

Anorganische Chemie 2011

Hauptgruppenelementverbindungen: Verbindungen mit exotischen Bindungsverhältnissen stehen weiter im Fokus. Ein sich rapide entwickelndes Gebiet ist die Folgechemie dieser Substanzen.

Koordinationschemie: Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare auf der Basis von Hauptgruppenelementen erregen Aufmerksamkeit.

Bioanorganik: Neue Einblicke gab es in die aktiven Zentren des Photosystems II und der Nitrogenase.

Anorganische Molekülchemie

Neues aus der Chemie der Alkali- und Erdalkalielemente

◆ Reines, α -metalliertes Benzyl-lithium in der ligandenstabilisier-ten Form $[\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\} \cdot (\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_4$ bildet sich in Toluollösung durch einen solvensvermittelten Einkristall-Einkristall-Übergang aus dem farblosen Edukt $[\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\} \cdot (\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3)]_2$. Dieser Kristallkannibalismus liefert einen einfachen Zugang zum kommerziell wichtigen Benzyl-lithium.¹⁾ Metallische, anionische Kronen wie (1) bilden sich bei der Zugabe von substöchiometrischen Mengen an Lithiumhalogeniden zu Lithiumhexamethyldisilazid. Die dabei entstehende neue Klasse von makrocyclischen, gemischten Amido-Halogenid-Komplexen zeigt eine

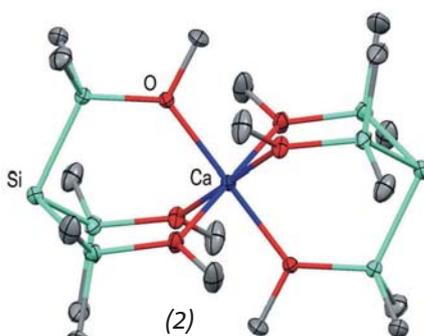
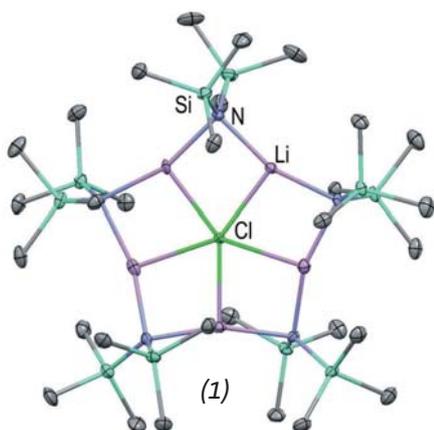
außergewöhnliche Strukturkomplexität und ist besonders für konventionelle Lithiumamid-Deprotonierungsreaktionen interessant.²⁾

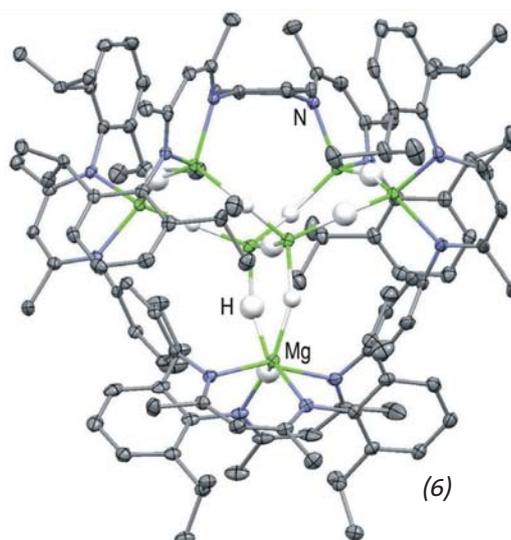
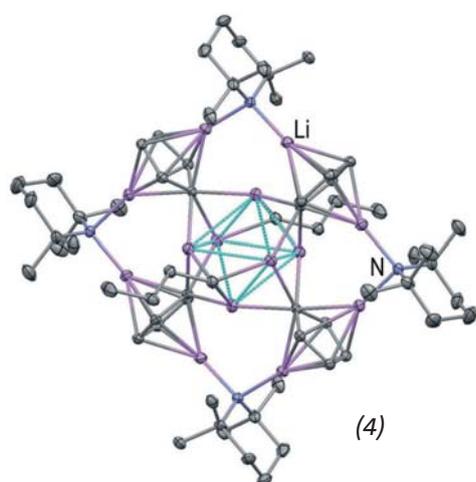
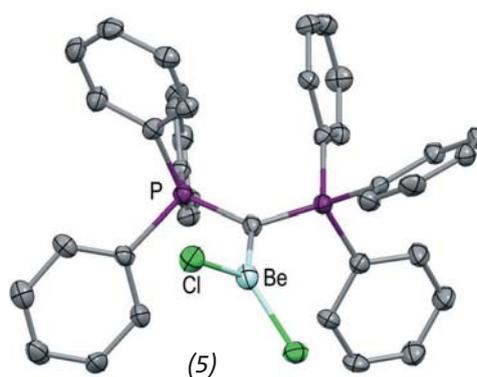
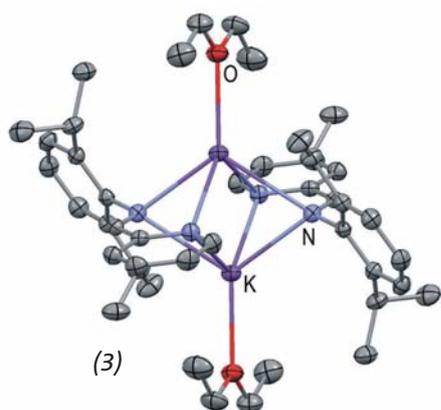
Eine Reihe von Alkalimetall-silaniden der Form $[\text{Si}\{\text{SiMe}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OMe}\}_3]\text{M}$ ($n = 2, 3$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) lässt sich in die bisher noch nicht beschriebenen heterobimetallischen Silanide durch Reaktionen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, AlMe_3 oder $\text{W}(\text{CO})_6$ überführen. Intramolekulare Polydonorgruppen sind der Schlüssel zur Isolierung dieser neuartigen, zwitterionischen Verbindungen.³⁾ Ein ähnlicher Ansatz wurde bei der Isolierung von homoleptischen Erdalkalimetall-Tris(methoxydimethylsilyl)silaniden verfolgt. Dabei bilden sich die ersten zwitterionischen Silanide mit zwei nackten anionischen Silylzentren (2) durch

Umsetzung von $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_4$ mit $\text{Ca}(\text{OiPr})_2$. Quantenchemische Rechnungen zeigen einen engen Zusammenhang zwischen der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals und dem Grad der Delokalisierung der negativen Ladung an den nackten Silylanionen.⁴⁾

Kaliumsilicid KSi bildet durch Aufnahme von H_2 das ternäre Hydrid KSiH_3 , dessen α -Struktur durch Neutronen-Pulver-Diffraktometrie an der analogen Verbindung KSiD_3 bestimmt wurde. Durch die Kombination theoretischer und experimenteller Methoden ließen sich die thermodynamischen Grundgrößen sowie die Struktureigenschaften des $\text{KSi}/\alpha\text{-KSiH}_3$ -Systems bestimmen. Die große Speicherkapazität (4,3 Gew.-%) macht dieses System zu einem aussichtsreichen, reversiblen Wasserstoffspeicher.⁵⁾

Die Alkalimetallsalze (Na, K) des monoanionischen Iminopyridinradikals (3) sowie des dianionischen Iminopyridin-Derivats von N-2,6-Di(iso-propyl)phenylimino-2-pyridin lassen sich gezielt darstellen und zeigen ein interessantes Reaktionsverhalten. Das Radikalanion wurde vollständig charakterisiert und mit magnetischen Messungen, EPR-Studien sowie quantenmechanischen Berechnungen untersucht.⁶⁾





Ebenfalls ein Zentrum mit oktaedrischer Geometrie liegt in $[\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Li}(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)]_4\text{Li}_6(\text{nBu})_2$ (4) (TMP=2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl) vor, dessen Kern ein ungewöhnlicher Li_6 -Polyeder ist.⁷⁾

Einfach und mehrfach lithiierte Organometallverbindungen sind aus der Umsetzung von Vinylgalliumsubstraten mit Alkyl-Lithiumverbindungen gut zugänglich. Die so erhaltenen Vinyl-Lithiumverbindungen liegen im Festkörper als komplexe, aber diskrete Oligomere vor.⁸⁾ Eine komplexe, an Fullerene erinnernde Struktur findet man für das Natriumsalz des Pentacyanocyclopentadienids $[(\text{C-CN})_5]^-$, $[\text{Na}_{46}\{(\text{C-CN})_5\}^-]\text{Na}_2$.⁹⁾ Die Umsetzung von 1,2-Diphenylbenzol mit Rubidium in THF liefert im Zuge einer Etherspaltung sowie Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel $[\eta^3\text{-}\{1,2\text{-Diphenyl-2,5-cyclohexadienyl}\}\text{rubidium}]$ als eines der

wenigen bekannten Beispiele einer röntgenographisch untersuchten Organorubidiumverbindung.¹⁰⁾

Einkristalle der Hexaiodidverbindung $[\text{Be}_3(\mu_3\text{-O})_3(\text{MeCN})_6\{\text{Be}(\text{MeCN})_3\}_3](\text{I})_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ entstehen durch die Reaktion von Berylliumpulver mit Iod in Acetonitril. Die Bildung der zentralen *cyclo*- Be_3O_3 -Einheit lässt sich womöglich auf Spuren von Berylliumoxid im Berylliummetall zurückführen. In feuchter Atmosphäre lässt sich die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{I})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in Form kleiner orangefarbener Kristalle isolieren.¹¹⁾ Das Addukt $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}(\text{PPh}_3)_2)]$ (5) mit einem dreifach koordinierten Berylliumatom bildet sich, wenn BeCl_2 und Carbodiphosphoran $(\text{PPh}_3)_2\text{C}$ miteinander in 2-Bromfluorbenzol reagieren. Quantenchemische Untersuchungen beweisen, dass sich die Bindungssituation in diesem Addukt überwiegend durch die σ -Do-

noreigenschaften des Carbodiphosphorans erklären lässt.¹²⁾

Einer der größten ligandenstabilisierten Magnesiumhydridcluster (6) besteht aus acht Mg^{2+} - und zehn H^- -Ionen und dient als Modell eines Wasserstoffspeichermaterials im Subnanometerbereich. Ein überbrückend wirkender Bis(β -diketiminato)ligand eignet sich für die Stabilisierung solcher großer, multinuklearer Magnesiumkomplexe. Er ermöglicht dadurch einen weiteren Schritt auf dem Weg zu Wasserstoffspeichermaterialien für mobile Anwendungen. Zwischen den Hydridionen in diesem molekularen Cluster treten magnetische Kopplungen auf, wobei ein Erwärmen auf 200 °C genügt, um den Wasserstoff vollständig zu desorbieren.¹³⁾

Ein Calciummonokation, das Teil der Festkörperstruktur von $[\text{Ca}(\mu^2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)([18]\text{Krone-6})]^+ [\text{Zn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_3]^-$ ist, stellt das erste

