

Anorganische Chemie 2012

Hauptgruppenelemente: Neue Synthesestrategien, ungewöhnliche Bindungssituationen und vollständige katalytische Kreisprozesse – Koordinationschemie: Gold als überraschendes Element und metallhaltige, supramolekulare Systeme gewinnen an Komplexität – Bioanorganik: Mechanismen von Metalloenzymen und Aktivierung von Sauerstoff

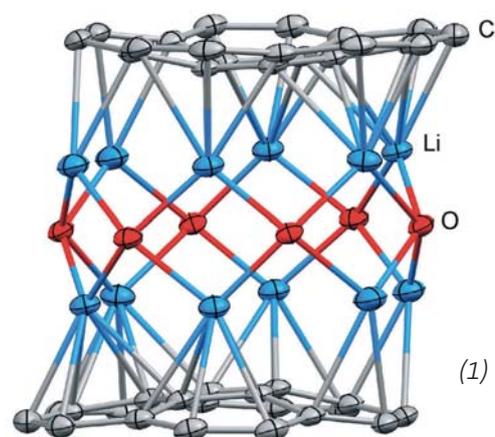
Anorganische Molekülchemie

Alkali- und Erdalkalielemente

◆ Die Untersuchung der Aggregation von Organolithiumverbindungen in Lösung stellt seit jeher eine Herausforderung dieser so essenziellen Substanzklasse dar. Die Analyse der quadrupolaren ^7Li -Restkopplung von Proben in mit deuterierten Lösungsmitteln gequollenen, schwach vernetzten Polystyrolgelen liefert Erkenntnisse über den Aggregationszustand von Organolithiumverbindungen. Bei symmetrischen, höher aggregierten Spezies mittelt sich der effektive Feldgradient zu Null, so dass keine ^7Li -Quadrupolaufspaltung beobachtet wird. Bei Monomeren und Dimeren hingegen ist diese in der Regel in den Gelen gut nachzuweisen.¹⁾ Einen strukturell faszinierenden Pentadecker-Komplex (1) ergibt die Reduktion von Corannulen, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, mit Lithium in Diethylen glykoldimethylether. Durch eine lithiuminduzierte Spaltung des Lösungsmittels bilden sich Alkoxide, die mit den Lithiumionen einen zentralen $\text{Li}_6(\text{OR})_6\text{Li}_6$ -Cluster bilden, den zwei vierfach reduzierte Corannulen-Einheiten umschließen. Acht der zwölf Lithiumkationen sind dabei η^6 an die aromatischen Polyzyklen gebunden. Die restlichen vier Lithiumkationen liegen, wie erwartet, nicht über jeweils einem Zentrum der fünf

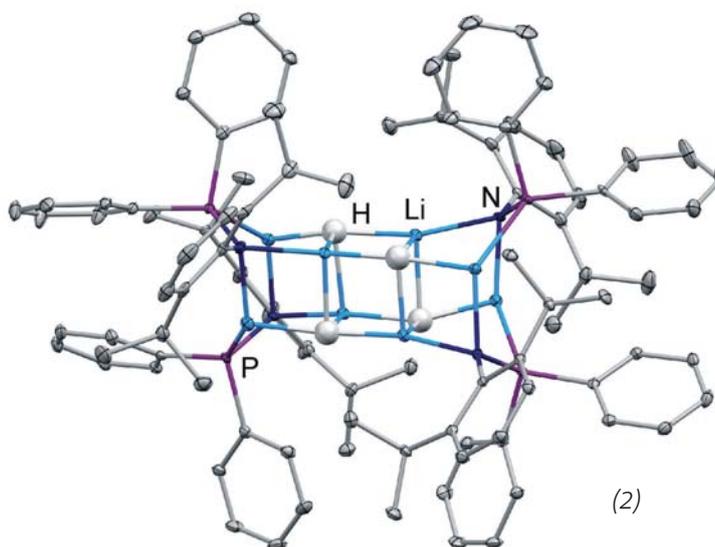
C_6 -Einheiten der Corannulen-Tetraanionen, sondern sind nach außen verschoben und zeigen somit einen η^2 -Koordinationsmodus. Die Lithium-Lithium-Abstände in der zentralen $\text{Li}_6(\text{OR})_6\text{Li}_6$ -Einheit sind mit lediglich 2,48 bis 2,53 Å zwischen den Li_6 -Ringen sehr kurz. Innerhalb der beiden Li_6 -Ringe beobachtet man Abstände von 2,77 bis 2,90 Å.²⁾

Neues gibt es auch zur Solvatation der Kationen des Natriums und Kaliums mit Helium: Hochauflösende, massenspektrometrische Untersuchungen an ionisierten, alkalimetalldotierten Heliummikrotropfen zeigen für solvatisierte Kaliumkationen K^+He_n eine deutliche Präferenz für $n=2$ sowie $n=12$. Für



(1)

die Na^+He_n -Spezies beobachtet man ebenfalls eine Häufung für $n=2$. Allerdings zeigt sich im Gegensatz zu K^+ ein signifikanter Abfall zu Assoziaten nach $n=6$ hin. Die spektrale Verteilung korreliert mit dissoziationsenergiebasierten Vorhersagen.³⁾



(2)

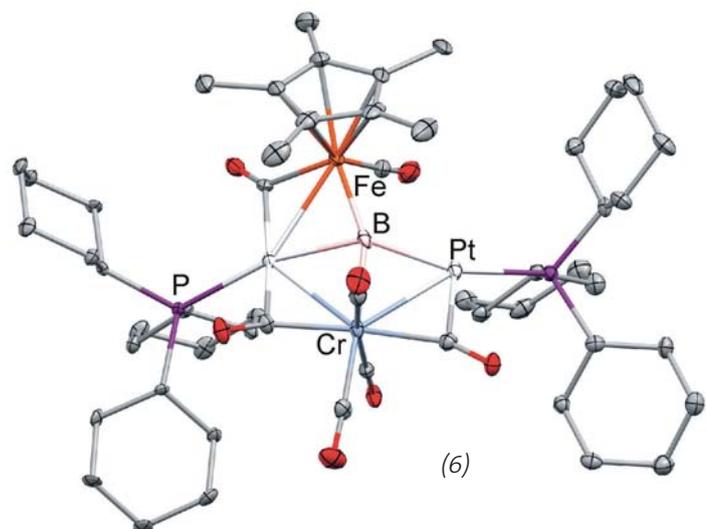
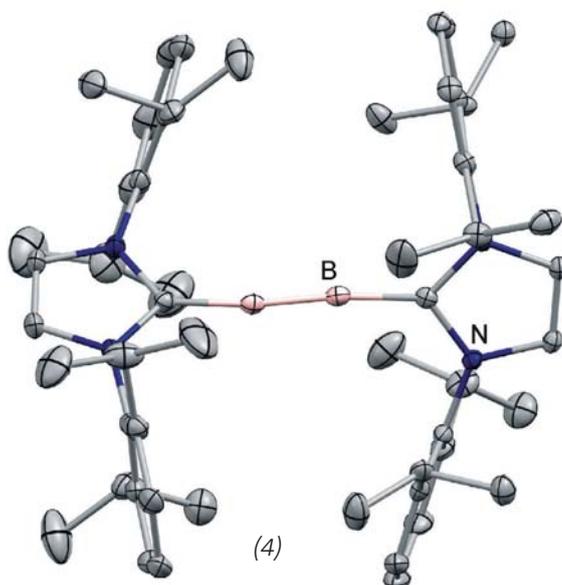
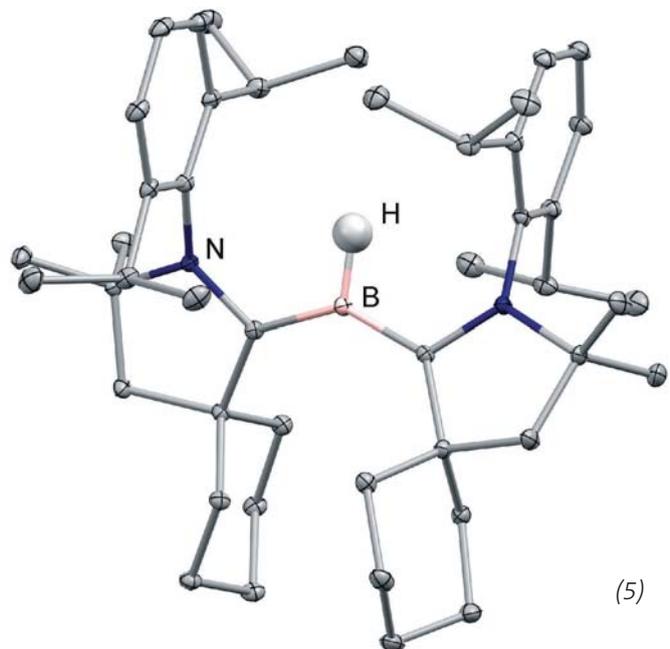
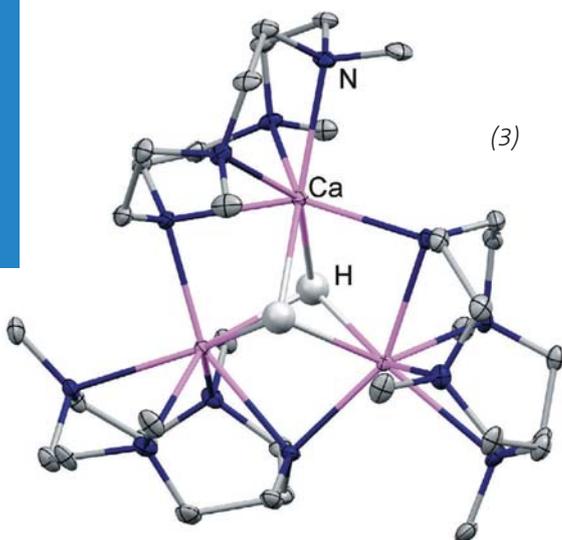


Gute Löslichkeiten in organischen Solventien zeigen eine Reihe neuartiger Alkali- und Erdalkalimetallhydridkomplexe. Beispiele hierfür sind unter anderem der Lithiumhydridkomplex $[(\text{DippNPPH}_2)\text{Li}]_4(\text{LiH})_4$ ((2), $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}$), der eine würfelförmige $(\text{LiH})_4$ -Einheit als zentrales Strukturmotiv enthält,⁴⁾ sowie der kationische $[(\text{Me}_3\text{TACD})_3\text{Ca}_3(\mu_3\text{-H})_2]^+$ -Cluster ((3), $\text{Me}_3\text{TACD} = 1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-dodekan}$).⁵⁾ In beiden Fällen dienten bei der Synthese phenylierte Silane als Hydridquellen.

Die Umsetzung des *N*-heterocyclischen Carbenkomplexes von Berylliumdichlorid, IDipp:BeCl_2 ($\text{IDipp} = \text{:C}(\text{N}(\text{Dipp})\text{CH}_2)_2$), mit Lithiumborhydrid liefert das entsprechende Beryllium-bis-borhydrid-Derivat $\text{IDipp:Be}(\text{BH}_4)_2$. In diesem Komplex liegt das Be-Atom fünf-fach koordiniert vor, wobei die Be-H-Abstände zwischen 1,53 und 1,59 Å betragen.⁶⁾

⁹Be- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von BeF_2 in flüssigem Ammoniak zeigen, dass die BeF_2 -Einheit erhalten bleibt, und sich nicht wie bislang angenommen diskrete

$[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - und $[\text{BeF}_4]^{2-}$ -Spezies bilden. Die im Festkörper beobachtete Struktur des $[\text{BeF}_2(\text{NH}_3)_2]$ bestätigt die NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die in flüssigem Ammoniak schwerlöslichen Salze BeF_2 und NH_4F reagieren zu kristallinem $[(\text{NH}_4)\text{NH}_3][\text{BeF}_3(\text{NH}_3)]$, das ebenfalls Be-F-Bindungen aufweist.⁷⁾ Das beim Zünden intensiv rot leuchtende Strontiumsalz des 1-Methyl-5-nitriminotetrazols zeigt hervorragende pyrotechnische Eigenschaften und ist den konventionellen Perchloratsystemen in Bezug auf Sicherheit und Leuchteigenschaften überlegen.⁸⁾



Elemente der 13. Gruppe

◆ Spektakuläre Ergebnisse gab es in der Chemie der Gruppe 13. So gelang nun die Synthese und Isolierung der bei Raumtemperatur stabilen, tiefgrünen Verbindung $IDipp:BB:IDipp$ (4). Diese molekulare Verbindung weist eine Bor-Bor-Dreifachbindung (1,45 Å) auf. Der Bor-Bor-Abstand ist kürzer als im Diboren $IDipp:B(Br)=B(Br):IDipp$ (1,55 Å).⁹⁾

Den Doppelbindungscharakter der B-B-Bindung im carbenstabilisierten Diboren $IME:DurB=BDur:IME$, ($IME = :C(N(Me)CH)_2$) bestätigt die Synthese eines η^2 -side-on-Komplexes mit Silberchlorid.¹⁰⁾ Der stabilisierende Einfluss eines cyclischen Alkylaminocarbens (CAAC) ermöglicht die Darstellung von $(CAAC)_2BH$ (5), das gegenüber Trifluormethansulfonsäure als Base unter Bildung des Kations $[(CAAC)_2BH_2]^+$ reagiert. Diese Verbindung enthält ein elektronenreiches Boratom in der formalen Oxidationsstufe +1 und ergibt durch Reaktion mit $GaCl_3$ das entsprechende Radikalkation.¹¹⁾ Quantenchemische Untersuchungen bestätigen die Verwandtschaft von $(CAAC)_2BH$ zu den isoelektronischen Carbonen L_2C und Nitrenen $[L_2N]^+$.

