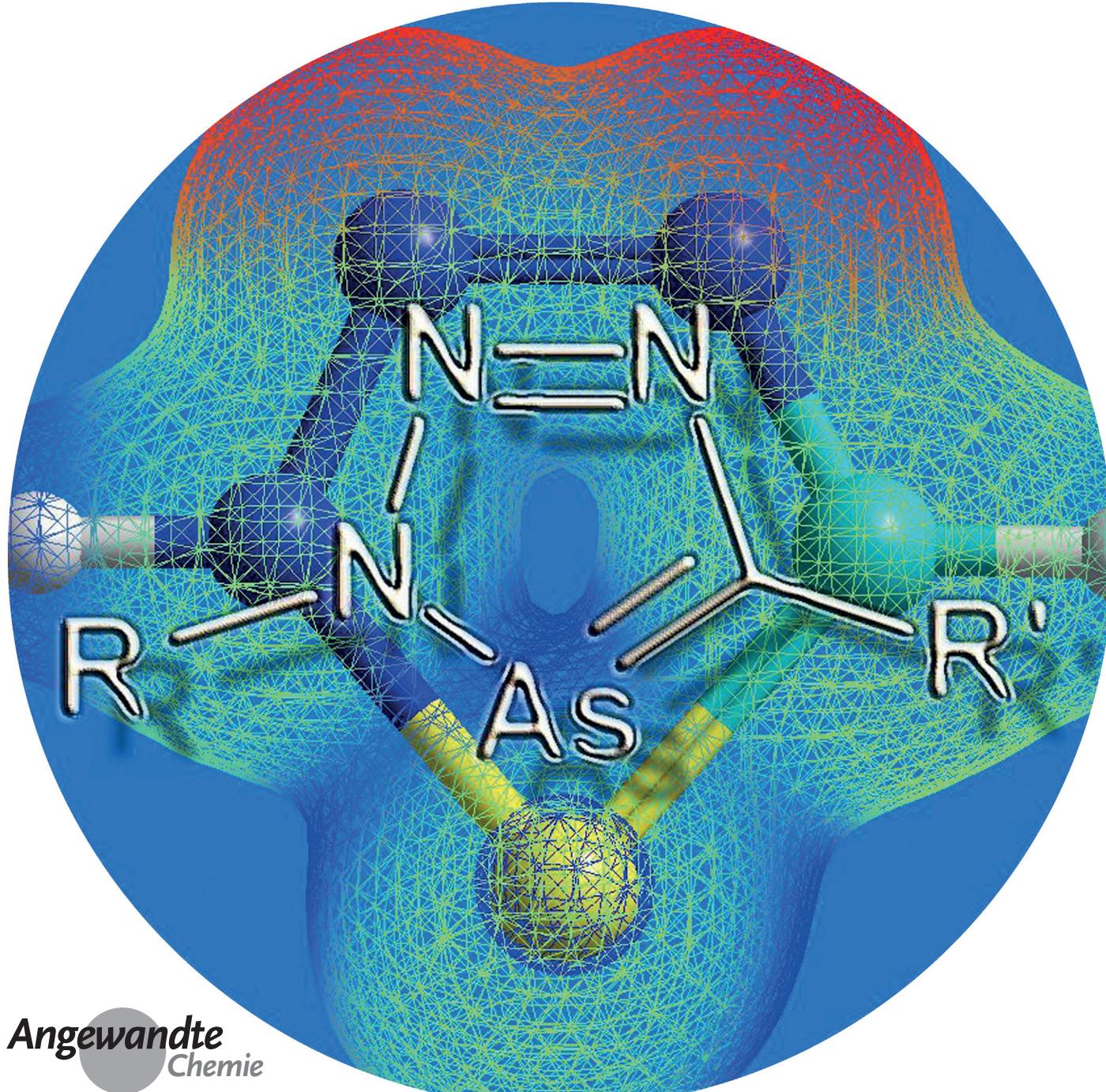


Klick-Reaktion an der Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung: Zugang zu einer neuen Klasse arsenhaltiger Heterocyclen