Beispiel für einen Liganden mit delokalisiertem π -Elektronensystem dar, der ausschließlich über einen η^1 -Bindungsmodus mit einem Calciumzentrum wechselwirkt. Der Allylligand zeigt einen ungewöhnlichen, verbrückenden Bindungsmodus in einer hexagonal bipyramidalen, nichtgewinkelten Koordinationsgeometrie.¹⁴⁾

Sekundäre Alkylstrontiumamidoborane zeigen β -Hydrideliminierung bei gleichzeitiger Sr-C-Insertion. Diese Reaktion wurde schon bei ähnlichen Prozessen in d^0 -katalysierten Dehydrokupplungen von Aminoboranen beobachtet. Verbindungen des Typs $H_2B=NR_2$ als Folge der β -Hydrideliminierung werden als Reaktionsintermediate diskutiert.¹⁵⁾ Homoleptisches Bariumtetraethylaluminat $[(Ba(AlEt_4)_2)_n]$, das sich leicht durch Umsetzung von oligomerem $[(Ba\{N(SiHMe_2)_2\}_2)_n]$ mit $AlEt_3$ durch Eliminierung des Silyamids $[(R_2AlN(SiHMe_2)_2)_2]$ darstellen lässt, wird in Gegenwart des Diethylether-GaEt₃-Komplexes in das analoge homoleptische Bariumtetraethylgallat $[(Ba(GaEt_4)_2)_n]$ (7) überführt. Beide Komplexe zeigen im Festkörper Wechselwirkungen zwischen den Bariumatomen und den Ethylgruppen.¹⁶⁾

In einem ähnlichen Ansatz wird das oligomere $[(Ba\{N(SiHMe_2)_2\}_2)_n]$

mit $HOSi(OtBu)_3$ unter Eliminierung von $HN(SiHMe_2)_2$ in den trinuklearen, heteroleptischen Bariumsilylamidosiloxidcluster (8) $[\mu^2-O(Si(Ot-Bu)_3)_2][\mu^3-O(Si(Ot-Bu)_3)[\mu^2-N(SiHMe_2)_2][N(SiHMe_2)_2)_2]$ überführt. Dieser Cluster besitzt einen offenen, würfelförmigen Grundkörper mit alternierenden Barium- (drei Mal), $N(SiHMe_2)_2$ - (ein Mal) und $O(Si(Ot-Bu)_3)$ -Einheiten (drei Mal) an den Spitzen; eine der Metallkoordinationsstellen bleibt unbesetzt.¹⁷⁾

Fortschritte in der Chemie der Elemente der 13. Gruppe

◆ Viel Neues gibt es aus der Chemie der Borcluster. Sowohl die chemische Oxidation mit AsF_5 als auch die elektrochemische des perchlorierten Dodecaborates $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ in flüssigem Schwefeldioxid ergibt das Jahn-Teller-verzerrte Radikalanion $[B_{12}Cl_{12}]^{\cdot-}$ und neutrales $B_{12}Cl_{12}$. Dass diese beiden Verbindungen existieren, zeigten cyclovoltametrische Studien in flüssigem SO_2 . Diese Untersuchungen lassen auch den Schluss zu, dass ein ähnliches Reaktionsverhalten für die analogen halogenierten Cluster $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = F, Br$) zu erwarten ist.¹⁸⁾

Die Fluorierung der Verbindungen $Cs[1-CB_{11}Me_{11}]$ und $[H-CB_{11}Me_n I_{11-n}]^-$ ($n = 5, 6$) liefert neuartige Caesiumsalze der trifluormethylsubstituierten inerten Anionen $[1-H-CB_{11}(CF_3)_n F_{11-n}]^-$ mit hohen anodischen Oxidationspotenzialen. Reines $Cs[1-H-CB_{11}(CF_3)_{11}]$ ist im Festkörper hochgradig explosiv. In Abhängigkeit des Fluorierungsgrades zeigen die Anionen unterschiedliches Redoxverhalten. So lassen sich die Anionen mit $n = 10, 11$ bei $-60^\circ C$ nicht mit NiF_3^+ in flüssigem HF oxidieren. Dagegen ergeben die Anionen mit $n = 6, 5$ unter gleichen Bedingungen die neutralen Radikale $[1-H-CB_{11}(CF_3)_n F_{11-n}]^\cdot$. Diese Radikale sind für mehrere Stunden bei $-60^\circ C$ stabil, wenn sie mit Perfluorohexan oder Perfluorotri-*n*-butylamin extrahiert werden.¹⁹⁾ 4,5-[1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborano(12)] - 1,3 - diselenacyclopentan

öffnet sich unter Bildung eines zwitterionischen Intermediats mit einer *nido*-Struktur, wenn zu einer Lösung des Carborans Pyridin gegeben wird. Ein anschließender Deprotonierungsschritt liefert das 7,8-Dicarba-*nido*-undecaborat-Anion.²⁰⁾

Unter Ringkontraktion lässt sich 1,2-(2,2'-Biphenyl)diboran mit Dimethylsulfid in das Hydroborierungsreagenz (9) überführen. Um ungewöhnliche Organoborverbindungen darzustellen, scheint eine derartige Dismutierung als Synthesestrategie besonders geeignet zu sein.²¹⁾

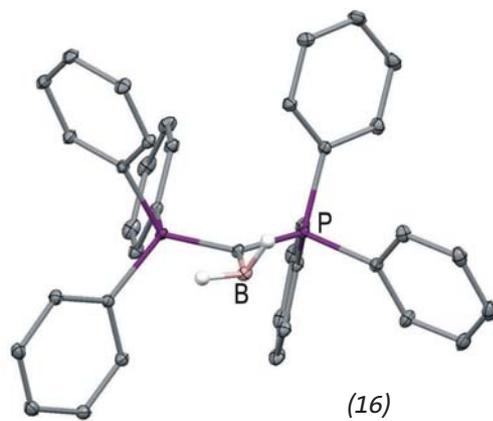
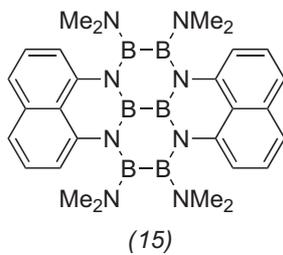
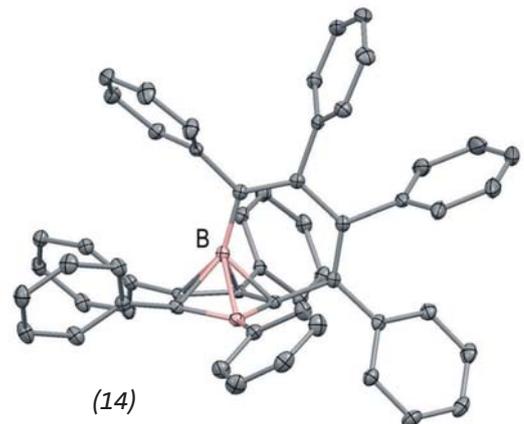
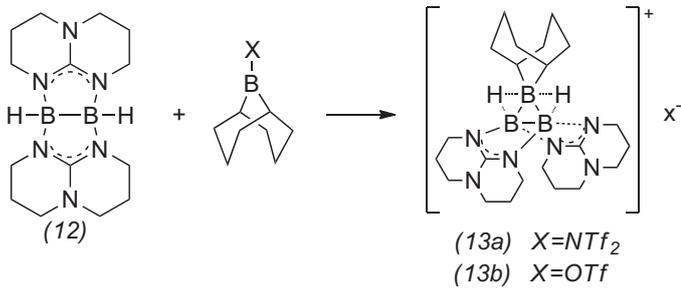
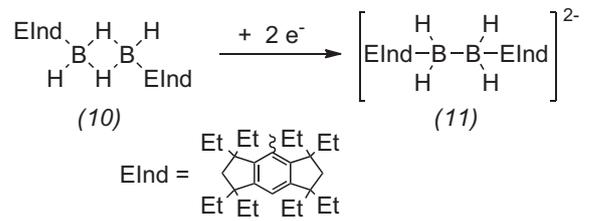
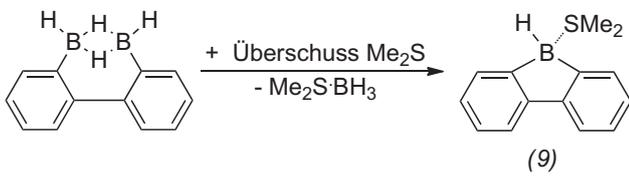
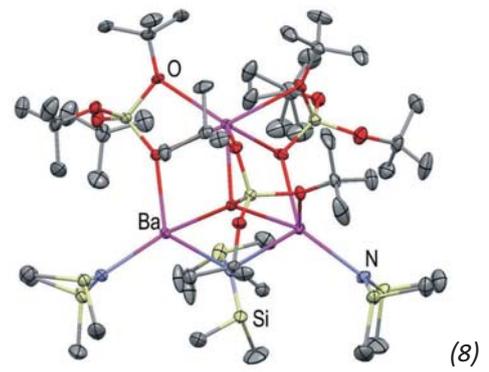
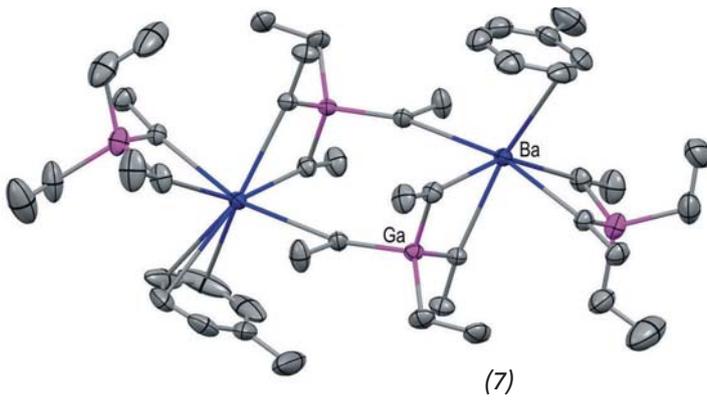
Eine Verbindung mit B-B-Einfachbindung (11) entsteht bei der Zweielektronenreduktion eines wasserstoffüberbrückten dimeren Monoborans (10), wenn genügend sterischer Schutz vorhanden ist. Dies ergänzt somit die bisher im Labormaßstab genutzten B-B-Bindungs-knüpferreaktionen – Redistributionsreaktion von Vorgängerboranen bei hohen Temperaturen sowie die reduktive Kupplung von Haloboranen – und ermöglicht so den Zugang zu ungewöhnlichen Catenaboranen.²²⁾

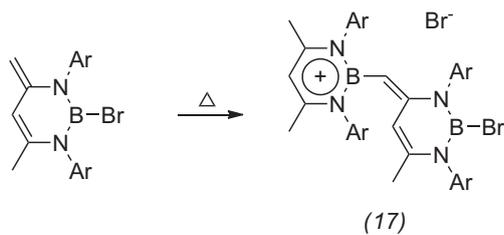
Doppelt basenstabilisierte $B_3H_6^+$ -Analoge (13a,b) lassen sich durch Umsetzung des doppelt basenstabilisierten Diborans $[HB(m-hpp)]_2$ (12) ($hppH = 1,3,4,6,7,8$ -Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin) mit $[9-BBN][NTf_2]$ bzw. $[9-BBN][OTf]$ (9-BBN = N-Borabicyclo[3.3.1]nonan) synthetisieren. Quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modell bestätigen eine geschlossene B-B-B-Dreizentrenbindung und einen σ -aromatischen Charakter für diese Verbindung.²³⁾

