

Anorganische Chemie 2010

Roland C. Fischer, Jan J. Weigand, Robert Wolf, Sven Rau, Ulrich Schatzschneider

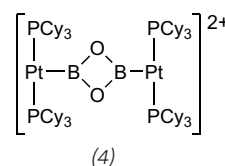
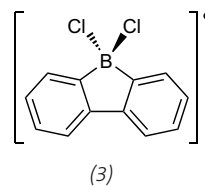
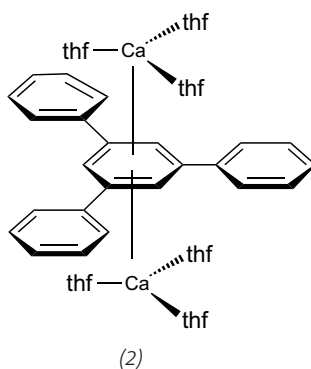
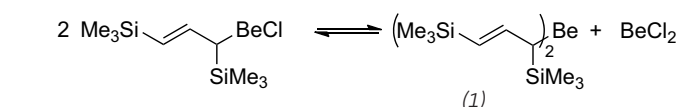
Molekülchemie der Hauptgruppenelemente: Trends wie die Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungsumgebungen durch Carbene, die Darstellung persistenter Radikale, neuartige komplexchemische Wirtssysteme und Cluster als Liganden setzen sich fort. Koordinationschemie: Neuartige Metall-Metall-Bindungen erregten große Aufmerksamkeit; der Trend, metallorganische Gerüstverbindungen als Reaktionsraum oder Modellsystem zu nutzen, setzt sich fort. Bioanorganik: Die Aktivierung kleiner Moleküle wie H₂ und CH₄ durch Metalloenzyme hielt letztes Jahr einige Überraschungen parat.

Hauptgruppenelemente

Grundlegende Molekülchemie: Lithium bis Indium

◆ Die Umsetzung von BeCl₂ mit 1,3-Bis(trimethylsilyl)allylkalium, [1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃]K, liefert in 1:2-Umsetzungen die erwartete Bis(allyl)berylliumverbindung (1), in der die Allylgruppen σ-gebunden vorliegen. Die aus 1:1-Umsetzungen hervorgehende Verbindung [1,3-(Me₃Si)₂C₃H₃]BeCl liegt in Lösung im von Magnesiumverbindungen her bekannten, analogen Schlenck-Gleichgewicht mit (1) sowie mit BeCl₂ vor, wie ⁹Be-NMR-Spektroskopie nachwies.¹⁾

Aus heteroeleptischen, Pentafluorphenyl-substituierten Erdalkalimetalltriazeniden lassen sich durch Umsetzung mit Phenylsilan die entsprechenden homoeleptischen Erdalkalimetallbis(triazenide) in guten Ausbeuten darstellen. Dabei fallen als Nebenprodukt Erdalkalimetalldifluoride aus. Sie gehen durch Fluorid-Hydrid-Austausch aus dem im ersten Schritt entstehenden PhSiH₂C₆F₅ hervor.²⁾ Für den Bildungsmechanismus des ungewöhn-

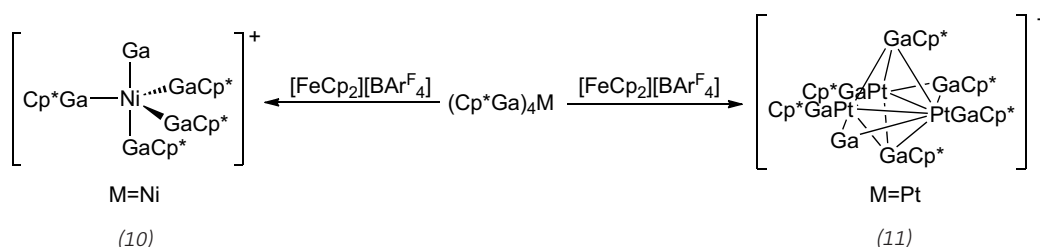
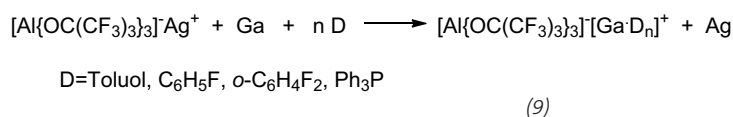
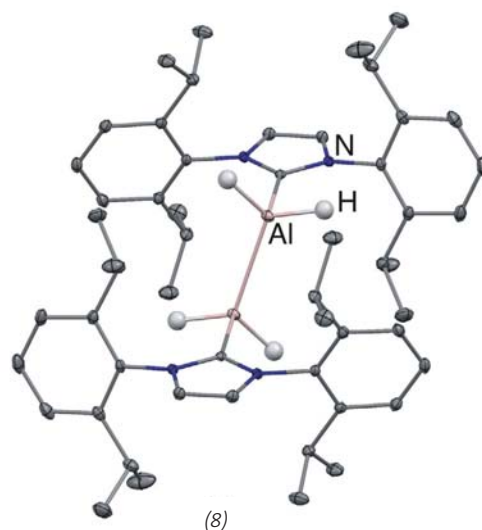
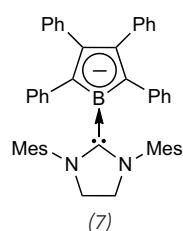
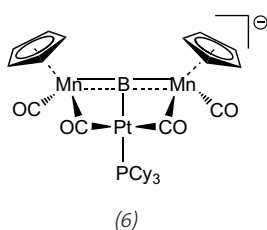
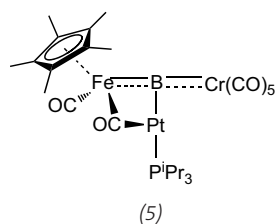


lichen, inversen Ca¹-Sandwich-Komplexen von 1,3,5-Triphenylbenzol, (THF)₃Ca[1,3,5-Ph₃C₆H₃]Ca(THF)₃ (2), wurde gezeigt, dass Etherspaltungen und radikal-anionische Zwischenstufen eine entscheidende Bedeutung haben.³⁾

Gleich drei Synthesewege führen zum persistenten Radikal [BCl₂(bipy)][•] (3): erstens die Umsetzung von Cl(Me₂N)BB(NMe₂)Cl mit 2,2'-Bipyridin in Hexan, zweitens die direkte Reaktion von Bortrichlorid mit Li(bipy) oder drittens

die schrittweise Darstellung des Bipyridin-Komplexes von Bortrichlorid, jeweils gefolgt von einer Reduktion mit Magnesium.⁴⁾

Die Ag⁺-Ionen-induzierte Abspaltung eines Bromidions aus dem Oxyboranylkomplex [(R₃P)₂PtBr(B≡O)] liefert den cyclischen Komplex [(R₃P)₂PtB(μ₂-O)₂BPt(PR₃)]²⁺ (4), in dem eine Dioxoboryleinheit zwei kationische Platinfragmente überbrückt.⁵⁾ Dass auch Bor alleine eine äußerst interessante Koordinationschemie mit Übergangsmetallen



zeigt, macht die Synthese neutraler und anionischer Übergangsmetall-fragmentstabilisierter Metalloborylene deutlich (5, 6).⁶⁾

Aus Boran-Addukten von N-heterocyclischen Carbenen, IDipp-BH₃ (IDipp=[CHNDipp]₂C:, Dipp=2,6-iPr₂C₆H₃), lassen sich durch tert-Butoxyl-Radikale Wasserstoffatome abspalten. Die dabei gebildeten NHC-substituierten Borylradikale, IDipp-BH₂[•] sind planar und weisen π-Delokalisierung auf.⁷⁾ Ein carbenstabilisiertes π-Borylanion (7) bildet sich durch Reduktion eines Addukts von [CH₂NMes]₂C: (Mes=2,4,6-Me₃C₆H₂) mit 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol mit C₈K. Dabei kommt der nukleophile Charakter des Boratoms in der Reaktivität gegenüber Methylidid zum Ausdruck. Im Vergleich zu anderen entsprechenden Boracyclen mit sechs π-Elektronen ist dies äußerst ungewöhnlich.⁸⁾

Antiaromatische Pentaarylborele des Typs [Ar^FCC=CAr^F]₂BAR^F (Ar^F=C₆F₅) addieren bereits bei Raumtemperatur bereitwillig Wasserstoff unter Bildung von [Ar^FCC(H)Ar^F]₂BAR^F, wobei das trans-Isomer mit etwa 80% überwiegt.⁹⁾ Stabile Carbenaddukte des Dialans, IDipp:H₂AlAlH₂:IDipp (8), ergeben sich aus der Umsetzung von IDipp:AlH₃ mit der Magnesium(I)-Verbindung [HC{C(CH₃)NMe₂}Mg]₂. Gleichzeitig bildet sich das dimere Magnesiumhydrid.¹⁰⁾

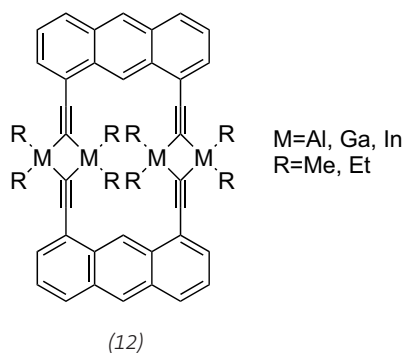
Eine ebenso elegante wie einfache Synthesestrategie erlaubt die gezielte, direkte Darstellung definierter donorstabilisierter Gallium(I)-Verbindungen (9) aus elementarem Gallium. Wird dieses als Reduktionsmittel für Silber(I)-Salze von sehr schwach koordinierenden Anionen eingesetzt, so lassen sich diskrete Gallium(I)-Aren- oder

