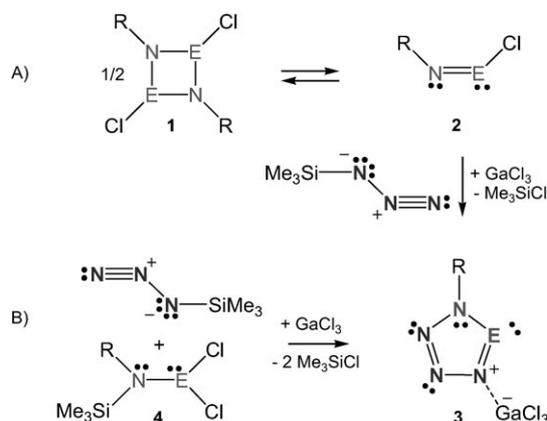


Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid**

Dirk Michalik, Axel Schulz,* Alexander Villinger und Nico Weding

Seit einiger Zeit werden GaCl₃-assistierte [3+2]-Cycloadditionen^[1] eingehend untersucht, was unter anderem zur Synthese der ersten binären, fünfgliedrigen Phosphor/Stickstoff- (z. B. Tetrazaphosphole^[2] und Triazadiphosphole^[3]) und Arsen/Stickstoff-Heterocyclen (z. B. Tetrazarsol^[4]) führte. Der Zugang zu den Tetrazaphospholen und -arsolen erfolgte über zwei verschiedene Synthesewege; in beiden Fällen war die Einwirkung der Lewis-Säure GaCl₃ notwendig (Schema 1): A) Die Reaktion von *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-



Schema 1. Synthesewege für binäre Heterocyclen der 15. Gruppe (E = As, P; R = sperriger Rest, z. B. Terphenyl = 2,6-Mes₂C₆H₃ oder Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂).

diazan **1** mit Me₃SiN₃ in Gegenwart von GaCl₃ (Pnictogen E = As, P und R = Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) führte zur Bildung der Tetrazaphosphole und -arsole **3** über monomeres Iminopnictogen **2**. B) Denselben Pnictogen-Heterocyclen **3** erhält man bei der Reaktion von Me₃SiN₃ mit Mes**N*(SiMe₃)ECl₂,^[5] wenn GaCl₃ hinzugefügt wird. In diesem Fall wird die reaktive

Spezies **2** erst in situ durch eine GaCl₃-katalysierte Eliminierung von Me₃SiCl generiert.^[4]

Um den Einfluss des sperrigen Restes auf beide Synthesewege (Schema 1) eingehend zu untersuchen, wurde anstelle des Supermesitylrestes (Mes*) der Terphenylrest^[6] (Terphenyl = Ter = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) zur kinetischen Stabilisierung der Iminophosphane (RN=P(Cl)) getestet. Dies führte im Fall A erstaunlicherweise zu einem anderen Reaktionsverlauf, nicht dagegen im Fall B. Auf diese Weise gelang uns die erste Strukturcharakterisierung eines 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumkations **5** sowie die Synthese eines 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanium-μ-azidohexachloridodigallats **6** (Schema 2). Zum anderen beobachteten wir die Bildung des Tetrazaphosphols **3** (Weg B; Schema 1).

Burford et al. nehmen an, dass bei [RPNR']₂-Derivaten in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Reste R und R' das Dimer oder das entsprechende Monomer begünstigt sein kann.^[7] So liegt beispielsweise das Iminophosphan Mes**N*P(Cl) im Festkörper monomer vor,^[8] während Iminophosphane mit nur geringfügig kleineren Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl als Dimer auftreten. Im Fall des monomeren Mes**N*P(Cl) führt die Zugabe von GaCl₃ zur Bildung von [Mes**N*P]⁺[GaCl₄]⁻,^[7b] im Fall der Dimere [RNP(Cl)]₂ (R = kleiner als Mes*) zur Bildung von Trimeren und Oligomeren.^[7c] Dieser Sachverhalt regte den Einsatz weiterer sehr sperriger Reste an, z. B. der Terphenylreste, die bereits vielzählige Verbindungen mit niedrig koordinierten Hauptgruppenelementen stabilisieren konnten.^[6]

