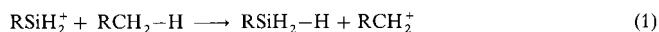


## Frei oder nicht frei, das ist die Frage – Silyl- und Germylkationen in kondensierter Phase

Johannes Belzner\*

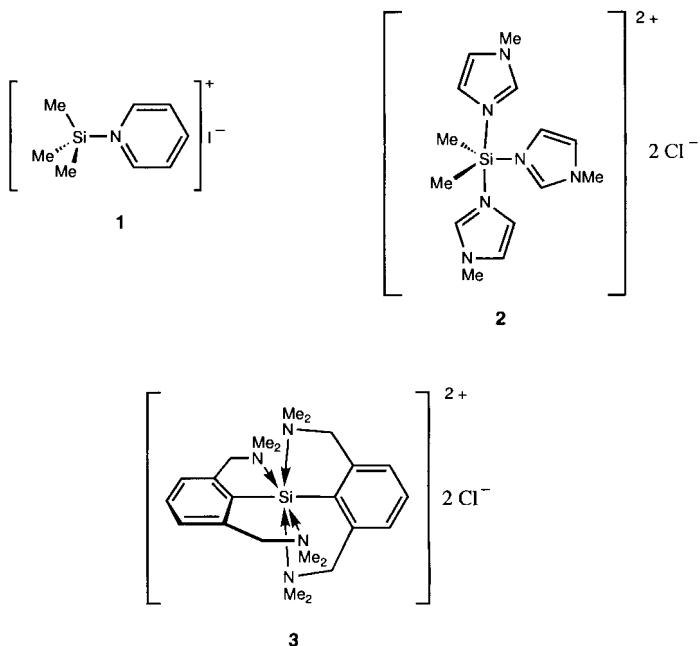
„Even after a very short experience, it was evident that the corresponding derivatives of the two elements showed very considerable differences in their chemical properties...“<sup>[1]</sup> Die beiden Elemente, von denen F. S. Kipping, einer der Väter der siliciumorganischen Chemie, hier spricht, sind Kohlenstoff und Silicium. Und die von ihm angesprochenen Unterschiede äußern sich beispielsweise in der notorischen Instabilität von Verbindungen mit dreifach substituiertem Silicium. Nachdem aber 1981 mit der Synthese von beständigen Disilenen und Silenen gezeigt worden war, daß Verbindungen mit dreibindigem Silicium durchaus so stabil sein können, daß eine Isolierung in Substanz möglich wird, stellte sich die Frage, ob dies denn auch für Silylkationen<sup>[2]</sup> zuträfe. Und eigentlich schien alles dafür zu sprechen: Silicium ist elektropositiver als Kohlenstoff, sollte also eine positive Ladung besser stabilisieren können als dieser. Ab-initio-Rechnungen bestätigen dies: So wurde die Reaktionsenthalpie der isodesmischen Austauschreaktion (1) für R = H zu  $-57.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf dem MP2(FC)/6-31G\*-Niveau berechnet,  $[\text{SiH}_3]^+$  ist mithin thermodynamisch deutlich stabiler als das wohlbekannte Methylkation.<sup>[3a]</sup>



In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen lassen sich Silylkationen problemlos in der Gasphase erzeugen, und die Gasphasenchemie dieser Spezies ist über die Jahre hinweg eingehend untersucht worden.<sup>[4]</sup> Wie aber sieht es mit Silylkationen in kondensierter Phase, d.h. in Lösung oder im Festkörper aus? Als kurzlebige Zwischenstufen der Reaktionen siliciumorganischer Verbindungen waren sie zwar schon früh postuliert worden, es fehlte häufig aber an eindeutigen Nachweisen ihrer tatsächlichen Beteiligung am Reaktionsgeschehen.<sup>[5]</sup> Jedoch hatten neuere, vor allem kinetische Untersuchungen durchaus gute Argumente für die intermediente Existenz einer positiv geladenen Siliciumspezies in Lösung geliefert;<sup>[6]</sup> Rückschlüsse auf die Struktur dieser Zwischenstufen ließen die experimentellen Resultate allerdings nicht zu. So verwundert es nicht, daß erhebliche Anstrengungen unternommen worden sind, in Lösung oder im Festkörper stabile Siliciumanaloga von Carbeniumionen darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Hier aber