Die Umsetzung von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit der

19-Valenzelektronen-Spezies Cp^*_2Co liefert das Radikalanion $[MesBC_4Ph_4]^-$ als sein $[Cp^*_2Co]^+$ -Salz. Es lässt sich durch Reduktion mit zwei Äquivalenten KC_8 in das Dianion $[MesBC_4Ph_4]^{2-}$ überführen.¹²⁾ Aus der Umsetzung von donorfreiem 9,10-Dithio-funktionalisierten Anthracen mit $[B(Cl)NMe_2]_2$ resultiert ein Borapropellan mit einer verbrückenden Diboran-Einheit (1,73 Å) in guten Ausbeuten.¹³⁾

Eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie findet sich in der Bor-Übergangsmetallverbindung (6). Darin liegt das zentrale Boratom vierfach koordiniert und planar vor.¹⁴⁾

Eine unterschiedliche Bindungssituation zeigen die Übergangsmetallkomplexe $[M\{BH(hpp)\}_2(CO)_4]$ ($M = Cr, Mo, W$; hpp: Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidin) und $[M\{BH(hpp)\}_2Cl]$ ($M = Rh, Ir$). Gruppe-6-Metalle binden an den Diboranliganden in erster Linie über die Wasserstoffatome. Die Rhodium- und Iridiumkomplexe koordinieren direkt an der B-B-Einheit. Dies lässt sich daher als erster Schritt der oxidativen Addition an diese interpretieren.¹⁵⁾

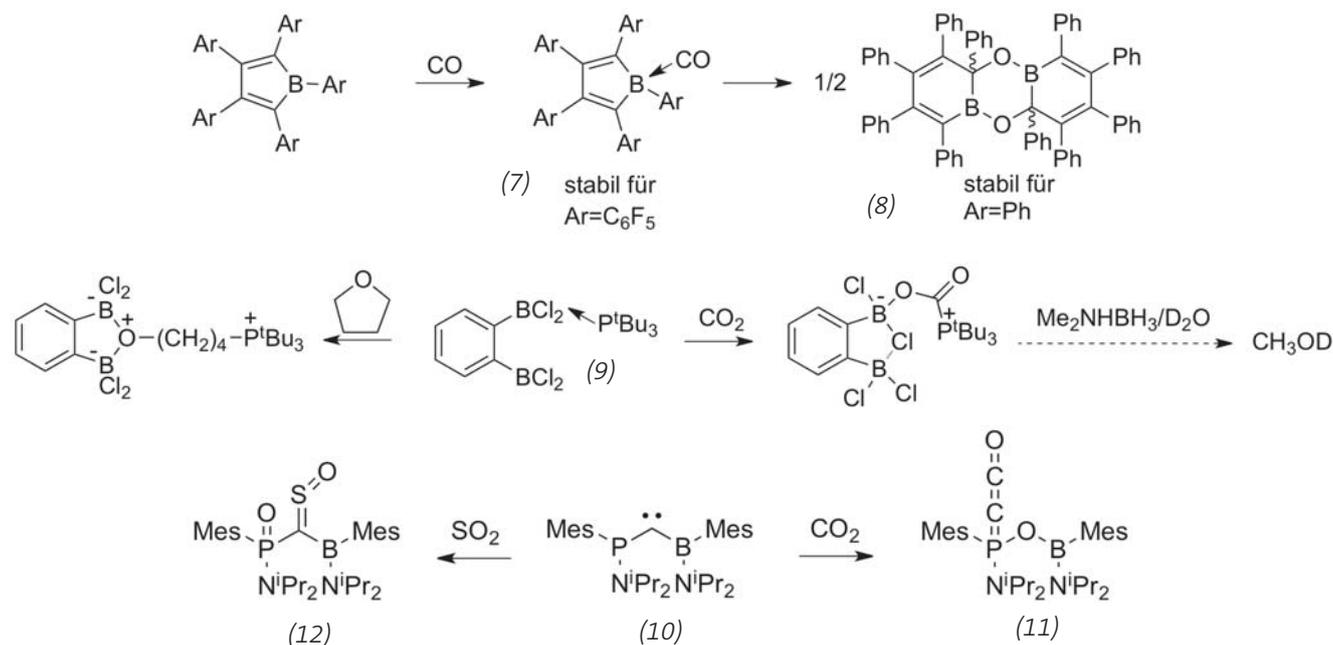
Eine Quelle für Indium in der Oxidationsstufe +I ist die erstmals dargestellte Verbindung $[In(C_6H_5F)_2][In(C_6H_5F)_3]_2[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_3$. In

der Umsetzung mit Triphenylphosphan wird die Verbindung $[In_2(Ph_3P)_7][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ erhalten – das erste Beispiel für einen Phosphankomplex einer Indium(I)-Verbindung.¹⁶⁾

Das perfluorierte Pentaphenylborol $F_5C_6BC_4(C_6F_5)_4$ liefert einen stabilen Komplex (7) in der Reaktion mit Kohlenmonoxid. Die B-CO-Distanz (1,61 Å) ist darin etwas länger als die B-C₆F₅-Bindung (1,59 Å). Die leicht verkürzte C-O-Bindung (1,12 Å) im Vergleich zum freien CO deutet auf eine σ -Hinbindung und die Abwesenheit von π -Rückbindung hin. Das entsprechende phenylsubstituierte Derivat reagiert dagegen unter Einschub der CO-Gruppe in den Borolring gefolgt von einer Dimerisierung (8).¹⁷⁾

Zur Reihe der FLP-Verbindungen (FLP: frustriertes Lewis-Paar) gehört das Bis-Boran $C_6H_4-1,2-(BCl_2)_2^tBu_3P$ -Addukt (9), das mit THF und CO_2 reagiert. Das CO_2 -Insertionsprodukt kann durch Reaktion mit Me_2NHBH_3 gefolgt von einem Hydrolyseschritt mit D_2O direkt zu d_1 -Methanol umgesetzt werden und eröffnet damit eine Möglichkeit zur direkten Umwandlung von CO_2 in CH_3OH .¹⁸⁾

Das Boryl(phosphanyl)carben $Mes(^iPr_2N)PCBMes(N^iPr_2)$ (10)



reagiert mit CO_2 zu einem Phosphacummulen (11). Die Reaktion mit SO_2 führt zu einem Sulfin unter gleichzeitiger Oxidation des Phosphoratoms (12).¹⁹⁾

Die Kombination von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führt zu einem Addukt, das in Gegenwart von H_2 die

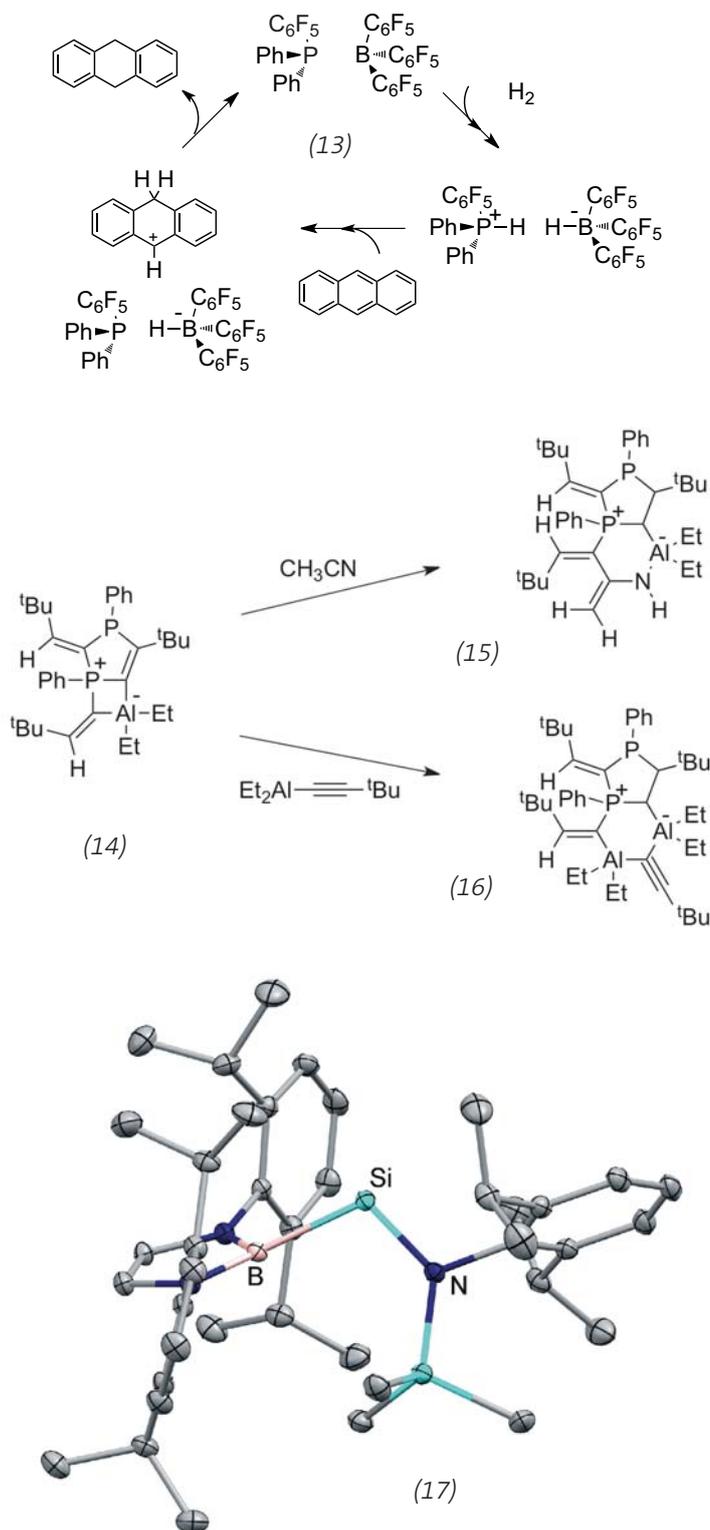
direkte Hydrogenierung von polycyclischen Aromaten erlaubt. Dabei bilden sich die Produkte analog zur Birch-Reduktion. Im ersten Schritt reagiert Wasserstoff unter Bildung des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]$ -Salzes. In den folgenden Protonen- und Hydridübertragungsschritten

entsteht der entsprechende Kohlenwasserstoff unter Rückbildung des FLPs $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}_2 / (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ (13).²⁰⁾

Das Phosphanylalan $(\text{Mes}_2\text{P})(\text{tBu}_2\text{Al})\text{C}=\text{CPhH}$ reagiert mit Alkalimetallhydriden zu leicht löslichen Komplexen, die eine neuartige Gruppe von Addukten eines FLPs mit Ionenpaaren darstellen. Die Alkalimetallhydridkomplexe reduzieren hoch selektiv Triphenylchlorosilan zu Triphenylsilan unter Bildung eines Äquivalents des entsprechenden Alkalimetallchlorids MCl . Sie ermöglichen so einen cleveren phasentransferbasierten Weg zur Reduktion von Chlorsilanen mit Alkalimetallhydriden.²¹⁾

