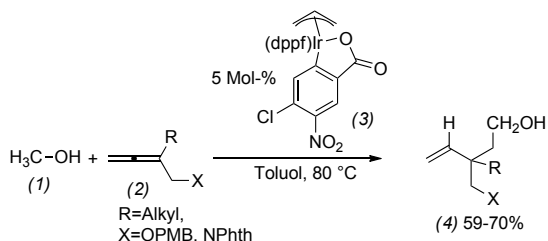


Mit Methanol iridiumkatalysiert C-C-Bindungen knüpfen

Die Reaktivität von Methanol (1) beruht meist auf dem nucleophilen Sauerstoffatom. Obwohl Methanol



industriell im Monsanto-Prozess carbonyliert wird, sind andere C-C-Verknüpfungen eher rar. Krische und Mitarbeiter demonstrieren jetzt, dass Methanol iridiumkatalysiert leicht an Allene (2) addiert. Damit entstehen 2,2-disubstituierte Homoallylalkohole (4) in mittleren bis guten Ausbeuten. Methanol bindet dabei am Iridiumkatalysator (3) und dehydriert in situ

zu Formaldehyd. Der so erzeugte Iridium-Hydrid-Komplex addiert das Allen unter Bildung eines (Allyl)iridium-Komplexes, der wiederum an Formaldehyd addiert. Das resultierende Iridiumalkoxid setzt das Produkt (4) durch Reaktion mit Methanol frei.

[*Nat. Chem.* 2011, 3, 287]

XeO₂, ein Edelgasoxid mit kovalenter Netzwerkstruktur

Brock und Schrobilgen beschreiben die Synthese und ausführliche Charakterisierung des noch fehlenden Xe(IV)-Oxids XeO₂. Zur Synthese setzen sie festes XeF₄ mit Wasser oder 2 M Schwefelsäure bei 0 °C um, wobei sich zuerst eine gelb-orangefarbene Suspension ergibt, die nach 20 Sekunden in eine hellgelbe Suspension übergeht. Die Suspension muss anschließend auf -78 °C abgeschreckt werden, da der gelbe Feststoff bei 0 °C nur zwei Minuten beständig ist. Über

Ramanspektroskopie zeigten die Autoren, dass es sich bei dem gelben Feststoff um polymeres XeO₂ handelt, bei dem jedes Xenonatom eine fast quadratisch planare Koordinationsumgebung besitzt, so

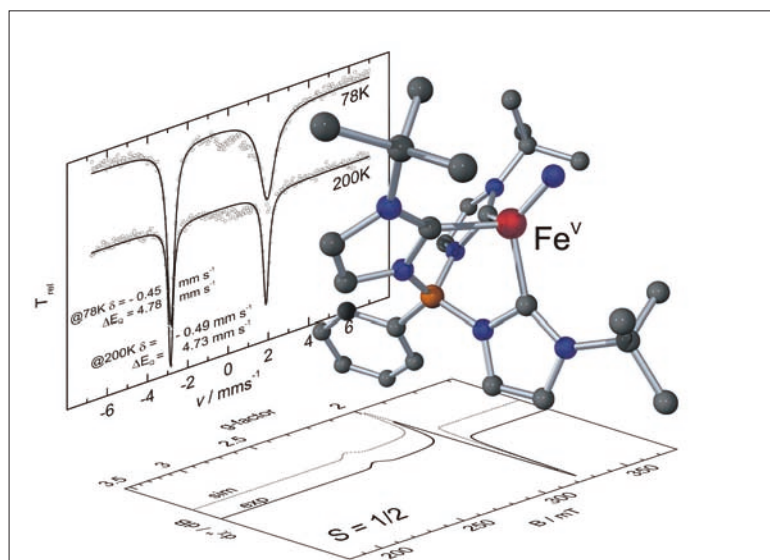
dass sich eine kovalente Netzwerkstruktur ähnlich wie in SiO₂ bildet. Die Analyse gestattet jetzt auch eine bessere Zuordnung der Schwingungsbanden von xenodotiertem SiO₂ bei hohem Druck und Temperaturen und zeigt, dass Xenon unter diesen Bedingungen kovalent in die Netzwerkstruktur des Quarz eingebaut werden kann. Dies untermauert die Annahme, dass dieser Einbau für das in der Atmosphäre fehlende Xenon verantwortlich ist.

[*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6265]

Bordotierte π-Systeme

Die meisten Diorganylborane dimerisieren über die Ausbildung zweier B-H-B-Bindungen. Dagegen bildet in situ erzeugtes 9H-9-Borafluoren, ein neutrales Heteroanalogon des isoelektronischen Fluorenylkations, den Autoren Hübner, Qu, Englert, Bolte, Lerner, Holthausen und Wagner zufolge in Hexanlösung zunächst eine phenylverbrückte dimere Spezies. Diese ist das Schlüsselintermediat einer nachfolgenden ringöffnenden Oligomerisierungsreaktion. Die Autoren sagten das Intermediat in einer quantenchemischen Untersuchung des Oligomerisierungsmechanismus vorher und ordneten es durch Vergleich experimenteller und berechneter (¹H, ¹¹B, ¹³C)-NMR-Verschiebungen zu. Bordotierte π-Systeme wie die beschriebenen Oligophenylene gelten als Synthesziele mit großem Potenzial für optoelektronische Anwendungen, sind aber bisher im Vergleich zu stickstoffdotierten Analoga weniger intensiv untersucht.

[*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4596]



Ein Fe(V)=N-Nitrid-Komplex

Während unter den hohen Oxidationsstufen von Eisen in Koordinationsverbindungen Fe(IV) recht gut zugänglich ist, gestaltet sich die Synthese und Charakterisierung von Fe(V)-Komplexen schwierig. Neben nur teilweise charakterisierten oktaedrischen Fe(V)-Nitrido-Cyclam-Derivat-Komplexen aus Matrixisolation gibt es kaum Informationen, obwohl Fe(V)-Komplexe als wesentliche Intermediate bei der Nichthäm-Dioxygenase gelten. Meyer, Smith et al. haben jetzt ei-

nen Eisen(V)-Nitrid-Komplex durch Einelektronen-Oxidation eines Fe(IV)-Nitrid-Precursors erhalten: [PhB(tBulm)₃Fe^V≡N]BAR_{F24}, mit PhB(tBulm)₃⁻ = Phenyltris(3-tert-butylimidazol-2-ylidene)borat, BAR_{F24} = B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄⁻. Neben einer Einkristallstrukturbestimmung dieses trigonal-pyramidalen Komplexes untermauern die Autoren ihren Fund u. a. durch ⁵⁷Fe-Mößbauer- und EPR-Spektroskopie. KMB

[*Science* 2011, 331, 1049]

Jörg Andrä, Borstel
Robert Berger, Darmstadt
Ullrich Jahn, Prag
Jochen Küpper, Hamburg
Markus Kaiser, Essen
Klaus Müller-Buschbaum, Würzburg
Andreas Schnepf, Essen
Oliver Weichold, Aachen