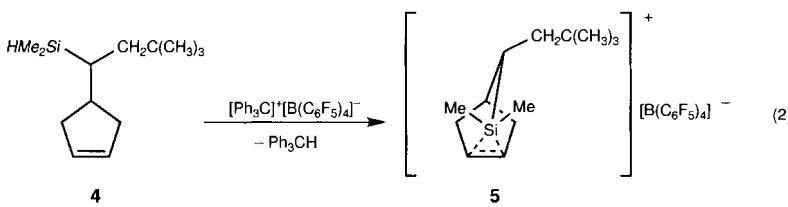
zeigte sich wieder einmal der bereits von Kipping konstatierte unterschiedliche Charakter von Silicium- und Kohlenstoffverbindungen:<sup>[1]</sup> All die Reaktionen und Techniken, welche die Erzeugung und die Isolierung stabiler Carbeniumionen möglich gemacht hatten,<sup>[7]</sup> erwiesen sich im Falle der Silylkationen als erfolglos! Was ist der Grund dafür?

Eine Eigenschaft des Siliciums, hinsichtlich der es sich in vielen seiner Verbindungen vom Kohlenstoff grundsätzlich unterscheidet, ist die Tendenz, mit Lewis-Basen unter Aufweitung seiner Koordinationssphäre zu reagieren. Wenn aber schon neutrale Siliciumverbindungen mit vollständigem Elektronenoktett diese Tendenz zu hohen Koordinationszahlen aufweisen, was ist dann erst von Elektronenmangelverbindungen wie den Silylkationen zu erwarten? Man hat ihnen in der Tat einen „Riesenappetit“<sup>[8]</sup> auf Nucleophile jedweder Art nachgesagt, eine Charakterisierung, die keineswegs übertrieben erscheint angesichts des rechnerischen Ergebnisses, daß Silylkationen sogar mit Edelgasen stabile Koordinationskomplexe bilden.<sup>[3a]</sup> Dieser „Elektronenhunger“ spiegelt sich in der Existenz zahlreicher stabiler, hochkoordinierter Silylkationen wider. Die Struktur einer derartigen Verbindung im Festkörper wurde erstmals 1983 für das Pyridinaddukt **1** ermittelt; sie läßt deutlich die durch die dative Si-N-Wechselwirkung bedingte Pyramidalisierung des



[\*] Dr. J. Belzner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-9475  
E-mail: jbelzne@gwdg.de

idealerweise planaren Silylkations erkennen.<sup>[9a]</sup> Sogar die Isolierung zweifach geladener Kationen wie **2**<sup>[9b]</sup> oder **3**<sup>[10]</sup> ist möglich, eben unter der Voraussetzung, daß diese durch Basenkoordination stabilisiert werden. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen zu relativ hohem Feld, die für diese und ähnliche Verbindungen gemessen wurden, belegen klar, daß die positive Ladung nicht am Siliciumzentrum lokalisiert, sondern auf die koordinierenden Gruppen „ausgelagert“ ist, so daß diese Verbindungen wohl besser als Silylammoniumionen bezeichnet werden sollten. Auch eine C-C-Doppelbindung kann den „Elektronenappetit“ eines Silylkations offensichtlich zufriedenstellen, wie die Bildung des in Toluol über Wochen stabilen 2-Silanorbornylkations **5** aus dem Silan **4** durch Hydridabstraktion zeigt [Gl. (2)].<sup>[11]</sup>



Wie also hat man experimentell vorzugehen, um einen nucleophilen Angriff auf ein einmal gebildetes Silylkation zu unterbinden? Drei sich gegenseitig ergänzende Strategien, die ihren Wert bei der Darstellung stabiler Carbeniumionen bereits vielfach unter Beweis gestellt hatten, bieten sich hierfür an: 1) Die Verwendung von Gegenanionen und Lösungsmitteln möglichst geringer Nucleophilie reduziert die Gefahr eines nucleophilen Angriffs auf das kationische Siliciumzentrum. 2) Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Siliciumzentrum sollten die Annäherung eines Nucleophils erschweren. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß Silicium größer ist als Kohlenstoff ist, daß also Substituenten, die ein Kohlenstoffzentrum gegenüber einem Nucleophil bestimmen Größe effektiv abschirmen, eine unter Umständen noch ziemlich löschrige Barriere gegenüber dem Angriff des gleichen Nucleophils auf ein Siliciumzentrum darstellen. 3) Eine dritte Möglichkeit besteht darin, das Silylkation thermodynamisch weiter zu stabilisieren, indem man es mit Substituenten wie NR<sub>2</sub> oder SR versieht, die mit ihren freien Elektronenpaaren prinzipiell zur Rückbindung in das leere p-Orbital am Siliciumzentrum befähigt sein sollten. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, daß die Stabilisierungsenergien durch Rückbindung, wie sie beispielsweise auf der Grundlage von Gleichung (1) für verschiedene Substituenten R berechnet wurden, sehr viel geringer sind als für die analogen Carbeniumionen.<sup>[3, 12]</sup>