Phosphinkomplexe als Salze eben dieser Anionen in guten Ausbeuten isolieren.¹¹⁾

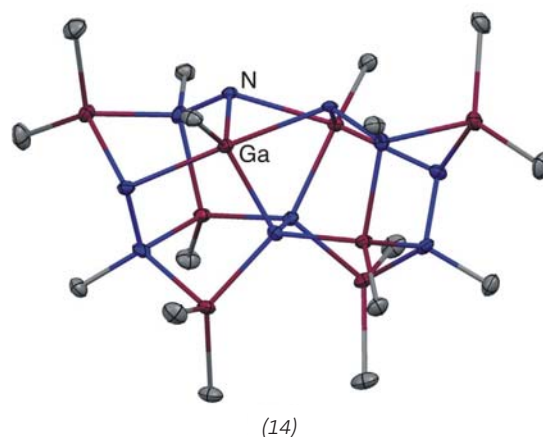
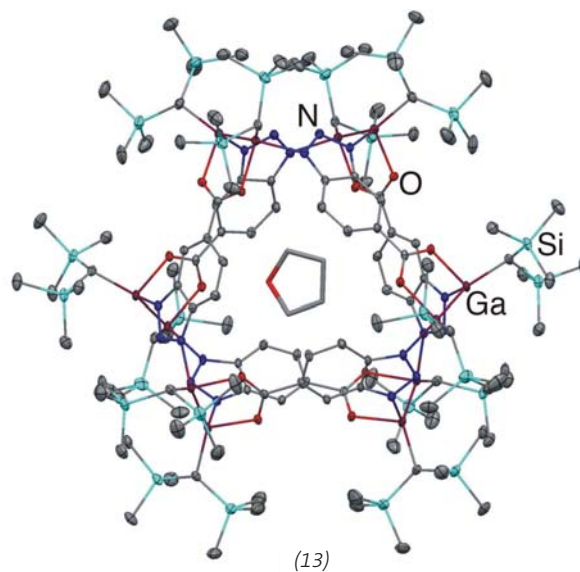
Bei der Umsetzung von [Cp*Ga]₄M (M=Ni, Pt) oder [Pd₃(GaCp*)₈] mit [Cp*Fe]⁺[BAR^F₄]⁻ entstehen durch partielle Abstraktion von Cp* komplexe Gallium-Übergangsmetall-Kationen, in denen nackte Ga⁺-Zentren vorliegen. So findet man beispielsweise die Kationen [(Cp*Ga)₄GaNi]⁺ (10), [(Cp*Ga)₆(μ₂-Ga)Pt₃]⁺ (11) sowie [(Cp*Ga)₆(μ₂-Ga)₂Pd₃]²⁺.¹²⁾

Die Umsetzung von 1,8-Diethynylanthracen mit Trialkylaluminium-, -gallium oder -indium liefert Dimere (12). Ihre vier Lewis-aziden Zentren machen sie zu interessanten komplexchemischen Wirtssystemen.¹³⁾

Die Reaktion von Digalliumverbindungen des Typs R₂Ga-GaR₂ [R = CH(SiMe₃)₂] mit 1H-Benzotriazol-5-carbonsäure im Verhältnis 1:1 führt

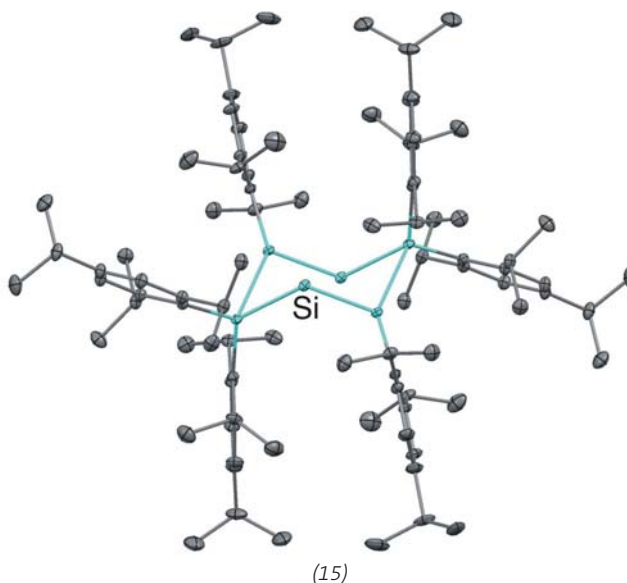


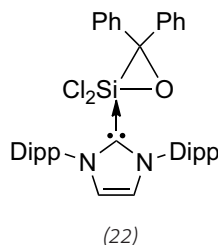
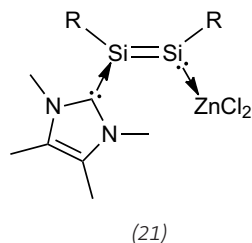
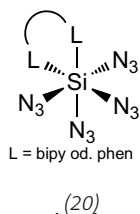
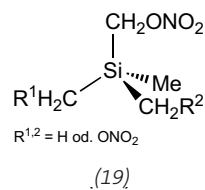
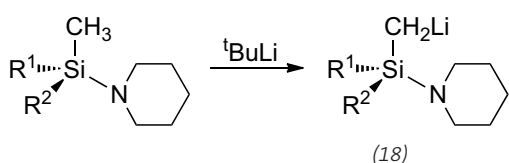
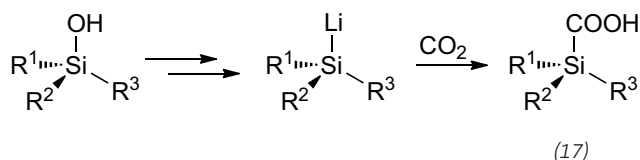
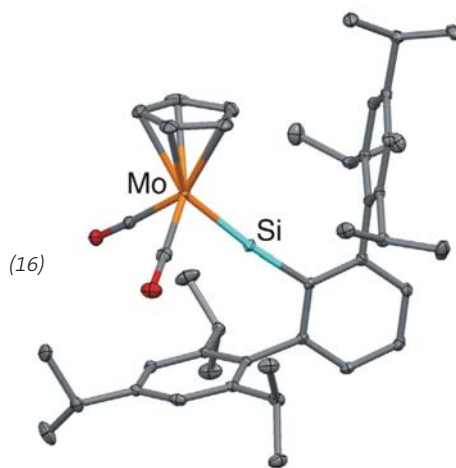
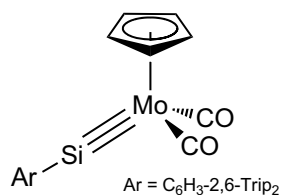
unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)methan zu einer neuartigen, makrocyclischen Käfigverbindung (13) mit sechs Ga-Ga-Einfachbindungen. Außergewöhnlich ist hier die Templatwirkung der Ga-Ga-Bindung unter Bildung eines organometallischen Gerüsts. Dieses enthält in seinem Hohlraum ein fest eingekapseltes THF-Molekül.¹⁴⁾ Dieses Konzept der Ga-Ga-Bindung als Templat lässt sich erfolgreich auf weitere funktionalisierte Carboxylatoliganden übertragen.¹⁵⁾ Die Thermolyse des bicyclischen Galliumhydrazids $[(\text{GaMe}_2)_4(\text{NH-NMe})(\text{NH-NHMe})_2]$ führt zum Käfig $[(\text{GaMe})_4(\text{GaMe}_2)_4(\text{N}_2)(\text{NH-NMe})_4]$ (14). Dieser enthält als zentrales Strukturmotiv ein durch sechs Galliumatome stabilisiertes $[\text{N-N}]^{4-}$ -Hydrazintetraid-Fragment.¹⁶⁾



Grundlegende Molekülchemie: Silicium bis Blei

◆ Die Chemie des Siliciums wurde vor allem geprägt durch neuartige, stabile und lagerfähige Schlüsselintermediate von niedrig koordiniertem Silicium und Untersuchungen zur Reaktivität dieser Substanzen sowie Untersuchungen an hyperkoordinierten Verbindungen. Ein stets aktuelles Thema bleibt dabei auch die Aromatizität von Verbindungen schwerer Homologer des Kohlenstoffs. Die Verbindung Si_6Trip_6 (Trip=2,4,6- $i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (15) weist im Gegensatz zu Benzol eine Sesselkonformation im Festkörper auf. Darin tragen jeweils zwei Siliciumzentren keine, eine oder zwei Arylgruppen. In den ^{29}Si -NMR-





Spektren findet man stark unterschiedliche Verschiebungen von 124,6, -84,8 und -89,3 ppm. Berechnungen weisen eine Delokalisierung von sechs Elektronen aus.¹⁷⁾

Der Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}-\text{Ar}]$ ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Trip}_2$, $\text{Trip}=2,4,6-\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (16) ist ein Beispiel für eine Verbindung mit einer formalen Übergangsmetall-Silicium-Dreifachbindung. Darstellbar ist er über ein carbenstabilisiertes Zwischenprodukt mit einer formalen Si-Mo-Doppelbindung.¹⁸⁾ Mit 222,41(7) pm ist der Si-Mo-Abstand in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Si}-\text{Ar}]$ sehr kurz und etwa 12 pm geringer als im Zwischenprodukt.¹⁹⁾

Die Reaktionschemie der höheren Homologen von Alkinen steht weiterhin im Brennpunkt der Forschungsinteressen. So wurde unter anderem berichtet, dass silylsubstituierte Disilene sowohl mit Ammoniak als auch mit Boranen in 1:1-Umsetzungen die entsprechenden amino- und borylsubstituierten Disilene bilden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Addition in beiden Fällen zu den in Bezug auf die Doppelbindung (E)-ständigen Derivaten führt.²⁰⁾ Verbindungen, die optisch reine, asymmetrische Silicium-Zentren aufweisen, lassen sich zum einen aus enantiomerenreinen Silanolen über die

entsprechenden Chlor- und Lithium-Derivate in Form ihrer Carboxylate erhalten (17).²¹⁾ Zum anderen führt die α -Lithiierung von methylierten, asymmetrischen Silicium-Verbindungen mit *t*BuLi zu konfigurationsstabilen, Si-zentriert-chiralen, carbanionischen Bausteinen (18).²²⁾

Als hochenergetisch und äußerst instabil erweisen sich die Mono-, Bis- und Tris(nitratomethyl)derivate des Siliciums (19), deren explosionsartige Zersetzung etwa 80 K bis 90 K unter jener der entsprechenden Kohlenstoffderivate einsetzt.²³⁾

Hochenergetisch und stabil hingegen sind hyperkoordinierte Basenaddukte des Siliciumtetraazids, $[\text{Si}(\text{N}_3)_4(\text{L}_2)]$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) (20), die leicht aus Dinatriumhexaazidosilicat und Lewis-Basen darstellbar sind.²⁴⁾

Der Lewis-Base-Charakter des im Vorjahr erstmals dargestellten carbenstabilisierten Dichlorsilylens IDipp:SiCl₂ wurde durch Bildung des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukts gezeigt. Die Dichlorsilylen-Einheit besitzt somit einerseits Lewis-Säure-Eigenschaften durch Bildung des Komplexes mit dem N-heterocyclischen Carben und fungiert andererseits selbst als Donor gegenüber $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.²⁵⁾ Ähnliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, die sich über eine Si-Si-Bindung hinweg erstrecken, sind zu beobachten, wenn das Disilin $\text{R}-\text{Si}(\text{iPr})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]-\text{Si}-\text{R}$ (R=Si(*i*Pr)[CH(SiMe₃)₂]) einem Carben gegenüber als Lewis-Säure fungiert, um dann in der Reaktion mit Zinkchlorid seinerseits über das zweite niedervalente Si-Zentrum als Donor zu agieren (21).²⁶⁾