Das dimere Lewis-Paar $[\text{H}(\text{tBu})\text{C}=\text{C}(\text{AlEt}_2)(\text{PPh}(\text{CC}^t\text{Bu}))]_2$ lagert thermisch in einen Bicyclus (14) um, der sowohl mit $\text{Et}_2\text{AlC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ als auch mit Acetonitril unter Ringerweiterung zu den neuartigen bicyclischen Verbindung (15) und (16) reagiert.²²⁾

Die Addition an Alkine beobachtet man ebenfalls in der Umsetzung von 1,2-Bis(arylimino)acenaphthen-(bian)-basierten Dialanen und Digalanen. Dabei bilden sich bicyclische Strukturen, in der ein cis-Alken an das Al- bzw. Gasowie ein benzyliches Kohlenstoffatom unter Ausbildung von Fünfringen bindet.²³⁾ Mechanistische Studien zeigten, dass die Addition des Ga^{I} -Dimeren $(\text{Ter}^{\text{IPrt}}\text{Ga})_2$ an Olefine wie Cyclopentadien, Cyclooctatetraen oder Norbornadien, tatsächlich über eine Diels-Alder-analoge Umsetzung stattfindet, die den Woodward-Hoffmann-Regeln folgt. Strikt monomere Ga^{I} -Terphenylverbindungen hingegen reagieren mit den gleichen Substraten unter identen Bedingungen nicht.²⁴⁾



Elemente der 14. Gruppe

◆ Zwei Arbeitsgruppen berichteten über die Darstellung von bisher unbekanntem, acyclischen, zweifach koordinierten Silylenen. Die Umsetzung von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiCl}_3$

liefert mit dem im Überschuss eingesetzten Lithiumreagenz $\text{LiB}\{\text{N}(\text{Dipp})\text{CH}\}_2$ die Verbindung (17). Hier beträgt der N-Si-B-Winkel $109,7^\circ$, die Si-N- und Si-B-Abstände sind 1,73 und $2,07 \text{ \AA}$. Das Silylen reagiert unter milden Bedingungen mit H_2 unter Insertion.²⁵⁾

Das schwefelsubstituierte Silylen $(\text{Ter}^{\text{Me}6\text{S}})_2\text{Si}$ ((18), $\text{Ter}^{\text{Me}6} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-Mes}_2$) entsteht durch Reduktion von $(\text{Ter}^{\text{Me}6\text{S}})_2\text{SiCl}_2$ mit der Mg^{I} -Verbindung $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{Mes})\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}\}_2$. Der S-Si-S-Winkel beträgt lediglich $90,5^\circ$. Die Si-S-Abstände betragen $2,16 \text{ \AA}$. Die Verbindung $(\text{Ter}^{\text{Me}6\text{S}})_2\text{Si}$ reagiert bereitwillig mit Alkylhalogeniden unter Insertion, zeigt allerdings keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff.²⁶⁾

Das Iminosilylen (19) ist im Festkörper nicht strikt zweifach koordiniert, sondern zeigt eine leicht unsymmetrische η^2 -Interaktion mit dem Cp^* -Ring. Der Si-N-Abstand beträgt dabei $1,69 \text{ \AA}$, die Si-C-Bindungslängen betragen $2,12$ sowie $2,22 \text{ \AA}$.²⁷⁾

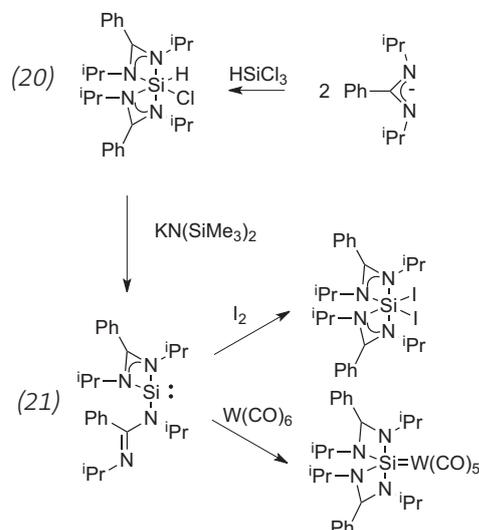
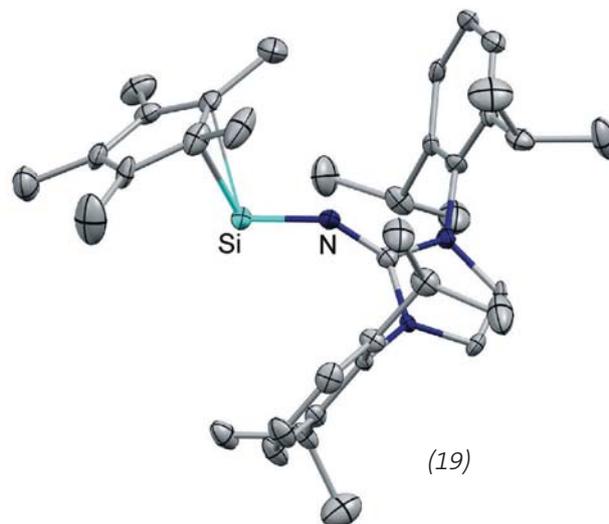
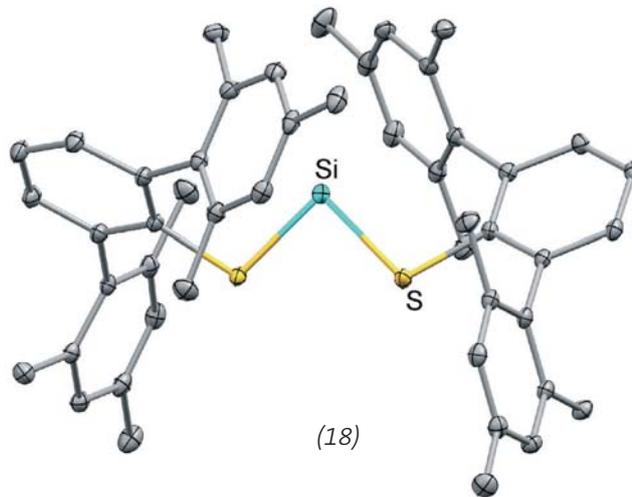
Die Reaktion des sterisch vergleichsweise wenig anspruchsvollen Amidinats $\text{Li}[\text{N}(\text{iPr})\text{CPhN}(\text{iPr})]$ mit Silicichloroform HSiCl_3 resultiert in einer hexakoordinierten Siliciumspezies (20). Wird diese mit Kalium(bis(trimethylsilyl)amid) umgesetzt, entsteht eine Silicium(II)-Spezies (21). Ein zwei- und ein einzähniger Amidinatligand stabilisieren diese. Die Umsetzung mit Wolframhexacarbonyl führt zu einem Wolfram-Silylenkomplex mit zwei bidendaten Amidinatgruppen. Die Oxidation mit Iod liefert die hexakoordinierte $[\text{N}(\text{iPr})\text{CPhN}(\text{iPr})]_2\text{Si}_2$ -Verbindung.²⁸⁾

Ebenfalls zum ersten Mal gelang die Synthese eines Germaketons (22), in dem das Germaniumatom strikt dreifach koordiniert ist. Ermöglicht wurde die Synthese durch den sterisch anspruchsvollen Eind-Liganden ($\text{Eind} = 1,1,3,3,5,5,7,7\text{-Octaethyl-s-hydrindacen-4-yl}$) und Me_3NO als Oxidationsmittel.²⁹⁾

Ausgehend vom carbenstabilisierten Dichlorsilylen $\text{IDipp}:\text{SiCl}_2$ wurde mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als an den Sau-

erstoff koordinierende Lewis-Base erstmals ein Donor-Akzeptorstabilisiertes Silaformylchlorid $\text{IDipp}:\text{HSiCl}(\text{=O})\rightarrow\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ syn-

thetisiert. Die Si=O-Bindungslänge beträgt $1,57 \text{ \AA}$ und der B-O-Abstand ist mit $1,49 \text{ \AA}$ relativ kurz.³⁰⁾



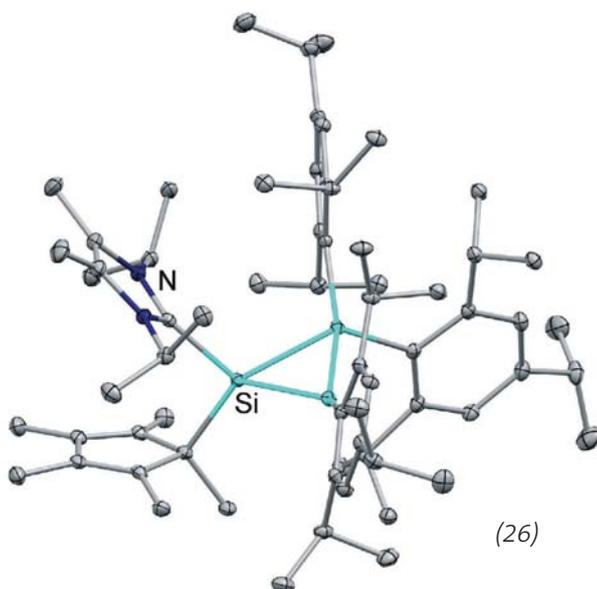
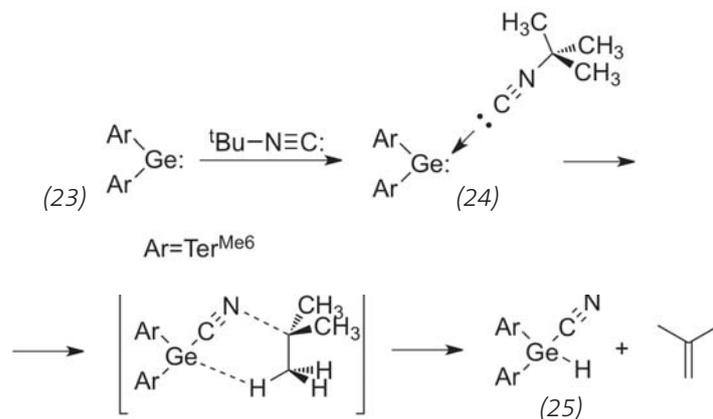
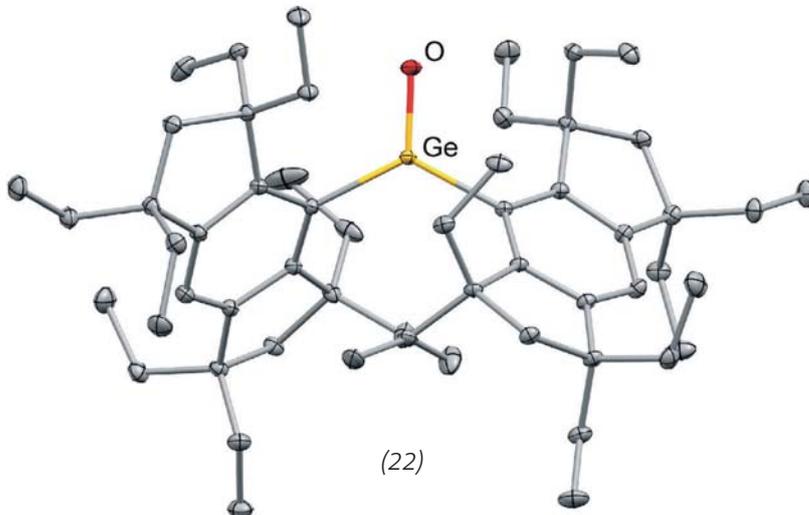
Die Umsetzung des Germylens $(\text{Ter}^{\text{Me6}})_2\text{Ge}$ (23) mit tert-Butylnitril liefert einen Isonitrilkomplex (24), der eine signifikant zu geringeren Wellenzahlen verschobene