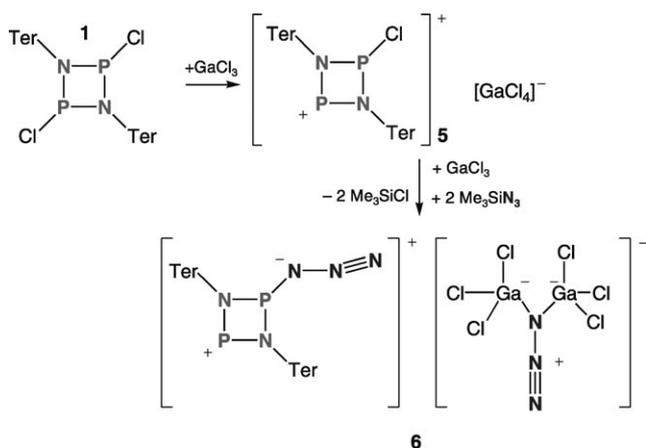
Durch eine ³¹P-NMR-Studie konnte gezeigt werden, dass **1** in CH₂Cl₂ [δ(³¹P) = 226.8 (*cis*-Isomer), 263.5 ppm (*trans*-Isomer)] über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil ist und als Dimer vorliegt.^[9] Dagegen beobachtet man in den ³¹P-NMR-Spektren innerhalb von zehn Minuten nach Zugabe von GaCl₃ in CH₂Cl₂ die quantitative Bildung einer neuen Spezies **5** bei -40 °C (Schema 2);^[10] hierbei färbt sich die anfänglich farblose Lösung tiefrot. Zwei neue Phosphorsignale im typischen Bereich von drei- und zweifach koordinierten P^{III}-Atomen, die nur einer Spezies zugeordnet werden konnten, wurden beobachtet (Dubletts bei δ = 203.6 (P1) und 366.6 ppm (P2), ²J(³¹P-³¹P) = 53.0 Hz; vgl. δ = 176.6 und 365.7 ppm, ²J(³¹P-³¹P) = 73.2 Hz in 1-Chlor-2,4-bis-*tert*-butyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumtetrachloridoaluminat^[11]). Engt man die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein, so erhält man bei -25 °C innerhalb von zehn Stunden rote Kristalle von **5** (Ausbeute 96 %). Röntgenstrukturanalysen an einkristallinem **5** offenbarten die Bildung eines 1-Chlor-2,4-bis(terphenyl)-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumtetrachloridogallat-Salzes (Abbildung 1), das erstmals vollständig charakterisiert werden konnte. Es enthält ein Diphosphadiazoniumkation, das nicht durch eine Lewis-Base stabilisiert ist.^[9,12] Interessanterweise wurde nach der Zugabe von GaCl₃

[*] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz, A. Villinger, N. Weding
Universität Rostock
Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
und
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-49-86382
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/4-1) für finanzielle Unterstützung. Des Weiteren danken wir LANXESS Deutschland GmbH (Leverkusen) für großzügige Chemikalienspenden.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801674> zu finden.



Schema 2. Synthese von **5** und **6**.

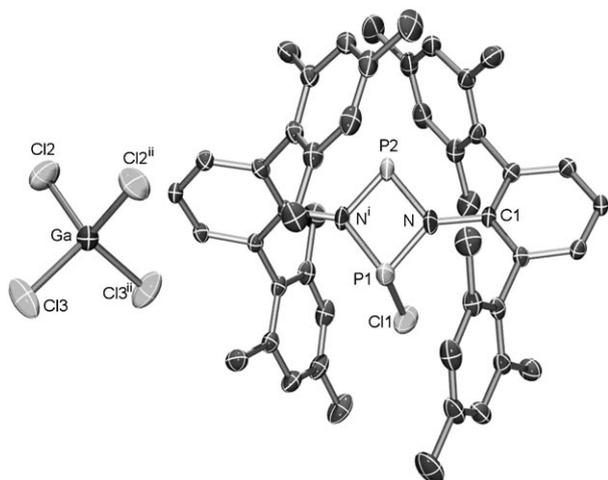


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N 1.664 (2), P1–Nⁱ 1.813 (2), P2–Nⁱ 1.614 (2), P2–N 1.736(2), P1–Cl1 1.986(2), N–C1 1.435(2), Ga–Cl3 2.1507(8), Ga–Cl2 2.1834(9), P1–P2 2.555(2); C1–N–P1 136.9(2), C1–N–P2 124.7(2), P1–N–P2 97.4(1), N–P1–Cl1 101.2(1). Symmetriecodes: (i) $-x, y, -z + 1/2$; (ii) $-x, y, -z + 3/2$.^[10]

zu dimerem **5** weder eine Monomerisierung noch eine Oligomerisierung beobachtet.