Addition von Alkenen an ein Di-Aryl-substituiertes Disilin führte im Fall von Ethen zu einem Bruch der Si-Si-Bindung unter gleichzeitiger Bildung zweier Silacyclopropan-Einheiten, die über eine Ethylenbrücke miteinander verbunden sind.²⁷⁾ Konsequenterweise liefert die Reaktion von IDipp:SiCl₂ oder des stickstoffdonorstabilisierten, amidinatbasierten Monochlorsilylens $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ mit aromatischen Ketonen den Epoxiden homologe Siliciumverbindungen, in denen das Si-Zentrum fünffach koordiniert vorliegt (22).²⁸⁾

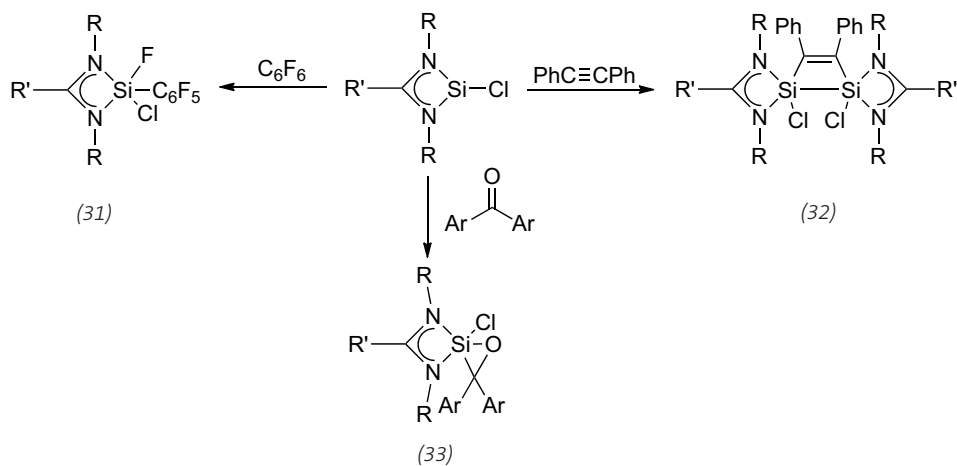
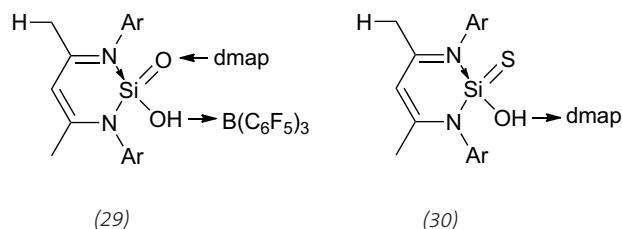
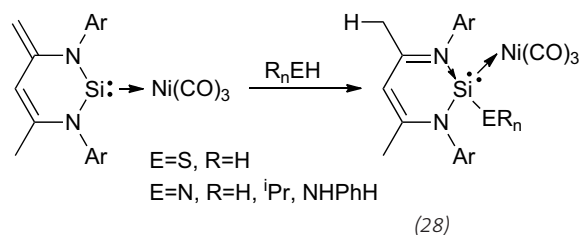
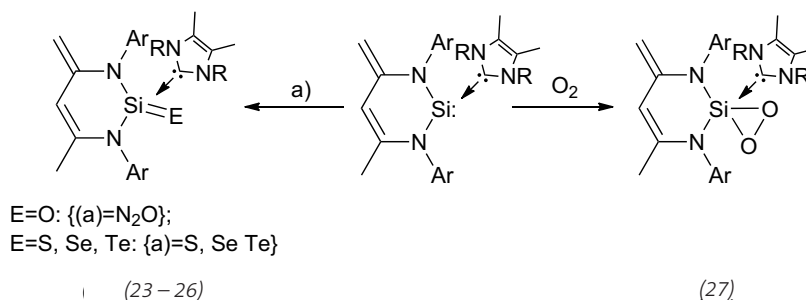
Als sehr effektiv erwiesen sich Carbene auch in der Stabilisierung schwerer Siliciumanaloga von Ketonen. So führt die Umsetzung der Carbenaddukte des N-heterocyclischen Silylens :Si[N(Dipp)C(CH₃)-CHC(CH₂)N(Dipp)] mit Distickstoffmonoxid, Schwefel, Selen oder Tellur direkt und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Silachalogenonen (23–26).²⁹⁾ Aus der Reaktion mit Sauerstoff wurde das erste Beispiel eines Dioxasilirans (27) erhalten.³⁰⁾

Das unkomplexierte Silylen reagiert weiterhin bereitwillig unter Addition einer Vielzahl von Substraten wie Alkoholen, Aminen oder Schwefelwasserstoff. Einen anderen Verlauf nehmen die Additionsreaktionen mit z. B. H₂S, R'NH₂, R' = H, iPr oder HPhN, wenn der Ni(CO)₃-Komplex des Silylens eingesetzt wird. In diesem Fall wandert der Wasserstoff nicht an das Siliciumatom, sondern an die terminale Methylen- einheit des Liganden (28).³¹⁾

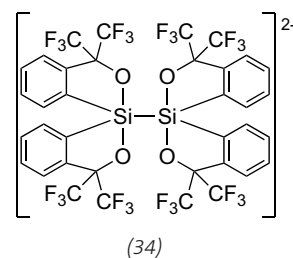
Ähnlich verlaufen Umsetzungen von N-heterocyclischen Boranen, die – ebenfalls unter Wanderung des Wasserstoffs an die terminale Methylen- einheit – B=S- und B=Se-Doppelbindungen liefern.³²⁾ Die Addition von Schwefelwasserstoff oder Wasser an ein dimethylaminopyridinstabilisiertes Silanon führt zu den ersten Beispielen von Verbindungen, die Si(=S)(OH) bzw. Si(=O)(OH)-Einheiten aufweisen (29, 30). Letztere sind in Form der B(C₆F₅)₃-Komplexe zersetzungstabil.³³⁾

Darüber hinaus insertieren stickstoffstabilisierte Silylene regio- selektiv in C-F-Bindungen von substituierten fluoraromatischen Verbindungen. Die Umsetzung mit teilfluorierten Aromaten führt hingegen zur Insertion in C-H-Bindungen (31).³⁴⁾ In der Reaktion mit Alkinen entstehen Disilacyclobutene (32).³⁵⁾ Umsetzungen mit Ketonen liefern Sila- epoxide (33).

Studien zur Addition von Phosphonylradikalen an N-heterocyclische Carbene, Silylene und Germylene zeigen, dass die Spindichte am zentralen divalenten C-, Si- bzw. Ge-



Atom sinkt, und dass mit der Ordnungszahl die Delokalisierung über den fünfgliedrigen Ring zunimmt.³⁶⁾ Ein Silylradikal erhält man auch durch Addition eines Myons an ein N-heterocyclisches Silylen.³⁷⁾ Ungewöhnliche Bindungsverhältnisse zeichnen ein Disilanyldianion (34) aus, in dem beide Siliciumzentren pentakoordiniert vorliegen. Der zentrale Si-Si-Abstand in diesem hyperkonjugierten Dianion beträgt 236,47(9) pm und liegt daher im Be-

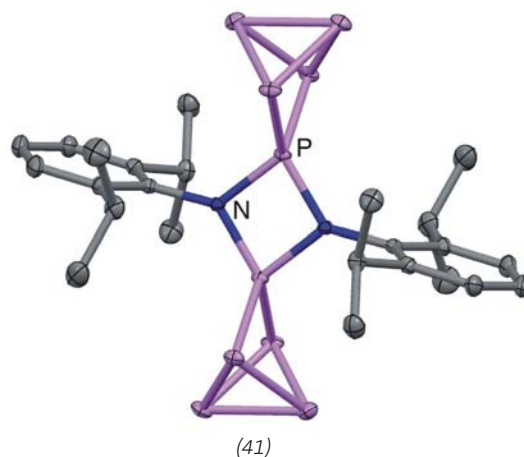
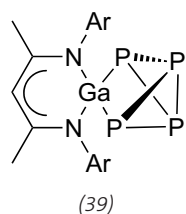
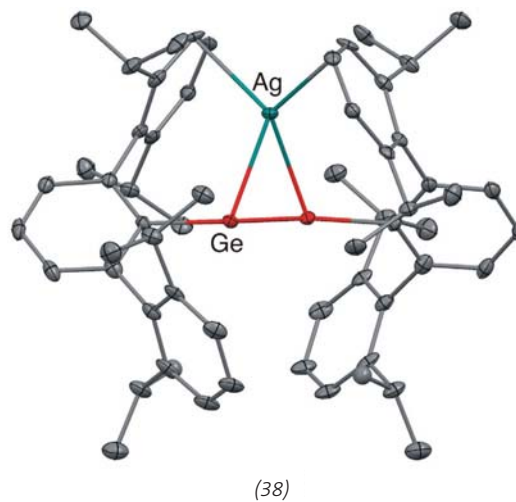
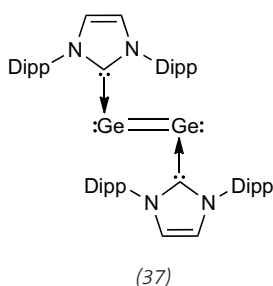
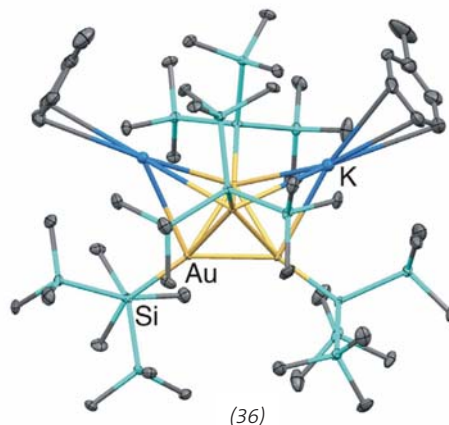
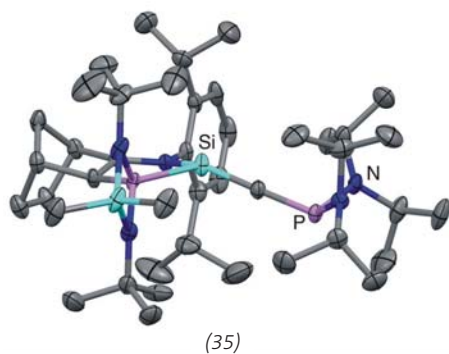


reich typischer Si-Si-Einfachbindungen.³⁸⁾ Aus einem Diazo-Precursor wurde photolytisch unter Abspaltung von N₂ das erste Beispiel eines Silins (35) dargestellt, einer Verbindung mit einer C-Si-Dreifachbindung. Darin beträgt der Si-C-Abstand lediglich 166,7(3) pm. Dies beruht auf stabilisierenden Wechselwirkungen durch Stickstoff- und