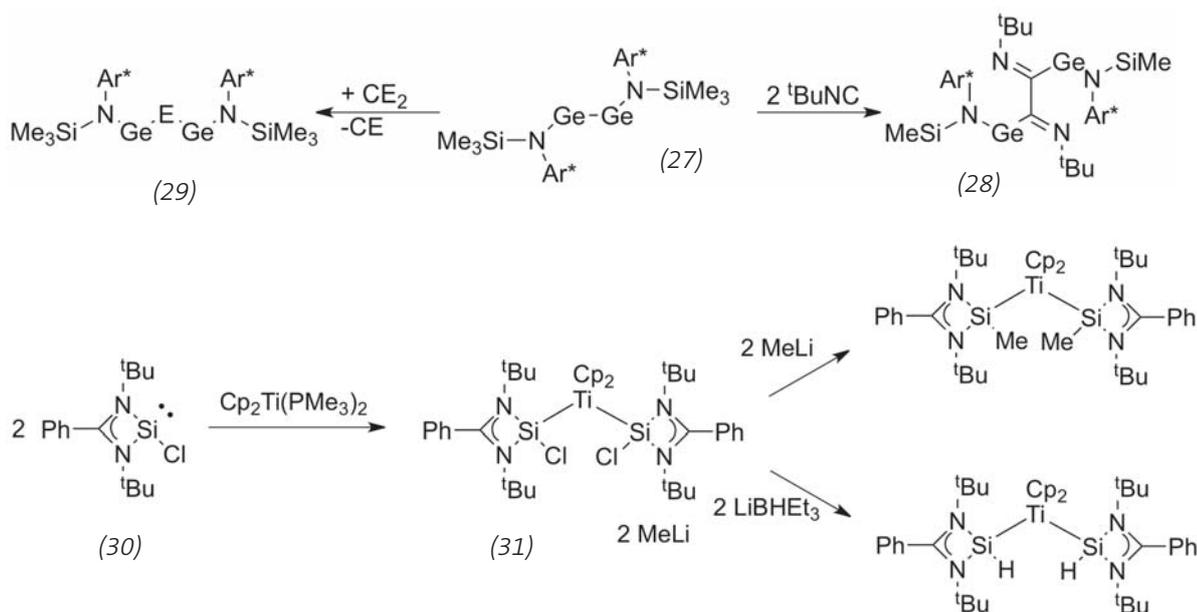
C-N-Streckschwingung aufweist. Die Ursache dafür ist eine starke $n-\pi^*$ -Rückbindung; sie erklärt das thermolabile Verhalten der Verbindung. Unter Erwärmen lagert es in

$(\text{Ter}^{\text{Me6}})_2\text{Ge}(\text{H})\text{CN}$ (25) um und eliminiert dabei Isobuten.³¹⁾

Ein ähnlicher Mechanismus scheint auch eine Rolle bei der Bildung des Disilens $(\text{Dsi}_2^{\text{iPrSi}})(\text{NC})\text{Si}=\text{Si}(\text{CN})(\text{Si}^{\text{iPrDsi}})_2$ ($\text{Dsi} = \text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$) zu spielen. Dieses bildet sich ebenfalls neben Isobuten sowie $(\text{Dsi}_2^{\text{iPrSi}})(\text{NC})(\text{H})\text{Si}-\text{Si}(\text{H})(\text{CN})(\text{Si}^{\text{iPrDsi}})_2$ aus dem Bis- $(^t\text{Bu}-\text{NC}:)$ -Addukt des Silins $(\text{Dsi}_2^{\text{iPrSi}})\text{Si}\equiv\text{Si}(\text{Si}^{\text{iPrDsi}})_2$.³²⁾ Letzteres wird durch die Reaktion mit dem N-heterocyclischen Carben IME : ($\text{IME} = \text{:C}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\}_2$) und Methylierung mit MeOTf in das Kation $[(\text{Dsi}_2^{\text{iPrSi}})(\text{NHC})\text{Si}=\text{Si}(\text{Me})(\text{Si}^{\text{iPrDsi}})_2]^+$ überführt. Dieses Kation lässt sich als erstes Beispiel eines schweren Gruppe-14-Homologen eines Vinylkations verstehen.³³⁾ In ähnlicher Weise koordiniert das N-heterocyclische Carben ^iPr : ($^i\text{Pr} = \text{:C}\{\text{N}(^i\text{Pr})\text{C}(\text{Me})\}_2$) an das Trisilacyclopropen-Derivat $[\text{Trip}_2\text{SiSiTrip}=\text{SiCp}^*]$, das sich durch Umsetzung von $\text{Trip}_2\text{SiSiTripLi}$ mit $[\text{Cp}^*\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bildet. Ein weiteres Trisilacyclopropen-Derivat ist die Verbindung $[\text{Trip}_2\text{SiSiTrip}=\text{SiTrip}]$. Beide Verbindungen sind die ersten Vertreter von rein kohlenstoffsubstituierten Cyclotrisilenen. Durch Koordination von ^iPr : verlängert sich die Si-Si-Doppelbindung in den Trisilacyclopropenverbindungen (26) von 2,12 auf 2,27 Å.³⁴⁾

Die Reduktion von $(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{SiBr}_2$ mit Kaliumgraphit in Gegenwart von IME : ($\text{IME} = \text{:C}\{\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\}_2$) liefert das erste Beispiel eines Bis-silylsubstituierten Silylens in Form des NHC-Addukts. Eine Einelektronenoxidation überführt dieses leicht in das entsprechende Radikalkation $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}:\text{IME}]^+$, wobei die langen Si-Si-Abstände (2,45 Å) unbeeinflusst von der Oxidation scheinen. Die Si-C-Abstände verkürzen sich hingegen marginal von 1,93 Å in der neutralen Spezies auf 1,91 Å im Radikalkation.³⁵⁾ Das erwähnte $[\text{Cp}^*\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ lässt sich als Siliciumübertragungsreagenz einsetzen und reagiert mit $\text{Trip}_2\text{Si}=\text{SiTripLi}$ unter Dismutation zum Silabenzol Trip_6Si_6 und Tetra-





silabutadien Trip_6Si_4 .³⁶⁾ Si_6Trip_6 ist ausgesprochen reaktiv und bildet beim Erwärmen neuartige Silapropellane und weitere Verbindungen, die nichtklassische Si-Si-Bindungen enthalten. Die Umsetzung mit BiCl_3 führt zu einer Reihe neuartiger, partiell halogener Siliciumkäfige.³⁷⁾

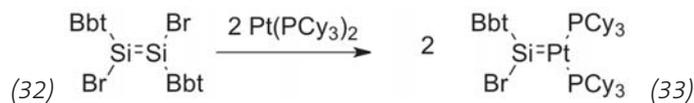
Auch das sterisch anspruchsvolle Digermin $[\text{Ar}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ge}]_2$ ((27), $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2-2,6\text{-}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]_2-4\text{-Me}$) reagiert mit Isonitrilen, allerdings unter C-C-Bindungsknüpfung und Bildung eines Bisgermylens (28). Mit CO_2 und CS_2 hingegen bildet sich das sauerstoff- bzw. schwefelverbückte Bisgermylen (29); gleichzeitig entstehen CO bzw. CS .³⁸⁾

In den mit dem gleichen Liganden dargestellten Ge^{II} - und Sn^{II} -Kationen wurden schwache Teträrel-Aren-Wechselwirkungen beobachtet, die signifikant zur Stabilisierung der niedervalenten Spezies beitragen. Der starke Donor DMAP (4-Dimethylaminopyridin) hebt diese Wechselwirkungen auf.³⁹⁾ Triethylsilylsubstituierte Benzeniumionen oder Silylkationen, die aus Triethylsilan in Gegenwart des Tritylborats $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ generiert werden, wandeln je nach Lösungsmittel CO_2 in Benzoesäure, Ameisensäure oder Methanol um.⁴⁰⁾ Hydrosilylierungen sind

nicht länger auf tetravalente Siliciumverbindungen beschränkt, sondern wurden durch die Reaktion von $[(\text{OC})_3\text{Ni}]\text{HSi}[\{\text{N}(\text{Dipp})\text{CMe}\}_2\text{CH}]$ mit Alkinen auf die entsprechenden Silicium(II)-Verbindungen erweitert.⁴¹⁾ Das Silylen $[(\text{DippN})\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{NDipp})\text{Si}]$ reagiert mit Methylolithium, Dimethylzink, Trimethylaluminium oder Aluminiumhydrid unter Insertion in die Metall-Kohlenstoff- bzw. Metall-Wasserstoff-Bindung.⁴²⁾ Monomere Germanium(II)- und Zinn(II)-hydride, die auf einem chelatisierenden 2,6-Diiminophenylliganden basieren, sind ausgehend von den Chloriden durch Umsetzung mit $[\text{HB}^t\text{Bu}_3]$ in guten Ausbeuten zugänglich. Im Festkörper liegen die Germanium- und Zinnzentren durch Koordination der Iminostickstoffatome vierfach koordiniert vor. Die $J_{\text{1H-119Sn}}$ Kopplungskonstante von 112 Hz ist überraschend klein und deutet auf einen hohen p -Orbitalcharakter des Zinnatoms in der Sn-H-Bindung und einen hohen s -Orbitalcharakter für das freie Elektronenpaar am Zinn hin.⁴³⁾ Das amidinobasierte Chlorsilylen $\text{ClSi}[\{\text{N}(^t\text{Bu})_2\text{CPh}\}]_2$ (30) reagiert mit der Ti^{II} -Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ unter Bildung des entsprechenden Bis(silylen)s $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Si}(\text{Cl})\{\{\text{N}(^t\text{Bu})_2\text{CPh}\}\}]_2$ (31), in dem sich

die beiden Chlorfunktionalitäten durch Methyl- oder Wasserstoffreste ersetzen lassen.⁴⁴⁾

Die silylsubstituierten Stannylene und Plumbylene $:\text{E}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]_2$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) bilden sowohl in Form ihrer PEt_3 -Addukte, als auch in Abwesenheit eines Phosphandonors als Dimere stabile Komplexe mit Gruppe-4-Metallocenen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Die Tantal(III)-verbindung $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cl}_3\text{Ta}=\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]_2$ entstand durch Reduktion von TaCl_5 mit Magnesium in Gegenwart des Stannylen und Triethylphosphan.⁴⁵⁾ Das Plumbylene $:\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]_2$ existiert als Monomer in Lösung, im Festkörper dimerisiert es allerdings. Diese Dimerisierung im Festkörper lässt sich auf Grund quantenchemischer Untersuchungen als Konsequenz schwacher Van-der-Waals-Kräfte erklären, die zusätzlich durch schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen unterstützt werden.⁴⁶⁾ Ofenschalige Komplexe mit 17 Valenzelektronen, die formal eine Übergangsmetall-Germanium-Dreifachbindung aufweisen, lassen sich durch Einelektronenoxidation von $\text{Cl}(\text{Me}_3\text{P})_4\text{MGeTer}^{\text{Me6}}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ darstellen. Der M-Ge-Abstand bleibt für beide Metalle von der Oxidation weitgehend unbeeinflusst. Die Me-



tall-Phosphor-Abstände hingegen wachsen im Zug der Oxidation um zirka 0,05 Å von 2,48 Å (Mo-P) bzw. 2,47 Å (W-P) auf 2,54 Å (Mo-P) bzw. 2,53 Å (W-P); die Metall-Chlor-Abstände verkürzen sich andererseits etwas. Die Ursache dafür liegt im SOMO, das am Metall einen deutlichen d_{xy} -Orbitalcharakter aufweist und bindend in Bezug auf die Phosphanliganden, aber nicht bindend für die senkrecht darauf stehenden Chlor- und Germaniumsubstituenten ist.⁴⁷⁾

Die Pt^0 -Verbindung $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3$ reagiert mit dem Disilen $\text{Bbt}(\text{Br})\text{Si}=\text{Si}(\text{Br})\text{Bbt}$ ((32), $\text{Bbt} = \text{C}_6\text{H}_2-2,6-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2-4-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) unter Spaltung der Si-Si-Doppelbindung und Bildung des Bromsilylen-Platin-Komplexes $\text{Bbt}(\text{Br})\text{Si}=\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3$ (33).⁴⁸⁾

$\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3$ bildet mit PbCl_2 die 1:1- sowie 2:1-Komplexe $[(\text{PCy}_3)_3\text{Pt}(\text{PbCl}_2)]$ und $[(\text{PCy}_3)_3\text{Pt}]_2(\mu\text{-PbCl}_2)$. In diesen agieren sowohl das Pt^0 - als auch das Pb^{II} -Fragment jeweils wechselseitig als σ -Donoren bzw. Akzeptoren.⁴⁹⁾ Eine ähnliche Struktur wie die bereits bekannten, leichten homologen Verbindungen des Siliciums und Germaniums hat die dinukleare Sn^0 -Verbindung $\text{IDipp:Sn}=\text{Sn}:\text{IDipp}$. Der Zinn-Zinn-Abstand beträgt lediglich 2,72 Å wobei die Festkörperstruktur das erwartete *trans*-Bindungsmotiv zeigt ($\text{Sn}=\text{Sn}-\text{C}$ -Winkel 91,8°). Auch hier gelingt die Synthese wie im Fall des schwefelsubstituierten Silylens durch das Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{Mes})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}\}_2]$ ausgehend von IDipp:SnCl_2 .⁵⁰⁾ Durch Umsetzung des Bis(stanny)stanny-

