

This is the peer reviewed version of the following article: Heift, Dominikus and Fischer, Malte (2023) Trendbericht Anorganische Chemie 2023 : Hauptgruppen. Nachrichten aus der Chemie, 71(2), pp. 46-57, which has been published in final form at <https://doi.org/10.1002/nadc.20234132411>. This article may be used for non-commercial purposes in accordance with Wiley Terms and Conditions for Use of Self-Archived Versions. This article may not be enhanced, enriched or otherwise transformed into a derivative work, without express permission from Wiley or by statutory rights under applicable legislation. Copyright notices must not be removed, obscured or modified. The article must be linked to Wiley's version of record on Wiley Online Library and any embedding, framing or otherwise making available the article or pages thereof by third parties from platforms, services and websites other than Wiley Online Library must be prohibited.

## Trendbericht Anorganik 2023 Teil 1: Hauptgruppen

Die Erdalkalimetalle werden in der Kugelmühle in die Mangel genommen und die etablierte Aluminium(I)-Verbindung bekommt eine facettenreiches Add-On! Ein Bismuth „Radikalgenerator“ schmeißt den Turbo an und  $\text{SO}^{2+}$ -Kationen spalten C-F-Bindungen. Die Hauptgruppenchemie kam auch 2022 richtig in Fahrt!

### Anorganische Molekülchemie

#### Gruppe 1 – Alkalimetalle

Da kommerzielle Lithiumquellen wie hochreaktives Lithium-Pulver aufgrund der hohen Nachfrage, speziell im Batteriesektor, die kommerzielle Nutzung zunehmend einschränken, wäre eine Alternative für die Organolithium-Chemie höchst erstrebenswert. In diesem Zusammenhang ist einer Gruppe um Thomas ein Durchbruch gelungen und es wird von der Synthese hochreaktiver kristalliner Lithiumdendriten ausgehend von Lithiumstäben in flüssigem Ammoniak berichtet. Diese wurden in der gleichen Arbeit bereits erfolgreich für die Synthese von Organolithiumverbindungen verwendet und ebnen den Weg zu weiteren Anwendungen dieser hochreaktiven Lithiumquelle.<sup>[X1]</sup>

Dass auch für altbekannte Alkalimetallverbindungen vielversprechende neue Anwendungen gefunden werden, zeigen exemplarisch die eindrucksvollen Arbeiten der Arbeitsgruppen Plajer und Hevia. Erstere berichtet von Lithiumbenzolat und Lithiumhexamethyldisilazid als hocheffektive Katalysatoren für Ringöffnungspolymerisationen zur Darstellung von Poly(ester-*alt*-ester-*alt*-trithiocarbonaten).<sup>[X2]</sup> Zweitere nutzt Natrium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin zur regioselektiven Borylierung nicht-aktivierter Arene.<sup>[X3]</sup>

[X1] M. P. Crockett, L. S. Aguirre, L. B. Jimenez, H.-H. Hsu, A. A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 16631-16637

[X2] S. Rupf, P. Pröhm, A. J. Plajer, *Chem. Sci.* 2022, 13, 6355-6365

[X3] L. J. Bole, A. Tortajada, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202204262

## Gruppe 2 – Erdalkalimetalle

Das „unter die Räder kommen“ zumindest in einer Kugelmühle nichts Schlechtes verheißen mag, wurde im Bereich der Erdalkalimetallchemie demonstriert. Eine Arbeit von Harder und Mitarbeitenden zeigt, dass in einer Kugelmühle ausgehend von einem halogenierten Amidinatomagnesium-Komplex mit einem zusätzlichen zyklischen Alkyl-Amino-Carben-Liganden und K/KI als Reduktionsmittel die korrespondierende hochreaktive Radikalverbindung in Form schwarzer Kristalle isoliert werden kann (Abbildung X).<sup>[X1]</sup> Erwartungsgemäß ist die Spindichte hauptsächlich auf dem Carbenliganden lokalisiert, wobei die Reaktivität aber interessanterweise die eines niedervalenten Magnesiumkomplexes widerspiegelt.

[X1] D. Jedrzkiwicz, J. Mai, J. Langer et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202200511

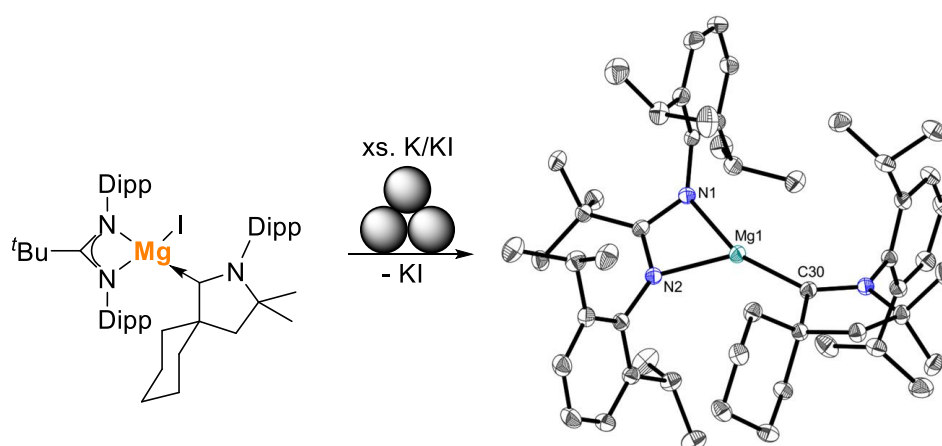


Abb. X. Reaktion des Carben-stabilisierten Amidinatomagnesiumiodido-Komplexes mit K/KI in einer Kugelmühle und Molekülstruktur des hochreaktiven Reaktionsproduktes.

Ebenfalls mit der Kugelmühle und unter Verwendung elementaren Calciums konnten Ito, Kubota und Mitarbeitende auf direktem Wege Grignard-Reagenzien des Calciums herstellen, ohne präaktiviertes Calciummetall mit Aryliodiden zu reagieren. Diese Synthesen können nicht nur an Luft durchgeführt werden sondern ermöglichen darüber hinaus auch elektrophile Kreuzkupplungen, welche mit bisherigen Grignard-Reagenzien nur schwer realisierbar waren.<sup>[X2]</sup>

[X2] P. Gao, J. Jiang, S. Maeda, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202207118

Es wird spannend zu sehen sein, wie solch mechanochemische Ansätze in Zukunft die Synthese niedervalenter und schwer zu handhabender Verbindungen ermöglichen sowie deren Anwendungsbereiche in den nächsten Jahren weiterentwickeln.

Im Bereich niedervalenter Magnesiumkomplexchemie berichten Stasch und Mitarbeitende vom „Einfangen“ eines Ketons durch ein Magnesium(I)-Dimer mit einem neuartigen  $\beta$ -Diketiminliganden, sodass das Keton zwischen den Magnesiumzentren zum reaktiven vicinalen C,O-Dianion aktiviert wird. Dies veranschaulicht die direkte Umpolung des Ketons und erklärt dessen Reaktivität, unter anderem in C–H-Aktivierungsreaktionen.<sup>[X3]</sup>

[X3] S. Burnett, C. Bourne, A. M. Z. Slawin, T. van Mourik, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202204472

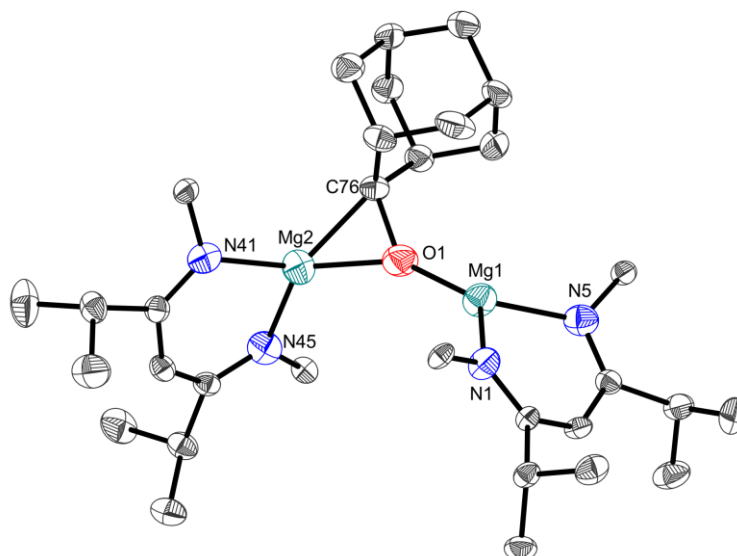


Abb. X. Molekülstruktur des Dimagnesium-Keton-1,2-diol-Komplexes (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die ipso-Kohlenstoffatome der flankierenden 2,6-*i*-Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppen gezeigt).

Nachdem im vergangenen Jahr erstmals über Distickstoff-Aktivierung mit einer Calciumverbindung berichtet wurde, legt in diesem Jahr eine Gruppe um Maron und Jones noch einen drauf und berichtet von einem aktivierten Distickstoffkomplex desselben Elements. Die Isolierung dieser Spezies wird durch die Verwendung eines sehr spezifisch substituierten dreizähligen *N,O,N*-Liganden am Calcium ermöglicht. Die anschließende Reduktion des neutralen Vorläufers mit K/KI liefert die Zielverbindung. Spektroskopische und quantenchemische Methoden bestätigen die Aktivierung der zentralen Distickstoffeinheit (Abbildung X).<sup>[X4]</sup>

[X4] R. Mondal, K. Yuvaraj, T. Rajeshkumar, L. Maron, C. Jones, Chem. Commun. 2022, doi: 10.26434/chemrxiv-2022-dcqc3

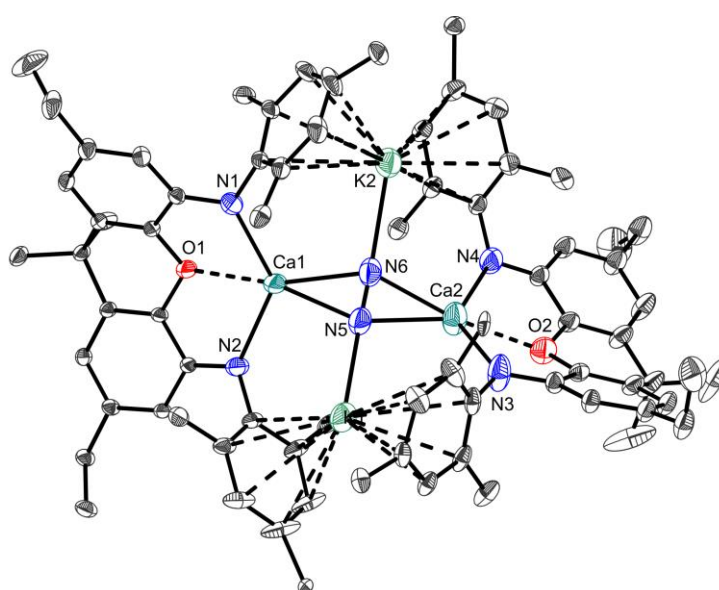


Abb. X. Molekülstruktur des Calciumkomplexes mit aktivierter Distickstoffeinheit (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die flankierenden Cyclohexylgruppen reduziert dargestellt).

