

Anorganische Chemie 2013

Hauptgruppenelemente: Carbene und ihre Homologen sowie die Suche nach dem Außergewöhnlichen – seien es bislang unbekannte Struktur motive oder Bindungsverhältnisse. Koordinationschemie: Metall-Metall-Mehrfachbindungen zwischen zwei unterschiedlichen 3d-Metallen; Funktion der Arrangements in der supramolekularen Chemie. Bioanorganik: Umsetzung der „kleinen Teilchen“ H_2 , O_2 , N_2 und e^- und Einsatz anorganischer Verbindungen für die Pharmazie.

Anorganische Molekülchemie

◆ Dass selbst das vermeintlich einfache Zeichnen von Molekülstrukturen neuartiger Verbindungen in möglichst einfacher Notation nicht immer leicht fällt, zeigt das Ringen um die adäquate Schreib- und Sichtweise derartiger Verbindungen.¹⁾ Der Einsatz dativer Bindungen zur Beschreibung elektronischer Strukturen von Hauptgruppenverbindungen wird kritisch hinterfragt.²⁾ In der folgenden Zusammenfassung wird sowohl die dative als auch die kovalente Schreibweise verwendet, wobei die jeweilige Notation keine Wertung enthält.

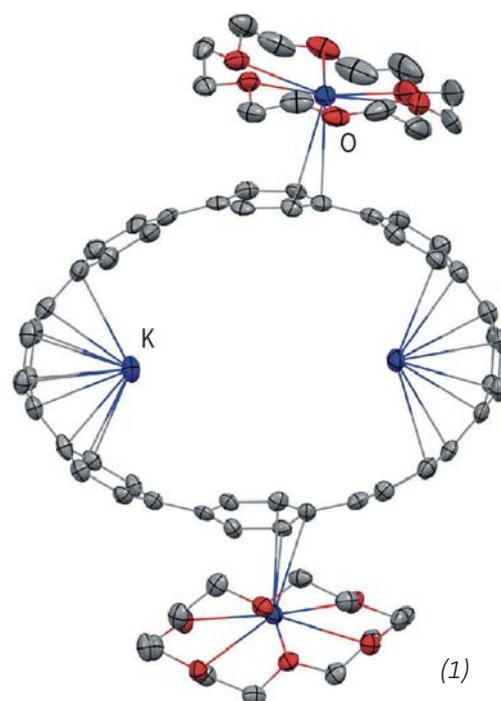
Alkali- und Erdalkalimetalle

◆ Cycloparaphenylene [8]CPP bildet bei einer Reduktion mit Kalium in THF das blaue Tetraanion [8]CPP⁴⁻ (1). Das Paraphenylene wird durch die zwei koordinierten, innenliegenden Kaliumionen ellip-tisch verzerrt. Zwei weitere Kaliumkationen sind exocyclisch an das aromatische System koordiniert und zusätzlich durch Kronenethermoleküle solvatisiert.³⁾

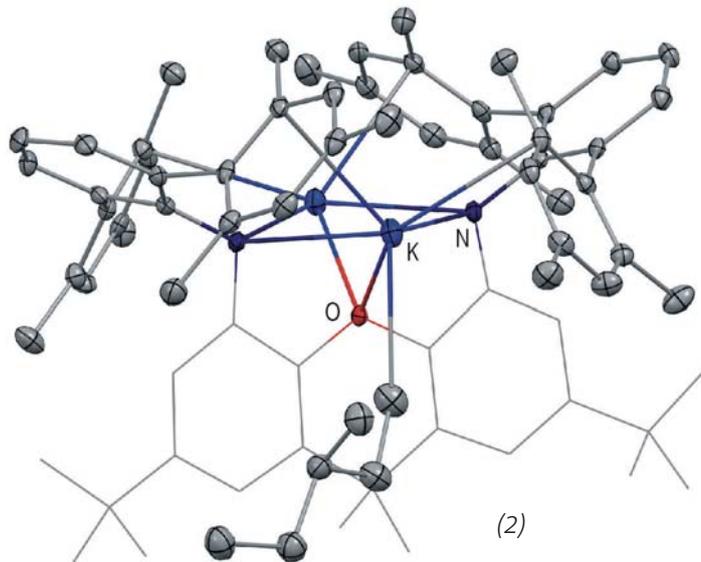
UV-Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen bestätigen ebenfalls die Bildung eines Tetraanions durch Umsetzung von Coronannulen, $C_{20}H_{10}$, mit dünnen Schichten aus metallischem Cäsium.⁴⁾

Das ausgehend vom Buckminsterfulleren C_{60} durch Einelektronenreduktion darstellbare Radikalanion $[C_{60}]^{\bullet-}$ wird durch Koordination eines Kaliumions stabilisiert und so vor Dimerisierung bewahrt. $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ weist eine gewellte Schichtstruktur auf mit kurzen Abständen zwischen den Radikalanionen in der kristallographischen *a-c*-Ebene. Die elektrische Leitfähigkeit der Einkristalle ist stark anisotrop, wie ESR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen.⁵⁾

In einer ungewöhnlichen, planaren Koordination befinden sich die Natriumionen in dem schichtartig aufgebauten Indenid $[C_9H_7]^- [Na(NH_3)_4]^+$. In der entsprechenden Lithiumverbindung $[C_9H_7]^- [Li(NH_3)_4]^+$ sind die Lithiumionen tetraedrisch koordiniert, die Kaliumverbindung kristallisiert als kettenförmiges Koordinationspolymer mit der Summenformel $[C_9H_7]^- [K(NH_3)_2]^+$. Die Kaliumionen zeigen darin neben der Koordination der beiden Ammoniakmoleküle zwei η^5 -Wechselwirkungen mit zwei Indenidionen.⁶⁾ $[C_5H_5]^- [Na(NH_3)_3]^+$ liegt im Festkörper als Klavierstuhlkomplex vor, in dem das Natriumion ebenfalls an die Cyclopentadienyleinheit η^5 -gebunden ist. Die Festkörperstruktur wird durch intermole-



kulare N-H- π -Wechselwirkungen stabilisiert.⁷⁾ Die Reaktion von Berylliumchlorid und trockenem NH_3 liefert $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ in Form farbloser Kristalle, welche bis 175 °C stabil sind. Die Aufklärung der Festkörperstruktur gelang für die deuterierte Verbindung durch Kombination von Neutronenbeugungsexperimenten und quantenchemischen Berechnungen. Das Be^{2+} -Ion weist darin eine tetraedrische Koordination mit vier Ammoniakmolekülen auf.⁸⁾ Eine ungewöhnlich starke Koordination tritt zwischen den Kaliumionen und Alkanen in der hydrophoben Koordi-



nationsstelle von 2,6-Dimesitylanilin-basierten Xanthenbisamiden (2) auf. Dabei ist das Kaliumion an die beiden Mesitylgruppen über π -Wechselwirkungen koordiniert und geht darüber hinaus eine Wechselwirkung mit den CH_3 -Gruppen von zusätzlich koordinierten Alkanen ein.⁹⁾

Im Fall des synthetisch wichtigen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidids wurde neben dem lange bekannten Tetramer nun die Existenz eines Trimers durch die Bestimmung der Festkörperstruktur nachgewiesen. Hierbei ist die Kristallisationstemperatur und weniger die Art des eingesetzten Lösungsmittels für den Aggregationszustand bestimmend. NMR-Untersuchungen bestätigen die Koexistenz der beiden Spezies in Lösung.¹⁰⁾ Das einkernige, Lewis-azide Phenylcalciumkation $[(\text{dme})_3\text{PhCa}]^+$ lässt sich in kristalliner Form durch Lösungsmitteltausch des zur Synthese von $\text{PhCa}(\text{THF})_4$ verwendeten THF gegen Dimethoxyethan erhalten. Das Calciumion liegt darin siebenfach koordiniert

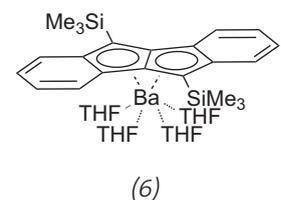
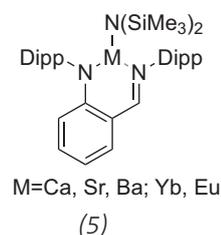
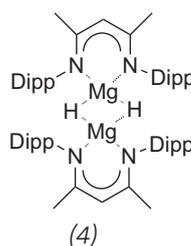
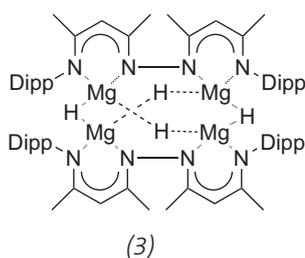
vor. In benzolischer Lösung zersetzt sich der DME-Komplex langsam unter Bildung von Methylvinylether.¹¹⁾ Biphenyl und 4-Brombiphenyl reagieren mit Calcium in flüssigem Ammoniak unter Metallierung und darauf folgender Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel zum gleichen Radikalanion, das in Form des Ammoniakats $[4\text{-Ph-C}_6\text{H}_6]_2^{2-}[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ isolierbar ist. Dient anstelle von THF reines Tetrahydropyran, THP, als Lösungsmittel, so entstehen aus Biphenyliodid oder 9-Bromphenanthren die grignardanalogen, polycyclischen aromatischen Umpolungsprodukte in kristalliner Form.¹²⁾

Die Zersetzungstemperatur von β -Diketiminatligand-basierten Magnesiumhydrid-Clusterverbindungen unter Abspaltung von Wasserstoff liegt deutlich unter jener von MgH_2 . Der bereits in der Vergangenheit beschriebene achtkernige Komplex $\text{L}_3\text{Mg}_8\text{H}_{10}$ zersetzt sich in Substanz bereits bei 200 °C unter Abgabe von fünf Äquivalenten H_2 ; die nun vorgestellte, auf Bis- β -Di-

ketiminatliganden basierende Verbindung $\text{L}_2\text{Mg}_4\text{H}_4$ (3) gibt bereits bei 175 °C zwei Äquivalente H_2 ab. Die dinukleare Verbindung $(\text{LMgH})_2$ (4) zerfällt nach einer Induktionsperiode bereits bei 125 °C unter Freisetzung von einem Molekül H_2 .¹³⁾

Die Erdalkali-Iminoanilidkomplexe des Typs $(2\text{-ArCH=N})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Ar})\text{MR}$ (5) ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), die neben der Amidgruppe noch eine Iminoereinheit zur Stabilisierung enthalten, sind effiziente Präkatalysatoren für Hydroaminierungen und Hydrophosphinierungen. Verwandte Seltenerd-derivate zeigen ähnliche Eigenschaften.¹⁴⁾

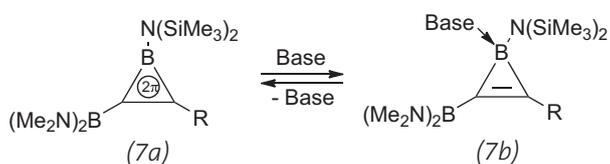
Perfluor-*tert*-butoxy-basierte, heterobimetallische Komplexe des Typs $\text{AM}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) sublimieren bereits bei niedrigen Temperaturen und sind Ausgangsstoffe für die chemische Dampfphasenabscheidung.¹⁵⁾ Diallylmagnesium, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, dient als Ausgangsstoff für die kationischen Komplexe $[\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{THF}_5]^+$ und $[\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PMDETA}(\text{THF})]^+$. Auch heterobimetallische anionische ($\text{KMg}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$) und dianionische ($\text{K}_2\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{CaMg}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$) Komplexe lassen sich darstellen. In Lösung zeigen diese Verbindungen dynamisches Verhalten und initiieren sowohl die Oligomerisation von Ethylen als auch die Polymerisation von Butadien.¹⁶⁾ Aus 1,4-Bis(triorganosilyl)-2,3-diphenyl-1,4-dilithio-1,3-butadien und $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bilden sich η^8 -Barium-Pentalenid-Komplexe (6) durch doppelte Zyklisierung in guten Ausbeuten. In den so erhaltenen Komplexen koordiniert das Bariumatom an die beiden anellierten Cyclopentadienyleinheiten.¹⁷⁾