Die erste Beobachtung eines Monochlordiphosphadiazoniumkations ($R_2N_2P_2Cl^+$, $R = tBu$) in einer ^{31}P -NMR-Studie gelang Cowley et al. bei der Reaktion des entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazans mit $AlCl_3$ unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie.^[11] Etwas später berichteten Burford et al. über die Bildung von 1-Halogen-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazoniumkationen als Intermediaten bei der Reaktion von $[RNPX]_2$ ($R = 2,6$ -Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl; $X = Cl, Br$) mit GaX_3 , die über eine GaX_3 -induzierte Ringerweiterung zur Bildung der Trimere $[RNPX]_3$ führten.^[7a,b]

Trotz der überraschenden Bildung von **5** wurde eine $GaCl_3$ -assistierte [3+2]-Cycloaddition versucht, indem eine Lösung von **5** in CH_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 und

einem Äquivalent $GaCl_3$ versetzt wurde (Schema 2). Wiederum wurde eine eindeutige Reaktion beobachtet, die zu einem einzigen Produkt, **6**, führte [$\delta(^{31}P) = 197.0, 349.3$ ppm]. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des gebildeten Me_3SiCl verblieb ein roter kristalliner Rückstand (Ausbeute 93%), der aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wurde. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse identifizierte **6** als 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium- μ -azidohexachloridogallat (Abbildung 2) – ein Salz mit dem ersten vollständig charakterisierten cyclischen Phosphor(III)-azidkation^[13] und einem ebenfalls bis dato unbekanntem μ -Azidohexachloridogallat(-1)-Anion.

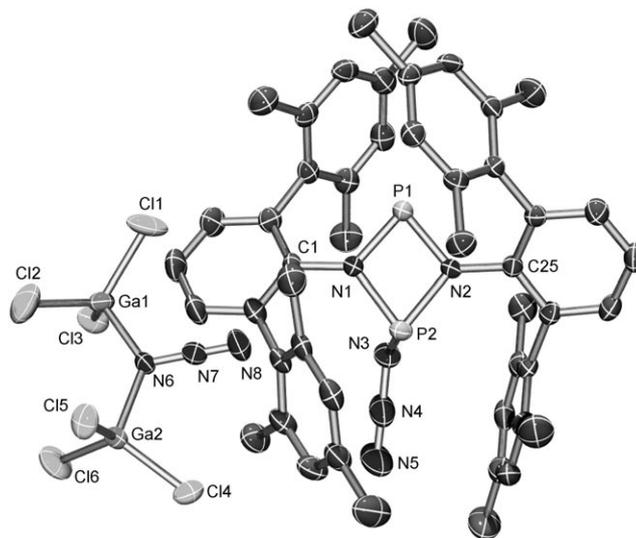


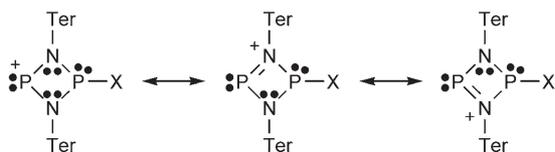
Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.664(3), P1–N2 1.681(3), P1–P2 2.608(1), P2–N1 1.773(3), P2–N2 1.784(2), P2–N3 1.706(3), N1–C1 1.433(4), N2–C25 1.439 (4), N3–N4 1.258(4), N4–N5 1.142(4), Ga1–N6 1.987(3), Ga1–Cl1 2.144(1), Ga1–Cl3 2.156(1), Ga1–Cl2 2.160(1), Ga2–N6 1.974(3), Ga2–Cl6 2.145(1), Ga2–Cl4 2.148(2), Ga2–Cl5 2.154(1), N6–N7 1.259(4), N7–N8 1.123(4); Ga2–N6–Ga1 125.5(1), N8–N7–N6 179.3(4), N1–P1–N2 84.6(1), N1–P2–N2 78.6(1), Cl1–N1–P1 131.0(2), P1–N1–P2 98.7(1), C25–N2–P1 127.4(2), P1–N2–P2 97.6(1), N5–N4–N3 174.0(5).^[10]