Phosphorsubstituenten an den Silicium- und Kohlenstoffzentren.³⁹⁾

In Gegenwart des schwach koordinierenden Anions [B(C₆F₅)₄]⁻ lässt sich das Kation [CF₃SO₃(Me₃Si)₂]⁺ in guten Ausbeuten isolieren. Das Salz ist in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und lässt sich daher als mildes [Me₃Si]⁺-Übertragungsreagenz nutzen.⁴⁰⁾ Der

Versuch, aus Kaliumbis(hypersilyl)aurat K[Au{Si(SiMe₃)₃]₂] durch Umsetzung mit Elektrophilen unkomplexiertes Hypersilylgold(I) darzustellen, misslingt. Über eine Si-Si-Bindungsmetathese entstehen aber dabei unterschiedlich silylierte Goldcluster. So findet man unter anderem das tetraedrisch aufgebaute K₂[Au₄{Si(SiMe₃)₃]₄] (36), in dem



Gold in einer mittleren Oxidationsstufe von 0,5 vorliegt.⁴¹⁾

Aus der Reduktion eines Carben-Addukts von GeCl_2 , IDipp:GeCl_2 , mit der oben erwähnten Mg^1 -Verbindung $[\text{HC}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2)_2\text{Mg}]_2$ resultiert die Verbindung IDipp:Ge=Ge:IDipp (37). In diesem carbenstabilisierten Germanium(0)-Dimer beträgt der Ge-Ge-Abstand 234,90(8) pm, ist also etwa so groß wie die Abstände in Digermenen. Im Festkörper liegt eine stark gewinkelte Struktur mit einem C-Ge-Ge-Winkel von 89,87(8)° vor.⁴²⁾

Dass ein Digermin sowohl als einfacher als auch als zweifacher π -Elektronendonator fungieren kann, zeigte die Darstellung der Komplexe $[\text{AgArGeGeAr}]^+\text{SbF}_6^-$ (38) und $[\text{Ag}_2\text{ArGeGe}(\text{F})\text{Ar}]^+\text{SbF}_6^-$, (Ar=2,6-Dipp₂C₆H₃). In diesen bildet das Silberkation mit den Germaniumatomen ein gleichschenkliges Dreieck; die flankierenden Arylringe stabilisieren es durch π -Wechselwirkungen zusätzlich.⁴³⁾

Von terphenylsubstituierten Germylenen Ar_2Ge : wurde gezeigt, dass diese bereits bei Raumtemperatur mit Ammoniak unter Addition und Bildung von $\text{Ar}_2\text{Ge}(\text{H})\text{NH}_2$ reagieren. Umsetzungen mit Wasserstoff oder Deuterium finden hingegen erst bei höheren Temperaturen statt und liefern Ar_2GeH_2 oder – unter Verlust von ArH – ArGeH_3 . Die entsprechenden Stannylene benötigen zur Aktivierung von H_2 oder Ammoniak höhere Temperaturen von etwa 70°C. In diesem Fall entstehen unter ArH -Abspaltung die H- bzw. NH_2 -verbrückten Dimere $[\text{ArSn}(\mu\text{-X})_2]_2$ (X=H, NH_2).⁴⁴⁾

Hinweise auf Aromatizität finden sich für das Dilithioplumbol $[(\text{PhCCPh})_2\text{Pb}]\text{Li}_2$ in den röntgenographischen und NMR-spektroskopischen Daten.⁴⁵⁾ Die Bildung einer bisher selten beobachteten Ga-Pb-Bindung wurde bei der Reaktion von $\text{Ga}(\text{ddp})$ ($\text{ddp} = \text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$) mit Me_3PbCl oder $\text{Pb}(\text{Otf})_2$ beobachtet und liefert Synthone für die Darstellung intermetalloider Cluster.⁴⁶⁾

Grundlegende Molekülchemie: Phosphor bis Xenon

◆ Weißen Phosphor selektiv zu aktivieren und zu funktionalisieren sowie kationische und radikalische Phosphorverbindungen bleiben aktive Forschungsfelder der Phosphorchemie. So entstand durch Umsetzung von weißem Phosphor mit $\text{Ga}(\text{ddp})$ das Galliumtetraphosphabicyclopentan (39). In dieser Verbindung koordiniert die butterflyartige P_4 -Einheit zweizählig an das $\text{Ga}(\text{ddp})$ -Fragment. Dies ist das erste Beispiel für eine Einfachinsertion eines Gruppe-13-Elements in eine der P-P-Bindungen des P_4 -Tetraeders.⁴⁷⁾

Dass nicht nur acyclische Phosphanylkationen $([\text{R}_2\text{P}]^+)$, (R=Ph) dazu fähig sind, P_4 in kationische Käfige des Typs $[\text{R}_2\text{P}_3]^+$ (R=Ph) zu überführen, zeigte die Umsetzung von weißem Phosphor mit einem 1,3-Dichlorocyclo-diphosphadiazan in Gegenwart der Lewis-Säure GaCl_3 . Die Bildung der mono- und dikationischen, phosphorreichen Käfige $[(\text{DippNP})_2(\text{P}_4)\text{Cl}]^+$ (40) und $[(\text{DippNP})_2(\text{P}_4)_2]^{2+}$ (41) lässt sich hierbei über die Stöchiometrie steuern.⁴⁸⁾ →

In ähnlicher Weise liefert auch die Reaktion des viergliedrigen Metallheterozyklus (42) mit weißem Phosphor den zwitterionischen P₅-Käfig (43).⁴⁹⁾

Das Nitrosonium-Kation [NO]⁺ schiebt in eine der Tetraederkanten des weißen Phosphors ein und es bildet sich das hochreaktive, neuartige Kation [P₄NO]⁺. Die Synthese lässt sich auch ausgehend von dem einfach zu synthetisierenden Oxidationsmittel NO₂[Al(OC(CF₃)₃)₄] und P₄ durchführen.⁵⁰⁾

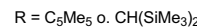
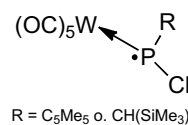
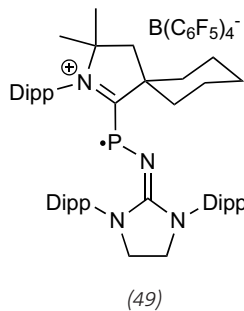
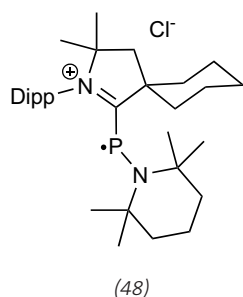
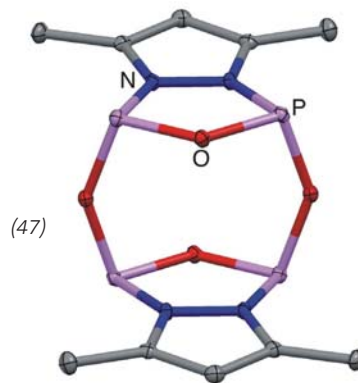
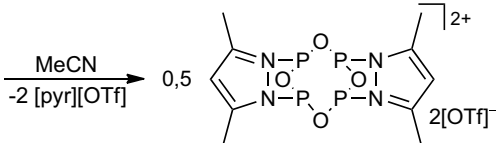
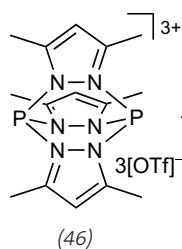
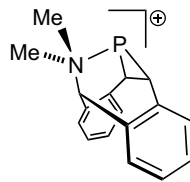
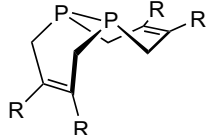
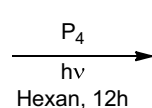
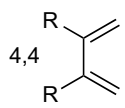
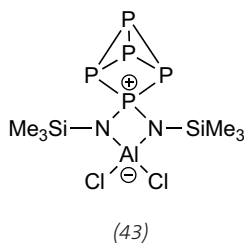
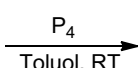
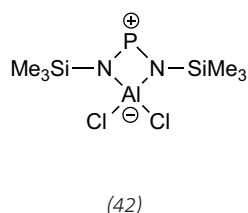
Die Cophtolyse von weißem Phosphor in Gegenwart von 1,3-Dienen führt in einer doppelten Diels-Al-

der-Reaktion atomökonomisch zu entsprechenden Diphosphanen (44) und erweitert das Arsenal an Reaktionen von P₄ mit Hauptgruppenelementverbindungen bis hin zu photochemischen Aktivierungen.⁵¹⁾

Durch Alkylierung eines Babar-Phos-Derivats mit Methyltriflat entstand erstmals ein intramolekular aminostabilisiertes Phosphiranyliumion (45). Die Zugabe eines nukleophilen N-heterocyclischen Carbens führt zu einem intermolekularen, carbenstabilisierten Phosphiranyliumion, die Reaktion mit MeLi oder Lithiumthiolaten hingegen zu den entsprechenden Phosphiranen.⁵²⁾

Aus PCl₃ und 3,5-Dimethyl-1-trimethylsilylpyrazol bildet sich in Gegenwart von Me₃SiOTf ein janusköpfiges Diphosphortrikation (46) in ausgezeichneter Ausbeute. Die kontrollierte Hydrolyse dieser Verbindung führt über ein ungewöhnliches, stabilisiertes [P₄O₄]²⁺-Dikation (47) quantitativ zu P₄O₆ und eröffnet so einen neuartigen Zugang zu weiteren Phosphoroxiden.⁵³⁾

Carbene wurden erfolgreich verwendet, um Hauptgruppenelementfragmente zu stabilisieren. Eine Reihe von Arbeiten zeigte zudem, dass sie sich zur Synthese persistenter, phosphorzentrierter Radikale eignen. Ein besonderes Interesse besteht hier in Spinlabeling-Experimenten mit ³¹P. So lassen sich kristalline, carbenstabilisierte P₂-Radikalkationen und die entsprechenden P₂-Dikationen durch Ein- bzw. Zweielektronenoxidation der Bis(NHC)-P₂- bzw. Bis(CAAC)-P₂-Addukte erhalten. Dabei sind es im Wesentlichen die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Carbene, welche die Ladungsverteilungen und Spindichten der Radikale steuern.⁵⁴⁾ Ebenfalls zu einem persistenten, kristalli-



nen Phosphinylradikalkation (48) führt die Einelektronenoxidation eines CAAC-stabilisierten Phosphaalkens.

