

# Anorganische Chemie 2000

**Die Hauptgruppenelementchemie konzentriert sich weiterhin auf zentrale Fragen der chemischen Bindung. Das Interesse an der Koordinationschemie nimmt zu, da immer mehr Anwendungen für Komplexverbindungen diskutiert werden, sei es in der Analytik, als molekulare Schalter oder als Zeolith-Analoga. Wichtiger Impulsgeber für die Bioanorganische Chemie war auch im vergangenen Jahr die Proteinkristallographie.**

## Hauptgruppenelemente

Auch im Jahr 2000 ging die Jagd nach Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen weiter. Es wurde über neuartige Carbene und Carbenanaloga und über bislang unbekannte Mehrfachbindungssysteme, beispielsweise formale Dreifachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen, berichtet. Besonders auffällig waren auch persistente Radikale. So weist ein Trialanylradikal gleich mehrere Merkmale auf, die seine Existenz vor wenigen Jahren noch unmöglich erscheinen ließen: mehrere Al-Al-Bindungen, ein ungepaartes Elektron und eine  $\pi$ -Bindung zwischen schweren Hauptgruppenelementen. Die größte Aufmerksamkeit erfuhr jedoch die Clusterchemie der schweren Elemente – nahezu ein Dutzend weiterer Verbindungen wurden dargestellt und strukturell charakterisiert – vorwiegend homonukleare Triel- und heteronukleare Triel/Tetrel-Cluster. Ähnlich wie bei Mehrfachbindungssystemen ist auch hier absehbar, dass Konzepte, die bei analogen Verbindungen der leichten Elemente vollständig zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse ausreichen, neu überdacht und gegebenenfalls modifiziert oder ergänzt werden müssen. Schließlich wurden auch bei „einfachen“ Stammverbindungen der Anorganischen Chemie bemerkenswerte Erfolge erzielt. So gelang die Darstellung und Charakterisierung von Molekülen und Molekülonen wie  $P_6$ ,  $NO^-$  und  $Cl_4^+$  sowie die Synthese der ersten neutralen Argonverbindung HArF und des ersten Komplexes mit Edelgas-Liganden.

### 1. und 2. Hauptgruppe

In der Strukturchemie der elementorganischen Alkali- und Erdalkalimetallderivate war auch in diesem Jahr eine Konzentration auf poly- und gemischtmetallierte Verbindungen zu verzeichnen. So wurde von Mulvey der Aufbau gemischt-metallierter Amide und Alkoholate eingehend studiert; hier soll vor allem die homologe Serie der *tert*Butanolate der Zusammensetzung  $[(tBuO)_8Li_4M_4]$  ( $M = Na, K, Rb, Cs$ ) gewürdigt werden, die trotz der großen Radienunterschiede bei den Alkalimetallionen eine isostrukturelle Reihe molekularer Cluster bildet.<sup>1)</sup> Ein 24-gliedriger  $(KNMgN)_6$ -Makrocyclus ist der Wirt in den Dimetallkomplexen  $[(tmp)_{12}K_6Mg_6(Ar)_6]$ ; die Gäste sind Anionen des jeweils eingesetzten Aromaten ( $Ar = C_6H_4Me^-; C_6H_5^-$ ), der von einer zuvor aus  $nBuK$ ,  $Bu_2Mg$  und Tetramethylpiperidin (tmp) erzeugten Superbase regiospezifisch deprotoniert wurde.<sup>2)</sup>

Supersilylphosphan reagiert mit zwei Äquivalenten eines geeigneten Metallierungsreagens glatt zu Phosphandiiden.<sup>3)</sup>  $[Li_2PSitBu_3 \cdot LiOtBu]_4$  und  $[Na_2PSitBu_3]_6 \cdot 2 THF$  (1) bilden dabei ebenso wie das entsprechende Kupferphosphandiid  $[Cu_2PSitBu_3]_6$  sphärische Gerüste ohne eingelagerte Anionen.

Eine andere Gruppe polymetallierter Spezies, die Tris- und Tetrakis(lithiomethyl)silane (2) dürften zur Synthese von Spirocyclen äußerst nützlich werden. Sie können auf sehr einfachem Weg in einer nur zweistufigen Synthese über  $Si(CH_2Sph)_4$  dargestellt werden.<sup>4)</sup> Einen einfachen Zugang zu chiralen GrignardReagentien – mit hohem Synthesepotential in der asymmetrischen Synthese – bietet möglicherweise der Einsatz von Derivaten mit sechsfach koordiniertem Magnesiumzentrum und zweizähligen Donorliganden. So ist beispielsweise der chirale Komplex  $[(thienyl)_2MgBr(dme)_2]$  auch in Lösung konfigurationsstabil.<sup>5)</sup>

$\pi$ -Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere mit hetero- aromatischen Systemen wie Phospholid-, Triphospholid-, Arsolid- und sogar Stibolid-Anionen waren Gegenstand eingehender struktureller Untersuchungen in vielen Arbeitsgruppen. Hier sollen zwei wegen ihrer ungewöhnlichen Liganden interessante Koordinationspolymere erwähnt werden: Der Kalium-Stibolid-Komplex  $[(thf)_{0,5}K(SbC_4Et_4)]$  (3)<sup>6)</sup> sowie das Hexaphospha-„Strontocen“  $[Sr(\eta^5-P_3C_2tBu_2)]$  (4),<sup>7)</sup> die einfach durch Reduktion des entsprechenden Chlorstibols mit Kalium bzw. durch Metathese von  $K[\eta^1-P_3C_2tBu_2]$  mit  $SrI_2$  zugänglich sind.

