

Untersuchungen zur Reaktivität des Lithiumphosphanids Li[PrBu₂] gegenüber GaCl₃

Investigations of the Reactivity of the Lithiumphosphanide Li[PrBu₂] towards GaCl₃

Hans-Wolfram Lerner, Inge Sängler, Frauke Schödel, Michael Bolte und Matthias Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Reprint requests to Dr. Hans-Wolfram Lerner. Fax: ++49-69-79829260.

E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. 2011, 66b, 695–699; received April 8, 2011

Single crystals suitable for X-ray diffraction of (*t*Bu₂P)₃Ga (monoclinic, space group *Cc*) were obtained from GaCl₃ and two equivalents of Li[PrBu₂] at room temperature in benzene. The phosphanyl-gallane (*t*Bu₂P)₃Ga was also produced *via* a one-pot approach by reaction of GaCl₃ with three or more than three equivalents of Li[PrBu₂]. However, treatment of one equivalent of GaCl₃ with one equivalent of Li[PrBu₂] and subsequent protolysis yielded [tBu₂PH₂][tBu₂P(GaCl₃)₂-Li(Cl₃Ga)₂PrBu₂]. Single crystals of this phosphonium salt (monoclinic, space group *Cc*) were obtained from benzene at room temperature.

Key words: Gallium, Phosphorus, Addition Compounds, X-Ray Structure Analysis

Einleitung

Verbindungen mit E–P-Bindungen (*E* = B, Al, Ga, In; Triel) wurden in den letzten Jahren in großer Anzahl synthetisiert. Einerseits beruht das Interesse an dieser Substanzklasse darauf, dass Moleküle dieses Typs zur Gasphasenabscheidung von binären Verbindungen *E_mP_n* geeignet erscheinen [1]. Zudem ermöglichen es Phosphanyl-Substituenten PR₂ mit sterisch anspruchsvollen Gruppen (z. B. R = *t*Bu), Clusterverbindungen *E_m(PR₂)_n* (*E* = B, Al, Ga, In; Triel) zu verwirklichen, in welchen die Trielzentren eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie und kleine Koordinationszahlen aufweisen [2].

Kürzlich befassten wir uns eingehend mit der Darstellung und der strukturellen Charakterisierung von Additionsverbindungen des Typs *t*Bu₂PH·*EX*₃ (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I) [3]. Diese Verbindungen lassen sich leicht durch Protonierung mit Brønsted-Säuren HX in die entsprechenden Phosphoniumsalze [tBu₂PH₂][*EX*₄] überführen. Zudem konnten wir das Reaktionsverhalten von *t*Bu₂PH·*EX*₃ gegenüber O₂ aufklären [3].

Weiterführend beschäftigte uns nun die Frage, ob die di-*tert*-butylphosphanyl-substituierten Trielverbindungen mit der Formel (*t*Bu₂P)_{3–*n*}*EX_n* (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I) auf analogem Wege synthetisierbar