Gregor Pfeifer, Martin Papke, Daniel Frost, Julian A. W. Sklorz, Marija Habicht und Christian Müller*

Professor Konstantin Karagiosoff zum 60. Geburtstag gewidmet



Abstract: Arsaalkine gehen regioselektive und quantitative [3+2]-Cycloadditionen mit organischen Aziden ein und bilden zuvor unbekannte 3H-1,2,3,4-Triazaarsolderivate. Das Reaktionsprodukt wurde als weißer, luft- und feuchtigkeitsbeständiger Feststoff erhalten und konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig als planarer, fünfgliedriger, arsenhaltiger Heterocycle charakterisiert werden. DFT-Rechnungen geben Einblick in die elektronische Struktur dieser neuartigen Verbindungen im Vergleich mit Tetrazolen und Triazaphospholen. Die Koordinationschemie in Bezug auf Re^+ wurde untersucht und mit der des strukturell verwandten Phosphoranalogs verglichen. Diese ersten Untersuchungen ebnen den Weg für eine neue Klasse arsenhaltiger Heterocyclen und schließen die Lücke zu bereits bekannten Azaarsolen.

Seit der Herstellung von Tetramethyldiarsan durch Cadet de Gassicourt (1760) haben Organoarsenverbindungen eine wichtige Rolle in verschiedenen Bereichen der Chemie eingenommen. Dazu zählen unter anderem Konzepte der chemischen Bindung, der Valenz und auch der Aromatizität.^[1] Zusätzlich findet man in der Literatur nützliche pharmazeutische Wirkungen sowie technische Anwendungen von Organoarsenderivaten.^[1,2] Stabile Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und schwereren Hauptgruppenelementen sind, auch wenn sie schon etabliert sind, nach wie vor faszinierend, weil sie die klassische Doppelbindungsregel wegen einer unvorteilhaften Überlappung von (As_{4p} - C_{2p})-Orbitalen verletzen. Aus diesem Grund wurde die Chemie der so genannten niedrig koordinierten arsenhaltigen Verbindungen intensiv untersucht, auch wenn dieses Forschungsgebiet sicherlich durch die ungesättigten Oranophosphorverbindungen dominiert wird.

Abbildung 1 zeigt die bekanntesten heterocyclischen Verbindungen mit Arsen-Kohlenstoff- und Arsen-Stickstoff-(p-p) π -Bindungen. Mit der Synthese des Arsamethincyanins (**A**) wurde 1967 von Märkl und Lieb der erste Beweis für die Existenz dieser Art von Bindung erbracht.^[3] Durch Einbettung der As=C-Doppelbindung in ein aromatisches System konnten Jutzi, Bickelhaupt et al. das hochreaktive 9-Arsanthren (**B**) synthetisieren.^[4] Anschließend gelang es 1971 Ashe III, die stabilere und aromatische Stammverbindung, das Arsinin $\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$ (**C**; R = H), herzustellen, 1983 gefolgt von dem noch mehr kinetisch stabilisierten, arylsubstituierten Arsinin durch Märkl und Mitarbeiter.^[5] Mittlerweile sind auch kleinere Heterocyclen zugänglich. Jones et al. berichteten über die Kupplung eines Arsaalkins mit 1,3-Diarsacyclobutadien (**D**).^[6] Aktueller ist die [2+2]-Cycloaddition des 2-Arsaethinolatanions AsCO^- durch Goicoechea und Hinz, um viergliedrige anionische Verbindungen herzustellen (**E**).^[7] Arsenhaltige Heterocyclen, die zusätzlich Stickstoffatome

