

## Anorganische Chemie 2005

Mit dem Periodensystem als „Baukasten“ sind Elementensembles

zugänglich, die Theoretiker und Anwender inspirieren. Die klassischen

Arbeitsfelder der Koordinationschemie erhalten neue Impulse. Ein Leit-

motiv der bioanorganischen Chemie sind hochvalente Eisenverbindungen.

### Hauptgruppen- elemente

#### 1. und 2. Hauptgruppe

◆ Aus *tert*-Butoxyalan ( $\text{H}_2\text{AlOtBu}$ )<sub>2</sub> und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  entsteht neben zwei weiteren Produkten kubisches  $\text{Li}_4\text{H}_4$  (1) mit drei gebundenen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{AlH}$ -Einheiten.<sup>1)</sup> Mit der äquimolaren Menge  $\text{H}_2\text{O}$  setzt sich (1) zu  $\text{Li}_3\text{H}_3\text{Li}(\text{OH})[\text{HAL}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  und  $\text{H}_2$  um.

Reaktion von 2-N,N-Dimethylaminophosphanylferrocen mit *n*BuLi führt zu einer Verbindung mit zentraler  $\text{Li}_{12}\text{P}_6$ -Einheit, die als *closo*-Cluster beschreibbar ist.

In  $\text{Li}_9(\text{hpp})_7(\text{O}_2)(\text{thf})$ , hergestellt durch Deprotonierung von *hppH* (1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido-

[1,2-*a*]pyrimidin) mit *n*BuLi in THF und Umsetzung des entstehenden  $[\text{Li}(\text{hpp})(\text{hppH})]_2$  mit  $\text{O}_2$ , umschließen die neun Li-Atome in Form eines überkappten Kubus eine Peroxid ( $\text{O}_2^{2-}$ )-Einheit.<sup>3)</sup>

Lithiierung von optisch aktivem (S)-(Aminomethyl)(trimethylsilyl)methylsilan mit *sec*-BuLi führt zur silylsubstituierten Alkylolithium-Verbindung mit stabiler (R,S)-Konfiguration.<sup>4)</sup> Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  liefert in Toluol die entsprechende Stannylverbindung unter Retention (R,S), in THF unter Inversion des Substitutionszentrums.

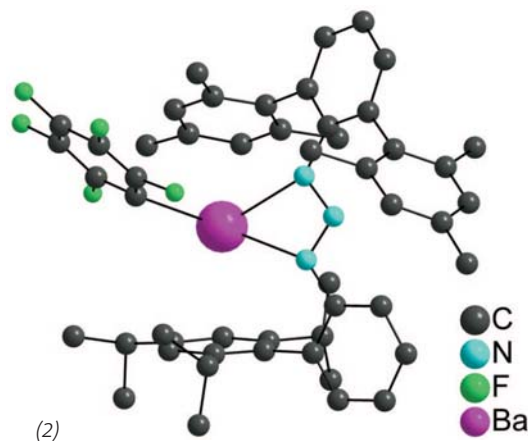
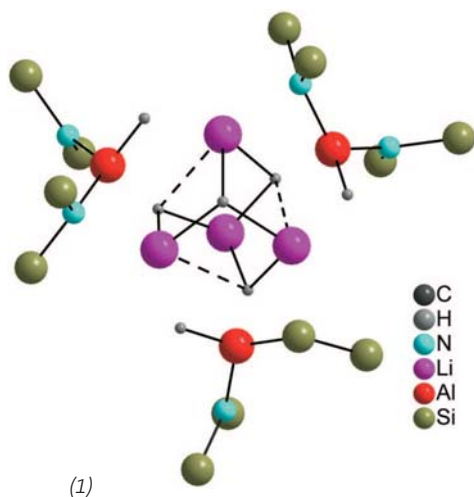
Starke  $\text{M}^+-\eta^5$ (Ferrocen)-Wechselwirkungen finden sich in den Salzen  $\text{M}^+_{2}[1,1'-\text{fc}(\text{BMe}_2\text{pz})_2]^{2-}$  ( $\text{M}$  = Alkalimetall, *fc* =  $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ , *pz* = Pyrazolyl);<sup>5)</sup> sie nehmen mit steigender  $\text{M}^+$ -Größe ab.

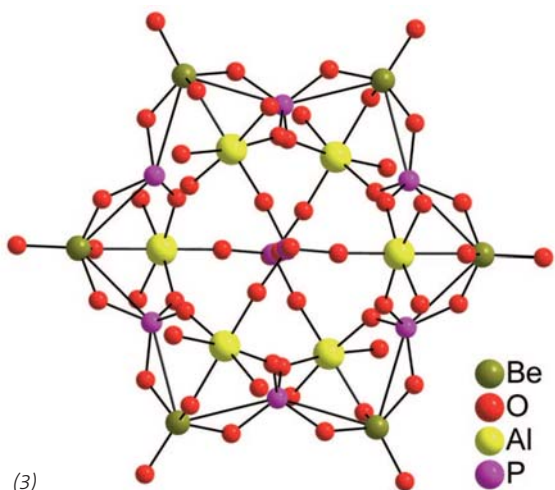
Die Monodeprotonierung von Bis(benzol)chrom durch gemischte Alkalimetall- und Magnesiumamid-Basen führt zu Strukturen, in denen entweder beide oder nur einer der  $\text{C}_6$ -Ringe des Sandwichkomplexes koordinieren.<sup>6)</sup>

Arylsubstituierte Triazenliganden stabilisieren die Aryl-Ca-, -Sr- und -Ba-Verbindungen  $(\text{ArAr}'\text{N}_3)\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)$  ( $\text{Ar}$  und  $\text{Ar}'$  = *m*-Terphenyl- und Biphenylgruppen,  $\text{M}$  = Ca(thf), Sr, Ba (2)).<sup>7)</sup>

Die  $(\text{NH}_4)_6[\text{Be}_2\text{Al}_2(\text{citrat})]_4$ -Struktur, mit einem Kern aus je zwei Al- und Be-Atomen mit vier verbrückenden O-Atomen, ähnelt der von Beryll.<sup>8)</sup>

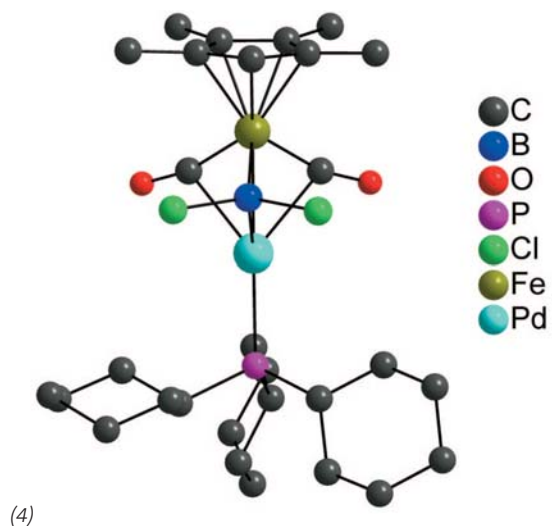
Im Berylliumphosphatkomplex  $(\text{NH}_4)_{18}[\text{Al}_6\text{Be}_6(\text{citrat})_6(\text{PO}_4)_8]$  (3) sind sechs Be-O-Al-Einheiten über Phosphatgruppen miteinander verknüpft.





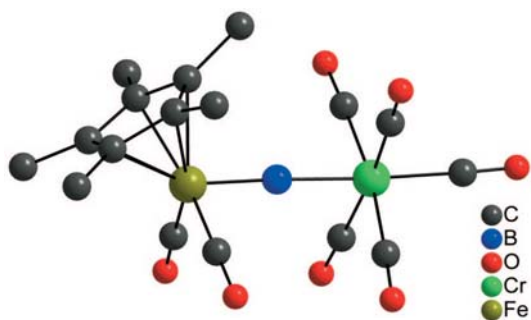
### 3. Hauptgruppe

◆  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\text{Pd}(\text{PCy})_3]$  (Cy = Cyclohexyl), (4), hat eine nahezu symmetrische Borylbrücke.<sup>9a,b)</sup> Neben einer dativen Bindung von der  $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pd}$ - zur Borylgruppe kommt es zu Rückbindungen in  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden und in das leere  $\pi$ -Orbital am Bor. (4) ist somit ein Borankomplex.



