

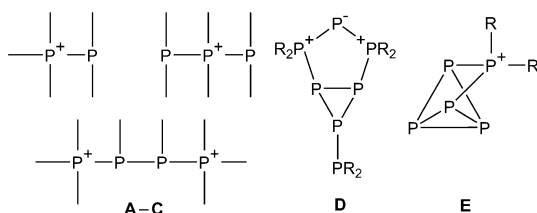
Kationische Ketten von Phosphanyl- und Arsanylboranen**

Christian Marquardt, Christine Thoms, Andreas Stauber, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner und Manfred Scheer*

Professor Don Tilley zum 60. Geburtstag gewidmet

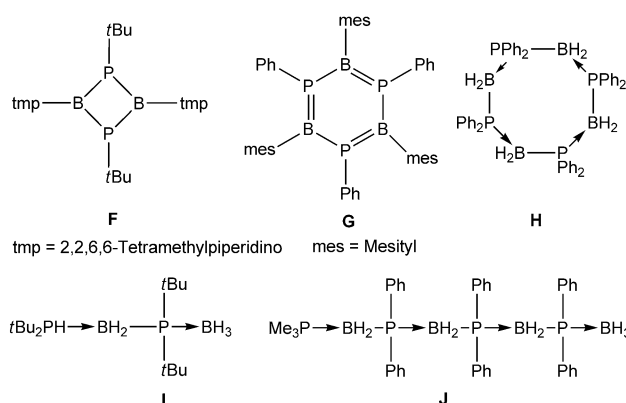
Abstract: Während catena-Phosphorkationen innerhalb der letzten Jahre intensiv untersucht wurden, gab es über gemischte kationische Ketten aus Gruppe-13- und Gruppe-15-Elementen bislang keine Berichte. Die Umsetzung der Pnictogenborane $H_2EBH_2 \cdot NMe_3$ ($E = P, As$) mit Monohalogenboranen führt zu den kationischen Kettenverbindungen $[Me_3N \cdot BH_2EH_2BH_2 \cdot NMe_3][X]$ ($E = P, As$; $X = AlCl_4, I$) und $[Me_3N \cdot BH_2PH_2BH_2PH_2BH_2 \cdot NMe_3][X]$ ($X = I, VCl_4(thf)_2$). Alle Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. DFT-Rechnungen erklären den Reaktionsverlauf, die hohe thermodynamische Stabilität und die Ladungsverteilung innerhalb der Kette und bestätigen die beobachteten Festkörperstrukturen.

In den letzten Jahren haben Bemühungen zur kettenförmigen Anordnung von Nicht-Kohlenstoff-Elementen zunehmend an Interesse gewonnen. Während über verschiedene Ketten von Polyphosphanen und Polyphosphoranionen berichtet wurde,^[1–6] wurde erst kürzlich die Chemie von catena-Phosphorkationen durch Burford et al. entdeckt, was zu einer breiten Variation an neuen catena-Phosphorspezies führte (siehe A–C).^[7] Neben linearen Ketten wurden auch andere Struktur motive gefunden. Insbesondere sind kationische Ringe^[8,9] wie **D** und Käfige wie **E** bekannt, und ihre Reaktivität wurde untersucht.^[10]



Borverbindungen bilden hingegen eher höher aggregierte Cluster als lineare Ketten.^[11] Obwohl es Hinweise für die Existenz der linearen Verbindung $B_8(NMe_2)_{10}$ gibt,^[12] sind $B_4(NMe_2)_6$ ^[13] und das cyclische $B_6(NMe_2)_6$ ^[14] die einzigen bisher strukturell charakterisierten längeren Derivate. Unlängst wurde eine B_4R_4 -Kette in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert.^[15] Alle Beispiele belegen für eine kettenförmige Anordnung die Notwendigkeit von organischen Substituenten. Eine ähnliche Voraussetzung wurde für die publizierte In_6 -Kette berichtet.^[16]

Lewis-Säure-Base-Addukte vom Typ $R_3E \cdot E'R_3$ ($E =$ Element der Gruppe 15, $E' =$ Element der Gruppe 13) sind elektronisch und strukturell mit den Kohlenwasserstoffen verwandt. Die Polyamino- und Polyphosphanylborane wurden hauptsächlich durch metallkatalysierte Dehydrierungen/Dehydrokupplungen erhalten und repräsentieren die anorganischen Analoga von Polymeren wie Polyolefinen.^[17,18]



Unter den verschiedenen Struktur motiven der Oligophosphanylborane wurden lediglich die Ringsysteme (**F**,^[19] **G**^[19c] und **H**^[20]) und die kurzen viergliedrigen Ketten **I**^[21] durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt, wobei die Anwesenheit organischer Substituenten sehr hilfreich war. Längere Kettenmoleküle wie **J**^[22] wurden nur spektroskopisch charakterisiert.