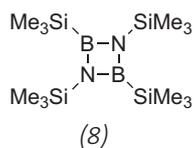
Chemie der Gruppe 13

◆ Mit der Synthese des Anions $[(O_2N)_3CBH_3]^-$ gelang die Darstellung des ersten bei Raumtemperatur stabilen (Trinitromethyl)borats. Die Na^+ -, Ph_4P^+ - und $[Ph_3PNPPH_3]^+$ -Salze sind gegenüber Schlag und Reibung stabil, verpuffen aber in der Flamme eines Bunsenbrenners.¹⁸⁾

In einer systematischen Untersuchung wurde am Beispiel von Diboranen des Typs $R(X)BB(X)R$ eine durch Phosphine oder N-heterocyclische Carbene (NHCs) induzierte 1,2-sigmatrope Umlagerung studiert, das anorganische Gegenstück einer Wagner-Meerwein-Umlagerung.¹⁹⁾ Die Photolyse des Aminoborylkomplexes $[(Me_3Si)_2NBCr(CO)_3]$ in Gegenwart von Bis(dimethylamino)borylsubstituierten Alkinen



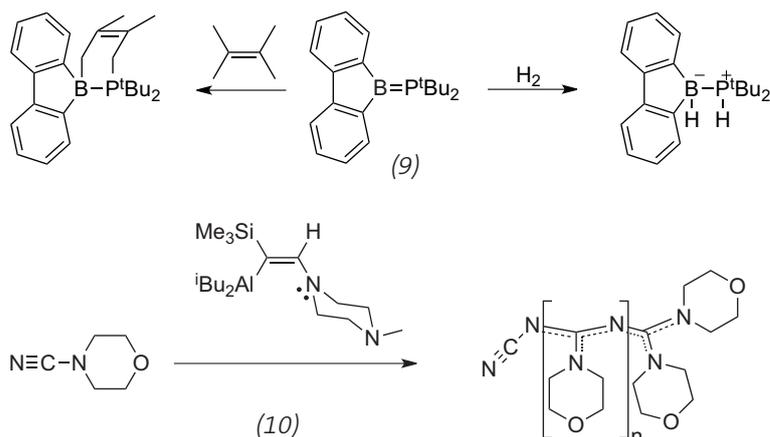
liefert die entsprechenden 2- π -Elektronen-aromatischen Borirene (7a). Durch Koordination eines Carbens (Base) an das Boratom lässt sich die Aromatizität der so dargestellten Borirene wie in (7b) reversibel aufheben.²⁰⁾



Die Reduktion des gleichen Aminoborylkomplexes führt zu einem instabilen Diazaboretidin, *cyclo*- $[B(SiMe_3)N(SiMe_3)]_2$ (8).

Elegant lässt sich durch Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)substituierten Benzolderivaten mit BBr_3 und nachfolgender Salzmetathese mit Mesitylmagnesiumbromid ein breites Spektrum an 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracenverbindungen (DBAs) darstellen. *o*-Xylol als Lösungsmittel liefert die unsymmetrischen 9,10-DBAs. Bromsubstituierte aromatische Verbindungen erlauben durch Stille-Kupplung weitere Derivatisierungen und führen zu Verbindungen, die Emissionswellenlängen von 414 bis 594 nm zeigen.²¹⁾ Interessante spektroskopische Eigenschaften weisen auch DBAs auf, bei denen die Boratome mit jeweils einer weiteren, terminalen Anthraceneinheiten verknüpft wurden. Tragen diese in den 1,8-Positionen Chlor-, Fluor- oder Methoxysubstituenten, so resultieren Wechselwirkungen, die zur Fünffachkoordination des Boratoms in diesen Verbindungen führen.²²⁾

Cyclische Alkylaminocarbone (cAAC:) reagieren mit BH_3 schrittweise zum Dicyanoborhydrid $cAAC: BH(CN)_2$, das sich mit Kaliumhexamethyldisilazan deprotonieren lässt und ein carbenstabilisiertes Borylanion liefert. Dieses reagiert sowohl mit elektrophilen Kohlenwasserstoffen als auch unter Salzmetathese mit $(Me_3P)AuCl$.²³⁾ →



Hydridabspaltung aus den Lewis-Base-stabilisierten, monokationischen, hydridverbrückten Dimeren $[(L \rightarrow BH_2) \cdot H \cdot (BH_2 \leftarrow L)]^+$ führt im Fall von $L = {}^iPrNEt$ zum primären Boreniumkation $[L \rightarrow BH_2]^+$. Sterisch weniger anspruchsvolle Basen wie Trimethylamin, Dimethylpropylamin oder ausgewählte N-heterocyclische Carbene führen zu den dikationischen Dimeren des Typs $[(L \rightarrow BH_2)_2]^{2+}$.²⁴⁾ Das Carbenoid $Ph_2P(=S)C(Cl)(Li)SiPh_3$ reagiert mit $BH_3 \cdot THF$ bzw. $BH_3 \cdot SR_2$ in situ unter Bildung des zugrunde liegenden Carbens, das in einem nachfolgenden Schritt in eine der B-H-Bindungen einschleibt. Diese Insertion lässt sich mit BH_3 -Aminaddukten unterbinden. In diesem Fall wird die B-H-Bindung nicht aktiviert, und es kommt zur Dimerisierung des Carbens unter Eliminierung von $LiCl$.²⁵⁾

Eine stark abgewinkelte Struktur beobachtet man in den Kationen des Typs $[NHC \rightarrow M(I) \leftarrow NHC]^+$, die durch Umsetzung der Gallium(I)- und der Indium(I)-verbindungen $[M(I)[Al(OC(CF_3)_3)_4]]$ mit NHCs im Verhältnis 1:2 entstehen. Quantenchemische Untersuchungen verdeutlichen, dass die von einem der Carbenliganden eingebrachte Elektronendichte gut vom Gruppe-13-Zentrum kompensiert wird, die zusätzliche Ladungsdichte vom zweiten Liganden aber durch Rückdonierung an das Carben übergeht. Aus der Wechselwirkung des s-Elektronenpaars am Ga- oder am In-Zentrum mit dem leeren p-Orbital des Carbens resultiert die gewin-

kelte, stark verdrehte Struktur.²⁶⁾ Di-*tert*-Butylphosphoradibenzofulven (9) ist durch Salzeliminierung aus 9-Brom-9-borfulven und Li^iBu_2 zugänglich und reagiert direkt mit Wasserstoff, 2,3-Dimethylbutadien, Acetonitril oder Benzophenon zu den entsprechenden Additionsprodukten. In den letzten beiden Fällen kommt es nach der Addition zu Umlagerungsreaktionen.²⁷⁾

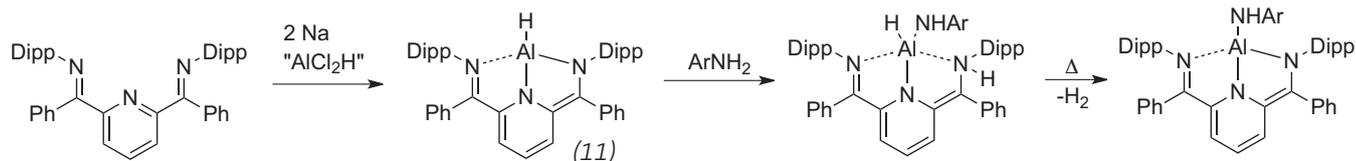
Die Umsetzung 1,4-Dilithio-1,2,3,4-Tetraethylbutadien mit Mes^*AlCl_2 liefert das antiaromatische Cyclopentadienderivat $(EtC=CET)_2AlMes^*$, das sich in einer Zweielektronenreduktion mit Lithium zum 6π -aromatischen Dianion $[(EtC=CET)_2AlMes^*]Li_2$ reduzieren lässt. Die beobachteten C-C-Abstände im resultierenden Fünfring sind weitgehend gleich und liegen wie erwartet bei etwa 144 pm.²⁸⁾ Ähnlich wie in der zuvor versuchten Synthese eines terphenylligandbasierten Dialumens $[Ter^{iPr^4}AlAlTer^{iPr^4}]$ ($Ter^{iPr^4} = 2,6-Dipp_2C_6H_3$), reagiert auch die sterisch ähnlich anspruchsvolle Verbindung $BbpAl=AlBbp$ ($Bbp = C_6H_3-2,6-(CH(SiMe_3)_2)_2$) mit Benzol zu einem 1,4-Cycloadditionsprodukt. Die Koordination des Benzols ist reversibel und lässt so den Austausch gegen Deuterobenzol, Naphthalin, Anthracen oder beispielsweise Bis(trimethylsilyl)acetylen zu.²⁹⁾

Interessante Beobachtungen gab es zum Mechanismus der Addition von Wasserstoff und Olefinen an Gallium(I)-dimere, $[TerGaGaTer]$, die auf sterisch unterschiedlich an-

spruchsvollen Terphenylliganden basieren. Obwohl die Galliumverbindungen in Lösung weitgehend in die vermeintlich reaktiveren Monomere $[TerGa]$ dissoziieren, findet eine Addition von H_2 oder Alkenen ausschließlich an die Dimere statt, wie kinetische und stereochemische Untersuchungen zeigen. Sterisch besonders anspruchsvolle Derivate, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Monomere vorliegen, zeigen hingegen keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff oder Alkenen.³⁰⁾

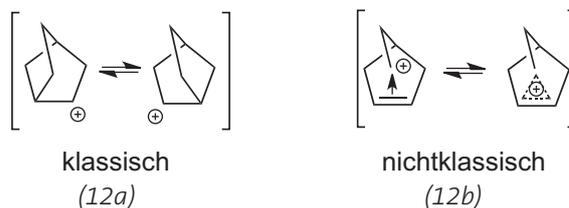
Das auf der Kombination der Elemente Phosphor und Aluminium basierende, geminale frustrierte Lewispaar (FLP) $PhHC=C(PMe_2)(Al^iBu_2)$ reagiert sowohl mit Lewis-Basen wie Ammoniak als auch mit Lewis-Säuren wie BH_3 durch Addition. Mit Ammoniak entsteht bei der Reaktion mit dem FLP eine Al-N-Bindung. BH_3 hingegen liefert ein P-B-Addukt. In weiterer Konsequenz lässt sich daher mit dem FLP das Substrat Dimethylaminboran, $Me_2HN \cdot BH_3$, katalytisch dehydrogenieren, wobei ein Diazaboretidin entsteht. Mit Aminboran, $H_3N \cdot BH_3$, erfolgt keine Eliminierung aus dem FLP-Komplex, sondern es entsteht ein fünfgliedriger Heterocyclus, in dem formal ein Äquivalent $H_2N=BH_2$ an das FLP gebunden vorliegt.³¹⁾ Das N-Methylpiperazin-/Di-*iso*-butylaluminium-basierte FLP (10) katalysiert die Oligomerisierung von Cyanamiden, obwohl die Bildung des thermodynamisch günstigeren Cyclotrimers zu erwarten wäre. Die auf diese Weise darstellbaren Oligocyanamide sind bislang nicht isolierbare Studienobjekte für leitfähige organische Polymere.³²⁾

Die kationische Aluminiumverbindung $[(Ter^{Me^6}O)_2Al]^+$ ($Ter^{Me^6} = 2,6-Mes_2C_6H_3$) katalysiert die Reduktion von CO_2 mit Triethylsilan in Benzol. Neben Methan entstehen in einer aluminiumkatalysierten Friedel-Crafts-ähnlichen Reaktion mit dem Lösungsmittel auch Toluol und Wasserstoff.³³⁾ Das durch Laser-Abblation aus Al_2O_3 zugängliche, höchst reaktive Radikalkation $[Al_2O_3]^{+\bullet}$ reißt in der Gasphase – wie massenspektrometrische Untersuchungen



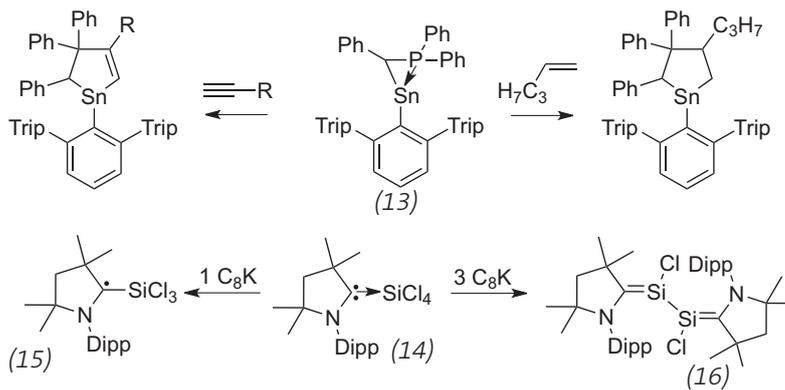
zeigten – Ammoniak ein oder zwei Wasserstoffatome und führt zur Bildung des Aminylradikals NH₂[•] bzw. von Nitren NH[•].³⁴⁾ Der diamagnetische Diiminopyridin-Aluminiumhydrid-Komplex (11), in dem der Ligand zweifach negativ geladen vorliegt, reagiert mit Anilin oder Diisopropylanilin unter Insertion in eine N-H-Bindung. Das Additionsprodukt, das durch intramolekulare Protonierung einer der Amidgruppen des Liganden entsteht, eliminiert beim Erwärmen auf 70 °C Wasserstoff. Dabei bildet sich der dianionische Ligand zurück, und es resultiert ein Komplex, in dem die ursprüngliche Hydridgruppe am Aluminium durch ein Anilid ersetzt ist.³⁵⁾