Die Funktionalisierung des attraktiven C1-Bausteins Kohlenstoffmonoxid bleibt für viele Forschungsgruppen ein wichtiges Ziel im Bereich der Aktivierung kleiner Moleküle. Hadlington und Szilvási zeigen in ihrer Arbeit, dass dimere Berylliumhydridkomplexe, eine bisher nur wenig untersuchte Verbindungsklasse, reaktiv gegenüber CO sind, was unter anderem den Zugang zu ungewöhnlichen dimeren Formyl-Komplexen des Berylliums ermöglicht (Abbildung X).<sup>[X5]</sup>

[X5] T. J. Hadlington, T. Szilvási, Nat. Commun. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-28095-0

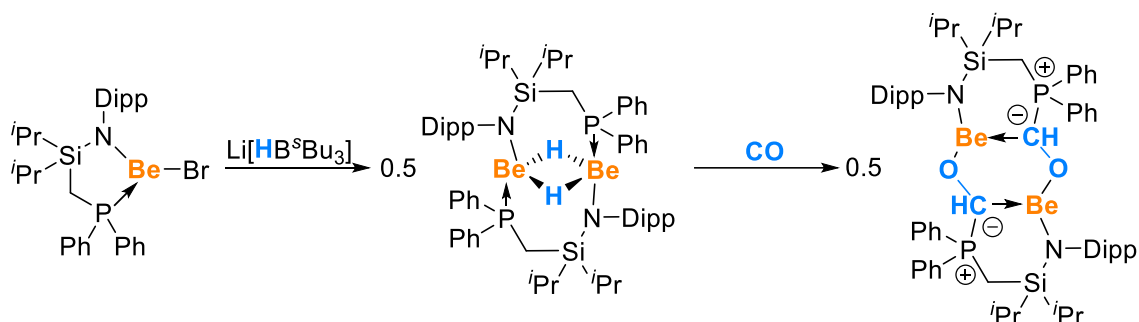


Abb. X. Exemplarische Synthese eines dimeren Berylliumhydridkomplexes und dessen Reaktivität gegenüber CO.

## Gruppe 13 – Triele

Die inzwischen allgegenwärtige neutrale Aluminium(I)-Verbindung  $[\text{AlCp}^*_4]$  bekommt durch eine Salzmetathesereaktion mit  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_4)]$  einen neuen Anstrich! So gelang es einem Team um Krossing den kationischen niedervalenten Aluminiumcluster  $[\text{Al}(\text{AlCp}^*_3)_3]^+$  zu synthetisieren, welcher als „nacktes“  $\text{Al}^+$ -Kation mit drei  $\text{AlCp}^*$  Liganden beschrieben werden kann und in gering konzentrierten Lösungen tatsächlich monomer vorliegt (Abbildung X).<sup>[X1]</sup>

[X1] P. Dabringhaus, J. Willrett, I. Krossing, *Nat. Chem.* 2022, 14, 1151-1157

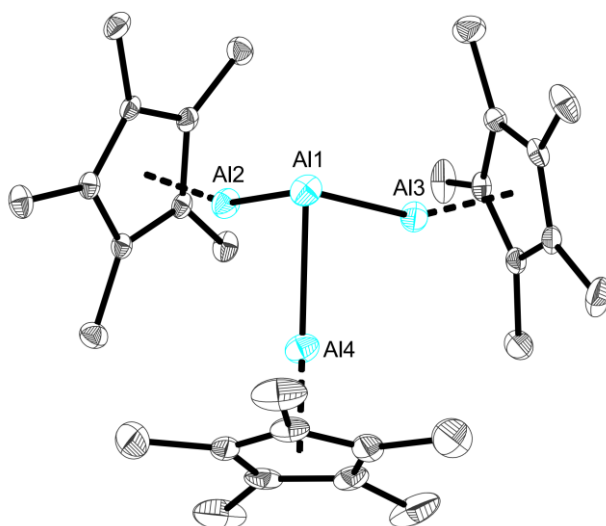


Abb. X. Molekülstruktur der  $[\text{Al}(\text{AlCp}^*_3)]^+$  Einheit.

Ein unter Standardbedingungen stabiles aromatisches Zwei-Elektronen-Ringsystem aufgespannt von *fünf* Atomen? Dieses Kunststück gelang Kretschmer und Team durch Umsetzung einer niedervalenten Galliumspezies mit Bis(trimethylsilyl)methanid unter Ausbildung eines aromatischen Cyclopentagallens. Die oben gestellte Frage kann also erstmals mit „ja“ beantwortet werden (Abbildung X)!<sup>[X2]</sup>

[X2] O. Kysliak, S. H. F. Schreiner N. Grabicki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 61, e202206963

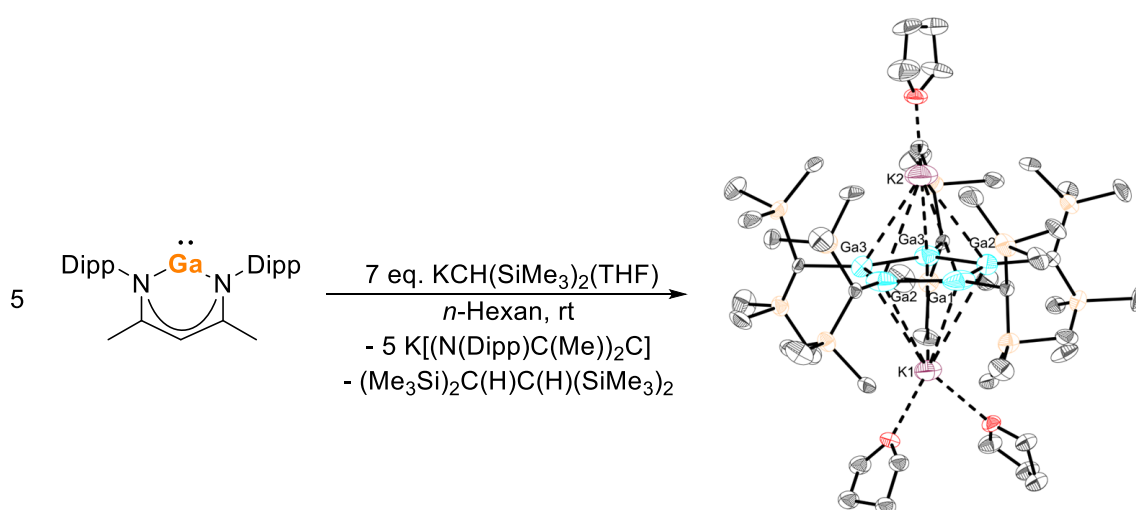


Abb. X. Synthese und Molekülstruktur des aromatischen Cyclopentagallens.

Eine Forschungsgruppe um Gillard beschreibt die Synthese einer Serie von Boreniumionen, welche nicht nur luftstabil sind, sondern darüber hinaus auch erstmals Thermolumineszenz zeigen. Dies wird durch den Einsatz von Carbodicarben-Stabilisierung der Borzentren in den synthetisierten Borafluoreniumionen ermöglicht (Abbildung X).<sup>[X3]</sup>

[X3] O. Kysliak, S. H. F. Schreiner N. Grabicki et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 590-598

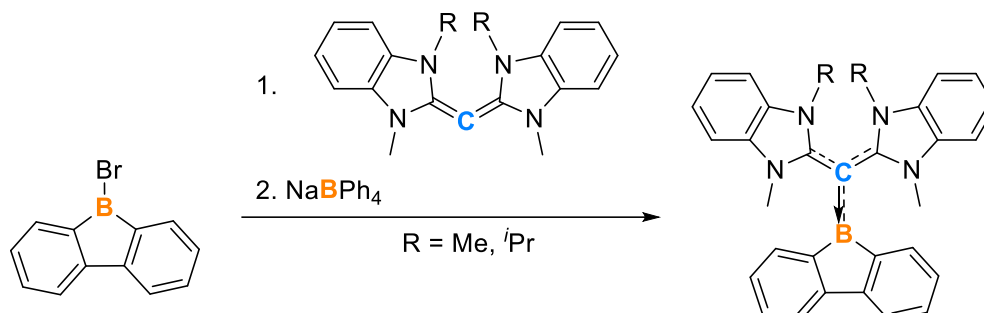


Abb. X. Synthese thermolumineszierender Borafluoreniumionen.