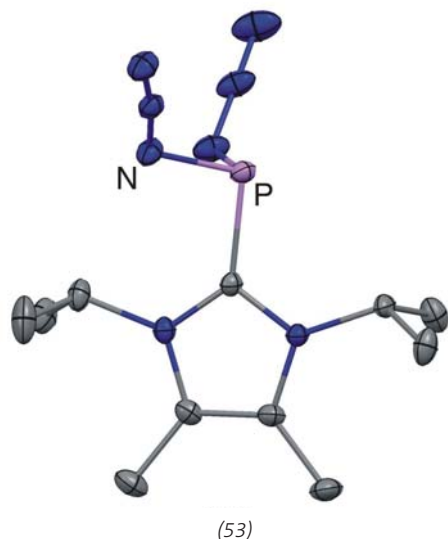
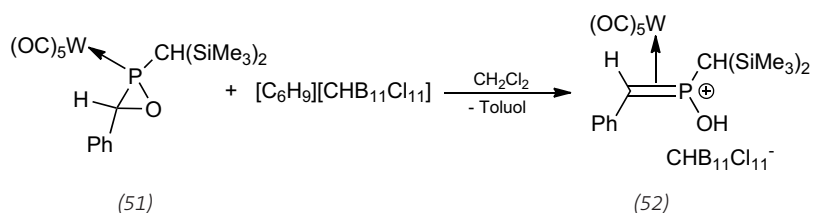
Dieses Kation kann auch als carbenstabilisiertes Phospheniumylradikal betrachtet werden, das aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten nicht dimerisiert.⁵⁵⁾

Das eigentlich gasförmige Phosphormonitrid PN, eine binäre Interpniktogenverbindung, lässt sich ebenfalls als Bis(Carben)-Addukt (49) isolieren und einfach zum entsprechenden Radikalkation oxidieren.⁵⁶⁾

Die Einelektronenoxidation von Li/Cl-Phosphinidenoid-Komplexen mit $[\text{CPh}_3]^+[\text{BF}_4]^-$ führt zu transienten P-Chlorphosphanyl-Komplexen (50) ($\text{R} = \text{C}_5\text{Me}_5$ oder $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), deren Kreuzkupplung und anschließende Umlagerung unter anderem zu den ersten strukturell charakterisierten Phosphachinomethankomplexen führten. Die Existenz der kurzlebigen P-zentrierten Radikale stützten ESR-spektroskopische Studien und DFT-Rechnungen.⁵⁷⁾ Die Protonierung des Oxaphosphan-Komplexes (51) mit dem Tolueni-

umcarboran $[\text{C}_6\text{H}_9][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ führt zu einem neuartigen side-on-gebundenen P=C-Liganden an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment (52). Der Ligand lässt sich auch als ein Methylphenylphosphonium-Derivat beschreiben, der eine P-OH-Funktion trägt. Die C-O-Spaltung im Oxaphosphanring erfolgt nach O-Protonierung und haptotroper Verschiebung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments in konzertierter Weise.⁵⁸⁾

Die Darstellung der NHC-stabilisierten, Phosphor(III)-zentrierten Kationen $[\text{LPCl}_2]^+$ und $[\text{LPCl}]^{2+}$ ($\text{L} = 1,3$ -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) gelingt durch Umsetzung von PCl_3 mit einem onio-Transferreagenz. Bei der nachfolgenden Reaktion mit Me_3SiX ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3$) werden die Chlorsubstituenten vollständig ausgetauscht, und es bilden sich die entsprechenden Cyano- bzw. Azidoderivate $[\text{LPX}_2]^+$ und $[\text{LPX}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3$), die in allen Fällen kristallographisch untersucht werden konnten.⁵⁹⁾ Das stabilisierte Diazidophospheniumkation (53) ist ein Beispiel aus der bisher wenig untersuchten Verbindungsklasse der Phosphor(III)azide. →



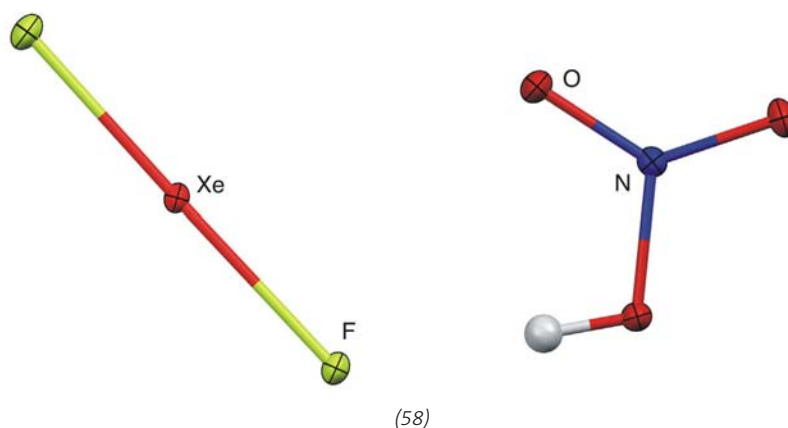
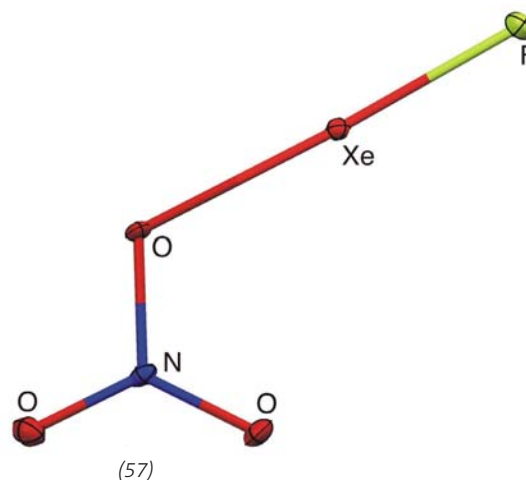
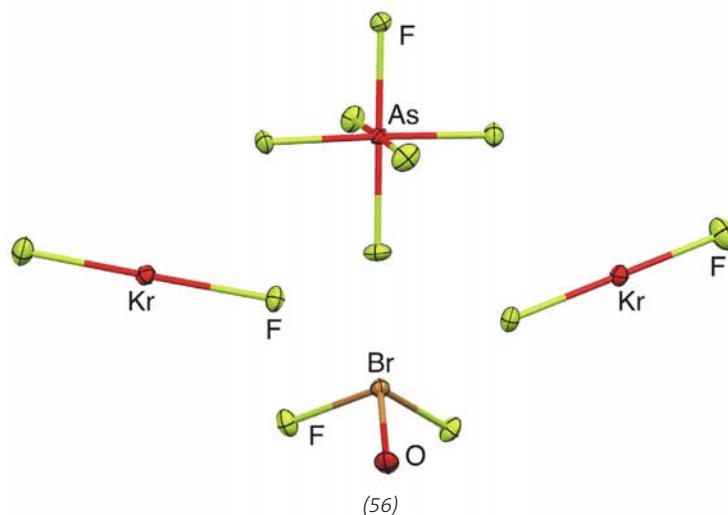
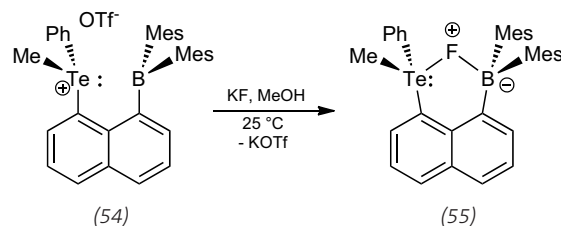
Bei Arsen gelang die Reduktion des Carbenaddukts von Arsentrichlorid, IDipp:AsCl₃ mit Kaliumgraphit zum As₂-Derivat in Analogie zum entsprechenden, bereits bekannten P₂-Derivat. Der As-As-Abstand beträgt 244,2(1) pm, ist also lediglich etwas länger als die Summe der Arsen-Kovalenzradien in dessen Einfachbindungen. Die Verbindung ist stark gewinkelt mit einem L-As-As-Winkel von 101,11(5)°.⁶⁰⁾

Monomere Antimon(I)- und Bismut(I)-Verbindungen entstanden mit dem chelatisierenden Liganden 2,6-[2,6-Me₂C₆H₃N=C(CH₃)₂]₂C₆H₃. In diesen Verbindungen beobachtet man E-C-Abstände von 205,2(3) pm für E=Sb sowie 215,0(5) pm für E=Bi und vergleichsweise lange E-N-Abstände von etwa 235 pm für E=Sb sowie etwa 247 pm für E=Bi.⁶¹⁾

Interessante Koordinationsverbindungen bilden Arsane und Stibane mit Bismutenium- und Bismutetidinumkationen, in denen sich As-Bi- bzw. Sb-Bi-Bindungen finden und die einen wichtigen Beitrag zur Chemie von Interpniktogenverbindungen liefern.⁶²⁾ Obwohl Bi-N-Bindungen äußerst instabil sind, wurde das erste Dichlor-cyclo-dibismadiazan aus Terphenyl-NHBiCl₂ durch Dehydrohalogenierung mit DBU als Base synthetisiert. Das Produkt zersetzt sich erst ab 205 °C und ist unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur sowohl in Substanz als auch gelöst in Benzol stabil.⁶³⁾

Eine zweizählige Lewis-Säure, die ein Boryl- sowie ein Telluroniumumfragment enthält (54), eignet sich für die spezifische Erkennung von Fluoridionen (55). Die Strategie hierbei liegt im Design von polyfunktionalen Lewis-Säuren basierend auf Chalcogenkationen. Aufgrund der Zunahme der Größe, der Polarisierbarkeit sowie der Elektropositivität innerhalb der Gruppe eignet sich daher ganz besonders das schwerere Homologe Tellur.⁶⁴⁾

Auch in der Chemie der Edelgase gab es Neues. Koordinationskomplexe von KrF₂ sind sehr selten und bisher nur in Form von Übergangsmetalladdukten bekannt. Allerdings fehlten bisher kristallographische



Untersuchungen. Zum ersten Mal wurde nun eine Koordinationsverbindung der Zusammensetzung $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{KrF}_2$ (56) auch im Festkörper untersucht. Diese Verbindung besteht aus isolierten molekularen Einheiten und ist ein Beispiel für die Koordination von KrF_2 an ein Hauptgruppenelement. Das freie $[\text{BrOF}_2]^+$ -Kation wird von zwei KrF_2 -Liganden trans zu den Fluoratomen und vom $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion trans zum Sauerstoffatom koordiniert.⁶⁵⁾