Den Abschluss bei den Erdalkalimetallen bildet eine interessante Studie zu einem prototypischen  $\pi$ -Komplex, dem Beryllocen. Während die Stammverbindung  $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  nach Strukturuntersuchungen sowohl im Festkörper<sup>8)</sup> als auch in der Gasphase<sup>9)</sup> eine  $\eta^1(\pi)/\eta^5$ -Koordination aufweist, ergaben DFT-Rechnungen, dass eine  $\eta^1(\sigma)/\eta^5$ -Koordination energetisch günstiger sein sollte.<sup>10)</sup> Monge und Carmona berichten jetzt über die Strukturklärung von zwei Derivaten mit alkylsubstituierten Cp-Liganden,  $[\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$  (5) und  $[\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  (6).<sup>11)</sup> Der Komplex (5) zeigt wie das ebenfalls kürzlich synthetisierte, zu (6) isoelektronische Decamethylborocenium-Kation  $[\text{B}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  (7)<sup>12)</sup> tatsächlich die erwartete  $\eta^1(\sigma)/\eta^5$ -Konformation, während das angesichts des kleinen  $\text{Be}^{2+}$ -Ions mit zwei Cp\*-Resten sterisch überladene (6) eine Struktur annimmt, die einem für Ringinversionen in  $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  berechneten Übergangszustand gleicht. Im  $C_1$ -symmetrischen Molekül (6) differieren die Be-C-Abstände stark und liegen zwischen 196,9(1) und 201,4(1) pm.

### 3. Hauptgruppe (Triele)

Das Borylen  $\text{Cp}^*\text{B}$  und das elementhomologe  $\text{Cp}^*\text{Al}$  reagieren gegenüber stark Lewis-sauren Boranen als Lewis-Basen und bilden thermisch erstaunlich stabile Komplexe wie (8)<sup>13)</sup> und (9).<sup>14)</sup>

Experiment und Theorie ergaben für die bis- und trishomoaromatischen Dianionen (10)<sup>15)</sup> bzw. (11)<sup>16)</sup> von cyclischen Organoboranen starke Drei-Zentren-Zwei-Elektronen(3c,2e)-Bindungen – und somit eine andere Bindungssituation als in homoaromatischen Kationen und Neutralkomplexen.

Das durch Fluorierung von  $\text{Cs}[\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}]$  gebildete Caesium-Salz  $\text{Cs}[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]$  enthält ein außerordentlich schwach koordinierendes, also für die Isolierung stark saurer, elektrophiler oder oxidierender Kationen sehr nützliches Anion. Es dürfte jedoch bezüglich seiner Handhabung erhebliche Probleme aufwerfen: Wie andere Salze des „inerten“ Anions ist es äußerst explosiv.<sup>17)</sup>

Die schwereren Elemente der 3. Hauptgruppe warten wieder mit beeindruckenden Ergebnissen bei niedervalenten Verbindungen auf. Himmel et al. berichteten über die spektroskopische Identifizierung einer Reihe metallorganischer Stammverbindungen wie  $\text{MeGa}$ ,  $\text{MeIn}$ ,  $\text{H}_2\text{NAl}$ ,  $\text{H}_2\text{NGa}$  und  $\text{H}_2\text{NIn}$ , die durch Umsetzung der entsprechenden Metallatome mit Methan oder Ammoniak in einer Argon-Matrix zugänglich sind.<sup>18,19)</sup> Mit  $\text{Al}_3\text{Br}_7 \cdot 5 \text{ THF}$  (12) gelang Schnöckel et al. die Darstellung eines salzartigen Aluminium-Subhalogenids: kristallines (12) enthält keine neutralen Moleküle, sondern die Ionen  $[\text{Al}_3\text{Br}_6 \cdot 6 \text{ THF}]^+$  und  $[\text{Al}_3\text{Br}_8 \cdot 4 \text{ THF}]^-$ .<sup>20)</sup>

Die Suche nach neuen Verbindungen der schweren Triele war im Jahr 2000 von einer schnell expandierenden Clusterchemie geprägt. Wenigstens ein Dutzend neue homonukleare und heteronukleare Aggregate wurden beschrieben, die teilweise den Wade-Mingos-Regeln gehorchen, teilweise eher metalloiden Charakter haben.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen der aus  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCp}^*$  und  $\text{SiCl}_4$  synthetisierte, heteronukleare Si-zentrierte  $\text{Al}_{14}$ -Cluster in  $[\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6]$  (13),<sup>21)</sup> das gemischtsubstituierte „Nano-Rad“ (14) mit metalloidem  $\text{Al}_{14}$ -Clusterkern,<sup>22)</sup> das komplexe, metalloide  $\text{Ga}_{26}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$  (23) und  $\text{In}_8(\text{C}_6\text{H}_5)_2(2,6\text{-Mes}_2)_4$ , ein Octaindakuban.<sup>24)</sup>

Uhl et al. bauen die noch junge Chemie der Carbaalane<sup>25)</sup> aus. Stellvertretend für eine Vielzahl von Verbindungen sei der Cluster (15) herausgegriffen, der ein zu  $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  isovalenzelektronisches  $\text{Al}_7\text{C}_4$ -Gerüst aufweist.<sup>26)</sup>