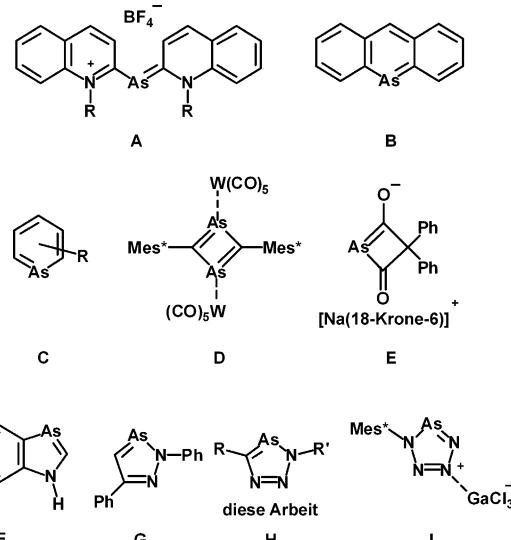


Abbildung 1. Arsamethincyanin (**A**) und arsenhaltige Heterocyclen (**B–I**).

enthalten, sind ebenfalls bekannt. Heinicke und Mitarbeiter leisteten intensive Pionierarbeit auf diesem Gebiet und erforschten die Familie der Azaarsolderivate vom Typ **F**.^[8] Diazaarsole (**G**) können durch Reaktion von Methylketonphenylhydrazen mit Arsentrichlorid hergestellt werden.^[9] Kürzlich wurde von der Gruppe um Schulz das neutrale Tetrazaarsol als GaCl₃-Addukt (**I**) synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[10] Aufgrund der Tatsache, dass noch kein arsenhaltiger Heterocycle mit drei Stickstoffatomen beschrieben wurde, begannen wir mit der Erforschung der Familie der Triazaarsole des Typs **H** als fehlendes Bindeglied zwischen **F** und **I**.

Generell können die stickstoffhaltigen Triazole durch eine Huisgen-[3+2]-Cycloaddition zwischen einem organischen Azid und einem Alkin gebildet werden.^[11] Eine bevorzugte Regioselektivität kann bei dieser Umsetzung jedoch nur in Gegenwart eines Kupferkatalysators erreicht werden (Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-„Klick“-Reaktion, CuAAC).^[12] Andererseits führt die Reaktion eines Phosphoralkins und eines Azids selektiv und in Abwesenheit eines Katalysators zu 3H-1,2,3,4-Triazaphospholen.^[13] Interessanterweise wurde jedoch noch nie über eine [3+2]-Cycloaddition zwischen einem organischen Azid und einem Arsaalkin berichtet. Aus diesem Grund stellten wir zunächst nach einer Literaturvorschrift das (2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidin)arsan (**1**) durch Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid mit LiAs(TMS)₂ (TMS = Trimethylsilyl) in THF her.^[14] Anschließend wurde **1** mit 2-(Azidomethyl)pyridin (**3**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Überraschenderweise konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine saubere und quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindungen zu einem einzigen, neuen Produkt (**4**) beobachtet werden, das als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 32 % isoliert werden konnte. Die ESI-TOF-Analyse von **4** zeigte ein Signal für $[M+\text{H}]^+$ mit $m/z = 467.2148 \text{ g mol}^{-1}$, das in der Tat die Bildung eines Triazaarsols andeutete.

[*] Dipl.-Chem. G. Pfeifer, M. Sc. M. Papke, B. Sc. D. Frost, M. Sc. J. A. W. Sklorz, M. Sc. M. Habicht, Prof. Dr. C. Müller
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: c.mueller@fu-berlin.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605143> zu finden.

Abbildung 2a illustriert einen Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **4** und zeigt sowohl fünf deutliche Signale im aromatischen Bereich (1:1:2:1:1) als auch ein Singulett bei $\delta = 6.03$ ppm, das durch Integration zwei Protonen angibt. Zu Vergleichszwecken wurde das Phosphaalkin **2** mit Azid **3** zum entsprechenden Triazaphosphol **5** umgesetzt (Schema 1).^[15] Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** in CD_2Cl_2 ist nahezu identisch, mit Ausnahme des Signals der Methylengruppe, die als Pseudo-Dublett bei $\delta = 5.95$ ppm zu beobachten ist (Abbildung 2b).