Die Darstellung von reinem XeOF_2 eröffnet die Möglichkeit, die Akzeptoreigenschaften von Xe^{IV} -Verbindungen eingehend zu untersuchen. Das $[\text{XeOF}_3]^-$ -Anion lässt sich in Form seiner Cs^+ - und $[\text{NMe}_4]^+$ -Salze isolieren. Die Verbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen stabil und ausgesprochen schockempfindlich. Die Zersetzung der Salze ist dabei abhängig von den Kationen und wird im Wesentlichen durch die Gitterenthalpien der Zersetzungsprodukte bestimmt.⁶⁶⁾

Ausgehend vom $[\text{Xe}_3\text{OF}_3]^+$ -Kation lässt sich das Xenonfluoridnitrat FXeONO_2 (57) darstellen. Bei tiefen Temperaturen wurde diese Substanz sowohl in SOCl_2F - oder CH_3CN -Lösungen als auch im Festkörper eingehend untersucht. Addukte der Form $\text{XeF}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (58) und

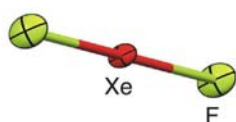
$\text{XeF}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (59) bilden sich bei der Reaktion von XeF_2 mit HNO_3 bzw. N_2O_4 bei tieferen Temperaturen. Beide Addukte stellen im Festkörper schwache Assoziate zwischen KrF_2 und HNO_3 bzw. N_2O_4 dar. Zum besseren Verständnis der Natur der Wechselwirkungen zwischen HNO_3 bzw. N_2O_4 und XeF_2 wurden eingehende quantenchemische Untersuchungen durchgeführt.⁶⁷⁾

Wasserstoffspeicherung

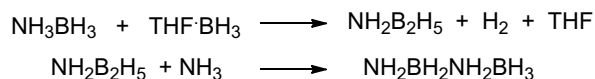
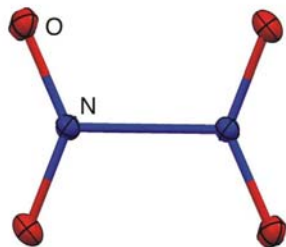
◆ Viele Publikationen beschäftigten sich mit der Suche nach technisch umsetzbaren Wasserstoffspeichermitteln. Einer der Kernbereiche sind Boran-Amin-Systeme. Sie vermögen reversibel eine größere Menge Wasserstoff zu speichern, also sicher einzulagern und kontrolliert wieder abzugeben.

Einen guten Zugang zu Aminodiboran, $\text{H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$, bietet die Umsetzung von Amminboran, H_3NBH_3 , mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ unter Abspaltung von Wasserstoff. Die weitere Umsetzung dieser Verbindung mit NH_3 liefert die anorganische, lineare, *n*-Butan-analoge Verbindung $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ (60).⁶⁸⁾

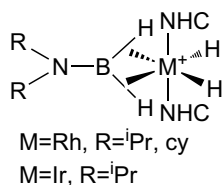
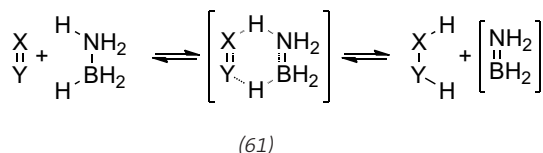
Es wurde gezeigt, dass das Amminboran in einer konzertierten Reaktion zwei seiner Wasserstoffatome auf ein polares, ungesättigtes Sub-



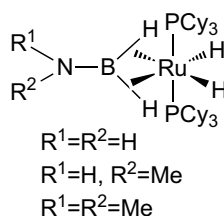
(59)



(60)



(62)



(63)

strat unter gleichzeitiger Bildung des instabilen Aminoborans, $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$, überträgt (61). Letzteres reagiert in einem weiteren Wasserstoffübertragungsschritt zu Borazin sowie Polymorazolen.⁶⁹⁾

Zudem wurden Intermediate der Übergangsmetallkatalysierten Dehydrogenierung von Borazan und der entsprechenden N-alkylierten Substrate isoliert. Sowohl die kationischen Rhodium- und Iridiumdihydrid-Komplexe $[\text{IMes}_2\text{M}(\text{H}_2)(\text{H}_2\text{BNH}_2)]^+[\text{B}(\text{ArF})_4]^-$ (62) (M=Rh, Ir, ArF=3,5-(F₃C)₂-C₆H₃)^{71,72)} als auch das Rutheniumdihydrid $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2\text{BNH}_2)(\text{Pcy}_3)_2]$ ⁷⁰⁾ (63) wurden in Substanz isoliert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt.

In allen Fällen finden sich zwei terminale, an das Übergangsmetallzentrum gebundene Wasserstoffatome sowie eine über zwei agostische Wechselwirkungen von borgebundenen Wasserstoffatomen komplexierte NH_2BH_2 -Einheit. Diese Verbindungen stellen somit eine Zwischenstufe der Übergangsmetallkatalysierten Dehydrogenierung von Amminboran dar.

Auch Intermediate der von Magnesium-β-Diketiminaten katalysierten Dehydrogenierung von $\text{R}_{(3-n)}\text{NH}_n \cdot \text{BH}_3$ (n=1, R=Me,⁷³⁾ n=2, R=Me, iPr, Dipp⁷⁴⁾) wurden isoliert und strukturell untersucht.

Beispiele für die reversible Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff finden sich unter anderem in der direkten Hydrogenierung von Magnesiumborid, MgB_2 . Diese Verbindung speichert reversibel bis zu elf Gewichtsprozent Wasserstoff.⁷⁵⁾ Viel versprechend ist das Zweikomponentensystem aus LiBH_4 und Mg_2NiH_4 . Bei Temperaturen von bis zu 340 °C lassen sich etwa fünf Gewichtsprozent Wasserstoff freisetzen.⁷⁶⁾ Der Einsatz von Nickel und von porösen Kohlenstoffoberflächen erhöht sowohl die Reversibilität als auch die Effizienz der Wasserstoffabgabe von LiBH_4 .⁷⁷⁾ Bereits ab 40 °C gibt das System $\text{Li}(\text{NH}_3)\text{NH}_2\text{BH}_3$ Wasserstoff ab. Dabei erreicht die Abgabe bei etwa 70 °C ein Maximum von etwa 6,2 Gewichtsprozent. Allerdings wird die Wasserstoffabgabe von der Freisetzung von Ammoniak begleitet.⁷⁸⁾

Ein viel versprechender Ansatz findet sich in der ionischen Flüssigkeit Methylguanidiniumborhydrid. Sie gibt sowohl unter erhöhten thermischen Bedingungen als auch mit Wilkinsons Katalysator oder FeCl_2 bis zu 9,0 Gewichtsprozent Wasserstoff ab. Außerdem bietet sie die typischen Vorteile ionischer Flüssigkeiten wie niedriger Dampfdruck, hohe Dichte und niedrige Viskosität.⁷⁹⁾

Sehr hohe Lithiumionen-Leitfähigkeiten, die bei Raumtemperatur um vier Größenordnungen über denen von LiBH_4 liegen, zeichnen $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ und $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ aus. Diese Verbindungen sind also potenzielle neuartige Festelektrolyte.⁸⁰⁾

Cluster und Käfigstrukturen

Die stufenweise Umsetzung von K_4Sn_9 mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (cod=1,5-Cyclooctadien) liefert in einem ersten Schritt $[\text{Sn}_9\text{Ir}(\text{cod})]^{3-}$. Bei dieser Verbindung überbrückt eine $[\text{Ir}(\text{cod})]^+$ -Einheit eine Fläche des zugrunde liegenden $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -nido-Clusters. Aus $[\text{Sn}_9\text{Ir}(\text{cod})]^{3-}$ entsteht in einer Oxidationsreaktion beim Erwärmen in Ethylendiamin mit Triphenylphosphin oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) das iridiumzentrierte Anion $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ (64), in dem die Zinnatome ein beinahe perfektes Ikosaeder um das zentrale Iridiumatom bilden.⁸¹⁾

Im Gegensatz dazu liefert – ebenfalls im Zuge einer Redoxreaktion – die Umsetzung von $[\text{Ge}_9]^{4+}$ mit $[\text{Fe}(\text{cot})(\text{CO})_3]$ (cot=1,3,5,7-Cyclooctatetraen) die paramagnetischen Anionen $[\text{Ge}_8\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}]^{3-}$ sowie $[\text{Fe}(\text{cot})(\text{CO})_3]^-$. Entsprechend der Isolobalbeziehung zwischen einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit und einem Ge-Zentrum lässt sich der $[\text{Ge}_8\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}]^{3-}$ -Cluster daher direkt von der bereits bekannten, ebenfalls paramagnetischen $[\text{Ge}_9]^{3-}$ -Spezies ableiten.⁸²⁾ Ebenso unter Umlagerung der zugrunde liegenden Ausgangsverbindung entsteht durch Umsetzung von $[\text{Ge}_9]^{4+}$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ der Komplex $[\text{Ge}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$, bei dem das $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^-$ -Fragment an eine



Spitze des bislang schwer fassbaren closo-Zintl-Ions $[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ koordiniert ist.⁸³⁾