Das β-Diketiminat-stabilisierte Galliumdihydrid [CH(CMe)N(Dipp)]₂GaH₂ reagiert mit einer Reihe von Übergangsmetallcarbonylverbindungen wie (MeCp)Mn(CO)₃, Fe(CO)₅, M(CO)₄COD (M = Mo, W) unter Eliminierung von Wasserstoff zur entsprechenden Gallium(I)-verbindung, die in der Folge als schweres Carbenoidhomologes an das Übergangsmetallfragment koordiniert.³⁶⁾



Highlights aus der Gruppe 14

◆ Die niedrigschmelzende ionische Flüssigkeit (Schmelzpunkt: 2 °C) [(CH₃)₃C]⁺[Al₂Br₇]⁻ entsteht aus *tert*-Butylbromid und Aluminiumbromid, in der das *tert*-Butylkation als protonierte Form von Isobuten betrachtet werden kann. Rechnungen zur Brønsted-Acidität der Verbindung ergeben einen pH_{Abs}-Wert von 171, der in etwa dem Wert für 100%ige Schwefelsäure entspricht und die Verbindung in den Grenzbereich zu superaciden Verbindungen rückt.³⁷⁾ Die jahrzehntealte Frage, ob es sich bei dem 2-Norbornylkation um ein klassisches (12a) oder nichtklassisches (12b) Carbokation handelt,



wurde endlich eindeutig durch aufwendige Tieftemperatur-Einkristallröntgenstrukturstudien am $[\text{C}_7\text{H}_{11}]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ -Salz beantwortet. Die bei 40 K erhaltene Struktur des Kations zeigt die überbrückte, nichtklassische Geometrie eines prototypischen Carboniumions.³⁸⁾

Das Ionenpaar $[\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]\text{Na}$ ist eine starke Brønsted-Base und bildet bereits mit schwachen Lewis-Säuren wie Aryl- oder Alkylboranen sowie Alkylboraten frustrierte Lewis-Paare, die Wasserstoff spalten können.³⁹⁾

Die Kombination von Infrarotspektroskopie und DFT-Rechnungen legt den Schluss nahe, dass das Kation $[\text{Si}_3\text{H}_8]^+$ als eine unsymmetrische, wasserstoffverbrückte Spezies mit einer Dreizentren-Zweielektronen Si-H-Si-Bindung mit der Konstitution $\text{H}_3\text{Si-H-SiH}_2\text{SiH}_2$ vorliegt. In einem $\text{SiH}_4/\text{He}/\text{Ar}$ -Plasma wird die Addition von SiH_4 an $[\text{SiH}_2=\text{SiH}_2]^+$ als Quelle dieser Verbindung vermutet.⁴⁰⁾ Ausgehend von einem terphenylsubstituierten Dibenzosilanorbornadien bildet sich durch Abstraktion eines hydridischen Wasserstoffs mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ das Dibenzosilanorbornadienylkation, das bei erhöhten Temperaturen in Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol in Anthracen und ein bislang nicht fassbares Silyliumyliden $\text{Ter}^{\text{Me}6}\text{Si}^+$ zerfällt. In der Folge reagiert dieses mit dem Lösungsmittel, und das Silylkation $\text{TerPh}_2\text{Si}^+$ entsteht.⁴¹⁾ Die ebenfalls triarylbasieren Silylkationen $[\text{Ar}_3\text{Si}]^+$ ($\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dur}, \text{C}_6\text{Me}_5$) lassen sich in einer ähnlichen Reaktion durch Umsetzung von Ar_2MeSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

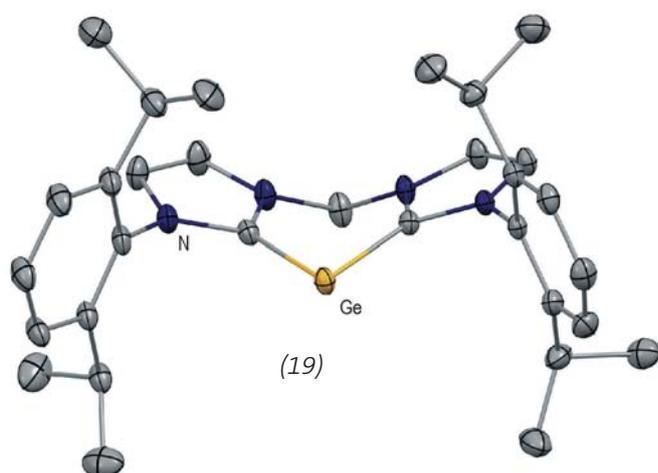
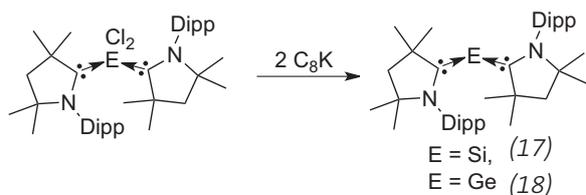
darstellen. Daneben entsteht über Umlagerungsreaktionen Trimethylsilan. Mit $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führen die Silylkationen zu frustrierten Lewis-Paaren, die Wasserstoff unter Bildung von Ar_3SiH und $[\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ aktivieren oder mit CO_2 Silaacylphosphoniumionen $[\text{Ar}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ bilden.⁴²⁾ Wie ein frustriertes Lewis-Paar verhält sich auch das terphenylsubstituierte Stannaphosphiran (13), das beispielsweise an Phenyl- oder Trimethylsilylacetylen oder auch an 1-Penten unter Bildung entsprechender Cyclopenten- oder Cyclopentanderivate addiert.⁴³⁾

N-Heterocyclische Carbene (NHC:) oder cyclische Alkylaminocarbene (cAAC:) und ihre schweren Homologen prägen die Chemie der Gruppe 14. Die Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumchlorid mit Hexachlorsilan oder Silochloroform in Gegenwart von Triethylamin führt zum hydrolysestabilen Carbenaddukt $[\{\text{CH}_2(\text{NMe})_2\}_2\text{C}]:\text{SiCl}_4$. Dieses ist ein effizientes und im Vergleich zu den Silbersalzen kostengünstigeres Carbentransferreagenz. So lassen sich Carbenaddukte beispielsweise von Methyl- und Phenylchlorophosphanen oder von Phosphortrichlorid realisieren, ohne dass wie sonst Phosphorkationen entstehen. Auch die Darstellung der Bis(carben)addukte von NiCl_2 und PdCl_2 ist möglich. Über diese Route ist die Chemie des sonst nicht in freier Form erhältlichen Carbens $[\{\text{CH}_2(\text{NMe})_2\}\text{C}]:$ zugänglich.⁴⁴⁾ Im Gegensatz zur Bildung des stabilen Siliciumtetrachlorid-Carbenaddukts reagiert Si-

liciumtetraiodid mit dem IDipp: ($\text{IDipp} = [\{\text{CHN}(\text{Dipp})\}_2\text{C}]:$) zu einem dissoziierten Ionenpaar $[\text{IDipp}:\text{SiI}_3]\text{I}$. Kaliumgraphit reduziert dieses zum Diiodsilylen-Carbenaddukt. Auch hier lässt sich das Carben IDipp: in der kationischen Verbindung ersetzen. Die Umsetzung mit drei Äquivalenten $[\{\text{MeC}(\text{NMe})_2\}\text{C}]:$ gibt ein Tris(carben)-stabilisiertes Siliciumdication.⁴⁵⁾ Der Austausch von IDipp: gegen das cAAC: $[\{\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}_2)\text{C}(\text{Me}_2)\text{NDipp}\}\text{C}]:$ in $\text{IDipp}:\text{SiCl}_2$ verläuft ebenfalls glatt und exotherm und liefert die neue Verbindung $\text{cAAC}:\text{SiCl}_2$, die in zwei polymorphen Formen kristallisiert. Eines der beiden Polymorphe ist ein Biradikal, das in der zweiten Kristallsorte lediglich zu weniger als 1 Prozent enthalten ist. Die Bindungsverhältnisse in $\text{cAAC}:\text{SiCl}_2$ wurden im Unterschied zur dativen Wechselwirkung in $\text{IDipp}:\text{SiCl}_2$ mit einem Elektronen-Sharing-Modell erklärt.⁴⁶⁾

Ein persistentes Radikal ist $\text{cAAC}:\text{SiCl}_3^\bullet$ (15). Es ist das Produkt der Einelektronenreduktion von $\text{cAAC}:\text{SiCl}_4$ (14) mit Kaliumgraphit.⁴⁷⁾ Die Dreielektronenreduktion der gleichen Spezies führt zum Dimer $\text{cAAC}:\text{Si}(\text{Cl})\text{Si}(\text{Cl})\text{cAAC}$ (16), das auch als ein 1,4-Diamino-2,3-disila-2,3-dichlorbutadienderivat beschrieben werden kann.⁴⁸⁾

Die vollständige Dehalogenierung der Si^{II} - sowie Ge^{II} -Verbindungen ($\text{cAAC}:\text{ECl}_2$, $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$, mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit ergibt die Sila- bzw. Germadycarbene (Silylone bzw. Germylone) ($\text{cAAC}:\text{E}(0)$) (17) und (18). Diese entsprechen formal den Alenen des Kohlenstoffs, unterscheiden sich aber sowohl strukturell aufgrund ihrer um das Zentralatom gewinkelten Struktur sowie den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften signifikant von den reinen Kohlenstoffverbindungen. Die Bindungssituation um das zentrale Siliciumatom im dunkelblauen, biradikaloiden Singulett-Siladicarben lässt sich