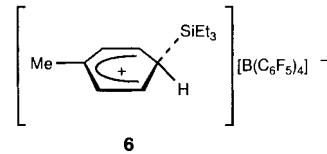
Trotz des intensiven Einsatzes dieser drei Strategien, vor allem in den Gruppen um J. Lambert, G. A. Olah und C. Reed, war aber der Suche nach einem in kondensierter Phase beständigen Silylkation lange Zeit kein eindeutiger Erfolg beschieden. So berichteten beispielsweise Lambert et al., daß die Abstraktion eines Hydridions aus Silanen R<sub>3</sub>SiH (R = Ph, MeS, EtS, iPrS) mit Tritylperchlorat zu Silylperchloraten führt, deren NMRspektroskopischen Daten ebenso wie die Ergebnisse von Molekülmassenbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen in Sulfolan und Acetonitril durchaus in Einklang mit dem Vorliegen

ionischer Strukturen zu stehen schienen.<sup>[13]</sup> Die Gegenposition vertraten Olah et al., die mit der <sup>35</sup>Cl- und der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie zeigten, daß – zumindest im Konzentrationsbereich um 0.12 mol L<sup>-1</sup> – die Perchloratgruppe in Ph<sub>3</sub>SiOClO<sub>3</sub> kovalent über ein Sauerstoffzentrum an Silicium gebunden ist.<sup>[14a]</sup> Des weiteren vermuteten Olah et al., daß die Ergebnisse von Lambert et al., die aus Messungen in stark verdünnten Lösungen resultierten, vermutlich durch die in diesem Konzentrationsbereich unvermeidbare Hydrolyse des wasserempfindlichen Perchloratesters verfälscht seien.<sup>[14b]</sup> Lambert et al. versuchten in der Folgezeit, diese Einwände durch weitere Untersuchungen zu entkräften,<sup>[15]</sup> und der Streit darüber, ob und wieviel Wasser in den zur Diskussion stehenden Systemen nun tatsächlich beteiligt gewesen sei, wäre vermutlich noch lange weitergegangen,

wenn nicht die Einführung von weniger nucleophilen Anionen wie [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[16]</sup> oder der halogenierten Carborane [CB<sub>9</sub>Br<sub>s</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup><sup>[17a]</sup> und [CB<sub>11</sub>Hal<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (Hal = Cl, Br, I)<sup>[17b, c]</sup> in die Chemie der Silylkationen die Geschichte vorangebracht hätte.

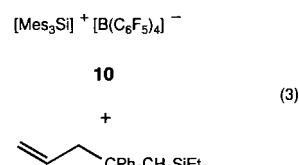
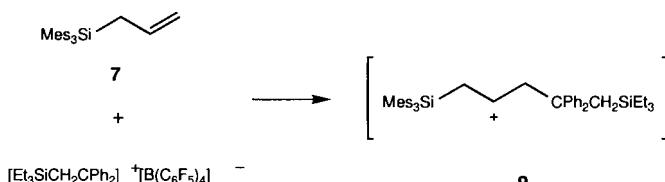
1993 gab es nämlich große Aufregung, als Lambert et al. von der Isolierung eines Silylkations „with no coordination to anion and distant coordination to solvent“ berichteten.<sup>[18]</sup> Kein Zweifel, in der Festkörperstruktur der Verbindung [Et<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> waren das Anion und vor allem seine Fluorsubstituenten so weit vom Siliciumzentrum entfernt, daß eine bindende Wechselwirkung mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte. Aber bei der Umkristallisation waren zwei Moleküle Toluol pro Formeleinheit in den Kristall eingebaut worden. Der kürzeste Abstand des Siliciumzentrums zum para-Kohlenstoffatom eines der beiden Arene betrug 218 pm; das ist deutlich länger als die durchschnittliche Si-C-Bindungslänge, die typischerweise im Bereich zwischen 186 und 191 pm liegt. Dies und die Beobachtung, daß die Geometrie des Toluolmoleküls nur minimal gestört ist, veranlaßten Lambert et al., diese Verbindung als ein Silylkation mit nur schwach koordiniertem Toluol zu bezeichnen. Es wurde prompt von mehreren Seiten heftiger Widerspruch erhoben:<sup>[19]</sup> Die ausgeprägte Pyramidalisierung des Et<sub>3</sub>Si-Fragmentes sei auf keinen Fall mit einer Beschreibung als Silylkation vereinbar.