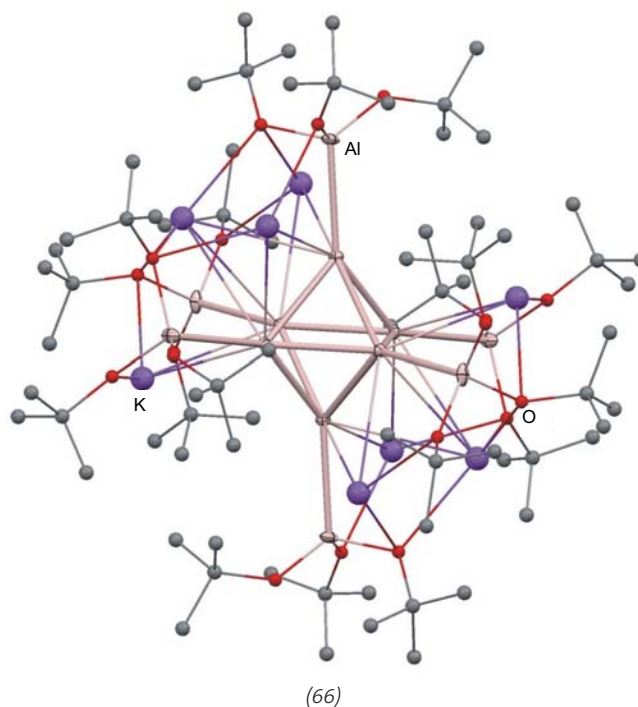
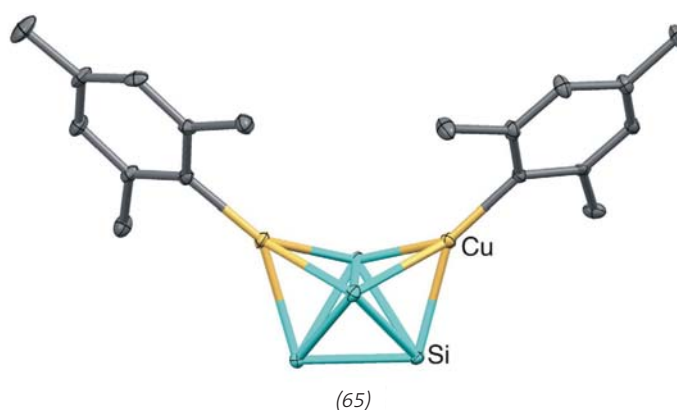
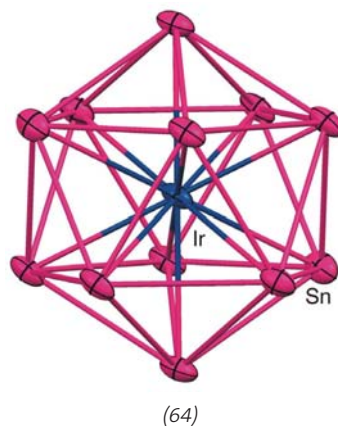
Die Reaktion von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ mit Mesitylkupfer in Gegenwart von Kronenether liefert das MesCu-stabilisierte Tetrasilicium-Tetraanion $[(\text{MesCu})_2\text{Si}_4]^{4-}$ (65). In diesem Silicium-Tetraeder überbrücken die beiden MesCu-Einheiten zwei der vier Flächen. Die zentrale $[(\text{MesCu})_2\text{Si}_4]^{4-}$ -Einheit wird zusätzlich von Kronenether-Addukten der Alkalimetall-Ionen koordiniert.⁸⁴⁾

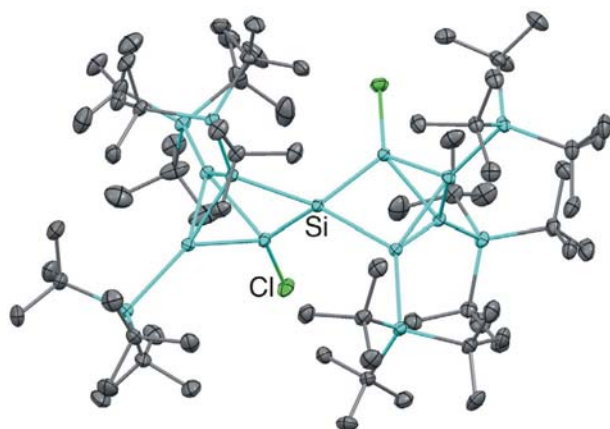
Im Gegensatz zu homoatomaren Zintl-Verbindungen ist die Reaktionschemie von gemischten Zintl-Verbindungen des Typs $[\text{E}_m\text{E}'_n]\text{M}_x$, deren Anionen aus Elementen verschiedener Gruppen des Periodensystems bestehen, wenig untersucht. Aus K_8SnSb_4 wurden durch Variation der Extraktionsbedingungen die Polyanionen $[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]^{2-}$, $[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]^{6-}$ sowie das Phenylzinkderivat $[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2]^{3-}$ als Kaliumsalze isoliert.⁸⁵⁾

Ein ungewöhnlicher Strukturtyp findet sich in der Verbindung $\text{Al}_{12}\text{K}_8(\text{OtBu})_{18}$ (66). Darin sind zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen des zentralen Al_6 -Oktaeders durch $[\text{K}_4\text{Al}_3(\text{OtBu})_9]$ -Einheiten koordiniert, wodurch strukturell ein Zusammenhang zwischen metalloiden Clustern und Wade/Zintl-Spezies gegeben ist.⁸⁶⁾

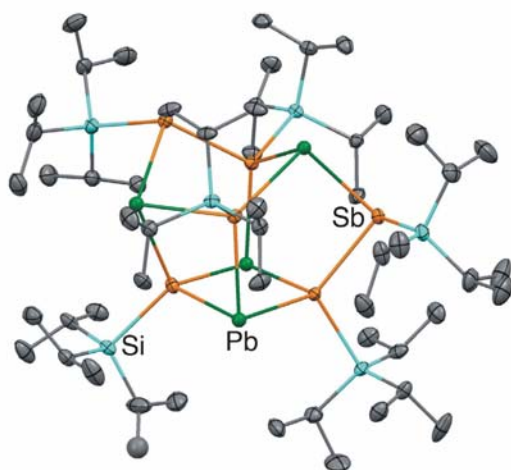
Co-Kondensation von GaBr mit Toluol/Triethylamin liefert metastabile Lösungen, aus denen $\text{Ga}_8(\mu^2\text{-Br})_2\text{Br}_6 \cdot 6(\text{NEt}_3)$ kristallisiert. In diesem liegen die Galliumatome wie in β -Gallium in diskreten Ga_8 -Einheiten vor.⁸⁷⁾

Das Hexa-Mesityl-Derivat Mes_6Si_5 des Pentasila[1.1.1]propellans entstand durch Co-Reduktion von $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$ und Si_2Cl_6 mit Lithium-Naphthalenid. Der Si-Si-Abstand der Silicium-Brückenkopfatome von 263,6 pm übersteigt den normalen Si-Si-Abstand um etwa 30 pm. Die Verbindung absorbiert sehr schwach im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei etwa 547 nm. Die Anregungsenergie liegt also deutlich unter jener der entsprechenden, bereits bekannten, Germani-

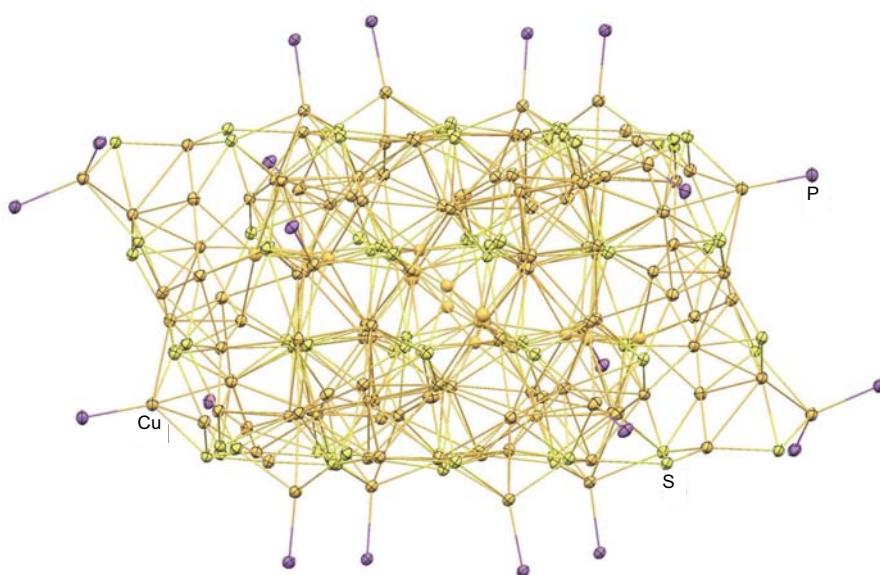




(67)



(68)



(69)

um- und Zinn-Homologen.⁸⁸⁾ Die strukturell interessante, spirocyclische Verbindung $(t\text{Bu}_3\text{Si})_6\text{Si}_9\text{Cl}_2$ (67) ist darstellbar durch Umsetzung des bekannten tetraedrischen Anions $(t\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Si}_4^-$ mit SiCl_4 , gefolgt von einer Gerüstumlagerung. Derartige Verbindungen, die durch Spiro-Verknüpfung zweier Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-Untereinheiten aufgebaut sind, waren bisher unbekannt.⁸⁹⁾

Ein besonders effizientes Methylierungsmittel ist die Verbindung $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$. Sie ist durch die Umsetzung von $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ mit MeF/AsF_5 in flüssigem SO_2 zugänglich.⁹⁰⁾ In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur liefert die Oxidation von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit Wasserstoffperoxid das Radikalanion [hypocloso- $\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^-$ ($T_{\text{R}} = 65^\circ\text{C}$) sowie das diamagnetische Dianion [closo- $\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ ($T_{\text{R}} = 100^\circ\text{C}$). Beide bilden ein stabiles Ein-Elektronen-Redoxpaar, dessen Halbpotenziale bei 0,45 V in CH_3CN und 0,75 V in H_2O liegen.⁹¹⁾

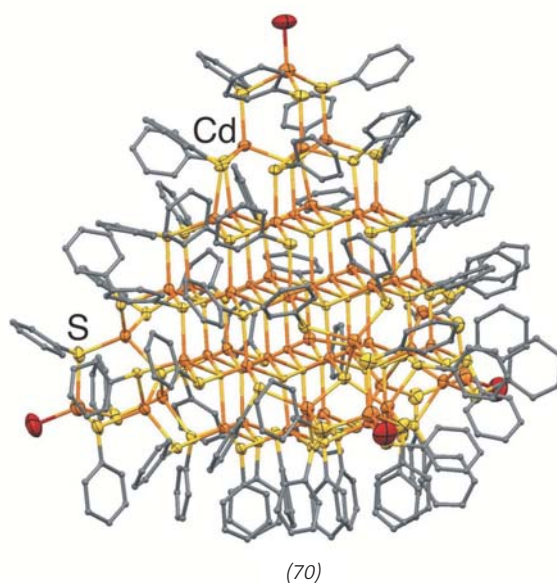
Hexa(amino)hexaborane des Typs $[(\text{R}_2\text{N})_6\text{B}_6]$ wurden als oktaedrische Hypercloso-Verbindungen durch Reduktion von 1,3- Cl_2 -1,2,3- $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}_3$ mit Alkalimetallen und durch Reduktion von Et_2NBBR_2 zu $[(\text{Et}_2\text{N})_6\text{B}_6]^{2-}$ gefolgt von einer Umsetzung mit Dibromethan isoliert. Die erstmals kristallographisch charakterisierten oktaedrischen Isomere lagern bei höheren Temperaturen zu den cyclischen Isomeren um.⁹²⁾