Dass sowohl die etablierte Verbindungsklasse der Borole als auch ungewöhnliche Borapyramidane in enger chemischer Beziehung zueinanderstehen, und diese sogar ineinander überführt werden können, demonstriert ein Team um Erker. Das dargestellte neutrale Borapyramidan ist isolobal zum organischen kationischen Pyramidanen  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  und kann durch Photolyse eines spezifisch substituierten Borols unter Abspaltung von Dimethylsulfid erhalten und thermisch in Anwesenheit des Abspaltungsprodukts wieder in das entsprechende Borol umgewandelt werden (Abbildung X).<sup>[X4]</sup>

[X4] Q. Sun, C. G. Daniliuc, X. Yu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 7815-7821

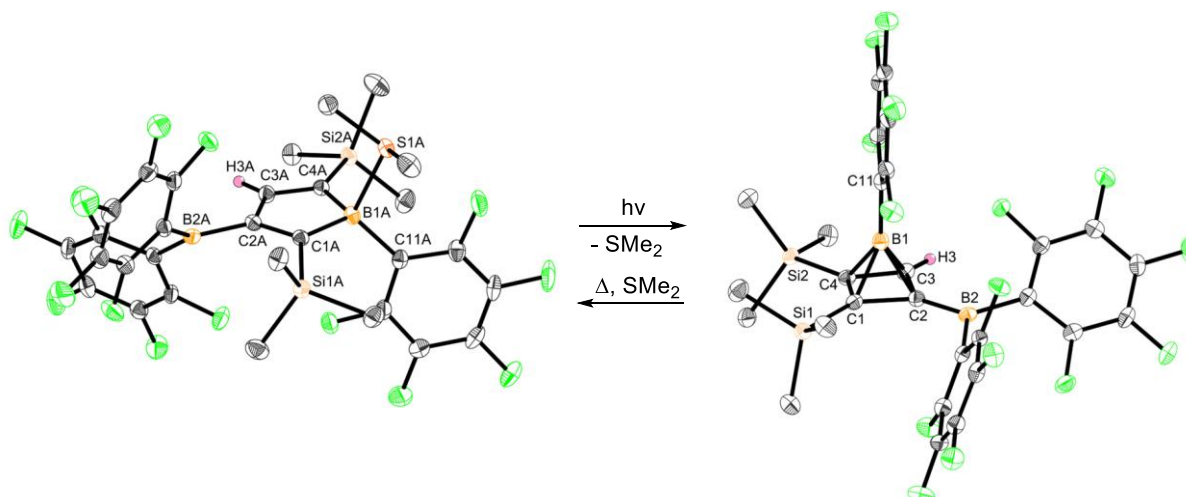


Abb. X. Umwandlung der konstitutionellen Isomere Borol und Borapyramidan.

Das Zusammenspiel moderner Synthesestrategien der molekularen Hauptgruppenchemie manifestiert sich in einer Arbeit der Gruppe um Greb. Diese beschreibt, unter Verwendung eines makrozyklischen Calix[4]pyrrolato-Liganden, die Synthese anionischer quadratisch planarer Galliumkomplexe. Diese Abweichung von der klassisch tetraedrischen Koordinationsumgebung vierfach koordinierter Triele führt zu einer ausgeprägteren Lewis-Acidität am Zentralelement. Solche Systeme erlauben

unter reversibler Dearomatisierung / Aromatisierung des Liganden die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid. Ferner ermöglicht die Modifizierung des Liganden in der zweiten Koordinationssphäre durch Protonierung die Erhöhung der Reaktivität gegenüber Substraten, welche von der Ausgangsverbindung nicht aktiviert werden können (Abbildung X).<sup>[X5]</sup>

[X5] L. M. Sigmund, E. Engels, N. Richert, L. Greb, *Chem. Sci.* 2022, 13, 11215-11220

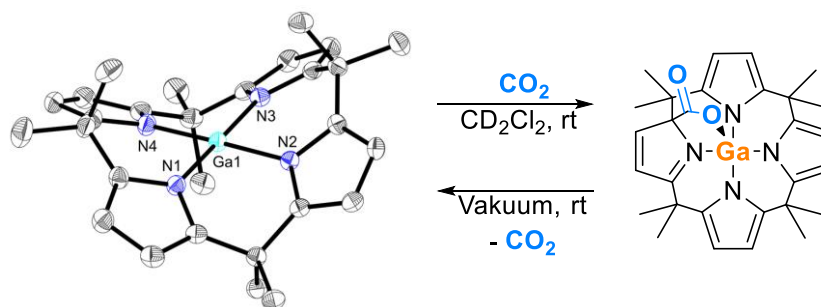


Abb. X. Molekülstruktur eines Calix[4]pyrrolatogallats und die reversible Aktivierung von Kohlenstoffdioxid.

Die Chemie anionischer Aluminiumkomplexe in der Oxidationsstufe +I entwickelt sich auch in diesem Jahr rasant weiter. So berichten Kinjo und Mitarbeitende von einem zyklischen Alkyl-Amino-Aluminyln-Anion und dessen Reaktion mit einem sterisch anspruchsvollem Diaryldiazomethan-Derivat. Dies ermöglicht die Synthese einer außergewöhnlichen Verbindung mit ausgeprägtem Aluminium-Kohlenstoff  $\pi$ -Bindungscharakters (Abbildung X).<sup>[X6]</sup> Liu und Mitarbeitende konnten eindrucksvoll zeigen, dass die zusätzliche Koordination eines Carbens an ein neutrales Aluminylen dessen HOMO-LUMO-Lücke signifikant reduziert. Folglich können mit dieser zu Carbenen isoelektronischen Spezies gegenüber der Ausgangsverbindung inerte Arene aktiviert werden.<sup>[X7]</sup>

[X6] C. Yan, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202211800

[X7] X. Zhang, L. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202116658



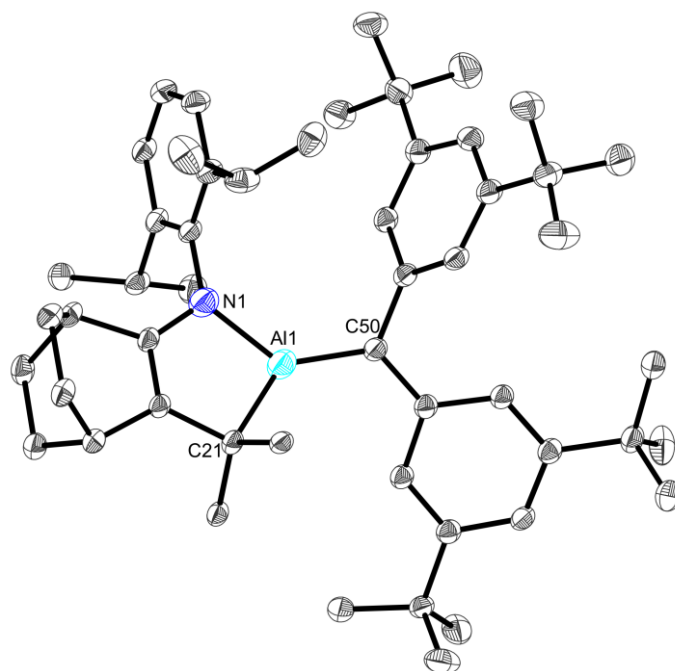


Abb. X. Molekülstruktur der anionischen Aluminiumverbindung mit exozyklischer Al=C  $\pi$ -Bindung (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die ipso-Kohlenstoffatome der flankierenden 3,5-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppen des bidentaten N,C-Liganden gezeigt).

Braunschweig hat mit seiner Gruppe eine Eintopf-Syntheseroute für ein unsymmetrisches zyklisches Diboren vorgestellt, welches von zwei zyklischen Alkyl-Amino-Carbenen stabilisiert wird. Dieses Arrangement führt zu einem System mit kleiner HOMO-LUMO-Lücke und ermöglicht unter anderem die selektive Aktivierung von weißem Phosphor unter Ausbildung eines Komplexes mit einer B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Butterfly Untereinheit (Abb. X).

[X8] W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202113947

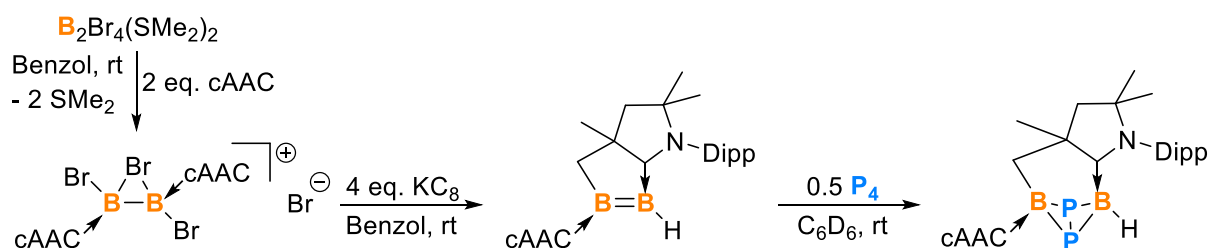


Abb. X. Darstellung des Diboren-Komplexes und dessen Reaktivität gegenüber weißem Phosphor.

Im Kontrast zu den oben beschriebenen homogenen Beispielen, bereichern Andrada und Mitarbeitende in diesem Jahr die faszinierende Chemie der heterogenen Mehrfachbindungssysteme in Form eines Phosphaborens. Dieses kann durch eine 1,2-Eliminierung ausgehend von einem *in situ* hergestellten Präkursor in Anwesenheit eines N-heterozyklischen Carbens effizient dargestellt werden. Durch die am Phosphor lokalisierte Trimethylsilyl-Funktionalität wird eine breite Folgechemie beschrieben, welche formal den Transfer der Phosphaboreneinheit auf verschiedene molekulare Fragmente der Gruppen 13 bis 15 ermöglicht (Abb. X).

[X9] A. Koner, B. Morgenstern, D. Andrada, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202203345

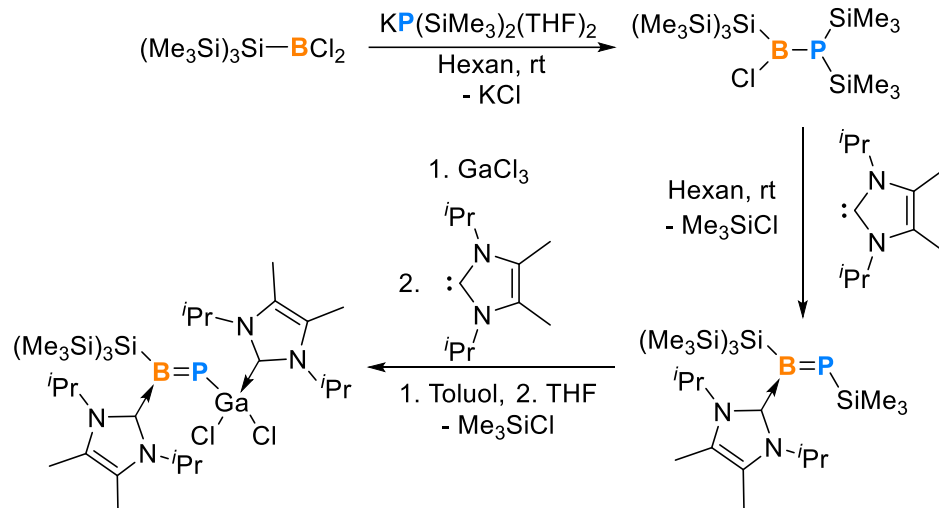


Abb. X. Darstellung des Phosphaborens und sequentielle Reaktion mit Galliumtrichlorid und einem *N*-heterozyklischen Carben.