Die experimentell ermittelte Festkörperstruktur korrelierte hingegen sehr gut mit der berechneten Struktur eines  $\sigma$ -Wheland-Komplexes **6** als Zwischenstufe eines elektrophilen Angriffs von [Et<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> auf Toluol<sup>[19a, b]</sup>; alternativ wurde eine  $\eta^1$ -gebundener  $\pi$ -Komplex vorgeschlagen. Hauptargument gegen ein Silylkation aber ist wohl, daß die experimentell ermittelte <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung ( $\delta = 81.8$  in Toluol) gegenüber dem für planares [Me<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> berechneten Wert von  $\delta = 355$  stark hochfeldverschoben ist, jedoch der für den [Me<sub>3</sub>Si · · · Toluol]<sup>+</sup>-Komplex berechneten Verschiebung von  $\delta = 60$ <sup>[19b]</sup> ( $\delta = 82.1$  für [Et<sub>3</sub>Si · · · Toluol]<sup>+</sup><sup>[19d, e]</sup>) recht nahe kommt; dies wurde dahingehend interpretiert, daß die kooperative Wechselwirkung zwischen Silylkation und Toluol stärker ist, als von Lambert et al. ursprünglich angenommen,<sup>[19c]</sup> und daß die positive Ladung größtenteils vom Siliciumzentrum auf das Toluol übertragen



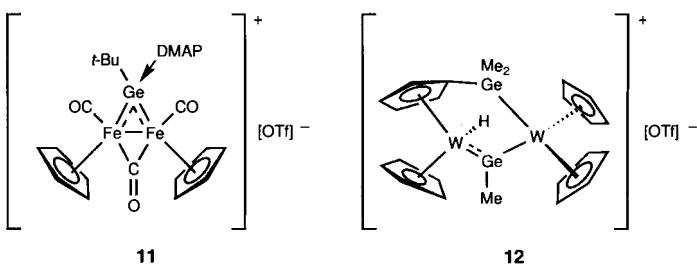
worden ist. Gestützt auf die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung als Kriterium für die „Freiheit eines Silylkations“, besteht auch kein Zweifel daran, daß es sich bei den Verbindungen  $[\text{R}_3\text{Si}]^+[\text{CB}_{11}\text{Hal}_6\text{H}_6]^-$  mit  $\text{R}_3\text{Si} = \text{Et}_3\text{Si}$ ,  $i\text{Pr}_3\text{Si}$ ,  $t\text{Bu}_3\text{Si}$  und  $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ , deren  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen im Bereich  $\delta = 105 - 115$  beobachtet wurden, nicht um „freie“ Silylkationen handelt. Auch zeigte die Röntgenstrukturanalyse, daß bei diesen Verbindungen im Kristall das Anion über einen seiner Halogensubstituenten an das Siliciumzentrum koordiniert, und ihnen wurde auf der Grundlage ihrer  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen und geometrischer Parameter wie dem C-Si-C-Bindungswinkel ein Silylkationcharakter von 55–70 % zugestanden.<sup>[17b, c]</sup> Zeitweilig schien sich das Problem der „freien“ Silylkationen zu einem Streit um Begriffe zu entwickeln; heute aber herrscht wohl Übereinstimmung darüber, daß es einen kontinuierlichen Übergang vom koordinierten zum freien Silylkation gibt, und die Frage spitzt sich letztendlich darauf zu, wie die „Freiheit eines Silylkations“ zu definieren sei und schließlich, wie sich ein – wie auch immer definiertes – „freies“ Silylkation dann doch noch experimentell verwirklichen ließe.