Der 2,3,4,5-Tetracarba-1,6-*nido*-hexaboran-(6)-cluster (14) entsteht in zwei Stufen ausgehend von einem Borolprekursor durch milde Reduktion. Die Verbindung stellt einen perphenylierten Cluster dar, der durch *exo*-polyhedrale Boracyclen verlinkt ist. Die Struktur wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt.²⁴⁾

BN-reiche polyzyklische Borazine wie (15) lassen sich durch Salzmeta-

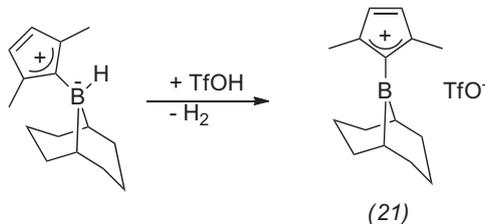
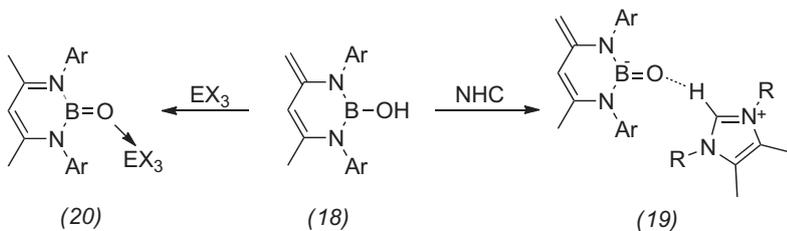






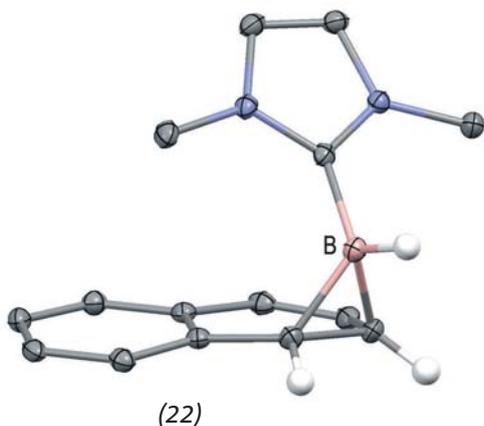
these ausgehend von Diboratanionen und $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ darstellen. Diese neuen Borazine sind isostrukturell zu den entsprechenden kondensierten Polyaromaten und wurden quantenchemisch untersucht.²⁵⁾

Ein schneller H-D-Austausch von B, B', B'' -Tribromborazin in C_6D_6 in der Gegenwart von $AlBr_3$

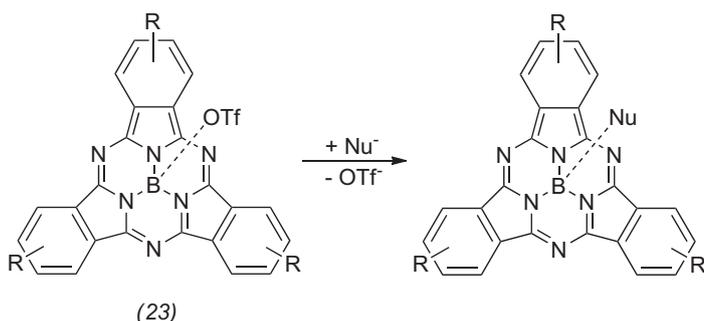


lässt erstmals auf einen elektrophilen Substitutionsmechanismus an Borazin in Lösung schließen.²⁶⁾

Die Dehydrierung von Aminboran (AB) zu Polyboracyclen ist nach neuesten Erkenntnissen ein Schlüsselschritt, um leicht regenerierbare Systeme zur Wasserstoffspeicherung darzustellen. Dabei spielt die chemische Gasphasenabscheidung von AB unter Dehydrierung und die Bildung von Einzelschichten aus hexagonalem BN und dessen Hybriden mit Graphen eine bedeutende Rolle.²⁷⁾ Thermographische Untersuchungen des Aminborans H_3NBH_3 zeigen darüber hinaus eine stufenweise Kondensationsreaktion zu polymeren $-[NH=BH]-$ Verbindungen oberhalb von $130\text{ }^\circ\text{C}$ unter gleichzeitiger Freisetzung von H_2 . Oberhalb von $1500\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich eine semikristalline hexagonale BN-Phase.²⁸⁾



Das Dimethylboran-Addukt Me_2NHBH_3 cyclisiert unter katalytischem Einfluss des Zeolits ZIF-8 und bei milden Bedingungen unter



gleichzeitiger Wasserstoffabspaltung zu der dimeren Verbindung $(Me_2NBH_2)_2$.²⁹⁾

In der Pyrotechnik verdrängt Borcarbid die sonst notwendige Kombination von Barium- und Chlorverbindungen zur Grüneinfärbung. Mit Kaliumnitrat als Oxidationsmittel und einem Epoxybinder verbrennt Borcarbid mit einer grünen Flamme. Diese umweltschonende Formulierung ist gegen Stoß, Reibung und elektrostatische Entladungen beständig und thermisch ausgesprochen stabil.³⁰⁾

Mit Hexaphenylcarbodiphosphoran als stabilisierenden Liganden ist es möglich, ein Dihydroborenumkation (16) (S. 219) zu isolieren, das als unstabilisierte Verbindung eine äußerst kurzlebige Spezies darstellt. Der eingesetzte einzähnige Ligand dient hierbei sowohl als σ - als auch als π -Donor.³¹⁾

Ein Borenum-Bromoborylkation (17) ist über eine Kopfschwanz-Dimerisierung ausgehend von dem entsprechenden zwitterionischen Borylbromid durch Protonenwanderung zugänglich. Als unterstützender Ligand dient ein kleines β -Diketiminat.³²⁾

Metallfreie anionische Oxoborane (19) und Lewis-Säure-stabilisierte Oxoborane (20) mit formaler B-O-Doppelbindung lassen sich leicht aus einer N-heterocyclischen Borinsäure (18) in Gegenwart von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) oder Lewis-Säuren erhalten. Die Oxoborane sind formal isoelektronisch mit Harnstoffderivaten.³³⁾

Ein interessanter Weg, NHC-stabilisierte Dialkylborenumionen (21) darzustellen, ist die Protonierung von NHC-Diorganoborankomplexen mit Brønsted-Säuren wie HOTf. Der ionische Charakter der resultierenden Komplexe ließ sich durch ^1H - und ^{19}F -DOSY-NMR-Experimente belegen.³⁴⁾

Ein NHC-stabilisiertes B-H-Borylen (22) lässt sich hochselektiv durch Dehalogenierung von $BHCl_2\text{-}i\text{Me}$ ($i\text{Me}$ =1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) generieren. Die resultierenden diastereomeren Pro-

dukte einer *syn*-selektiven [2+1]-Cycloaddition mit Naphthalin sind isolierbar und lassen sich vollständig charakterisieren. In Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Studien liefern diese experimentellen Ergebnisse erstmals einen Hinweis auf wasserstoffsubstituierte Borylene.³⁵⁾

Einfach herzustellende Triflat-Bor-Subphthalocyanine wie (23) sind hochreaktive Substrate für die effiziente Substitution des axialen Liganden durch Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Nukleophile. Sie sind interessante Chromophore, die sich leicht in komplexere Systeme einführen lassen sollten.³⁶⁾

Ein Subporphyrinborenumkation (24) (S. 222) mit einem schwach koordinierenden Carboranegenion lässt sich ausgehend von der B-Methoxyverbindung durch Zugabe der Silyliumverbindung $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6)$ darstellen. Im Gegensatz zu den bekannten Subphthalocyaninborenumkationen besitzt dieses Ion eine nahezu planare Umgebung mit einem ideal sp^2 -hybridisierten Boratom.³⁷⁾

Noch immer dienen in Treibstoffsystemen Hydrazin und dessen Derivate als Brennstoffe, obwohl es sich dabei um karzinogene und toxische Substanzen handelt, die hohe Dampfdrücke haben und teure Sicherheitsvorkehrungen erfordern. In Verbindung mit weißer, rauchender Salpetersäure als Oxidans wirken auf Dicyanoborat basierende ionische Flüssigkeiten als hypergole Treibstoffe. Die thermisch und hydrolytisch stabilen ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich besonders durch einen breiten Flüssigkeitsbereich, niedrige Viskositäten und kurze Zündverzögerungszeiten aus. Sie könnten Hydrazinderivate in Zweikomponententreibstoffen ersetzen.^{38,39)}

Ähnlich dem lange bekannten Trispyrazolylboratliganden (Tp^*) sind nun auch die Aluminiumvarianten für die tridentate Komplexierung von Metallkationen einsetzbar. Der Ligand enthält eine reaktive Aluminiumwasserstoffbindung, was sich durch die Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von elementarem Metall bei der Reaktion mit diversen Metall(II)halogeniden zeigt.⁴⁰⁾

Neues aus der Chemie der frustrierten Elektronenpaare (FLPs) gibt es bei den aluminiumbasierten Systemen. Unter CO_2 -Atmosphäre wird $\text{Mes}_3\text{P}(\text{CO}_2)(\text{AlI}_3)_2$ (25) (S. 222) unter CO-Entwicklung zu $[\text{Mes}_3\text{PI}][\text{AlI}_4]$ und $\text{Mes}_3\text{P}(\text{CO}_2)(\text{O}(\text{AlI}_2)_2)(\text{AlI}_3)$ (26) (S. 220) umgesetzt (Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2$). So gelingt es bei Raumtemperatur mit einem frustrierten Al-P-Lewis-Paar CO_2 in CO umzuwandeln.⁴¹⁾

Geminale Phosphor- und Aluminiumfunktionen sind durch die Hydroaluminierung von Alkynylphosphanen leicht zugänglich. Die dabei resultierenden FLPs (27) (S. 222) können terminale Acetylene auf zweierlei Wegen aktivieren. Zudem vermögen sie Kohlendioxid reversibel zu binden. Somit