Außer über große Cluster wurde auch über äußerst interessante kleinere Baueinheiten mit niedervalenten Trielen berichtet. Bei der Reduktion von  $\text{GaAr}^*\text{Cl}_2$  ( $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-Trip}_2$ ;  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{H}_2\text{C}_6$ ) mit Kalium entsteht nicht das erwartete „Digallin“ als Salz  $\text{K}_2[\text{Ar}^*\text{Ga}^-\text{GaAr}^*]$ , sondern  $\text{K}_2[\text{Ga}_4\text{Ar}^*_2]$  mit planarem, fast quadratischem *cyclo*- $\text{Ga}_4$ -Gerüst.<sup>27)</sup>

Durch Thermolyse von  $\text{R}_4\text{Al}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}_3\text{Si}$ ) bei +50 oder +100°C bilden sich die erstaunlich beständigen Oligoalanylradikale  $\text{R}_3\text{Al}_2$  bzw.  $\text{R}_4\text{Al}_3$  (16).<sup>28)</sup> Beide Verbindungen wurden anhand ihrer ESR-Spektren eindeutig identifiziert und als  $\pi$ -Radikale klassifiziert. Die röntgenographische Untersuchung von (16) zeigt einen Dreiring mit zwei längeren (276 pm) und einer etwas kürzeren Al-Al-Kante (270 pm).

### 4. Hauptgruppe (Tetrele)

Nach der Synthese eines Salzes der protonierten Kohlensäure im letzten Jahr<sup>29)</sup> gelang Minkwitz et al. jetzt die Darstellung eines protonierten Kohlensäureesters als farbloses, thermolabiles Hexafluoroantimonat (17).<sup>30)</sup>

Carbonyltellurid  $\text{OCTe}$  konnte als letztes Carbonylchalkogenid durch Photolyse von  $\text{H}_2\text{Te}$  in einer CO-Matrix erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>31)</sup> Gleich zwei neue, explosive Kohlenstoffdioxide,  $\text{C}_6\text{I}_2$  (18) und  $\text{C}_8\text{I}_2$ , bilden sich aus silylierten Polyinen und N-Iodsuccinimid. Nach der Röntgenstrukturanalyse enthält  $\text{C}_6\text{I}_2$  drei konjugierte Dreifachbindungen.<sup>32)</sup>

Explosive Derivate des neuartigen cyclischen Pseudohalogens  $\text{CS}_2\text{N}_3$ , darunter das Dipseudohalogen (19), stellten Klapötke et al. her.<sup>33)</sup>

Zwei Fullerenderivate beschließen das Kapitel Kohlenstoff: In einer englisch-russischen Gemeinschaftsarbeit wurde die Struktur des partiell fluorierten Fullerenes  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  (20) aufgeklärt, die dieses einseitig stark abgeflachte Käfigmolekül als hexasubstituiertes Benzolderivat ausweist.<sup>34)</sup> Das Molekül wird von den Autoren seiner einzigartigen Gestalt wegen als „Pseudocyclophan“ bezeichnet.

Fässler et al. gelangten durch Reaktion von  $C_{60}$ -Fulleren mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Kronenether zu einkristallinen Proben eines Trikaliumfullerids mit geordneten Fulleridionen.<sup>35)</sup> Durch ESR- und Suszeptibilitätsmessungen wiesen sie nach, dass die Moleküle in isolierten Dublett-Zuständen vorliegen.

Der präparative Zugang zu neuartigen Mehrfachbindungssystemen dominierte die Chemie der schwereren Homologe des Kohlenstoffs auch in diesem Jahr. Ziel letztendlich ist ein tieferes Verständnis des Begriffes „chemische Bindung“. So wurde von Power mit dem Plumbylin-Dimer  $ArPb-PbAr$  (21) ( $Ar = 2,6-Trip_2H_3C_6$ ) erstmals eine Molekülverbindung isoliert, die zumindest formal als Alkin-Homologes gelten kann.<sup>36)</sup> Die naheliegende Frage, inwieweit sich dieses Derivat trotz des Pb-Pb-Abstandes von immerhin 319 pm und einer starken Abwinkelung der Arylsubstituenten als Diplumbin mit Pb-Pb-Dreifachbindung beschreiben lässt, wird die kontrovers geführte Diskussion über die Bindungsverhältnisse in derartigen Derivaten der schweren Hauptgruppenelemente um eine weitere Facette bereichern. Hierzu mag auch der kürzeste bislang bekannte Pb-Pb-Abstand von 281 pm beitragen, den Huttner et al. im Anion  $[Pb_2W(CO)_{34}]^{2-}$  (22) fanden. Der Vergleich mit dem analogen Bismut-Komplex  $[Bi_2W(CO)_{33}]$  legt für die Autoren eine Beschreibung von (22) als komplexstabilisiertes Derivat von  $[Pb'Pb]^{2-}$  nahe.<sup>37)</sup>

Unter etlichen neuen Mehrfachbindungssystemen sind vor allem das extrem gespannte, aber dennoch bei Raumtemperatur beständige Spiropentasiladien (23)<sup>38)</sup> und der von Weidenbruch et al. beschriebene viergliedrige Germacyclus (24)<sup>39)</sup> hervorzuheben. Letzterer enthält, wie die Bindungslängen zeigen, eine Germaallyleinheit im Ring. Beide Moleküle entstehen auf nicht ganz geklärten Wegen durch Reduktion aus halogenierten Vorstufen. Bei leicht geänderter Reaktionsführung wird anstelle von Verbindung (24) schließlich das eigentlich geplante und erwartete Tetragermabutadien (25) ( $Tip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$ ) erhalten, das nach spektroskopischen Befunden zwei konjugierte Ge-Ge-Doppelbindungen enthält.