Nun sind drei Ethylgruppen, wie sie von Lambert et al. verwendet wurden, sicherlich noch nicht das Optimum an sterischer Abschirmung eines Siliciumzentrums. Was also läge näher als beispielsweise Mesitylsubstituenten, deren *ortho*-Methylgruppen die Annäherung – zumindest größerer – Nucleophile an das trigonal-planare Siliciumzentrum effektiv behindern sollten, als kinetisch stabilisierende Substituenten zu verwenden. Hier könnte einen allerdings die sonst so hilfreiche Synthesemethode der Hydridabstraktion aus Silanen mit einem Tritylsalz in die Zwickmühle bringen: Notwendigerweise ist bereits das Siliciumzentrum des Eduktes durch die – für die kinetische Stabilisierung des Silylkations benötigten – Mesitylsubstituenten sterisch relativ abgeschirmt, und das sperrige Tritylkation wird es nicht einfach haben, den Silanwasserstoff als Hydrid zu entfernen. Diese Befürchtung erwies sich als berechtigt: Trimesitylsilan reagiert mit Tritylsalzen auch bei längerem Erhitzen nicht. Lambert et al.<sup>[20]</sup> haben nun einen verblüffend einfachen Trick angewendet, um dieses Problem zu lösen. Im Allyltrimesitylsilan **7** fungiert der Allylsubstituent als „Reißleine“ [Gl. (3)], mit deren Hilfe sich das Silylkation freisetzen lässt. Das Elektrophil **8** reagiert mit der allylischen Doppelbindung, die sich an der frei zugänglichen Peripherie des sterisch überladenen Silans **7** befindet. In der Folge bricht die durch Hyperkonjugation mit der  $\beta$ -ständigen positiven Ladung geschwächte Si-C-Bindung des Carbeniumions **9**; diese Bindungsspaltung erfolgt um so leichter, als dabei auch der sterische Druck um das Siliciumzentrum durch die Winkelauflösung abgebaut wird. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal der so erhaltenen Verbindung **10** wird in Benzol bei  $\delta = 225.5$  beobachtet; dieser Rekordwert, der gut mit der für  $[\text{Ph}_3\text{Si}]^+$  berechneten Verschiebung von  $\delta = 208.9$  übereinstimmt.

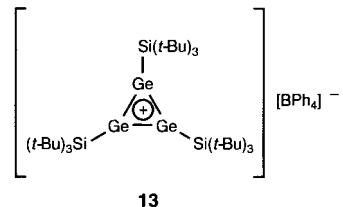


stimmt, zeigt, daß hier die positive Ladung größtenteils oder gar ganz am Siliciumzentrum lokalisiert ist. In anderen aromatischen Lösungsmitteln bleibt der Wert praktisch unverändert; bei Zugabe von Acetonitril wandert das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal allerdings zu hohem Feld ( $\delta = 37.0$ ), woraus zu schließen ist, daß dieses Nucleophil klein genug ist, um doch noch einen Weg durch den Zaun der Mesitylsubstituenten zum Siliciumzentrum zu finden. In jedem Fall sind die NMR-spektroskopischen Daten dahingehend zu deuten, daß in aromatischen Lösungsmitteln keine Wechselwirkung mit dem Solvens auftritt; eine schwache Koordination an das Anion ist zwar nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen, scheint aber wenig wahrscheinlich.

Im Gegensatz zur (fast) unendlichen Geschichte der Silykationen ist über Versuche, stabile Germlykationen darzustellen, nur sehr wenig bekannt geworden. So wurde über das Kation **11**



berichtet, in dem formal ein Germylekation, das neben einer Alkylgruppe zwei Übergangsmetallkomplexfragmente als Substituenten trägt, durch die Koordination einer Lewis-Base stabilisiert wird.<sup>[21]</sup> Die kurze Ge-W-Bindung im Komplex **12** zeigt, daß hier die positive Ladung am dreifach koordinierten Germaniumzentrum durch eine Rückbindung zum Wolframatom delokalisiert wird.<sup>[22]</sup> Die Kombination von sterischer Abschirmung und elektronischer Stabilisierung hat nun ein weiteres isolierbares Germylekation zugäng-