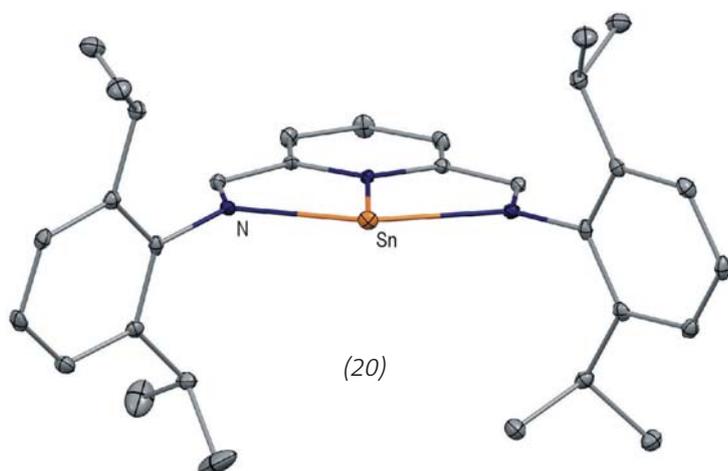


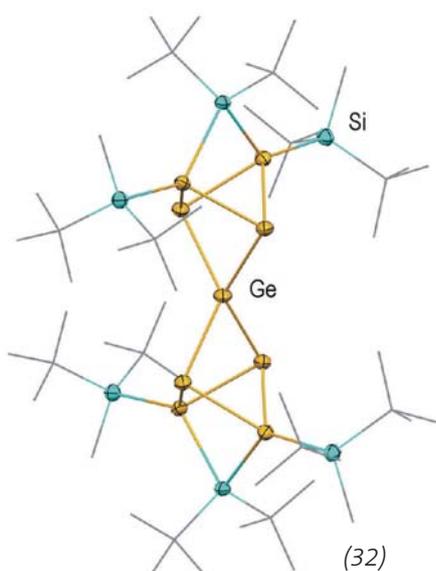
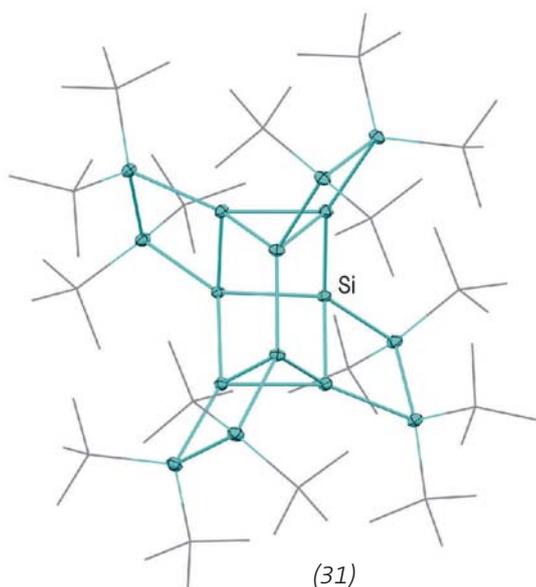
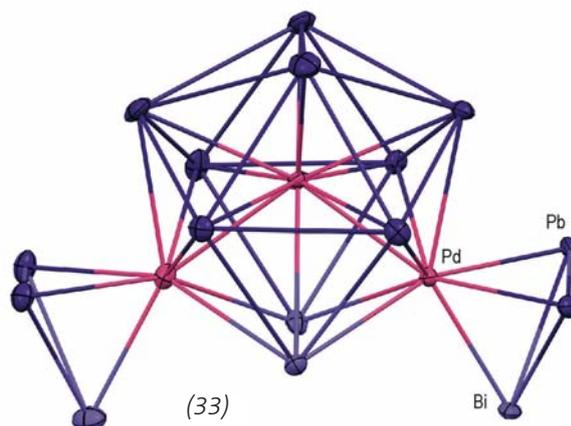
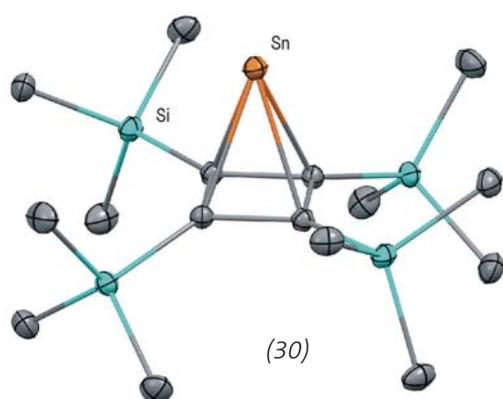
carben lässt sich mit zwei σ -Bindungen sowie einer Drei-Zentren- π -Bindung beschreiben. Das HOMO-1 ist im Wesentlichen ein σ -Orbital am Silicium. Das HOMO ist hingegen ein π -Orbital mit dem ebenfalls größten Koeffizienten am zentralen Siliciumatom.⁴⁹⁾ Ähnliches findet man auch für die homologe Germaniumverbindung, wobei das HOMO allerdings stärker am Germanium zentriert ist.⁵⁰⁾ Cyclische Sila-⁵¹⁾ und Germa-dicarbene⁵²⁾ wie (19) lassen sich basierend auf einem methylenverbrückten, N-heterocyclischen Dicarben darstellen. Auch in diesem Fall geht die Synthese von den entsprechenden zweiwertigen Chloriden aus. Der Winkel um das zentrale Silici-

um(0)- bzw. Germanium(0)atom beträgt in diesen Fällen lediglich $89,1^\circ$ (Si) bzw. $86,5^\circ$ (Ge). Wiederrum weisen das HOMO-1 und das HOMO σ - bzw. π -Charakter am Tellur auf.

Eine E^0 -Verbindung (20) auf Basis eines Bis(imino)pyridinliganden wurde auch für das nächstschwerere Gruppe-14-Element, das Zinn, berichtet. Daten aus den röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen unterstützen den Befund einer Zinn(0)-Verbindung. DFT-Rechnungen zeigen auch hier den σ - und π -Charakter des HOMO-1 bzw. HOMO.⁵³⁾

Dementsprechend können Tetrylone als σ - und π -Donoren fungieren. Dies zeigte eindrucksvoll





dung. Die Koordination des Carbens und die Ringöffnung sind auch hier reversibel.⁶³⁾

Die zwei ersten Vertreter von Pyramidenen, die ausschließlich auf Elementen der Gruppe 14 basieren, entstehen durch Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadiendiid mit Germanium- oder Zinndichlorid (30). In diesen nimmt das schwere Tetrel die apikale Position oberhalb der quadratisch planaren $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_4]^{2-}$ -Einheit ein. Die Verbindung lässt sich daher als Käfigverbindung auffassen oder alternativ als 6π -aromatischer Halbsandwichkomplex eines Ge^{II} - bzw. Sn^{II} -Zentrums.⁶⁴⁾

Faszinierende und neuartige Käfigverbindungen wurden auch aus der Dehalogenierung von sterisch anspruchsvollen 1,1,2,2-Tetrachlorcyclo-tetrasilanen und 1,1,2,2-Tetrachlorcyclopentasilanen erhalten. Die Reduktion der erstgenannten Verbindung gibt durch Tetramerbildung ein Octasilacunean,⁶⁵⁾ aus der zweitgenannten entsteht durch reduktive Trimerisierung ein Hexasilabenzvalen (31).⁶⁶⁾

Die Photolyse des Tetragermasilatricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentans liefert die Si_2Ge_9 -Spiroverbindung (32), in der zwei Silatetramerma[1.1.1]propellane über ein gemeinsames Germaniumatom als Spirozentrum verknüpft vorliegen. Angesichts der beiden miteinander verknüpften [1.1.1]Propellaneinheiten ist die Verbindung daher ein Tetraradikaloid.⁶⁷⁾

Die Reduktion von $\text{GeCl}_2\cdot\text{PCy}_3$ und IDipp:GeCl_2 mit Kaliumgra-

phit in Gegenwart der β -Diketiminat-stabilisierten Gallium(I)-verbindung $[\text{CH}\{\text{CMe}(\text{NDipp})\}_2\text{Ga}]$ liefert eine viergliedrige, alternierende Ga_2Ge_2 -Verbindung bzw. einen Ga_2Ge_4 -Cluster. Letztere Struktur leitet sich von einem Ge_4 -Tetraeder ab, bei dem zwei Gallium- β -diketiminat-einheiten in je eine Kante eingeschoben sind. Quantenchemische Berechnungen zeigen die Existenz einer transannularen π -Bindung zwischen den beiden Germaniumatomen im Ga_2Ge_2 -Vierring ohne σ -Bindung.⁶⁸⁾

Aus Germanium(I)bromid und $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ wurde mit $[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_{10}]$ das erste Beispiel eines metalloiden Hauptgruppen-elementclusters dargestellt, den ausschließlich Übergangsmetallfragmente stabilisieren. Strukturell lässt sich die Verbindung als zwei verzerrte, flächenverknüpfte Würfel beschreiben, in denen zwei diagonal gegenüberliegende Kanten durch eine $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ -Einheit überbrückt sind und die acht Eckpunkte jeweils an ein Eisenfragment koordinieren. Die Verbindung ähnelt in ihrer Konstitution der Hochdruckmodifikation $\text{Ge}(\text{II})$.⁶⁹⁾ Die Reaktion des Zintlions $[\text{Bi}_2\text{Pb}_2]^{2-}$ mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ liefert die palladiumzentrierte Clusterverbindung $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}]^{4-}$ (33). In dieser fungieren $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Bi}_{3-x}\text{Pb}_x)]^{(x+1)-}$ -Einheiten als Ersatz für Bleiatome in der Ikosaederhülle. Bei der Zuordnung der kristallographisch kaum unterscheidbaren Blei- und Bismuthatome in (33)

halfen quantenchemische Methoden.⁷⁰⁾

Die kleinen, hochgeladenen und zu P₄ isoelektronischen Zintlionen Si₄⁴⁻ und Sn₄⁴⁻ wurden NMR-spektroskopisch in Lösung untersucht. Das nackte Si₄⁴⁻-Ion zeigt mit einer Resonanz bei -323 ppm die größte bislang detektierte Hochfeldverschiebung einer dreifach koordinierten Siliciumverbindung mit Ausnahme von einigen Übergangsmetallkomplexen. Die analoge Zinnverbindung Sn₄⁴⁻ zeigt eine Verschiebung von -1727 ppm mit einer ^{119/117}Sn-Kopplungskonstante von 1466 Hz. In Abwesenheit von Cryptanden wurde NMR-spektroskopisch die simultane Bildung von Sn₉⁴⁻ und dem Amidion aus Rb₄Sn₄ gezeigt. Dies legt den Schluss nahe, dass Sn₄⁴⁻ tatsächlich von NH₃ langsam zu Sn₉⁴⁻ oxidiert wird.⁷¹⁾

Ein weiteres Beispiel eines stabilen Dialkyldisilins liefert die Verbindung RSi≡SiR (R = [t-BuCH₂(Me₃Si)₂C]). Der Si-Si-Abstand von 209 pm fällt in den Bereich der bekannten Disilane. In Lösung findet langsam eine zweifache Insertion der niedervalenten Si-Zentren in die CH₂-Gruppe des Liganden statt. Mit Palladium(0)- und Platin(0)verbindungen lassen sich aus

dem Disilin η²-Disilinkomplexe darstellen.⁷²⁾ Das sterisch äußerst anspruchsvolle Digermin L-Ge-Ge-L, L = N(SiMe₃)C₆H₂-4-ⁱPr-2,6-(CHPh)₂, weist einen Ge-Ge-Abstand von 235 pm auf. Es ist äußerst reaktiv und schiebt bereits bei -10 °C in Wasserstoff ein. Dabei bildet sich ein symmetrisches Digermin LGe(H)Ge(H)L, in dem die Wasserstoffe terminal gebunden sind. Das Digermin lässt sich mit 4-Dimethylaminopyridin zum Komplex LGeH:DMAP des monomeren Hydridogermylens spalten.⁷³⁾

Bei den schweren Alkinhomologen wurde zudem über eine entsprechende Bleiverbindung berichtet. Basierend auf dem 2,6-Diiminophenylliganden L^{lm2} = 2,6-(DippN=CH)₂-C₆H₃ erhält man durch Reduktion von L^{lm2}PbBr mit Lithiummetall ein Blei(I)-Dimer L^{lm2}PbPbL^{lm2}. Der Blei-Blei-Abstand im Dimer ist mit 313 pm relativ groß. Wird das Reduktionsmittel im Überschuss und bei tiefer Temperatur eingesetzt, so entsteht ein aromatisches Plumblydenidion.⁷⁴⁾

Über einen eleganten Zugang zur Verbindung mit einer Mangan-Zinn-Dreifachbindung wurde berichtet: Ausgehend vom Mangan-komplex HMn(η²-H₂)dmpe (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂) wird im ersten Schritt Wasserstoff eliminiert und an die so freierwerdende Koordinationsstelle das Chlorstannylen Ter^{Me6}SnCl koordiniert. In der Folge führt dann eine Chloridabspaltung mit Na[B{C₆H₃-3,5-(CF₃)₂]₄] oder Li[Al{OC(CF₃)₃]₄] zum kationischen Manganstannylenkomplex.⁷⁵⁾ Das Chlorstannylen RSnCl (R = 4-ⁱBu-2,6-[P(O)(ⁱPr)₂]₂C₆H₂) zeigt aufgrund der intramolekularen Stabilisierung durch die Sauerstoffdonorgruppen keine Lewisaziden Eigenschaften mehr, sondern wirkt als starke Lewis-Base. Dies zeigte die Bildung der 2:1-Komplexe RSn(Cl)MX₂Sn(Cl)R (M = Pd, Pt) mit Palladium(II)- und Platin(II)halogeniden. In die Platin-Chlorbindungen kann SnCl₂ einschieben, sodass sich RSn(Cl)M

(SnCl₃)₂Sn(Cl)R bildet.⁷⁶⁾ Aus triethylphosphinstabilisierten, bis(silylierten) Stannylenen [R'Si(SiMe₃)₂]Sn-PMe₃ entstehen als Folge einer 1,2-Trimethylsilylgruppenmigration in der Koordinationssphäre der Übergangsmetalle die Palladium(0)- und Platin(0)komplexe der resultierenden Silastannene. Bei der Reaktion mit Ni(COD)₂ wird die Silylgruppenwanderung unterdrückt, so dass ein Nickelstannylen isoliert wird.⁷⁷⁾