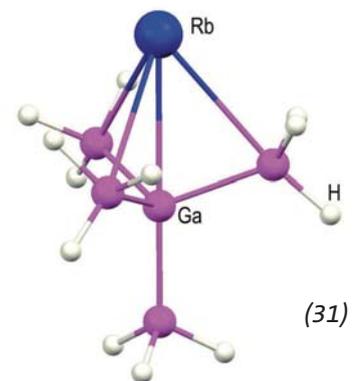
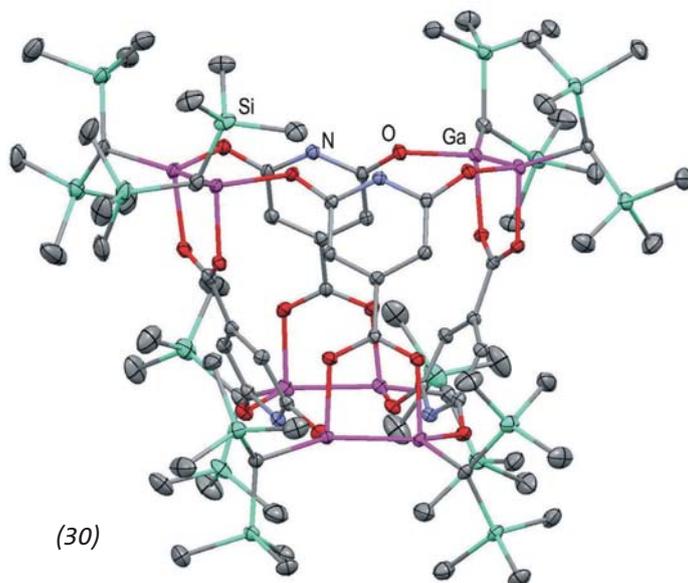
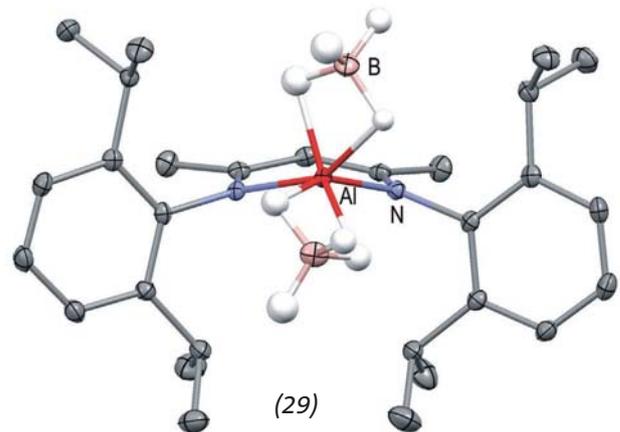
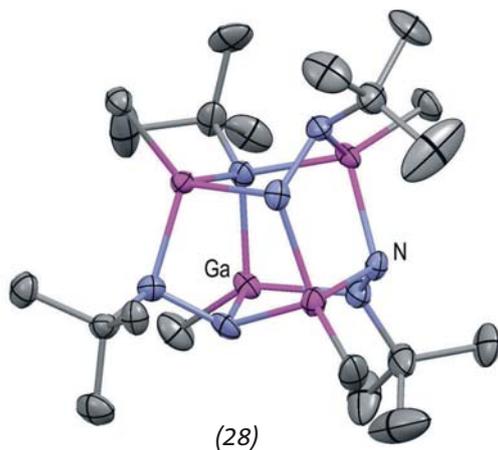
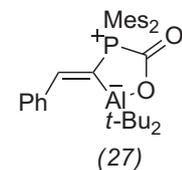
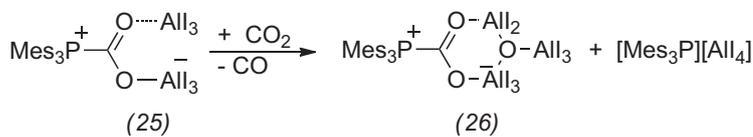
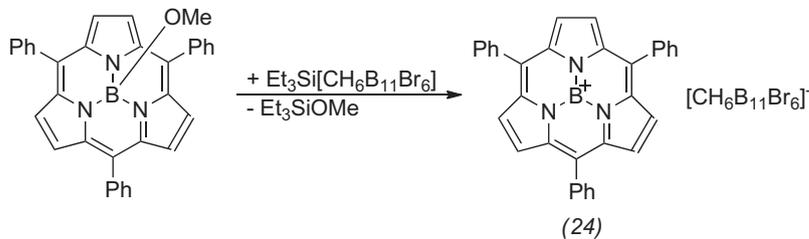
sind die Alane unter den FLPs neben polyfluorierten Boranen ernst zu nehmende alternative Lewis-Säuren.⁴²⁾

Fortschritte gibt es auch bei Ga-N-Käfigen zu berichten. Diese wurden als molekulare Intermediate

ausgehend von Galliumhydraziden auf dem Weg zu Galliumnitrid identifiziert. Durch Untersuchung der Thermolyse von Galliumhydrazidderivaten war eine Reihe von Zwischenprodukten isolierbar. Die wohl spektakulärsten Beispiele der so iso-

lierten Verbindungen sind dabei Käfige wie in Verbindung (28): Sie bestehen aus vier Galliumatomen und bis zu vier Hydrazideinheiten.⁴³⁾ Ähnliche Käfige lassen sich auch bei der Thermolyse entsprechender Aluminiumhydrazide beobachten.⁴⁴⁾

Die Reaktion von DippnacacAlH₂ (Dippnacac = CH{(CMe)(2,6-iPr₂C₆H₃N)}₂) und DippNH₂BH₃ liefert durch nucleophile Substitutionsreaktion am Boratom die ungewöhnliche Al-Spezies (29). Dass bei dieser Reaktion keine Deprotonierung auftritt, lässt sich durch die niedrigere Lewis-Basizität der



Al-H-Spezies im Vergleich zu den Metallhydriden der frühen Hauptgruppe erklären.⁴⁵⁾

Neuartige Oligoakzeptoren auf der Basis von Galliumkäfigverbindungen (30), in denen Ga-Ga-Bindungen als Templat fungieren, führen den schon in den letzten Jahren begonnenen Trend fort. Vier N-H-Bindungen der Pyridiniumgruppen in diesen Käfigen erlauben über Wasserstoffbrückenbindungen die chelatisierende Koordination von Gastmolekülen wie Ether, 1-Deazapurin und anderen Donormolekülen.⁴⁶⁾

Niedervalente Digallene vermögen unter milden Bedingungen Olefine zu aktivieren. Die Bildung der entsprechenden Additionsprodukte ist dabei allerdings auf acyclische Substrate mit terminalen Doppelbindungen und geringem sterischen Anspruch beschränkt.⁴⁷⁾

Die ersten Beispiele einer neuen Klasse von Galliumhydridclustern zeigen direkte Ga-Ga-Bindungen und ähneln den gewöhnlichen, analogen Kohlenwasserstoffverbindungen.

$\text{Rb}_8\text{Ga}_5\text{H}_{15}$ (31) zeigt eine neopentylartige Struktur wohingegen das zweite Beispiel, $(\text{RbGaH}_2)_n$ (32), eine Polyethylenstruktur aufweist. Diese ungewöhnlichen Verbindungen sind besonders für die Wasserstoffspeicherung von Interesse und versprechen darüber hinaus außergewöhnliche elektronische Eigenschaften.⁴⁸⁾

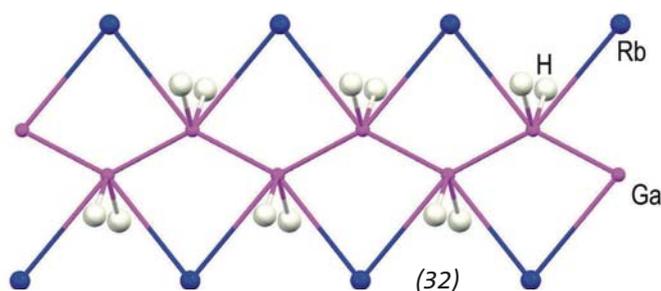
Allyl- und 2-Methylallylindiumverbindungen lassen sich einfach über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von InCl_3 und Grignardreagenzien herstellen. Der große Ionenradius des Indiumatoms verursacht sehr wahrscheinlich einen intramolekularen Austausch der Allyliganden in Lösung. Die Substanz verhält sich deshalb in Lösung

höchst dynamisch. Im Festkörper wird die Koordinationszahl von drei auf vier bzw. fünf erhöht.⁴⁹⁾

Highlights aus der Chemie der Elemente der Gruppe 14

◆ Ein Forschungsschwerpunkt lag auch im Jahr 2011 auf der Synthese von Verbindungen der Gruppe 14 mit exotischen Bindungsverhältnissen sowie auf dem Studium der Reaktivität derartiger Verbindungen mit unterschiedlichen Substraten.

Die bislang synthetisch nicht isolierbaren, wasserstoffsubstituierten schweren Homologen des Methylen, GeH_2 und SnH_2 , wurden isoliert, indem ihre Lewis-Säure- und -Base-Eigenschaften genutzt wurden. Die starken Lewis-Donor-Eigenschaften des N-heterocyclischen Carbens IDipp ($\text{IDipp} = \text{:C}[\text{N}(\text{Dipp})\text{CH}]_2$) und die Lewis-Säure-Eigenschaften des Wolfram-Pentacarbonylfragments erlaubten die Darstellung der Verbindungen $\text{IDipp}\cdot\text{GeH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (33) und $\text{IDipp}\cdot\text{SnH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (34) (S. 224).⁵⁰⁾ Darüber hinaus wurden ausgehend von IDippSiCl_2 unter Nutzung der gleichen stabilisierenden Wechselwirkungen Komplexe von zwei schweren Homologen des Ethylens erhalten, nämlich die Verbindungen $\text{IDipp}\cdot\text{SiH}_2\text{GeH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$



(35) sowie $\text{IDipp-SiH}_2\text{SnH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (36). Auf Grund der stabilisierenden Wechselwirkungen mit den IDipp - und $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten sind die Bindungslängen in den schweren Ethylenanaloga lang und liegen im Bereich der jeweiligen Einfachbindungsabstände.⁵¹⁾ Ebenfalls als schwere Derivate des Ethylens lassen sich die Verbindungen $\text{IDipp}\cdot\text{CH}_2\text{GeH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (37) und $\text{IDipp}\cdot\text{CH}_2\text{SnH}_2\cdot\text{W}(\text{CO})_5$ (38) auffassen; sie sind ausgehend von dem neuartigen, N-heterocyclischen Olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{Dipp})\text{CH}]_2$ zugänglich.⁵²⁾

Das rein carbocyclische, aromatische Silylen (39) ist durch das Anbringen exocyclischer, stabilisierend wirkender PR_3 -Gruppen isolierbar, da diese einen gewissen Ylid-Charakter mit sich bringen.⁵³⁾

Dramatische Unterschiede in Bezug auf chemische Eigenschaften und Stabilität bestehen zwischen

den 1,3- und 1,4-Isomeren von $[(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (40) und (41). Weist das 1,4-Isomere eine konjugierte geschlossenschalige Struktur auf, so ist die 1,3-isomere Verbindung ein Triplett-Diradikal.⁵⁴⁾