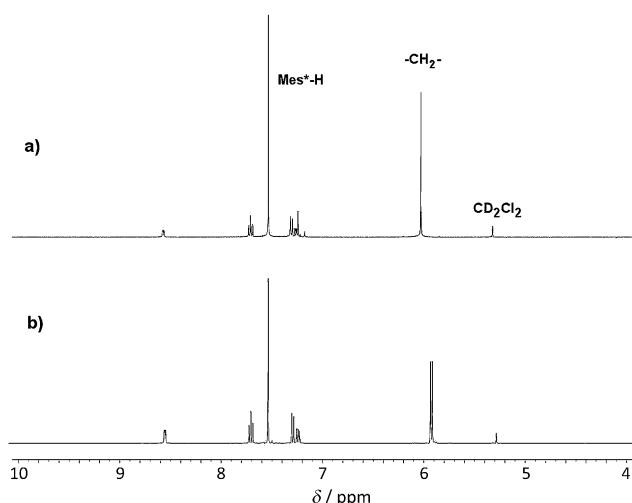
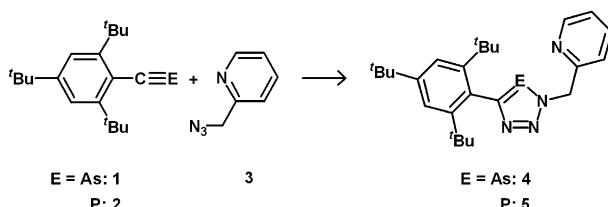


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) a) des Triazaarsols **4** und b) des Triazaphosphols **5**.



Schema 1. Synthese des Triazaarsols **4** und Triazaphosphols **5**

Offensichtlich sind die ^1H -NMR-Spektren von **4** und **5** wenig informativ, jedoch findet sich ein deutlicher Unterschied in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten beim Signal des Kohlenstoffatoms in direkter Nachbarschaft zu dem Heteroatom. Während dieses Kohlenstoffsignals im Fall von **4** bei $\delta = 201.4$ ppm detektiert wird, findet sich das entsprechende Signal bei $\delta = 183.6$ ppm ($d, J = 46.6$ Hz) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** wieder. Verbindung **4** ist unempfindlich gegen Wasser und Luft und lässt sich über einen längeren Zeitraum in einem Schnappdeckelgläschen lagern, ohne sich zu zersetzen. Dieses Phänomen kann man sicherlich der sterisch sehr anspruchsvollen Supermesitylgruppe zuschreiben, die eine deutliche kinetische Stabilisierung des arsenhaltigen Heterocyclus ermöglicht.

Des Weiteren konnten wir Einkristalle des Triazaarsols **4** durch langsame Kristallisation aus Acetonitril gewinnen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln gezeigt. Die kristallographische

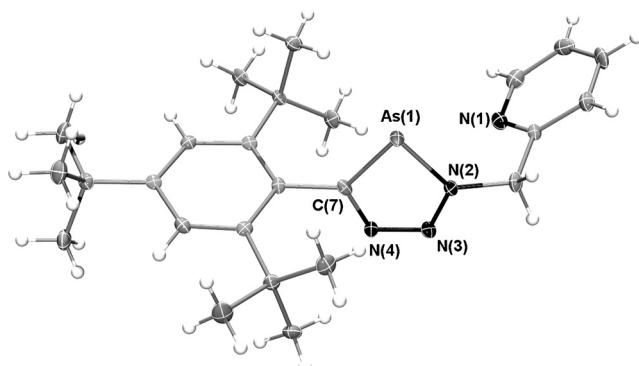


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As(1)-C(7): 1.860(5), As(1)-N(2): 1.839(4), N(2)-N(3): 1.341(5), N(3)-N(4): 1.320(4), N(4)-C(7): 1.353(5), C(7)-As(1)-N(2): 81.40(14).^[19]