Den japanischen Arbeitsgruppen um Komatsu und Tokitoh gelang schließlich der Nachweis zweier neuartiger Silaaromaten, des sehr thermolabilen Silatropylium-Ions (26)<sup>40)</sup> sowie des bei Raumtemperatur beständigen Silabenzol-Derivats (27).<sup>41)</sup>

Oxidation eines Cyclotrisilens ergab (28), ein Homocyclotrisilenium-Kation, das im Festkörper als  $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Salz keine kurzen Kontakte zum Gegenanion ausbildet und somit der erste strukturell belegte Fall eines „nackten“ Silylkations ist.<sup>42)</sup>

Auch die Verbindungsklasse der schweren Carbenhomologen wurde von Power um weitere interessante Beispiele bereichert. Besonders hervorzuheben ist (29) als erstes Hydrid des zweiwertigen Zinns.<sup>43)</sup> Dieses Stannylendimer bildet anders als verwandte Organozinnerivate im Festkörper hydridverbrückte Dimere. In Lösung aber liegt es, wie die anderen Verbindungen dieses Typs auch, vorwiegend monomer vor, was zunächst aufgrund eines drastischen Farbwechsels von orange (fest) nach tiefblau (Lösung) vermutet wurde und durch NMR- und UV-Vis-Spektroskopie belegt werden konnte.

Über Plumbylene, die kleine organische Substituenten wie Methyl oder Phenyl<sup>44)</sup> tragen sowie über neuartige Metalloplumbylene (30)<sup>45)</sup> wurde ebenfalls berichtet.

Den Abschluss für die 1. bis 4. Hauptgruppe bildet diesmal ein hochinteressanter Cluster des Germaniums an der Grenze zwischen Molekül und Festkörper. Das blaugrüne Salz  $[K([18]Krone-6)]_2Ge_9$ en (31) (en = Ethylendiamin) mit dem polymeren  $1[Ge_9]^{2-}$ -Zintl-Anion (gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Struktur) entsteht durch Reaktion einer Lösung der binären Legierung „ $KGe_4$ “ in Ethylendiamin mit dem Kronenether 18-Krone-6.<sup>46)</sup> Die vermutliche Bildung dieses Poly-*nido*-Clusters über eine Zwei-Elektronen-Oxidation des isolierten *nido*-Clusters  $[Ge_9]^+$  ist gänzlich unerwartet, da entsprechende Reaktionen in Cryptanden bislang stets zu isolierten *closo*- $E_9$ 2-- Clustern führten und auch *closo*- $Ge_9$ 2-- bereits bekannt war.

## 5. Hauptgruppe

Wichtige, teilweise brisante Entwicklungen gab es wieder bei den Aziden. Explosive Tetraazido-Komplexe – beispielsweise die solvatfreie Verbindung  $Na[Ga(N_3)_4]$  – wurden aus  $MCl_3$  ( $M = Al, Ga, In$ ) und  $NaN_3$  hergestellt. In den Kristallen dieser Verbindungen liegen Netzwerke vor, in denen die Azid-Einheiten der Anionen auch an die Natrium-Kationen gebunden sind.<sup>47)</sup> Mit dem Salz  $[PPh_4][As(N_3)_6]$  wurde erstmals ein  $As^V$ -Azid strukturell charakterisiert. Das Hexaazidoarsenat (32) ist im Kristall nahezu  $S_2$ -symmetrisch. Die unerwartet geringe Explosionsneigung dieser besonders stickstoffreichen Verbindung ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das große  $[PPh_4]^+$ -Ion und das  $[As(N_3)_6]^-$ -Ion im festen Zustand räumlich voneinander getrennt sind, sodass die Verbindung durch eine hohe Aktivierungsbarriere kinetisch stabilisiert ist.<sup>48)</sup>

Fortgesetztes Interesse galt im vergangenen Jahr auch dem Stickstoffmonoxid und den davon abgeleiteten Ionen  $NO^+$  und  $NO^-$ . Zwei Arbeiten befassten sich beispielsweise mit Abfangreaktionen dieser zweiatomigen Moleküle als Gäste makrocyclischer Wirte. Tief im zylinderförmigen Innenraum des *p-tert*-Butylcalix-[4]arentetramethylethers wird  $NO^+$  durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit den aromatischen Gruppen des Wirts sehr fest ( $K > 5 \cdot 10^8 M^{-1}$ ) gebunden. Der tief purpurfarbene Wirt-Gast-Komplex (33) entsteht nach Aktivierung des Calixarens durch elektrochemische Ein-Elektronen-Oxidation und Umsetzung mit gasförmigem  $NO$  oder durch Reaktion von  $NO^+$  mit dem neutralen Gastmolekül.<sup>49)</sup>

Das mit Disauerstoff isoelektronische Nitroxyl-Anion,  $\text{NO}^-$ , wurde in einem schalenförmigen Vanadium-Sauerstoff-Gerüst des Anions der Verbindung  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[(\text{NO})\text{V}_{12}\text{O}_{32}]$  (34) abgefangen. Mit der Röntgenstrukturanalyse dieser Vanadium(V)-Verbindung, die durch Umsetzung von  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{VO}_3]$  und  $\text{NO}$  entsteht, wurde  $\text{NO}^-$  erstmals in einem Festkörper strukturell charakterisiert. Die N-O-Bindungslänge ist in  $\text{NO}^-$  mit 119,8 pm signifikant länger als die Bindung im neutralen  $\text{NO}$ -Molekül (115,0 pm). Zwischen  $\text{NO}^-$  und den Vanadium- und Sauerstoffatomen des anionischen Wirts gibt es nur sehr schwache Wechselwirkungen.<sup>50)</sup>