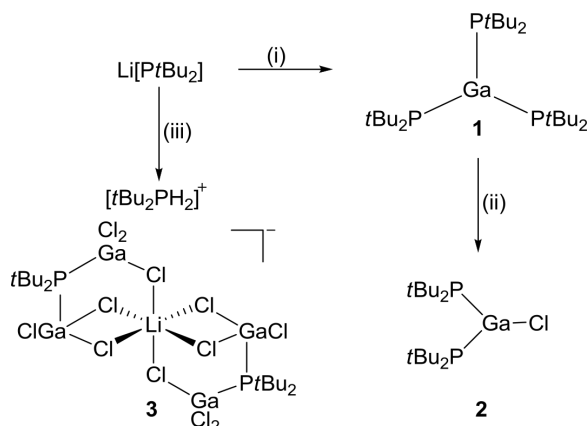
sind wie die entsprechenden Tri-*tert*-butylsilylderivate (Supersilylderivate) (*t*Bu₃Si)_{3–*n*}*EX_n* (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I) [4–6]. Wie wir berichtet haben, lassen sich die Monosilyltriöldihalogenide (*t*Bu₂RSi)*EX*₂ (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I; R = *t*Bu, Ph) leicht durch Umsetzung von *EX*₃ mit Na[Si*t*Bu₃] [7, 8] bzw. Na[SiPh*t*Bu₂] [7, 9, 10] im Molverhältnis 1 : 1 in Alkanen als Reaktionsmedium in Abwesenheit von Donoren gewinnen [4–6]. Interessanterweise sind die Disilylhalogenide (*t*Bu₃Si)₂*EX* (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I) aus *EX*₃ und der doppelten molaren Menge Natriumsilanid Na[Si*t*Bu₃] [7, 8] sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Donoren darstellbar [4]. Zudem sei darauf hingewiesen, dass nur sehr wenige di-*tert*-butylphosphanyl-substituierte Trielverbindungen der Zusammensetzung (*t*Bu₂P)_{3–*n*}*EX_n* (*E* = B, Al, Ga, In; X = Cl, Br, I) beschrieben und strukturell charakterisiert wurden. Bisher liegen nur von (*t*Bu₂P)₃In und (*t*Bu₂P)₂InCl Strukturuntersuchungen vor [11, 12]. Des Weiteren ist nur noch das Galliumderivat (*t*Bu₂P)₃Ga literaturbekannt, welches ausgehend von Li[PrBu₂] und GaCl₃ hergestellt werden kann [13]. Dieser Hintergrund veranlasste uns, die Reaktion von Li[PrBu₂] mit GaCl₃ eingehender zu untersuchen. Nachfolgend berichten wir über Umsetzungen von Li[PrBu₂] mit GaCl₃ im Molverhältnis der Reaktanden von 0.5 : 1 bis 3.5 : 1 in Benzol bei Raum-

temperatur, bei denen unter anderem wieder das *tert*-butylphosphanyl-substituierte Gallan (*t*Bu₂P)₃Ga isoliert wurde. Darüber hinaus beschreiben wir die Kristallstrukturen von (*t*Bu₂P)₃Ga und vom partiellen Protonierungsprodukt von Li[*t*Bu₂P(GaCl₃)₂], dem Phosphoniumsalz [*t*Bu₂PH₂][*t*Bu₂P(GaCl₃)₂Li(Cl₃Ga)₂PrBu₂].

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man Galliumtrichlorid GaCl₃ mit Li[PrBu₂] [14] in Benzol bei Raumtemperatur (RT) im Molverhältnis 1 : 2 um, so beobachtet man neben nicht umgesetztem Galliumtrichlorid überraschenderweise die Bildung von (*t*Bu₂P)₃Ga (**1**). Offensichtlich erfolgt die Überführung des zwischenzeitlich gebildeten Halogenids (*t*Bu₂P)₂GaCl durch Li[PrBu₂] rascher als die Substitution von GaCl₃ bzw. *t*Bu₂P(GaCl₃)₂ mit Li[PrBu₂]. Das entstandene Phosphanylgallan **1** konnte aus Benzol bei RT kristallisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass dieser Verlauf analog zu jenem der Reaktion von GaCl₃ mit zwei Äquivalenten Na[SiPh₂Bu₂] [7, 9, 10] ist [6]. Interessanterweise lässt sich (*t*Bu₂P)₂GaCl (**2**) jedoch durch längeres Einwirken von GaCl₃ auf das Phosphanylgallan **1** in Benzol bei RT gewinnen.