Ge-Ge-Doppel- und einer Ge-Ge-Einfachbindung liegt. In diesen Strukturparametern spiegelt sich die Delokalisierung der positiven Ladung über den Dreiring wider, die, im Verein mit der sterischen Abschirmung durch die sperrigen Silylsubstituenten, einen nucleophilen Angriff auf das Kation unterbindet. Die Verbindung **13** ist am besten als ein Germanium-Analogon der kleinsten Hückel-aromatischen Verbindung, des Cyclopropenyliumions, zu charakterisieren. Damit wurden die Ergebnisse von ab-initio-Untersu-

chungen experimentell bestätigt, denen zufolge das  $[Ge_3H_3]^{+}$ -Ion ein lokales Minimum ist, dessen berechnete aromatische Stabilisierungsenergie mit 31.9 kcal mol<sup>-1</sup> allerdings um beträchtliche 26.8 kcal mol<sup>-1</sup> kleiner ist als die des Cyclopropenylumions.<sup>[24]</sup> So kann also, trotz aller Unterschiede, das Germanium seine Verwandtschaft mit dem Kohlenstoff nicht leugnen: Das Prinzip der aromatischen Stabilisierung gilt, wenn auch in unterschiedlichem Maße, hier wie dort.

**Stichworte:** Germanium · Kationen · Nucleophile Substitution · Silicium · Strukturaufklärung

- [1] F. S. Kipping, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *159*, 139–148.
- [2] Mindestens ebenso problembeladen wie die Suche nach einem stabilen Silylkation in kondensierter Phase, über die im folgenden zu berichten sein wird, ist auch die Suche nach dem korrekten, von allen Beteiligten akzeptierten Namen für diese Verbindungsklasse. Wurde in der vermutlich ersten Veröffentlichung, die ein Silicium-Analogon eines Carbeniumions als Zwischenstufe postulierte [F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *60*, 1976–1977], dieser noch als *Siliconiumion* bezeichnet (was nur konsequent war, trugen doch damals auch die heute als Carbeniumionen bezeichneten Verbindungen den Namen *Carboniumion*), so hat sich dieser Name heutzutage für kationische Siliciumkomplexe eingebürgert, in denen die Koordinationszahl des Siliciumzentrums größer als vier ist. In der Folgezeit wurden wahlweise die Bezeichnungen *Silylenium*-, *Silicenium*- oder *Silyliumion* für dreifach koordinierte, positiv geladene Siliciumverbindungen verwendet. Letzteres ist auch der von der IUPAC zur Zeit propagierte Name [W. Liebscher, *Nomenklatur der Anorganischen Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 131]; alternativ wird die Bezeichnung *Silylkation* vorgeschlagen.
- [3] a) C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, 329–359; b) L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460–7479.
- [4] a) V. D. Nefedov, T. A. Kochina, E. N. Sinotova, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 426–438; b) H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, 445–510; c) J. Kapp, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12154–12158.
- [5] a) R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1–28; b) J. Chojnowski, W. Stańczyk, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 243–307.
- [6] Siehe z. B.: a) J. Chojnowski, W. Fortuniak, W. Stańczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7776–7781; b) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *ibid.* **1992**, *114*, 3060–3066.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
- [8] K. N. Houk, *Chemtracts: Org. Chem.* **1993**, *215*, 360–363.
- [9] a) K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725; b) K. Hensen, T. Zengerly, T. Müller, P. Pickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 21–27.
- [10] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1152–1154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1097–1099.
- [11] H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 626–628.
- [12] U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 869–876.
- [13] a) J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1671–1672; b) J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. J. Schulz, Jr., *ibid.* **1986**, *108*, 2482–2484; c) J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., J. A. McConnell, W. Schilf, *ibid.* **1988**, *110*, 2201–2210.
- [14] a) G. K. S. Prakash, S. Keyaniyan, R. Anzisfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H.-K. Choi, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123–5126; b) G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *ibid.* **1990**, *112*, 5991–5995.
- [15] a) J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, Jr., J. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578–2584; für zusammenfassende Diskussionen, siehe: b) P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333–1338; c) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201.
- [16] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383–384.
- [17] a) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384–386; b) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941; c) Z. Xie, J. Mannig, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [18] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [19] a) L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433–443; b) P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apelöig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471; c) L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983; d) G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *ibid.* **1994**, *263*, 983–984; e) G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Buchholz, G. K. S. Prakash, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 569–574.
- [20] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401.
- [21] J. Fujita, Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1994**, 1353–1356.
- [22] L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 465–467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 435–437.
- [23] A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, *275*, 60–61.
- [24] E. D. Jemmis, G. N. Srinivas, J. Leszczynski, J. Kapp, A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11361–11362.