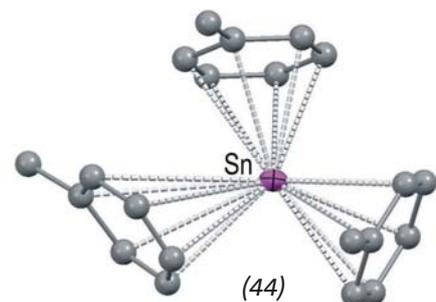
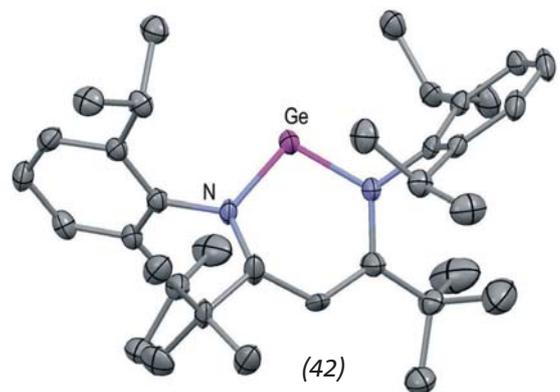
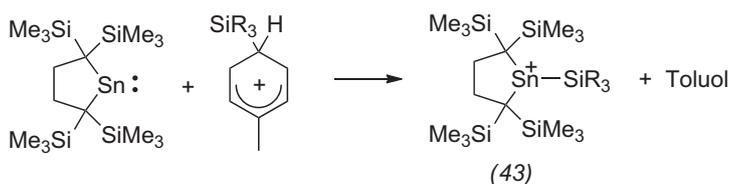
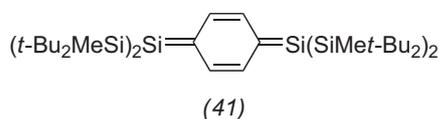
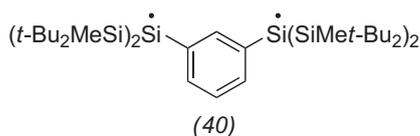
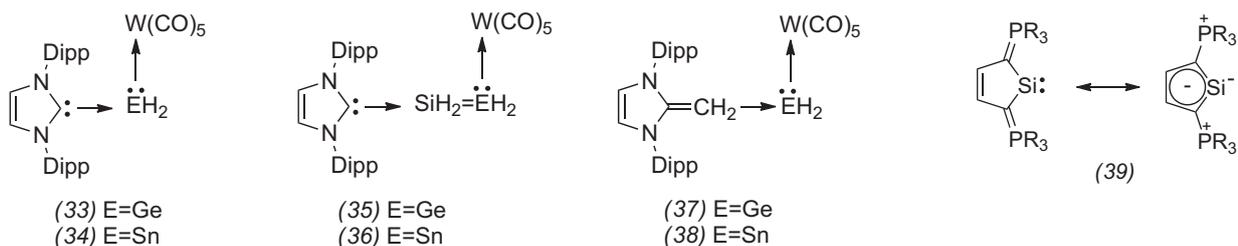
Ein persistentes, germaniumzentriertes Radikal entsteht bei der Reduktion der sterisch stark abgeschirmten β -Diketiminat-Verbindung $\text{ClGe}[\{\text{N}(\text{Dipp})\text{C}(t\text{Bu})\}_2\text{CH}]$ (42). Dabei handelt es sich um das erste Beispiel eines neutralen, monomeren Ge^{I} -Radikals.⁵⁵⁾

Weitere Überraschungen hält auch die Chemie der schweren Elemente der Gruppe 14 bereit. Unter anderem stand im vergangenen Jahr die Chemie der kationischen Verbindungen der Gruppe 14 im Fokus der synthetischen und theoretischen Bemühungen. So wurde ein persistentes Dialkyl(silyl)stannylum-Ion (43) durch Umsetzung

eines Stannylen mit einem silylierten Arenium-Ion erhalten.⁵⁶⁾

Weiters war erstmals ein Triarylkomplex eines Zinn(II)dikations (44) in Form seines $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Salzes isolierbar. Darin komplexieren drei Toluol-Einheiten das Zinn-dikation durch η^6 - und η^2 -Koordination. Die Abstände zwischen dem Zinn(II)-Zentrum und den Centroiden der aromatischen Ringe betragen 2,57 bis 3,05 Å.⁵⁷⁾

Ebenfalls erstmalig beschrieben wurde die Darstellung von Stannylphosphonium-Ionen. Diese sind durch Umsetzung von beispielsweise 1,2-Tetramethyldiphosphinoethan mit Trimethylchlorstannanen entweder in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat oder Aluminiumchlorid zugänglich. Der Phosphor-Zinn-Abstand in diesen Verbindungen beträgt zirka 2,60 Å und das Zinnatom liegt in den bislang un-



tersuchten Verbindungen nur moderat pyramidalisiert vor.⁵⁸⁾

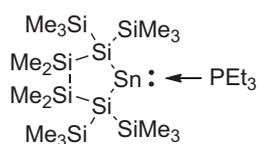
Hypersilylsubstituierte, zinnzentrierte Radikale $^{\bullet}\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ bilden reversibel Komplexe mit Distickstoff, wie ESR-spektroskopische Hyperfine-Sublevel-Correlation-Spectroscopy-Messungen (Hyscore) zeigten.⁵⁹⁾ Das cyclische, disilylierte Stannylen $\text{Sn}[\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)\}_2]$ (45) ist als Triethylphosphin-Addukt isolierbar. In Abwesenheit des Phosphordonors lagert es um, und man isoliert ein bicyclisches, tetrasilylsubstituiertes Distannen. Die Lewis-Base-Eigenschaften des Stannylens werden durch die Bildung eines $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Komplexes demonstriert.⁶⁰⁾

Alternativ dazu lässt sich eine Reihe von homoleptischen, hypermetallylsubstituierten Germynen und Stannylen $\text{E}[\text{E}'(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (hypermetallyl = $\text{E}'(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{E}'=\text{Si}$,

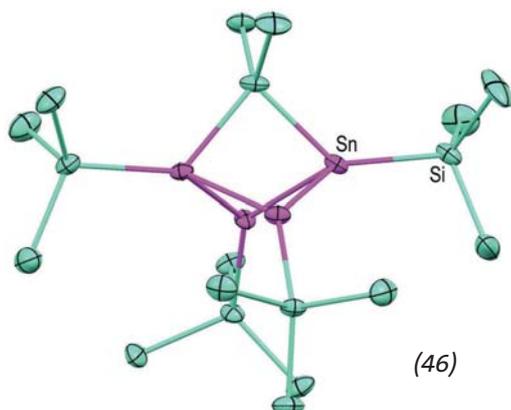
Ge , Sn) sowie von heteroleptischen Germynen $\text{Ge}(\text{Cl})[\text{E}'(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{E}=\text{Si}$, Ge) als Addukte des Carbens *IPr* isolieren.⁶¹⁾ Die Umsetzung von metastabilem $\text{Sn}(\text{I})\text{Br}$ mit Hypersilyllithium bei tiefen Temperaturen liefert das Singlett-Diradikaloid $[\text{Sn}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\text{Si}\{\text{SiMe}_3\}_2]$ (46). Es liefert kein ESR-Signal und seine Struktur stellt eine Variation des bekannten [1.1.1]-Propellanstrukturtyps dar.⁶²⁾

Eine ähnliche Reaktion ausgehend von Ge^{I} -Bromid mit Hypersilyllithium und unter Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches liefert neben dem bekannten Clusteranion $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ die metalloide Clusterverbindung $[\text{Ge}_{14}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_5\{\text{Li}(\text{THF})_2\}_3]$ (47).⁶³⁾

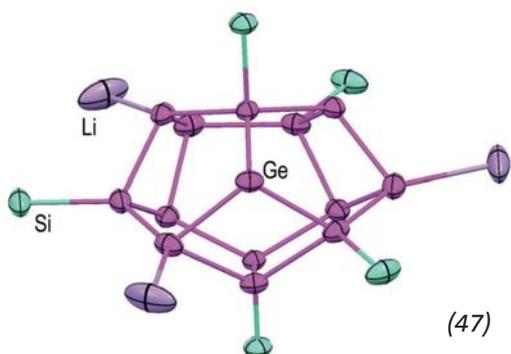
Dem [1.1.1]-Propellanstrukturtyp ähnlich erscheint auch Verbindung (48), die bei der thermischen



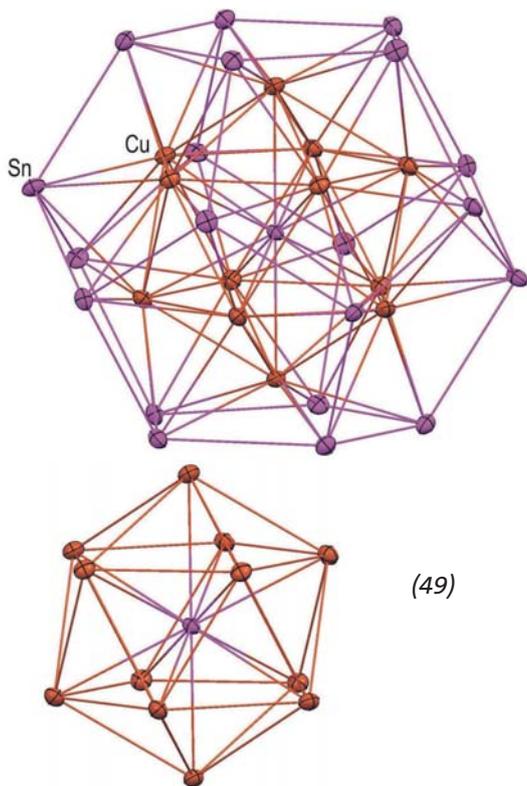
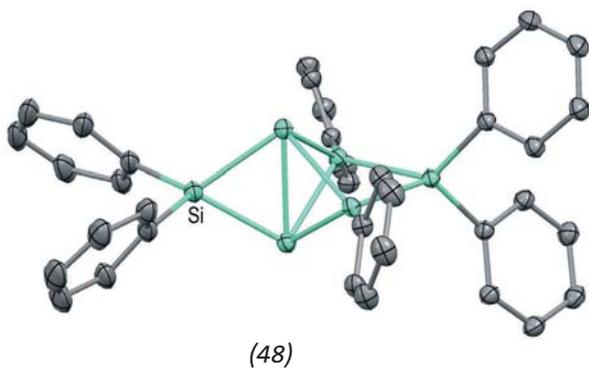
(45)



(46)



(47)



Umlagerung des Hexasilabenzols Si_6Trip_6 entsteht. Sie lässt sich aus den [1.1.1]-Propellanen durch Einschub einer SiTrip_2 -Gruppe in eine der Brücken ableiten. Im Gegensatz zu den Diradikaloiden des [1.1.1]-Propellanstrukturtyps entspricht das höchstbesetzte Molekülorbital von (48) aber nicht den nichtbindenden, brückenkopffzentrierten Orbitalen der Propellane, sondern hat vielmehr den Charakter eines über den Cluster delokalisierten Orbitals. Nichtsdestotrotz addiert die Verbindung Brom und Iod an die Brückenkopfatome, ohne dass sich das Gerüst weiter umlagert.⁶⁴⁾

Das aus der Umsetzung des bekannten Zintl-Anions Sn_9^{4-} mit $\text{cy-Hex}_3\text{SnCl}$ zugängliche $[\text{Sn}_{10}\text{cy-Hex}_3]^{3-}$ reagiert mit im Verhältnis 1:1 eingesetztem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zum Pd-zentrierten Cluster $[\text{Pd}@\text{Sn}_{10}\text{cy-Hex}_3]^{3-}$. Im Fall einer 1:2-Stöchiometrie erhält man $[\text{Pd}@\text{PdSn}_9\text{Sncy-Hex}_3]^{3-}$, in dem eine terminale $\text{Sn}(\text{cy-Hex}_3)$ -Einheit vorliegt.⁶⁵⁾

Besonders ragt die Struktur des intermetallischen Clusters $[\text{Sn}@\text{Cu}_{12}@\text{Sn}_{20}]^{12-}$ (49) heraus. In der ternären Phase $\text{A}_{12}\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{21}$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) liegt er als diskrete Einheit vor; die zwölf Kupferatome bauen einen Ikosaeder rund um das Zinnatom im Zentrum des Anions auf. Diesem Ikosaeder ist seinerseits ein Dodekaeder aus 20 Zinnatomen umschrieben.⁶⁶⁾