Terminale, dative Pd-B-Wechselwirkungen stabilisieren dagegen die Verbindungen  $[(\text{OC})_4\text{M}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$  (M = Cr oder W); sie sind daher Borylenkomplexe.<sup>9c)</sup>

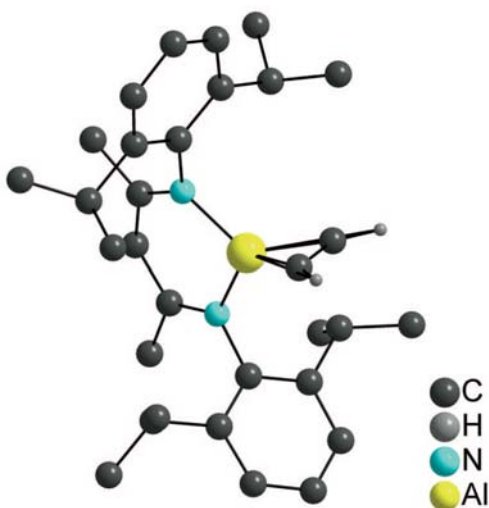
Ein „nacktes“ Boratom verbrückt zwei Übergangsmetalle in den Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu_2\text{-B})\{\text{M}(\text{CO})_n\}]$  (M = Cr, n = 5 (5); M =



(5)

Fe,  $n = 4$ ); die Fe-B-M-Anordnung ist fast linear.<sup>9d,e</sup> Beide Metall-Bor-Bindungen haben  $\pi$ -Bindungsanteile. Im Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$ , Fc = Ferrocenyl, verbrückt die Boryleneinheit zwei unterschiedliche Übergangsmetallzentren.<sup>9f</sup>

Im Kation von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})\}][\text{BAr}^f_4]$ , mit  $\text{Ar}^f = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ , ist die Boryleneinheit basenstabilisiert und das Pt-Atom vierfach koordiniert.<sup>9g</sup> Im Vorläufer, dem T-förmigen, kationischen Pt-Komplex in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAr}^f_4]$ ,



(6)

ist aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Borylliganden das Platinatom dreifach koordiniert, sowohl in Lösung als auch im Kristall – ein präzedenzloser Befund. Ein im Kristall strukturell charakterisierbares Boriren lässt sich in hohen Ausbeuten bei der photoaktivierten Borylenübertragung von der Verbindung  $[(\text{OC})_3\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) auf ein Olefin herstellen.<sup>9h</sup>

Erstmals gelingt die Synthese von Kaliumcyano- und -isocyanotris(trifluoromethyl)borat,  $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$  und  $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ .<sup>10</sup>

Quantenchemische Studie bestätigen, in Einklang mit Ergebnissen aus Gasphasenuntersuchungen, die Aromatizität planarer Borcluster.<sup>10a</sup> In planaren Molekülen des Typs  $\text{C}_n\text{B}_m^{q+}$ , beispielsweise  $\text{C}_3\text{B}_9^{3+}$  und  $\text{C}_3\text{B}_{11}^{4+}$ , die der Hückel-Regel folgen und aus einem äußeren Ring aus Bor- und einem inneren Ring aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, kann der innere Ring nahezu frei rotieren.<sup>11b</sup>

Mit  $[\text{CB}_4(\text{R})(\text{CH}_2\text{R})(\text{Dur})_2]^-$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) ist ein erstes Derivat des kleinsten anionischen dreidimensionalen Aromaten strukturell charakterisiert; die Protonierung kann entweder an einer  $\text{B}_3$ -Fläche oder einer  $\text{B}_2$ -Kante von statten gehen.<sup>12</sup> Iodobenzoboririn lässt sich mit der Matrixisolationstechnik neben HI bei Photolyse von Diiodphenylboran bei 308 nm herstellen.<sup>13</sup> Bestrahlung bei 254 nm kehrt die Reaktion um.

Massenspektrometrisch wird für die Bindungsenergie in Dialan,  $\text{Al}_2\text{H}_6$ , ein Wert von  $138 \pm 21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bestimmt.<sup>14</sup> Der Grund für das Scheitern aller Versuche, dieses Molekül im präparativen Maßstab zu synthetisieren, ist somit nicht eine ungenügende Bindungsstärke.

$\text{C}_2\text{H}_2$  bildet mit der  $\text{Al}^1$ -Verbindung  $\text{ALL}$  [ $\text{L} = \text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{NAr})_2$  und  $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ] ein Aluminacyclopropen  $\text{LAl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$ , (6).<sup>15</sup> Mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  im Überschuss bildet sich  $\text{LAl}(\text{C}=\text{CH})(\text{CH}=\text{CH}_2)$ . Umsetzung von (6) mit dem organischen Azid  $\text{N}_3\text{Ar}^*$  ( $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Ar}'_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) führt zu einem Aluminazaacyclobuten.

Bei der Synthese von  $\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_5$  fallen zwei Isomere an. Sie enthalten allerdings nicht fünf symmetrisch an das Fe-Zentralatom gebundene  $\text{AlCp}^*$ -Liganden.<sup>16</sup> Im Isomer (7) dient jeweils ein H-Atom von zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen zur Bildung von Al-H-Fe-Brücken. Die resultierenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen binden zu benachbarten Al-Atomen. Im zweiten Isomer, das sich nur im 1:1-Gemisch mit (7) isolieren lässt, sind drei der  $\text{CH}_3$ -Gruppen „C-H-aktiviert“. Im analogen Ru-Komplex tritt ebenfalls C-H-Aktivierung auf.

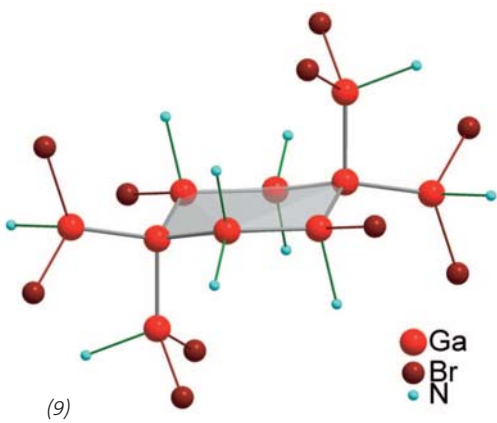
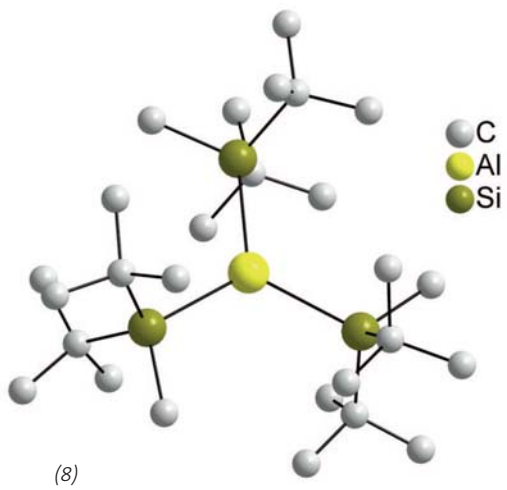
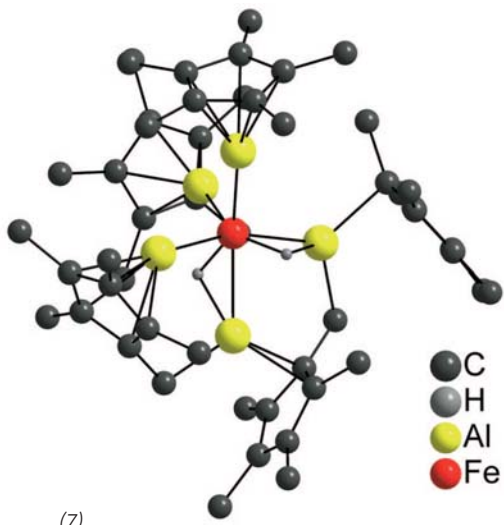
In der Gasphase kann die Stabilität einer Reihe von  $[\text{AlL}_n]^{3+}$ -Komplexe ( $n = 1$  bis 6) untersucht werden.<sup>17</sup> Stabile Radikalanionen  $[(\text{tBu}_2\text{MeSi})_3\text{E}]^-$  (8) ( $\text{E} = \text{Al}$  oder Ga) mit planar umgebenem E erhält man als  $[\text{K}^+(2,2,2\text{-Cryptand})]$ -Salze.<sup>18</sup>

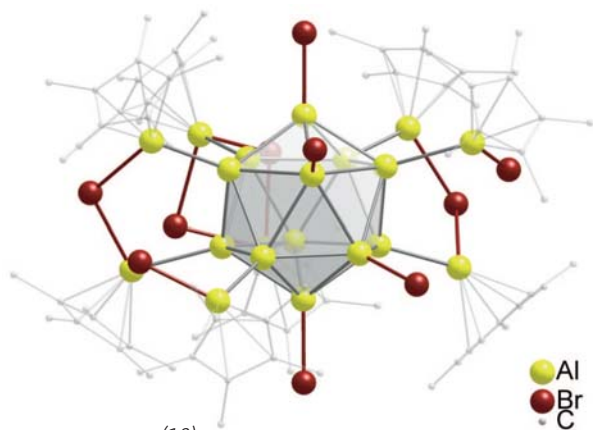
Bei der Reaktion von Al-Atomen mit  $\text{O}_2$  in Inertgasmatrices bilden sich je nach  $\text{O}_2$ -Konzentration cyclisches  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  und  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$ .<sup>19</sup>  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  hat  $\text{D}_{2d}$ -Symmetrie, wobei jede  $\text{O}_2$ -Gruppe 1,5 negative Ladungen trägt.  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$  hat  $\text{D}_3$ -Symmetrie und drei  $\text{O}_2$ -Gruppen. Lineare  $\text{OGaO}$ - und  $\text{OInO}$ -Moleküle lassen sich durch Photolyse der cyclischen  $\text{GaO}_2$ - und  $\text{InO}_2$ -Moleküle in Inertgasmatrices erzeugen.<sup>20a</sup> Die Moleküle sind in der linearen Form etwas stabiler.