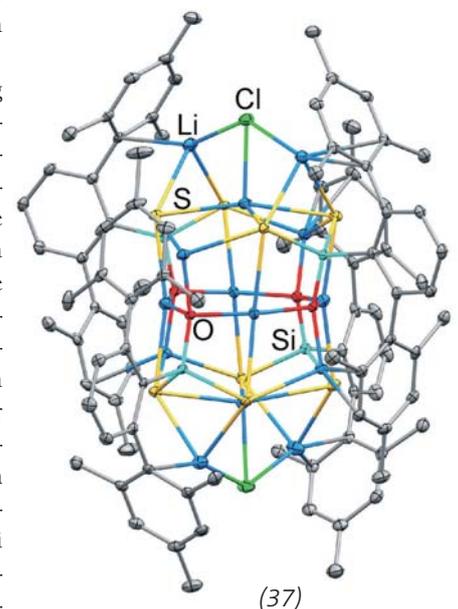
lens $(\text{Ar}_3\text{Sn})_2\text{Sn}$ mit Ar_2Pb ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{O}^i\text{Pr}_2$) lassen sich je nach Stöchiometrie ein Stannyplumbylen $(\text{Ar}_3\text{Sn})\text{PbAr}$ sowie ein Bis(stanny)plumbylen $(\text{Ar}_3\text{Sn})_2\text{Pb}$ darstellen. Diese Verbindungen bilden sich wahrscheinlich über das schwere Alken-Analogon $[\text{Ar}_2\text{Sn}=\text{PbAr}_2]$, dem die Wanderung einer der Ar-Gruppen folgt. Die Sn-Pb-Abstände betragen im Fall von $(\text{Ar}_3\text{Sn})\text{PbAr}$ 2,88 Å und im $(\text{Ar}_3\text{Sn})_2\text{Pb}$ 2,93 sowie 2,95 Å und sind somit länger als in $\text{Ph}_3\text{SnPbPh}_3$ (Sn-Pb ~ 2,85 Å).⁵¹⁾

Die Tellur(II)-Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ ist ein Synthesebaustein für die elegante Darstellung neuartiger Ringsysteme, wobei die sperrige ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ -Gruppe eine gute Abschirmung der labilen Bindungen gewährleistet und die Trimethylsilylgruppe eine geeignete Abgangsgruppe darstellt. So lassen sich durch Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit SnCl_2 oder PbCl_2 die alternierenden, viergliedrigen Ringverbindungen $[({}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{E}_2]$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) darstellen. Diese haben neben zwei verbrückenden auch zwei terminale ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Gruppen. Die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CPbCl}$ liefert ebenfalls einen viergliedrigen Ring $[({}^t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\{\text{PbC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$. Der ungewöhnliche Cluster $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ entsteht bei der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ mit SnCl_2 in einer 1:1-Stöchiometrie.⁵²⁾

Das nichtklassische Hexamethyltrisiladistanna[1.1.1]bicyclopentan-Derivat $\text{Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn}$ (34) lässt sich durch Addition von LiCCH und anschließender Umset-

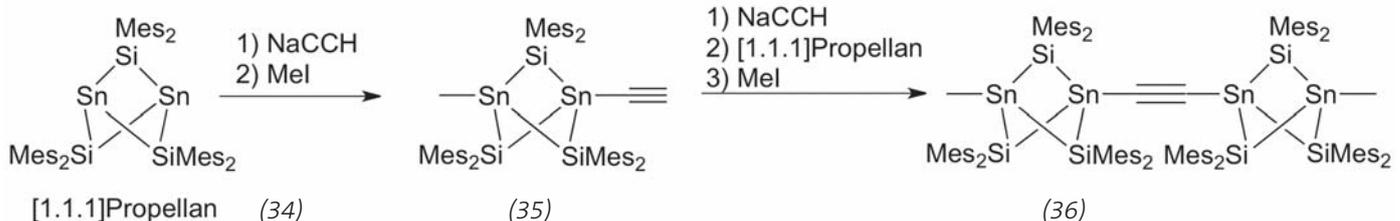
zung mit Methyljodid in die Käfigverbindung $\text{MeSn}(\text{SiMe}_2)_3\text{SnCCH}$ (35) überführen. Durch Deprotonierung der Acetyleneinheit und Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent $\text{Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn}$ sowie anschließender neuerlicher Methylierung mit MeI entsteht ein acetylenverbrücktes Bis[1.1.1]propellan (36). Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass der HOMO-LUMO-Abstand im Bis-Propellan um 0,23 eV kleiner ist als im entsprechenden Monomer.⁵³⁾

Aus der Reaktion des sterisch anspruchsvollen Siliciumtrichlo-



rid $\text{Te}^{\text{Me}_6}\text{SiCl}_3$ mit Li_2S resultiert die Clusterverbindung (37). Diese enthält neben Schwefel und Lithiumchlorid vier Sauerstoffatome. Durch Kontrolle der Reaktionsbedingungen ließ sich nachweisen, dass der Sauerstoff nicht etwa von feuchten Lösungsmitteln, sondern vielmehr aus der Glaswand der Reaktionsgefäße stammt.⁵⁴⁾

Ebenso einfach wie elegant ist die Synthese eines kristallinen, mo-



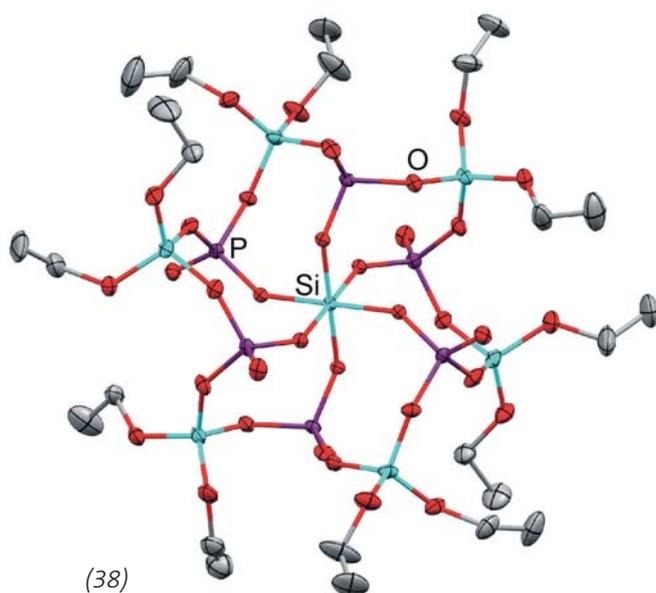
lekularen Silicophosphats (38), das durch Umsetzung von Chlortriethoxysilan $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ mit wasserfreier Phosphorsäure in Diethylether entsteht. Die Verbindung enthält ein zentrales Siliciumatom, das sechsfach koordiniert vorliegt. Sechs Phosphatgruppen, die durch $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{O}^-)_2$ -Struktureinheiten miteinander verbunden sind, schließen das zentrale Si-Atom ein.⁵⁵⁾

Die ionotherme Umsetzung von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 150°C in der ionischen Flüssigkeit $\text{BMMIm}[\text{BF}_4]$ ($\text{BMMIm} = 1\text{-Butyl-}$

Krone-4) $_2^+$ -Salz zwischen 2,87 und 3,93 Å. Der Cluster zeigt eine dreifach überbrückte trigonalprismatische Grundstruktur mit D_{3h} -Symmetrie, die eher einer *closo*- als der erwarteten *nido*-Struktur entspricht.⁵⁷⁾ Ein entsprechendes Germanium-Clustermonoanion $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ ist das Zwischenprodukt bei der Darstellung des ersten vierfach substituierten, neutralen Ge_9 -Clusters $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3(\text{SnR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, ^n\text{Bu}$). Umsetzung von $[\text{Ge}_9]^{4+}$ mit einem Überschuss an Hypersilylchlorid ergibt ein Monoanion, das in einem

centsubstituierten Imins ohne dabei Protolysereaktionen einzugehen.⁵⁹⁾

Die Zintlionen $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ und $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ wurden aus Phasen mit den nominalen Zusammensetzungen KSnBi und CsSnBi durch Lösen in flüssigem Ammoniak und Kristallisation in Gegenwart von 18-Krone-6 dargestellt. Die Struktur des $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ leitet sich vom Nortricyclan ab, wobei eine der Vierecksflächen durch ein Zinnatom überbrückt wird. Durch langsame Kristallisation und mit Kronenether anstelle eines Kryptanden lassen sich $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ -Einkristalle erhalten. Das $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anion ist nicht fehlgeordnet, sodass die Abstände im Zintlion kristallographisch erstmals exakt bestimmbar waren. Den größten Abstand mit etwas über 3,03 Å findet man zwischen den beiden Bismutatomen, die Zinn-Zinn-Distanz misst 2,97 Å.⁶⁰⁾ Isoelektronisch zum $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ sind auch die $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Tetraeder, das strukturelle Grundmotiv in der Zintlphase $\text{M}_{14}\text{ZnGe}_{16}$. In der Festkörperstruktur finden sich $[(\text{Ge}_4)\text{Zn}(\text{Ge}_4)]^{6-}$ -Cluster, auf die jeweils zwei weitere diskrete $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Einheiten kommen. Setzt man diese Verbindung mit MesCu um, entsteht das $[(\text{MesCu}_2)\text{Ge}_4]^{4-}$ -Ion. Derivate von $[\text{E}_4]^{4-}$ waren für $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$ bekannt – die Darstellung des $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Analogons schloss nun die noch offene Lücke.⁶¹⁾



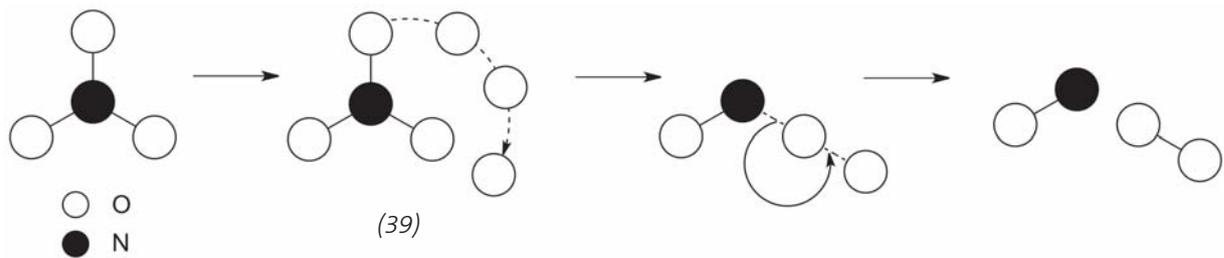
2,3-dimethylimidazolium) liefert das größte bislang bekannte Polyanion $[\text{BMMIm}]_{24}[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]$, das ausschließlich aus Hauptgruppenelementen aufgebaut ist. Obwohl die Verbindung den Zeolithen verwandt ist, hat sie eine sphärische Struktur und wurde daher als „Zeoball“ bezeichnet. Die Einlagerung von Iod führt zu starker Polarisation der Interhalogenbindung, und UV-Messungen deuten auf die Ionenpaare $[\text{I}^+ \cdots \text{I}^-]$ sowie $[\text{I}^+ \cdots \text{I}_3^-]$ hin.⁵⁶⁾

Die metalloiden Clustermonoanionen $[\text{Sn}_8\text{Si}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ und $[\text{Sn}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ sind aus dem labilen Sn^{I} -Bromid durch Umsetzung mit Hypersilyllithium (Hypersilyl = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) darstellbar. Die Sn-Sn-Abstände im $[\text{Sn}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ liegen beim $[\text{Li}(\text{12-}$

weiteren Derivatisierungsschritt mit den Triorganozinnchloriden R_3SnCl die ungeladenen Verbindungen liefert.⁵⁸⁾ Auch in diesem Fall liegt das Ge_9 -Gerüst als dreifach überbrücktes trigonales Prisma vor, bei dem die drei überbrückenden Ge-Atome die Hypersilylsubstituenten tragen. Der Triorganozinnsubstituent liegt dabei etwas außerhalb des Mittelpunkts von einer der Dreiecksflächen des Prismas. Überraschend stabil gegenüber Protolyse sind die bis-organo-substituierten Ge_9 -Cluster $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^{2-}$ und $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2-}$. Ersterer ist auch in Gegenwart eines etwa 50-fach molaren Wasserüberschusses in Pyridin stabil. Letzterer reagiert mit FcCHO ($\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$) unter Kondensation und Bildung des ferro-