Eine Erhöhung des Anteils an Lithiumposphid von 2 auf 3,5 Moläquivalente führt bei der Reaktion von GaCl₃ mit Li[PrBu₂] weiterhin ausschließlich zur Bildung des Phosphanylgallans **1**, wobei mit drei Moläquivalenten Phosphid die effizienteste Darstellung gelingt. Das Entstehen von Li[Ga(PrBu₂)₄]



Schema 1. (i) In Benzol bei RT, ×3, + GaCl₃, − 3LiCl; (ii) in Benzol bei RT, ×2, + GaCl₃; (iii) in Benzol bei RT, ×3, + 4GaCl₃, + 2H⁺, − 2Li⁺.

konnte auch beim Einwirken von mehr als drei Äquivalenten Li[PrBu₂] auf GaCl₃ nicht festgestellt werden. Einen völlig anderen Verlauf beobachtet man jedoch bei der Reaktion von GaCl₃ mit einem Äquivalent Li[PrBu₂]. Man erkennt in den NMR-Spektren der Reaktionslösung ausschließlich Signale des Anions [*t*Bu₂P(GaCl₃)₂Li(Cl₃Ga)₂PrBu₂][−] sowie von nicht abreagiertem Li[PrBu₂]. Offensichtlich erfolgt die Adduktbildung hierbei konzertiert, d. h. ein Molekül Ga₂Cl₆ reagiert nur mit einem Phosphidanion [PrBu₂][−]. Bemerkenswerterweise verläuft diese Adduktbildung wesentlich rascher als eine nachfolgend mögliche LiCl-Eliminierung. Durch eine partielle Protonierung lässt sich dieses Reaktionsgemisch gemäß Schema 1 in das Phosphoniumsalz **3** überführen, das aus der Reaktionslösung kristallisierte. Folgerichtig liefert deshalb die Reaktion von Li[PrBu₂] mit der doppeltmolaren Menge an GaCl₃ nahezu quantitativ das

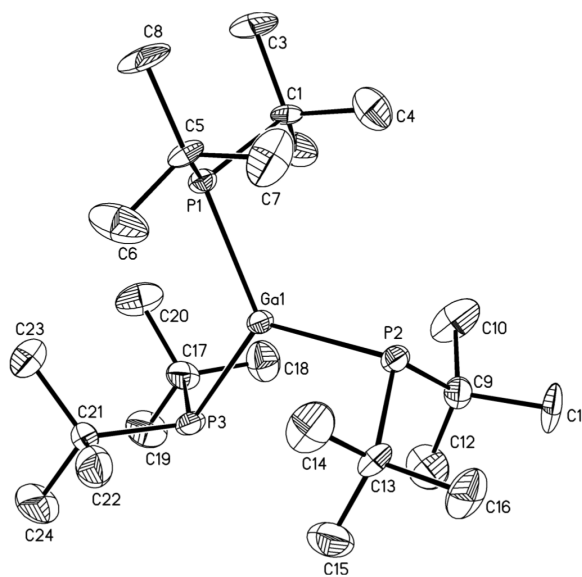


Abb. 1. Festkörperstruktur eines von drei unabhängigen Molekülen von **1** in der asymmetrischen Einheit (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)–P(3) 2.428(2), Ga(1)–P(1) 2.428(2), Ga(1)–P(2) 2.437(2), P(1)–C(1) 1.900(8), P(1)–C(5) 1.917(8), P(2)–C(9) 1.892(8), P(2)–C(13) 1.895(8), P(3)–C(21) 1.880(8), P(3)–C(17) 1.894(9); P(3)–Ga(1)–P(1) 119.76(6), P(3)–Ga(1)–P(2) 119.91(7), P(1)–Ga(1)–P(2) 120.33(6), C(1)–P(1)–C(5) 110.6(3), C(1)–P(1)–Ga(1) 105.0(2), C(5)–P(1)–Ga(1) 103.5(2), C(9)–P(2)–C(13) 109.2(3), C(9)–P(2)–Ga(1) 102.6(2), C(13)–P(2)–Ga(1) 106.7(2), C(21)–P(3)–C(17) 110.8(4), C(21)–P(3)–Ga(1) 104.5(3), C(17)–P(3)–Ga(1) 105.5(2).