## Gruppe 14 - Tetrele

Bei den Tetrelen beginnen wir in diesem Jahr mit einem Rekord! Das Team um Lips synthetisiert einen anionischen Siliconoid-Cluster. Dieser besteht aus sieben Siliciumzentren, von denen drei Amido-Substituenten tragen. Für das apikale Siliciumatom wird eine Rekord  $^{29}\text{Si}$  NMR Resonanz im niedrigen Frequenzbereich von -414 ppm gemessen.<sup>[X1]</sup>

[X1] J. Keuter, M. Dimitrova, O. Janka et al., Chem. Eur. J. 2022, 28, e202201473

Die wenigen bekannten Beispiele isolierter Verbindungen mit Silicium-Silicium Dreifachbindung konnten in diesem Jahr um ein Bis-*N*-heterozyklisches-Boryl-Derivat erweitert werden. Die Synthese erfolgt über die ungewöhnliche Reaktion eines *N*-heterozyklischen-Silylens zu einem *N*-heterozyklischem-Boryl-Silan. Anschließend erfolgt die Reduktion dieser Verbindung mit Lithium zum Disilin (Abbildung X).<sup>[X2]</sup> Bemerkenswerterweise reagiert dieses Disilin selektiv mit Diwasserstoff zum entsprechenden Dihydrodisilen.

[X2] Y. Ding, Y. Li, J. Zhang, C. Cui, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202205785

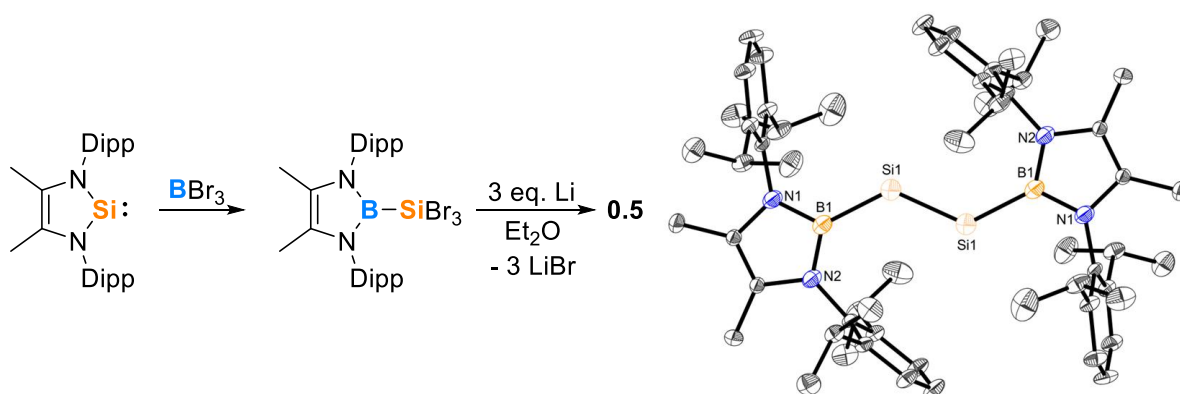


Abb. X. Synthese des Disilins und dessen Molekülstruktur.

Hicks und Mitarbeitende isolieren erfolgreich die erste komplette Serie von Radikalanionen der Elemente Germanium, Zinn und Blei in der Oxidationsstufe +I. Umfangreiche spektroskopische Methoden und quantenchemische Rechnungen unterstützen, dass das Radikal jeweils an den Trierenlementen zentriert ist. Auf diese Weise haben die bisher wenigen Beispiele auf diesem Gebiet immensen Zuwachs erhalten (Abbildung X).<sup>[X3]</sup>

[X3] L. F. Lim, M. Judd, P. Vasko et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202201248

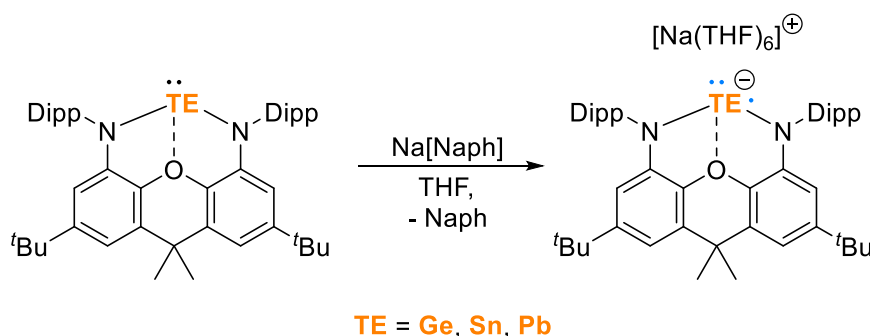


Abb. X. Darstellung einer Serie von Radikalanionen durch Ein-Elektronen-Oxidation der Tetrelen-Vorläuferverbindungen.

Um erstmals ein zweifach-kordiniertes Stannylon, eine Zinnverbindung in der Oxidationsstufe 0 mit zwei Elektronenpaaren am Zinn-Zentrum, synthetisch zugänglich zu machen, mussten Driess und Mitarbeitende kreativ bei der Synthese werden. Während klassische reduktive Routen ausgehend von Dihalogenid-Vorläuferverbindungen nicht erfolgreich waren, gelang die Isolierung dieses schwer zu zählenden Stannyllons schließlich durch Reduktion eines Stannylon-Eisencarbonyl-Präkursorkomplexes.<sup>[X4]</sup>

[X4] J. Xu, C. Dai, S. Yao, J. Zhu, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202114073

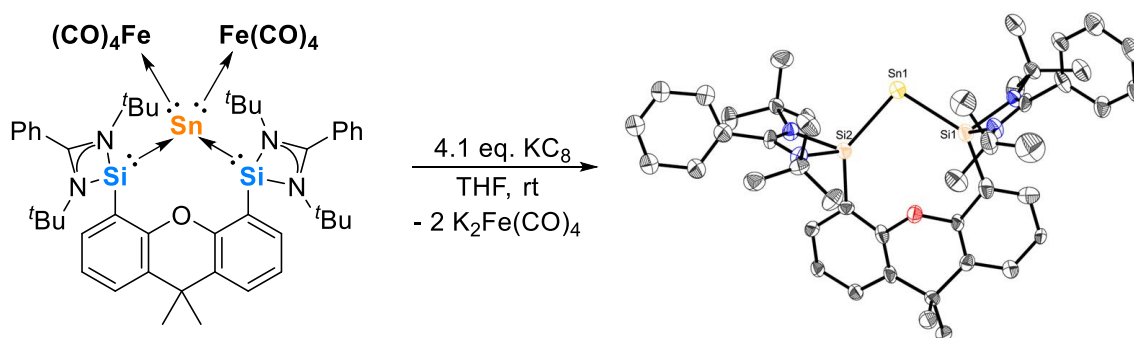


Abb. X. Synthese und Molekülstruktur des zweifach-kordinierten Stannyllons.

In eine ähnliche Kerbe schlägt die jüngste Arbeit von Inoue und Mitarbeitenden. Ausgehend von *N*-heterozyklischen-Imin substituierten Chlorotetrylenen des Germaniums und Zinns konnten sie zeigen, dass deren Reaktionsprodukte mit  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  eine interessante Eigenschaft aufweisen. Die Bindungssituation der erhaltenen Komplexe ist in Lösung und im Festkörper unterschiedlich und es wird sowohl die Monokoordination eines Gruppe 14 Zentrums an das Eisencarbonyl beobachtet, was der Beschreibung als Tetrylen-Tetrylon-Eisenkomplex entspricht oder die Eisencarbonyl-Einheit liegt verbrückend vor.<sup>[X5]</sup>

[X5] X.-X. Zhao, T. Szilvási, F. Hanusch et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202208930

Die allgemeine Tendenz von Distannenen in Lösung und in der Gasphase zu den monomeren Stannylenen zu dissoziieren, konnte durch ausgeprägte attraktive London-Dispersions-Wechselwirkungen in  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Cy})_2]_2$  (Cy = Cyclohexyl) umgangen werden (Abbildung X).<sup>[X6]</sup> Die *trans bent* Struktur dieses Distannens deutet eine schwache nichtklassische Doppelbindung zwischen den Zinnatomen an. Diese Beschreibung wird durch NBO-Analysen weiter gestützt.

[X6] C. R. Stennett, M. Bursch, J. C. Fettingler, S. Grimme, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 21478-21483

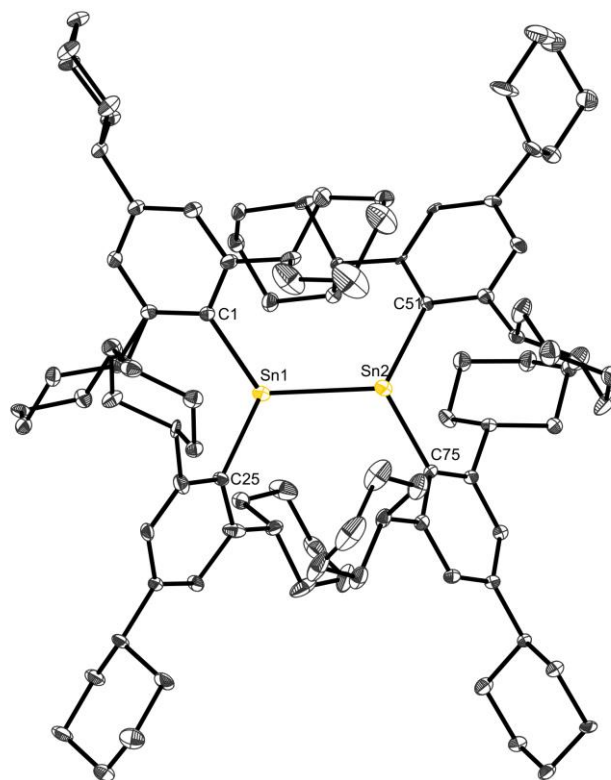


Abb. X. Molekülstruktur des in Lösung durch attraktive London-Dispersionen stabilisierten Distannens  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cy})_2]_2$ .