Elemente der 15. Hauptgruppe

◆ Die Chemie des Stickstoffs überrascht immer wieder. Für die Photolyse von NO_3 zu NO und O_2 , die in der Atomsphärenchemie fundamental ist, wurde sowohl rechnerisch als auch experimentell gezeigt, dass der Zerfall nicht über einen klassischen Übergangszustand erfolgt. Im angeregten Zustand ist vielmehr die Wanderung eines Sauerstoffatoms um den zentralen Stickstoff herum ausschlaggebend für die Dissoziation (39). Die resultierenden NO - und O_2 -Fragmente befinden sich in stark rotationsangeregten Zuständen, die experimentell bestätigt wurden.⁶²⁾ →



Durch Pyrolyse von $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ wurde Diaziridon (40), das cyclische Isomer von N_2CO , erstmals als Reinsubstanz isoliert. Der gelbbraune Feststoff ist – lagert man ihn im Dunklen – überraschend stabil. In der Gasphase färbt sich (40) violett. Das Diaziridon zerfällt in sauberen Quarzgefäßen mit einer Halbwertszeit von 30 Stunden entsprechend einer Kinetik zweiter Ordnung und bildet dabei erwartungsgemäß N_2 und CO .⁶³⁾

Ein weiteres Highlight ist die Darstellung und Charakterisierung der Verbindung (41). Sie ist aus der Photolyse einer Azid-Vorstufe in Lösung in sehr guter Ausbeute darstellbar. Die Bindungssituation lässt sich als Phosphino-Nitren oder als Phosphornitrid beschreiben. Der kurze P-N-Abstand zum terminalen Stickstoffatom von 1,46 Å im Vergleich zu den 1,62 Å zwischen dem zentralen Phosphoratom und dem Iminostickstoffatom sowie die große P-N-Kopplungskonstante von 144 Hz weisen auf einen signifikanten Mehrfachbindungs- und somit Phosphornitrid-Charakter hin. Die Umsetzung mit *iso*-Propylisocyanid (${}^i\text{Pr-CN:}$) liefert das entsprechende Carbodiimid, welches mit *iso*-Propyltriflat eine Mischung aus Cyanamid und Carbodiimid liefert. Bei der Reaktion wird das für die Synthese des Azids eingesetzte Phospheniumsalz zurück gewonnen. Somit fungiert die Verbindung (41) als Stickstofftransferreagenz (42).⁶⁴⁾

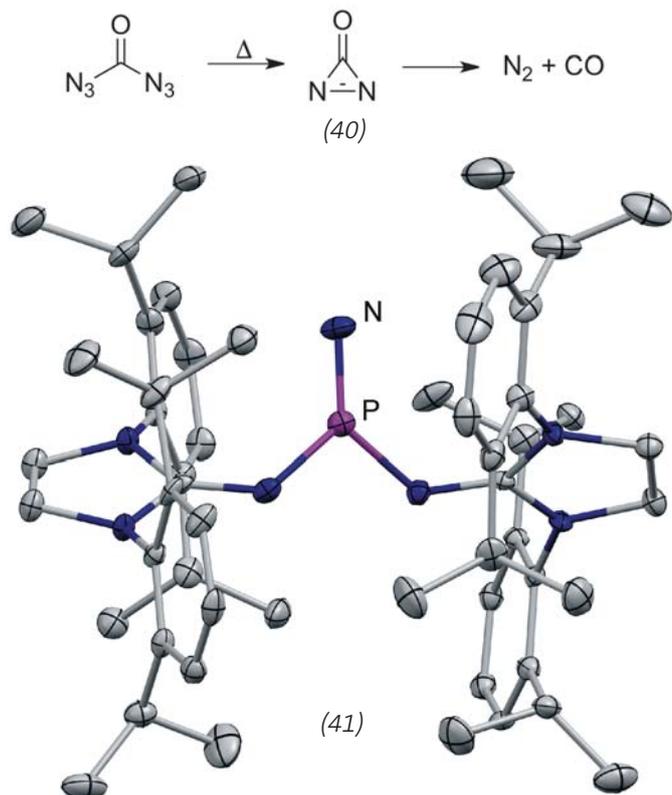
Ein ungewöhnliches Reaktionsmuster und Koordinationsverhalten zeigt die Phosphor(III)-Verbindung $\text{P}[\text{O}({}^i\text{BuC}=\text{CH})]\text{N}$ (43). Mit ihr lässt sich ein katalytischer Zyklus realisieren, der zwei Wasserstoffatome aus Amminboran an

den Phosphor überträgt; somit liegt ein pentavalentes Phosphoratom vor (44). Die beiden Wasserstoffatome werden dann in einem weiteren Reaktionsschritt auf Diphenylhydrazin übertragen. Die T-förmige Struktur der Phosphor(III)spezies scheint dabei entscheidend zu sein, da die trigonal-bipyramidale Anordnung im Dihydridphosphoran vorbestimmt wird. Phosphorverbindungen wie PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ oder $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, die eine trigonal pyramidale Koordination aufweisen, reagieren um Größenordnungen langsamer.⁶⁵⁾

Das Amidophosphoran $\text{Ph}_2\text{PF}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe})$ zeigt Lewis-saures Verhalten und vermag CO_2 unter

Bildung von $\text{Ph}_2\text{PFOC}(=\text{O})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe})$ zu addieren.⁶⁶⁾

Das persistente Phosphinylradikal $\cdot\text{P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2]_2$ reagiert mit Tetrakis(trimethylphosphan)palladium zum diamagnetischen, linearen Komplex $\text{Pd}[\text{P}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2]_2]_2$. Dieser ist ebenfalls in der Lage, Wasserstoff unter Bildung von P-H-Bindungen unter Reaktion zu $\text{Pd}[\text{PH}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2]_2]_2$ zu aktivieren. Die Addition von jeweils einem Wasserstoffatom an den Phosphor führt zu einer Verlängerung des Pd-P-Abstands von 2,18 Å auf 2,26 Å und einer gewinkelten Geometrie um das Palladiumatom (P-Pd-P 159,7°). Die relativ kurzen P-Pd-Abstände sowie die langwellige Absorption bei 576 nm der Ausgangsverbindung wurden als Hinweis für eine π -artige Wechsel-



wirkung der SOMOs der beiden Liganden mit dem Palladiumzentrum interpretiert.⁶⁷ Das sterisch anspruchsvolle

Diphosphan $[P\{N(Dipp)CH\}_2]_2$ (45) dissoziiert beim Erwärmen in Lösung in die entsprechenden Phosphinylradikalfragmente (46). Temperaturabhängige ESR-spektroskopische Untersuchungen lieferten die thermodynamischen Parameter für die homolytische Spaltung. Den Messungen zufolge beträgt die Dissoziationsenthalpie H_{Diss} etwa $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Dissoziationsentropie S_{Diss} etwa $180 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Darüber hinaus reagiert $[P\{N(Dipp)CH\}_2]_2$ mit Diphenylacetylen zum *trans*-Bis(phosphanyl)ethen (47). Mit dem elektronenarmen Alkin Dimethylacetylendicarboxylat beobachtet man die Öffnung der Diazaphosphanylringe unter Erhalt der P-P-Bindung. Dabei erhält man $[PN(Dipp)C(CH=NDipp)C(COOMe)=C(COOMe)]_2$ (48).⁶⁸

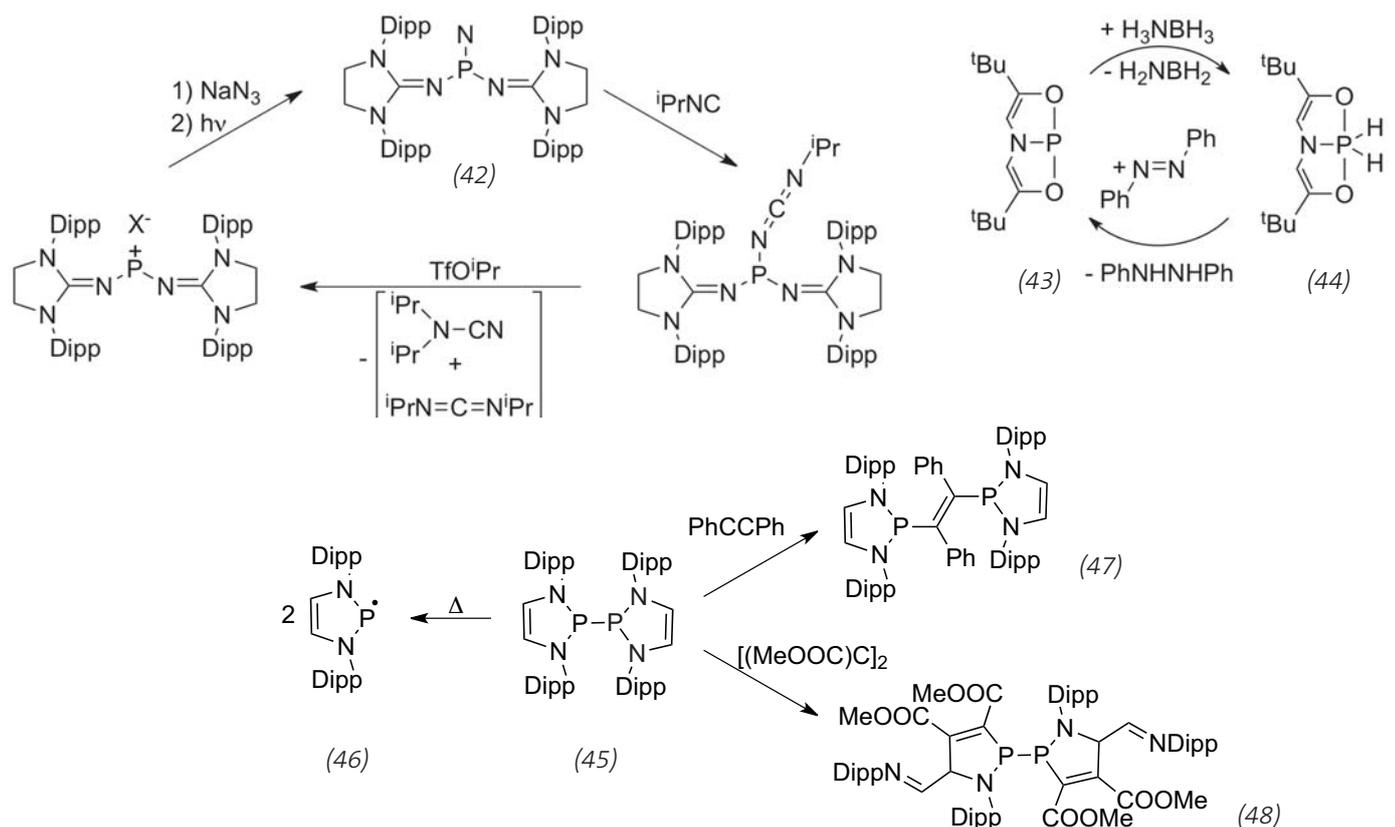
Reagiert das $GaCl_4^-$ -Salz des Phospheniumions $^+P\{N(Dipp)CH\}_2$ mit Aminoxiden wie Trimethylamin-N-oxid oder Pyridin-N-oxid, so lassen sich die entsprechenden

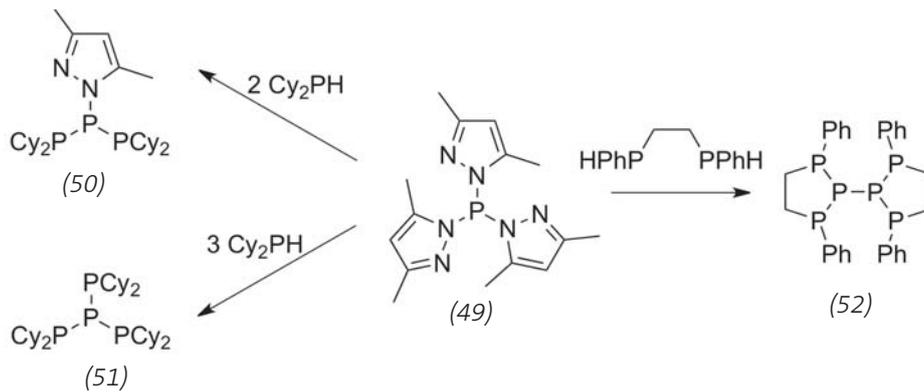
Oxophosphoniumionen als monomere Einheiten isolieren. Diese sind durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit den bei der Sauerstoffübertragung zurückgebildeten Aminen zusätzlich stabilisiert.⁶⁹