Wir sind speziell an der Synthese von Stammverbindungen mit Elementen der Gruppen 13 und 15 interessiert^[23] und haben unlängst über die Synthese von Pnictogenboranen des Typs $H_2EBH_2 \cdot NMe_3$ ($E = P, As$) in hohen Ausbeuten berichtet.^[24] Da diese ein Lewis-basisches Elektronenpaar aufweisen, sind sie, nach der NMe_3 -Eliminierung, ideale Ausgangsstoffe für die Synthese von oligomeren Verbindungen, die gemischte Ketten aus Elemente der Gruppen 13 und 15 be-

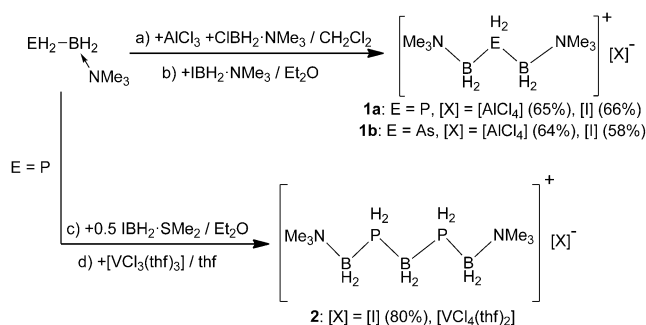
[*] C. Marquardt, Dr. C. Thoms, A. Stauber, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. Wir danken der COST Action CM1302 SIPs für die Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu Synthese, spektroskopischer und kristallographischer Charakterisierung sowie zu den DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310519> zu finden.

inhalten. Beispielsweise führt die Dehydrooligomerisation durch Titanocen zu präzedenzlosen Phosphanylboran-Kettenkomplexen.^[25] Da bisher nur über neutrale und komplexgebundene Kettenverbindungen berichtet wurde,^[25,23b] war die Frage nach kationischen Kettenmolekülen ungelöst. Nachfolgend berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der ersten gemischten kationischen Kettenverbindungen aus Elementen der Gruppen 13 und 15, einschließlich der ersten Arsen-haltigen Kettenmoleküle.

Die Reaktion des Phosphanyl- oder Arsanylborans $\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P}$ bzw. As) mit einem Äquivalent AlCl_3 und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ führt zur Bildung der Produkte **1**, welche die kationische Kette $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{-EH}_2\text{-BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$ (**1a**: $\text{E} = \text{P}$, **1b**: $\text{E} = \text{As}$) aufweisen (Schema 1a).



Schema 1. Synthese von kationischen Phosphanylboran-Kettenverbindungen (Ausbeuten in Klammern): a) $+\text{AlCl}_3 + \text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in CH_2Cl_2 ; b) $+\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in Et_2O ; c) $+0.5 \text{IBH}_2\cdot\text{SMe}_2$ in Et_2O ; d) $+\text{[VCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF.

Entsprechend den ^{31}P -NMR-Untersuchungen verlaufen die Reaktionen ohne jegliche Bildung von Nebenprodukten, und die Salze von **1a,b** können als kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert werden (**1a** $[\text{AlCl}_4]$: $\text{E} = \text{P}$ 65 %, **1b** $[\text{AlCl}_4]$: $\text{E} = \text{As}$ 64 %). Für **1a** $[\text{AlCl}_4]$ zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein sehr breites Triplett bei $\delta = -135.0$ ppm. Die ^{11}B -NMR-Spektren von **1a** $[\text{AlCl}_4]$ und **1b** $[\text{AlCl}_4]$ weisen ähnliche chemische Verschiebungen bei $\delta = -11.7$ ppm (**1a** $[\text{AlCl}_4]$) und $\delta = -9.1$ ppm (**1b** $[\text{AlCl}_4]$) auf. Im Feststoff nimmt **1a** eine Zickzack-Konformation ein, bei der alle Substituenten in einer antiperiplanaren Anordnung vorliegen (Abbildung 1). Die P-B-Bindungslänge von 1.957(3) Å ist etwas verkürzt, verglichen mit der Ausgangsverbindung (1.976(2) Å für $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ^[23b]). Der Diederwinkel, der durch die beiden N-B-P-Einheiten definiert wird, beträgt nur

