, koordiniert als Ligand am Metall, war zuvor Fehlhammer mit der Darstellung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCN})$  aus Cyano-pentacarbonyl-chromat(0) und Chlorcyan gelungen.<sup>201</sup> Der gleiche Komplex läßt sich auch durch Umsetzung des freien Liganden (Cyanisocyanid) mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5(2\text{-Me-THF})$  synthetisieren. Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen wird hier jedoch die Bildung von zwei Konstitutionsisomeren nahegelegt, die sich dahingehend unterscheiden, daß der Ligand end-on einmal über Kohlenstoff und zum

anderen über Cyan-Stickstoff gebunden ist.<sup>202</sup>

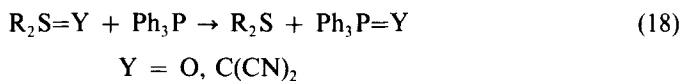


Durch Umsetzung von Metallcarbonyl-Anionen mit 1,1-Dichloro-2,2-dicyano-ethylen konnte Dicyanovinyliden  $\text{C}=\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2$ ) stabilisiert am Komplex erzeugt werden. In Anbetracht der  $\text{C}(\text{CN})_2$ -O-Analogie läßt sich dieses Molekül gleichermaßen als Pseudochalkogenhomologes des Kohlenmonoxids ansprechen.<sup>203</sup>

Verbindungen wie Cyanazid  $\text{NNCN}$ <sup>204</sup> und Dicyanodiazomethan  $\text{NNC}(\text{CN})_2$ <sup>205</sup> verhalten sich wie Distickstoffoxid-Analoga  $\text{NNY}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ). Sie sind in der Lage, unter Abgabe von  $\text{N}_2$  beispielsweise Phosphine zu Phosphinpseudochalkogeniden des Typs  $\text{R}_3\text{PY}$  zu oxidieren.



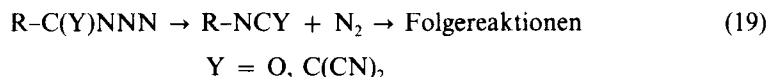
Neben den Phosphinpseudochalkogeniden  $\text{R}_3\text{PY}$  sind mit  $\text{OSNCN}$ ,<sup>206</sup>  $\text{F}_2\text{S}(\text{O})\text{NCN}$ ,<sup>207</sup>  $\text{Me}_2\text{SY}$  ( $\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ )<sup>208</sup> und  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NCN}$ <sup>209</sup> Pseudochalkogenderivate von Schwefeldioxid, Sulfurylfluorid, Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon beschrieben. Bei Umsetzungen der Schwefelverbindungen  $\text{R}_2\text{SY}$  mit Phosphinen konnte sowohl für  $\text{Y} = \text{O}$  als auch für  $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2$  ein Chalkogen- bzw. Pseudochalkogentransfer vom Schwefel zum Phosphor nachgewiesen werden.<sup>210</sup>



Für das Element Stickstoff wurden mit den Yliden des Typs  $\text{R}_3\text{NY}$  ( $\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) Pseudochalkogenverbindungen bekannt, die man in diesem Zusammenhang den homologen Aminoxiden zurechnen kann. Parallel zum Oxidationsvermögen von Aminoxiden ( $\text{Y} = \text{O}$ ) gegenüber Phosphinen ist für  $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2$  Transylidierung [siehe Gl. (18)] nachgewiesen.<sup>211</sup>

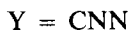
Für zahlreiche Carbonsäure-Derivate lassen sich ebenfalls, wie am Beispiel Cyanamid demonstriert werden soll— $\text{RC}(\text{NCN})\text{Cl}$ ,<sup>212</sup>  $\text{RC}(\text{NCN})\text{OR}$ ,<sup>213-215</sup>  $\text{RC}(\text{NCN})\text{NH}_2$ ,<sup>216</sup>  $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{CN})\text{R}$ ,<sup>215,217</sup>  $\text{Na}[\text{RC}(\text{O})\text{NCN}]$ <sup>218</sup> und  $\text{Na}[\text{RC}(\text{NCN})\text{NCN}]$ <sup>214</sup>—homologe Pseudochalkogenvertreter anführen.

Von besonderem Interesse erscheinen Umlagerungsreaktionen, in die anstelle des Chalkogens Pseudochalkogengruppen einbezogen werden. In diesem Zusammenhang möchten wir den Curtius-Abbau von Carbonsäureaziden  $\text{RC}(\text{Y})\text{NNN}$ <sup>219</sup> ( $\text{Y} = \text{O}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) nennen, der zu Isocyanaten ( $\text{Y} = \text{O}$ ) bzw. zu Dicyanoketenimininen ( $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2$ ) führt.



Weiterhin unterliegen gemischte Carbonsäureester des Typs  $\text{RC}(\text{Y})\text{OR}'$  ( $\text{Y} = \text{S}$ ,<sup>220</sup>  $\text{NCN}$ <sup>214</sup>) bei Temperaturerhöhung leicht einer Isomerisierung unter Ausbildung einer

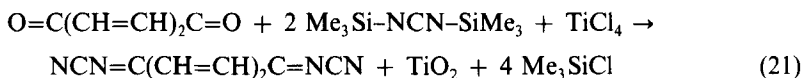
C=O-Doppelbindung. Vergleichbare Umlagerungsreaktionen sind sicher auch für  $Y = \text{CNN}$  zu erwarten. So gelang, nachdem Verbindungen des Typs  $X_2C=Y$  ( $Y = \text{CCO}, \text{CNN}$ )<sup>221</sup> kürzlich matrixisoliert wurden, zumindest der kinetische Nachweis einer 1,3-C-O-Silylverschiebung in  $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -silylketonen, die hier als Pseudochalkogen-carbonsäure-silyester anzusprechen sind.<sup>222</sup>



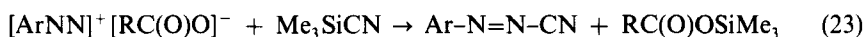
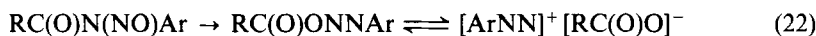
Interessant ist auch, daß Acylgruppen  $\text{RC}(Y)-$  ( $Y = \text{O}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) unabhängig von  $Y$ , wenn man von einigen strukturellen Besonderheiten absieht, nahezu das gleiche acylo trope Tautomerieverhalten zeigen. Am Beispiel von u.a. *O*-acylierten Acetylacetonen, bestimmte Isomere vorausgesetzt, konnte in jedem Fall der schnelle Wechsel der *O*-Substituenten  $\text{RC}(Y)-$  zwischen beiden Sauerstoff-Atomen nachgewiesen werden.<sup>212,223</sup>

Unter Nutzung der  $\text{O-NCN-C}(\text{CN})_2$ -Analogie erschloß Hünig die neue Verbindungsklasse der *N,N'*-Dicyanochinodiiimine [DCNQI] und später die der Benzolbis(diazocyanide), die als Acceptorkomponenten elektrisch leitfähiger Charge-Transfer-Komplexe besonderes Interesse finden.<sup>224-226</sup>

Ausgehend von chinoiden bzw. heterochinoiden Systemen gelang der direkte  $\text{O-NCN-}$ Austausch durch Umsetzung der Carbonylgruppe mit Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid in Gegenwart von Titan tetrachlorid.<sup>224,227</sup>



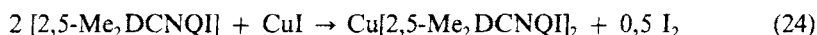
Die erwähnten Benzol-bis(diazocyanide) können aus entsprechenden Carbonsäure-*N*-nitroso-arylamiden durch thermische Umlagerung zu den Aryldiazoestern in Anwesenheit von Trimethylsilylcyanid in guten Ausbeuten gewonnen werden.<sup>226</sup>



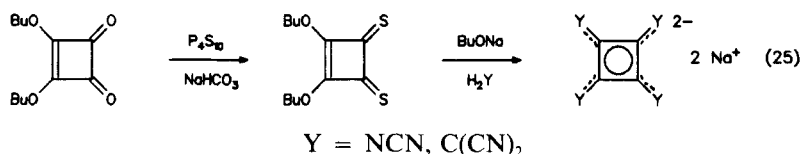
Erwartungsgemäß zeigen [DCNQI] und die bereits früher untersuchten Tetracyanochinodimethane [TCNQ]<sup>228</sup> ähnliches Verhalten. Sie bilden mit Tetrathiafulvalen Charge-Transfer-Komplexe mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Durch einen Vergleich der Redoxpotentiale  $E_1$  und teilweise  $E_2$  homologer chinoider Systeme ließ sich die enge Verwandtschaft der Gruppen  $\text{CY}$  mit  $Y = \text{O}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$  auch quantifizieren.<sup>229</sup>

Vergleichende Röntgenstrukturuntersuchungen an 9,10-Anthrachinon-Derivaten ( $\text{C}=\text{Y}; Y = \text{O}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) zeigen aber auch Grenzen der unbedingten Vergleichbarkeit dahingehend, daß die räumliche Spezifik der jeweiligen Pseudochalkogengruppe sterische Veränderungen im Gesamtmolekül hervorrufen kann. Während man für  $Y = \text{NCN}$  ein ebenes Molekül findet, kommt es im Fall von  $Y = \text{C}(\text{CN})_2$ , bedingt durch Wechselwirkungen zwischen den CN-Gruppen und H-Atomen an den äußeren Sechsringen, zu einer Abwinklung sowohl der äußeren Sechsringe als auch der beiden Dicyanmethylen-Einheiten. Die resultierende Abweichung von der Planarität kommt schließlich in einem veränderten Redoxverhalten dieser Spezies zum Ausdruck.<sup>230</sup>

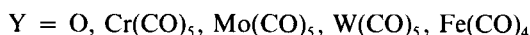
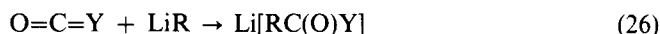
Für 2,5-Dimethyl-*N,N'*-dicyanochinodiimin [2,5-Me<sub>2</sub>DCNQI] ist ein Radikalanion-Kupfersalz beschrieben worden, das durch eine extrem hohe elektrische Leitfähigkeit charakterisiert ist. Für diese Leitfähigkeit sind dabei wahrscheinlich nicht die verzerrt tetraedrisch *N*-koordinierten Kupfer-Ionen (Cu-Cu-Abstand 388 pm) sondern die Stapel der planaren  $\pi$ -Elektronensysteme der Chinodiimin-Liganden verantwortlich.<sup>231</sup>



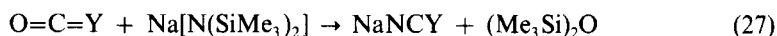
Nicht unerwähnt bleiben sollten in diesem Zusammenhang die Chalkogeno- und Pseudochalkogeno-kohlenstoff-Dianionen [C<sub>n</sub>Y<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (Y = O, S, NCN, C(CN)<sub>2</sub>), die, bezogen auf Y, sowohl als homogene als auch als gemischte Verbindungen bekannt sind.<sup>232</sup> Nur beispielhaft soll hier die Synthese NCN- und C(CN)<sub>2</sub>-modifizierter Quadrata aus dem entsprechenden Dibutylester der Quadratsäure angeführt werden [Gl. (25)].<sup>233-235</sup>



Den Umstand berücksichtigend, daß bestimmte Metallkomplex-Fragmente als O-analog aufgefaßt werden können, lassen sich ausgewählte Carbonyle M(CO)<sub>n</sub> als Kohlenstoffpseudochalkogenide O=C=Y (Y = O, Cr(CO)<sub>5</sub>, Mo(CO)<sub>5</sub>, W(CO)<sub>5</sub>) ansehen. Tatsächlich kann man Reaktionen finden, in denen die genannten Koordinationsverbindungen formal wie CO<sub>2</sub> reagieren. So werden Lithiumorganyle ohne CO-Abspaltung und unter Bildung von Carboxylaten des Typs Li[RC(O)Y] glatt addiert.<sup>236-238</sup>



Auch bei Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid, hier wird die Bildung von Cyanat beobachtet, ist ein vergleichbares Verhalten zu registrieren (Kap. 3.4.).