Eingehend untersucht wurde die photochemisch induzierte Radikalchemie von Di(benzoyl)diethylgerman. Mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie, CIDNP- und LC-NMR-Techniken sowie von Massenspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen wurden die bei der Photolyse entstehenden Radikale PhCO• und (PhCO)Et₂Ge• verfolgt. Diese fungieren in Anwesenheit von Monomeren als Initiatoren radikalischer Polymerisationsreaktionen. Das Germylradikal kann darüber hinaus entweder dimerisieren, in das instabile Diethylgermylen zerfallen oder unter Wasserstofftransfer das ebenfalls instabile Germane (PhCO)EtGe=CHCH₃ bilden.⁷⁸⁾

Gruppe 15

◆ Brisante Ergebnisse gab es in der Stickstoffchemie. So reagiert 3,3'-Dinitro-5,5'-bis(1,2,4-triazol) mit Ozon zum entsprechenden 1,1'-Diol. Mit Stickstoffbasen wie Ammoniak, Hydroxylamin, Guanidin usw. wird dieses dann in die 3,3'-Dinitro-5,5'-bis(1,2,4-triazol)-1,1'-diolate überführt. Die thermische Stabilität des Diols ist im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial zwar stark reduziert, allerdings sind die Salze thermisch wesentlich stabiler. Das entsprechende Hydroxylammoniumsalz übertrifft den Sprengstoff RDX (Trinitrotriazin) bei Detonationsgeschwindigkeit und Explosionsdruck und ist damit eine Alternative.⁷⁹⁾ Salze des 1,3-(Dinitroimid)-1,2,3-triazolat-anions sind aufgrund der alternierenden positiven und negativen La-



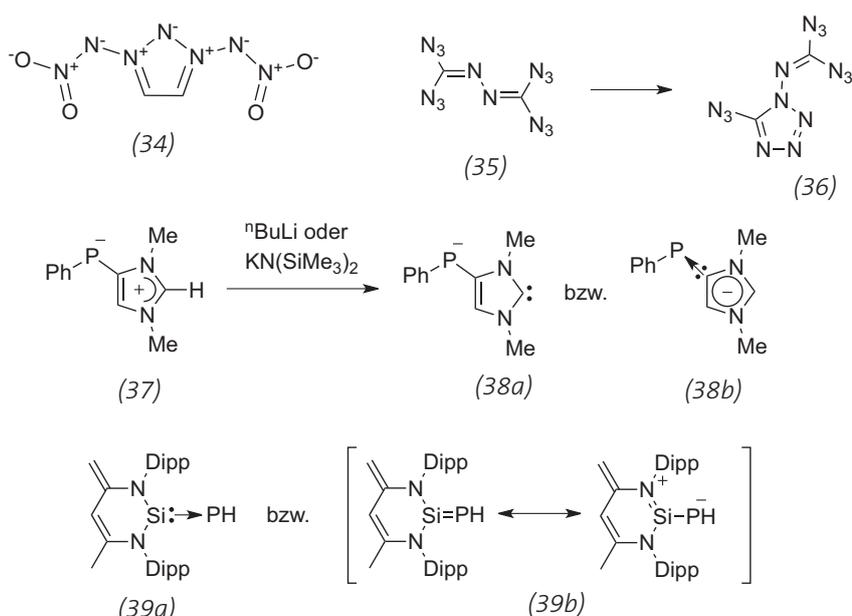
dungen entlang der ON₇O-Einheit im Anion (34) ebenfalls thermisch verhältnismäßig stabil und haben Zersetzungstemperaturen oberhalb von 180 °C. Diese Verbindungen lassen sich aus 1,3-Diamino-1,3,5-triazoliumnitrat und Nitroniumtetrafluorborat, NO₂BF₄, herstellen und übertreffen RDX bei Detonationsgeschwindigkeit und Explosionsdruck bei weitem.⁸⁰⁾

Die Azokupplung von 1,2-Diaminotetrazol mit Natriumnitrit und HCl liefert ein 1,3-Bis(5-amino-1,3,5-triazolium)triazin in Form seines Hydrochlorids mit einer Kette aus elf direkt aneinander gereihten Stickstoffatomen.⁸¹⁾ Eine Überraschung bietet die neuerliche Untersuchung der Chemie des Tetrazids (35). Entgegen bisheriger Berichte lagert es über eine Ringschlussreaktion rasch zu dem Tetrazolderivat (36) um.⁸²⁾

Zum ersten Mal in Reinsubstanz wurde Formylazid, HC(O)N₃, dargestellt und mit Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie Raman- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Photolyse in kohlenmonoxid-dotierten Edelgasmatrixen ergab darüber hinaus Hinweise auf die Bildung von Formylisocyanat HC(O)NCO.⁸³⁾

Aus der Reaktion von N-Methyl-N⁺-tert-butylimidazolthion mit Ph₂PCL bzw. PhPCL₂ und Butyllithium erhält man phosphorsubstituierte Imidazolthione. Bei der Reduktion von diesen mit Kalium bildet sich ein Imidazoliumphosphanid-Zwitterion (37). Dieses lässt sich in weiterer Folge zu einem phosphidsubstituierten N-heterocyclischen Carben (38a) deprotonieren. Dieses lässt sich auch als Phosphinidenaddukt eines anionischen Dicarbens (38b) formulieren.⁸⁴⁾

Als Phosphiniden, das durch die Koordination an ein Silylen stabilisiert wird, lässt sich auch die Verbindung (39a) beschreiben oder alternativ als ein entsprechendes Silaphosphen (39b) mit stark polarisierter Bindung. Den Phosphinidencharakter von (39a) zeigt die Transferreaktion der :PH-Einheit



an das N-heterocyclische Carben IDipp:, wobei das N-heterocyclische Silylen freigesetzt wird.⁸⁵⁾

Aus der Reaktion des Cp*-substituierten Phosphinidenoidkomple-

xes [Cp*LiClPW(CO)₅] bildet sich durch Umsetzung mit einem Carbaldimin im ersten Schritt ein Aza-phosphoridinkomplex (40, S. 230). Dieser lagert beim Erwärmen in die

Spot your favorite content

ChemistryViews

16 societies with more than 70 000 members support ChemistryViews – what about you?

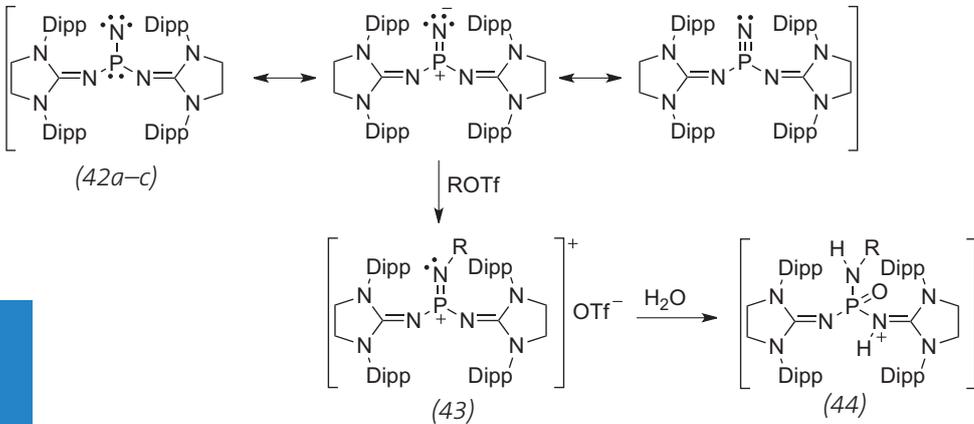
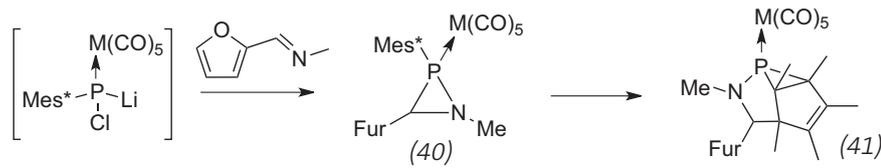
Sign up for free newsletters!

www.ChemistryViews.org

New Features

- Customize your homepage
- Select Early Views & add RSS feeds of any site
- Submit events to collection

WILEY-VCH GDCh GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER ChemPubSoc Europe



Käfigverbindung (41) um. Die Umlagerung führt über einen Phosphinidenkomplex, wie Abfangreaktionen mit Phenylacetylen zeigen.⁸⁶ Aus dem viel diskutierten Phosphinonitren (42a-c)¹¹ erhält man durch Umsetzung mit Methyltriflat bzw. Trifluormethansulfonsäure ein Iminophosphoniumsalz (43). Die Reaktion verdeutlicht den Mehrfachbindungscharakter der Ausgangsverbindung entsprechend der Resonanzstrukturen (42b) bzw. (42c). Die weitere Addition von Wasser an die P-N-Einheit führt zu einem Phosphorsäuretriamidderivat (44).⁸⁷

Regen synthetischen Interesses erfreute sich die Chemie kationischer Verbindungen von Gruppe-15-Elementen. Die Einelektronenoxidation von Triorganophosphanen zu den entsprechenden Radikalkationen reduziert deren kon-

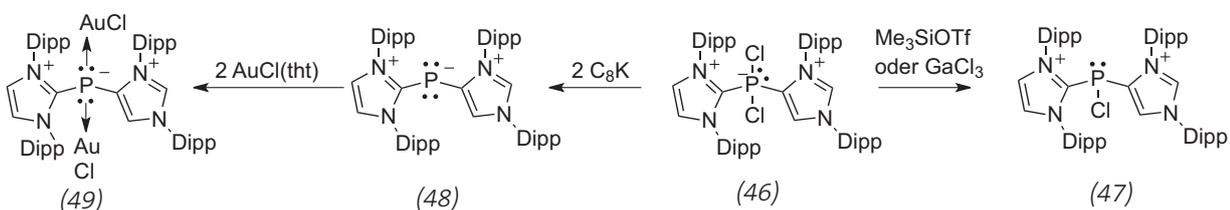
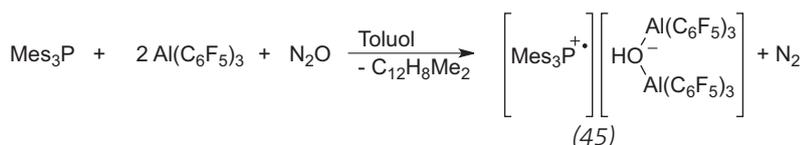
figurative Stabilität dramatisch und beschleunigt die pyramidale Inversion um das bis zu 10^{20} -Fache. Diese Verringerung der Inversionsbarriere könnte einerseits neue synthetische Wege zu stereogenen Phosphoratomen erschließen, hat aber auf jeden Fall große Bedeutung für die Stereochemie von chiralen Organophosphorverbindungen und insbesondere deren komplexchemisches Verhalten mit elektronenarmen Übergangsmetallzentren.⁸⁸ Die Aktivierungsbarriere für die elektrochemische Einelektronenoxidation steigt in der Reihe $\text{PPh}_{3-n}\text{Dipp}_n$ ($n = 1, 2, 3$) mit wachsendem sterischen Anspruch.⁸⁹ Im Festkörper weist das Radikalkation $[\text{PDipp}_3]^+$ eine planare Struktur auf. ESR-spektroskopische Untersuchungen und Rechnungen zeigen, dass ein mit steigendem sterischen Anspruch zunehmender

p-Charakter des SOMOs für die Planarisierung verantwortlich ist.⁹⁰ Die Oxidation des verwandten Diphosphans $\text{Dipp}_2\text{PPDipp}_2$ führt im ersten Schritt zu einem Radikalkation mit partiellem Mehrfachbindungscharakter. Das im zweiten Schritt gebildete Dikation $[\text{Dipp}_2\text{PPDipp}_2]^{2+}$ ist planar und weist eine Zweielektronen- π -Bindung auf.⁹¹ Das carbenstabilisierte Diarsen IDipp:AsAs:IDipp lässt sich mit Galliumtrichlorid in das entsprechende Radikalkation $[\text{IDipp:AsAs:IDipp}]^+$ sowie das Dikation $[\text{IDipp:AsAs:IDipp}]^{2+}$ überführen. Dies geht mit einer Verkürzung der As-As-Bindung von 244 pm in der neutralen Spezies zu 232 pm im Radikalkation und 228 pm im Dikation einher.⁹²