Eine interessante Koordinationschemie verspricht 1,1,1-Tris(distanna-closo-dodecaborat)stannat. Dieses ist durch Umsetzung von $[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ mit SnCl_2 zugänglich und reagiert bereitwillig mit Cu^{I} -Salzen unter Bildung einer $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Einheit, die durch Koordination mit zwei der Liganden stabilisiert wird.⁶⁷⁾

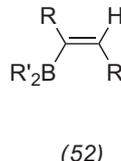
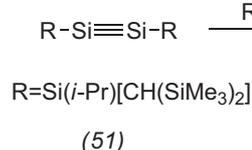
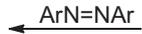
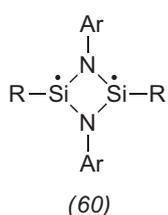
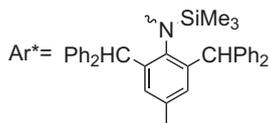
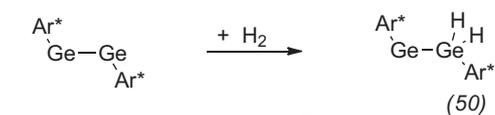
Ungewöhnliche Eigenschaften zeigt auch das Digerman ($t\text{-Bu}_2\text{Me-Si}$) $_2\text{Ge}=\text{Ge}(\text{SiMet-Bu}_2)_2$. Der langwelligste Übergang im sichtbaren Bereich liegt bei 618 nm und ist die Ursache für die ungewöhnliche, blaue Farbe. Dies deutet darauf hin, dass die Doppelbindung auch in Lösung erhalten bleibt.⁶⁸⁾ Erstmals beobachtet wurde im letzten Jahr auch das dynamische Gleichgewicht zwischen dem 1,2-Dibromdisilen $\text{EIndSi}(\text{Br})=\text{Si}(\text{Br})\text{Eind}$ und dem entsprechenden Bromsilylen EIndSiBr . Derartige Gleichgewichte waren bislang lediglich von sterisch stark abgeschirmten und von aminosubstituierten Disilenen bekannt, nicht aber von den Monohalogen-Derivaten.⁶⁹⁾

Untersuchungen zur Reaktivität der schweren Homologen von Alkenen und Alkinen waren im Jahr 2011 ein Schwerpunkt in der Chemie der Elemente der Gruppe 14. So wurde für die Germanium(I)- und Zinn(I)-Terphenyl-Verbindungen ArGeGeAr und ArSnSnAr gezeigt, dass sie mit Cycloalkenen C-H-Aktivierungsreaktionen eingehen und Alkylderivate bilden.⁷⁰⁾

Das sterisch äußerst abgeschirmte Germanium(I)-Dimer $\text{Ar}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{GeGeN}(\text{SiMe}_3)\text{Ar}^*$ ($\text{Ar}^*=2,6\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2$) reagiert mit Wasserstoff bereits bei einer Temperatur von -10°C und einem Druck von 1 bar. Dabei bildet sich die gemischt-valente $\text{Ge}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{III}}$ -Verbindung $\text{Ar}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ge-GeH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ar}^*$ (50).⁷¹⁾

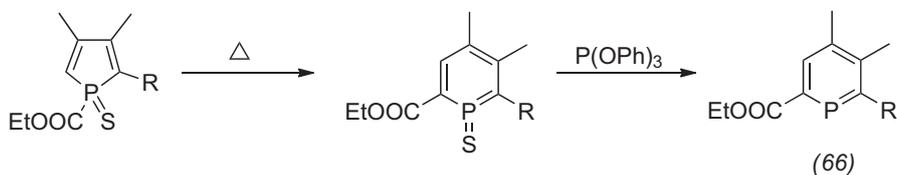
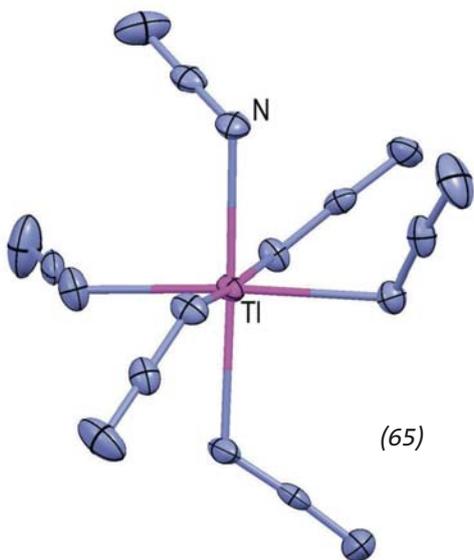
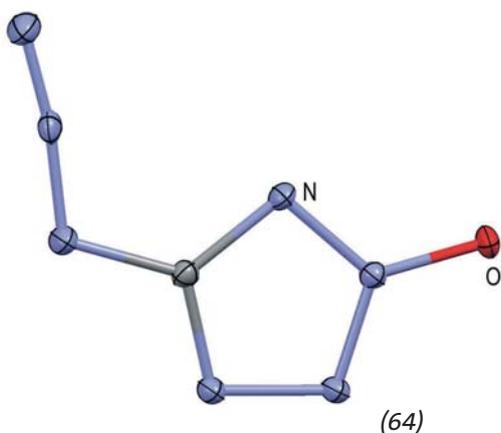
Hydroborierung des Disilens $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R}=\text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$) (51) liefert in sauberer Reaktion das Disilylboran $\text{R}(\text{R}'_2\text{B})\text{Si}=\text{Si}(\text{H})\text{R}$ (52).⁷²⁾ Im Gegensatz dazu reagiert das carbenstabilisierte Disilicium $\text{IDipp}:\text{Si}=\text{Si}:\text{IDipp}$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ unter Spaltung der Si-Si-Bindung.⁷³⁾

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit der Aktivierung von weißem Phosphor. So reagiert das Bis(trimethylsilyl)-substituierte N-heterocyclische Silylen (53) mit P_4 unter Bildung von (54), das eine konjugierte $\text{Si}=\text{P}=\text{P}=\text{P}=\text{Si}$ -Einheit aufweist.⁷⁴⁾



ne sehr hohe Standardbildungsenthalpie.⁸⁴⁾ Leider – und wie so oft bei extrem stickstoffreichen Verbindungen – ist auch diese Verbindung ausgesprochen empfindlich gegen Stoß und Reibung. Ebenfalls hochenergetisch, aber wesentlich stabiler, ist das Oxoderivat des ebenfalls äußerst explosiven Azidotetrazols. Das 2-Oxoazidotetrazolat-anion (64) ist – wie erste Untersuchungen bestätigen – im Vergleich zum Azidotetrazol wesentlich besser handhabbar.⁸⁵⁾

Neues gibt es auch von der Front der Azide. Bei den hochexplosiven



P^V -Aziden wurden die lange bekannten Verbindungen $OP(N_3)_3$ und $SP(N_3)_3$ vollständig charakterisiert. Beide Verbindungen lassen sich in sehr geringen Mengen sowohl in der Gasphase, als auch in der Flüssigkeit und im Festkörper manipulieren. Im Gegensatz zur vorhergesagten C_3 -Symmetrie dieser Verbindungen weicht die Molekülstruktur im Festkörper davon stark ab; Ursache sind intramolekulare Wechselwirkungen.⁸⁶⁾ In der Verbindung F_2PN_3 existiert ein Gleichgewicht zwischen der *syn*- und der *anti*-Form, wie Raman- und temperaturabhängige IR-Spektroskopie in der Gasphase sowie in Ar-Matrix, Gasphasen-Elektronenbeugung und quantenchemische Berechnungen belegen.⁸⁷⁾ Die Synthese des Sulfuryldiazids $O_2S(N_3)_2$ (Smp. $-15\text{ }^\circ\text{C}$), gelang ebenfalls. Setzt man SO_2Cl_2 mit NaN_3 in MeCN bei tiefen Temperaturen um, so lässt sich das Azid durch fraktionierte Kondensation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewinnen. Wird die Reaktion hingegen ohne Lösungsmittel durchgeführt, so entsteht nur das Monoazid $ClSO_2N_3$.⁸⁸⁾

Auch bei den schwereren Metallaziden gibt es Neuigkeiten. So wurde eine Reihe von binären Aziden der Gruppe-13-Elemente vollständig charakterisiert, und die Strukturen im Festkörper wurden teilweise aufgeklärt. Hierbei ging man von den Fluoriden und SO_2 als Lösungsmittel aus. Aus CH_3CN werden die neuen Donor-Akzeptor-Addukte $M(N_3)_3 \cdot CH_3CN$ erhalten ($M = Ga, In, Tl$). Die Reaktion der Triazide mit Tetraphenylphosphoniumazid in CH_3CN ergibt ausschließlich die neuartigen Anionen $[Ga(N_3)_5]^{2-}$, $[In(N_3)_6]^{3-}$ und $[Tl(N_3)_6]^{3-}$ (65).⁸⁹⁾

Die Synthese der binären Azide $E(N_3)_3$ ($E = Sb, Bi$) und $py_2Bi(N_3)_3$ ($py = \text{Pyridin}$) der schwereren

Gruppe-15-Elemente gelang ebenfalls. Das Bismuthtriazid war als Pyridinaddukt isolierbar. Die Kristalle wurden durch In-situ-IR-Lasertechnik direkt auf dem Diffraktometer erzeugt. Das erste Bismuthtriazid zeigt dabei eine stark durch Kristallpackungseffekte beeinflusste Struktur im Festkörper.⁹⁰⁾

Die Antimon-(III)-Amidinat-Komplexe des Typs $LSbF_2$ ($L = [tBuC(NiPr)_2]$ und $[tBuC(NDipp)_2]$) lassen sich durch Reaktion mit Me_3SiN_3 leicht in die entsprechenden Diazide überführen.⁹¹⁾

Die Synthese von NaOCP gelingt aus den Grundchemikalien $NaPH_2$ und CO . Erstaunlicherweise ist dieses Salz – ein Phosphoranalogon zu Natriumcyanat $NaOCN$ – bemerkenswert stabil im Gegensatz zum hochgradig instabilen HOCP. NaOCP könnte sich daher zu einem nützlichen Synthesebaustein in der phosphororganischen Chemie entwickeln.⁹²⁾ Neue und effiziente Wege ermöglichen ebenfalls den Zugang zu perfluorierten, chiralen, bidentaten Phosphoniten, die für die Katalyse viel versprechend sind. Ausgehend von technischem $(C_2F_3)_3PF_2$ lässt sich das für die Synthese benötigte Chlorobis(pentafluoroethyl)phosphan in guten Ausbeuten darstellen.⁹³⁾ Die Reaktion von Perfluoroalkylgrignard-Reagenzien mit PX_3 ($X = Cl, Br$), gefolgt von anschließender Hydrolyse, liefert einen einfachen Zugang zu Perfluoralkylphosphinsäuren. Oxidiert man diese mit H_2O_2 , so entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden Perfluoralkylphosphonsäuren.⁹⁴⁾ Einen eleganten Zugang zu Phosphininen des Typs (66) bietet die In-situ-Umlagerung eines 1-Diazoalkylphospholsulfids in Gegenwart von Triphenylphosphit. Als Zwischenstufe wird hier eine Phospholylcarbenspezies diskutiert. Trivalente Phosphole lassen sich ebenfalls thermisch umlagern, allerdings nicht zu den entsprechenden Phosphininen.⁹⁵⁾