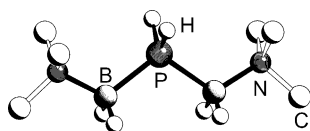


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations in **1a** $[\text{AlCl}_4]$ und **1a** $[\text{I}]$ im Festkörper. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1a** $[\text{AlCl}_4]$: P-B 1.957(2), N-B 1.594(2)–1.600(2); B-P-B 107.5(8), N-B-P 114.6(1)–114.7(1). **1a** $[\text{I}]$: P-B 1.959(5)–1.966(5), N-B 1.601(6)–1.608(6); B-P-B 111.5(8), N-B-P 113.0(3)–113.8(3).

6.4(1)° und zeigt eine fast ideale Zickzack-Konformation an. Im Festkörper werden schwache $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen zwischen den PH_2 -Gruppen des Kations und dem AlCl_4 -Anion beobachtet ($\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände: 2.83 Å), die etwas unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Chlor und Wasserstoff liegen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{H}, \text{Cl}) = 2.85$ Å).^[26]

Interessanterweise weist **1b** im Festkörper mit zwei fast identischen As-B-Bindungslängen (2.076(3)–2.086(3) Å, 2.071(4) Å für $\text{H}_2\text{AsBH}_2\cdot\text{NMe}_3$) eine verzerrte Zickzack-Kette auf (Abbildung 2).^[24] Eine der beiden B-As-Einheiten

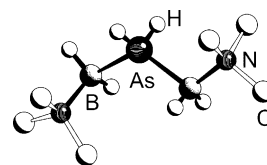


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations in **1b** $[\text{AlCl}_4]$ und **1b** $[\text{I}]$ im Festkörper. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1b** $[\text{AlCl}_4]$: As-B 2.076(3)–2.086(4), N-B 1.590(4)–1.595(5); B-As-B 123.0(1), N-B-As 113.3(2)–113.8(2). **1b** $[\text{I}]$: As-B 2.076(5)–2.077(6), N-B 1.587(6)–1.591(6); B-As-B 123.3(2), N-B-As 112.2(4)–112.8(3).

nimmt eine antiperiplanare Konformation ein, während die zweite eine synklinale Konformation zeigt, was zu einem Diederwinkel von 58.5(2)° führt. Entsprechend den DFT-Rechnungen ist die Konformation mit zwei antiperiplanaren B-As-Einheiten um 3.5 kJ mol^{−1} in Lösung stabiler. Folglich ist die im Festkörper gefundene Konformation von **1b** wahrscheinlich das Ergebnis von Packungseffekten. Bemerkenswerterweise werden für **1b** $[\text{AlCl}_4]$ keine $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen im Festkörper beobachtet.

Um den Bildungsweg zu ergründen, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Die Reaktion von $\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P}$, As) mit AlCl_3 führt zur Bildung des Lewis-Säure-Base-Addukts $\text{AlCl}_3\cdot\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P}$, As). Die anschließende Addition von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in CH_2Cl_2 ergibt die saubere Bildung von **1** $[\text{AlCl}_4]$, wahrscheinlich über die intermediäre hyperkoordinierte Al-Spezies $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}\cdot\text{AlCl}_3\cdot\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P}$, As). Wenn $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ zunächst mit AlCl_3 versetzt wird, gefolgt von $\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P}$, As), vermindert sich die Ausbeute der Reaktion signifikant. Dies ist wahrscheinlich das Ergebnis des weniger stabilen intermediären Boranylium-Kations $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2][\text{AlCl}_4]$. Besonders zu erwähnen ist, dass keine Änderung der Reaktivität beobachtet wird, wenn AlCl_3 zu einer Mischung aus dem entsprechenden Pentetylboran und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ gegeben wird.