Anion $[\text{tBu}_2\text{P}(\text{GaCl}_3)_2\text{Li}(\text{Cl}_3\text{Ga})_2\text{PrBu}_2]^-$ ohne Verbleib von zusätzlichem $\text{Li}[\text{PrBu}_2]$.

Einkristalle von **1** wurden aus Benzol bei RT erhalten. Abbildung 1 gibt die Struktur von **1** wieder. Das Phosphanyl-gallan **1** bildet rote Kristalle mit monokliner Elementarzelle (Raumgruppe Cc). **1** weist in der asymmetrischen Einheit drei unabhängige Moleküle auf. Zentrales Strukturelement ist eine planare P_3Ga -Einheit (Winkelsumme an Ga: 360°). Die tBu -Substituenten liegen jeweils hälftig oberhalb und unterhalb der P_3Ga -Molekülebene. Interessanterweise liegt das Molekül in der Festkörperstruktur auf keiner kristallographischen Spiegelebene. Die P–Ga-Bindungen

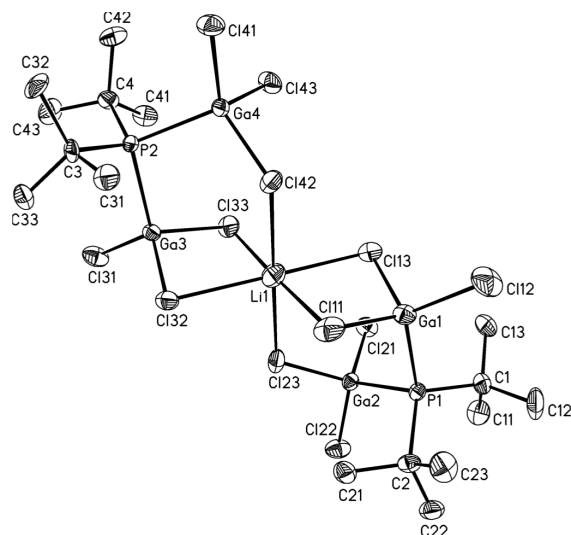


Abb. 2. Struktur des Anions von **3** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: Li(1)–Cl(33) 2.564(15), Li(1)–Cl(13) 2.582(17), Li(1)–Cl(11) 2.619(15), Li(1)–Cl(32) 2.629(17), Li(1)–Cl(42) 2.693(15), Li(1)–Cl(23) 2.696(15), P(1)–C(1) 1.876(8), P(1)–C(2) 1.894(6), P(1)–Ga(2) 2.357(2), P(1)–Ga(1) 2.359(2), Ga(1)–Cl(12) 2.168(2), Ga(1)–Cl(11) 2.198(2), Ga(1)–Cl(13) 2.205(2), Ga(2)–Cl(21) 2.168(12), Ga(2)–Cl(22) 2.200(2), Ga(2)–Cl(23) 2.204(2), P(2)–C(3) 1.879(7), P(2)–C(4) 1.880(6), P(2)–Ga(3) 2.3591(17), P(2)–Ga(4) 2.3748(17), Ga(3)–Cl(31) 2.1732(19), Ga(3)–Cl(33) 2.198(2), Ga(3)–Cl(32) 2.1985(17), Ga(4)–Cl(43) 2.1692(19), Ga(4)–Cl(41) 2.1907(18), Ga(4)–Cl(42) 2.2013(17); Cl(33)–Li(1)–Cl(13) 97.3(5), Cl(33)–Li(1)–Cl(11) 176.4(7), Cl(13)–Li(1)–Cl(11) 82.3(5), Cl(33)–Li(1)–Cl(32) 81.2(5), Cl(13)–Li(1)–Cl(32) 178.3(7), Cl(11)–Li(1)–Cl(32) 99.2(6), Cl(33)–Li(1)–Cl(42) 94.4(5), Cl(13)–Li(1)–Cl(42) 90.8(5), Cl(11)–Li(1)–Cl(42) 82.1(4), Cl(32)–Li(1)–Cl(42) 90.1(5), Cl(33)–Li(1)–Cl(23) 90.8(5), Cl(13)–Li(1)–Cl(23) 90.6(5), Cl(11)–Li(1)–Cl(23) 92.8(5), Cl(32)–Li(1)–Cl(23) 88.6(5), Cl(42)–Li(1)–Cl(23) 174.4(7).