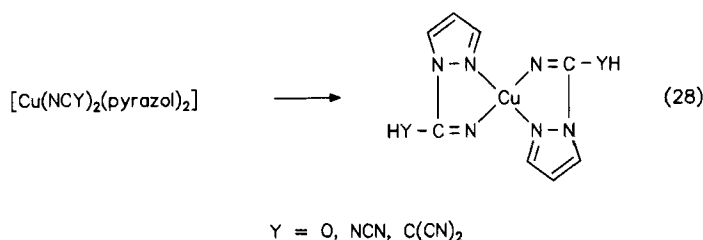


### 3.4. Pseudochalkogenocyanate

Die klassischen Pseudohalogenide werden u.a. durch die linearen Chalkogenocyanate NCY<sup>-</sup> (Y = O, S, Se) repräsentiert; diesen kann man die ebenen Pseudochalkogenocyanate NCY<sup>-</sup> (Y = NCN, C(CN)<sub>2</sub>) an die Seite stellen. Eingehende Untersuchungen, vor allem zur Ambidenz der Pseudochalkogenocyanate Dicyanamid und Tricyanmethanid, lassen enge Beziehungen in Reaktivität und Komplexverhalten beider Liganden zu Cyanat und Thiocyanat erkennen. Entsprechend der am Cyano-Stickstoff stärker lokalisierten Ladung stellt dieses das deutlich bevorzugte Ligatoratom dar. In Abb. 7 sind die mit Cyanat korrespondierenden Verhaltensmuster zusammengestellt.<sup>20</sup>

**Abbildung 7. Parallelen im Reaktionsverhalten von Chalkogeno- und Pseudochalkogenocyanaten  $\text{NCY}^-$ .**Y = O, NCN, C(CN)<sub>2</sub>

Formal das gleiche Verhalten zeigen Chalkogeno- und Pseudochalkogenocyanate  $\text{NCY}^-$  (Y = O, NCN, C(CN)<sub>2</sub>) gegenüber Pyrazol in der Koordinationssphäre von Kupfer(II). Hier erfolgt ein nucleophiler Angriff der anionischen Liganden am Imino-Stickstoff des Pyrazols unter Knüpfung einer C-N-Bindung [Gl. (28)].<sup>239-241</sup>



Die enge Verwandtschaft zwischen den Chalkogeno- und Pseudochalkogenocyanaten  $\text{NCY}^-$  gründet sich sicher auf ähnlichen physikalischen Ligandenparametern. So kann man den ESCA-Daten nach von einer vergleichbaren Ladungsdichte an den terminalen Stickstoffatomen ausgehen (Tabelle 10). In den jeweiligen Ionen werden außerdem ähnliche NC-Atomabstände gemessen, wobei diese stets kürzer als die CY-Bindungslängen sind. Anführen lassen sich weiterhin vergleichbare Ligandenfeldstärken (10 Dq  $\text{NCY}^-$ , Y: C(CN)<sub>2</sub> > NCN > O)<sup>17</sup> und Ähnlichkeiten im trans-Einfluß der anionischen Liganden.

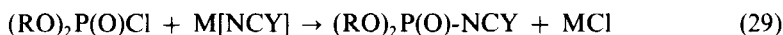
Daneben gibt es natürlich auch Differenzierungen, die u.a. darin zum Ausdruck kommen, daß Pseudochalkogenocyanate stärker zur Brückenbildung neigen.<sup>16,17</sup> Sie sind, wie vergleichende ESCA-Untersuchungen an homologen Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen zeigen, durch eine relativ geringere  $\sigma$ -Donoraktivität gekennzeichnet.<sup>245</sup>

Auch gegenüber Hauptgruppenelementen wird bei den Cyanaten  $\text{NCY}^-$  (Y = O, NCN, C(CN)<sub>2</sub>) einheitlich eine Bevorzugung von Cyano-Stickstoff beobachtet. Im Einklang mit der höheren Elektronendichte erfolgt der nucleophile Angriff an beispielsweise Phosphorsäureesterchloriden offensichtlich ausschließlich über das bezeichnete N-Atom unter Bildung der "Isopseudochalkogenocyanate". Das zweite mögliche Isomer kann in einer Aufbaureaktion aus dem Chalkogeno- bzw. parallel dazu aus dem Pseudochalkogenophosphat  $\text{M}[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Y}]$  durch Umsetzung mit Halogenocyan

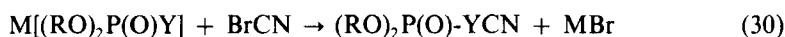
**Tabelle 10.** Ligandenparameter von Chalkogeno- und Pseudochalkogenocyanaten

Anion	Atomabstände		NC-N-1s-Bindungsenergie [eV]	Lit.
	NC	C=Y [pm]		
[NC=O] <sup>-</sup>	119	123	397,9	242,243
[NC=NCN] <sup>-</sup>	116,9	130,9	398,8	87,244
[NC=C(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	115,1	141,1	399,1	88,244

gewonnen werden.



**29**



**30**



Bei gleichen Resten R sind die jeweiligen Isomertypen bei homologen Vertretern in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren durch fast gleiche chemische Verschiebungen, die zumindest teilweise auf die sauerstoffähnlichen Einflüsse der Gruppen NCN und C(CN)<sub>2</sub> rückführbar sind, ausgezeichnet. Außerdem wird beim Vergleich der Spektren der Isomere **30** und **29** stets in dieser Folge eine signifikante Hochfeldverschiebung registriert, die im Einklang steht mit der zunehmenden Abschirmung des Phosphors, ausgehend von isolierten Element-Dreifachbindungen in 3-Stellung P-Y-C≡N, durch das kumulierte Doppelbindungssystem P-N=C=Y (Y = O,<sup>77,246</sup> NCN,<sup>92,93</sup> C(CN)<sub>2</sub><sup>93</sup>).

Organische Derivate der Pseudochalkogenocyanate sind, mit Ausnahme der Organodicyanamide RN(CN)<sub>2</sub>,<sup>247-249</sup> bisher nur wenig untersucht.

Phenylcyanocarbodiimid als Vertreter des Bindungstyps R-NCY (Y = NCN) konnte durch Umsatz des entsprechenden Isocyaniddichlorids mit Dinatriumcyanamid erhalten werden. Das zweite Strukturisomer—Phenylidicyanamid R-YCN (Y = NCN)—ist durch Reaktion des entsprechend substituierten Cyanamids mit BrCN synthetisierbar.<sup>91</sup>



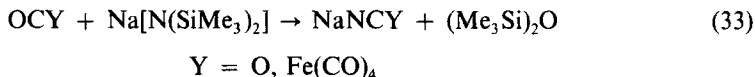
Für Organotricyanmethanide R-YCN (Y = C(CN)<sub>2</sub>),<sup>249-251</sup> darstellbar aus den substituierten Dicyanmethaniden durch Einführung einer weiteren CN-Gruppe, sind ebenfalls nur wenige Beispiele bekannt. Als Vertreter der isomeren Dicyanoketenimine RNCC(CN)<sub>2</sub> soll hier ein am Komplex stabilisiertes *t*-Butyl-Derivat genannt werden. Die Darstellung erfolgte, ausgehend vom entsprechenden Isonitril, durch Reaktion mit Dicyanodiazomethan.<sup>251</sup>

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß auch Cyanometallate [NCM(CO)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (M = Cr, Mo, W, Fe) als Pseudochalkogenocyanate ansprechbar sind. Diese Annahme

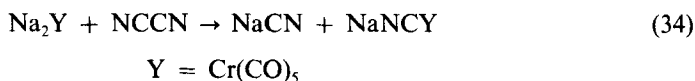


ist nicht zuletzt auf den chalkogenanalogen Charakter der Gruppen  $M(\text{CO})_n$  zurückzuführen. In der Praxis sind dann tatsächlich zahlreiche Parallelen, sowohl Verbindungstypen als auch Reaktivität betreffend, zwischen Chalkogeno- und komplexen Pseudochalkogenocyanaten zu erkennen.

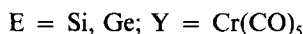
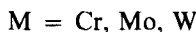
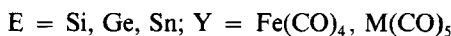
Zunächst gibt es mit  $\text{HNCY}$  und  $M[\text{NCY}]$  Verbindungstypen, die mit Isocyansäure und Cyanat korrespondieren. Für diese Cyanate sind zumindest teilweise parallele Bildungsweisen bekannt. So reagiert  $\text{OCY}$  ( $Y = \text{O}$ ) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in einer mehrschichtigen Reaktion u.a. zu Cyanat und Siloxan.<sup>252</sup> Formal gleiches Reaktionsverhalten wird beobachtet, wenn man  $\text{OCY}$  ( $Y = \text{Fe}(\text{CO})_4$ ) mit dem genannten Amid reagieren läßt.<sup>44</sup>



Als zweites Beispiel sei erwähnt, daß Dicyan in alkalischer Lösung zu Cyanid und Cyanat disproportioniert. Vergleichbares ist auch für das Verhalten von Dicyan gegenüber  $\text{Na}_2\text{Y}$  ( $Y = \text{Cr}(\text{CO})_5$ ) bekannt. Auch hier findet eine Disproportionierung zu Cyanid und "Cyanat" statt.<sup>253</sup>



Interessant ist weiter, daß Organometallierung (auch die Umsetzung der Metallcarbonyle mit Organometallisocyaniden) dieser Cyanometallate zu Verbindungen führt, die dem Typ nach einem über Stickstoff gebundenem Organometallisocyanat  $\text{R}_3\text{E-NCY}$  entsprechen.<sup>43,44,254</sup> Bringt man schließlich die genannten Ionen mit Halogeniden  $\text{ECl}_4$  ( $E = \text{Si}, \text{Ge}$ ) oder  $\text{ECl}_6^{2-}$  ( $E = \text{Sn}$ ) zur Reaktion, so wird als einziges Reaktionsprodukt ein Salz des komplexen Anions  $[\text{E}(\text{NCY})_6]^{2-}$ , etwa vergleichbar mit  $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ ,<sup>255</sup> isoliert.<sup>256</sup>

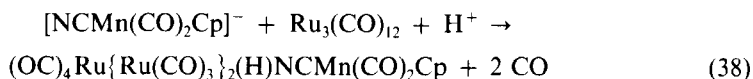
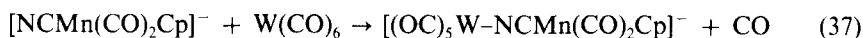


Vergleichbare Reaktionen, die vom Typ her als Halogen-Pseudohalogen-Austauschreaktionen zu klassifizieren sind, wurden u.a. für Acyl-<sup>257</sup> und Sulfonylchloride,<sup>258</sup> für Boran-,<sup>259</sup> Phosphin- und Arsinchloride<sup>260</sup> beschrieben. Radikalische Alkylierungen finden ebenfalls am Cyano-Stickstoff statt.<sup>261</sup>

In der Literatur ist schließlich mit  $[\text{Mn}(\eta\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{NCSiMe}_3]$  eine Verbindung bekannt geworden, die dem Typ nach einem Fulminat  $\text{Me}_3\text{Si-CNY}$  zugeordnet werden kann. Innerhalb mehrere Tage lagert sie sich zu  $[\text{Mn}(\eta\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3]$  um.<sup>262</sup>

Cyanometallate können ihrerseits in Analogie zum Cyanat selbst als "Ligand" fungieren. So sind Reaktionen von  $[\text{NCMn}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$  mit Metallcarbonylen unter Substitution von  $\text{CO}$  bekannt, wobei das Pseudochalkogenocyanat ein- [Gl. (37), (39)] oder

zweizählig [Gl. (38)] über Stickstoff am Metall koordiniert wird.<sup>263</sup>



### 3.5. Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen

Eindrucksvoll zeigt sich die Chalkogen-Pseudochalkogen-Analogie, wenn man die Reaktivitäten der Ionen  $\text{Y}^{2-}$  und  $\text{YH}^-$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) gegenüber ausgewählten Nichtmetallderivaten—Oxiden, Sulfiden, Halogeniden, Amiden, Alkoxiden, Aroxiden—für die jeweiligen Spezies miteinander vergleicht. Diese Reaktionen führen zu sogenannten Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen der eingesetzten Nichtmetalle. Verbindungen dieses Typs sind für  $\text{Y} = \text{NCN}$  und  $\text{C}(\text{CN})_2$  aber auch für andere Pseudochalkogengruppen zahlreich in der Literatur bekannt (Tabelle 11).

Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen sind im allgemeinen durch eine hohe Stabilität gekennzeichnet, durch geringe Basizität und enge strukturelle Beziehungen zu den homologen Chalkogeno-Anionen. Die Bindungsverhältnisse lassen sich, wie hier am Beispiel von Cyanamidoacetat demonstriert wurde, durch mesomere Grenzstrukturen unter Einbeziehung der Pseudochalkogengruppe beschreiben [Gl. (40)].