Charakterisierung von **4** bestätigt nicht nur die bis dahin unbekannte Bildung des Triazaarsols durch eine [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Arsaalkin und einem Azid, sondern auch, dass diese Umsetzung regioselektiv den 2,5-disubstituierten Heterocyclus bildet. Die beobachtete Selektivität kann dabei höchstwahrscheinlich dem sterischen Anspruch der Supermesityl- und auch der Benzylgruppe zugeschrieben werden. Der fünfgliedrige arsenhaltige Heterocyclus ist vollkommen planar, mit einer As(1)-C(7)-Bindungslänge von 1.860(5) Å und einer As(1)-N(2)-Bindungslänge von 1.839(4) Å, was auf eine signifikante π -Konjugation und sogar einer Aromatizität schließen lässt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse des ersten Triazarsols ermöglicht ferner den Vergleich der Strukturparameter von **4** mit denen von bekannten Triazaphospholen.^[16] In Abbildung 4 ist verdeutlicht, dass der Austausch des Phosphoratoms gegen ein Arsenatom in der ansonsten identischen

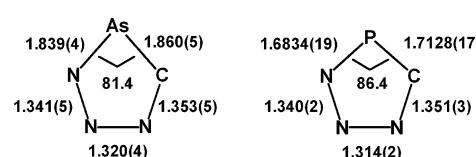


Abbildung 4. Vergleich der Strukturen von 4 (links) und einem Triazaphosphol (rechts).

Struktur zu einem deutlich kleineren N-As-C-Winkel von 81.4° gegenüber einem N-P-C-Winkel von ungefähr 86.4° in Triazaphospholen führt. Dieser Befund wird hauptsächlich durch die erheblich längere As-C-Bindung (und As-N-Bindung) gegenüber der P-C- oder P-N-Bindung hervorgerufen. Erwähnenswert ist, dass in beiden Heterocyclen die Bindungslängen des übrigen N-N-N-C-Fragments sehr ähnlich sind.

Um Einblicke in die elektronische Struktur der neuen Triazaarsole zu erhalten, haben wir DFT-Rechnungen (B3LYP, cc-pVTZ) für die Stammverbindung AsN(H)N₂C(H) durchgeführt. Die Grenzorbitale sind in Abbildung 5

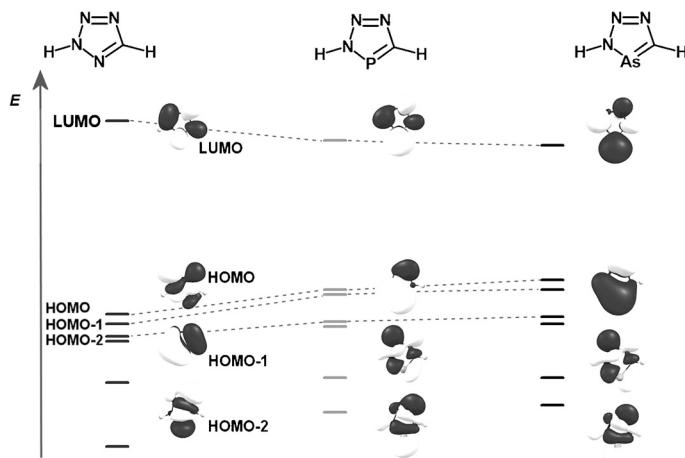


Abbildung 5. Ausgewählte Molekülorbitale von Tetrazol, Triazaphosphol und Triazaarsol.

gezeigt und werden mit denen des entsprechenden Tetrazols und Triazaphosphols verglichen. Es kann festgestellt werden, dass der HOMO-LUMO-Abstand vom Tetrazol zum Triazaarsol hin kleiner wird. Ähnlich zu der Situation beim Triazaphosphol zeigt das LUMO des niedrig koordinierten arsenhaltigen Heterocyclus einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am Arsenatom, weshalb π -Akzeptor-Eigenschaften solcher Systeme über das Heteroatom vermutet werden können. Dies ist bei den entsprechenden Tetrazolen weit weniger ausgeprägt. Die π -Donor-Eigenschaften der Triazaarsole und Triazaphosphole gehen offensichtlich aus ihren HOMOs hervor, die ebenfalls einen großen Koeffizienten mit π -Symmetrie am As- bzw. P-Atom aufweisen. Im Unterschied dazu ist die Reihenfolge des HOMO und HOMO-1 in der Tetrazol-Stammverbindung gegenüber der Situation in den beiden anderen Heterocyclen umgekehrt. Diese Reihenfolgenveränderung wurde auch schon bei den Grenzorbitalen von Iminen und Phosphaalkenen beobachtet.^[17] Das freie Elektronenpaar am Heteroatom wird in allen Heterocyclen durch das energetisch tief liegende HOMO-2 repräsentiert.