[2.431(2) Å (Mittelwert)] sind geringfügig länger als jene in anderen Phosphanyl-gallanen [15].

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** entstanden aus Benzol bei Raumtemperatur. Die Struktur des Anions $[\text{tBu}_2\text{P}(\text{GaCl}_3)_2\text{Li}(\text{Cl}_3\text{Ga})_2\text{PrBu}_2]^-$ ist in Abbildung 2 und die des Kations $[\text{tBu}_2\text{PH}_2]^+$ in Abbildung 3 wiedergegeben. Das Phosphoniumsalz **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc . Eine Ansicht der Anordnung der Ionen gibt Abbildung 4 wieder. Die Struktur des Anions weist zwei über ein Lithiumatom verbrückte $\text{tBu}_2\text{P}(\text{GaCl}_3)_2$ -Einheiten auf. Das Lithiumatom ist hierbei oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgeben. Die P–C-Bindungen sind im Anion [1.882(8) Å (Mittel-

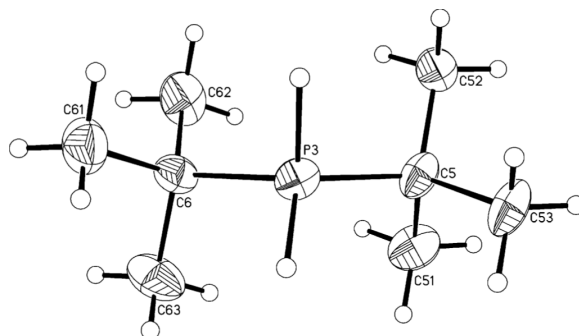


Abb. 3. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P(3)–C(5) 1.826(9), P(3)–C(6) 1.830(9), P(3)–H(3A) 1.33(11), P(3)–H(3B) 1.47(16), C(5)–C(52) 1.539(11), C(5)–C(51) 1.542(10), C(5)–C(53) 1.548(10), C(6)–C(62) 1.522(11), C(6)–C(63) 1.534(10), C(6)–C(61) 1.547(12).

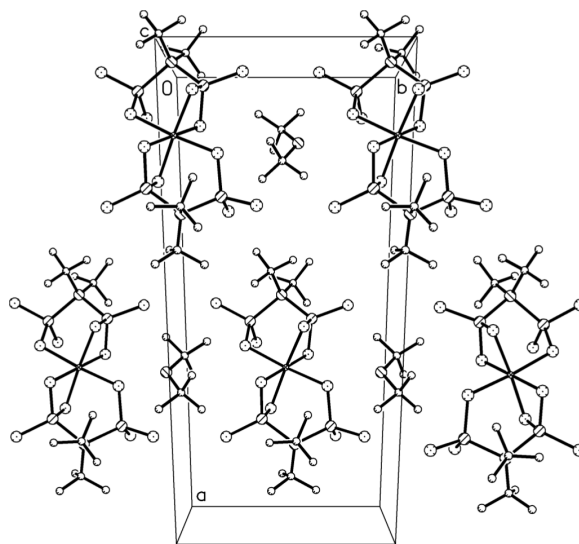


Abb. 4. Kristallstruktur von **3**.

wert)] etwas länger als im Kation [1.828(8) Å (Mittelwert)], aber beide Werte liegen im typischen Bereich für P–C-Bindungen [15]. Die P–Ga-Bindungen im Anion [2.370(2) Å (Mittelwert)] sind geringfügig kürzer als jene in **1** [2.431(2) Å (Mittelwert)].