IR-, ESCA- und Molekülstrukturdaten zeigen, daß Chalkogen und Pseudochalkogen gleichermaßen in das Bindungssystem der modifizierten Anionen einbezogen werden, dabei sind  $\text{NCN}$  und  $\text{C}(\text{CN})_2$  insgesamt stärker als die Chalkogene Sauerstoff oder Schwefel zur Ladungsdichteübernahme befähigt. Die Ladung wird, wie partielle Elektronegativitäts-Ausgleichsrechnungen für die Systeme Carboxylat, Sulfonat und Phosphinat zeigen, an den terminalen Stickstoff-Atomen angereichert (Tabelle 12).<sup>294</sup>

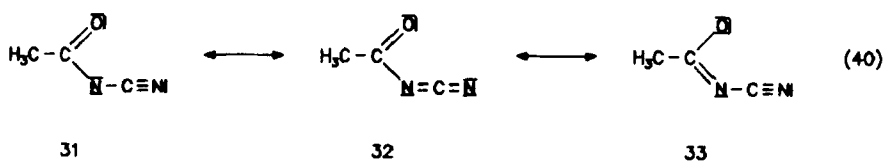
Den Berechnungen (Tabelle 12) lassen sich die Aussagen entnehmen, daß in den angeführten Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen  $[\text{R}_n\text{E}(\text{O})\text{Y}]^-$  ( $\text{Y} = \text{NCN}, \text{C}(\text{CN})_2$ ) eine Ladungsverteilung mit zunehmenden Anteilen in der Abstufung Amid-N oder Methanid-C, O, Cyano-N, hingegen für  $[\text{R}_n\text{E}(\text{S})\text{Y}]^-$  ( $\text{Y} = \text{NCN}$ ) in der Abstufung S, Amid-N, Cyano-N zu erwarten ist.

Tatsächlich werden diese Vorstellungen für Verbindungen der diskutierten Typen durch ESCA-Daten dahingehend gestützt, daß Cyano-Stickstoff als das Zentrum der negativen Ladung ausgewiesen wird.<sup>295-297</sup> Für Phosphate  $[\text{PO}_{4-n}(\text{NCN})_n]^{3-}$  und  $[\text{PO}_{3-n}\text{S}(\text{NCN})_n]^{3-}$  ließ sich auf der Grundlage der  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Banden in den IR-Spektren nachweisen, daß  $\text{NCN}$  insgesamt stärker als Sauerstoff und Schwefel zur Ladungsdichteübernahme befähigt ist. So ist für  $[\text{PO}_{4-n}(\text{NCN})_n]^{3-}$  ( $n = 1-3$ ) mit steigendem  $n$  eine Zunahme des CN-Dreifachbindungsanteils aufgrund des stattfindenden Ladungsausgleichs—zuletzt ist nur noch ein Sauerstoff-Atom vorhanden—zu verzeichnen. Beim Vergleich von  $[\text{PO}_3(\text{NCN})]^{3-}$  mit  $[\text{PO}_2\text{S}(\text{NCN})]^{3-}$  hingegen wird eine Abnahme des Dreifachbindungsanteils registriert, weil durch Einführung des weniger elektronegativen Schwefels eine stärkere Ladungsverschiebung zum Pseudochalkogen erfolgt.<sup>283,298</sup>

Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen, berücksichtigt man die diskutierte Ladungsverteilung und die Differenziertheit der nucleophilen Zentren, lassen im Vergleich zu den

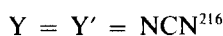
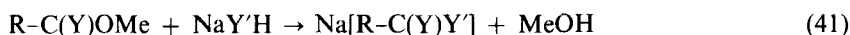
Tabelle 11. Typische Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen

Typ Y = O, S	Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen		
	Y = NCN	Y = C(CN) <sub>2</sub>	Y andere
Cyanat [NCY] <sup>-</sup>	[NCY] <sup>-6</sup>	[NCY] <sup>-264</sup>	[NC(PCN)] <sup>-26</sup> [NCFe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-44</sup> [NCCr(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-43</sup>
Carbonat [CY <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	[CY <sub>3</sub> ] <sup>2-293</sup> [COY <sub>2</sub> ] <sup>2-293</sup> [CS <sub>2</sub> Y] <sup>2-265</sup>	[CY <sub>3</sub> ] <sup>2-266</sup> [COY(NCN)] <sup>2-278</sup> [CS <sub>2</sub> Y] <sup>2-267</sup> [CSOY] <sup>2-268</sup>	
[ROCY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[ROCOY] <sup>-269</sup> [ROCY <sub>2</sub> ] <sup>-270</sup>	[ROC(NCN)Y] <sup>-270</sup> [ROCY <sub>2</sub> ] <sup>-270</sup>	[ROC(O)CNN] <sup>-271</sup>
[R <sub>2</sub> NCY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> Carboxylat [RCY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[R <sub>2</sub> NCY <sub>2</sub> ] <sup>-270</sup> [RC(O)Y] <sup>-218</sup> [RCY <sub>2</sub> ] <sup>-214</sup>	[R <sub>2</sub> NC(NCN)Y] <sup>-270</sup> [RC(O)Y] <sup>-272</sup>	[RC(O)Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-273</sup> [RC(O)Cr(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-37</sup>
Nitrat [NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> Nitrit [NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>2</sub> Y] <sup>-274</sup>	[NO <sub>2</sub> Y] <sup>-275</sup> [NOY] <sup>-276</sup> [NY <sub>2</sub> ] <sup>-277</sup>	
Sulfat [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Sulfit [SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> Sulfonat [RSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> Phosphat [PY <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	[SO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> ] <sup>2-278</sup> [SOY <sub>2</sub> ] <sup>2-278</sup> [RSO <sub>2</sub> Y] <sup>-279</sup> [PO <sub>4-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>3-281</sup> [PO <sub>3-n</sub> SY <sub>n</sub> ] <sup>3-283</sup> [PS <sub>4-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>3-284</sup>	[SO <sub>2</sub> Y] <sup>2-304</sup> [RSO <sub>2</sub> Y] <sup>-272,280,296</sup> [PO <sub>3</sub> Y] <sup>3-282</sup>	
[P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup> [P <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>5-</sup> [(RO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[P <sub>2</sub> O <sub>7-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>4-281</sup> [P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Y] <sup>5-285</sup> [(RO) <sub>2</sub> P(O)Y] <sup>-145</sup>	[P <sub>2</sub> O <sub>7-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>4-282</sup> [(RO) <sub>2</sub> P(O)Y] <sup>-104</sup>	[(RO) <sub>2</sub> P(O)CNN] <sup>-286</sup> [(RO) <sub>2</sub> P(O)CCO] <sup>-287</sup>
Phosphimat [P <sub>3</sub> (NH) <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> Phosphinat [R <sub>2</sub> PY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[P <sub>3</sub> (NH) <sub>3</sub> O <sub>6-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>3-</sup> [R <sub>2</sub> P(O)Y] <sup>-289</sup> [R <sub>2</sub> P(S)Y] <sup>-289</sup>	[P <sub>3</sub> (NH) <sub>3</sub> O <sub>6-n</sub> Y <sub>n</sub> ] <sup>3-288</sup>	[R <sub>2</sub> P(O)PCN] <sup>-290</sup> [R <sub>2</sub> P(S)PCN] <sup>-290</sup> [R <sub>2</sub> P(O)Mo(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-291</sup> [R <sub>2</sub> P(S)Mo(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-292</sup>
Phosphonat [R(RO)PY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[R(RO)P(O)Y] <sup>-145</sup> [RP(O)Y <sub>2</sub> ] <sup>2-145</sup>		



homologen Chalkogeno-Anionen gegenüber Elektrophilen oder Übergangsmetallionen eine formal gleiche Reaktionsweise erwarten. Tatsächlich sollte in Abhängigkeit vom Charakter der Reaktionspartner und den Versuchsbedingungen die Bildung unterschiedlicher Isomere möglich sein.

*3.5.1. Pseudochalkogenocarboxylate* Zur Chemie der Pseudochalkogenocarboxylate liegen bisher nur relativ wenige Untersuchungen vor. Verbindungen dieses Typs lassen sich aus den Carbonsäurechloriden, besser jedoch aus den Carbonsäureestern darstellen.



Cyanamidocarboxylate können als 1,3,5-ambidente Anionen aufgefaßt werden. Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen in den IR-Spektren  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Banden um  $2170 \text{ cm}^{-1}$ , so daß von einer Einbeziehung der Pseudochalkogengruppe in das mesomere Bindungssystem des Anions auszugehen ist. Partielle Elektronegativitäts-Ausgleichsrechnungen (Tabelle 12) legen für Ionen dieses Typs nahe, daß die negative Ladung delokalisiert ist, jedoch die Atome Amid-N, O, Cyano-N in dieser Reihenfolge zunehmend größere Anteile der negativen Ladung tragen. ESCA-Messungen, am Beispiel  $\text{M}[\text{PhOCH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NCN}]$  durchgeführt,<sup>296</sup> stützen diese Berechnungen.

Tatsächlich verhalten sich Cyanamidocarboxylate gegenüber Elektrophilen oder Übergangsmetallionen als 1,3,5-ambidente Anionen in einer Weise, die mit den zuvor getroffenen Feststellungen übereinstimmen. So verlaufen Reaktionen mit Organometallhalogeniden über Cyano-Stickstoff, mit Methylierungsmitteln in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen hingegen über Amid-Stickstoff ( $\text{M} = \text{Ag}; \text{MeI}, \text{MeCN}$ ) oder

**Tabelle 12.** Ladungsverteilung in ausgewählten Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen

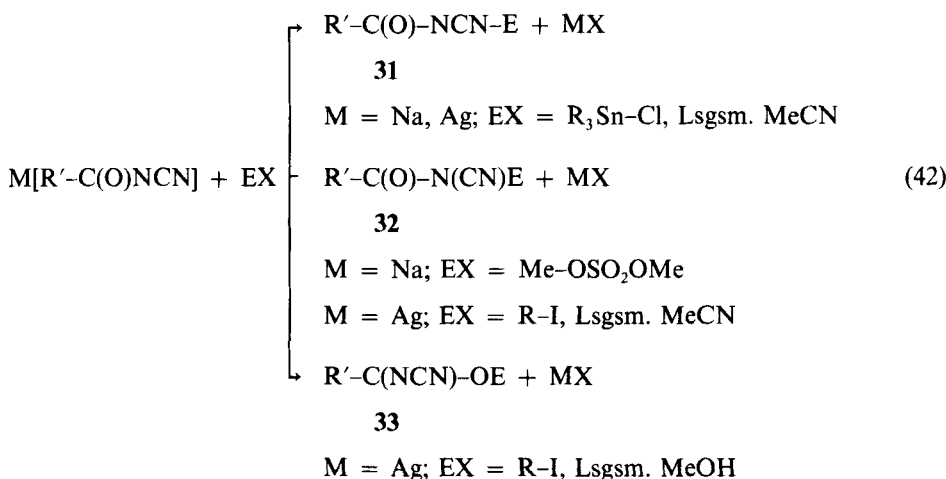
Anion [[ $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{Y})\text{A}(\text{BC})_n$ ]]	$q_{\text{E}}$	$q_{\text{Y}}$	$q_{\text{A}}$	$q_{\text{B}}$	$q_{\text{C}}$	$q_{\text{C}}(\text{CH}_3)$
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCN}]^-$	0,199	-0,166	-0,097	0,069	-1,044	-0,047
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{NCN}]^-$	0,264	-0,180	-0,112	0,069	-1,049	-0,074
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NCN}]^-$	0,177	-0,078	-0,124	0,072	-1,050	-0,069
$[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NCN}]^-$	0,175	-0,107	-0,043	0,075	-1,043	-0,045
$[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2]^-$	0,063	-0,104	-0,030	0,258	-1,044	-0,048

**Tabelle 13.** Charakteristische IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten isomerer NCN-modifizierter Acylderivate<sup>215</sup>

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{C}=\text{Y})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta^{13}\text{C}(\text{NCN})$ [ppm]
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NCNSnMe}_3$ <b>31</b>	2180 (st)	1620 (sst)	126,5
$\text{PhOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CN})\text{Me}$ <b>32</b>	2230 (st)	1750 (st)	111,1
$\text{PhOCH}_2\text{C}(\text{NCN})\text{OMe}$ <b>33</b>	2170 (m) 2200 (st)	1600 (sst)	112,3

Intensitäten: (sst) sehr stark, (st) stark, (m) mittel

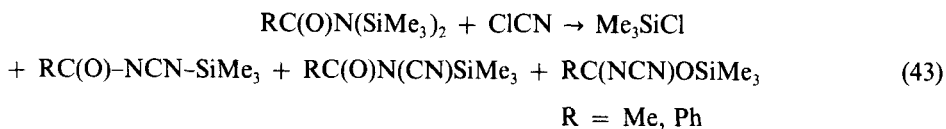
über Sauerstoff (M = Ag; MeI, MeOH).<sup>215</sup>



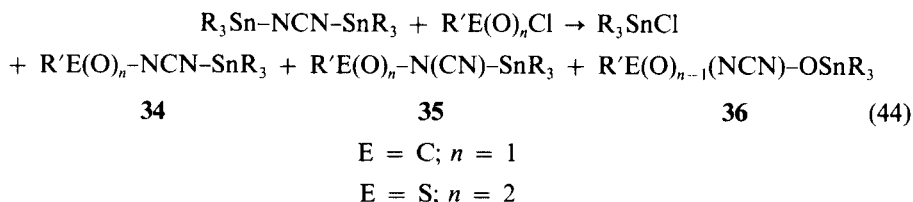
Die Zuordnung der erhaltenen Isomere zu den Strukturen **31** bis **33** erfolgte auf der Grundlage der IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten; die charakteristischen Werte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Für organometallierte Verbindungen des Typs **31**  $\text{R}_n\text{E}(\text{Y})\text{-NCN-SnMe}_3$  sind im Fall von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-NCN-SnMe}_3$  die angenommenen Bindungsverhältnisse, die zunächst von spektroskopischen Daten abgeleitet wurden, inzwischen durch eine Röntgenstruktur belegt (Kap. 3.5.3.). Sowohl *N*-Thiophosphinyl-*N'*-stannyl- als auch die untersuchten *N*-Acyl-*N'*-stannyl-carbodiimide **31** zeigten nahezu die gleichen spektroskopischen Daten, so daß mit relativ großer Sicherheit auf die angegebene Struktur zu schließen ist.