Resonanz-Raman- und Absorptionsmessungen an einem in festem  $\text{N}_2$  erzeugten, schwach gebundenen  $\text{GaN}_2$ -Komplex erlauben eine Abschätzung der Bindungsenergie im Grund- und elektronisch angeregten Zustand.<sup>20b</sup>

Sechs Ga-Atome bilden im Ga-Subhalogenid  $[\text{Ga}_6\text{Br}_{10}(4\text{-tBuPy})]$  (9) (Py = Pyridin)<sup>21a</sup> einen Ring, der sich als Strukturmotiv in  $\alpha$ -Gallium wiederfindet.  $\text{Ga}_5\text{Cl}_7$  und  $\text{Ga}_5\text{Br}_7$  sind weitere gemischtvalente Subhalogenide.<sup>21b</sup>

Metalloide Al- und Ga-Cluster sind von ihren Strukturen und Herstellungsbedingungen her als mögliche Verbindungsglieder zwischen niedermolekularen Spezies und den Festkörperstrukturen der Elemente aufzufassen.<sup>21c</sup> Der  $\text{Al}_{13}^-$ -Cluster wurde mit einem Halogenid-Ion ver-

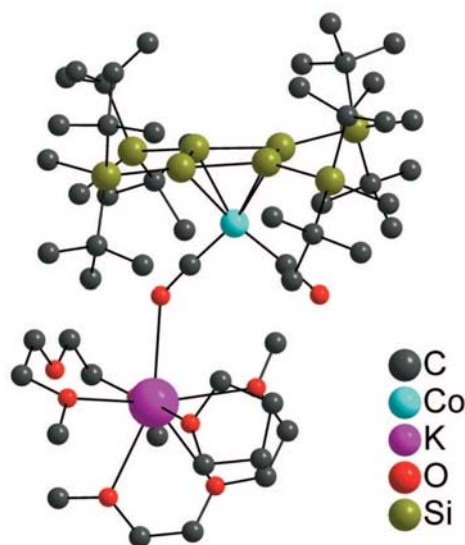




(10)

glichen. Gasphasenexperimente lassen auf die besondere Stabilität von  $Al_{13}X^-$ -Clustern mit gerader I-Zahl schließen, ähnlich den Polyhalogeniden  $I_{2n+1}^-$ .<sup>22a)</sup> Diese Befunde stützt die Synthese der beiden partiell substituierten Subhalogenide  $Al_{20}Cp^*X_{10}$  ( $X = Cl, Br$  (10)), bei denen Halogenatome direkt am ikosaedrischen  $Al_{12}$ -Kern gebunden sind.<sup>22b)</sup>  $Al_7I^-$  ist das bevorzugte ionische Clusterprodukt der Gasphasenreaktion zwischen  $Al_nI_x^-$  und  $CH_3I$ .<sup>22c)</sup>

Der fünfgliedrige  $GaN_2C_2$ -Heterocyclus  $(Me_3Si)_3CGa[N(iPr)C_2N(iPr)]$  mit einem koordinativ ungesättigten Ga-Atom entsteht bei der [1+4]-Addition von „ $GaC(SiMe_3)_3$ “, in situ aus  $Ga_4[CSiMe_3]_4$  erzeugt, und 1,4-Diisopropyl-1,4-diazabutadien in siedendem *n*-Hexan.<sup>23a)</sup> Oxidation dieses Rings mit  $O_2$  führt zu einem Di-



(11)

galliumperoxid, in dem die zentrale Peroxogruppe terminal durch zwei Ga-Atome koordiniert wird.

Ein [3,3,3]-Cyclophan mit drei verbrückenden, dreifach koordinierten Ga-Atomen entsteht aus 1,3,5- $(Me_3C-CC)_3C_6H_3$  und dem Gallan  $HGa(CH_2CMe_3)_2$ .<sup>23b)</sup>

Durch oxidative Addition des Komplexfragments „ $ZrCp_2$ “, in situ erzeugt aus  $Cp_2ZrCl_2$  und zwei Äquivalenten *n*BuLi, in die Gallium-Gallium-Bindung des Digallans  $[GaN(Ar)C(H)_2]_2$  ist der paramagnetische Gallyl-Zr<sup>IV</sup>-Komplex  $[Cp_2Zr\{Ga[N(Ar)C(H)_2]_2\}[Li(THF)_4]$  zugänglich ( $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ).<sup>24)</sup>

Die ionische Indium(I)-Verbindung  $InSO_3CF_3$  liefert mit [18]Krone-6 oder Dibenzo[18]Krone-6 die Coronate  $In([18]Krone-6)SO_3CF_3$  bzw.  $[In(dibenzo[18]Krone-6)][SO_3CF_3]$ .<sup>25a)</sup> Letzteres reagiert mit  $CHCl_3$  zu  $[In(CHCl_2)Cl(dibenzo[18]Krone-6)][SO_3CF_3]$ .

Das Subhalogenid  $In_2Cl_4$  reagiert mit Dibenzo[18]Krone-6 zum gemischtvalenten  $In(dibenzo[18]Krone-6)InCl_3$ .

Komplexierung mit  $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-NH)]_3(\mu^3-N)$  stabilisiert molekulares  $InI$ .<sup>25b)</sup>

Monomere  $Tl^I$ -Verbindungen sind die beiden  $\beta$ -Diketiminato-Komplexe  $Tl\{N(SiMe_3)C(Ph)_2CH\}$  sowie  $Tl\{N(C_6H_3iPr_2,2,6)C(H)CPh\}$ <sup>26a)</sup> und auch die Triazapentadienyl-Komplexe  $Tl\{N[C(C_3F_7)N(Mes)]_2\}$  sowie  $Tl\{N[C(C_3F_7)N(dipp)]_2\}$  ( $Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$ ,  $dipp = 2,6-iPr_2C_6H_3$ ).<sup>26b)</sup> Bei letzteren treten  $Tl$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf.

Nach Ionisation von gasförmigem  $TlF$  können die Kationen  $TlF^+$ ,  $TlF^{2+}$ ,  $Tl^+$  und  $Tl^{2+}$  im Massenspektrometer nachgewiesen werden.<sup>27)</sup>

$TlF^+$  ist extrem schwach gebunden;  $TlF^{2+}$  ist nur metastabil bezüglich Dissoziation in  $Tl^+$  und  $F^+$ .

#### 4. Hauptgruppe

◆  $CH_5^+$  befindet sich nicht in einem einzigen Energieminimum.<sup>28a,b)</sup> Die fünf H-Atome sind äquivalent, wodurch das Molekül nicht als klassischer  $H_2-CH_3^+$ -Komplex beschrieben werden kann.

Der Mechanismus der Bildung von  $CD_3$  und  $HD$  als Produkte der Reaktion zwischen H-Atomen und  $CD_4$  wird neu beleuchtet.<sup>29)</sup>

Das 1,1,2,2-Tetramethyltrimethylenmethan-Radikalkation wird in einer  $CFCl_3$ -Matrix mit einem  $^2B_1$ -Grundzustand stabilisiert.<sup>30)</sup>

Trotz der enormen Ringspannung läßt sich das Cycloprop[8]annulenradikal-Anion experimentell charakterisieren.<sup>31)</sup>

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind Ausgangsverbindungen für die Herstellung elektronischer Bauteile, Lithiumbatterien und Wasserstoffspeicher.<sup>32)</sup>

In Hexakis(trimethylsilyl)tetrahydrantyltetraederan beträgt die C-C-Bindungslänge zwischen den beiden Tetrahydrantylgruppen wegen des hohen s-Charakters des Bindungsorbitals nur 143,6(3) pm.<sup>33)</sup> Energy decomposition analysis separiert die konjugative und hyperkonjugative Stabilisierung in Diinen und Dienen.<sup>34)</sup>

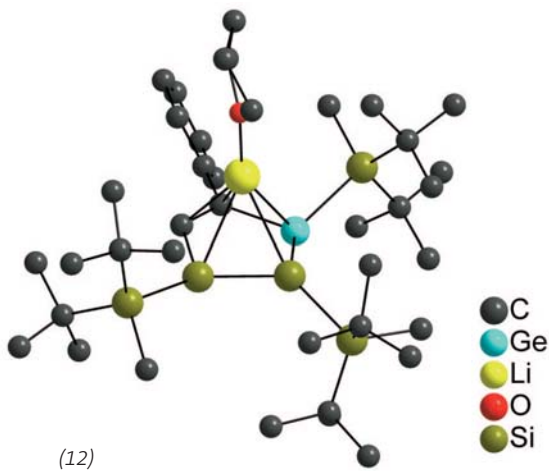
Das matrixisolierte Trimethylenmethan-Diradikal im elektronischen Triplett-Grundzustand ist seit 1966 bekannt; in Lösung bei Raumtemperatur stabil ist ein 1,4-Phenylen-Analogon dieses Diradikals.<sup>35)</sup>

Mit Silylgruppen funktionalisierte Hexacene und Heptacene sind erstmals zugänglich.<sup>36)</sup> [Fullerene: Trendbericht „Organische Chemie“, diese Nachrichten, S. 241]

Ein Cyclosilenylium-Kation mit nahezu gleichseitigem  $Si_3$ -Dreieck liegt in  $[Si_3(SitBu_3)_3]^+[TSPFB]^-$  vor ( $[TSPFB]^- =$  Tetrakis[4-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]borat), ein Produkt der Reaktion von  $(tBu_2MeSi)_2Si_2(SitBu_3)_2$  mit  $[Ph_3C]^+[TSPFB]^-$ .<sup>37)</sup>

$[(R_4Si_4)Co(CO)_2][K^+(diglyme)_2(THF)]$  (11)  $R = SiMe(tBu)_2$ , ist der erste Komplex mit einem  $\eta^4$ -Tetrasilacyclobutadien-Liganden.<sup>38)</sup> (12) ist ein schweres Analogon von  $CpLi$ .<sup>39)</sup>

Erstmals wird ein Silaadamantansynthetisiert.<sup>40)</sup> Die Reaktion zwischen dem Disilenid  $Li[R_2SiSiR]$  ( $R = 2,4,6$ -triisopropylphenyl) und  $SiCl_4$  liefert anstelle eines Pentadiens den  $Si_5$ -Cluster (13), bei dem eines der Si-Atome an die vier anderen Si-



Atome, aber keinen Liganden gebunden ist.<sup>41a)</sup> Die Clusterverbindung  $\text{Si}_3(\text{Si}t\text{Bu}_3)_6$  enthält eine substituentenfreie  $\text{Si}_2$ -Hantel.<sup>41b)</sup>

In gasförmigen  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{SiF}_3$  liegen keine attraktiven  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen vor, im Widerspruch zum postulierten  $\alpha$ -Effekt in  $\alpha$ -Aminosilanen.<sup>42a)</sup>