Unerwartet verläuft die Reaktion des carbenstabilisierten P_2 IDipp:P-P-IDipp mit einem Über-

schuss an $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zum Boroni-umsalz $[\text{IDipp:P}(\mu\text{-BH}_2)\text{P:IDipp}]^+ [\text{B}_2\text{H}_7]^-$, das einen dreigliedrigen P_2B -Ring enthält. IDipp:P-P:IDipp erweist sich hierbei als ein neuartiger bidentater Ligand.⁹⁶⁾ Ein gemischtes P,S-Bis-Ylid reagiert mit einem Phosphoniumsalz unter Eliminierung von Diphenylsulfid zu einem bislang unbekanntem Phosphoniumkation (67), einem dreigliedrigen Heterocyclus mit gem-Bis-Ylidsubstituenten. Dieses Kation ist das erste isolobale Beispiel für ein Phosphirenylanion.⁹⁷⁾

Phosphanoxide reagieren mit silylsubstituierten Bromphosphoranaminen über eine ungewöhnliche Umlagerung zu O-Donor-stabilisierten Phosphoraniminikationen. Als Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion wird die Wanderung eines Phosphans und die gleichzeitige Übertragung einer Silylgruppe diskutiert.⁹⁸⁾ Phosphanoxide (R_3PO) lassen sich mit einem hochgeladenen Diphosphortrikation des Typs $[\text{P}_2\text{pyr}_3]^{3+}$ ($\text{pyr} = 3,5\text{-Dimethylpyrazol}$) effizient und quantitativ in Pyrazolylphosphoniumkationen $[\text{R}_3\text{Ppyr}]^+$ überführen. Als Nebenprodukt entsteht P_4O_6 , das durch Hydrolyse und Oxidation leicht in Phosphorsäure überführbar ist. Dieser Prozess bietet eine Möglichkeit, Phosphanoxide in kommerziell wertvolle phosphororganische Verbindungen umzuwandeln.⁹⁹⁾

Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften von 1,2-Dicarba-closo-dodecaboran(12) sind luft- und hy-

drolysestabile 1,2-Diphosphetane wie (68) in hohen Ausbeuten zugänglich. Die ersten 1,2-Bis(iodphosphanyl)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane(12) wurden durch Ringöffnungsreaktionen mit elementarem Iod erhalten.¹⁰⁰⁾

Mit Imidazolidin-2-iminatosubstituenten ist es möglich, ein Phosphinylradikal darzustellen. Im Vergleich zu dem ebenfalls isolierbaren Phosphinylradikal (69) mit einem Vanadium-Iminatoliganden ist die Spindichte am Phosphorkern wesentlich weniger delokalisiert. Der Imidazolidin-2-iminatoligand scheint daher für die Stabilisierung weiterer hauptgruppenelementzentrierter Radikale vielversprechend zu sein.¹⁰¹⁾

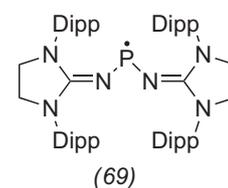
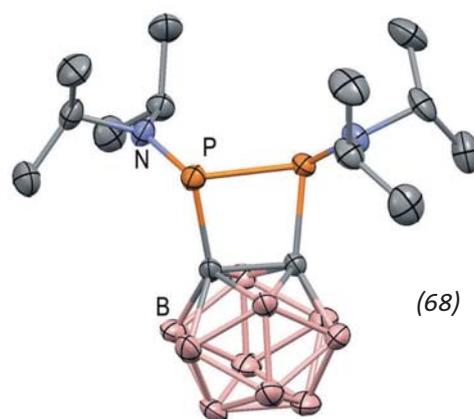
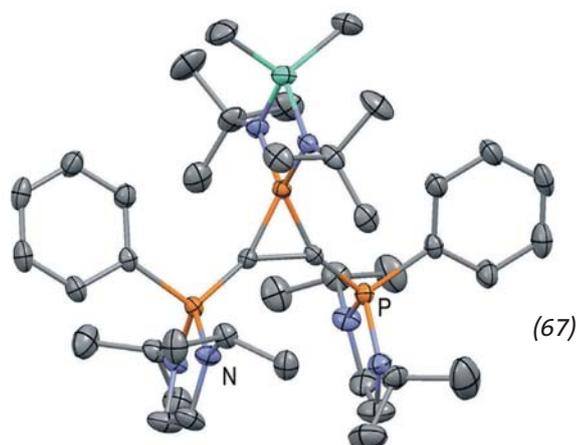
Die bei Raumtemperatur stabilen Diradikaloide $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3, \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) wurden ausgehend von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})]_2$ durch Umsetzung mit milden Reduktionsmitteln erhalten. Hierbei verhindern die sperrigen Reste eine Dimerisierung.¹⁰²⁾

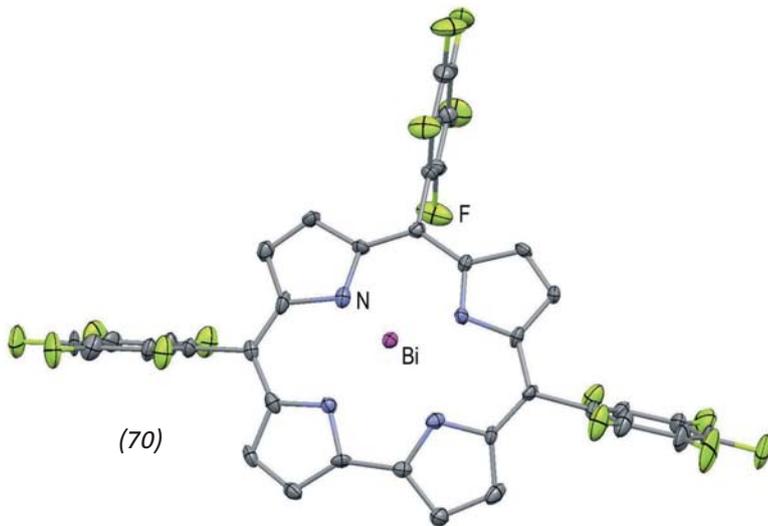
Das neuartige Heteroallen $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{AsMes}^*$ ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-Tri-iso-propylphenyl}$, $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$) lässt sich durch Dehalogenierung von $\text{Tip}(t\text{-Bu})\text{Ge}(\text{F})\text{-C}(\text{Br})=\text{AsMes}^*$ mit $t\text{-BuLi}$ darstellen. Dass es sich um kumulierte $\text{Ge}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{As}$ -Bindungen handelt, bewiesen Kristallstrukturanalyse und spektroskopische Methoden. Die Reaktionen mit MeOH und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien verlaufen regio- und chemoselektiv an der Ge-C -Doppelbindung.¹⁰³⁾

Neuartige Phosphankomplexe von Stibonium- und Stibendiumkationen entstehen durch die Reaktion von PMe_3 bzw. Me_2PPMe_2 mit SbCl_3 in Gegenwart von AlCl_3 als Lewis-Säure oder des Chloridabstraktionsreagens Me_3SiOTf . Diese Verbindungen sind strukturell vielfältig und geben der Chemie der schwereren Gruppe-15-Kationen neue Impulse.¹⁰⁴⁾ In Gegenwart der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wandelt sich das Azid $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{SbN}_3]$ in das Tetraazastibol $\text{Mes}^*\text{-N}_4\text{Sb}$ um. Zusätzlich dient die Lewis-Säure hier auch als Stabilisator, da das resultierende Addukt den N_4Sb -Ring zwischen dem großen Arylrest und der sperrigen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit kinetisch schützt.¹⁰⁵⁾

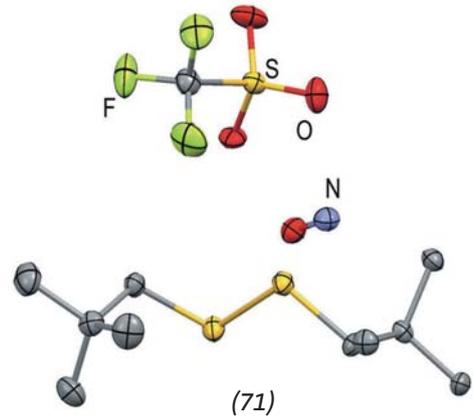
Durch eine effiziente Metallierungsreaktion lässt sich H_3TpFPC , ein 5,10,15-Tris-pentafluorphenylcorrol, mit $\text{Bi}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ in die Bismutspezies (70) überführen. Theoretische Untersuchungen sowie spektroelektrochemische Messungen lassen für dieses ungewöhnliche Corrolderivat photokatalytische Eigenschaften erwarten.¹⁰⁶⁾

Die rationale Synthese und strukturelle Charakterisierung weiterer Beispiele von Schwefelreichen Phosphorpolysulfiden – $\alpha\text{-P}_2\text{S}_7$ und $\beta\text{-P}_2\text{S}_7$ – gelingt durch die Reaktion von P_4S_3 mit Schwefel durch Zusatz katalytischer Mengen von wasserfreiem FeCl_3 . Hierbei bilden sich die für die Vulkanisierung typischen Polysulfidbrücken.





(70)



(71)

Obwohl umfangreiche Untersuchungen im System Phosphor-Schwefel bekannt sind, erhielt man nun erstmals Informationen zu Phosphorpolysulfiden.¹⁰⁷⁾ Ein weiteres Phosphorsulfid – γ -P₄S₆ – wurde ebenfalls strukturell untersucht.¹⁰⁸⁾

Das erste Beispiel eines Trifluorosulfatsalzes [Me₄N]⁺[SO₂F₃]⁻ erhält man durch die Reaktion von SO₂F₂ mit „nacktem Fluorid“ (Me₄NF). Die Verbindung wurde eingehend spektroskopisch charakterisiert. Quantenchemische Rechnungen unterstützen die Annahme, dass das Anion eine trigonal-bipyramidale Struktur mit C_{2v}-Symmetrie aufweist, bei dem zwei der drei Fluor-Substituenten axiale Positionen einnehmen.¹⁰⁹⁾

Die Reaktion von Di-*neo*-pentyl-disulfid mit NO⁺ liefert das erste Beispiel eines Disulfid-Nitrosonium-Addukts (71). Die Kristallstruktur sowie quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass es sich dabei um ein Charge-Transfer-Addukt handelt.¹¹⁰⁾

Zwei [Sb₄Se₄]-Käfige vom Realgartyp sind über einen [Sb₂Se₂]-Ring im ersten Sb-Se-heteronuklearen Polymerisation [Sb₁₀Se₁₀]²⁺ verknüpft. Dieses Kation wurde in einer Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur dargestellt. Quantenchemische Untersuchungen zeigen für das Kation primär kovalente Bindungsanteile mit variierenden ionischen Anteilen.¹¹¹⁾

Ein einfach aufgebauter, zwölfgliedriger C-Se-Heterocyclus mit vier Se-Se-Einheiten bildet sich bei der Reaktion von sekundären Aminen mit Woollins-Reagens. Ein polares Lösungsmittel wie Dichlormethan ist für die Bildung des Rings, die über intermediäres Diselenoat verläuft, nötig.¹¹²⁾