Acyl-organometallyl-cyanamid-Derivate wurden auch auf anderen Wegen dargestellt. So erhält man bei der Umsetzung von bis-silylierten Carbonsäureamiden mit Chlorcyan nach Aussagen der NMR-Spektren ein Gemisch aus den drei möglichen Isomeren mit unterschiedlichen Anteilen.<sup>142</sup>



Eine weitere Möglichkeit ist mit der Umsetzung von bis-stannylierten Carbodiimiden mit Säurechloriden gegeben. Hier wird den Reaktionsprodukten auf der Grundlage der IR-Spektren im Fall der Acyl-Derivate sowohl die Struktur **35**<sup>299</sup> als auch **36**<sup>303</sup> zugeordnet. Das Isomer **34** erhält man, wenn die gleichen Umsetzungen mit Sulfonsäurechloriden durchgeführt werden.<sup>299,303</sup>

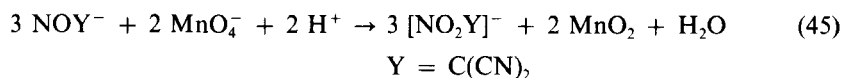


Für Cyanamidoacetat sind d-Metallkomplexe der Zusammensetzung  $MX_2$ ,  $MX_2L_2$ ,  $MX_2L_4$  und  $MX_4^{2-}$  ( $X = CH_3C(O)NCN$ ,  $L =$  Neutralligand) synthetisiert, wobei der Ligand ein- und zweizählig unter Ausbildung koordinativer Bindungen über Sauerstoff und Cyano-Stickstoff fungieren kann.<sup>301</sup>

Ein vergleichbares Verhalten ist von Dicyanmethanidoacetat  $[CH_3C(O)C(CN)_2]^-$  bekannt.<sup>302</sup> Hier zeigen spektroskopische Daten für den Liganden in einzähliger Funktion Koordinierung einmal über Cyano-Stickstoff, dann über Sauerstoff an. Für den Fall, daß der Ligand zweizählig verbrückend agiert, erfolgt die koordinative Bindung einerseits über O und N, andererseits über beide Cyano-Stickstoff-Atome. Welche der jeweils möglichen Donoratome für die koordinative Bindung herangezogen werden, ist offensichtlich vom Charakter des verwendeten Zentralatoms abhängig.

**3.5.2. Pseudochalkogenonitrite und -nitrate** Mit  $[NO_2NCN]^-$ ,  $[NO_2C(CN)_2]^-$  bzw.  $[NOC(CN)_2]^-$  und  $[N(C(CN)_2)_2]^-$  sind sowohl NCN- als auch  $C(CN)_2$ -modifizierte Nitrit- und Nitrat-Anionen beschrieben worden.

Nitroso- und Nitrodicyanmethanid stehen in enger Beziehung zueinander. Wie Nitrit in Nitrat können auch die homologen pseudochalkogenmodifizierten Anionen durch ein geeignetes Oxidationsmittel ineinander überführt werden. Als Reaktionsprodukt einer katodischen Reduktion ist für beide Anionen Hydroxylamin nachgewiesen.<sup>275,304</sup>



Röntgenstrukturanalysen weisen für die Anionen  $[NOC(CN)_2]^-$  und  $[NO_2C(CN)_2]^-$  die erwartete Planarität aus. Erstaunlich ist, daß in beiden Fällen im Vergleich zum Nitrit und Nitrat die ONY Bindungswinkel ( $Y = O, C(CN)_2$ ) nahezu identisch sind (Tabelle 14). Die formale Substitution des Sauerstoffs durch die Pseudochalkogengruppe führt allerdings zu einer Aufweitung der verbleibenden N-O-Atomabstände.<sup>305-307</sup>

Beim Übergang zum 1,1,3,3-Tetracyano-2-azapropenid  $NY_2^-$  ( $Y = C(CN)_2$ ) erfolgt allerdings, sicher aus sterischen Gründen, eine Aufweitung des Y-N-Y-Winkels. Die C-C-Abstände liegen bei 147 und 138 bzw. 148 und 139 pm. Die jeweils letzte Angabe der beiden Wertepaare zeigt eine Bindungslänge an, die erheblich kürzer ist, als für eine normale C-C-Einfachbindung angenommen wird.<sup>308</sup> Für diesen Bereich können  $\pi$ -Bindungsanteile diskutiert werden, die im Einklang mit den Vorstellungen stehen, daß die

Tabelle 14. Strukturparameter von Pseudochalkogenonitriten und -nitraten

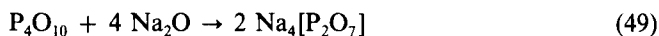
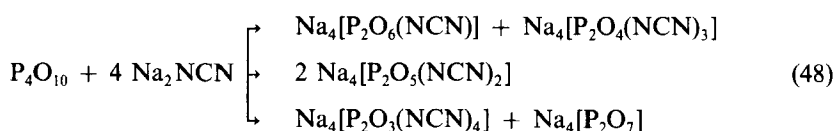
Anion Y = C(CN) <sub>2</sub>	Atomabstände [pm]			Bindungswinkel [°] Y-N-Y	Lit.
	N-O	N-C	C-N		
[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	121,8			120	
[NO <sub>2</sub> Y] <sup>-</sup>	126,6	137,9	113,1	122,6	306
	120,7		114,2	121,7	
				115,7	
[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	124,4			115,6	
[NOY] <sup>-</sup>	128,7	132,4	113,5	115,9	307
			114,5		
[NY <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-	132,5	113,3	128,8	308
			115,0		
		129,5	111,4		
			115,0		

negative Ladung des Anions an den terminalen N-Atomen angereichert ist. Erwähnenswert scheint weiter, daß die C(CN)<sub>2</sub>-Gruppen in den hier vorgestellten Nitriten und Nitraten in sich nicht symmetrisch sind.

**3.5.3. Pseudochalkogenophosphate** Pseudochalkogenophosphate, ihre Darstellung, Struktur und Reaktivität sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.<sup>19,20</sup>

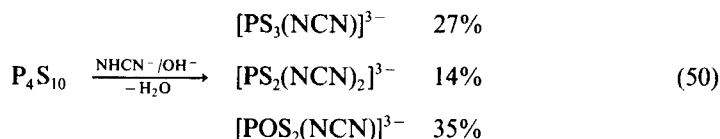
Bei der Synthese dieser Verbindungsklasse läßt sich, ausgehend von Phosphor(V)-oxid, Phosphor(V)-sulfid, Phosphoryl- und Thiophosphorylchloriden, -amiden, -alk(ar)oxiden die O-NCN-C(CN)<sub>2</sub>-Analogie dahingehend eindrucksvoll belegen, daß für Chalkogenophosphate bekannte Bildungsweisen durch Umsetzung mit H<sub>2</sub>Y, NaYH, Na<sub>2</sub>Y (Y = O, S) auf die Pseudochalkogenderivate (Y = NCN, C(CN)<sub>2</sub>) übertragbar sind.

Feststoffreaktionen von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> mit Na<sub>2</sub>NCN führen parallel zu Umsetzungen mit Na<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen zu unterschiedlichen Cyanamidophosphaten. Hinsichtlich der Produktvielfalt erbringt naturgemäß die Umsetzung mit Dinatriumcyanamid, bedingt durch die Einführung der Pseudochalkogengruppe und die asymmetrische Spaltung der P-O-P-Brücke, eine größere Palette möglicher und tatsächlich isolierbarer Phosphate [Gl. (46)-(49)].<sup>281,309</sup>



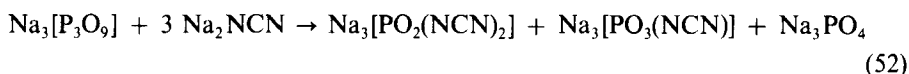
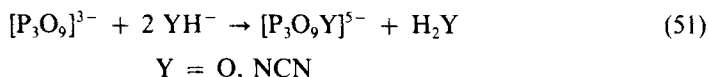
Die genannten Reaktionen sind auf P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, die Variation der Versuchsbedingungen vorausgesetzt, übertragbar. Phosphor(V)-sulfid wird hierbei mit einer wäßrigen Lösung

von  $\text{NaNHCN}/\text{NaOH}$  zur Reaktion gebracht, wobei sich das  $\text{NHCN}^-$ -Ion gegenüber  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als erstaunlich konkurrenzfähiges nucleophiles Agens erweist und eine Reihe von Cyanamido-thio-monophosphaten gebildet werden.<sup>284</sup>



Im Medium Wasser wird lediglich die Bildung von Cyanamido-thio-monophosphaten, in Acetonitril die von Dihydrogen-1,3-bis(cyanamido)-pentathio-diphosphat beobachtet.

Das bei der Umsetzung von  $\text{P}_4\text{Y}_{10}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ) zugrunde liegende Syntheseprinzip der Spaltung einer  $\text{P}-\text{Y}-\text{P}$ -Bindung ist auch auf den Abbau kondensierter Phosphate übertragbar. So führt die Umsetzung von cyclo-Trimetaphosphat sowohl unter milden Bedingungen mit  $\text{OH}^-$  bzw. mit  $\text{NHCN}^-$  in wässriger Lösung als auch bei höheren Temperaturen in einer Schmelzreaktion unter Ringspaltung zu ortho-Phosphat bzw. den  $\text{NCN}$ -modifizierten ortho-Phosphaten.<sup>310</sup> Monocyanamidotriphosphat, Primärprodukt der beschriebenen Reaktion, konnte ebenfalls isoliert werden.<sup>285</sup>



Eine ganz andere Möglichkeit zur Einführung von Pseudochalkogengruppen in Phosphat-Anionen ergibt sich aus Umsetzungen von Phosphoryl-Halogen-Derivaten mit  $\text{NaYH}$  ( $\text{Y} = \text{NCN}$ ,<sup>311</sup>  $\text{C}(\text{CN})_2$ <sup>282</sup>). So lassen sich in wasserfreiem Milieu, zunächst ausgehend von  $\text{POCl}_3$ , gemischte Phosphoryl-chlor-hydrogenpseudochalkogen-Verbindungen darstellen, die anschließend durch kombinierte partielle Hydrolyse und Neutralisation mit  $\text{NaOH}$  in die resultierenden Phosphate überführt werden.



Die Cyanamidolyse von  $\text{POCl}_3$  bzw.  $\text{PSCl}_3$  in wässriger, alkalischer Lösung liefert in überraschend hohen Anteilen Gemische aus Mono-, Bis- und Tris(cyanamido)-monophosphat.<sup>281,283</sup>

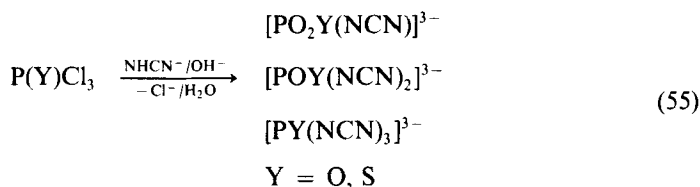


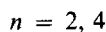
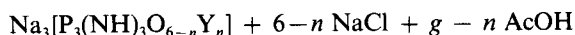
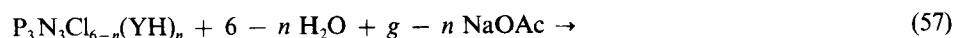
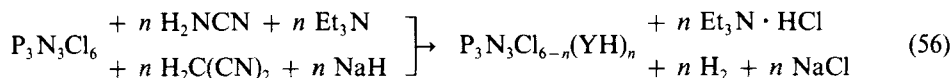


Tabelle 15.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Cyanamido-monophosphaten

Phosphat-Ion Y = NCN	Chemische Verschiebung [ppm]				
	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
$[\text{PO}_{4-n}\text{Y}_n]^{3-}$	4,5	5,4	7,3	12,5	12,7
$[\text{PO}_{3-n}\text{SY}_n]^{3-}$	32,0	37,9	46,1	55,6	
$[\text{POS}_{3-n}\text{Y}_n]^{3-}$	86,0	70,4	-	12,5	
$[\text{PS}_{4-n}\text{Y}_n]^{3-}$	87,1	89,9	78,7	55,6	12,7

Hauptprodukt der Reaktion (55),  $\text{NHCN}^-$  wird im Überschuß angeboten, ist in jedem Fall das zweifach NCN-substituierte Monophosphat. Damit erwies sich das Hydrogencyanamid-Anion, wie zuvor bei unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Umsetzungen mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , als überaus konkurrenzfähiges Nucleophil im System  $\text{NHCN}^-/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ .

Der Gruppe der phosphorhaltigen Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen wurden längst noch andere Vertreter—NCN- und  $\text{C}(\text{CN})_2$ -modifizierte Phosphimate—beigefügt. Zur Synthese dieser Verbindungen wird zunächst Hexachloro-cyclo-triphosphazen mit Cyanamid und Triethylamin bzw. Malonsäuredinitril und Natriumhydrid zur Reaktion gebracht. Abhängig von den molaren Verhältnissen werden geminal zwei oder vier Chloratome gegen YH (Y = NCN,  $\text{C}(\text{CN})_2$ ) ausgetauscht. In einer nachgegliederten, kombinierten partiellen Hydrolyse und Neutralisation lassen sich dann die derivatisierten cyclo-Triphosphazene in die korrespondierenden Phosphimate überführen.<sup>288</sup>

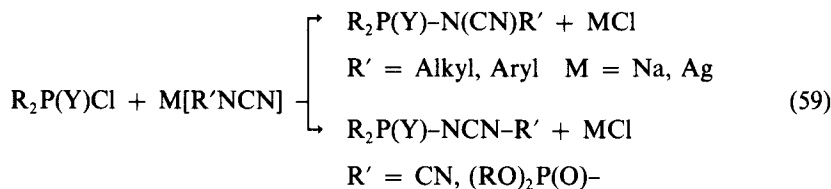


Die O-NCN-Analogie kommt nicht nur in formal gleichen Reaktionsweisen zum Ausdruck. Interessante Zusammenhänge lassen sich auch beim Vergleich physikalischer Daten homologer Chalkogen- und Pseudochalkogenderivate auffinden. So wird in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, ausgehend von  $\text{PO}_4^{3-}$ , bei der Substitution des Sauerstoffs durch NCN eine schwache und durch Schwefel eine starke Tieffeldverschiebung bemerkt. Umgekehrt hat, ausgehend vom  $\text{PS}_4^{3-}$ , mit Ausnahme der jeweils ersten Stufe in dieser Reihe, der Austausch des Schwefels gegen NCN eine relativ starke, jedoch die Substitution durch Sauerstoff eine stärkere Hochfeldverschiebung zur Folge. Hinsichtlich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebung übt die NCN-Gruppe bei ihrer Einführung eher einen O-ähnlichen als einen S-ähnlichen Einfluß auf den Phosphor aus (Tabelle 15).<sup>20, 281, 283, 284</sup>

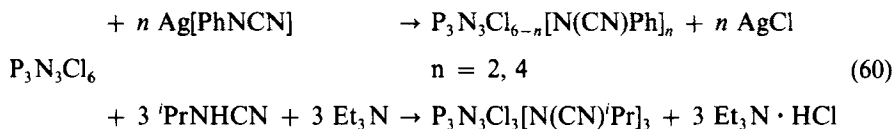


**Tabelle 16.** ESCA-Daten und berechnete Ladungsdichten von Cyanamido-monophosphaten<sup>297,312</sup>

Verbindung	ESCA-Daten [eV]		Ladungsdichte				
	P-2p	N-1s	q <sub>P</sub>	q <sub>O</sub>	q <sub>NCN</sub>	q <sub>N1</sub>	q <sub>N2</sub>
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	133,0	-	+0,865	-0,966	-	-	-
Na <sub>3</sub> [PO <sub>3</sub> (NCN)]	132,8	397,9	+0,901	-0,851	-1,348	-0,755	-0,739
Na <sub>3</sub> [PO <sub>3</sub> (NCN) <sub>2</sub> ]	132,9	398,1	+0,927	-0,771	-1,192	-0,773	-0,581
Na <sub>3</sub> [PO(NCN) <sub>3</sub> ]	133,0	398,2	+0,922	-0,676	-1,082	-0,709	-0,522
Na <sub>3</sub> [P(NCN) <sub>4</sub> ] <sup>6)</sup>			+0,905	-	-0,976	-0,592	-0,550

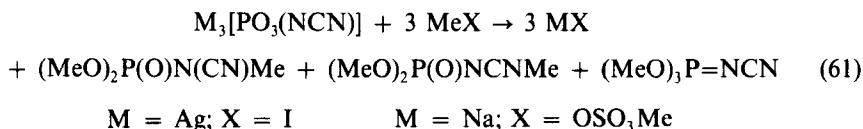
<sup>6</sup> nicht gemessen

Bringt man Hexachloro-cyclo-triphosphazen mit Organocyanamiden M[RNCN] zur Reaktion, werden ebenfalls cyanamidstrukturierte Derivate erhalten. Man beobachtet allerdings in Abhängigkeit von dem organischen Rest R ein unterschiedliches Chlor-Substitutionsverhalten dahingehend, daß für R = 'Pr eine nichtgeminale und für R = Ph eine geminale Derivatisierung von cyclo-Triphosphazen erfolgt.<sup>318</sup>



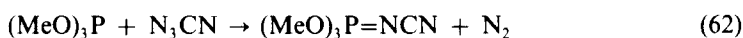
Interessant ist weiter, daß homologe Cyanamido- und Oxo-Phosphor-Derivate der Typen P(YR)<sub>3</sub>, P(O)(YR)<sub>3</sub>, P(S)(YR)<sub>3</sub>, (R'O)<sub>2</sub>P(O)YR und (RO)<sub>3</sub>PY (Y = O, NCN) in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren durch nur geringfügig differierende Werte (Tabelle 17) ausgezeichnet sind, so daß auch in diesem Zusammenhang ein O-analoger Einfluß der NCN-Gruppe auf die chemische Verschiebung des Phosphors festgestellt werden kann.

Generell sind Pseudochalkogeno-oxo-Anionen für die weitere Derivatisierung interessante Objekte, kann man doch aufgrund ihrer Ambidenz [Gl. (58)] erwarten, daß Reaktionen mit unterschiedlichen Nucleophilen bzw. Übergangsmetallzentren bei Variation der Versuchsbedingungen die Bildung unterschiedlicher Strukturisomere einschließt. Möglichkeiten der Reaktionssteuerung wurden am Beispiel der Methylierung von Cyanamido-monophosphaten studiert.<sup>319</sup>



**Tabelle 17.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebungen homologer Cyanamido- und Oxo-Phosphor-Derivate

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]		Lit.
	Y = N(CN)	Y = O	
P(YEt) <sub>3</sub>	137,0	141,0	317
P(YPr) <sub>3</sub>	137,3	136,9	317
P(YPh) <sub>3</sub>	127,3	126,8	317
P(O)(YPr) <sub>3</sub>	3,1	-0,5	317
P(S)(YPr) <sub>3</sub>	60,6	68,2	317
(PhO) <sub>2</sub> P(O)YPh	-25,4	-18,6	317
(PhO) <sub>2</sub> P(O)YBu	-8,3	-12,0	317
(PhO) <sub>3</sub> PY	-12,5	-17,3	319

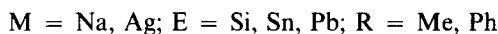
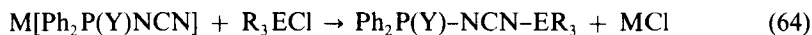


Wählt man  $\text{M}_3[\text{PO}_3(\text{NCN})]$  als Ausgangsstoff, findet die Alkylierung in der Kombination Silbersalz, Methylidid, Acetonitril als Lösungsmittel am Amid-Stickstoff neben Sauerstoff, hingegen in der Zusammenstellung Natriumsalz, Dimethylsulfat am Cyano-Stickstoff neben Sauerstoff statt. Damit scheint im Sinne von Gompper<sup>320</sup> die erste Reaktion unter Orbitalkontrolle, die zweite jedoch, Anreicherung der negativen Ladung am Cyano-Stickstoff vorausgesetzt, unter Ladungskontrolle zu verlaufen.

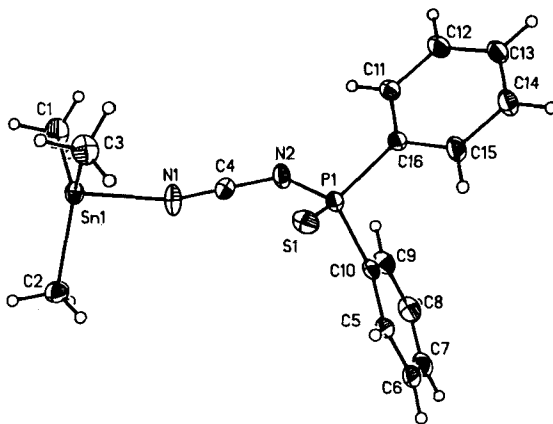
Ausschließlich *O*-methyliertes Produkt war unter den gewählten Bedingungen nicht zu erwarten. Für dieses Isomer, durch vorsichtige Oxidation von Phosphorigsäure-trimethylester mit Cyanazid zugänglich, ist die Umalkylierung entsprechend Gl. (63) bereits oberhalb 10 °C beschrieben.<sup>319</sup>

Setzt man Diorgano-cyanamidophosphate mit Phosphorylchloriden um, erhält man als einziges Reaktionsprodukt bis-phosphorylierte Carbodiimide  $(\text{RO})_2\text{P(O)-NCN-P(O)(OR)}_2$ .<sup>145</sup> Produkt einer Umsetzung mit Trimethylchlorsilan war das Gemisch der drei möglichen Strukturisomeren mit unterschiedlichen Anteilen.<sup>321</sup>

Durch Organometallierung von Cyanamidophosphinaten  $\text{M}[\text{Ph}_2\text{P(Y)NCN}]$  (Y = O, S) gelangt man eindeutig und ausschließlich zu carbodiimidstrukturierten Verbindungen, wobei die aufgrund spektroskopischer Daten (IR,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR) angenommene Struktur für  $\text{Ph}_2\text{P(S)-NCN-SnMe}_3$  durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte (Abb. 8).<sup>322</sup>

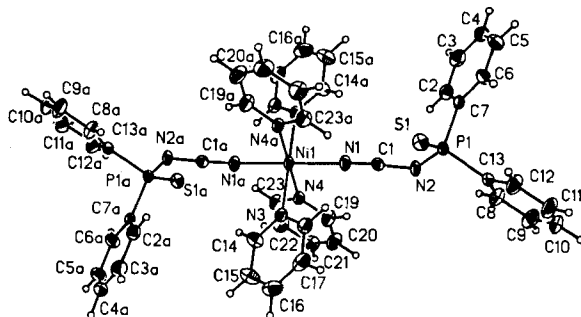


Weitere Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten der Phosphinat-Liganden werden augenblicklich durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, daß auch gegenüber d-Metallen der Cyano-Stickstoff das bevorzugte Donor-Atom ist (Abb. 9).<sup>301,322</sup>



**Abbildung 8.** Molekülstruktur von *N*-Diphenylthiophosphinyl-*N'*-trimethylstannyl-carbodiimid (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Atomabstände:  $P_1-S_1$  195,9 (3);  $P_1-N_2$  162,5 (4);  $N_2-C_4$  126,9 (6);  $C_4-N_1$  116,3 (6);  $N_1-Sn_1$  215,8 (5) pm).

In Tabelle 18 sind noch einmal Strukturparameter unterschiedlich gebundener PNCN-Sequenzen aufgeführt. Einige Besonderheiten die Cyanamid-Gruppe betreffend scheinen hier erwähnenswert zu sein. Setzt man die gemessenen P–N-Distanzen in Beziehung zu den Erwartungswerten für P=N-Doppelbindungen (157 pm) und P–N-Einfachbindungen (177 pm), sind diese im Vergleich zur letzteren alle verkürzt. Erwartungsgemäß wird natürlich für  $Ph_3P=NCN$  der kürzeste Abstand gefunden. Die  $C\equiv N$  Bindungslängen liegen stets, auch bei Koordination eines Metalls über Cyanostickstoff, im Erwartungsbereich einer Dreifachbindung, die mit Werten um 116 pm angegeben wird. In diesen Fällen sind die P=S-Abstände, in Beziehung zu den Erwartungswerten (188 pm) gesetzt, leicht verlängert.