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.996 %) oder Argon (99.996 %) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch von diesen Stoffen destilliert. Zur Verfügung standen *n*BuLi, HPrBu₂ und GaCl₃. Nach Literaturvorschriften wurde Li[PrBu₂] synthetisiert [14]. Für NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250 (¹H/¹³C: 250.133/ 62.896 MHz), Bruker DPX 250 (¹H/¹³C: 250.13/ 62.895 MHz), Bruker Avance 300 (¹H/³¹P: 300.03/ 121.47 MHz) und Bruker Avance 400 (¹H/¹³C/³¹P: 400.13/ 100.62/ 161.98 MHz).

Reaktion von 2 Äquivalenten Li[PrBu₂] mit 1 Äquivalent GaCl₃

Zu 34 mg (0.21 mmol) Li[PrBu₂] und 18 mg (0.10 mmol) GaCl₃ wurden 2 mL Benzol langsam bei RT gegeben. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Signal, das dem Phosphanylgallan **1** zugeordnet werden kann. Nach Abtrennung des farblosen Niederschlags wurden aus der eingeeengten Benzollösung bei RT rote Einkristalle von **1** erhalten (Ausbeute: 60 %). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.54 (d, *J* = 12.1 Hz, *t*Bu₂P). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 55.3 (*t*Bu₂P)₃Ga. – C₂₄H₅₄GaP₃ (504.27): ber. C 57.04, H 10.77; gef. C 56.60, H 10.96.

Anmerkung: Bei den entsprechenden Umsetzungen von 45 mg (0.30 mmol) Li[PrBu₂] mit 18 mg (0.10 mmol) GaCl₃ bzw. von 53 mg (0.35 mmol) Li[PrBu₂] mit 18 mg (0.10 mmol) GaCl₃ in 2 mL Benzol bei RT bildete sich nach Maßgabe der ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen ausschließlich das Phosphanylgallan **1**.

Reaktion von (*t*Bu₂P)₃Ga (**1**) mit GaCl₃ in Benzol bei RT

Zu 10 mg (*t*Bu₂P)₃Ga (**1**) (0.20 mmol) in 1 mL C₆D₆ wurden bei RT 18 mg (0.10 mmol) GaCl₃ gegeben. Allmählich entfärbte sich die Reaktionslösung vollständig. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung zeigte nach 4 Wochen keine Resonanz von **1** mehr, sondern ein neues Signal, das dem Phosphanylgallan (*t*Bu₂P)₂GaCl (**2**) zugeordnet werden kann. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile verblieb farbloses **2** als Rückstand in nahezu quantitativer Ausbeute. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.40 (t, *J* = 6.3 Hz, *t*Bu₂P). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 36.2 (d, *J* = 32.7 Hz,

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1** und **3**.

	1	3
Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ GaP ₃	C ₂₄ H ₅₆ Cl ₁₂ Ga ₄ LiP ₃
<i>M_r</i>	505.30	1148.82
Kristallgröße [mm ³]	0.32×0.30×0.25	0.29×0.27×0.16S
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> [Å]	17.5582(7)	29.7094(16)
<i>b</i> [Å]	30.2873(12)	11.3851(4)
<i>c</i> [Å]	17.6348(7)	17.1988(10)
β [°]	111.859(3)	125.235(4)
<i>V</i> [Å ³]	8703.8(6)	4994.3(5)
<i>Z</i>	12	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	1.16	1.61
μ(MoK _α) [mm ^{−1}]	1.1	3.0
<i>F</i> (000) [e]	3288	2304
<i>hkl</i> -Bereich	±21, ±36, ±21	±36, −11/13, −16/20
(sin θ)/λ _{max} [Å ^{−1}]	0.609	0.615
Gemessene / unabh. Refl.	52253 / 16255	13674 / 7310
<i>R</i> _{int}	0.084	0.045
Verfeinerte Param.	757	406
<i>R</i> (<i>F</i>)	0.0759	0.0475
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Reflexe)	0.0736	0.1143
GoF (<i>F</i> ²) ^b	0.843	1.017
<i>x</i> (Flack)	0.009(14)	0.474(12)
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0.32 / −0.49	0.73 / −0.92