Im Bereich von Mehrfachbindungssystemen zwischen schwereren Gruppe 14 und 15 Elementen berichtet eine Gruppe um Zhu und Tan von Phosphin-stabilisierten Gernylidenpnictinidenen. Diese formalen schwereren Analoga der Nitrile beziehungsweise Isonitrile konnten erfolgreich in Reaktionen mit Alkinen eingesetzt werden.<sup>[X7]</sup>

[X7] Y. He, C. Dai, D. Wang, J. Zhu, G. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 5126-5135

## Gruppe 15 – Pnictogene

Das Interesse an binären Stickstoff-Kohlenstoff Hochenergiematerialien ist ungebrochen und die „Jagd“ nach neuen Substanzen mit höchstmöglichem Stickstoffanteil geht weiter. Der Gruppe um Klapötke gelang nun in einer Dreistufensynthese die Darstellung von 2,2'-Azobis(5-azidotetrazol), einer hochexplosiven NC Verbindung mit einem N:C Verhältnis von 8:1 (Abbildung X).  $C_2N_{16}$  ist das erste Beispiel einer heterocyclischen Verbindung mit 8 aneinandergereihten Stickstoffatomen und einem Stickstoffanteil von 90%.<sup>[X1]</sup>

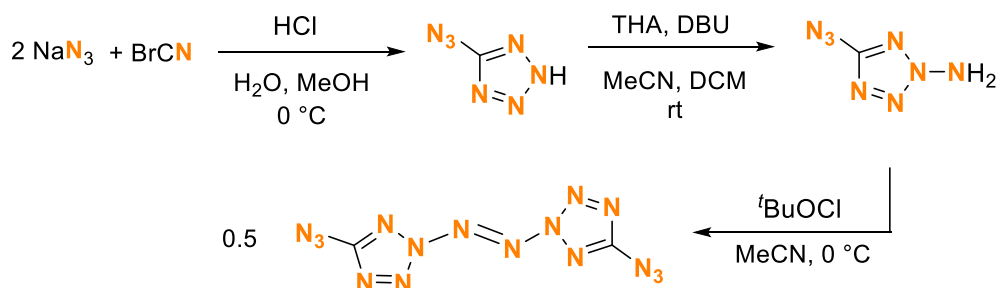


Abb. X. Umsetzung von Natriumazid und Bromcyan zum 5-Azidotetrazol. Aminierung mit *ortho*-Tosylhydroxymamin (THA) zum 2-Amino-5-azidotetrazol und finale Oxidation zum 2,2'-Azobis(5-azidotetrazol).

Den Gruppen um Petković, Frenkling und Vidović ist es gelungen das einfachste Dioxophosphoran,  $\text{PHO}_2$ , als CDT-Addukt darzustellen (CDT = Hexaphenylcarbodiphosphoran). Diese Verbindung ist ein ausgezeichnetes Phosphonylierungsreagenz und erlaubt die gezielte Übertragung von  $\text{PHO}_2$  auf Alkohole, Amine, Carbonsäuren und Wasser.<sup>[X2]</sup>

Auffrant und Gandon berichten mit ihren Gruppen gemeinsam über die Darstellung eines seltenen Diphosphazaniumkations (Abbildung X). Es handelt sich hierbei um eine cyclische, divalente Stickstoff(I) Verbindung, welche isoelektronisch zu Carbodiphosphoranen ist. Die Synthese verläuft über die oxidative Dealkylierung eines Iminophosphoran-Phosphols durch ein Silber(I) Salz. DFT Rechnungen belegen den niedervalenten Charakter des Stickstoff(I) Zentrums.<sup>[X3]</sup>

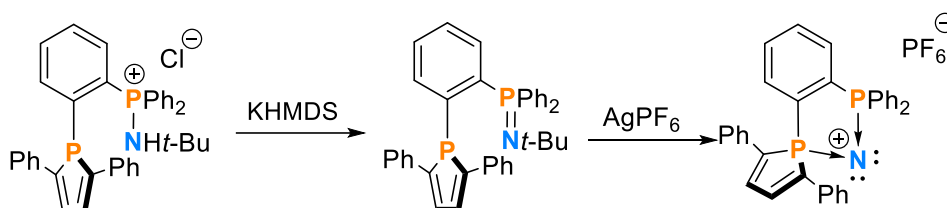


Abb. X. Darstellung eines Diphosphazaniumkations durch oxidative Dealkylierung eines Iminophosphoran-Phosphols.

Fluor–Stickstoff Kationen haben einen vielseitigen Anwendungsbereich. Sie können zum Beispiel als starke Oxidationsmittel, als Bausteine für Materialien mit hoher Energiedichte oder als  $\text{NF}_3/\text{F}_2$  Generatoren für chemische Laser eingesetzt werden. Einer Gruppe um Christie ist es nun erstmals gelungen die Kristallstrukturen der Kationen  $[\text{NH}_3\text{F}]^+$ ,  $[\text{NH}_2\text{F}_2]^+$  und  $[\text{N}_2\text{F}_3]^+$  zu bestimmen. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich eine klare Tendenz der N–F Bindungslänge in der Reihe  $\text{N}_2\text{F}^+$ ,  $\text{N}_2\text{F}_3^+$ ,  $\text{NF}_2\text{O}^+$   $\text{NH}_3\text{F}^+$ ,  $\text{NH}_2\text{F}_2^+$  und  $\text{NH}_4^+$  erkennen: Mit ansteigender Anzahl an Fluor-Substituenten

und wachsendem s-Charakter des Stickstoffzentrums nimmt der N–F Abstand von 1.40 Å (N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>) zu 1.26 Å (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ab.<sup>[X4]</sup>

Die Zersetzung von Wasser zu elementarem Wasserstoff H<sub>2</sub> (Wasserreduktion) ist der wichtigste Schritt für eine nachhaltige Wasserstoffproduktion. Als besondere Herausforderung hierbei gilt die selektive Reduktion eines Protons H<sup>+</sup> zu einem reaktiven Hydrid H<sup>-</sup>. Im Gegensatz zu Übergangsmetallkatalysatoren sind Hauptgruppenelemente hierfür bislang nicht gut geeignet. Shang beschreibt nun die Synthese und Reaktivität eines interessanten Frustrated Lewis Pair (FLP) Systems. Unter Normalbedingungen reagiert das ortho-phenylen-verbrückte, Bisboran-funktionalisierte, Phosphin stöchiometrisch mit Wasser zu H<sub>2</sub> und dem entsprechenden Phosphinoxid. Einzigartig ist der Mehrzentren-Elektron-Übertragungsmechanismus, welcher die Übertragung eines Elektronenpaares von OH<sup>-</sup> auf H<sup>+</sup> ermöglicht. Dies geschieht durch eine FLP initiierte H<sup>+</sup>/H<sup>-</sup> Umpolungsreaktion (Abbildung X).<sup>[X5]</sup>

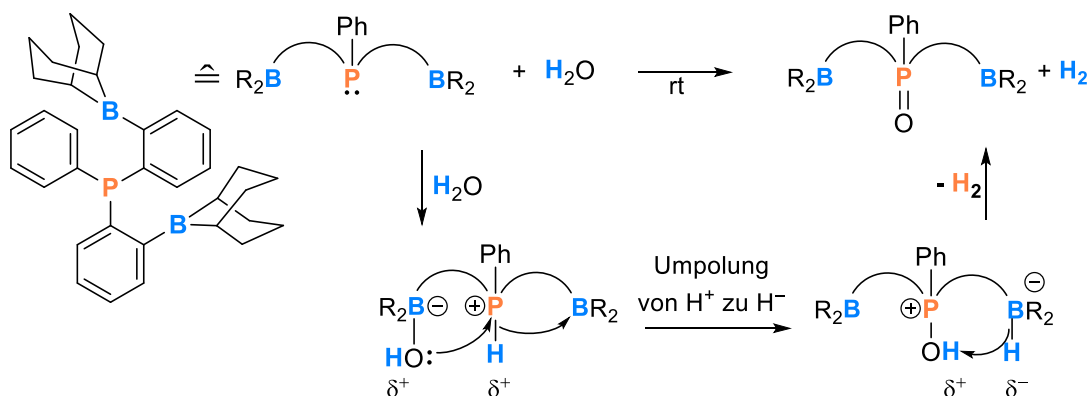


Abb. X. Wasserstoffproduktion durch eine H<sup>+</sup>/H<sup>-</sup> Umpolungsreaktion in einem FLP System.

Phosphorylnitrid (NPO) ist das Monophosphoranalogon zu Lachgas N<sub>2</sub>O. Es handelt sich hierbei um eine hochreaktive Verbindung, welche bisher nur unter Matrixisolationsbedingungen hergestellt werden konnte. Ein Team um Cummins hat nun ein molekulares Synthon [N<sub>3</sub>P(O)A] (A = Anthracen) hergestellt, welches NPO gezielt in Lösung freisetzen kann (Abbildung X). Die Verbindung reagiert mit Tricyclohexylphosphin und Tris(pentafluorophenyl)boran zu Cy<sub>3</sub>P–NP(A)O–B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Die photochemisch initiierte Abspaltung von Anthracen führt schließlich zu Cy<sub>3</sub>P<sup>+</sup>–N=P–O–B<sup>-</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, ein FLP stabilisierter Komplex des NPO's (Abbildung X).<sup>[X6]</sup>

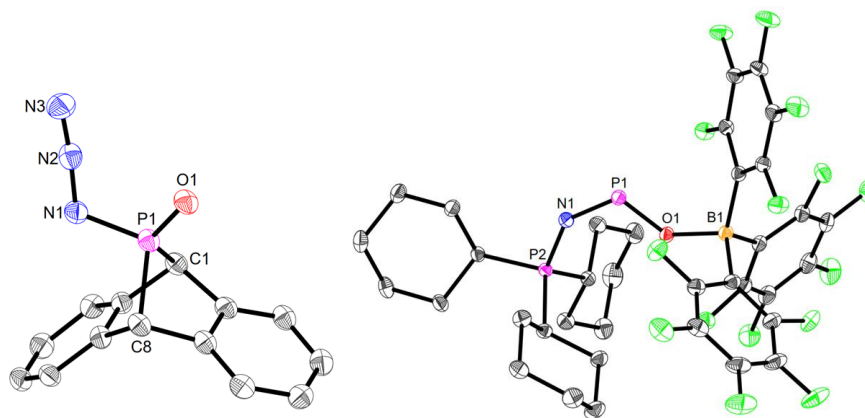


Abb. X. Molekülstrukturen von  $[N_3P(O)A]$  (A = Anthracen) (links) und dem FLP-stabilisierten NPO Komplex (rechts).