**Abbildung 9.** Molekülstruktur von Nickel(II)-tetrapyridin-bis(diphenyl-cyanamido-thiophosphinat) (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Atomabstände  $P_1-S_1$  194,5 (2);  $P_1-N_2$  162,9 (3);  $N_2-C_1$  127,6 (4);  $C_1-N_1$  115,9 (4);  $N_1-Ni$  202,2 (4) pm).

**Tabelle 18.** Strukturparameter von Phosphorverbindungen mit unterschiedlich strukturierten NCN-Gruppen

Bindungslänge [pm]	Ph <sub>3</sub> PNCN [112]	Ph <sub>2</sub> P(S)NCNNipy <sub>4</sub> [322]	Ph <sub>2</sub> P(S)NCNSnMe <sub>3</sub> [322]	[O <sub>3</sub> P(NCN)] <sup>3-</sup> [313, 314]
P-N	159,5	162,9	162,5	167,2
N-C	130,1	127,6	126,9	129,2
C-N	115,1	115,9	116,3	117,4
N-Metall	-	202,2	215,8	-
P-O/P-S	-	194,5	195,9	151,7 152,3 152,8

**3.5.4. Strukturaufklärung mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie** Bei den vorgestellten Verbindungen, in denen Pseudochalkogengruppen verschieden und auch an unterschiedliche Elemente gebunden sind, kann eine Strukturzuordnung auf der Basis der IR- und der <sup>13</sup>C-NMR-Daten erfolgen. Dabei, relativ unabhängig von dem jeweils gebundenen Element, scheint für jedes der möglichen Strukturelemente ein bestimmter Bereich charakteristisch zu sein.

Bei den Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen [R<sub>n</sub>E(Y)Y]<sup>-</sup> hat das enthaltene Chalkogenatom (Y = O, S) offensichtlich einen erheblichen Einfluß auf die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung des NCN-Kohlenstoffs (Tabelle 19), die im Zusammenhang mit den in den Grenzstrukturen **37** bis **39**, beispielhaft für Monocyanamido-monophosphat angegeben, beschriebenen Bindungsverhältnissen steht. Bei zunehmendem Anteil von **38** an der Gesamtstruktur, d.h. mit zunehmender π-Ladungsdichteübernahme durch die Cyanamid-Gruppe, erfolgt eine Verschiebung der <sup>13</sup>C-NCN-Werte nach tieferem Feld. Im allgemeinen lassen sich hier <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Daten gut korrelieren, dabei wird die beschriebene Tieffeldverschiebung in den IR-Spektren von einer Verschiebung der ν<sub>as</sub>(NCN)-Bande nach tieferen Wellenzahlen begleitet.

#### 4. AUSBLICK

Die dargelegten Zusammenhänge lassen es sinnvoll erscheinen, eine wohldefinierte Gruppe von Radikalen und kovalenten Verbindungen bzw. Anionen als monomere, di- oder trimere Pseudochalkogene bzw. Pseudochalkogenid-Anionen zu charakterisieren und diese neben die Gruppe der Pseudohalogene bzw. Pseudohalogenide zu stellen und zugleich aufgrund zahlreicher Querverbindungen auf ihre enge Verwandtschaft hinzuweisen.

Chalkogene und Pseudochalkogene, Chalkogen- und Pseudochalkogenderivate zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht vielfältige und oft verblüffende Ähnlichkeiten. Die Eigenschaften der Pseudoelemente sind, wie die der entsprechenden Elemente, naturgemäß differenziert, wobei häufig eine Zwischenstellung zwischen O- und S-Analogie beobachtet wird. Daneben zeigt diese Verbindungsgruppe eine ganz eigene Spezifik, die bei formalem Elementverhalten auf ihrer Mehratomigkeit beruht und insbesondere bei ionischen Spezies zu ambidentem Verhalten führt.

**Tabelle 19.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] von Pseudochalkogengruppen in verschiedenen Bindungstypen (Y = O, S; Y' = NCN, C(CN)<sub>2</sub>)

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ Y'	Lit.	Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ Y'	Lit.
<b>NaY'H</b>			<b>H<sub>2</sub>Y'</b>		
NaNHCN	137,6	7	H <sub>2</sub> NCN	118,0	7
NaCH(CN) <sub>2</sub>	130,3	323	H <sub>2</sub> C(CN) <sub>2</sub>	110,5	323
	-2,1			8,6	
<b>Na[R<sub>n</sub>E(Y)Y']</b>			<b>R<sub>n</sub>E(Y)Y'H</b>		
Na[PhOCH <sub>2</sub> C(O)NCN]	122,8	215	PhOC(O)NHCN	107,6	215
Na[ <i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NCN]	119,1	296	P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> [CH(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	111,5	288
Na[Ph <sub>2</sub> P(O)NCN]	121,7	289		1,4	
			<b>Na<sub>3</sub>[PY<sub>4-n</sub>Y'<sub>n</sub>]</b>		
Na[Ph <sub>2</sub> P(S)NCN]	130,5	289	Na <sub>3</sub> [PO <sub>3</sub> (NCN)]	131,5	313
			Na <sub>3</sub> [PO <sub>2</sub> (NCN) <sub>2</sub> ]	129,0	313
Na[ <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C(CN) <sub>2</sub> ]	120,7	296	Na <sub>3</sub> [PO(NCN) <sub>3</sub> ]	126,6	313
	43,4		Na <sub>3</sub> [POS(NCN) <sub>2</sub> ]	129,4	7
			Na <sub>3</sub> [PS(NCN) <sub>3</sub> ]	127,7	7
<b>R<sub>n</sub>E(Y)NCNX</b>			<b>R<sub>n</sub>E(Y)N(CN)X</b>		
PhOCH <sub>2</sub> C(O)NCNSnMe <sub>3</sub>	126,5	215	PhOCH <sub>2</sub> C(O)N(CN)Me	111,1	215
<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NCNSnEt <sub>3</sub>	122,3	324			
Ph <sub>2</sub> P(O)NCNSnMe <sub>3</sub>	127,0	289			
Ph <sub>2</sub> P(S)NCNSnMe <sub>3</sub>	129,8	289			
(MeO) <sub>2</sub> P(O)NCNMe	119,8	319	(MeO) <sub>2</sub> P(O)N(CN)Me	112,8	319
<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C(CN) <sub>2</sub> SnEt <sub>3</sub>	121,4	324			
	45,4				
<b>R<sub>n</sub>E=Y</b>			<b>R<sub>n</sub>E(NCN)OX</b>		
Ph <sub>3</sub> P=NCN	118,2	289	PhOCH <sub>2</sub> C(NCN)OCH <sub>3</sub>	112,3	215

<sup>7</sup>eigene Messung, unpubliziert

Ein weiteres, systematisches Studium der Chemie der Pseudoelemente wird zu einer Vertiefung der Kenntnisse über Elementhomologie führen und sowohl die Möglichkeiten als auch die Grenzen dieses Modells bis zum Extrem ausloten. Neben der weiteren Systematisierung bekannter Reaktionen wird das Konzept vor allem hilfreich bei der Planung und Erschließung neuer anorganischer und organischer Verbindungen sein. Als Schwerpunkte können hier genannt werden: Die Synthese von vorwiegend Nichtmetallpseudochalkogeniden EY<sub>n</sub>, wobei für Y neben kovalenten Radikalen auch Komplexfragmente in Frage kommen. Von Interesse sind hier neben der physikalischen Charakterisierung vor allem Untersuchungen zur Reaktivität dieser Spezies, um diese zugleich als Synthesepotential für weitere, neue Verbindungen zu nutzen.

Untersuchungen zur Ambidenz der Pseudochalkogeno-chalkogeno-Anionen sind als zweiter Problemkreis zu nennen. Über die schärfere Definition des Charakters der einzelnen nucleophilen Zentren können bei gezielter Variation der Versuchsbedingungen neue kovalente und auch Koordinationsverbindungen erhalten werden.

## 5. LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Strube, *Der historische Weg der Chemie*, Leipzig, 1981.
2. D. Mendeleev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc. Petersburg*, **1** (1869) und **3**, 25 (1871).
3. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1543 (1919); **42**, 274 (1920) und *Science*, 65 (1921).
4. R. Anschütz und G. Schröter, *V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag von F. Cohen, Bonn, 1903, Band 1, S. 208.
5. R. Garzuly, *Organometalle, Sammlung chem.-techn. Vorträge*, Stuttgart, 1927, Band 29.
6. H. W. Madelung und F. Kern, *Liebigs Ann. Chem.*, **427**, 1 (1922).
7. H. G. Grimm, *Z. Elektrochem.*, **31**, 474 (1925) und *Naturwiss.*, **17**, 535 und 557 (1929).
8. L. Birckenbach und K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 786 (1925).
9. H. Erlenmeyer und M. Leo, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 897 (1933).
10. A. M. Golub, H. Köhler und V. V. Skopenko, *Chemie der Pseudohalogenide*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978; Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1979; *Khimiya Pseudogalogenidov*, Vishcha Shkola, Kiev, 1981; *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986.
11. W. Beck und W. P. Fehlhammer, *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Ser. One*, **2**, 253 (1973); W. Beck, *Organomet. Chem. Rev.*, **A7**, 159 (1971) und *J. Organomet. Chem.*, **383**, 143 (1990).
12. H. Böhland, *Wiss. Z. PH Erfurt-Mühlhausen, Math.-nat. Reihe*, **25**, 50 (1989); H. Böhland und V. M. Samoilenko, *Wiss. Z. PH Erfurt-Mühlhausen, Math.-nat. Reihe*, **22**, 96 (1986).
13. J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 205 (1966); **3**, 225 (1968); **105**, 77 (1990).
14. K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, **79**, 253 (1967).
15. A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 231 (1975).
16. H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331**, 237 (1964) und *Wiss. Z. Univ. Halle*, **18**, M 33 (1969).
17. H. Köhler, *Z. Chem.*, **13**, 401 (1973) und *Koord. Khim. (Moscow)*, **3**, 139 (1977).
18. H. Köhler, B. Eichler und R. Salewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**, 183 (1970).
19. H. Köhler, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 879 (1980).
20. H. Köhler, *Nova Acta Leopoldina, N.F. Nr. 264*, **59**, 259 (1985).
21. H. Köhler und U. Grobe, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **39**, 3 (1990).
22. H. Köhler, *Z. Chem.*, **11**, 385 (1971).
23. J. Goubeau und W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **310**, 248 (1961).
24. R. Minkwitz und V. Gerhard, *Z. Naturforsch.*, **46B**, 265 (1991).
25. S. B. Cole und J. Kleinberg, *Inorg. Chim. Acta*, **10**, 157 (1974).
26. A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Angew. Chem.*, **89**, 747 (1977).
27. W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **91**, 998 (1979).
28. A. Schmidpeter, *Nova Acta Leopoldina, N. F. Nr. 264*, **59**, 69 (1985).
29. K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **17**, 201 (1981).
30. J. Grobe und R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **526**, 145 (1985).
31. M. S. Delgado, M. J. Macazaga und J. R. Masaguer, *Z. Naturforsch.*, **39B**, 142 (1984).
32. R. Appel und F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 259 (1989).
33. A. Haas, *Chem.-Zig.*, **106**, 239 (1982).
34. A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **28**, 167 (1984).
35. A. Haas, *Kontakte (Merck)*, 3 (1988).
36. W. Hieber, *Z. Elektrochem.*, **43**, 390 (1937).
37. J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.*, **86**, 1 (1975).
38. J. E. Ellis und K.-M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6022 (1990).
39. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **94**, 725 (1982).
40. W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **98**, 57 (1986).
41. W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 686 (1984).
42. M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, **95**, 46 (1983).
43. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **6**, 25 (1967).
44. U. Wannagat und H. Seyffert, *Angew. Chem.*, **77**, 457 (1965).
45. H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, **218**, 193 (1981).
46. P. Pyykkö, *Phys. Scr.*, **T33**, 52 (1990).
47. P. Pyykkö und Y.-F. Zhao, *Mol. Phys.*, **70**, 701 (1990).
48. H.-D. Schädler und H. Köhler, *Z. Chem.*, **30**, 67 (1990).
49. D. Britton, *Perspectives in Structural Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Vol. 1, 109 (1967).