Basierend auf der Kombination $[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]/\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Mes}, \text{Np}$) erhält man durch Umsetzung mit N_2O und einem zweiten Äquivalent $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein frustriertes Radikalionenpaar (45), das die C-H-Bindung an aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Brombenzol aktiviert.⁹³

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, eine elektronenarme Fluorphosphoniumverbindung ist ein äußerst starker Fluoridionenakzeptor, der sogar aus Fluoralkanen F^- -Ionen abstrahieren kann und dabei $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2]$ bildet. Die Kopplung der Reaktion mit der Umsetzung von Triethylsilan unter Ausnutzung der Fluorophilie des Triethylsilyliumions ergibt einen katalytischen Prozess. Dieser setzt Fluoralkane zu Alkanen um, gleichzeitig bildet sich Triethylfluorsilan aus Triethylsilan.⁹⁴

Der kationische Komplex $[\text{IDipp:PCl}_2]\text{OTf}$ reagiert mit einem zweiten Äquivalent IDipp : zum asymmetrischen normal/abnormal-substituierten imidazoliumsubstituierten Kation



[IDipp:PCL₂^aIDipp:]⁺ (46). Dieses wird mit Trimethylsilyltriflat oder Galliumchlorid in das Dikation [IDipp:PCL^aIDipp:]²⁺ (47) überführt, in dem die positiven Ladungen an den Imidazoliumsubstituenten zentriert sind. Mit Kaliumgraphit wird das Kation (46) zu [IDipp:P^aIDipp:]⁺ (48) reduziert, in dem der Phosphor zwei freie Elektronenpaare trägt und daher entsprechend der Resonanzstruktur [IDipp:⁺P^aIDipp:⁺] formal negativ geladen ist. Dementsprechend zeigt diese Verbindung ein interessantes Koordinationsverhalten mit Münzmetallen und es können bis zu zwei Gold(I)chlorideinheiten wie in (49) gleichzeitig koordiniert werden.⁹⁵⁾

Schrittweise erfolgt die Reduktion von IDipp:PCL₂OTf bis zur bekannten Verbindung [IDipp:PP:IDipp]. Als erstes Produkt lässt sich durch Reduktion mit der niedervalenten Eisenverbindung [K(18-Krone-6){Cp*Fe(η⁴-Naphthalin)}] oder mit Natrium dabei ein ungewöhnliches, chlorverbrücktes, dimeres Kation [IDipp:P(Cl)(μ-Cl)P(Cl):IDipp] isolieren. Setzt man die Ausgangsverbindung mit zwei Äquivalenten der Eisenverbindung um, so entsteht [IDipp:P(Cl)P(Cl):IDipp]OTf.⁹⁶⁾

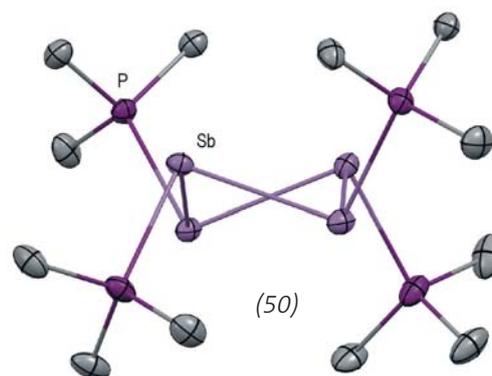
Kationische Käfige der allgemeinen Formel [R₂P₃]⁺ bilden sich bei der Umsetzung von P₄ mit Diorganochlorphosphanen und Galliumtrichlorid als Chloridakzeptor. Die R₂P⁺-Einheit liegt zwischenzeitlich als Phosphanylphosphoniumion [R₂ClPPR₂]⁺ vor, und schiebt im Zug der Reaktion in eine Seite des P₄-Tetraeders ein; dabei wird R₂PCL freigesetzt. Aufgrund der gespannten Natur der [R₂P₃]⁺-Spezies reagieren diese bereitwillig mit Chalkogenen unter Bildung von kationischen [R₂P₃Ch₂]⁺-Käfigen.⁹⁷⁾ Die Umsetzung des verwandten Käfigs [ClDippP₃]⁺ mit dem Carben :I^{Me2}Dipp führt zur Fragmentierung des Kations in P₂- und P₃-Fragmente unter Bildung der neutralen Spezies [ClDippP-P:I^{Me2}Dipp] sowie dem Kation [I^{Me2}Dipp:P-P-P:I^{Me2}Dipp]⁺. Letzteres lässt sich entsprechend der Resonanzstruktur [I^{Me2}Dipp⁺P=P-P-I^{Me2}Dipp⁺]

als erstes isoliertes Beispiel eines Triphosphaallylderivats auffassen, das nicht an ein Übergangsmetall koordiniert vorliegt. DFT-Rechnungen, Bindungslängen im Festkörper, Raman- und UV-Vis-Daten unterstützen diese Interpretation.⁹⁸⁾

Unter Ausnutzung der hohen Fluorid-Ionenaffinität des Silylkations lassen sich ausgehend von Trimethylsilyltriflat und Antimontrifluorid die bipyridinstabilisierten Antimon Mono-, Di- und Trikationen [Bipy_nSbF_(3-m)](OTf)_m darstellen.⁹⁹⁾ Wird Trimethylphosphan anstelle von Bipyridin eingesetzt oder werden die Bipyridinkomplexe mit Me₃P zur Reaktion gebracht, so bildet sich ein Tetrastibinotetraphosphonium-Tetrakation [(Me₃P)₄Sb₄]⁴⁺ (50). Als weiteres Produkt entsteht im Zuge der Reduktion des Antimons aus PMe₃ das bekannte Dikation [Me₃PPMe₃]²⁺.¹⁰⁰⁾

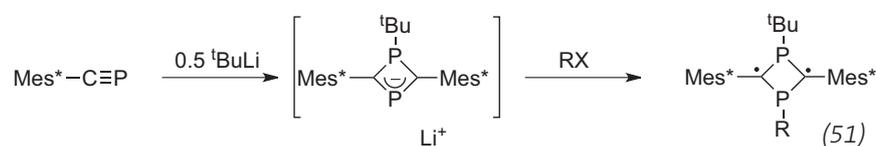
Ein eleganter Zugang zu variabel substituierten 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diolen (51) ergibt sich aus der Umsetzung von 2,4,6-Tert-butylphenylphosphalkin mit tert-Butyllithium, gefolgt von einer Salzeliminierung mit Arylhalogeniden. Die Variation des Substitutionsmusters erlaubt es, die Grenzorbitalenergien zu verändern und damit die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften zu beeinflussen. Die durch hochaufgelöste Einkristallröntgenbeugung bestimmte Elektronendichte zeigt die Anwesenheit isolierter Elektronendichte an den annularen Kohlenstoffzentren und die Abwesenheit transannularer, bindender Wechselwirkungen.¹⁰¹⁾

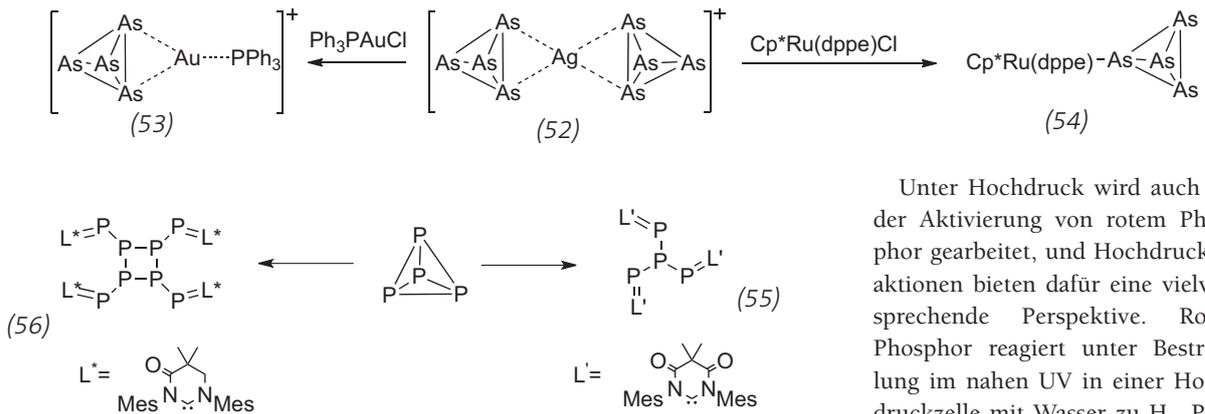
Das violette, terphenylbasierte cyclische Arsen-Stickstoffdiradikaloid [As(μ-N-Ter^{Me6})₂] lässt sich in guten Ausbeuten durch Reduktion des sterisch anspruchsvollen Dichlorids [ClAs(μ-N-Ter^{Me6})₂] syn-



thetisieren. Im Festkörper weist das 1,3-Diarsa-2,4-diazacyclobutan-1,3-diyl eine planare Viererstruktur (6π-Elektronen) auf mit Arsen-Stickstoff-Abständen von etwa 186 pm und einem Winkel um das Arsenatom von lediglich 78,5°. Die biradikaloide Natur der Verbindung offenbart sich in seiner Folgechemie, etwa durch Umsetzungen mit Schwefel oder Selen, die zu Bicyclo[2.1.1]hexan-käfigen führen, sowie der Addition an eine Doppelbindung des Schwefelkohlenstoffs. Die Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff führt zurück zur Ausgangsverbindung.¹⁰²⁾ Das verwandte 2,4-Diarsa-1,3-diarsan, das in Lösung mit dem Iminoarsan Mes*⁺N=AsCl im Gleichgewicht steht, reagiert mit Galliumtrichlorid zum Arsadiazoniumsalz [Mes*⁺N≡As]⁺[GaCl₄]⁻. Somit wurde die Reihe der strukturell charakterisierten schweren Diazoniumverbindungen um das Azarsenderivat erweitert. Im Festkörper findet man eine nahezu lineare Koordination der C-N≡As-Einheit sowie einen Stickstoff-Arsen-Abstand von etwa 160 pm. Entsprechend der stark polarisierten Natur der As-N-Doppelbindung kann diese als Dipolarophil fungieren und reagiert mit organischen Aziden unter Cyclisierung.¹⁰³⁾

Intensiv untersucht wurde die Koordinationschemie von P₄ und As₄ an Übergangsmetallkomplexe





und deren Folgechemie. Intakte, η^1 -gebundene, terminale sowie zweifach η^1 -gebundene, verbrückende P_4 -Tetraeder finden sich in den neutralen Manganokomplexen $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)$ bzw. $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-P}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{BIG}}$ ($\text{Cp}^{\text{BIG}} = \text{C}_5(4\text{-}^n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5$).¹⁰⁴ Die Ag-Verbindung $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ koordiniert jeweils an eine Kante von zwei As_4 -Tetraedern und liefert so das Kation $[(\eta^2\text{-As}_4)\text{-Ag}[(\eta^2\text{-As}_4)]^+]$ (52).¹⁰⁵ Die derart stabilisierten As_4 -Tetraeder stehen für weitere Umsetzung zur Verfügung sodass mit dem Silbersalz ein effizientes As_4 -Transferreagenz zur Verfügung steht. Die As_4 -Einheiten lassen sich auf Gold(I)-Verbindungen (53) übertragen¹⁰⁶ und koordinieren terminal im η^1 -Modus an $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Ru}]^+$ (54).¹⁰⁷

Die Aktivierung von weißem Phosphor mit der Uran(V)-Spezies $[\{\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NpTol})_3\}_2\text{U}\cdot\text{Tol}]$ liefert den bekannten P_7^{3-} -Nortricyclankäfig, in dem die drei Urankationen jeweils verbrückend an den P_7 -Käfig gebunden sind. Das P_7 -Trianion lässt sich mit Elektrophilen RX zu P_7R_3 derivatisieren, wobei das entsprechende Uran(VI)-halogenid gebildet wird. Dieses wird seinerseits mit C_8K zur ursprünglich eingesetzten Uran(V)-Verbindung reduziert, so dass ein katalytischer Zyklus in Aussicht steht.¹⁰⁸ Setzt man P_4 hingegen mit der Dinickel(0)-tetrakis(carben)verbindung $[\text{Ni}_2:(\text{P}^i\text{Pr}_2)_4\text{COD}]$ um, so fragmentiert die P_4 -Einheit und es resultiert der dinukleare Nickelkom-

plex $[\text{Ni}_2:(\text{P}^i\text{Pr}_2)_4(\mu,\eta^{2,2}\text{-P}_2)]$.¹⁰⁹ Das bereits beschriebene phosphorana-loge Anion $[\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}]^-$ bildet sich aus dem Zintlion P_7^{3-} in moderaten Ausbeuten durch Erhitzen der Dimethylformamidlösung von K_3P_7 in Gegenwart von Kronenether unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre. Im Festkörper weist es einen C-P-Abstand von 159 pm auf, der C-O-Abstand beträgt 121 pm. Während seiner Bildung entstehen die höheren Polyphosphorpolyanionen P_{16}^{2-} und P_{21}^{3-} . Mit Diphenylketen und Bis(2,6-di-isopropylphenyl)carbodiimid reagiert es in einer [2+2]-Cycloaddition zu viergliedrigen Phosphaheterocyclo-anionen.¹¹⁰