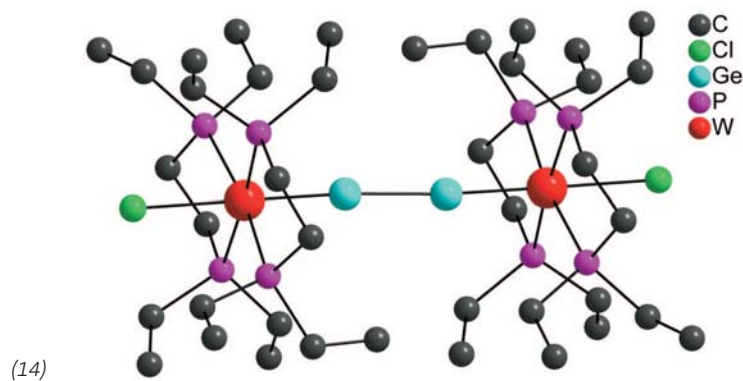
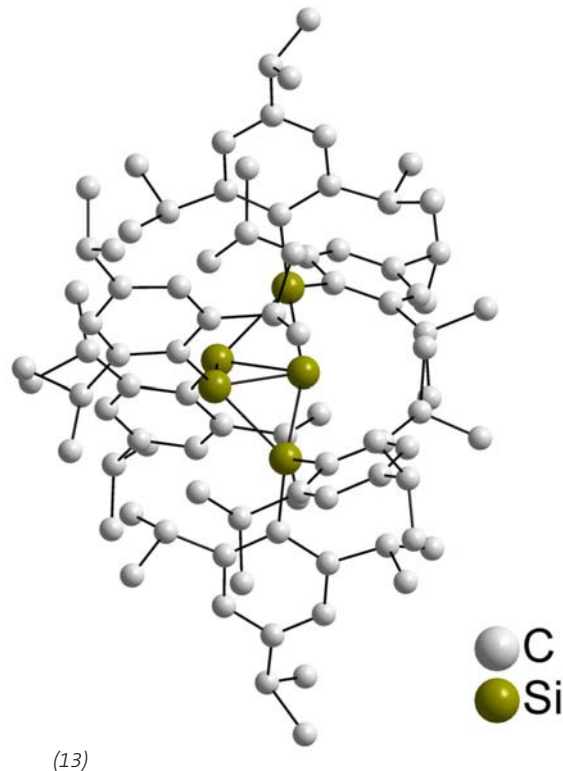
In  $(\text{F}_3\text{C})\text{F}_2\text{SiONMe}_2$  beträgt der Si-N-Abstand im kristallinen Zustand aufgrund von „nichtklassischen“  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen nur 190 pm.<sup>42b)</sup>

Der Cluster  $[(\text{RSiO}_3\text{GeH})_4]$  mit vier terminalen Ge-H-Gruppen und  $\text{R} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)$  ist das erste polyedrische Germanosiloxan.<sup>43)</sup>

Zu zahlreichen Verbindungen des Typs  $\text{L}_n\text{M}(\text{CC})_m\text{M}'\text{L}'_n$  ( $\text{M}, \text{M}' =$  Übergangsmetall) sind jetzt die Ge-Verbindungen *trans-trans*- $[\text{Cl}(\text{depe})_2\text{M}=\text{Ge}-\text{Ge}=\text{M}(\text{depe})_2\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  oder  $\text{W}$  (14)), *depe* = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan) gekommen.<sup>44)</sup> Mit nur 236,2(1) pm enthält (14) die kürzeste jemals gemessene Ge-Ge-Einfachbindung. Ein 2-Germadisilaallen ist nun bekannt.<sup>45)</sup>

Die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des  $\text{Ge}_8$ -Kerns in  $\text{Ge}_8[2,6\text{-}(t\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_6$  (orange-rot) und  $\text{Ge}_8[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_6$  (fast schwarz) werden durch die Liganden beeinflusst.<sup>46)</sup>

Der neutrale, paramagnetische Cluster  $\text{Sn}_9\text{Ar}_3\cdot 4\text{THF}$  ( $\text{Ar} = 1,6\text{-}(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit 21 Gerüstelektronen entsteht bei der Thermolyse des Hydrids  $\{\text{ArSn}(\mu\text{-H})_2\}_2$ .<sup>47)</sup> Der  $\text{Sn}_9$ -Kern hat, ähnlich wie das

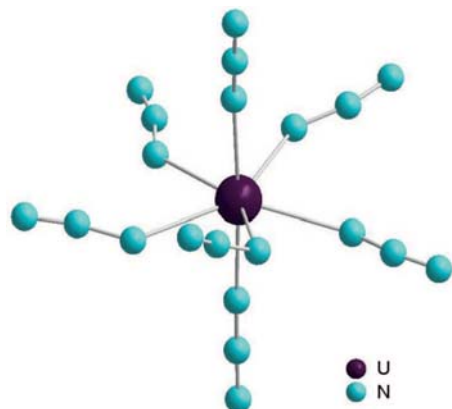


bereits 1983 beschriebene Zintl-Ion  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ , die Form eines dreifachüberkappten trigonalen Prismas. Umsetzung von  $\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ar}'$  mit einem Äquivalent  $\text{KCl}_8$  und 0,5 Äquivalenten  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  führt zu den Clustern  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}'_3][\text{AlCl}_4]\cdot\text{PhMe}$  und  $[\text{Sn}_{10}\text{Ar}'_3][\text{GaCl}_4]\cdot\text{PhMe}$  ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).

Ein neues Strukturmotiv: Vier substituierte Pyrazolylgruppen verbrücken zwei Sn-Atome im dimeren Stannylen  $\{[\text{Sn}(3,5\text{-R}'_2\text{pz})_2]_2\}$ ,  $\text{R}' = \text{CF}_3$  oder  $\text{CMe}_3$ .<sup>48)</sup> HH

## 5. Hauptgruppe

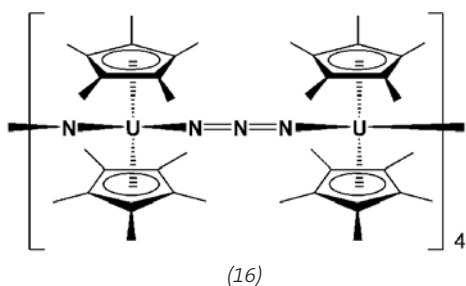
◆ Die Renaissance der Azidchemie, insbesondere der Polyazidchemie, geht weiter. Die hochexplosiven Azide der Gruppe 6,  $\text{Mo}(\text{N}_3)_6$  und  $\text{W}(\text{N}_3)_6$ , wurden aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  und  $\text{MoF}_6$  bzw.  $\text{WF}_6$  erhalten. Bei der Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{N}_3)_6$  und  $\text{W}(\text{N}_3)_6$  mit ionischen Aziden entstehen die ersten binären Heptaazide,  $[\text{Mo}(\text{N}_3)_7]^-$  bzw.  $[\text{W}(\text{N}_3)_7]^-$ . Ihre kontrollierte Zersetzung liefert  $[\text{NMo}(\text{N}_3)_4]^-$  bzw.  $[\text{NW}(\text{N}_3)_4]^-$ .<sup>49a)</sup> Die erste strukturelle Charakterisierung eines homoleptischen Heptaazides gelang als  $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{U}(\text{N}_3)_7]$ -



(15)

Salz. Im  $U(N_3)_7^{3-}$ -Ion (15) sind die sieben Azidliganden pentagonal-bipyramidal um das  $U^{IV}$ -Zentrum angeordnet.<sup>49b)</sup>

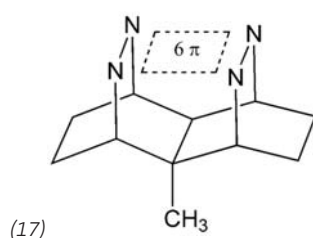
Reduktion von  $NaN_3$  mit Metalloenen  $[C_5Me_4R)_2U][(\mu-Ph)_2BPh_2]$  ( $R = Me, H, Ph$ ) führt zu 24-gliedrigen Ringen  $(UNUN_3)_4$  (16). In diesen Ringen sind die acht Uranatome über UNU-Nitrid- und Azidbrücken verknüpft.<sup>50)</sup>



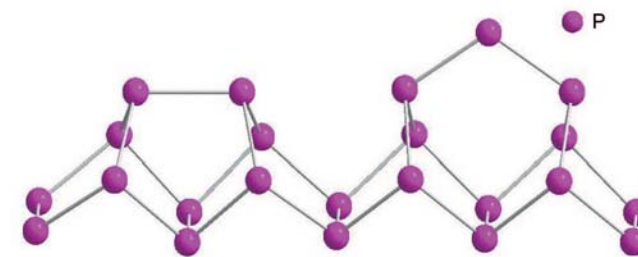
(16)

Ionisch aufgebaute Verbindungen wie  $Na[W_6NCl_{18}]$ ,  $(Bu_4N)[(Ph_3P)_2N][W_6NCl_{18}]$  und  $(Bu_4N)_3[W_6NCl_{18} \cdot MeCN]$  enthalten  $[W_6NCl_{18}]^{n-}$ -Cluster ( $n = 1$  bis 3), die an einen Ausschnitt aus WN erinnern. Im Zentrum der Cluster ist das Stickstoffatom trigonal-prismatisch von sechs Wolframatom umgeben.<sup>51)</sup>