50. M. F. C. Ladd, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 2712 (1969).
51. D. F. C. Morris, *Acta Cryst.*, **14**, 547 (1961).
52. N. Elliot und J. Hastings, *Acta Cryst.*, **14**, 1018 (1961).
53. L. K. Frevel, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 779 (1936).
54. D. Britton und J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **19**, 662 (1965).
55. D. Britton und J. O. Dunitz, *Acta Cryst.*, **18**, 424 (1965).
56. C. Acars, S. W. Peterson und R. D. Willet, *Acta Cryst.*, **24**, 1125 (1968).
57. D. D. Swank und R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **4**, 499 (1965).
58. J. A. Kargol, R. W. Creceley und J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **18**, 2532 (1979).
59. H. Köhler, H. Wusterhausen, M. Jeschke und A. Kolbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **547**, 69 (1987).
60. H. Köhler, M. Jeschke und V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **552**, 210 (1987).
61. D. Martin und R. Bacaloglu, *Organische Synthesen mit Cyanestern*, Akademieverlag, Berlin, 1980.
62. J. E. Kent und E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3530 (1966).
63. W. Beck, H. Bock und R. Schlodder, *Z. Naturforsch.*, **29B**, 75 (1974).
64. W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder und H. S. Smedal, *Chem. Ber.*, **106**, 2144 (1973).
65. Z. K. Ismail, R. H. Hauge und J. L. Margrave, *J. Mol. Spectrosc.*, **45**, 304 (1973).
66. P. Gray und T. C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 901 (1973).
67. W. Beck, *Chem. Ber.*, **95**, 341 (1962).
68. O. H. Ellestad, P. Klæboe, E. E. Tucker und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1721, 1724 (1972).
69. N. N. Greenwood, R. Little und M. J. Sprague, *J. Chem. Soc.*, 1292 (1964).
70. H. W. Morgan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 367 (1960).
71. P. Klæboe, J. C. Nielsen und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 884 (1977).
72. O. Löscking und H. Willner, *Angew. Chem.*, **101**, 1283 (1989).
73. J. S. Thrasher und K. V. Madappat, *Angew. Chem.*, **101**, 1284 (1989).
74. S. J. Anderson, D. S. Brown und K. J. Finney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 152 (1979).
75. H. Köhler, R. Menzel, M. Köhler und L. Jäger, *Z. Chem.*, **27**, 294 (1987).
76. C. Eaborn, P. D. Lickiss, G. Marquina-Chidsey und E. Y. Thorli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1326 (1982).
77. H. Köhler und L. Jäger, *Z. Chem.*, **19**, 117 (1979).
78. K. B. Dillon und A. W. G. Platt, *Phosphorus Sulfur*, **19**, 299 (1984).
79. A. Schmuck und K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **99**, 138 (1987).
80. K. Seppelt und H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **24**, 1227 (1985).
81. D. Martin, *Angew. Chem.*, **76**, 303 (1964).
82. E. Grigat und R. Pütter, *Angew. Chem.*, **79**, 219 (1967); *Chem. Ber.*, **97**, 3012 (1964).
83. A. Lopusinski, J. Michalski und W. J. Stec, *Liebigs Ann. Chem.*, 924 (1977).
84. K. B. Dillon und A. W. G. Platt, *Polyhedron*, **2**, 641 (1983).
85. B. S. Green, D. B. Sowerby und K. J. Wilksne, *Chem. Ind.*, 1306 (1960); D. B. Sowerby, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 205 (1961).
86. C. Eaborn und M. N. Romanelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1616 (1984).
87. H. Jensen, B. Klewe und E. Tjelta, *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 151 (1977).
88. P. Anderson, B. Klewe und E. Thom, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1530 (1967); *Nature*, **200**, 404 (1963).
89. H. Köhler, *Proc. 8th Conf. Coord. Chem. Smolenice (1980)*, 221.
90. J. Geervers und W. P. Trompen, nicht publiziert, zitiert in P. H. Benders, Habilitation, Utrecht 1977.
91. H. Köhler und L. Jäger, *Z. Chem.*, **28**, 305 (1988).
92. H. Köhler und L. Jäger, *Z. Chem.*, **24**, 379 (1984).
93. H. Köhler, M. Kretschmann, R. Skirl, D. Glanz und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **577**, 165 (1989).
94. H. Köhler, R. Menzel, F. Mandel und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **551**, 173 (1987).
95. H. Köhler, M. Kretschmann und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **542**, 53 (1986).
96. H. Köhler und B. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **360**, 137 (1968).
97. A. Kolbe und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **373**, 230, (1970).
98. V. V. Skopenko, Yu. L. Zub, V. F. Bolelij und H. Köhler, *Koord. Khim. (Moscow)*, **10**, 1317 (1984).
99. M. S. Delgado und V. Fernandez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 225 (1980).
100. M. Kuhn und R. Mecke, *Chem. Ber.*, **94**, 3010 (1961).
101. F. A. Miller und W. K. Baer, *Spectrochim. Acta*, **19**, 73 (1963).
102. P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **120**, 131 (1976).
103. T. Aoyama, S. Inoue und T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 433 (1984).
104. H. Köhler, R. Skirl, M. Kretschmann und A. Kolbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **586**, 25 (1990).
105. H.-H. Vogt und R. Gompfer, *Chem. Ber.*, **114**, 2884 (1981).
106. B. L. Groh, G. R. Magrum und T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7568 (1987).

107. M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham und A. E. Thunder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1407 (1978).
108. M. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2263 (1962).
109. M. J. Cooper, *Acta Cryst.*, **17**, 1452 (1964).
110. P. Pyykkö und Y. Zhao, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7753 (1990).
111. P. Pyykkö und N. Runeberg, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, im Druck.
112. J. Kaiser, H. Hartung und R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **469**, 188 (1980).
113. B. Weinberger, G. Zinner und W. P. Fehlhammer in R. B. King und J. J. Eisch, *Organomet. Synth.*, **4**, 87, (1988).
114. H. Stolzenberg, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1983.
115. J. J. Daly und P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (A)*, 1703 (1966).
116. J. J. Daly, *J. Chem. Soc. (A)*, 1913 (1967).
117. R. Richter, H. Hartung, S. Deresch und J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **469**, 179 (1980).
118. S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5573 (1967).
119. R. Nast und H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **326**, 201 (1963).
120. R. Nast und W. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **292**, 287 (1957).
121. H. Hartmann, G. Habenicht und W. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **317**, 54 (1962).
122. E. Drechsel, *J. Prakt. Chem. (II)*, **11**, 284 (1875).
123. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. G. Irwin und I. W. Lawston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 466 (1974).
124. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch und M. J. Simons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 699 (1970).
125. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, B. Kettlewell und M. Roy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 921 (1973).
126. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, I. W. Lawston und G. D. Wall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 513 (1974).
127. H. Köhler und B. Kotte, *Z. Chem.*, **13**, 350 (1973).
128. B. Weinberger und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, **92**, 478 (1980).
129. B. Weinberger und W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, **118**, 42 (1985).
130. J.-M. Sortiroopoulos, A. Bacciredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4711 (1987).
131. A. Schmidpeter und S. Lochschmidt (A. H. Cowley und M. Pakulski), *Inorg. Synth.*, **27**, 253 (1990).
132. A. Schmidpeter in M. Regitz und O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1990.
133. R. Nast, P. Schneller und A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.*, **214**, 273 (1981).
134. R. West und L. C. Quass, *J. Organomet. Chem.*, **18**, 55, (1969).
135. P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, **717**, 21 (1968).
136. H. Hartmann, G. Habenicht und W. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **317**, 54 (1962).
137. J. A. Davies, M. El-Ghanam, A. A. Pinkerton und D. A. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **409**, 367 (1991).
138. M. L. Brader, E. W. Ainscough, E. N. Baker, A. M. Brodie und S. L. Ingham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2785 (1990).
139. E. W. Ainscough, E. N. Baker, M. L. Brader, A. M. Brodie, S. L. Ingham, J. M. Waters, J. V. Hanna und P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1243 (1991).
140. R. J. Crutchley, K. McCaw, F. L. Lee und E. J. Gabe, *Inorg. Chem.*, **29**, 2576 (1990).
141. L. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, *Tetrahedron Lett.*, **3**, 195 (1962).
142. A. S. Gordetsov, V. P. Kozyukov, I. A. Vostokov, S. V. Sheludyakova, Ju. I. Dergunov, und V. F. Mironov, *Usp. Khim.*, **51**, 848 (1982).
143. R. A. Forder und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, 1107 (1971).
144. A. Weisz und K. Utvary, *Monatsh. Chem.*, **99**, 2498 (1968).
145. H. Köhler, M. Kretschmann, L. Jäger, W. Gebel, R. Übel, P. Heine und R. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **568**, 35 (1989).
146. H. Köhler, L. Jäger und W. Gebel, *Z. Chem.*, **29**, 145 (1989).
147. I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **89**, 336 (1979) und *Tetrahedron Lett.*, **18**, 1987 (1977).
148. W. Ando, H. Tsamuki und M. Ikeno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 597 (1981).
149. R. Appel und M. Poppe, *Angew. Chem.*, **101**, 70 (1989).
150. M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, **94**, 637 (1982).
151. N. P. C. Walker, M. B. Hursthouse, C. P. Warrens und J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 227 (1985).
152. M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.*, **117**, 1999 (1984).
153. M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier und K. Guldner, *Chem. Ber.*, **119**, 1424 (1986).
154. W. Fimmel und F. Sladky, *Chem. Ber.*, **124**, 1131 (1991).

155. O. J. Scherer und R. Wies, *Z. Naturforsch.*, **25B**, 1486 (1970).
156. A. Hammel, H. V. Volden, A. Haaland, J. Weidlein und R. Reischmann, *J. Organomet. Chem.*, **408**, 35 (1991).
157. D. G. Anderson, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin und J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 859 (1989).
158. J. J. Monagle, *J. Org. Chem.*, **27**, 3851 (1962).
159. T. Minami, H. Miki, H. Matsumoto, Y. Ohshiro und T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 3049 (1968).
160. H.-H. Hörhold und J. Beck, *J. Prakt. Chem.*, **311**, 621 (1969).
161. N. A. Bailey, B. M. Higson und E. D. McKenzie, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 591 (1971); W. H. Baddley und P. Choudhury, *J. Organomet. Chem.*, **60**, C74 (1973); G. Lopez, G. Sanchez, G. Garcia, J. Ruiz, J. Garcia, M. Martinez-Ripoll, A. Vegas und J. A. Hermoso, *Angew. Chem.*, **103**, 733 (1991).
162. J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **27**, 303 (1971).
163. M.-J. Menu, P. Desrosiers, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und G. Bertrand, *Organometallics*, **6**, 1822 (1987).
164. J. Martin-Gil, J. A. K. Howard, R. Navarro und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1168 (1979).
165. O. Orama, U. Schubert, F. R. Kreißl und E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.*, **35B**, 82 (1980).
166. F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, **110**, 3782 (1977).
167. F. R. Kreißl, P. Freidrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, **89**, 110, (1977).
168. E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **132**, 359 (1977).
169. E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **191**, 371 (1980).
170. N. Wiberg und G. Hübler, *Z. Naturforsch.*, **31B**, 1317 (1976).
171. D. Seyferth und T. C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, **29**, C25 (1971).
172. O. J. Scherer und M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **20B**, 1009 (1965).
173. A. Baceiredo, G. Bertrand und G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4781 (1985).
174. F. Castan, A. Baceiredo und G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **101**, 1253 (1989).
175. G. Sicard, A. Baceiredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2663 (1988).
176. M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave und M.-J. Menu, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6277 (1990).
177. F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg und G. Bertrand, *J. Org. Chem.*, **56**, 1801 (1991).
178. R. Hochstrasser und J. Wirz, *Angew. Chem.*, **102**, 454 (1990).
179. R. P. Woodbury, N. R. Long und M. W. Rathke, *J. Org. Chem.*, **43**, 376 (1978).
180. B. L. Groh, G. R. Magrum und T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7568 (1987).
181. S. V. Ponomarev, *Angew. Chem.*, **85**, 673 (1973).
182. O. A. Kruglaya, I. B. Fedoteva, B. V. Fedotev, I. D. Kalikhman, E. I. Brodskaya und N. S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.*, **142**, 155 (1977).
183. N. V. Lukashev, O. I. Artyushin, E. I. Lazhko, E. V. Luzikova und M. A. Kazankova, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1539 (1990).
184. S. J. Harris und D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1008 (1976).
185. D. N. Dhar, *Chem. Rev.*, **67**, 611 (1967).
186. B. Bak, R. Eskildson und J. Jansen, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3181 (1971).
187. F. D. Marsh und M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1819 (1965).
188. H. K. Hall, M. Ramezani und F. D. Saeva, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1235 (1988).
189. R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **70**, 1012 (1937).
190. P. Horsewood, G. W. Kirby, R. P. Sharma und J. G. Sweeny, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1802 (1981).
191. J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar und A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.*, 125 (1969).
192. C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. McFarlane, J. Chucho, J. C. Pommelet, A. B. Cheikh, M. Plisnier und R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3130 (1991) und D. Sülzle und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, **100**, 1384 (1988).
193. O. W. Webster, W. Mahler und R. E. Benson, *J. Org. Chem.*, **25**, 1470 (1960) und *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3678 (1962).
194. W. D. Phillips und J. C. Rowell, *J. Chem. Phys.*, **33**, 626 (1960).
195. O. Achmatovicz und A. Zamojski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III*, **5**, 927 (1957); O. Achmatovicz und F. Werner-Zamojska, *ibid.* 923 (1957); O. Achmatovicz, Jr. und J. Szymoniak, *Tetrahedron*, **38**, 1299 (1982).
196. K. Wallenfels, *Chimia*, **20**, 303 (1966); K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und K. Thieme, *Angew. Chem.*, **88**, 311 (1976).
197. L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)*, **95**, 175 (1815).