Die Umsetzung von P_4 mit carbonylsubstituierten N-heterocyclischen Carbenen wiederum führt in Abhängigkeit von deren Substitutionsmuster zu triscarbonylsubstituierten Isotetraphosphanen (55) oder zu einem Octaphosphan mit einem zentralen, phosphorsubstituierten P_4 -Ring (56).¹¹¹

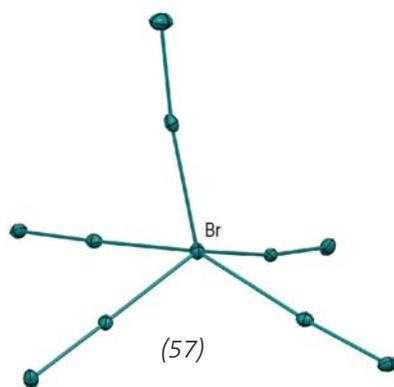
Ein 1,4-Bis(tri-*n*-butylzinn)-substituiertes Tetraphosphan bildet sich in der Umsetzung des gut zugänglichen 1,4-Dianions $\text{Na}(\text{MesP})_4\text{Na}$ mit Tributylzinnchlorid. Die Verbindung ist gegenüber der bei vergleichbaren *catena*-Phosphanen häufig anzutreffenden Disproportionierung in Lösung überraschend stabil. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Mesitylsubstituenten bildet sich überwiegend das *erythro,meso,erythro*-Diastereomer.¹¹²

Unter Hochdruck wird auch an der Aktivierung von rotem Phosphor gearbeitet, und Hochdruckreaktionen bieten dafür eine vielversprechende Perspektive. Roter Phosphor reagiert unter Bestrahlung im nahen UV in einer Hochdruckzelle mit Wasser zu H_2 , PH_3 , unterphosphoriger, phosphoriger sowie Phosphorsäure wie raman-spektroskopisch nachweisbar ist.¹¹³

Chalkogene, Halogene und Edelgase

◆ Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) reagiert unter 2-Elektrorenoxidation mit Schwefeldioxid in Acetonitril direkt zum violetten Dithionitsalz (TDAE)(O_2SSO_2). Aus der überstehenden orangefarbenen Lösung wurde das erste Beispiel eines kristallographisch charakterisierten Polythionits $[\text{O}_2\text{S}(\text{S})_n\text{SO}_2]^{2-}$ ($n = 1, 2$) isoliert. Es wurde in Form der Verbindung (TDAE)(O_2SSSSO_2) strukturell charakterisiert. Die zentrale S-S-Bindung ist mit 200 pm ähnlich kurz wie in dem Dianion S_2^{2-} , das eine formale Bindungsordnung von 1,5 aufweist.¹¹⁴ SO_2 bildet mit Bis(tetramethylammonium)sulfat, $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{SO}_4$, reversibel das sauerstoffverbrückte, gemischtvalente Dianion $[\text{O}_3\text{SOSO}_2]^{2-}$. Dieses reagiert mit einem zweiten SO_2 -Molekül und bildet das Dianion $[\text{O}_2\text{SOS}(\text{O})_2\text{OSO}_2]^{2-}$, in dem eine zentrale SO_4 -Einheit die beiden terminalen SO_2^- -Gruppen verbindet. Diese beiden Verbindungen stellen im Gegensatz zu den wohlbekanntesten Polysulfaten $[(\text{SO}_4)(\text{SO}_3)_n]^{2-}$ die ersten Vertreter von Substanzen der generellen Formel $[(\text{SO}_4)(\text{SO}_2)_n]^{2-}$ dar.¹¹⁵

Die instabile allotrope Form des Schwefels S_3 lässt sich in einem metallorganischen Koordinationsnetzwerk, das auf Zn^{2+} -Ionen und



2,4,6-Tris(4-pyridyl)pyrazin basiert durch Schwefeldampfdiffusion bei 260 °C erzeugen und stabilisieren. Der Nachweis der gewinkelten S_3 -Einheiten gelang durch IR-Spektroskopie und Pulverröntgenbeugungsmethoden. Die Umsetzung des eingeschlossenen Schwefels mit Ammoniumhalogeniden liefert durch protonenkatalysierte Dimerisierung der S_3 -Einheiten das cyclische Hexamer S_6 . Die Umkehrung dieser Reaktion ist photochemisch möglich.¹¹⁶⁾

Mehr als 80 Jahre nach der Entdeckung von Schwefeltetrafluorid im Jahr 1929 gelang nun die Aufklärung der Festkörperstruktur. Ähnlich wie in der Gasphase und entsprechend der VSEPR-Theorie weist SF_4 auch im festen Zustand eine Sägebock-Struktur auf, bei der die äquatorialen Schwefel-Fluor-Abstände mit 147 bis 155 pm etwas kürzer sind als die axialen S-F-Abstände von 164 bis 167 pm. In der asymmetrischen Einheit kristallisieren zwei unabhängige SF_4 -Moleküle, die so angeordnet sind, dass durch zusätzliche schwache, intermolekulare S-F-Wechselwirkungen mit axialen F-Atomen einer weiteren SF_4 -Einheit näherungsweise eine oktaedrische Koordination rund um den Schwefel entsteht. Dabei betragen die intermolekularen S-F-Abstände etwa 300 pm.¹¹⁷⁾ Durch Vakuum-Kurzzeitpyrolyse von Trifluormethansulfonsäureazid $F_3CSO_2N_3$ und anschließender Isolierung der Reaktionsprodukte in einer Ar-Matrix bei 16 K gelang erstmals der sichere Nachweis und die schwingungsspektroskopische

Charakterisierung des Iminylradikals NSO_2 .¹¹⁸⁾ Ausgehend von Fluorsulfonylazid FSO_2N_3 bildet sich unter ähnlichen Bedingungen Fluorsulfonylnitren FSO_2N . Als Nebenprodukt entsteht dabei das schwefelzentrierte Fluorsulfonylradikal FSO_2 . Dieses bildet sich ebenfalls bei der Copyrolyse von FSO_2N_3 und NO .¹¹⁹⁾

Iodchlorid ICl reagiert mit Iod in Methanol in Gegenwart von Benzol-15-Krone-5 zum Tetra(diiod)chlorid $[(I_2)_4Cl]^-$. Als Gegenion fungieren $(H_3O_2)^+$ -Ionen in der Festkörperstruktur. Alternativ lässt sich die Verbindung aus Yttriumtriiodid, Natriumchlorid und Iod erhalten. Nach DFT-Rechnungen ist das Nonahalogenidion aufgrund von Iod-Iod- π -Bindungen planar.¹²⁰⁾ Die Umsetzung von Bis(triphenylphosphan)iminiumbromid $(Ph_3P)_2NBr$ mit einem Überschuss an elementarem Brom liefert das Undecabromid $[(Ph_3P)_2N][Br_{11}\cdot Br_2]^-$ (57). In dem näherungsweise quadratisch pyramidalen Undecabromid koordinieren fünf Br_2 -Moleküle an ein zentrales Br^- -Ion, wobei von letzterem Ladungsdichte in die LUMOs der Br_2 -Einheiten transferiert wird. Dementsprechend findet man auch die endständigen Br-Br-Abstände im Festkörper mit zirka 233 pm um etwa 6 pm gegenüber dem Br_2 -Molekül verlängert. Eine zusätzliche Br_2 -Einheit verknüpft die $[Br_{11}]^-$ -Einheiten zu einer Kettenstruktur im Festkörper.¹²¹⁾

Die Dihalogenide von 1,6-Bis(trimethylammonium)hexan, $[(Me_3N^+)(CH_2)_6(N^+Me_3)]X_2^-$ ($X = Cl, Br, I$), reagieren mit Iod in einer Fest-Gasphasen-Reaktion zum jeweiligen Tetrahalogenid-Dianionen $[X-I-I-X]^{2-}$, wobei die beiden mittleren Positionen immer von Iod besetzt werden. Die Reaktion kehrt sich durch Temperaturerhöhung um und liefert dann wieder die Ausgangsverbindung. Die weitere Umsetzung der Tetrahalogenid-Dianionen mit Iod führt zu zwei Äquivalenten des Trihalogenid-Anions $[I_2-X]^-$.¹²²⁾ Die Umsetzung von Triphenylphosphinoxid mit Oxalylchlorid oder -bromid liefert die

linear verbrückten Kationen $[\text{Ph}_3\text{P-XXX-PPh}_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Durch Umsetzung der Chlor- und Bromverbindung im Verhältnis 2:1 ergibt sich aus diesen darüber hinaus gezielt das gemischte Chlor-Brom-Derivat $[\text{Ph}_3\text{P-ClBrCl-PPh}_3]^+$. Die Länge der X-X-Brücke verkürzt sich vom reinen Chlorderivat über die gemischte Cl-Br-Cl-Verbindung hin zur reinen Bromverbindung von 656 pm auf 637 pm.

Quantenmechanische Untersuchungen deuten auf eine Fünf-Zentren-Sechs-Elektronen Bindung hin, die auch die beiden Phosphoratome im Kation umfasst.¹²³⁾ Die Kombination von Xenondifluorid mit einem Fluoridakzeptor fungiert als Oxidationsmittel, wie die Darstellung der cyclischen Verbindung $[\text{Me}_4\text{Se}_4]^{2+}[\text{BF}_4]_2^-$ ausgehend von Me_2Se_2 und $\text{XeF}_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zeigt. Beispielsweise lässt sich Ferrocen durch Xenondifluorid und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum Ferrocenium-Salz $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ oxidieren, wohingegen zur Oxidation von Thianthren $\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ als Fluoridakzeptor eingesetzt werden muss.¹²⁴⁾ Aus der Reaktion von $\text{XeOF}_2 \cdot x\text{HF}$ mit HF/SbF_5 kristallisieren $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze, die neben den Fluoridmationen $[\text{H}_5\text{F}_4]^+$ das Kation $[\text{XeF}_3]^+$ enthalten. Dieses ist isoelektronisch zu IF_3 und weist daher ebenso eine T-förmige Struktur auf. Mit Arsenpentafluorid entstehen aus $\text{XeOF}_2 \cdot x\text{HF}$ die

somit erstmals isolierten und charakterisierten Xenon(IV)hydroxyfluoride $[\text{H}(\text{OXe}^{\text{IV}}\text{F}_2)_n][\text{AsF}_6]$ und Xenon(II)oxidfluoride $[\text{FXe}^{\text{II}}(\text{OXe}^{\text{IV}}\text{F}_2)_n][\text{AsF}_6]$ ($n = 1, 2$).¹²⁵⁾

Roland C. Fischer, Jahrgang

1976, ist Associate Professor an der Technischen Universität Graz. Er studierte Chemie an der TU Graz und promovierte bei Christoph Marschner im Jahr 2003. 2005/2006 forschte er als Max-Kade-Stipendiat der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in der Arbeitsgruppe von Philip P. Power an der University of California, Davis. Seine Forschungsinteressen liegen in der niedervalenten Hauptgruppenchemie, insbesondere der schweren Elemente der Gruppen 13, 14 und 15 sowie in der Synthese von Verbindungen dieser Elemente in ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien. roland.fischer@tugraz.at



Jan J. Weigand, Jahrgang

1974, ist seit Januar 2013 Professor für Koordinationschemie an der TU Dresden. Er studierte an der LMU München und promovierte dort bei Thomas Klapötke im Jahr 2005. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Neil Burford an der Universität Halifax, Kanada, begann er seine Habilitation an der Universität Münster im Umfeld von F. Ekkehardt Hahn, gefördert durch ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Er erhielt ein ERC Starting Grant 2012 und das Chemiedozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie (2013). Seine Forschungsinteressen sind die mehrfach geladenen Gruppe-15-Elemente, insbesondere deren Reaktivitäten und die Anwendungen in der Synthese.