Die Darstellung eines Käfigs mit einem (Pb_4Sb_6) -Kern (68) gelang durch Umsetzung von PbCl_2 mit $(i\text{Pr}_3\text{Si})\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$. Die Struktur besitzt selten vorkommende Pb-Sb-Bindungen und leitet sich von einem Würfel mit alternierenden Blei- und Antimon-Ecken ab. In zwei der acht Kanten sind zusätzlich $\text{Sb}(\text{Si}i\text{Pr}_3)$ -Einheiten eingeschoben.⁹³⁾

Die Cu-Chalkogenid-Verbindungen $[\text{Cu}_9\text{Se}_4(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{SMe})_9(\text{PPh}_3)_{18}]$, $[\text{Cu}_9\text{Se}_4(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{SMe})_6(\text{PPh}_3)_{18}]$ und $[\text{Cu}_{136}\text{S}_{56}(\text{SCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_{24}(\text{dppt})_{10}]$ (69) (dppt=1,5-Bis(diphenylphosphino)-pentan) fallen in den Grenzbereich zwischen molekularer und Festkörperchemie. Die beiden ersten

Verbindungen zeigen eine trigonale Schichtstruktur der Kupfer- und der unsubstituierten Selenatome. Die bislang bekannten Kupfer-Schwefel-Cluster enthielten maximal 50 Kupferatome.⁹⁴⁾

Zu ebenfalls sehr großen Clustern führt die thermische Zersetzung von $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ in Gegenwart von Liganden wie Pyridin oder DMF. So lassen sich die molekularen Verbindungen $\text{Cd}_{54}\text{S}_{28}(\text{SPh})_{52}\text{L}_x$ (70) ($x = 7,5$ für $\text{L} = \text{Py}$, $x = 4$ für $\text{L} = \text{DMF}$) in guten Ausbeuten darstellen. Die Cluster zeigen dabei ein tetraedrisches Strukturmotiv. Die spektroskopischen Eigenschaften nähern sich stark denen des Festkörpers CdS an, wie die UV-Vis-Spektren zeigen.⁹⁵⁾



Roland C. Fischer, Jahrgang 1976, ist Assistant Professor an der Technischen Universität Graz. Er studierte Chemie an der TU Graz und promovierte bei Christoph Marschner im Jahr 2003. 2005/2006 forschte er als Max-Kade-Stipendiat der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in der Arbeitsgruppe von Philip P. Power an der UC Davis, CA/USA. Seine Forschungsinteressen liegen in der niedervalenten Hauptgruppenchemie, insbesondere der schweren Elemente der Gruppen 13, 14 und 15 sowie in der Synthese von Verbindungen dieser Elemente in ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien.



roland.fischer@tugraz.at

Jan J. Weigand, ist Emmy-Noether-Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Münster. Er studierte an der LMU München und promovierte dort bei Thomas Klapötke im Jahr 2005. Seine Promotionschrift wurde mit dem Bayerischen Kulturpreis ausgezeichnet. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Neil Burford an der Universität Halifax, Kanada, begann er seine Habilitation an der Universität Münster im Umfeld von F. Ekkehardt Hahn, gefördert durch ein Stipendium des Fonds der chemischen Industrie. Er erhielt im Jahr 2010 den Wöhler-Nachwuchspreis der Wöhler-Vereinigung der GDCh. Seine Forschungsinteressen sind die mehrfach geladenen Gruppe-15-Elemente, insbesondere deren Reaktivitäten und die Anwendungen in der Synthese.



jweigand@uni-muenster.de

Literatur

- 1) S. C. Chmely, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6006–6010.
- 2) H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 730–735.
- 3) S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12492–12501.
- 4) S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, J. E. McGrady, C. A. Russell, S. J. Udeen, *Chem. Commun.* 2010, 46, 5070–5072.
- 5) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6130–6133.
- 6) H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 10635–10637.
- 7) J. C. Walton, M. Makhlouf Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'ev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2350–2358.
- 8) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2085–2088.
- 9) C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuonen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9604–9606.
- 10) S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* 2010, 2, 865–869.
- 11) J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3297–3301.
- 12) M. Halbherr, T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* 2010, 122, 1922–1925.
- 13) J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 11906–11914.
- 14) W. Uhl, M. Voß, M. Layh, F. Rogel, *Dalton Trans.* 2010, 39, 3160–3162.
- 15) W. Uhl, H. Bock, J. Kösters, M. Voß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, 1851–1859.
- 16) W. Uhl, B. Rezaeirad, M. Layh, E. Hagemeyer, E.-U. Würthwein, N. Ghavtadze, I. Kuzu, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 12195–12198.
- 17) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* 2010, 327, 564–566.
- 18) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* 2009, 121, 5797–5800.
- 19) A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3368–3372.
- 20) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 930–931.
- 21) K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* 2010, 122, 740–743.
- 22) C. Däschlein, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 4048–4062.
- 23) C. Evangelisti, T. M. Klapötke, B. Krumm, A. Nieder, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, D. Troegel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4865–4880.
- 24) P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8185–8189.
- 25) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 85–88.
- 26) T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14061–14063.
- 27) J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2546–2547.
- 28) R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4044–4047.
- 29) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 1281–1288.
- 30) Y. Xiong, S. Yao, R. Mueller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* 2010, 2, 577–580.
- 31) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3038–3046.
- 32) H. Wang, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10998–10999.



- 33) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6792–6795.
- 34) A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10164–10170.
- 35) S. S. Sen, H. W. Roesky, *D. Stern, J. Henn, D. Stalke, J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1123–1126.
- 36) D. Sheberla, B. Tumanskii, A. C. Tomasiak, A. Mitra, N. J. Hill, R. West, Y. Apeloig, *Chem. Sci.* 2010, 1, 234–241.
- 37) A. Mitra, J.-C. Brodovitch, C. Krempner, P. W. Percival, P. Vyas, R. West, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2955–2957.
- 38) N. Kano, H. Miyake, K. Sasaki, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase, *Nat. Chem.* 2010, 2, 112–116.
- 39) D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6735–6738.
- 40) A. Schulz, J. Thomas, A. Villinger, *Chem. Commun.* 2010, 46, 3696–3698.
- 41) M. Wilfling, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3287–3291.
- 42) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* 2009, 121, 9881–9884.
- 43) X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13150–13151.
- 44) Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16272–16282.
- 45) M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, *Science* 2010, 328, 339–342.
- 46) G. Prabusankar, C. G. Gemel, M. Winter, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 6041–6047.
- 47) G. Prabusankar, A. Doddi, C. G. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 7976–7980.
- 48) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14210–14211.
- 49) M. H. Holthausen, C. Richter, A. Hepp, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* 2010, 46, 6921–6923.
- 50) T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. Paz Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8316–8320.
- 51) D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* 2010, 122, 7678–7680.
- 52) H. Jansen, F. B. Läng, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, K. Lammertsma, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* 2010, 122, 5617–5620.
- 53) J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, A. K. C. Echterhoff, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6314–6317.
- 54) O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* 2010, 2, 369–373.
- 55) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10262–10263.
- 56) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6066–6069.
- 57) A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem.* 2010, 122, 7047–7051.
- 58) J. M. Pérez, H. Helten, B. Donnadieu, C. A. Reed, R. Streubel, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2670–2674.
- 59) J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16321–16323.
- 60) M.-Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 432–435.
- 61) P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Angew. Chem.* 2010, 122, 5600–5603.
- 62) E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* 2010, 46, 4598–4600.
- 63) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2010, 122, 7737–7740.
- 64) H. Zhao, F. P. Gabbaï, *Nat. Chem.* 2010, 2, 984–990.
- 65) D. S. Brock, J. J. Casalis de Pury, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, B. Silvi, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3533–3542.
- 66) D. S. Brock, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10935–10943.
- 67) M. D. Moran, D. S. Brock, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13823–13839.
- 68) X. Chen, J.-C. Zhao, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10658–10659.
- 69) X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2102–2106.
- 70) G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* 2010, 122, 930–932.
- 71) C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Angew. Chem.* 2010, 122, 933–937.
- 72) C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10578–10591.
- 73) D. L. Liptrout, M. S. Hill, M. F. Mahon, D. J. MacDougall, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 8508–8515.
- 74) J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 8307–8318.
- 75) G. Severa, E. Rönnebro, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* 2010, 46, 421–423.
- 76) J. J. Vajo, W. Li, P. Liu, *Chem. Commun.* 2010, 46, 6687–6689.
- 77) P. Ngene, M. R. van Zwielen, P. E. de Jongh, *Chem. Commun.* 2010, 46, 8201–8203.
- 78) G. Xia, X. Yu, Y. Guo, Z. Wu, C. Yang, H. Liu, S. Dou, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 3763–3769.
- 79) A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Rösch, B. Rieger, *Angew. Chem.* 2010, 122, 1915–1917.
- 80) M. Matsuo, A. Remhof, P. Martelli, R. Caputo, M. Ernst, Y. Miura, T. Sato, H. Oguchi, H. Maekawa, H. Takamura, A. Borgschulte, A. Züttel, S.-I. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16389–16391.
- 81) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 1793–1798.
- 82) B. Zhou, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 11145–11150.
- 83) D. Rios, S. Sevov, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6396–6398.
- 84) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6761–6765.
- 85) F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 12968–12973.
- 86) P. Henke, N. Trapp, C. E. Anson, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3214–3218.
- 87) T. Duan, P. Henke, G. Stöber, Q.-F. Zhang, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1323–1327.
- 88) D. Nied, R. Köppe, W. Klopfer, H. Schnöckel, F. Brehre, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10264–10265.
- 89) T. M. Klapötke, S. K. Vasisht, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 3256–3260.
- 90) C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem.* 2010, 122, 3616–3619.
- 91) N. Van, I. Tiritiris, R. F. Winter, B. Sarkar, P. Singh, C. Duboc, A. Muñoz-Castro, R. Arratia-Pérez, W. Kaim, T. Schleid, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 11242–11245.
- 92) W. Mesbah, M. Soleimani, E. Kianfar, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 5577–5582.
- 93) S. Traut, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* 2010, 46, 1538–1540.
- 94) M.-L. Fu, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, *Angew. Chem.* 2010, 122, 7052–7056.
- 95) M. Bendova, M. Puchberger, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 3299–3306.

GDCh-Kurs
Chemometrik
 Grundlagen und Anwendungen (in Zusammenarbeit mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena) (142/11)
 19. - 21. September 2011, Jena
 Leitung: Prof. Dr. Jürgen W. Einax

Highlights:
 Elementarstatistik
 Statistische Aspekte der Probenahme
 Experimentelles Design
 Signalnachweis und -behandlung
 Multivariate Datenanalyse und Kalibration

Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2011