Dieser Reaktionsweg wird weiterhin durch DFT-Rechnungen gestützt. Die Gesamtreaktion von $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit AlCl_3 und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, die zu **1a** $[\text{AlCl}_4]$ führt, ist mit 95.9 kJ mol^{−1} in der Gasphase endotherm. Jedoch wird sie mit −140.7 kJ mol^{−1} exotherm, wenn Solvatisierungseffekte berücksichtigt werden. Der erste Schritt zum Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\cdot\text{AlCl}_3$ ist mit −116.9 kJ mol^{−1} exotherm, während die Bildung des Boranylium-Kations $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2^+$ mit 19.5 kJ mol^{−1} endotherm ist, gefolgt von der

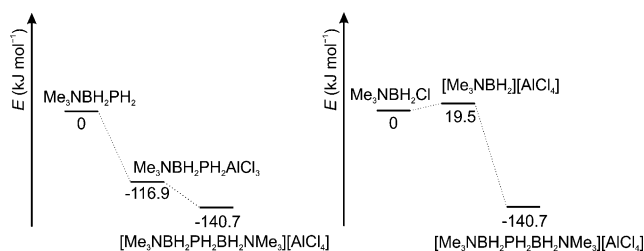


Abbildung 3. Energieprofil der Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$, AlCl_3 und $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, ausgehend von: a) $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ und b) $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$.

stark exothermen Addition einer Phosphanylboran-Einheit (Abbildung 3). Folglich sind beide Energieprofile plausibel und in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

Wird $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit $\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{As}, \text{P}$) versetzt, so ist kein Halogen-abstrahierendes Reagens notwendig; da Iodid eine weitaus bessere Abgangsgruppe ist, wird **1**[I] (**1a**: $\text{E} = \text{P}$, **1b**: $\text{E} = \text{As}$) in guten Ausbeuten gebildet (Schema 1b). Die spektroskopischen Daten und geometrischen Parameter von **1**[I] sind im Wesentlichen mit denen der Verbindungen **1**[AlCl_4] identisch. Im Festkörper sind **1a**[I] und **1b**[I] zu ihren [AlCl_4]-Derivaten isostrukturell. Auch die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der EH_2 -Gruppen und den Gegenionen sind vorhanden.

Die NPA (Natural Population Analysis) zeigt eine relativ starke Ladungstrennung innerhalb der kationischen Kette von **1**, wobei die positive Ladung am zentralen P- (+0.52e) bzw. As-Atom (+0.53e) akkumuliert wird, während die B-Atome negativ geladen sind (−0.22e und −0.18e für **1a** bzw. **1b**). Aufgrund dieser Ladungsverteilung kann die B-E-B-Einheit ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) formal als ein Phosphonium- bzw. Arsonium-Kation beschrieben werden.

Weiterhin haben wir versucht, durch Kombination der guten Abgangsgruppe Iodid mit einer noch labileren Lewis-Base ausgedehntere B-P-Gerüste zu kreieren. Die entsprechende Reaktion von $\text{IBH}_2\cdot\text{SMe}_2$ mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ führte zur Bildung von $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{-PH}_2\text{-BH}_2\text{-PH}_2\text{-BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**2**[I], Schema 1c) in hohen Ausbeuten. Interessanterweise wird **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] erhalten, wenn $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit [$\text{VCl}_3(\text{thf})_3$] zur Reaktion gebracht wird (Schema 1d). Jedoch konnte die exakte Ausbeute nicht bestimmt werden, da $\text{HNMe}_3[\text{VCl}_4(\text{thf})_2]$ mit **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] zusammen auskristallisiert. Wir schreiben die Bildung von **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] der Anwesenheit von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ im Ausgangsstoff $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ zu.^[24] [$\text{VCl}_3(\text{thf})_3$] fungiert als Halogenidabstraktor, was zur Bildung des Boranylium-Kations $[\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$ führt. Dieses reagiert mit $\text{H}_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, um **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] zu ergeben. Die NMR-Spektren von **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] und **2**[I] zeigen ähnliche chemische Verschiebungen. Die Festkörperstrukturen von **2**[I] und **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] zeigen das Kation **2** in einer all-antiperiplanaren Konformation in **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$], welche eine ideale Zickzack-Kette aufweist, während in **2**[I] die Anordnung entlang der zwei zentralen B-P-Bindungen synklinal ist (Abbildung 4 und Abbildung 5). Gemäß den DFT-Rechnungen beträgt der Energieunterschied zwischen beiden Anordnungen in Lösung nur 5.8 kJ mol^{−1}, wobei die all-antiperiplanare Konformation begünstigt ist. Folglich basieren die

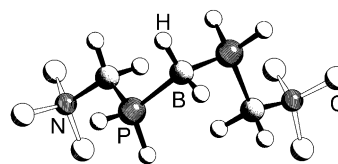


Abbildung 4. Molekülstruktur des Kations von **2**[I] im Festkörper. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-B 1.948(3)–1.949(5), N-B 1.595(6); B-P-B 110.6(2), P-B-P 108.2(1), N-B-P 116.9(3), B-P-B-P 51.7(2).