Die Aktivierung von Ammoniak und dessen energieökonomische Umwandlung in stickstoffhaltige molekulare Bausteine ist eine große Aufgabe. Als besonders attraktiv scheinen Synthesemethoden, welche ohne Metallkatalysatoren auskommen. Zwei Gruppen liefern einen wichtigen Beitrag zu dieser Herausforderung: Weigend, Hering-Junghans et al. zeigen die Aktivierung von Ammoniak (sowie primärer und sekundärer Amine) mittels Phospha-Wittig Reagenzien der Art  $ArPPMe_3$ .<sup>[X7]</sup> Abbenseth, Townrow and Goicoechea stellen ein NSS-Pincer-stabilisiertes Phosphin mit ähnlicher Reaktivität vor. Bemerkenswerterweise reagiert diese Verbindung sogar thermoneutral und reversibel mit Ammoniak (Abbildung X).<sup>[X8]</sup>

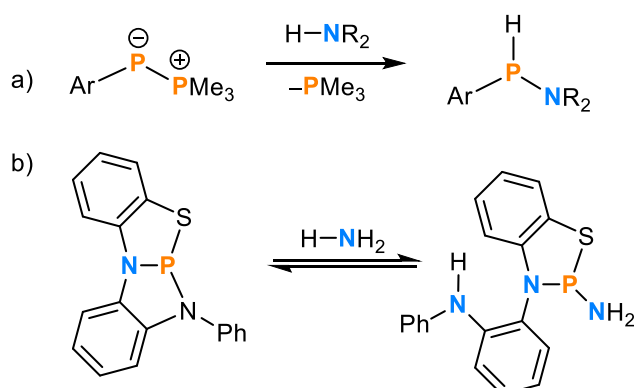
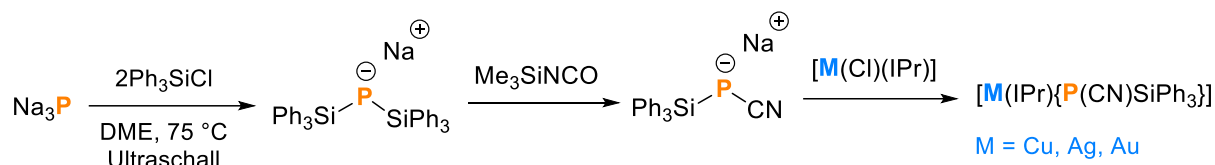


Abb. X. N-H Aktivierung mittels a) Phospha-Wittig Reagenzien und b) eines geometrisch gespannten Phosphins.

Bla Die Umsetzung von Trinatriumphosphid  $Na_3P$  (welches aus rotem Phosphor und Natrium dargestellt werden kann) mit Chlorosilanen wie  $SiCl_4$  oder  $Ph_3SiCl$ , liefert Salze der Form  $Na[P(SiCl_3)_2]$  bzw.  $Na[P(SiPh_3)_2]$ . Während  $[P(SiCl_3)_2]^-$  ein schwaches Nucleophil ist, handelt es sich bei  $[P(SiPh_3)_2]^-$  um ein vielseitiges Reagenz zur Darstellung von Phosphaalkenen oder Cyano(triphenylsilyl)phosphanid. Letzteres besitzt eine ungewöhnliche Reaktivität und ermöglichte Le Corre und Grützmacher unter anderem die Synthese der ersten terminalen  $Ag(I)$  Phosphidverbindung (Abbildung X).<sup>[X9]</sup>





IPr = 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden

Abb. X. Darstellung von Cyano(triphenylsilyl)phosphanid und dessen Reaktivität gegenüber einiger Münzmetallkomplexe.

Schneider und Hänisch beschreiben die erstmalige Synthese von  $^t\text{BuSbH}_2$  und  $\text{MeBiH}_2$ .  $^t\text{BuSbH}_2$  kann als Gallastiban durch Reaktion mit  $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}$  ( $\text{Dipp}_2\text{NacNac} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\}_2$ ;  $\text{Dipp} = 2, 6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) stabilisiert und isoliert werden. Dieses ist im Gegensatz zu  $^t\text{BuSbH}_2$  (Zersetzung zwischen  $-8^\circ\text{C}$  und  $+1^\circ\text{C}$ ) mehrere Tage bei Raumtemperatur und Tageslicht stabil. Die *in situ* Stabilisierung von  $\text{MeBiH}_2$  mit  $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}$  führt zur Bildung von  $\{(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaH}(\text{BiMe})\}_2$ , welches sich sogar bei  $-32^\circ\text{C}$  zu elementarem Bismuth zersetzt. [X10]

Cornella hat mit seiner Gruppe schon in einigen Arbeiten die katalytische Redoxaktivität von Bismuthverbindungen gezeigt. Eine neue Veröffentlichung berichtet nun über die radikalische Aktivierung von N–H und O–H Bindungen an Bismuth(II) Zentren. Abbildung X zeigt die Molekülstruktur eines „Radikalgenerators“. Dieser Komplex verfügt über eine äußerst labile Bi–O Bindung und ermöglicht die *in situ* Darstellung einer Bi(II) Verbindung, welche selektiv sowohl Wasser als auch einige Alkohole und Amine aktiviert. [X11]

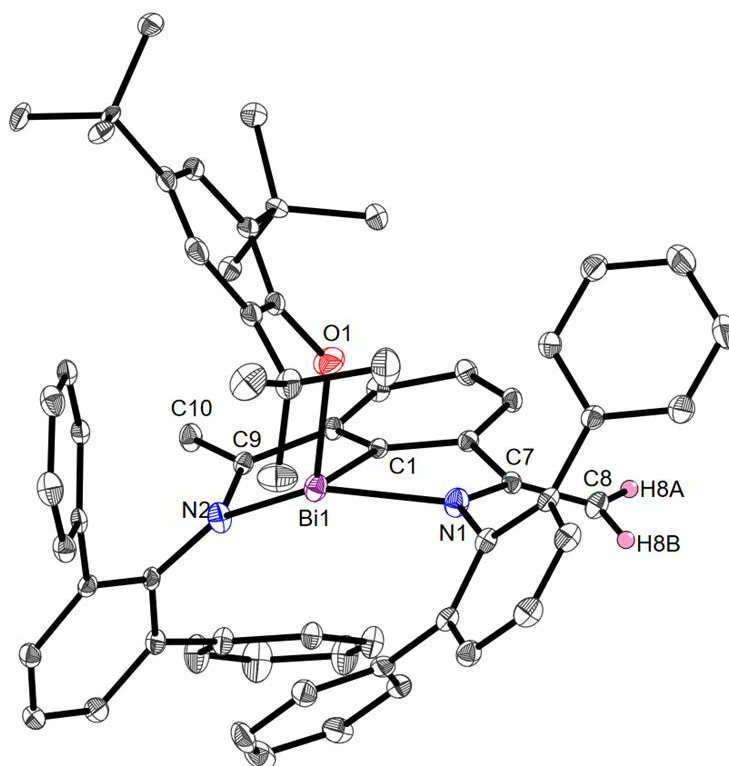


Abb. X. Molekülstruktur eines „Bismuthradikalgenerators“.

Shimada, Yin und Choe ist es erstmals gelungen durch Reaktion von  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{N}(\text{CH}_2\{2\text{-LiC}_6\text{H}_4\})_3$  trivalente Tricarbabismatrane zu synthetisieren. Diese

Verbindungen sind nicht luftstabil, lassen sich aber durch Oxidation mit  $\text{XeF}_2$  in stabilere, pentavalente Tricarbabismatrane überführen (Abbildung X).<sup>[X12]</sup>

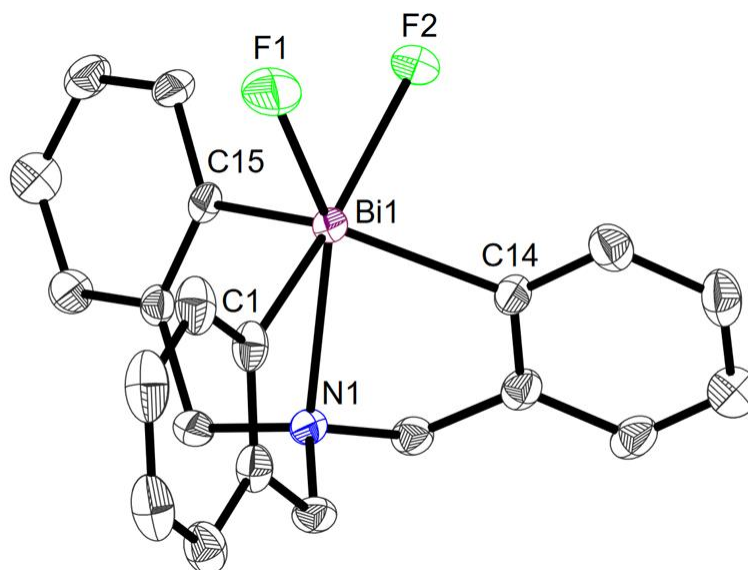


Abb. X. Molekülstruktur eines pentavalenten Tricarbabismatrans.