Da pyridylfunktionalisierte Triazaphosphole einfache Reaktionen mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ unter Bildung der Komplexe $[(\text{L})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ eingehen, entschieden wir uns, die Koordinationschemie von **4** und **5** ebenfalls in Bezug auf Re^{l} zu untersuchen.^[18] Die Verbindungen **4** und **5** wurden mit äquimolaren Mengen an $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ in Dichlormethan bei $T = 80^\circ\text{C}$ über Nacht zur Reaktion gebracht und die Endprodukte (**6** und **7**) nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Feststoffe erhalten. Um den Koordinationsmodus der Liganden **4** und **5** zu bestimmen, wurde eine Strukturanalyse der Re^{l} -Komplexe angestrebt, und für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle der Koordinationsverbindungen konnten durch langsame Kristallisation aus Acetonitril erhalten werden. Die Molekülstruktur von **6** im Kristall ist in Abbildung 6 dargestellt, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel (für die isostrukturelle Verbindung **7** siehe die Hintergrundinformationen). Es ist offensichtlich, dass der Chelatligand das Re^{l} -Zentrum über das Stickstoffatom N(3) des Triazaarsols anstatt über das Arsenatom koordiniert. Die Koordination des am wenigsten nucleophilen

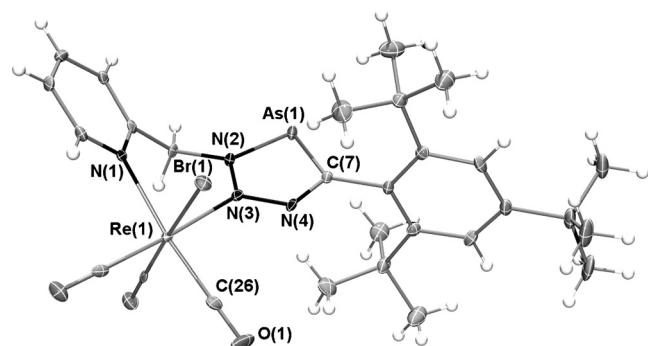
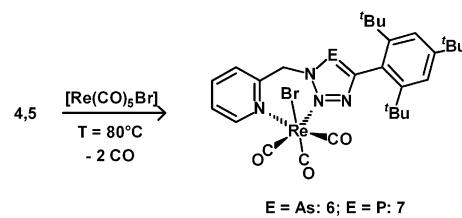


Abbildung 6. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Die Ellipsoide geben eine Wahrscheinlichkeit von 50% an. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As(1)-C(7): 1.859(3), As(1)-N(2): 1.832(2), N(2)-N(3): 1.342(3), N(3)-N(4): 1.319(3), N(4)-C(7): 1.343(3), N(3)-Re(1): 2.176(2), N(1)-Re(1): 2.205(2), Re(1)-Br(1): 2.6145(9). C(7)-As(1)-N(2): 81.70(11). Zwei CH_3CN -Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt.^[19]

Stickstoffatoms N(3) zum Metallzentrum wird dabei anscheinend durch den Chelateffekt erzwungen. Der gleiche Koordinationsmodus wurde kürzlich von uns bei analogen pyridylsubstituierten Triazaphospholen beobachtet.^[18] Des Weiteren ist der arsenhaltige Heterocyclus, wie schon der unkoordinierte Ligand **4**, wieder perfekt planar, während die Bindungslängen im fünfgliedrigen Ring denen des freien Liganden sehr ähnlich sind. Eine erste Analyse der IR-Schwingungsbanden der CO-Liganden zeigt, dass **4** ein geringfügig stärkerer Donor als **5** ist, da $\tilde{\nu}_3$ signifikant zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (**6**: $\tilde{\nu} = 2023$ (s); 1925 (s); 1875 cm^{-1} (s); **7**: $\tilde{\nu} = 2023$ (s), 1925 (s), 1894 cm^{-1} (s)). Schema 2 fasst die Reaktionen von **4** und **5** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ unter Bildung der daraus resultierenden Re^{l} -Komplexe **6** und **7** zusammen, in denen die Koordination ausschließlich über die Stickstoffatome zum Metallzentrum erfolgt.