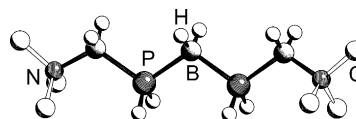


Abbildung 5. Molekülstruktur des Kations von **2**[$\text{VCl}_4(\text{thf})_2$] im Festkörper. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-B 1.930(3)–1.954(3), N-B 1.600(3)–1.604(4), B-P-B 109.7(1)–110.5(1), P-B-P 111.4(1), N-B-P 114.6(2)–115.5(2), B-P-B-P 171.3(2)–174.6(2).

beobachteten unterschiedlichen Konformationen von **2** wahrscheinlich auf der Größe der Gegenionen und auf Packungseffekten.

Die NPA-Analyse für **2** zeigt im Vergleich mit **1** eine akzentuierte Ladungstrennung an. Die positive Ladung ist gleichmäßig an den beiden Phosphoratom lokalisiert (+0.58e), während die negative Ladung am zentralen Boratom beträchtlich höher ist (−0.74e), relativ zu den peripheren Boratomen (−0.23e). Folglich zeigt die Ladungsverteilung wiederum den ausgeprägten Ionencharakter der B-P-B-P-B-Ketten.

Die Ergebnisse zeigen die Vorteile der Nutzung der Stammverbindungen des Phosphanylborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als bemerkenswertes Monomer, um beispiellose kationische Kettenverbindungen stufenweise und in hohen Ausbeuten aufzubauen, welche strukturell und elektronisch mit *n*-Alkanen verwandt sind. Diese ersten Phosphanylboran-Ketten sind Unikate der kationischen Klasse von Kettenverbindungen der Elemente der Gruppe 13 und 15 und die längsten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten 13/15-Kettenverbindungen. Die erste Arsen-enhaltende Kettenverbindung wurde nunmehr ebenfalls isoliert. Die erhaltenen Ketten weisen eine exzellente thermodynamische Stabilität auf. Das vorgestellte Konzept wird die Bildung noch ausgedehnter Kettenmoleküle und auch komplexerer Kohlenwasserstoff-verwandter Strukturen ermöglichen. Dies wird zur Erweiterung unseres Wissens über die C/PB-Verwandtschaft beitragen. In Zukunft werden wir das chemische Verhalten der neuen kationischen Produkte detailliert untersuchen.

Eingegangen am 4. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 3. März 2014

Stichwörter: Arsen · Bor · Kationische Ketten · Pentelborane · Phosphor

- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512.
- [2] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441.
- [3] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [4] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273–1297.
- [5] H. G. von Schnering, W. Hönl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [6] I. Jevtovikj, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7355–7357.
- [7] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36.
- [8] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 967.
- [9] K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7663–7667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7545–7549.
- [10] M. H. Holthausen, A. Hepp, J. J. Weigand, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9895–9907.
- [11] a) E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [12] K. H. Hermannsdörfer, E. Metechnikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [13] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922. In der gleichen Publikation wurde über die Struktur der linearen [B-N-B-B-B]-Kettenverbindung berichtet.
- [14] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483.
- [15] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [16] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornnoinyo, *Science* **2006**, *311*, 1904–1907.
- [17] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [18] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [19] a) B. Kaufmann, H. Nöth, R. T. Paine, K. Polborn, M. Thomann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1446–1448; b) B. Kaufmann, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 557–560; c) H. V. Rasika Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144–148.
- [20] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; b) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678.
- [21] M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2429–2435.
- [22] T. Oshiki, T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2846–2849.
- [23] a) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412; b) K.-C. Schwan, A. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908; c) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, K.-Ch. Schwan, M. Bodensteiner, M. Scheer, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4556–4564.
- [24] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891.
- [25] C. Thoms, C. Marquardt, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5254–5259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150–5154.
- [26] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.