Die Umsetzung eines Phosphinidenoid-LiX-Komplexes $(OC)_5WP[CH(SiMe_3)_2]LiX$ mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) führt – abhängig vom Halogenid X^- – entweder zum Lithiumfluorophosphinitkomplex $(OC)_5WP[CH(SiMe_3)_2](OLi)F$ falls $X = F$ oder für das leichter hydrolysierbare Chlorid zum Lithiumphosphinitkomplex $(OC)_5WP[CH(SiMe_3)_2](OLi)(OH)$.⁷⁰ Aus der Umsetzung des Phosphinidenoids $(OC)_5WPRLiX$ ($R = CH(SiMe_3)_2, Me$) mit N-Methylthiophencarbaldimin resultieren bicyclische Produkte, die aus [4+1]-Cycloadditionen stammen.⁷¹ Im Gegensatz zu den 1,2-Diphosphetenen sind die entsprechenden gesättigten Verwandten, die 1,2-Diphosphetane, weniger gut untersucht. Das präparativ gut zugängliche *ortho*-Dicarbaboran-substituierte 1,2-Diphosphetan-3,4-[*ortho*-Dicarba-*closo*-dodecaboranyl]-1,2-

di-*tert*-butyl-1,2-diphosphetan reagiert glatt mit Lithium unter reduktiver Spaltung der P-P-Bindung. Hydrolyse mit etherischer HCl liefert ein Gemisch aus Mono- und Diphosphino-substituierten Carboranen. Letztere reagieren in einer Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und Anilin weiter zu sieben-gliedrigen Ringen.⁷²

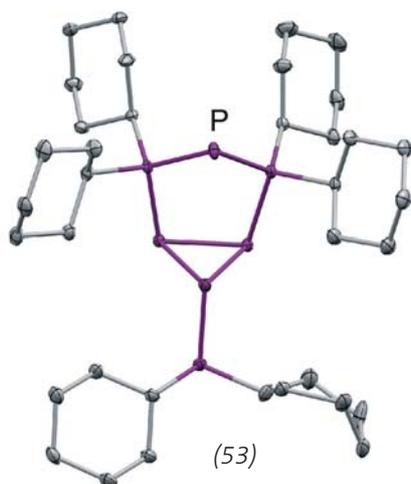
Endlich gelang es, das erste Beispiel eines homoatomaren Polyphosphorkations zu isolieren. Das Kation $[P_9]^+$ entstand in guten Ausbeuten als Salz des schwach koordinierenden Anions $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ durch Oxidation von P_4 durch $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4][NO]$. Zwischenprodukt ist $[P_4NO][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$. Die Struktur der $[P_9]^+$ -Einheit wurde NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Sie besteht aus einem tetraedrisch koordinierten, zentralen Phosphoratom, an das zwei P_4 -Motive durch Einschub über jeweils eine der Kanten des Tetraeders gebunden sind. Das MO-Diagramm der Verbindung zeigt eine delokalisierte Bindungssituation im Polyphosphorkation; die Ladung ist dabei gleichmäßig über alle Phosphorzentren verteilt.⁷³ →





Das Dikation $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4]^{2+}$ lässt sich ausgehend von PCl_3 als Phosphorquelle durch Ph_3As als Reduktionsmittel in Gegenwart von AlCl_3 als Chloridionenfänger in sehr guten Ausbeuten darstellen. Als Oxidationsprodukt entsteht das Hexaphenyldiarsoniumdikation $[\text{Ph}_6\text{As}_2]^{2+}$ als Tetrachloroaluminatsalz. Das $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4][\text{AlCl}_4]_2$ ist solvatfrei und im Dunkeln bei -30°C unbegrenzt haltbar. Quantenchemische Rechnungen sagen für $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4]^{2+}$ eine geringere Stabilität als für die analoge $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}_4]^{2+}$ vorher. Durch Zugabe von Ph_3P zu einer Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4][\text{AlCl}_4]_2$ lassen sich dementsprechend die Ph_3As -Substituenten quantitativ austauschen. Die Natürliche-Bindungsorbital-(NBO)-Analyse zeigt, dass die positive Ladung im $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{P}_4]^{2+}$ primär auf den AsPh_3 -Substituenten liegt. Die zentrale P_4 -Einheit erfährt lediglich einen Ladungstransfer von $+0,12 e^-$.⁷⁴⁾

Die Pyrazoleinheiten im Tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)phosphan



((49), pz_3P) lassen sich durch Reaktion mit dem sekundären Phosphan Cy_2PH unter Eliminierung von pzH substituieren. So entsteht je nach Stöchiometrie das Triphosphan $\text{P}(\text{PCy}_2)_3$ (50) oder das *iso*-Tetraphosphan $\text{P}(\text{PCy}_2)_3$ (51) in guten Ausbeuten.⁷⁵⁾ Mit dem sekundären Bisphosphan $\text{Ph}(\text{H})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ kommt es dagegen zu einer P-N/P-P-Metathesereaktion, die einen neuartigen Zugang zu verzweigten Hexaphosphanen (52) liefert.⁷⁶⁾

Setzt man anstelle von (49) das Trikation $[\text{Ppz}_3\text{P}]^{3+}$ mit dem Lewisbasischen Phosphan Cy_2PH um, so bilden sich das bicyclische Heptaphosphakation (53).⁷⁷⁾

Das Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}]$ bildet mit Kupfer(I)halogeniden ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere, deren Konstitution röntgenographisch und Festkörper-NMR-spektroskopisch aufgeklärt wurde. Dabei wurden auch erstmals Beispiele einer 1,3- sowie einer 1,2,3,4-Koordination der P_5 -Einheit gefunden.⁷⁸⁾ Ein eindimensionales Koordinationspolymer durch 1,4-Wechselwirkungen der *cyclo*- P_6 -Einheiten entsteht auch durch Umsetzung der Tripeldecker-Sandwich-Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_6)]$ mit $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]$. Umkristallisation des Koordinationspolymers liefert neben Kristallen der reinen Mo-Spezies auch die Supersandwichverbindung $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_6)][(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3][(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_6)]$.⁷⁹⁾

In der Chemie der Pnictogenazide gelang ausgehend von den Tetraphenylphosphoniumsalzen $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{E}I_4]$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) die Darstellung der bislang unbekanntenen Tetraazidopnictate $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Pn}(\text{N}_3)_4]$ für Arsen

und Antimon sowie des Pentaazidobismutats $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Pn}(\text{N}_3)_5(\text{dms})]$. Die Festkörperstruktur des Arsenderivats zeigt isolierte Anionen, im Fall des Antimons bilden sich Kettenstrukturen. Diese resultieren aus schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen des terminalen Stickstoffatoms einer Azidgruppe mit einem Antimonzentrum eines weiteren Moleküls. Ein molekulares Strukturmotiv findet sich auch im Fall des Pentaazidobismutats, wobei hier eine zusätzliche Koordination zum Sauerstoff des kokristallisierten Dimethylsulfoxids vorliegt.⁸⁰⁾ Binäres Bismutazid, $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$, ist aus Bismutfluorid und Trimethylsilylazid zugänglich. In Substanz isoliert explodiert es allerdings spontan. Die Umsetzung mit Tetraphenylphosphoniumazid $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ führt zum Tetraazidobismutat. Mit zwei Äquivalentem der Azidquelle bildet sich das bereits erwähnte Pentaazidobismutat. Analog zu den leichteren Homologen $\text{As}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ liefert die Reaktion mit Bipyridin die Komplexe $\text{Pn}(\text{N}_3)_3\text{-bipy}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Die Umsetzung von BiF_5 mit Trimethylsilylazid zum entsprechenden Pentaazid gelingt nicht, da sich aufgrund einer Redoxreaktion $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ und Stickstoff bilden.⁸¹⁾ Cyclo-Diphosphadiazane, $[\text{RNPCl}]_2$, reagieren je nach sterischem Anspruch des Restes R unterschiedlich mit Trimethylsilylazid in der Gegenwart von Galliumtrichlorid. Mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Terphenylrest $\text{Ter}^{\text{Me}6}$ bildet sich das Tetraazaphosphol, $\text{Ter}^{\text{Me}6}\text{N}_4\text{P}$, was auf eine Dissoziation des Rings in zwei Iminosphospheneinheiten zurückzuführen ist. Der etwas weniger sperrige Cp^* -Ligand führt zu einem Azidodiphosphadiazoniumderivat. Ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ gelang bei tiefen Temperaturen die Isolierung des sehr labilen Azidophosphoniumkations $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{PN}_3]^+$ in Form seines $[\text{GaCl}_4]^-$ -Salzes. Bei höheren Temperaturen bildet sich nur das *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphonium-Ion.⁸²⁾

Das Heptabismutat $[\text{Bi}_7\text{I}_{24}]^{3-}$ (54) bildet sich bei der Umsetzung von

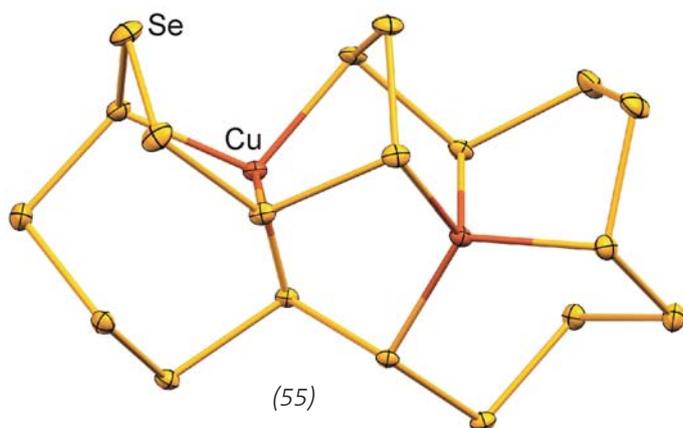
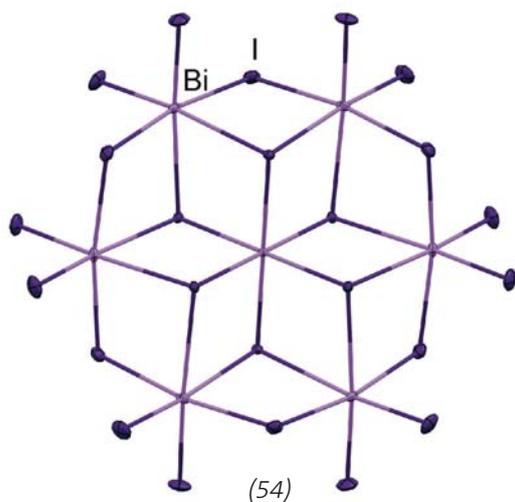
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit einem zweifachem Überschuss an BiI_3 in THF in Form des Salzes $[\text{Bi}(\text{OAc})_2\text{THF}_4]_3 [\text{Bi}_7\text{I}_{24}]$. Auffallend ist dabei die Verwandtschaft mit den bekannten Polyoxyometallaten des Anderson-Typs $[\text{TeMO}_{24}]^{6-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Quantenchemische Untersuchungen ergaben, dass London-Kräfte bei der Selbstorganisation des Heptabismutats eine entscheidende Rolle spielen.⁸³⁾

Die Extraktion einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ mit der Lewis-aciden ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ liefert das lösliche Tetrakation $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{14}\text{Br}_4]^{4+}$ als sein Tetrachloroaluminat. Darin sind die zwei Ru^{I} -Zentren von jeweils einem terminalen tetragonalen $[\text{Bi}_5]^+$ -Kation koordiniert. Im Zentrum des Clusters findet sich ein alternierender, achtgliedriger $[\text{Bi}_4\text{Br}_4]$ -Ring, über dem die beiden $[\text{RuBi}_5]$ -Einheiten liegen.⁸⁴⁾

Die Gruppen 16 bis 18

◆ Erstmals gelang die Bestimmung der Festkörperstruktur von Bromazid, BrN_3 . Dieses ist durch Umsetzung von Natriumazid mit elementarem Brom unter gleichzeitiger Bildung von NaBr zugänglich. Die Kristallisation erfolgte durch Zonenschmelzen direkt am Diffraktometer. Die Festkörperstruktur weist einen Br-N-Abstand von 1,92 Å und N-N-Abstände von 1,27 sowie 1,12 Å auf. Durch Wechselwirkungen zwischen dem Bromatom und dem α -Stickstoffatom eines benachbarten BrN_3 -Moleküls bildet sich eine helikale Überstruktur im Festkörper.⁸⁵⁾