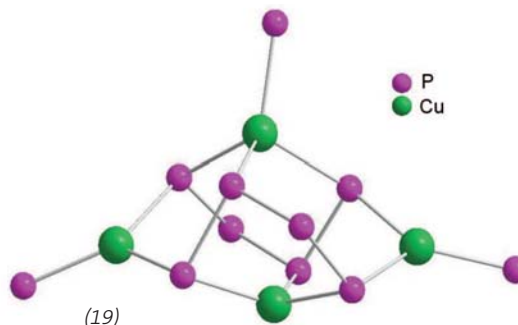
$Na_4N_8$ -Kuboktaeder mit planaren  $N_4$ -Polygonen bilden sowohl im



(17)



(18)



(19)

Festkörper als auch in Lösung das Gerüst der Dimerstrukturen stabiler bis(homoaromatischer) Tetrastickstoffdianionen (17), die durch Reduktion von vororientierten Bis(diazenen) mit Natrium generiert wurden. Die vier Stickstoffatome des Dianions sind zu einem nahezu planaren Trapezoid mit zwei kurzen und zwei langen Bindungen angeordnet; Rechnungen deuten auf transannuläre N-N-Wechselwirkungen hin.<sup>52)</sup>

Das theoretisch vorhergesagte, metastabile Diazirion  $N_2CO$  (Halbwertszeit  $> 0,8$  ms) ist experimentell durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie aus markierten  $N_2CO^+$ -Ionen zugänglich, die in ionisierten  $N_2/CO$ -Mischungen erzeugt wurden.<sup>53)</sup>

Eine kristalline, faserförmige Form des roten Phosphors (18) konnte mit Einkristall-Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert werden. Dieses Allotrop hat große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Hittorfschen Phosphor, da es ebenfalls aus Röhren mit pentagonalem Querschnitt aufgebaut ist, die sich wiederum aus acht- und neunatomigen Käfigen sowie  $P_2$ -Hanteln in einer regulären Abfolge zusammensetzen.<sup>54)</sup>

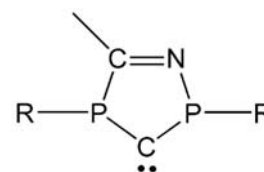
Eine einfache Methode zur Synthese von Phosphanylphosphonium-,

Diphosphanylphosphonium- und Cyclopolyphosphanylphosphoniumkationen aus Polyphosphanen wurde vorgestellt (Trifluormethansulfonat-Salze), die als Schlüsselgerüste in *catena*-Phosphorverbindungen aufgefasst werden können.<sup>55,56)</sup>

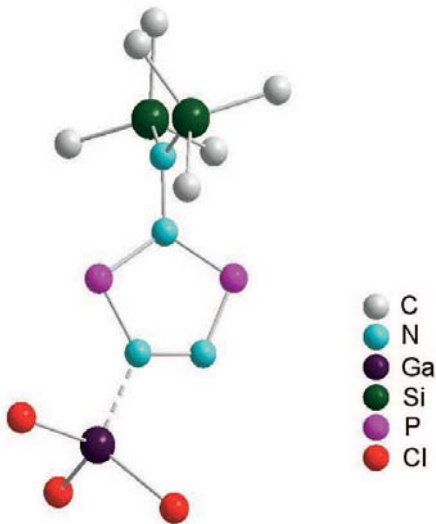
Neben den P-Kationen gibt es aber auch Neues von den P-Anionen zu berichten. Eine bemerkenswerte  $Cu_4P_8$ -Käfigstruktur (19)<sup>57)</sup> liegt im ersten Kupfer(I)-Oligophosphanidkomplex  $[Cu_4(P_4Ph_4)_2(PCyp_3)_3]$  ( $Cyp = cyclo-C_5H_9$ ) vor; er wurde durch Reaktion von  $[CuCl(PCyp_3)_2]$  mit  $[Na_2(thf)_4(P_4Ph_4)]$  erhalten.

Die Synthese des ersten Zweikernkomplexes mit einer Triphosphallyl-Einheit gelang in der Reaktion eines Bicyclotetraphosphan-Eisenkomplexes mit  $P\equiv CtBu$ ; ein weiteres Produkt ist ein neues 1,2,3,4-Tetraphosphaferrocen.<sup>58)</sup>

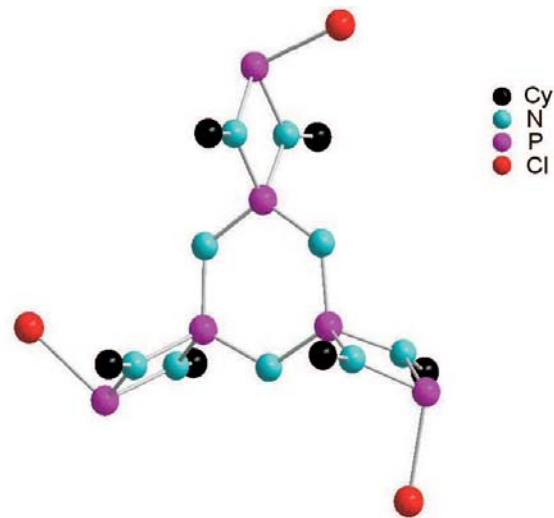
Die Phosphorheterocyclenchemie mit niedrig koordiniertem  $P^{III}$  folgt dem Trend zu radikalischen PC- und bisphosphanylphosphonium-,



(20)



(21)



(22)

rend  $P^V$ -Phosphazene mit ungewöhnlichen Eigenschaften aufwarten. Ein stabiles Diphosphor-Analogon (20) von Enders N-heterocyclischem Carben entsteht in einer formalen [3+2]-Cycloaddition von  $R-P=C(H)-P(Cl)-R$  mit  $CH_3CN$  in Gegenwart von  $AgOTf$  bzw.  $GaCl_3$  gefolgt von einer Deprotonierung mit  $LiN(SiMe_3)_2$  ( $R = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl).<sup>59)</sup>

Die Dimerisierung des *cyclo*- $1\sigma^4,3\sigma^2,4\sigma^2$ -Triphosphapentadienylradikals, eine  $[\pi^2+\pi^2]$ -Reaktion, führt zu einem Dimer mit zwei Inter-ring-P-P-Einelektronenbindungen.<sup>60)</sup>

Erstaunlich stabile 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphole (21), stabilisiert als  $GaCl_3$ -Addukte, wurden in einer einfachen Synthese ausgehend von Trimethylsilyl-substituiertem Hydrazindichlorphosphan in einer formalen, Lewis-Säure-assistierten [3+2]-Cycloaddition in hohen Ausbeuten dargestellt.<sup>61)</sup>

Ein Phosphazen- und ein Phosphazanring sind spirocyclisch in  $[NP(CyN)_2PCl]_3$  (22) verknüpft. (22) entsteht bei der Reaktion von Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazen  $[NP(CyNH)_2]_3$  mit  $PCl_3$ .<sup>62)</sup>

1,8-Bis(hexamethyltriaminophosphazenyl)naphthalin (23) ist ein superbasisches Biphosphazen, ein „Protonenschwamm“ mit  $pK_{BH^+}(MeCN) = 29,9 \pm 0,2$ .<sup>63)</sup>

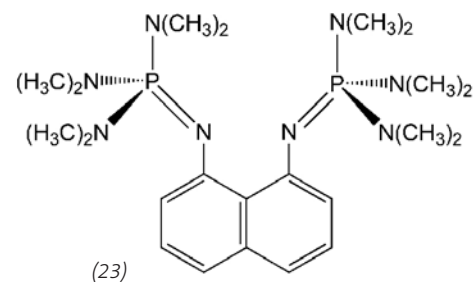
Im Unterschied zum Hexaphosphid-Anion ist das Hexaarsenid-Anion in flüssigem Ammoniak leidlich stabil; die Strukturaufklärung von  $\{Rb([18]Krone-6)\}_2Rb_2As_6 \cdot 6NH_3$  zeigt, dass der  $As_6^{4-}$ -Ring in Sesselkonformation vorliegt und sowohl  $\eta^2$  als auch  $\eta^6$  an die  $Rb^+$ -Ionen koordiniert ist.<sup>64)</sup>

Der erstmalige experimentelle Nachweis eines gemischten As/P-Halogenkations gelingt anhand IR-spektroskopischer Untersuchungen im Zusammenspiel mit theoretischen Berechnungen. Der Einschub eines „ $PI_2^{+v}$ “-Ions in eine As-I-Bindung von  $AsI_3$  führt zur Bildung von  $I_2AsPI_3^+[Al(OR)_4]^-$ .<sup>65)</sup>

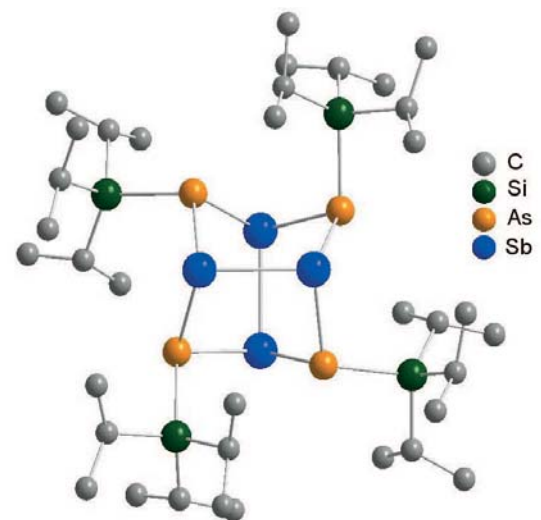
Nach wie vor voll im Trend sind Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. Eine W-Sb-Dreifachbindung mit einer Länge von 252,55(17) pm liegt in  $[(N_3N)W \equiv Sb]$  ( $N_3N = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$ ) vor. Der Komplex entsteht bei der Reaktion von  $[(N_3N)WCl]$  mit  $Li[(Me_3Si)_2CHSb(H)]$ .<sup>66)</sup>