Auch bei den Halogeniden gibt es Neues. So bindet ein zweizähliger Bromimidazoliophan-Rezeptor in konkurrierendem wässrigem Medium selektiv Bromidionen über kooperative konvergente Halogenbrücken zwischen den Bromidionen und den Bromatomen des Rezeptors.¹¹³⁾ Mit [C₄Mpyr]₂[Br₂₀] (C₄Mpyr: *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium) wurde das erste dreidimensionale Polybromidnetzwerk mit diskreten [Br₂₀]²⁻-Einheiten hergestellt. Die Verbindung entstand durch Synthese in ionischen Flüssigkeiten und hat mit 18:2 das bisher höchste Br⁰/Br⁻-Verhältnis.¹¹⁴⁾

Die schonende Hydrolyse von XeF₄ bei 0 °C in 2 M H₂SO₄ liefert das bisher noch fehlende Xe^{IV}-Oxid, XeO₂. Aus Raman-spektroskopischen Untersuchungen sowie aus ^{16/18}O-Isotopenanreicherungsexperimenten lässt sich auf eine ausgedehnte polymere Struktur für XeO₂ im Festkörper schließen. Die lokale Symmetrie ist gemäß dem VSEPR-Formalismus quadratisch-planar (AX₄E₂), wobei jedes Xenonatom durch vier verbrückende Sauerstoffatome koordiniert ist.¹¹⁵⁾

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, Jahrgang 1974, ist Emmy-Noether-Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Münster. Er studierte an der LMU



München und promovierte dort bei Thomas Klapötke im Jahr 2005. Seine Promotionsschrift 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) T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2011, 123, 6796–6799.
- 2) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, G. M. Robertson, S. D. Robertson, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8525–8528.
- 3) H. Li, L. J. Hope-Weeks, C. Krempner, *Chem. Commun.* 2011, 47, 4117–4119.
- 4) B. Carlson, A. J. A. Aquino, L. J. Hope-Weeks, B. Whittlesey, B. McNerney, W. L. Hase, C. Krempner, *Chem. Commun.* 2011, 47, 11089–11091.
- 5) J.-N. Chotard, W. S. Tang, P. Raybaud, R. Janot, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 12302–12309.
- 6) H. P. Nayek, N. Arleth, I. Trapp, M. Löble, P. Oña-Burgos, M. Kuzdrowka, Y. Lan, A. K. Powell, F. Breher, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 10814–10819.
- 7) A. A. Fyfe, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7922–7926.
- 8) W. Uhl, D. Kovats, M. Layh, A. Hepp, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 13553–13561.
- 9) J. Bacsá, R. J. Less, H. E. Skelton, Z. Soracevic, A. Steiner, T. C. Wilson, P. T. Wood, D. S. Wright, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8429–8432.
- 10) S. Kriech, R. Kretschmer, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6960–6963.
- 11) R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2011, 637, 67–74.
- 12) W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2011, 637, 1702–1710.
- 13) S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem.* 2001, 123, 4242–4246.
- 14) C. Lichtenberg, P. Jochmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5872–5875.
- 15) P. Bellham, M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Chem. Commun.* 2011, 47, 9060–9062.
- 16) O. Michel, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4964–4967.
- 17) O. Michel, S. König, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 11857–11867.
- 18) R. T. Boeré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem.* 2011, 123, 572–575.
- 19) M. Fete, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4123–4131.
- 20) B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, T. Bauer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3238–3251.
- 21) A. Das, A. Hübner, M. Weber, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* 2011, 47, 11339–11341.
- 22) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11058–11061.
- 23) N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10628–10631.
- 24) H. Braunschweig, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4081–4084.
- 25) X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Chem. Commun.* 2011, 47, 3748–3750.
- 26) A. Y. Timoshkin, I. V. Kazakov, A. S. Lisovenko, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9039–9044.
- 27) G. R. Whittell, I. Manners, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10470–10472.
- 28) S. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W. S. Willis, C. Kingodu, S. L. Suib, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 783–792.
- 29) S. B. Kalidindi, D. Esken, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 6594–6597.
- 30) J. J. Sabatini, J. C. Poret, R. N. Broad, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4720–4722.
- 31) B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8550–8553.
- 32) C. I. Someya, S. Inoue, C. Präsang, E. Irran, M. Driess, *Chem. Commun.* 2011, 47, 6599–6601.
- 33) Y. Wang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2868–2871.
- 34) D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* 2011, 47, 6650–6642.
- 35) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4801–4804.
- 36) J. Guilleme, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Angew. Chem.* 2011, 123, 3568–3571.
- 37) E. Tsurumaki, S. Hayashi, F. S. Tham, C. A. Reed, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11956–11959.
- 38) Y. Zhang, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* 2011, 123, 965–967.
- 39) Y. Zhang, H. Gao, Y.-H. Joo, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9726–9734.
- 40) C. J. Snyder, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9210–9212.
- 41) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8546–8549.
- 42) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4011–4014.
- 43) W. Uhl, E. Hagemeier, M. Layh, B. Rezaei-rad, J. Kösters, E.-U. Würthwein, N. Ghavtadze, W. Massa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 1733–1743.
- 44) W. Uhl, T. Abel, E. Hagemeier, A. Hepp, M. Layh, B. Rezaei-rad, H. Luftmann, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 325–335.
- 45) S. Harder, J. Spielmann, *Chem. Commun.* 2011, 47, 11945–11947.
- 46) W. Uhl, M. Voß, J. Müller, K. Seubert, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 7852–7857.
- 47) C. A. Caputo, Z. Zhu, Z. D. Brown, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* 2011, 47, 7506–7508.
- 48) H. Fahlquist, D. Noreús, S. Callaer, W. I. F. David, B. C. Hauback, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14574–14577.
- 49) I. Peckermann, G. Rabe, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* 2011, 47, 5061–5063.
- 50) S. M. Ibrahim Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8504–8507.
- 51) S. M. Ibrahim Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 777–779.
- 52) S. M. Ibrahim Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* 2011, 47, 6987–6989.
- 53) M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9763–9766.
- 54) T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 5773–5775.
- 55) W. S. Woodul, E. Carter, R. Müller, A. F. Richards, A. Stasch, M. Kaupp, D. M. Murphey, M. Driess, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10074–10077.
- 56) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14562–14565.
- 57) A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 10979–10984.
- 58) E. McDonald, L. Doyle, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, A. Decken, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11676–11679.
- 59) D. Kurzbach, A. Sharma, D. Sebastaini, K. W. Klinkhammer, D. Hinderberger, *Chem. Sci.* 2011, 2, 473–479.
- 60) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 5632–5635.
- 61) N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudé, A. Castel, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5464–5467.
- 62) C. Schrenk, A. Kubas, K. Fink, A. Schnepf, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7411–7415.
- 63) C. Schenk, A. Kracke, K. Fink, A. Kubas, W. Klopfer, M. Neumaier, H. Schnöckel, A. Schnepf, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2518–2524.
- 64) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschke, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7936–7939.
- 65) F. S. Kocak, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4858–4863.
- 66) S. Stegmaier, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19758–19768.
- 67) C. Nickl, K. Eichele, D. Joosten, T. Langer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, U. Englert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* 2011, 133, 5886–5889.
- 68) V. Y. Lee, K. McNeice, Y. Ito, A. Sekiguchi, *Chem. Commun.* 2011, 47, 3272–3274.
- 69) K. Suzuki, T. Matsuoka, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19710–19713.
- 70) O. T. Summerscales, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11960–11963.
- 71) J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18622–18625.



- 72) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Organometallics* 2011, 30, 2044–2050.
- 73) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8874–8876.
- 74) S. Khan, R. Michel, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stalke, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11990–11993.
- 75) S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17889–17894.
- 76) S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12311–12316.
- 77) M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, L. Beneš, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 450–454.
- 78) M. Bouška, L. Dostál, F. de Proft, A. Růžička, A. Lyčka, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 455–459.
- 79) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12478–12481.
- 80) S. Inoue, W. Wang, C. Präsang, M. Asay, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2868–2871.
- 81) S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2370–2373.
- 82) S. Inoue, J. D. Epping, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8514–8517.
- 83) M. Rahm, S. V. Dvinskikh, I. Furo, T. Brinck, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1177–1180.
- 84) T. M. Klapötke, F. A. Martin, J. Stiersdorfer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4313–4316.
- 85) T. M. Klapötke, D. G. Piercey, J. Stiersdorfer, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 13068–13077.
- 86) X. Zeng, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 11235–11241.
- 87) X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 895–905.
- 88) X. Zheng, H. Beckers, E. Bernhardt, H. Willner, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 8679–8684.
- 89) R. Haiges, J. A. Boatz, J. M. Williams, K. O. Christe, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8990–8995.
- 90) S. Schulz, B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* 2011, 47, 3401–3403.
- 91) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4914–4920.
- 92) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8570–8574.
- 93) S. A. Hayes, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, J. Bader, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3968–3976.
- 94) A. I. Hosein, X. F. Le Goff, L. Ricard, A. J. M. Caffyn, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 1484–1490.
- 95) H. Chen, J. Li, H. Wang, H. Liu, Z. Duan, F. Matthey, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 1540–1543.
- 96) Y. Wang, Y. Xie, M. A. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* 2011, 47, 9224–9226.
- 97) N. Dellus, T. Kato, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 7949–7951.
- 98) M. Bendle, K. Huynh, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10292–10302.
- 99) K.-O. Feldmann, S. Schulz, F. Klotter, J. J. Weigand, *Chem. Sus. Chem.* 2011, 4, 1805–1812.
- 100) A. Kreienbrink, M. B. Sárosi, E. G. Rys, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4798–4800.
- 101) O. Back, B. Donnadiem, M. v. Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* 2011, 2, 858–861.
- 102) T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9136–9140.
- 103) D. Ghereg, N. Saffon, J. Escudé, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2366–2369.
- 104) S. S. Chitnis, B. Peters, E. Conrad, N. Burford, R. MacDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* 2011, 47, 12331–12333.
- 105) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5327–5331.
- 106) L. N. Reith, M. Stiftinger, U. Monkowius, G. Knör, W. Schöfberger, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6788–6797.
- 107) T. Rödl, R. Wehrich, J. Wack, J. Senker, A. Pfizner, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11188–11192.
- 108) R. Rödl, A. Pfizner, Z. Anorg. Allgem. Chem. 2011, 637, 1507–1510.
- 109) C. Hohenstein, D. Kadzimirsz, R. Ludwig, A. Kornath, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 925–929.
- 110) B. Mueller, T. T. Takaluoma, R. S. Laitinen, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4970–4977.
- 111) E. Ahmed, A. Isaeva, A. Fiedler, M. Haft, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 6847–6852.
- 112) G. Hua, J. M. Griffin, S. E. Ashbrook, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4209–4212.
- 113) A. Caballero, N. G. White, P. D. Beer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1885–1888.
- 114) M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5073–5077.
- 115) D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6265–6269.

Für Neugierige:

Der GDCh-Newsletter



Nützliche Informationen aktuell im 2-Wochen-Rhythmus.

Lesen und bestellen Sie den Newsletter hier:
www.gdch.de/newsletter