$\text{Cu}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ mit frisch dargestelltem, elementarem roten Selen umzusetzen, liefert die dikationische Verbindung $[\text{Se}_{19}\text{Cu}_2]^{2+}$ (55) als $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2^-$ -Salz. Die $[\text{Se}_{19}]$ -Einheit komplexiert die



dung mit zwei ungepaarten Elektronen und dem damit einhergehenden paramagnetischen Verhalten der Substanz.⁹⁴⁾

Die Diselenverbindung $[\text{Ter}^{\text{iPr}_6}\text{Se}]_2$ reagiert mit XeF_2 zum monomeren, einfach koordinierten Selenylfluorid $\text{Ter}^{\text{iPr}_6}\text{SeF}$ – das erste Beispiel seiner Art. Aus der Reaktion der entsprechenden Ditellurverbindung mit Xenondifluorid wurde hingegen die gemischtvalente $\text{Ter}^{\text{iPr}_6}\text{TeTe}(\text{F})_2\text{Ter}^{\text{iPr}_6}$ -Spezies erhalten.⁹⁵⁾

Die Reaktion von Xenondifluorid mit $1,4\text{-(F}_2\text{B)}_2\text{-C}_6\text{F}_4$ liefert in einer Xenoborylierung als Hauptprodukt das Zwitterion $[\text{Xe}^+\text{-C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3\text{)}^-]$. Daneben finden sich im Reaktionsgemisch $[\text{Xe}^+\text{-cyclo-C}_6\text{F}_4\text{-4-(BF}_3\text{)}^-]$, $[\text{1,4-Xe}_2\text{-C}_6\text{F}_4]^{2+}$ sowie $[\text{1-(Xe}^+\text{-cyclo-C}_6\text{F}_4\text{-H)}]^+$.⁹⁶⁾

Mit dem N,N-Pincerliganden L ($\text{L} = [\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-CH}_2\text{NMe}_2]^-$), lassen sich ausgehend vom entsprechenden Sn^{I} -Dimer durch Umsetzung mit elementarem Tellur die Organozintelluride LSn-Te-SnL , LSn-Te-Sn(=Te)L sowie $\text{LSn(=Te)-Te-Sn(=Te)L}$ isolieren.⁹⁷⁾

Untersuchungen zur Thermodynamik der Komplexierung von Halogenidionen durch eine 1,3-Phenylen-verbrückte Bis(iodoimidazolium)verbindung zeigen, dass der entropische Term einen entscheidenden Beitrag zur freien Reaktionsenthalpie leistet. Er ist etwa gleich groß wie die Assoziationsenthalpie, die bei etwa $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. Die Assoziation ist erwartungsgemäß stark lösungsmittelabhängig. In protischen Lösungsmitteln ist sie sehr schwach und hängt von der Art des Halogenidions ab. So zeigt sich beim Chlorid eine niedrigere Assoziationsenthalpie als bei den schweren Homologen, was auf die stärkere Wechselwirkung des Cl^- -Ions mit dem Lösungsmittel zurückzuführen ist. Allerdings ist auch der Anstieg der Entropie im Zuge der Komplexierung größer, sodass sich die beiden gegenläufigen Trends annähernd aufheben.⁹⁸⁾

Literatur

- 1) A.-C. Pöppler, H. Keil, D. Stalke, M. John, *Angew. Chem.* 2012, 124, 7963–7967.
- 2) A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12360–12364.
- 3) L. An der Lan, P. Bartl, C. Leidlmair, R. Jochum, S. Denifl, O. Echl, O. Scheier, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 4411–4418.
- 4) A. Stasch, *Angew. Chem.* 2012, 124, 1966–1969.
- 5) P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem.* 2012, 124, 4528–4531.
- 6) R. J. Gilliard, M. Y. Abraham, Y. Wang, P. Wei, Y. Xie, B. Quillian, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9953–9955.
- 7) F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 2131–2142.
- 8) J. J. Sabatini, A. V. Nagori, G. Chen, P. Chu, R. Damavaran, T. M. Klapötke, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 628–631.
- 9) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* 2012, 336, 1420–1422.
- 10) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* 2012, 124, 10069–10073.

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 University of California, Davis. Seine Forschungsinteressen liegen in der niedervalenten Hauptgruppenchemie, insbesondere der schweren Elemente der Gruppen 13, 14 und 15 sowie in der Synthese von Verbindungen dieser Elemente in ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien. roland.fischer@tugraz.at



Jan J. Weigand, Jahrgang

1974, ist seit Januar 2013 Professor für Koordinationschemie an der TU Dresden. Er studierte an der LMU München und promovierte dort bei Thomas Klapötke im Jahr 2005. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Neil Burford an der Universität Halifax, Kanada, begann er seine Habilitation als Emmy-Noether-Nachwuchsgruppenleiter 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. Jan.Weigand@tu-dresden.de



- 11) a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* 2011, 333, 610–613; b) M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 5676–5692.
- 12) H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3031–3034.
- 13) S. Pospiech, S. Brough, M. Bolte, H.-W. Lerner, H. F. Bettinger, M. Wagner, *Chem. Commun.* 2012, 48, 5886–5888.
- 14) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2225–2228.
- 15) A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* 2012, 48, 5277–5279.
- 16) A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 10029–10034.
- 17) A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* 2012, 3, 1814–1818.
- 18) M. J. Sgro, J. Dömer, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7253–7255.
- 19) F. Lavigne, E. Maertens, G. Alcaraz, V. Brachadell, N. Saffon-Merceron, A. Bacedredo, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2539–2541.
- 20) Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* 2012, 48, 11963–11965.
- 21) C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* 2012, 124, 6013–6016.
- 22) S. Roters, A. Hepp, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Chem. Commun.* 2012, 48, 9616–9618.
- 23) a) I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 255–266; b) I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 11264–11276.
- 24) C. A. Caputo, J.-D. Guo, S. Nagase, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7155–7164.
- 25) A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6500–6503.
- 26) B. D. Dekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6504–6507.
- 27) S. Inoue, K. Leszczynska, *Angew. Chem.* 2012, 124, 8717–8721.
- 28) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* 2012, 124, 7126–7129.
- 29) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* 2012, 4, 361–365.
- 30) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Commun.* 2012, 48, 8186–8188.
- 31) Z. D. Brown, P. Vasko, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4045–4048.
- 32) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2954–2957.

- 33) T. Yamaguchi, M. Asay, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 886–889.
- 34) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschke, *Angew. Chem.* 2012, 124, 6891–6895.
- 35) H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 5540–5543.
- 36) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, M. Majumdar, B. Neumann, H.-G. Stammer, H. S. Rzepa, P. Jutzi, D. Scheschke, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7820–7822.
- 37) K. Abersfelder, A. Russell, H. S. Rzepa, A. J. P. White, P. R. Haycock, D. Scheschke, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 16008–16016.
- 38) J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem.* 2012, 124, 8739–8742.
- 39) J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pöttgen, I. Krossing, C. Jones, *Angew. Chem.* 2012, 124, 9695–9699.
- 40) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3035–3038.
- 41) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* 2012, 124, 411–415.
- 42) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 3316–3320.
- 43) S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4890–4892.
- 44) B. Blom, M. Driess, D. Gallego, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13355–13360.
- 45) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 10864–10875.
- 46) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6409–6415.
- 47) A. C. Filippou, A. Barandov, G. Schnakenburg, B. Lewall, M. van Gastel, A. Marchanka, *Angew. Chem.* 2012, 124, 813–817.
- 48) T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* 2012, 31, 1150–1154.
- 49) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, F. Hupp, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, *Chem. Commun.* 2012, 48, 10410–10412.
- 50) C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* 2012, 48, 9855–9857.
- 51) C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chem. Commun.* 2012, 48, 3778–3780.
- 52) S. Traut, C. von Hänisch, A. P. Hähnel, S. Stahl, *Chem. Commun.* 2012, 48, 6984–6986.
- 53) T. Augenstein, P. Oño-Burgos, D. Nied, F. Breher, *Chem. Commun.* 2012, 48, 6803–6805.
- 54) S. Spirk, F. Belaj, N. Hurkes, R. Pietschnig, *Chem. Commun.* 2012, 48, 8398–8400.
- 55) S. Jähingen, E. Brendler, U. Böhme, E. Kroke, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7675–7677.
- 56) Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4497–4500.
- 57) C. Schrenk, M. Neumaier, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 3989–3995.
- 58) F. Li, A. Muñoz-Casto, S. Sevov, *Angew. Chem.* 2012, 124, 8709–8712.
- 59) M. W. Hull, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* 2012, 48, 7720–7722.
- 60) U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* 2012, 48, 10544–10546.
- 61) S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L.-A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14450–14460.
- 62) M. P. Grubb, M. L. Warter, H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, S. W. North, *Science* 2012, 335, 1075–1078.
- 63) X. Zheng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 3403–3409.
- 64) F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* 2012, 337, 1526–1528.
- 65) N. L. Dunn, M. Ha, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 11330–11333.
- 66) L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* 2012, 124, 4792–4795.
- 67) T. Iwamoto, F. Hirakawa, S. Ishida, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12277–12280.
- 68) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 3989–3994.
- 69) A. D. Hendsbee, N. A. Giffin, Y. Zhang, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Angew. Chem.* 2012, 124, 10994–10998.
- 70) V. Nesterov, S. Schwieger, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* 2012, 31, 3457–3459.
- 71) R. Streubel, J. M. Villalba Franco, G. Schnakenburg, A. E. Ferao, *Chem. Commun.* 2012, 48, 5986–5988.
- 72) A. Kreienbrink, P. Lönnecke, M. Findeisen, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* 2012, 48, 9385–9387.
- 73) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2012, 124, 6635–6637.
- 74) M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3018–3021.
- 75) K.-O. Feldmann, R. Fröhlich, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4296–4298.
- 76) K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15443–15456.
- 77) K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* 2012, 124, 7663–7667.
- 78) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 1168–1179.
- 79) M. Fleischmann, C. Heindl, M. Seidl, G. Balázs, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2012, 124, 10056–10059.
- 80) A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 2902–2911.
- 81) R. Haiges, M. Rahm, D. A. Dixon, E. B. Garner, III, K. L. Christe, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1127–1141.
- 82) C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 2012, 124, 6345–6349.
- 83) K. Y. Monakhov, C. Gourlaouen, R. Pattacini, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1562–1568.
- 84) M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 10886–10891.
- 85) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2008–2013.
- 86) J. Schaefer, A. Steffani, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2012, 124, 6112–6115.
- 87) V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaijfer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 14108–14116.
- 88) R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 5741–5747.
- 89) C. Pérez, M. T. Muckle, D. P. Zalewski, N. A. Seifert, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, B. H. Pate, *Science* 2012, 336, 897–901.
- 90) E. S. Stoyanov, G. Gunbas, N. Hafezi, M. Mascal, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 707–714.
- 91) J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl, F. Kraus, *Angew. Chem.* 2012, 124, 7968–7971.
- 92) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5082–5085.
- 93) C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 15495–15503.
- 94) J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2247–2250.
- 95) H. Poleschner, S. Ellrodt, M. Malischewski, J.-Y. Nakatsuji, C. Rohner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 2012, 124, 433–437.
- 96) H.-J. Frohn, V. Bilir, U. Westphal, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 11251–11258.
- 97) M. Bouska, L. Dostál, Z. Padelkova, A. Lycka, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, R. Jambor, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3535–3540.
- 98) S. M. Walter, F. Kniep, L. Rout, F. P. Schmidtchen, E. Herdtweck, S. M. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8507–8512.

GDCh-Kurs

Anorganische Leuchtstoffe
Physikochemische Grundlagen
und Anwendungen (803/13)

29. – 30. April 2013, Frankfurt am Main
Leitung: Prof. Dr. Thomas Jüstel

Highlights:

- Grundlagen und Anwendungen der Lumineszenz
- Vom Rohstoff zum optimalen Leuchtstoff
- Analytik und Validierung anorg. Luminophore
- Weiterentwicklung etablierter Materialien
- Neuartige Leuchtstoffe für LEDs, Flachbildschirme und Strahlungskonverter

Anmeldung/Information:

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