Nacktes Antimon, trigonal-pyramidal umgeben von drei  $Mn(CO)_5$ -Komplexfragmenten, findet man in  $[Sb\{Mn(CO)_5\}_3]$ , das in sehr hohen Ausbeuten aus  $K[Mn(CO)_5]$  und  $SbCl_3$  erhältlich ist.<sup>67)</sup>

Die Tieftemperaturreaktion von  $Me_2RSiPLi_2$  und  $iPr_3SiAsLi_2$  mit  $SbCl_3$  im Verhältnis 3:2 führt zu den

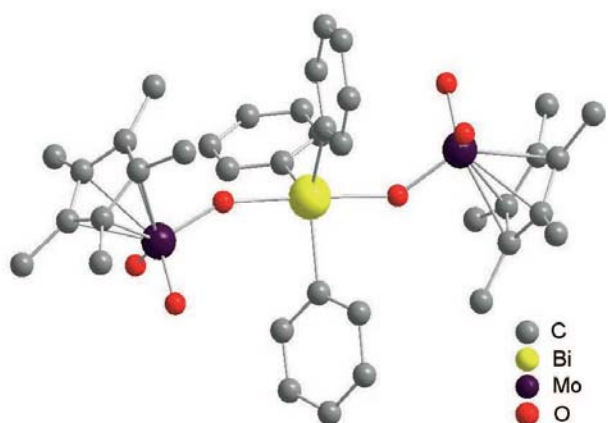


(23)



(24)





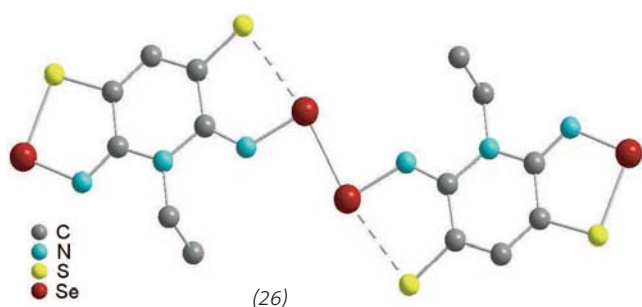
(25)

binären Sb-P- bzw. Sb-As-Käfigen  $[\text{Sb}_4(\text{PSiMe}_2\text{R})_4]$  bzw.  $[\text{Sb}_4(\text{AsSiPr}_3)_4]$  (24) ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{iPr}$  (Thexyl)).<sup>68)</sup>

Werden weiche organische Liganden an ein  $\text{MoO}_3$ -Komplexfragment gebunden, gelingt die Isolierung von Komplexen mit harten  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{V}}$ - und  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Einheiten, wie die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  mit zwei Äquivalenten  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) zeigt. Das gebildete  $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_3)_2\text{BiPh}_3]$  (25) kann als molekulare Modellverbindung für Oberflächenspezies von Heterogenkatalysatoren aufgefasst werden.<sup>69)</sup>

## 6. Hauptgruppe

◆ Nachdem 2004 erstmals Dihydrotrioxid,  $\text{H-O-O-O-H}$ , isoliert werden konnten, folgte nun die Strukturbestimmung mit Fouriertransform-Mikrowellen-Spektroskopie:  $\text{H-O-O-O-H}$  ist  $\text{C}_2$ -symmetrisch mit  $r_{\text{OO}} = 142,8$ ,  $r_{\text{OH}} = 96,3$  pm;  $\angle_{\text{OOO}} = 107,0$  und  $\angle_{\text{HOOO}} = 81,1^\circ$ .<sup>70)</sup> Derselben Arbeitsgruppe gelang zudem die spektakuläre Strukturbestimmung des  $\text{H-O}_1\text{-O}_2\text{-O}_3$ -Radikals, generiert



(26)

durch elektrische Entladung in einem mit Argon verdünnten  $\text{H}_2\text{O/O}_2$ -Gemisch.<sup>71)</sup> *trans*-planar,  $r_{\text{HO}_1} = 97,2$ ,  $r_{\text{O}_1\text{O}_2} = 168,8$ ,  $r_{\text{O}_2\text{O}_3} = 122,5$  pm;  $\angle_{\text{OOO}} = 111,02$  und  $\angle_{\text{HO}_1\text{O}_2} = 90,04^\circ$ ,

Einige Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  stabil ist das Peroxynitrat  $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ . Es entsteht, wenn  $\text{CF}_3\text{OC(O)OOOC(O)OCF}_3$  mit  $\text{NO}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht wird.<sup>72)</sup>

Fluorformyltrifluoracetyldisulfid,  $\text{FC(O)SSC(O)CF}_3$ , ist im präparativen Maßstab zugänglich. Dazu lässt man  $\text{FC(O)SCl}$  und  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  in einer geschlossenen Ampulle bei  $-90^\circ\text{C}$  reagieren.<sup>73)</sup>

Die Radikale  $\text{SF}_5\text{O}_x$  ( $x = 0$  bis 3) wurden in Matrix isoliert und durch IR- und UV-Spektroskopie, Photolyseexperimente und quantenchemisch charakterisiert.<sup>74)</sup>

Schwefeldioxid reagiert in der Supersäure  $\text{HF/SbF}_5$  nicht nur, wie bislang angenommen, zum Addukt  $\text{SO}_2\text{-SbF}_5$ , sondern auch durch Addition von  $\text{HF}$  und Protonierung zu  $[\text{FS(OH)}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ , einem Salz der protonierten Fluorsulfonsäure, die in freier Form unbekannt ist.<sup>75)</sup>

Das Auftreten eines S-heterocyclischen Carbens (SHC) mit einem Disilangerüst konnte durch ein Abfangen mit  $\text{C}_{60}$  bewiesen werden. Das intermediär auftretende SHC wurde durch eine formale [3+2]-Cycloaddition von Cyclotetrasilen mit  $\text{CS}_2$  generiert.<sup>76)</sup>

Die Reduktion des Radikal-Kations  $[\text{NNSNC-CNSNS}]^+$  (als  $[\text{AsF}_6]^-$ -Salz) mit Ferrocen führt zur Bildung des diamagnetischen Diradikals 'NNSNC-CNSSN', das einen

1,2,3,5- mit dem isomeren 1,3,2,4-Dithiadiazolyling verknüpft.<sup>77)</sup>

Resonanzstabilisierte Bis-1,2,3-thiaselenazolyradikale assoziieren in Substanz zu Se-Se- $\sigma$ -gebundenen Dimeren (26), während sie in Lösung als Radikale mit der Spindichte am Stickstoff vorliegen.<sup>78)</sup>

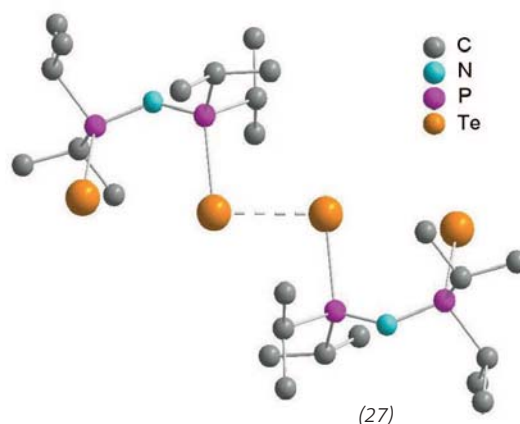
Ein heteroatomares, polymeres Kation ist  $(\text{Sb}_2\text{Te}_2)_n^+$ , das in der Schmelze aus  $\text{Te}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  im Überschuss in 10% Ausbeute als  $\text{AlCl}_4^-$ -Salz gewonnen werden kann.<sup>79)</sup>

Die kleine Verbindungsklasse der homoleptischen Tellur(IV)-pseudo-halogenide ist um zwei Beispiele reicher:  $[\{\text{Te}(\text{CN})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_n]$  und  $[\{\text{Te}(\text{CN})_4(\text{thf})_3\}_n]$  bilden sich bei der Umsetzung von  $\text{TeF}_4$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw. THF und bestehen aus Koordinationspolymeren, bei denen  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Einheiten durch *cis*-ständige CN-Brücken zu Ketten verknüpft sind.<sup>80a)</sup> Darüber hinaus gelang die Synthese und Charakterisierung weiterer Organotellur(IV)-cyanide des Typs  $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Mes}$ ) und  $\text{Mes}_2(\text{CN})\text{TeO-Te}(\text{CN})\text{Mes}_2$ .<sup>80b)</sup>

Im Ditetellurid  $[(\text{TePiPr}_2\text{NiPr}_2\text{Pte})_2]$ , das als zentrosymmetrisches Dimer (27) vorliegt, ist die Te-Te-Bindung schwach. Das analoge Monotellurid  $\text{HPiPr}_2\text{NiPr}_2\text{Pte}$  wird in Form des P-H-Tautomers erhalten.<sup>81)</sup>

Wird sterisch hoch belastetes Distibin  $\text{RSb=SbR}$  oder Dibismuthen  $\text{RBi=BiR}$  ( $\text{R} =$  sperriger Arylligand, siehe Formelbild (28)) mit  $n\text{Bu}_3\text{P=Te}$  zur Reaktion gebracht, dann erhält man die ersten stabilen Telluradi-

→ → →



(27)

stibiran- bzw. Telluradibismirane (28), dreigliedrige Ringe gebildet ausschließlich aus sehr schweren Hauptgruppenatomen.<sup>82)</sup>

Weitere schwermetallfreie, aber schwere Chalkogen-Stickstoff-Ringe sind in  $\text{Cl}_2\text{TeS}_2\text{N}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{TeSeSN}_2$  (29) zu finden, die in guten Ausbeuten durch Umsetzung von  $\text{TeCl}_4$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiNSN})_2\text{S}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{SiNSN})_2\text{Se}$  erhältlich sind.<sup>83)</sup>