Seit der Entdeckung des Tritylradikals  $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$  vor mehr als 120 Jahren versuchen Chemiker stabile Radikale zu isolieren. Die Gruppe um Benkő hat nun die Stabilität cyclischer Phosphinylradikale untersucht und synthetische Zielverbindungen vorgeschlagen. Wichtig für die praktikable Verwendungen solcher Radikalverbindungen ist ein ausgewogenes Gleichgewicht zwischen Reaktivität und Stabilität. Dies lässt sich neben geeigneten Substituenten nahe des Phosphoratoms und einer angepassten Elektronendelokalisierung überraschenderweise auch durch die Ringgröße der cyclischen Radikale genau einstellen. Diese Ergebnisse sind wegweisend für die Entwicklung neuer Phosphorradi-kale, welche als Photoinitiatoren in Polymerisationsreaktionen oder als molekulare Bausteine für Materialien genutzt werden.<sup>[X13]</sup> Schließlich unterstreicht diese Arbeit den großen Wert theoretischer Voruntersuchungen zur Identifikation stabiler Zielverbindungen - ein Vorgehen, welches sowohl Zeit und Geld sparen kann.

[X1] M. Benz, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, M. Voggenreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 6143-6147

[X2] Z. Liu, A. I. McKay, L. Zhao et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 7357-7365

[X3] J. Tian, M. Cordier, C. Bour, A. Auffrant, V. Gandon, *Chem. Commun.* 2022, 58, 5741-5744

[X4] A. Vij, W. W. Wilson, R. Haiges et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202116565

[X5] T. Oishi, L. I. Lugo-Fuentes, Y. Jing et al., *Chem. Sci.* 2021, 12, 15603-15608

[X6] A. K. Eckhardt, M.-L. Y. Riu, P. Müller, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 21252-21257

[X7] F. Dankert, J.-E. Siewert, P. Gupta, F. Weigend, C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202207064

[X8] J. Abbeneth, O. P. E. Townrow, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 23625-23629

- [X9] G. Le Corre, H. Grützmacher, Dalton Trans. 2022, 51, 3497-3501
- [X10] S. Schneider, C. von Hänisch, Chem. Commun. 2022, 51, 3497-3501
- [X11] X. Yang, E. J. Reijerse, K. Bhattacharyya et al., J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 16535-16544
- [X12] S. Shimada, S.-F. Yin, Y.-K. Choe, Chem. Commun. 2022, 58, 6614-6617
- [X13] A. Ott, P. R. Nagy, Z. Benkő, Inorg. Chem. 2022, 61, 16266-16281

## Gruppe 16 – Chalkogene

Chalcogenfluoride des Typs  $EF_x$  ( $E = S, Se, Te; x = 2, 4$ ) sind sehr reaktiv, schwierig zu handhaben und dazu recht giftig. Beckmann hat mit seiner Gruppe erforscht, wie kristalline Donor-Akzeptor Komplexe der Chalcogen-difluoride  $EF_2$  ( $E = S, Se$ ) und -tetrafluoride  $EF_4$  ( $E = Se, Te$ ) dargestellt werden können (Abbildung X). Kernpunkt der Synthese ist die Verwendung von  $XeF_2$  zur Oxidation von Imidazol-2-thion, Imidazol-2-selenon oder Imidazol-2-telluron. Letzteres reagiert mit  $XeF_2$  zu einer metastabilen ionischen Verbindung, welche sich langsam in ein abnormales *N*-heterozyklisches Carben umwandelt. [X1]

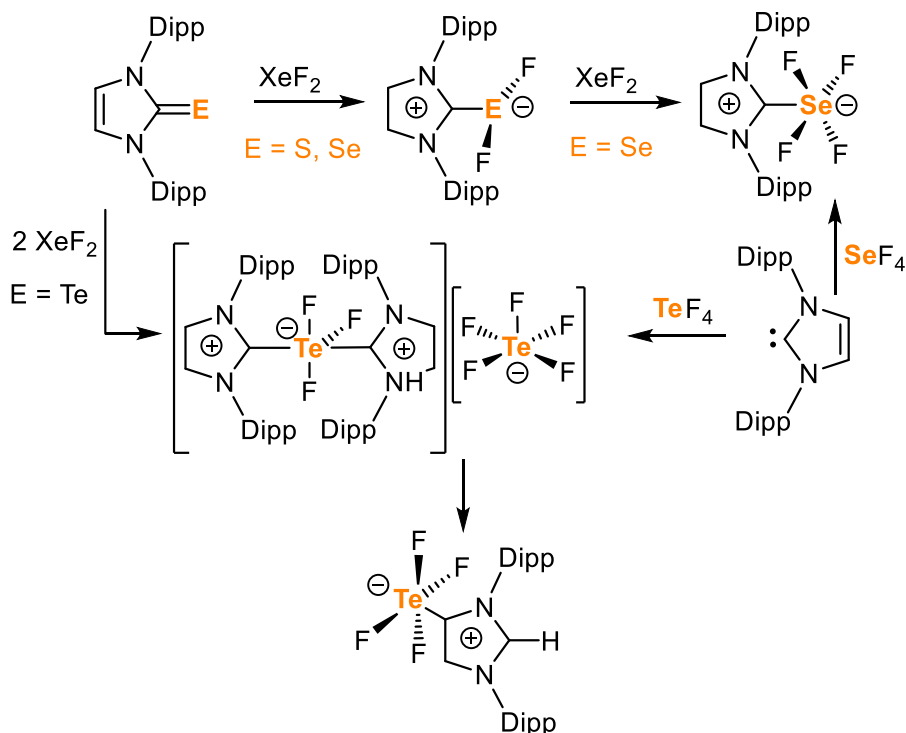


Abb. X. Darstellung und Reaktivität von NHC Komplexen der Chalcogen-difluoride  $EF_2$  ( $E = S, Se$ ) und -tetrafluoride  $EF_4$  ( $E = Se, Te$ ).

Anorganische (ionische) Ozonoide  $[M][O_3^-]$  sind Verbindungen, welche das hochreaktive  $O_3^-$  Anionen erhalten. Einfache Salze können durch Reaktion von Alkalimetall Superoxiden mit  $O_2/O_3$  Gasmischungen dargestellt werden. Gruppen um Jansen und Riedel stellen zwei synthetische Methoden vor, welche die Darstellung vielfältiger ionischer Ozonoide ermöglichen. So kann  $[NMe_4][O_3^-]$  durch Reaktion von  $[NMe_4][O_2^-]$  mit  $[Cs][O_3^-]$  in flüssigem Ammoniak synthetisiert werden. Bedeutend ist die ausgesprochen gute Löslichkeit der Produkte in Ammoniak, welche eine saubere Abtrennung vom Reaktionsgemisch ermöglicht. Eine alternative Route verläuft über die Ionenaustauschreaktion des Alkalimetalkations durch ein Alkylammoniumion.  $[NEt_3Me][O_3^-]$  ist ein interessantes Edukt für die anorganische Ozonidchemie: Es ist sehr gut löslich in Ammoniak oder Acetonitril und kann kurz bei Raumtemperatur gehandhabt werden. [X2]

Patrov präsentiert mit seiner Gruppe die Synthese des sterisch gehinderten Tellur(IV)catecholats  $Te(Cat)_2$  ( $Cat = 3,6$ -di-tert-butyl-catechol). Die Verbindung kann entweder durch Reaktion von 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinon mit amorphem Tellur oder alternativ durch eine Salzmetathese zwischen  $TeCl_4$  und  $K_2Cat$  gewonnen

werden (Abbildung X). Das Tellurzentrum ist leicht Lewis-sauer und bildet mit Lösungsmittelmolekülen oder anderen Lewisbasen dimerisierende Addukte. Solch heterocyclische Verbindungen mit Tellur gelten als interessante Bausteine für funktionelle Materialien wie z.B. organische LEDs oder Polymere mit kleiner Bandlücke.<sup>[X3]</sup>

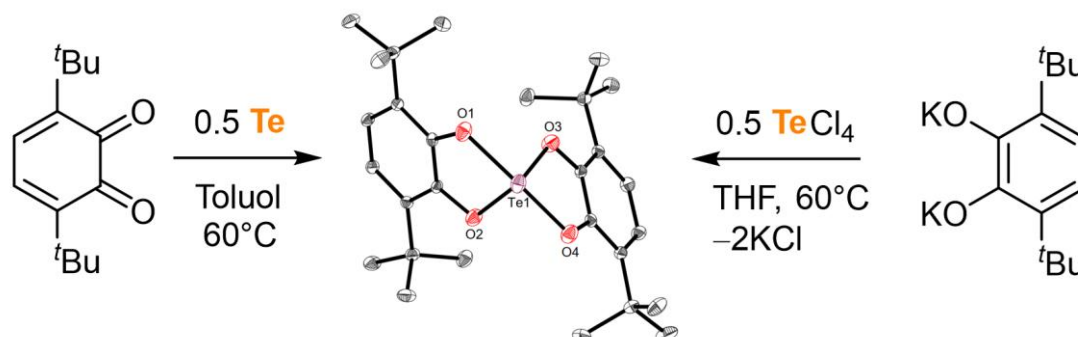


Abb. X. Darstellungsmethoden eines Tellur(IV)catecholats.

Seit der Synthese des Benzophenonketylradikals durch Paul, Schlenk et al. am Anfang des 20. Jahrhunderts wissen wir, dass aromatische Ketone mit Alkalimetallen zu Ketylradikalen reduziert werden können. Thioketylradikale dagegen sind weitaus reaktiver und weniger erforscht. Schulz et al. haben nun stabile Phosphanylthioketylradikale isoliert und deren Reaktivität erforscht. Die Thioketylradikalanionen des Typs  $M^+[\text{Ter}(\text{iPr})\text{P}-\text{C}(=\text{S})-\text{P}(\text{iPr})_2\text{S}]^-$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ter} = 2,6\text{-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl}$ ) sind bei Raumtemperatur stabil und lassen sich durch Reduktion von  $\text{Ter}(\text{iPr})\text{P}-\text{C}(=\text{S})-\text{P}(\text{iPr})_2\text{S}$  mit Na bzw. K darstellen.<sup>[X4]</sup>

Andrews, De Backere und Stephan haben aus  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{MeSiO}_3\text{SCF}_3$  hochreaktive  $\text{SO}^{2+}$  Kationen synthetisiert. Diese Dikationen können durch pyridinartige Liganden stabilisiert und als Salze isoliert werden. Diese Thionylidikationen verfügen über eine Lewisacidität, welche vergleichbar mit der von  $\text{BF}_3$  und  $\text{PF}_5$  ist. Sie eignen sich zum Beispiel für die Aktivierung von C–F Bindungen in Fluoroalkanen (Abbildung X).<sup>[X5]</sup>

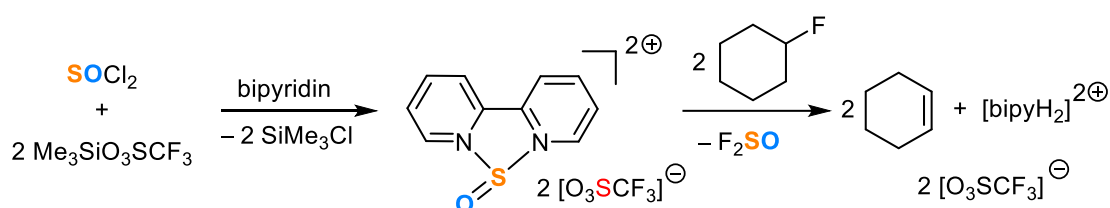


Abb. X. Darstellung und Lewis-katalytische Aktivität von basen-stabilisierten  $\text{SO}^{2+}$  Kationen.