^a $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, $a = 0.0124$, $b = 0$ (**1**); $a = 0.0843$, $b = 0$ (**3**); ^b GoF = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

P(CMe₃)₂), 34.7 (dt, *J* = 13.1 Hz, *J* = 2.7 Hz, P(CMe₃)₂). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 39.7 (*t*Bu₂P)₂GaCl. – C₁₆H₃₆GaClP₂ (395.58): ber. C 48.58, H 9.17; gef. C 47.13, H 9.26.

Reaktion von 1 Äquivalent Li[PrBu₂] mit 1 Äquivalent GaCl₃

Zu 15 mg (0.10 mmol) Li[PrBu₂] und 18 mg (0.10 mmol) GaCl₃ wurde bei RT 1 mL Benzol gegeben. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte Signale, die [*t*Bu₂P(GaCl₃)₂Li(Cl₃Ga)₂PrBu₂][−] und Li[PrBu₂] zugeordnet werden können. Die entstandene Lösung wurde mehrere Wochen bei RT belassen, wobei farblose Einkristalle von **3** erhalten wurden (Ausbeute: 21 %). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.99 (d, *J* = 389.1 Hz, 2H, PH₂), 1.36 (d, *J* = 16.8 Hz, 36H (*t*Bu₂P(GaCl₃)₂), 0.95 (d, *J* = 16.2 Hz, 18H *t*Bu₂PH₂). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.2 (*t*Bu₂PH₂), 6.0 (br, *t*Bu₂P(GaCl₃)₂). – C₂₄H₅₆Cl₁₂Ga₄LiP₃ (1148.89): ber. C 25.09, H 12.87, N 4.91; gef. C 24.09, H 4.88.

Anmerkung: Bei der Umsetzung von 30 mg (0.30 mmol) Li[PrBu₂] mit 92 mg (0.53 mmol) GaCl₃ in 4 mL Benzol bei RT zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal, das [*t*Bu₂P(GaCl₃)₂Li(Cl₃Ga)₂PrBu₂][−] zugeordnet werden konnte.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Strukturbestimmungen wurde ein Stoe IPDS II Gerät benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [16]. Abbildungen 1–3

zeigen ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **1** und **3**. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

CCDC 819240 (**1**) und 819239 (**3**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- [1] Y.-H. Kim, Y.-w. Jun, B.-H. Jun, S.-M. Lee, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13656–13657.
- [2] J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016–2019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1971–1974; J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6712–6715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6549–6552; J. Steiner, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5429–5433; J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 306–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 302–305.
- [3] F. Dornhaus, S. Scholz, I. Sängler, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2263–2272.
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 333–348.
- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H.-W. Lerner, K. Polborn, H. Nöth, R. Littger, M. Rackl, M. Schmidt-Amelunxen, H. Schwenk-Kircher, M. Warchold, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 634–651.
- [6] N. Wiberg, T. Blank, H.-W. Lerner, H. Nöth, T. Habeder, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 652–658.
- [7] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798.
- [8] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1–18.
- [9] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638–1642.
- [10] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443–451.
- [11] N. W. Alcock, I. A. Degnan, M. G. H. Wallbridge, H. R. Powell, M. McPartlin, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C33–C36.
- [12] K. Merzweiler, J. Spohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 318–320.
- [13] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *Chem. Commun.* **1986**, 1543–1545.
- [14] S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1199–1204.
- [15] CSD, Cambridge Structural Database (Version 5.29 mit drei updates) **2008**; siehe auch: F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen **1997**; siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.