Jan.Weigand@tu-dresden.de

Literatur

- 1) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3146–3148; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3068–3070.
- 2) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* 2014, 126, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 370–374.
- 3) A. V. Zabula, A. S. Filatov, J. Xia, R. Jasti, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5137–5140; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5033–5036.
- 4) T. Bauert, L. Zoppi, G. Koller, J. S. Siegel, K. K. Baldrige, K.-H. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 12875–12880.
- 5) A. Kromer, U. Wedig, E. Roduner, M. Jansen, K. Yu. Amsharov, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12842–12846; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12610–12614.
- 6) R. Michel, T. Nack, R. Neufeld, J. M. Dieterich, R. A. Mata, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2013, 125, 762–766; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 734–738.
- 7) J. Hey, D. M. Andrada, R. Michel, R. A. Mata, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10555–10559; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10365–10369.
- 8) F. Kraus, S. A. Baer, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 4184–4190.
- 9) N. R. Andreychuk, D. J. H. Emslie, *Angew. Chem.* 2013, 125, 1740–1743; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1696–1699.
- 10) E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. L. Ramsey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 14069–14075.
- 11) J. Langer, M. Köhler, J. Hildebrand, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3592–3595; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3507–3510.
- 12) M. Köhler, J. Langer, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 10497–10500.

Thieme



Die Welt ist voll von Halbwissen.

Häufig hören sich Dinge vorteilhafter an, als sie bei näherer Betrachtung wirklich sind. Besonders im sensiblen beruflichen Umfeld der Chemie ist Halbwissen fehl am Platz. Deshalb arbeiten wir seit 1947 mit Leidenschaft und Akribie daran, dass evaluierte Daten und Fakten rund um das Themenfeld Chemie zur Verfügung stehen. Immer. Und ohne Ausnahme. So wurde „Der RÖMPP“ Synonym für inzwischen über 60 000 Stichwörter und über 200 000 Querverweise, auf die man sich verlassen kann. Das sollten Sie sich am besten selbst anschauen.

Nur 100% sind 100%.

www.roempp.com

Sonderpreis
für GDCh-Mitglieder 139,-€
für stud. Mitglieder 69,-€

www.gdch.de

GDCh

125 Jahre
Thieme

- 13) J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 8478–8489.
- 14) H. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 13445–13462.
- 15) W. D. Buchanan, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 10708–10715.
- 16) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, I. Peckermann, T. P. Hanusa, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 811–821.
- 17) H. Li, B. Wei, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11022–11025; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10822–10825.
- 18) G. Bélanger-Chabot, M. Rahm, R. Haiges, K. O. Christe, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11208–11212; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 11002–11006.
- 19) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8702–8707.
- 20) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1903–1911.
- 21) C. Reus, S. Weidlich, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 12892–12907.
- 22) C. Duo, S. Saito, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9346–9349.
- 23) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7739–7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7590–7592.
- 24) A. Prokofjev, J. W. Kampf, A. Solovyev, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 15686–15689.
- 25) S. Molitor, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 11858–11862.
- 26) A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5041–5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4941–4944.
- 27) J. M. Breunig, A. Hübner, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* 2013, 32, 6792–6799.
- 28) T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10215–10218; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10031–10034.
- 29) T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11018–11021; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10818–10821.
- 30) C. A. Caputo, J. Koivistoinen, J. Moilanen, J. N. Boynton, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1952–1960.
- 31) C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4350–4353; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4256–4259.
- 32) T. Holtrichter-Rößmann, J. Isermann, C. Rösener, B. Cramer, C.-G. Daniliuc, J. Kösters, M. Letzel, E.-U. Würthwein, W. Uhl, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7275–7278; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7135–7138.
- 33) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* 2013, 32, 6812–6819.
- 34) R. Kretschmer, Z.-C. Wang, M. Schlagen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 2013, 125, 9691–9695; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 9513–9517.
- 35) T. W. Myers, L. A. Berben, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9988–9990.
- 36) J. Turner, J. A. B. Abdalla, J. I. Bates, R. Tirfoin, M. J. Kelly, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Sci.* 2013, 4, 4245–4250.
- 37) F. Scholz, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 109–116.
- 38) F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* 2013, 341, 62–64.
- 39) H. Li, A. J. A. Aquino, D. B. Cordes, F. Hung-Low, W. L. Hase, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16066–16069.
- 40) M. A. R. George, M. Savoca, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 15315–15328.
- 41) C. Gaerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10353–10361.
- 42) M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* 2013, 32, 6736–6744.
- 43) S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5750–5754; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5640–5643.
- 44) T. Böttcher, B. S. Bassil, L. Zhechkov, T. Heine, G.-V. Röschenthaler, *Chem. Sci.* 2013, 4, 77–83.
- 45) A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7112–7116; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6974–6978.
- 46) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2013, 125, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1801–1805.
- 47) K. C. Mondal, H. W. Roesky, A. C. Stückl, F. Ehret, W. Kaim, B. Dittrich, B. Maity, D. Koley, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12020–12023; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 11804–11807.
- 48) K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, A. Meents, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 15990–15993.
- 49) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2963–2967.
- 50) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 12422–12428.
- 51) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7287–7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7147–7150.
- 52) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5004–5007.
- 53) J. Flock, A. Suljanovic, A. Torvisco, W. Schöfberger, B. Gerke, R. Pöttgen, R. C. Fischer, M. Flock, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 15504–15517.
- 54) S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5755–5758; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5644–5647.
- 55) M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidovic, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3214–3217; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3132–3125.
- 56) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, R. Haack, G. Jansen, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 7236–7241.
- 57) S. M. Ibrahim Al-Rafia, M. R. Momeni, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. Brown, E. Rivard, *Angew. Chem.* 2013, 125, 6518–6523; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6390–6395.
- 58) A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12401–12404; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12179–12182.
- 59) M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan, A. Meltzer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3601–3605; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3516–3520.
- 60) T. Iwamoto, N. Ohnishi, N. Akasaka, K. Ohno, S. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10606–10609.
- 61) Z. D. Brown, P. Vasko, J. D. Erickson, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6257–6261.
- 62) M. J. Cowley, Y. Ohmori, V. Huch, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13489–13492; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13247–13250.
- 63) M. J. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Nat. Chem.* 2013, 5, 876–879.
- 64) V. Y. Lee, Y. Ito, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, R. M. Manzaev, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 8794–8797.
- 65) S. Ishida, K. Otsuka, J. Toma, S. Kyushin, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2567–2570; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2507–2510.
- 66) A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16340–16343.
- 67) Y. Ito, V. Y. Lee, H. Gornitzka, C. Goedecke, G. Frenking, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6770–6773.
- 68) A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem.* 2013, 125, 468–472; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 452–454.
- 69) C. Schenk, F. Henke, A. Schnepf, *Angew. Chem.* 2013, 125, 1883–1887; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1834–1838.



- 70) R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigand, S. Dehnen, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13786–13790; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13544–13548.
- 71) M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4579–4582; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4483–4486.
- 72) S. Ishida, R. Sugawara, Y. Misawa, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13107–13111; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12869–12873.
- 73) T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10389–10393; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10199–10203.
- 74) S.-P. Chia, H.-W. Xi, Y. Li, K. F. Lim, C.-W. So, *Angew. Chem.* 2013, 125, 6418–6421; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6298–6301.
- 75) A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11525–11528.
- 76) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martinová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 6695–6708.
- 77) H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 7949–7959.
- 78) D. Neschadyn, A. Rosspeintner, M. Griesser, B. Lang, S. Mosquera-Vazquez, E. Vauthey, V. Gorelik, R. Liska, C. Hametner, B. Ganster, R. Saf, N. Moszner, G. Gescheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 17314–17321.
- 79) A. A. Dippold, T. M. Klapötke, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9931–9938.
- 80) T. M. Klapötke, C. Petermayer, D. G. Piercy, J. Stiersdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 20827–20836.
- 81) Y. Tang, H. Yang, B. Wu, X. Ju, C. Lu, G. Cheng, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4975–4977; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4875–4877.
- 82) K. Banert, S. Richter, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3583–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3499–3502.
- 83) X. Zeng, E. Bernhardt, H. Beckers, K. Banert, M. Hagedorn, H. Liu, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3587–3591; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3503–3507.
- 84) P. K. Majhi, G. Schnakenberg, Z. Kelemen, L. Nyulaszi, D. P. Gates, R. Streubel, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10264–10267; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10080–10083.
- 85) K. Hanssen, T. Szilási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11795–11798.
- 86) J. M. Villalba Franco, A. E. Ferao, G. Schnakenberg, R. Streubel, *Chem. Commun.* 2013, 49, 9648–9650.
- 87) F. Dielmann, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14071–14073.
- 88) K. D. Reichl, D. H. Ess, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9354–9357.
- 89) J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parves, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11025–11215.
- 90) X. Pan, X. Chen, T. Li, Y. Li, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3414–3417.
- 91) X. Pan, Y. Su, Y. Chen, Y. Zhao, Y. Li, J. Zuo, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5561–5564.
- 92) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2486–2488.
- 93) G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6446–6449.
- 94) C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* 2013, 341, 1374–1377.
- 95) K. Schwedtmann, M. H. Holthausen, K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* 2013, 125, 14454–14458; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 14204–14208.
- 96) F. D. Henne, E.-M. Schnöckelborg, K.-O. Feldmann, J. Grunenberg, R. Wolf, J. J. Weigand, *Organometallics* 2013, 32, 6674–6680.
- 97) M. H. Holthausen, A. Hupp, J. J. Weigand, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 9895–9907.
- 98) M. H. Holthausen, S. K. Surmiak, P. Jerabek, G. Frenking, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11284–11288; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 11078–1182.
- 99) S. S. Chitnis, N. Burford, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2096–2099; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2042–2045.
- 100) S. S. Chitnis, Y.-Y. Carpenter, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4963–4966; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4863–4866.
- 101) S. Ito, Y. Ueta, T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 17610–17616.
- 102) S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2105–2108.
- 103) M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7266–7270; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7126–7130.
- 104) S. Heintz, E. V. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastrolilli, V. Gallo, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10087–10091; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10887–10891.
- 105) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 11097–11100; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10896–10899.
- 106) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 858–861.
- 107) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7751–7756; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7600–7603.
- 108) D. Patel, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13576–13579; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13334–13337.
- 109) B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2051–2058.
- 110) A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10248–10251; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 10064–10067.
- 111) C. L. Dorsey, B. M. Squires, T. W. Hudnall, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4558–4561; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4462–4465.
- 112) I. Jevtovikj, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* 2013, 49, 7355–7357.
- 113) M. Ceppatelli, R. Bini, M. Caporali, M. Peruzzini, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2369–2373; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2313–2317.
- 114) P. Bruna, A. Decken, S. Greer, F. Grein, H. D. B. Jenkins, B. Mueller, J. Passmore, T. A. P. Paulose, J. M. Rautiainen, S. Richardson, M. J. Shriver, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 13651–13662.
- 115) P. Bruna, A. Decken, F. Grein, J. Passmore, M. J. Rautiainen, S. Richardson, T. Whidden, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 7193–7202.
- 116) H. Ohtsu, W. Choi, N. Islam, Y. Matsushita, M. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11449–11452.
- 117) J. T. Goettel, N. Kostiuk, M. Gerken, *Angew. Chem.* 2013, 125, 8195–8198; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 8037–8040.
- 118) X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* 2013, 125, 8139–8142; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7981–7984.
- 119) X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2096–2099.
- 120) C. Walbaum, M. Richter, U. Sachs, I. Pantenburg, S. Riedel, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12732–12735; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12965–12868.
- 121) H. Haller, J. Schröder, R. Riedel, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5037–5040; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 4937–4940.
- 122) J. Martí-Rujas, L. Meazza, G. Keat Lim, G. Terraneo, T. Pilati, K. D. M. Harris, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13686–13690; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13444–13448.
- 123) K. Nikitin, H. Müller-Bunz, D. Gilheany, *Chem. Commun.* 2013, 49, 1434–1436.
- 124) H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13072–13077; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 12838–12842.
- 125) D. S. Brock, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5089–5104.