[X1] P. Komorr, M. Olaru, E. Hupf, S. Mebs, J. Beckmann, Chem. – Eur. J. 2022, 28, e202201023

[X2] J. R. Schmid, P. Voßnacker, M. Jansen, S. Riedel, Z. Anorg. Allg. Chem. 2022, XX, e202200225

[X3] P. A. Petrov, E. A. Filippova, T. S. Sukhikh, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, Inorg. Chem. 2022, 61, 9184-9194

[X4] L. S. Szych, Y. Pilopp, J. Bresien et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202114792

[X5] *R. J. Andrews, J. R. De Backere, D. W. Stephan, Chem. Commun. 2022, 58, 11434-11437*

## Gruppe 17 – Halogene

Leito, Roemelt, Suna und Francke berichten mit ihren Gruppen gemeinsam über die weitgehend unerforschte Reaktivität hypervalenter Brom(III) Verbindungen. Diese sind im Allgemeinen nicht nur schwierig (aus giftigem und reaktiven  $\text{BrF}_3$ ) darzustellen, sondern auch schwierig zu handhaben. Eine alternative Lösung zu diesen synthetischen Problemen sind entsprechend chelat-stabilisierte  $\lambda^3$  Brom(III) Verbindungen. Diese lassen sich durch Elektrooxidation der entsprechenden Bromarene synthetisieren. Während der Chelatligand das hochreaktive Brom(III) Zentrum stabilisiert, bleibt dessen Reaktivität gleichzeitig erhalten und kann durch Zugabe einer Säure wie Trifluormethansulfonsäure reaktiviert werden. [X1]

Fluorierte organische Verbindungen sind wichtige Bausteine für diverse Materialien sowie pharmazeutische und landwirtschaftliche Produkte. Die gezielte Fluorierung einer Verbindung ist eine synthetische Herausforderung und die Entwicklung neuer Methoden ist wichtig. Sander und Braun haben neue Katalysatoren für die selektive Hydrofluorierung von Alkyne zur Darstellung von (Z)-Fluoroalkenen entwickelt. Es handelt sich hierbei um Platin(II)polyfluoridokomplexe (Beispiel siehe Abbildung X). Diese Katalysatoren können in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HF}$  als HF Quelle selektiv (Z)-Fluoroalkene generieren. [X2]

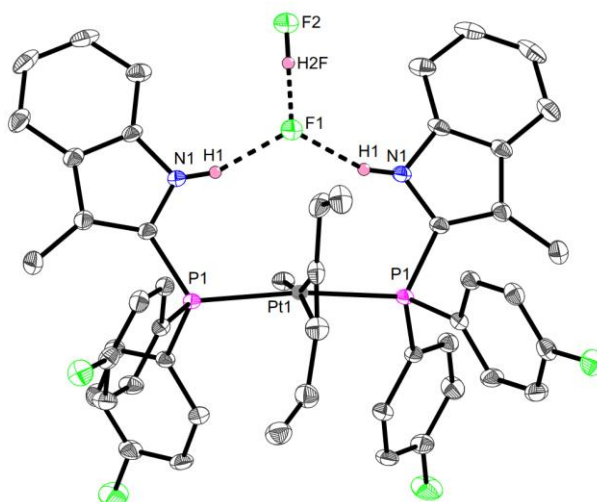


Abb. X. Darstellung und Lewis-katalytische Aktivität von basen-stabilisierten  $\text{SO}^{2+}$  Kationen.

Tlili berichtet mit seinem Team über die katalysatorfreie Aktivierung des Treibhausgases  $\text{SF}_6$  mit sichtbarem Licht. Die 2-Elektronen Aktivierung von  $\text{SF}_6$  durch Reaktion mit kommerziell erhältlichem Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) liefert ein neuartiges Fluorierungsmittel. Dieses  $\text{SF}_5^-$  Reagenz kann zur Deoxyfluorierung von  $\text{CO}_2$  und zur fluorinativen Entschwefelung von  $\text{CS}_2$  eingesetzt werden. Beide Prozesse liefern synthetisch schwer zugängliche fluorinierte Amine (Abbildung X). Darüber hinaus kann die  $\text{SF}_5^-$  Quelle zur *in situ* Darstellung von  $\text{Cl-SF}_5$  dienen. Dieses wiederum eignet sich zur Chlor-pentafluoro-sulfanylierung von Alkenen und Alkinen. [X3]

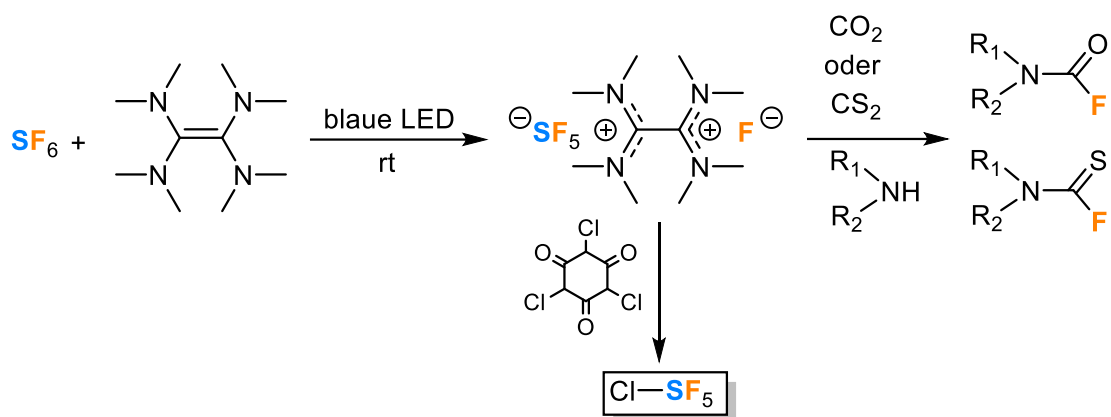


Abb. X. Aktivierung von  $\text{SF}_6$  mit blauem Licht und Reaktivität der *in situ* generierten molekularen  $\text{SF}_5^-$  Quelle.

- [X1] N. Mohebbati, I. Sokolovs, P. Woite et al., Chem. – Eur. J. 2022, 28, e202200974
- [X2] S. Sander, T. Braun, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202204678
- [X3] A. Taponard, T. Jarrosson, L. Khrouz et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202204623



## Gruppe 18 – Edelgase

Unter den binären Edelgasfluoriden ist Xenontetrafluorid zwar der schwächste Fluoriddonor ( $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 > \text{KrF}_2 \gg \text{XeF}_4$ ), aber dennoch ein starkes, oxidatives Fluorierungsmittel. Bortolus, Mercier und Schrobilgen gelang die Synthese der ersten Xe(IV) Übergangsmetall-Koordinationsverbindung.  $\text{XeF}_4$  reagiert mit  $\text{WOF}_4$  in  $\text{CFCl}_3$  bei Raumtemperatur zu  $\text{F}_3\text{XeF}---\text{WOF}_4$ . Die Verbindung ist sowohl in Lösung also auch als Feststoff (zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$ ) stabil.<sup>[X1]</sup>

Dieselbe Gruppe berichtete auch über die erfolgreicher Darstellung von Edelgas-Difluoridkomplexen des Typs  $\text{NgF}_2\cdot\text{MO}_4$  und  $\text{NgF}_2\cdot 2\text{MO}_4$  ( $\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Die  $\text{M}---\text{F}$  Bindungen in diesen Komplexen sind hauptsächlich elektrostatischer Natur, da es sich um  $\sigma$ -hole Wechselwirkungen handelt.<sup>[X2]</sup>

Einem Team um Bandeira und Marçalo ist es gelungen eine neue Kryptonverbindung per Massenspektrometrie (FTICR/MS) zu beobachten und diese mittels quantenchemischer Rechnungen zu charakterisieren. Es handelt sich hierbei um den labilen kationischen Komplex  $[\text{KrSF}_5]^+$ , welcher sich in der Gasphase aus  $\text{Kr}^+$  und  $\text{SF}_6$  bildet. Die hierbei vermutlich zunächst gebildete Vorstufe  $[\text{KrSF}_6]^+$  enthält laut Rechnungen eine  $\text{Kr}-\text{F}$  Bindung mit teils kovalentem Charakter, ist jedoch zu kurzlebig um experimentell nachgewiesen werden zu können.<sup>[X3]</sup>

Abschließend verweisen wir gerne auf einen kurzen Übersichtsartikel von F. Gadinetti zur 60-jährigen Geschichte der Edelgaschemie.<sup>[X4]</sup> Mutige Experimente führen oft zu ungewöhnlichen Ergebnissen. 1962 hat Neil Bartlett in seinem wohl bedeutendsten Experiment durch Reaktion von  $\text{PtF}_6$  mit elementarem Xenon die Verbindung  $\text{XePtF}_6$  dargestellt. Durch experimentelles Geschick und chemische Intuition legte er hiermit den Grundstein für die faszinierende Welt der Edelgase.

[X1] M. R. Bortolus, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, XX, e202211699

[X2] M. R. Bortolus, H. P. A. Mercier, D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *Chem. – Eur. J.* 2022, 28, e202103729

[X3] S. Oliveira, N. A. G. Bandeira, J. P. Leal et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, 24, 14631-14639

[X4] F. Gadinetti, *Nature* 2022, 606, XXXX-XXX