Kinetisch stabilisiertes Tellurenliodid,  $\text{RTeI}$  ( $\text{R} = \text{Tris}(\text{dimethylphenylsilyl})\text{methan}$ ), entsteht, wenn man reines  $(\text{RTe})_2$  mit Iod versetzt. Iod gegen Azid ausgetauscht ergibt dann das erste strukturell charakterisierte Tellur(II)-azid,  $\text{RTeN}_3$  (30).<sup>84)</sup>

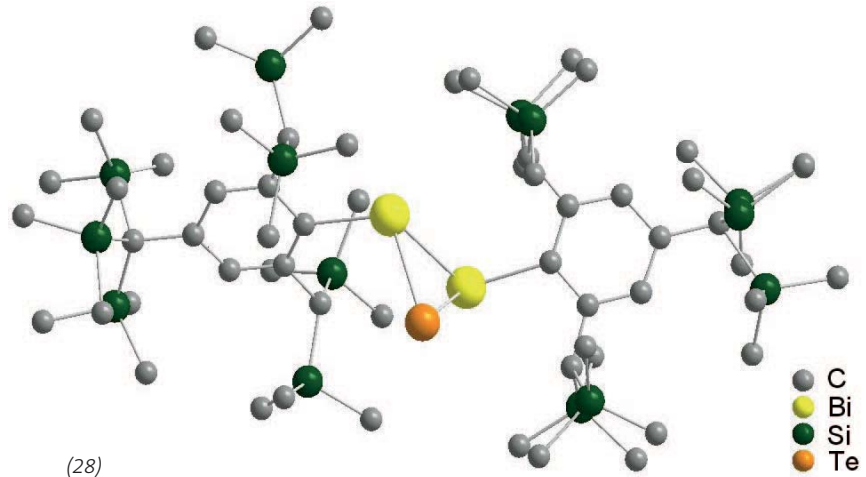
## 7. Hauptgruppe

◆ Quo vadis Halogenchemie? Zwei Übersichten weisen auf den weit verbreiteten Einsatz von Fluorierungsmitteln in der organischen Synthese hin, wobei vor allem der Ersatz von Wasserstoff durch Fluor im Vordergrund steht.<sup>85,86)</sup>

Difluorcarben- und Perfluoralkylen-Iridiumkomplexe sind einfach und in guten Ausbeuten durch Reduktion von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{CRF}_3)]\text{I}$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ) mit Natriumnaphthalid oder auch  $\text{KC}_8$  erhältlich.  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{Ir}=\text{CF}_2]$  ist weitaus stabiler als das Wasserstoffanalogon, das nur bei tiefen Temperaturen und in Lösung detektiert werden kann.<sup>87a)</sup> „Inertes“  $\text{SF}_6$  kann durchaus reaktiv sein. In Umsetzungen mit Organotitan- und -zirconiumkomplexen reagiert es als Fluorierungsmittel.<sup>87b)</sup>

$D_{3h}$ -symmetrisches  $\text{BrO}_3\text{F}_2^-$  ist ein weiteres, seltenes Beispiel für ein Brom(VII)-Anion. Mit typischen  $\text{F}^-$ -Donoren wie  $\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  oder  $\text{NOF}$  gelingt die Synthese von quantitativen Mengen der entsprechenden  $[\text{NO}]_2[\text{BrO}_3\text{F}_2][\text{F}]$ - oder  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{BrO}_3\text{F}_2]$ -Salze ausgehend von  $\text{BrO}_3\text{F}$ .<sup>88)</sup>

Wird  $\text{C}_{60}$  bei  $550^\circ\text{C}$  fluoriert, so bilden sich stabile  $\text{C}_{58}\text{F}_{18}$ - und  $\text{C}_{58}\text{F}_{17}\text{CF}_3$ -Käfige, die jeweils einen siebengliedrigen Ring als Strukturmerkmal aufweisen. Angenommen wird eine sequentielle Fluorierung,



(28)

der eine  $:\text{CF}_2$ -Abspaltung folgt.<sup>89)</sup>

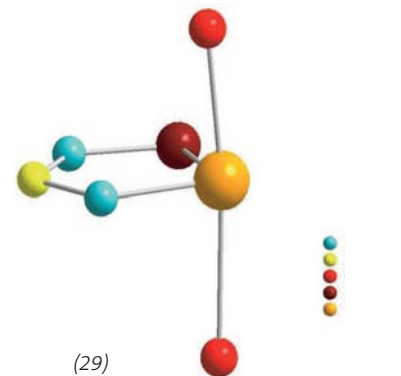
Deutlich fluorreichere Fullerene bilden sich bei der Fluorierung von  $\text{C}_{84}$ . Das dabei erhaltene 1:1-Gemisch von quaderförmigen  $\text{C}_{84}\text{F}_{40}$  und  $\text{C}_{84}\text{F}_{44}$  verfügt über benzoide und naphthalinartige („naphthalenoid“) Bereiche.<sup>90a)</sup> Darüber hinaus gelang die Darstellung von erstaunlich stabilem  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{10}$  und  $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{10}$  in der Reaktion von Trifluoriodmethan,  $\text{CF}_3\text{I}$ , mit  $\text{C}_{60}$  bei  $460^\circ\text{C}$ .<sup>90b,c)</sup>

Carbonylhalogenide haben Zuwachs bekommen: Die photochemisch initiierte Reaktion der Dihalogene IX ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $\text{CO}$  in einer Argonmatrix führt zu den Carbonyldihalogenen  $\text{IC}(\text{O})\text{Cl}$  und  $\text{IC}(\text{O})\text{Br}$ . Zudem gibt es Hinweise auf die Bildung einer schwach gebundenen  $\text{BrCO}$ -Spezies.<sup>91)</sup>

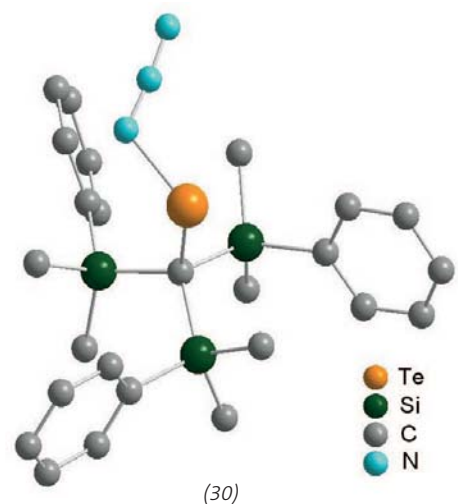
Erfolg versprechende Kandidaten zur selektiven Koordination von Alkalimetallhalogeniden sind Tris(4-iodtetrafluorphenyl)-Derivate von Tris[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl]amin. Struktur- und NMR-Untersuchungen zeigen, dass solche tripodalen Liganden sowohl das Metall- als auch das Halogenid-Ion binden können;  $\text{I}^-$  wird bevorzugt koordiniert, gefolgt von  $\text{Br}^-$  und dann  $\text{Cl}^-$ .<sup>92)</sup>

Ultrakurze optische Pulse dienen dazu, ein I-Atom aus  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$  zu abstrahieren. Mit ultraschnellen Röntgenbeugungsmethoden, die eine gewinkelte  $\text{H}_2\text{C-I-CH}_2$ -Einheit zum Vorschein brachte, konnte die Struktur des kurzlebigen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}^+$ -Spezies

bestimmt werden.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}^+$  bindet schnell wieder ein I-Atom, allerdings unter Bildung einer neuen  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{I-I}$ -Spezies, die dann in  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{I}_2$  zerfällt.<sup>93)</sup> →



(29)



(30)

## 8. Hauptgruppe

◆ 2005 dominierte in der Edelgaschemie die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Edelgas und Medium, z. B. mit Wasser oder Fullerenen.

Die Bildung einer H-Brücke in Wasser-Edelgas-Komplexen wird an der zunehmenden Ausrichtung der O-H-Bindung entlang der Achse O-H-Edelgasatom deutlich; die Stärke der Wechselwirkung, die über die für reine Van-der-Waals-Kräfte erwartete hinausgeht, steigt von He zu Xe an. Dies sind die Ergebnisse einer Studie, in der Rechnungen mit Befunden aus der Molekularstreuung kombiniert wurden.<sup>94)</sup>

Neuartige „Open-Cage“-Fullerene ermöglichen das Eindringen von He-Atomen oder H<sub>2</sub>-Molekülen mit einem Inkorporationsgrad von bis zu 0,1% bei Temperaturen zwischen 0 und 60 °C.

In einer <sup>3</sup>He-NMR-Studie konnten über die Arrhenius-Parameter für die He-Austrittsraten aus <sup>3</sup>He@KOC und <sup>3</sup>He@ROC (KOC und ROC = Komatrus bzw. Rubins open-cage fullerene) die Aktivierungsenergien abgeschätzt werden (22,8 bzw. 24,6 kcal·mol<sup>-1</sup>).<sup>95)</sup>

Auch mit dem kleinen tetraedrischen BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion gelang nun die Bildung eines Salzes mit XeF<sub>2</sub> als Ligand. [Cd(XeF<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entsteht, wenn man Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in wasserfreiem HF mit XeF<sub>2</sub> umsetzt.<sup>96)</sup>

[XeOTeF<sub>5</sub>][Sb(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>].SO<sub>2</sub>ClF ist ein Beispiel für Edelgassalze, in denen das Edelgaskation [XeOTeF<sub>5</sub>]<sup>+</sup> keine Koordination zum Anion eingeht.<sup>97)</sup> AS

Hansjörg Himmel

Inorganic Chemistry Laboratory  
University of Oxford, Great Britain  
hans-jorg.himmel@chem.ox.ac.uk

Axel Schulz

Department Chemie und Pharmazie  
Ludwig-Maximilians Universität  
Axel.Schulz@cup.uni-muenchen.de

- 1) M. Veith, P. König, A. Rammo, V. Huch, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6122.
- 2) S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, J. Reinhold, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6122.
- 3) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* 2005, 3165.
- 4) C. Strohmman, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3196.
- 5) A. H. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10656.
- 6) E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Angew. Chem.* 2005, 117, 70.
- 7) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6021.
- 8) T. S. Keizer, B. L. Scott, N. N. Sauer, T. M. McCleskey, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2455.
- 9) a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1217; b) T. P. Fehlner, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2092; c) H. Braunschweig, D. Rais, K.