Die Bestrahlung der Nitrosylhalogenide  $\text{X-N=O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in einer Argon-Matrix bei 10 K führt zu den entsprechenden Isonitrosylhalogeniden  $\text{N-O-X}$ . Diese neuartigen Isomere wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. Überraschenderweise verläuft die Rückreaktion bereits bei 10 K in Abwesenheit von Licht.<sup>51)</sup> Eine neue Klasse von anorganischen Salzen, die sich von der Dinitramin-Säure,  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ , ableiten, indem eine  $\text{NO}_2^-$  durch eine  $\text{SF}_5$ -Gruppe ersetzt wird, sind die  $\sigma$ -Pentafluorsulfanylnitramid-Salze,  $\text{Z}^+\text{SF}_5\text{NNO}_2^-$  ( $\text{Z} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_2\text{C}(\text{=NH}_2)\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{C}(\text{=NH}_2)\text{NHNH}_2$ ). Die Verbindungen sind als Oxidationsmittel interessant. Die Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass die Strukturen der  $\text{SF}_5\text{NNO}_2^-$ -Ionen (35) relativ starr sind und von der Umgebung der unterschiedlichen Kationen wenig beeinflusst werden. Die N-N-S Winkel liegen im Mittel nahe bei  $120^\circ$ , was für eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des zentralen Stickstoffatoms spricht.<sup>52)</sup>

Neue grundlegende Ergebnisse gab es auf dem Gebiet des elementaren Phosphors. Der experimentelle Nachweis von neutralem  $\text{P}_6$ , einem neuen Allotrop des Phosphors, gelang ausgehend vom Benzvalen-Derivat  $\text{Cp}^*\text{P}_6$  ( $\text{Cp}^* = \sigma\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) durch Stoßaktivierung des  $\text{Cp}^*\text{P}_6^+$ -Kations. Theoretische Untersuchungen und andere Indizien weisen darauf hin, dass das  $\text{P}_6$ -Molekül die Benzvalenstruktur (36) hat.<sup>53)</sup>

Eine bislang unbekannte flüssige Phase des Phosphors wurde im vergangenen Jahr bei hohen Temperaturen (ca.  $1050^\circ\text{C}$ ) und Drücken ( $> 1 \text{ GPa}$ ) beobachtet. In der neuentdeckten Phase beträgt der Abstand der unmittelbar benachbarten P-Atome 228 pm, und es treten im Bereich der übernächsten Nachbarn (um 350 pm) ausgeprägte Wechselwirkungen auf. Dies ist nicht in Einklang mit dem Verhalten einer aus  $\text{P}_4$ -Molekülen gebildeten flüssigen Phase, sondern deutet darauf hin, dass die flüssige Phase aus polymeren Komponenten besteht.<sup>54)</sup>

Weiterhin hochaktuell sind Verbindungen mit planar koordiniertem Phosphor. Das erste Trisilylphosphan mit diesem Strukturmerkmal ist die Verbindung  $(\text{iPr}_3\text{Si})_3\text{P}$ . Die Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom beträgt  $359,789(3)^\circ$ , das Phosphoratom ist also fast planar koordiniert. Die ungewöhnliche Geometrie des Moleküls ist vor allem auf die sterische Überladung durch die Triisopropylsilylreste zurückzuführen.<sup>55)</sup>

Schon seit längerer Zeit bekannt ist das persistente Phosphinylradikal  $\text{R}_2\text{P}^\cdot$  ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ). Nun wurde seine Struktur in der Gasphase durch Elektronenbeugung bestimmt. Das Radikal bildet sich schon beim Schmelzen des Diphosphans. Vermutlich ist nicht eine besondere Schwäche der P-P-Bindung, sondern die konformative Entspannung beim Übergang von der *syn-anti*-Anordnung der Alkylreste im Diphosphan  $(\text{R}_2\text{P})_2$  ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ) zur *syn-syn*-Anordnung im Phosphinylradikal für die Neigung zur Dissoziation verantwortlich.<sup>56)</sup>

Nach wie vor beschäftigen sich Phosphorchemiker bevorzugt mit ungesättigten, niedrig koordinierten Verbindungen. Ein aktuelles Beispiel ist das Phosphadiazonium-Kation  $\text{R-NP}^+$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$ ), welches als Lewis-Säure mit Stickstoff-Donoren reagiert. Mit 2,2'-Dipyridyl entsteht beispielsweise der Chelatkomplex (37).<sup>57)</sup>

Durch Umsetzung von  $\text{BrP}(\text{=NMe}_3^*)_2$  mit der Base *p*-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurden ein 1:1-Addukt und das Salz  $[(\text{DMAP})_2\text{P}(\text{=NMe}_3^*)_2]\text{Br}$  (38), ein Derivat des ungewöhnlichen Kations  $[\text{HN}=\text{P}=\text{NH}]^+$ , erhalten.<sup>58)</sup>

Nitriliumphosphan-Ylide sind die Liganden der Komplexe (39) die intermediär bei der thermischen Zersetzung von 7-Phosphanorbornadien-Komplexen in Gegenwart von 1-Piperidinonitril entstehen. Mit Dimethylacetylendicarboxylat reagieren die Komplexe (39) unter Cycloaddition zu Azaphosphol-Komplexen.<sup>59)</sup>