Schema 2. Synthese der Re^{l} -Komplexe **6** und **7**.

Zusammenfassend konnten wir einen einfachen Zugang zu einer neuen Klasse arsenhaltiger Heterocyclen durch eine [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Arsaalkin und einem organischen Azid entwickeln. Die Bildung dieses bisher unbekannten, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Triazaarsols konnte eindeutig durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Ein Vergleich mit dem verwandten Triazaphosphol ermöglicht die Identifizierung von strukturellen Ähnlichkeiten sowie Unterschieden dieser Heterocyclen, während DFT-Rechnungen Einblicke in die elektronischen Eigenschaften liefern. Durch die Gegenwart einer zusätzli-

chen Pyridylgruppe im Gerüst des Heterocyclus konnten wir die Koordinationschemie dieses möglichen Chelatliganden testen. Dabei trat eine Koordination an ein Re¹-Fragment ausschließlich über die Pyridineinheit und das am wenigsten nucleophile Stickstoffatom des Triazaarsolringes auf. Die hier präsentierten Daten eröffnen die Möglichkeit, diese neue Familie stickstoffhaltiger Arsen-Heterocyclen detailliert zu erforschen.

Danksagung

Wir danken der Freien Universität Berlin und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Azaarsol · Cycloadditionen ·
Hauptgruppenchemie · Heterocyclen · Röntgenbeugung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11760–11764
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11934–11938

- [1] a) *Organometallics*, 3 Aufl. (Hrsg.: C. Elschenbroich), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488–1498.
- [2] a) N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 941–944; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 963–966; b) V. K. Jain, *Bull. Mater. Sci.* **2005**, *28*, 313–316.
- [3] G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3489–3493.
- [4] a) P. Jutzi, K. Deuchert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 991–992; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1051–1052; b) H. Vermeer, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 992; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1052.
- [5] a) A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293–3295; b) G. Märkl, A. Bergbauer, J. B. Rampal, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4079–4082.
- [6] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. Abdul Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 631–632.
- [7] A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8536–8541; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8678–8683.
- [8] a) A. Tzschach, J. Heinicke, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 409–412; b) J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 1–12; c) J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 175–178; d) J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 39–50; e) J. Heinicke, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 146–152; f) J. Heinicke, A. Petrasch, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 257–269; g) J. Heinicke, A. Tzschach, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *20*, 347–356; h) L. Nyulászi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 49–55.
- [9] a) G. Märkl, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4503–4506; b) B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 203–251.
- [10] a) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; b) M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7126–7130; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7266–7270.
- [11] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–369.
- [12] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; c) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [13] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 900; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898.
- [14] a) G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264–264; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286–287; b) P. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2061–2062.
- [15] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171–174.
- [16] a) J. A. W. Sklorz, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 595–606; b) J. A. W. Sklorz, M. Schnucklak, M. Kirste, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 558–562; c) C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1390–1404.
- [17] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681.
- [18] a) J. A. W. Sklorz, S. Hoof, N. Rades, N. De Rycke, L. Könczöl, D. Szieberth, M. Weber, J. Wiecko, L. Nyulászi, M. Hissler, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11096–11109; b) J. A. W. Sklorz, S. Hoof, M. G. Sommer, F. Weißen, M. Weber, J. Wiecko, B. Sarkar, C. Müller, *Organometallics* **2014**, *33*, 511–516.
- [19] CCDC 1481887 und 1481888 (**4** bzw. **6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 26. Mai 2016

Online veröffentlicht am 27. Juli 2016