198. T. van der Does und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **100**, 998 (1988).
199. L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, H.-G. Weikert, M. Scheller und H. Köppel, *Angew. Chem.*, **101**, 770 (1989).
200. F. Stroh und W. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 21 (1989).
201. G. Christian, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 184 (1982).
202. G. C. Schoemaker, D. J. Stufkens, S. J. Goede, T. van der Does und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **390**, C1 (1990).
203. R. B. King und M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1811, 1817 (1973).
204. F. D. Marsh und M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4506 (1964).
205. E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 652 (1965).
206. O. J. Scherer und R. Schmitt, *Chem. Ber.*, **101**, 3302 (1968).
207. O. Glemser, U. Biermann und A. Hoff, *Z. Naturforsch.*, **22B**, 893 (1967).
208. D. Swern, I. Ikeda und G. P. Whitfield, *Tetrahedron Lett.*, 2635 (1972).
209. J. E. G. Kemp, D. Ellis und M. D. Closier, *Tetrahedron Lett.*, 3781 (1979).
210. K. Wallenfels, K. Friedrich und J. Rieser, *Liebigs Ann. Chem.*, 656 (1976).
211. R. Appel, H. Heinen und R. Schöllhorn, *Chem. Ber.*, **99**, 3118 (1966); J. Rieser und K. Friedrich, *Liebigs Ann. Chem.*, 666 (1976).
212. K. Hartke, W. F. Richter, W. Massa und G. Baum, *Chem. Ber.*, **122**, 657 (1989).
213. W. Lwowski, *Synthesis*, 263 (1971).
214. K. R. Huffman und F. C. Schaefer, *J. Org. Chem.*, **28**, 1816 (1963).
215. L. Jäger, und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **588**, 59 (1990); L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **600**, 181 (1991).
216. K. R. Huffman und F. C. Schaefer, *J. Org. Chem.*, **28**, 1812 (1963).
217. J. Anatol und J. Berecoechea, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 395 (1975).
218. O. Mertens, *J. Prakt. Chem. (II)*, **17**, 1 (1878).
219. K. Friedrich, *Angew. Chem.*, **79**, 980 (1967).
220. S. Scheithauer und R. Mayer, *Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives*, in A. Senning, *Topics in Sulfur Chemistry*, Vol. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
221. J. C. Brahmns und W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4046 (1990).
222. R. Munschauer und G. Maas, *Angew. Chem.*, **103**, 312 (1991).
223. K. Hartke, W. F. Richter und T. Kämpchen, *Chem. Ber.*, **122**, 669 (1989).
224. A. Aumüller und S. Hünig, *Angew. Chem.*, **96**, 437 (1984).
225. H. Almen, T. Bauer, S. Hünig, V. Kupcik, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. v. Schütz, E. Tillmanns und H. C. Wolf, *Angew. Chem.*, **103**, 608 (1991).
226. S. Hünig und T. Metzenthin, *Angew. Chem.*, **103**, 610 (1991).
227. E. Günther, S. Hünig, K. Peters, H. Rieder, H. G. v. Schnering, J.-U. v. Schütz, S. Söderholm, H.-P. Werner und H. C. Wolf, *Angew. Chem.*, **102**, 220 (1990).
228. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr. und J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
229. A. Aumüller und S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 165 (1986).
230. U. Schubert, S. Hünig und A. Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1216 (1985).
231. A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. v. Schütz und H.-P. Werner, *Angew. Chem.*, **98**, 759 (1986).
232. G. Seitz, *Phosphorus Sulfur*, **43**, 311 (1989).
233. B. Gerecht, T. Kämpchen, K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, R. E. Schmidt, G. Seitz und R. Sutrisno, *Chem. Ber.*, **117**, 2714 (1984).
234. G. Seitz, R. Sutrisno, B. Gerecht, G. Offermann, R. Schmidt und W. Massa, *Angew. Chem.*, **94**, 290 (1982).
235. K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, G. Seitz und R. Sutrisno, *Chem. Ber.*, **118**, 1903 (1985).
236. E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, **76**, 645 (1964) und *Chem. Ber.*, **100**, 2445 (1967).
237. M. Ryang, I. Rhee und S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 341 (1964).
238. H. Gilman und J. W. Morton, *Org. React.*, **8**, 290 (1954); R. G. Jones und H. Gilman, *Org. React.*, **6**, 358 (1951).
239. J. Mrozinski, J. Kohout, M. Hvastijova und H. Köhler, *Trans. Met. Chem.*, **11**, 481 (1986).
240. M. Hvastijova, J. Kohout, J. Klimcikova und H. Köhler, *J. Coord. Chem.*, **15**, 409 (1987).
241. M. Hvastijova, J. Kohout, H. Köhler und G. Ondrejovic, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **566**, 111 (1988).
242. G. Thiele und P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 1239 (1977).
243. V. I. Nefedov, *Rentgeno-elektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedineni*, Nauka, Moscow, 1984.
244. Ya, V. Salyn, H. Köhler und V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433**, 13 (1977).

245. V. I. Nefedov, H. Köhler, R. Filter, *Koord. Khim. (Moscow)*, **9**, 104 (1983).  
246. G. I. Derkac, *Angew. Chem.*, **81**, 407 (1969).  
247. J. Biechler, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **200**, 141 (1935).  
248. P. H. Benders und J. T. Hackmann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **91**, 343 (1972).  
249. L. Jäger und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **563**, 7 (1988).  
250. J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, **31**, 919 (1966).  
251. D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8590 (1973).  
252. U. Wannagat, H. Kuckertz, C. Krüger und J. Pump, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **333**, 54 (1964).  
253. H. Behrens und H. Zizlsperger, *Z. Naturforsch.*, **16B**, 349 (1961).  
254. D. Seyferth und N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1080 (1960).  
255. W. Heinger, R. Stucka und G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.*, **41B**, 702 (1986).  
256. E. Bär und W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta*, **82**, L17 (1984).  
257. P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab und P. Betail, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4312 (1978).  
258. M. Höfler und H. Löwenich, *Chem. Ber.*, **115**, 2423 (1982).  
259. M. Höfler und H. Löwenich, *J. Organomet. Chem.*, **226**, 229 (1982).  
260. M. Höfler und G. Kemp, *Chem. Ber.*, **112**, 1934 (1979).  
261. W. P. Fehlhammer und F. Degel, *Angew. Chem.*, **91**, 80 (1979).  
262. F. Beck, Dissertation, Universität Erlangen, 1980, zit. in W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **30**, 187 (1982).  
263. B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **123**, 243 (1990).  
264. H. Schmidtman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **29**, 1168 (1896).  
265. G. Gattow und K. Klaeser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433**, 211 (1977).  
266. W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman und V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2795 (1958).  
267. J. P. Fackler Jr. und D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3913 (1966).  
268. H.-U. Hummel, *Z. Naturforsch.*, **40B**, 722 (1985); H.-U. Hummel und F. Beiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **565**, 147 (1988).  
269. C. Adams und R. Schlatter, **DOS 1 798 849** (1966/1977), DuPont, zit. in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, **E 4**, S. 1278.  
270. E. Allenstein und R. Fuchs, *Chem. Ber.*, **101**, 1232 (1968).  
271. U. Schöllkopf und H. Frasnelli, *Angew. Chem.*, **82**, 291 (1970).  
272. F. Arndt, H. Scholz und E. Frobels, *Liebigs Ann. Chem.*, **521**, 95 (1936).  
273. W. O. Siegl und J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2516 (1972).  
274. S. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2302 (1958).  
275. H. Köhler, B. Eichler und A. Kolbe, *Z. Chem.*, **10**, 154 (1970).  
276. H. Köhler und G. Lux, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 133 (1968); G. Longo, *Gazz. Chim. Ital.*, **68**, 303 (1933).  
277. J. Perchais und J.-P. Fleury, *Tetrahedron*, **28**, 2267 (1972).  
278. L. Jäger, K. Schubert und H. Köhler, Publ. in Vorb.  
279. P. Hebenstreit, *J. Prakt. Chem. (II)*, **41**, 97 (1890).  
280. M. Waldöstl, Dissertation, Halle, 1989.  
281. H. Köhler, R. Übel, U. Lange und U. Pössel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 1 (1976); H. Köhler und D. Glanz, *Z. Chem.*, **20**, 219 (1980).  
282. H. Köhler und J. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **458**, 177 (1979).  
283. L. Jäger und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **583**, 41 (1990).  
284. L. Jäger, Publ. in Vorb.  
285. W. Feldmann und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **458**, 74 (1979); *Z. Chem.*, **18**, 371 (1978).  
286. D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, *J. Org. Chem.*, **36**, 1379 (1971).  
287. O. I. Kolodyasnyi und V. P. Kukhar, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1340 (1978).  
288. H. Köhler, S. Ahmed, L. Jäger und A. Kolbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576**, 197 (1989); H. Köhler, S. Ahmed und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **588**, 55 (1990).  
289. L. Jäger, H. Köhler, A. I. Brusilovec und V. V. Skopenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **564**, 85 (1988).  
290. A. Schmidpeter und G. Burget, *Z. Naturforsch.*, **40B**, 1306 (1985).  
291. C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3572 (1972).  
292. C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, *J. Organomet. Chem.*, **43**, 343 (1972).  
293. T. Suyama und K. Odo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **29**, 298 (1971); **34**, 427 (1976), zit. in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, **E 4**, S. 1388.  
294. H.-D. Schädler, I. Senf und A. Fröhlich, Publ. in Vorb.

295. V. I. Nefedov, L. Jäger und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **603**, 103 (1991).
296. L. Jäger, V. I. Nefedov, K.-H. Richter, B. Freude und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 125 (1991).
297. V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, D. Glanz und H. Köhler, *Z. Chem.*, **21**, 104 (1981).
298. A. Kolbe, D. Glanz und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 99 (1988).
299. E. J. Kupchik und D. K. Parikh, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **6**, 345 (1976); E. J. Kupchik und J. A. Feiccabrino, *J. Organomet. Chem.*, **93**, 325 (1975); J. A. Feiccabrino und E. J. Kupchik, *J. Organomet. Chem.*, **73**, 319 (1974).
300. R. Schenk, H. Finken, P. Michaelis und F. Plenger, *Liebigs Ann. Chem.*, **462**, 158 (1928).
301. H. Houssin, Dissertation, Halle, 1990.
302. H. Köhler, K. Rassmi und R. Skirl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **529**, 173 (1985).
303. Yu. I. Dergunov, V. F. Gerega, M. G. Ivanov und J. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 1071 (1977); Yu. I. Dergunov, V. F. Gerega, V. G. Vodopyanov und E. N. Bojcov, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 714 (1976).
304. H. Matchiner, H. Köhler und R. Matuschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **380**, 267 (1971).
305. Y. M. Chow und D. Britton, *Acta Cryst.*, **B30**, 1117 (1974).
306. Y. M. Chow und D. Britton, *Acta Cryst.*, **B30**, 147 (1974).
307. V. V. Skopenko, Yu, L. Zub, M. A. Porai-Koschiz und G. G. Sadikov, *Ukrain. Khim. Zh.*, **45**, 811 (1979); V. V. Skopenko, Yu, L. Zub und V. F. Bolelij und H. Köhler, *Koord. Khim. (Moscow)*, **10**, 1317 (1984).
308. J. Kozisek, M. Dunaj-Jurco, U. Grobe und H. Köhler, *Acta Cryst.*, **C46**, 2422 (1990).
309. H. Köhler und U. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 15 (1976).
310. H. Köhler, U. Lange und R. Übel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **413**, 119 (1975).
311. H. Köhler und U. Pössel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **423**, 21 (1976).
312. H.-D. Schädler und H. Köhler, *Z. Chem.*, **29**, 451 (1989).
313. D. Glanz, Dissertation, Halle, 1982.
314. Z. Galdecki, *Abstr. 7th European Cryst. Meet. (Jerusalem)*, 220 (1982).
315. D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
316. *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3*, The Kynoch Press, Birmingham, 1962.
317. H. Köhler, L. Jäger und W. Gebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **578**, 69 (1989).
318. L. Jäger, S. Ahmed und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 118 (1990).
319. H. Köhler und D. Glanz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **554**, 123 (1987).
320. E. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.*, **88**, 389 (1976).
321. H. Köhler, L. Jäger und D. Glanz, *Z. Chem.*, **28**, 192 (1988).
322. L. Jäger, K. Polborn und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; L. Jäger, K. Polborn, A. Kolbe, M. Hvastijova und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
323. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
324. B. Freude, Dissertation, Halle, 1992.