Bedeutende Impulse für die Phosphorchemie gingen vom Umfeld der Carbenchemie aus. Phosphoranaloge von Arduengo-Carbenen zum Beispiel entstehen bei der teilweisen Dissoziation des P-Chlor-1,2,3-diazaphospholens (40).<sup>60)</sup>

Im chemisch eng verwandten Diazaphospholen (41) hat der am Phosphor gebundene Wasserstoff hydridischen Charakter. Die Verbindung reagiert daher mit Säuren unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Der Grund für diese Umpolung der Reaktivität der P-H-Bindung ist die  $\pi$ -Delokalisation im Diazaphospholen-Ring.<sup>61)</sup>

Das 1,2,4-Triphosphol (42) entstand durch Reaktion eines anellierte nucleophilen Carbens mit dem Phosphaalkin *t*Bu-C $\equiv$ P. (42) enthält heterosubstituierte Carbene vom Typ  $\text{N}(\text{N})\text{C}$ : und  $\text{C}(\text{P})\text{C}$ : als Bausteine.<sup>62)</sup>

Das stabile Carben 1,3,4,5-Tetra-methylimidazol-3-yliden reagiert mit dem 1,3,5-Triphosphabenzol  $\text{P}_3\text{C}_3\text{tBu}_3$  zum planaren 1,2,4-Triphosphol  $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2\text{CtBu}$ (carben). Die Verbindung wurde kristallographisch als  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex (43) charakterisiert.<sup>63)</sup>

Durch Carben-Additionen an Iminophosphine des Typs  $\text{E-P=N-R}$  ( $\text{E} = \text{Cl}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ;  $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$ ) wurden Addukte mit der ungewöhnlichen Iminophosphid-Struktur erhalten. Ein Beispiel ist die Verbindung (44).<sup>64)</sup>

Auf dem Gebiet der stabilen Carbene ist über die Synthese und die Reaktionen von zwei bemerkenswerten Phosphinosilylcarbenen zu berichten:  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{P}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}$ : (45) wird durch Tieftemperatur-Photolyse einer entsprechenden Diazo-methanvorstufe gebildet.<sup>65)</sup>

$R_2P(Me_3Si)C$ : ( $R = cHex_2N$ ) reagiert mit Trimethylphosphan zum Phosphorylid  $R_2P(Me_3Si)C=PMe_3$ .<sup>66)</sup> Sowohl eine Ylid-Bindung als auch eine  $\pi$ -Doppelbindung enthält das Heterocumulene  $R_2(Cl)P=C=PR$  ( $R = iPr_2N$ ). Es ist auch ein vielseitiges Reagens bei Cycloadditionen und Alkylierungen.<sup>67)</sup> Ein Phosphanyliden-carbenoid entsteht aus  $Mes^*P=CBr_2$  ( $Mes^* = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$ ) und *tert*-Butyllithium. Seine Trimerisierung führt zum stabilen 1,3,6-Triphosphafulven (46).<sup>68)</sup>

Zwei elegante Arbeiten repräsentieren aktuelle Entwicklungen bei Phosphorheterocyclen: Unerwartet reagiert das Triphenylphosphiren (47) in Gegenwart eines Nickelkatalysators: Es entsteht unter Kopf-Kopf-Dimerisierung das 1,2-Diphosphinin (48). Die Bevorzugung des P-P-verknüpften Produkts kann auf die besondere Stabilität von Phosphor-Phosphor-Bindungen zurückgeführt werden.<sup>69)</sup>

Durch Übergangsmetalle katalysiert ist auch die Bildung cyclischer, kettenförmiger und polymerer Phosphinoborane durch dehydrierende P-B-Verknüpfung ausgehend von  $Ph_2PH-BH_3$ . In Gegenwart von  $Rh^I$ -Katalysatoren entstehen beispielsweise die Ringe  $[Ph_2P-BH_3]_n$  ( $n = 3, 4$ ), aber auch neue lineare Verbindungen wie  $H-PPh_2-BH_2-PPh_2-BH_3$ .<sup>70)</sup>

Als Beispiel für Fortschritte in der Chemie der Phosphoniumionen sei zunächst  $PF_3H^+$  genannt. Seine Synthese ist wegen der geringen Protonenaffinität von  $PF_3$  nicht trivial. Es gelang nun, dieses Ion durch Protonierung von  $PF_3$  mit  $HF/SbF_5$  zu erzeugen und als  $PF_3H^+SbF_6^-HF$  zu stabilisieren.<sup>71)</sup> Nur im Festkörper beständig ist das hauptgruppenmetallorganisch substituierte Phosphoniumion  $(Me_3Sn)_4P^+$ , das überraschend leicht aus  $(Me_3Sn)_3P$  und  $Me_3SnOSO_2CF_3$  in Form seines  $OSO_2CF_3$ -Salzes isoliert werden konnte.  $(Me_3Sn)_4P^+$  kann als Reagens zum Transfer von  $Me_3Sn^+$  genutzt werden.<sup>72)</sup> Reizvolle Reaktionen zeigt auch das P-P-verknüpfte polycyclische Dikation (49). Es reagiert mit  $BH_4^-$  unter Inversion der Austrittsgruppe. Das entstehende Monokation (50) reagiert mit Wasser zum Diphosphonium-Ion (51). Mit Base wird (51) wieder zu (50) deprotoniert.<sup>73)</sup>