- Uttinger, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3829; d) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1685; e) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 6128; f) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 27, 1386; g) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5796; h) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7627.
- 10) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10712.
  - 11) a) J. Aihara, H. Kanno, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13324; b) S. Erhardt, G. Frenking, Z. Chen, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1102.
  - 12) Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1670.
  - 13) H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* 2005, 2756.
  - 14) D. J. Goebbert, H. Hernandez, J. S. Francisco, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 11684.
  - 15) H. Zhu, J. Chai, H. Fan, H. W. Roesky, C. He, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. A. Merrill, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5220.
  - 16) T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kemper, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3003.
  - 17) L. Puškar, K. Tomlins, B. Duncombe, H. Cox, A. J. Stace, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7559.
  - 18) M. Nakamoto, T. Yamasaki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6954.
  - 19) G. Stöfßer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4334.
  - 20) a) A. Köhn, B. Gaertner, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 5575; b) H.-J. Himmel, N. Hebben, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 4096.
  - 21) a) T. Duan, G. Stöfßer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3033; b) T. Duan, G. Stöfßer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1129; c) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* 2005, 3131.
  - 22) a) D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman Jr, N. O. Jones, S. N. Khanna, *Science* 2005, 307, 231; b) J. Vollet, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7117; c) D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman Jr, N. O. Jones, J. U. Reveles, S. N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16048.
  - 23) a) W. Uhl, S. Melle, M. Prött, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1377; b) W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, F. Rogel, *Organometallics* 2005, 24, 2210.
  - 24) R. J. Baker, C. Jones, D. M. Murphy, *Chem. Commun.* 2005, 1339
  - 25) a) C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7619; b) M. García-Castro, J. Cracia, A. Mertin, M. Mena, J.-M. Poblet, J. P. Sarasa, C. Yélamas, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 1030.



**Hans-Jörg Himmel**

(Jahrgang 1970) studierte Chemie in Bochum und Heidelberg. 1998 promovierte er bei Christof Wöll am Institut für physikalische Chemie. Als Postdoktorand arbeitete er bei Tony Downs am anorganisch-chemischen Institut in Oxford und schloss dort mit einer zweiten Promotion (D. Phil.) ab. 2000 begann er in Karlsruhe bei Hansgeorg Schnöckel seine Habilitation, die er im April 2004 fertig stellte. Seit Oktober 2005 ist er als Lecturer an der Universität Oxford tätig. Inzwischen erhielt er einen Ruf auf eine W3-Professur in anorganischer Chemie an der Universität Marburg.



**Axel Schulz**

(Jahrgang 1967) studierte Chemie an der HU und TU Berlin, wo er 1994 bei Thomas Klöpke promovierte. Danach arbeitete er als Research Associate zwei Jahre an der University of Glasgow. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Leo Radom und Richard Harcourt an der Australian National University und University of Melbourne begann er 1998 bei Thomas Klöpke in München mit der Habilitation, die er 2001 abschloss. Sein Forschungsinteresse umfasst im Rahmen der Halogen- und Pseudohalogenchemie die CN-, PN- und SN-Chemie.

- 26) a) Y. Cheng, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Zhou, *Chem. Commun.* 2005, 752; b) H. V. R. Dias, S. Singh, T. R. Cundari, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4985.
- 27) D. Schröder, C. van Wüllen, H. Schwarz, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4326.
- 28) a) K. C. Thompson, D. L. Crittenden, M. J. T. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4954; b) G. Niedner-Schatteburg, *Physik Journal* 2005, 4 (10), 18.
- 29) J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown, M. R. Martin, R. N. Zare, W. Hu, G. Lendvay, D. Troya, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 11898.
- 30) T. Bally, A. Maltsev, F. Gerson, D. Frank, A. De Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1983.
- 31) M. K. Kiesewetter, R. C. Reiter, C. D. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1118.
- 32) A. C. Grimschale, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* 2005, 2197.
- 33) M. Tanaka, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5971.
- 34) D. Cappel, S. Tüllmann, A. Krapp, G. Frenking, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3683.
- 35) A. Rajca, K. Shiraishi, M. Vale, H. Han, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9014.
- 36) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8028.
- 37) I. Ichinohe, M. Igarashi, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9978.
- 38) K. Takamashi, V. Ya. Lee, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5768.
- 39) V. Ya. Lee, R. Kato, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13142.
- 40) J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Science* 2005, 310, 825.
- 41) a) D. Scheschekewitz, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3014; b) G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem., im Druck*.
- 42) a) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 5114; b) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13705.
- 43) U. N. Nehete, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, J. Magull, *Angew. Chem.* 2005, 117, 285.
- 44) A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6133.
- 45) T. Iwamoto, T. Abe, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* 2005, 5190.
- 46) A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* 2005, 3277.
- 47) A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2602.
- 48) F. Breher, H. Rügger, *Angew. Chem.* 2005, 117, 477.
- 49) a) R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1894; b) M.-J. Crawford, A. Ellern, P. Mayer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 8086.
- 50) W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* 2005, 309, 1835.
- 51) E. J. Welch, C. L. Yu, N. R. M. Crawford, J. R. Long, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2605.
- 52) J. Geier, H. Grützmacher, K. Exner, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2485.
- 53) G. de Petris, F. Cacace, R. Cipollini, A. Cartoni, M. Rosi, A. Troiani, *Angew. Chem.* 2005, 117, 466.
- 54) M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7788.
- 55) N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2416.
- 56) N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6352.
- 57) R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6398.
- 58) M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3821.
- 59) D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2005, 117, 1728.
- 60) T. Kato, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5633.
- 61) S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7968.
- 62) P. I. Richards, A. Steiner, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 275.
- 63) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulou, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15738.
- 64) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7366.
- 65) M. Gonsior, I. Krossing, *Dalton Trans.* 2005, 1203.
- 66) G. Balazs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 4999.
- 67) M. Scheer, U. Vogel, U. Becker, G. Balazs, P. Scheer, W. Hönle, M. Becker, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 135.
- 68) D. Nikolova, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 378.
- 69) S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5393.
- 70) K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14998.
- 71) K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science* 2005, 308, 1885.
- 72) S. von Ahsen, P. Garcia, H. Willner, G. A. Arguello, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5713.
- 73) M. F. Erben, C. O. Della Vedova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 7070.
- 74) M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* 2005, 117, 258.
- 75) A. Kornath, R. Seelbinder, R. Minkwitz, *Angew. Chem.* 2005, 117, 995.
- 76) H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Wakahara, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, M. T. H. Liu, A. Meguro, S. Kyushin, H. Matsumoto, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7739.
- 77) T. S. Cameron, M. T. Lemaire, J. Passmore, J. M. Rawson, K. V. Shuvaev, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 2576.
- 78) L. Beer, J. L. Brusso, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, *Chem. Commun.* 2005, 1543.
- 79) J. Beck, S. Schlüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 569.
- 80) a) D. Lentz, M. Szwak, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5207; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, I. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 2677.
- 81) T. Chivers, D. J. Eisler, J. S. Ritch, H. M. Tuononen, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5033.
- 82) T. Sasamori, E. Mieda, N. Takeda, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* 2005, 117, 3783.
- 83) J. Konu, M. Ahlgren, S. M. Aucott, T. Chivers, S. H. Dale, M. R. J. Elsegood, K. E. Holmes, S. L. M. James, P. F. Kelly, R. S. Laitinen, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 4992.
- 84) T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, J. C. Galvez-Ruiz, K. Polborn, I. Schwab, M. Suter, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5254.
- 85) G.-V. Rösenthaller, *Nachr. Chem.* 2005, 53, 743.
- 86) P. T. Nyffeler, S. G. Duron, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* 2005, 117, 196.
- 87) a) R. P. Hughes, R. B. Laritchev, J. Yuan, J. A. Golen, A. N. Rucker, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15020; b) R. Basta, B. G. Harvey, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 11924.
- 88) J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9416.
- 89) P. A. Troshin, A. G. Avent, A. D. Darwish, N. Martsinovich, A. K. Abdul-Sada, J. M. Street, R. Taylor, *Science* 2005, 309, 278.
- 90) a) A. D. Darwish, N. Martsinovich, J. M. Street, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 5377; b) I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, A. A. Popov, S. F. Lebedkin, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Angew. Chem.* 2005, 117, 8198. c) I. E. Kareev, I. V. Kuvychko, S. F. Lebedkin, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8362.
- 91) R. M. Romano, C. O. Della Vedova, A. J. Downs, Y. A. Tobon, H. Willner, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3241.
- 92) A. Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14972.
- 93) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos, M. Wulff, *Science* 2005, 309, 1223.
- 94) V. Aquilanti, E. Cornicchi, M. M. Teixidor, N. Saendig, F. Pirani, D. Cappelletti, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2408.
- 95) C. M. Stanisky, R. J. Cross, M. Saunders, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 299.
- 96) G. Tavcar, B. Zemva, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1525.
- 97) H. P. A. Mercier, M. D. Moran, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, R. J. Suontamo, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 49.