Phosphor mit der hohen Koordinationszahl sieben enthält das Kation Tris(8-dimethylaminonaphthyl)-phosphonium (52).<sup>74)</sup>

Von den schwereren Elementen der fünften Hauptgruppe wurde dem Arsen auch im vergangenen Jahr nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Fortschritte sind eher bei den Antimon- und Bismutverbindungen zu verzeichnen. Sie betreffen beispielsweise Verbindungen mit Mehrfachbindungen. Es zeigte sich, dass Bi-Bi-Mehrfachbindungen nicht nur im Schutz besonders sperriger Reste zu realisieren sind. Das nackte Dibismut-Dianion im Salz  $(K-crypt)_2Bi_2$  ist sogar in Lösung stabil. Die Bi-Bi-Bindungslänge von 283,77(7) pm spricht für das Vorliegen einer Doppelbindung in dieser Verbindung, was aufgrund der relativistischen Effekte beim Bismut nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Auch der Diamagnetismus der mit  $O_2$  isoelektronischen  $Bi_2^{2-}$ -Ionen ist erstaunlich.<sup>75)</sup> Die Synthese von  $(K-crypt)_2Bi_2$  gelingt ausgehend von Verbindungen der Zusammensetzung  $A_3Bi_2$  ( $A = K, Cs$ ). Diese enthalten neben  $Bi_2^{2-}$ -Ionen auch delokalisierte Elektronen.<sup>76)</sup> Durch raumerfüllende Substituenten gut bedeckt sind die Schweratome beim Dibismuten  $RBi=BiR$  ( $R = 2,6-Mes_2C_6H_3$ ),<sup>77)</sup> welches beim Erwärmen des Bismutans  $R_2BiH$  ( $R = 2,6-Mes_2C_6H_3$ ) entsteht, und beim Stiba-bismuten,  $RSb=BiR$  ( $R = 2,6-[(Me_3Si)_2CH]_2-4-(Me_3Si)_3C]C_6H_2$ ).<sup>78)</sup>

## Chalkogene

Ein Schwerpunkt der Arbeiten auf dem Gebiet der Chalkogene bildeten Untersuchungen zu Assoziaten und Addukten des Wassermoleküls. Ein cyclisches Wasser-Hexamere – „das kleinste Stück Eis“ – entsteht nach Kondensation von Wasser in flüssigem Helium. Es kann als Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen Eises ( $I_h$ ) betrachtet werden.<sup>79)</sup> Auch der Einschluß von Wasser in einem organischen Moleküllkristall führt zur Bildung von cyclischen  $H_2O$ -Hexameren in Sesselkonformation, die miteinander zu Bändern assoziiert sind.<sup>80)</sup> Ein Kondensationszentrum für Wasserdampf, also mitverantwortlich für Regenwetter, ist vermutlich der Charge-Transfer-Komplex  $H_2O-Te^II-O^2-$ . Er wurde mit Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen.<sup>81)</sup> Der erste  $H_2O-Te^II$ -Komplex ist die Verbindung  $Te(SCH_2CH_2OH)_2 \cdot H_2O$ . Der Komplex wird durch eine kurze O-H...S-Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert.<sup>82)</sup> Das Trithiosulfoniumsalz  $[(MeS)_3S]^+[SbF_6]^-$  ist bemerkenswert wegen seines schwefelreichen Kations; es wurde aus  $[SH_3]^+[SbF_6]^-$  und  $MeSCl$  hergestellt. Die Trithiosulfonium-Einheit ist pyramidal.<sup>83)</sup> Durch schwache Wechselwirkungen zu  $Te_4$ -Rechtecken verbunden sind die Telluratome in  $Ph_4Te_4I_4$  (53), einer Verbindung aus  $Ph_2Te_2$  und Iod.<sup>84)</sup>

## Halogene

Auch in der Halogenchemie standen im letzten Jahr einige Verbindungen mit engen zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Vordergrund. Ein prominentes Beispiel ist das  $Cl_4^+$ -Ion (54), in dem sich zwei  $Cl_2$ -Einheiten über  $Cl \cdots Cl$ -Kontakte zum Rechteck verbinden.  $Cl_4^+$  entsteht als blaues  $IrF_6^-$ -Salz bei der Umsetzung von  $Cl_2$  mit  $IrF_6$ . Es reagiert mit Disauerstoff zum ebenfalls spektakulären  $Cl_2O_2^+$ .<sup>85)</sup>

Eine T-förmige Molekülstruktur hat die instabile Verbindung  $IF_3$ , die erstmals röntgenographisch charakterisiert wurde. Im festen Zustand weist das Iodatome eine pentagonal-planare Koordination auf, die durch zwei zusätzliche schwache Wechselwirkungen mit Fluoratom benachbarter Moleküle zustande kommt.<sup>86)</sup>

Difluoromethoxyoxiod(V), der Methylester der unbekanntes Difluoroiodsäure, zeigt im Kristall ebenfalls starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen.<sup>87)</sup>

## Edelgase

Auch auf dem Gebiet der Edelgasverbindungen sind im vergangenen Jahr wesentliche Fortschritte erzielt worden. Beispielsweise konnte durch Bestrahlung eines Gemischs aus HF und Ar mit HArF eine erste Verbindung des Argons hergestellt werden. HArF ist bis 28 K stabil. Rechnungen sprechen für das Vorliegen einer HAr<sup>+</sup>F<sup>-</sup>-Grenzstruktur.<sup>88)</sup> Xenon als Komplexligand liegt im quadratisch-planaren Tetraxenonogold(II)-Kation von [AuXe<sub>4</sub>2+][Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-]<sub>2</sub> vor. Die Verbindung ist bis - 40 °C stabil.<sup>89)</sup> H-Atome und OH-Radikale, die durch Laserbelichtung aus Wasser generiert werden, reagieren in einer Xenonmatrix bei 48 K zu HXeOH.<sup>90)</sup> Als erste Organoxenon(IV)-Verbindung konnte [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] durch Umsetzung von XeF<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> erhalten werden.<sup>91)</sup>

Redaktionsschluss: 1. Dezember 2000

Karl Klinkhammer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
Hans Joachim Breunig, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen

- 1) D. R. Armstrong, W. Clegg, A. M. Drummond, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11117.
- 2) P. C. Andrews, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. L. Raston, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2036.
- 3) N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1908.
- 4) C. Strohmann, S. Lüdtkke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, *19*, 4223.
- 5) M. Vestergren, B. Gustafsson, Ö. Davidson, M. Håkansson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3577.
- 6) M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, *19*, 2393.
- 7) M. D. Francis, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **2000**, 2027.
- 8) K. W. Nugent, J. K. Beattie, T. W. Hambley, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1601.
- 9) A. Almennigen, A. Haaland, J. Luszyk, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 271.
- 10) L. W. Mire, S. D. Wheeler, E. Wagenseller, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3099.
- 11) M. del Mar Conejo, R. Fernandez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2025.
- 12) A. Voigt, S. Filippini, C. L. Macdonald, J. D. Gorden, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2000**, 911.
- 13) P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927.
- 14) J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950.
- 15) D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, H. Schaeffer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329.
- 16) W. Löblein, H. Pritzkow, P. von R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1333.
- 17) B. T. King, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10255.
- 18) H. J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Organometallics* **2000**, *19*, 1060.
- 19) H. J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 9793.
- 20) C. Klemp, G. Stöber, I. Krossing, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3834.
- 21) A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- 22) H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 828.
- 23) A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076.
- 24) B. E. Eichler, N. J. Hardmann, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391.
- 25) W. Uhl, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1.
- 26) W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 414.
- 27) B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3643.
- 28) N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1475.
- 29) R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 749.
- 30) R. Minkwitz, F. Neikes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1261.
- 31) A. J. Bridgeman, N. Harris, N. A. Young, *Chem. Commun.* **2000**, 1241.
- 32) K. Gao, N. S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9320.
- 33) M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Klüfers, P. Mayer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9052.
- 34) I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, Y. L. Slovokhotov, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Y. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3411.
- 35) T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, M. Würle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2170.
- 36) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- 37) P. Rutsch, G. Hüttner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3852.
- 38) T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, *290* (20.10.2000), 504.
- 39) H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847.
- 40) T. Nishinaga, Y. Izukawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 9312.
- 41) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648.
- 42) A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11250.

- 43) B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 8785.  
44) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874.  
45) L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352.  
46) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346.  
47) H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 455.  
48) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197.  
49) R. Rathore, S. V. Lindemann, K. S. S. P. Rao, D. Sun, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2107.  
50) N. Kawanami, T. Ozeki, A. Yagasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1239.  
51) G. Maier, H. P. Reisenhauer, M. De Marco, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 800.  
52) M. E. Sitzmann, R. Gilardi, R. J. Butcher, W. M. Koppes, A. G. Stern, J. S. Thrasher, N. J. Trivedi, Z.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 843.  
53) D. Schröder, H. Schwarz, M. Wulf, H. Sievers, P. Jutz, M. Reiher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3723.  
54) Y. Katayama, T. Mizutami, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K.-I. Funakoshi, *Nature* **2000**, *403*, 170.  
55) M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2264.  
56) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiecek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045.  
57) N. Burford, T. S. Cameron, K. N. Robertson, A. D. Phillips, H. A. Jenkins, *Chem. Commun.* **2000**, 2087.  
58) M. Blättner, M. Nieger, A. Ruban, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2876.  
59) R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845.  
60) D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414.  
61) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211.  
62) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2393.  
63) S. B. Clendinning, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, *Chem. Commun.* **2000**, 1305.  
64) N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, A. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5413.  
65) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998.  
66) S. Goumri-Magnet, O. Polishchuk, H. Gornitzka, C. J. Marsden, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3938.  
67) T. Kato, H. Gornitzka, C. J. Marsden, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3457.  
68) S. Ito, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2892.  
69) N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Chem. Commun.* **2000**, 1137.  
70) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669.  
71) R. Küster, T. Drews, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2784.  
72) M. Driess, C. Monsé, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3838.  
73) R. W. Alder, D. Read, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3001.  
74) A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1338.  
75) L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838.  
76) F. Gascoin, S. S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10251.  
77) N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2884.  
78) T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2000**, 1353.  
79) K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293.  
80) R. Custelcean, C. Afloroaei, M. Vlassa, M. Polverejan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3224.  
81) F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 375.  
82) H. Fleischer, D. Schollmeyer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3840.  
83) R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, V. Typke, J. A. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 1073.  
84) P. D. Boyle, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. Mc Auliffe, R. G. Pritchard, S. Sarwar, J. M. Sheffield, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866.  
85) S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4072.  
86) S. Hoyer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1512.  
87) R. Minkwitz, M. Berkei, M. Studentkowski, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4766.  
88) L. Khriachtchev, M. Petterson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* **2000**, *406*, 874.  
89) S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 131.  
90) M. Petterson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11904.  
91) H.-J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Žemva, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 405.