5 und **6** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argonatmosphäre und in CH_2Cl_2 längere Zeit stabil. Das Azid **6** ist weder hitze- noch schlagempfindlich. Die rote Farbe von **5** und **6** verschwindet, sobald Spuren an Wasser zugegen sind. **5** und **6** lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei $-25^\circ C$ unbegrenzt aufbewahrt werden.^[10e] **5** zersetzt sich erst bei Temperaturen über $210^\circ C$, **6** hingegen bereits ab $140^\circ C$, was aber immer noch eine erstaunliche Stabilität für ein Phosphorazid bedeutet.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Salze **5** und **6** (synthetisiert entsprechend Schema 2) zeigen, dass das *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazoniumkation in einer vom Terphenylrest gebildeten Tasche kinetisch geschützt vorliegt (Abbildungen 1 und 2). **5** kristallisiert in der monoklinen Raum-

gruppe $C2/c$ mit vier Einheiten in der Elementarzelle, während **6** ebenfalls mit vier Einheiten pro Zelle, aber in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert.^[10]

Wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, sind die P_2N_2 -Ringe nahezu planar (Abweichung von der Planarität: $\angle(N-P1-N-P2) = 2.29(7)^\circ$ in **5**, $\angle(N-P1-N-P2) = -5.5(1)^\circ$ in **6**), allerdings leicht verzerrt mit zwei längeren P-N-Bindungen (**5**: $d(P1-N^i) = 1.813(2)$ und $d(P2-N) = 1.736(2)$; **6**: $d(P2-N1) = 1.773(3)$ und $d(P2-N2) = 1.784(2)$ Å) und zwei signifikant kürzeren (**5**: $d(P1-N) = 1.664(2)$ und $d(P2-N^i) = 1.614(2)$; **6**: $d(P1-N1) = 1.664(3)$ und $d(P1-N2) = 1.681(3)$ Å; vgl. $1.656(2)$ Å in trimerem $[R_3N_3P_3Cl_2]^+[GaCl_4]^-$).^[7c] Die Längen der kurzen P-N-Bindungen zwischen 1.61 und 1.68 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($d_{kov}(N-P) = 1.8$, $d_{kov}(N=P) = 1.6$ Å),^[14] was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für diese P-N-Bindungen schließen lässt (Schema 3). Der P-NNN-Abstand mit $1.706(3)$ Å ist hingegen im Bereich einer typischen Einfachbindung.^[15] An vielen Beispielen ist bereits gezeigt worden, dass kovalent gebundene Azide z. B. mit einer P-NNN-Einheit eine gewinkelte *trans*-Konfiguration (bezüglich des P-Atoms) einnehmen, in **6** mit einem $N5-N4-N3$ -Winkel von $174.0(5)^\circ$, während das die beiden $GaCl_3$ -Einheiten verbrückende Azid nahezu linear ist ($\angle(N6-N7-N8) = 179.3(4)^\circ$).^[15, 16]



Schema 3. Lewis-Darstellung der *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazaniumkationen **5** ($X = Cl$) und **6** ($X = N_3$).

Zum Schluss wollen wir die Frage klären, was passiert, wenn nur $GaCl_3$ mit **4** umgesetzt wird oder wenn zusätzlich noch das 1,3-Dipolmolekül Me_3SiN_3 zugegen ist (Schema 1, Syntheseweg B). Im ersten Fall kann angenommen werden, dass bei Zugabe von $GaCl_3$ Me_3SiCl eliminiert wird. Die Bildung einer neuen Spezies, die jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [$\delta(^{31}P) = 147.5$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} \approx 400$ Hz)]. Es ist anzunehmen, dass sich nach der Me_3SiCl -Eliminierung $TerN=P$ bildet, das anschließend mit $GaCl_3$ unter Chloridabstraktion zum labilen $[TerN=P]^+[GaCl_4]^-$ weiterreagiert. Der Nachweis für das Auftreten von $[TerN=P]^+[GaCl_4]^-$ in situ erfolgte durch Zugabe von Me_3SiN_3 , wobei eine Cyclisierung unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** stattfand.

Wird andererseits Me_3SiN_3 zu einer Lösung von **4** in CH_2Cl_2 bei $-40^\circ C$ gegeben, ist keine Reaktion zu beobachten. Erst wenn $GaCl_3$ hinzugefügt wird, findet eine spontane $[3+2]$ -Cycloaddition unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** statt, wie ^{31}P -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Die Bildung von **3** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abbildung 3). Erst kürzlich wurde über die Synthese eines Tetrazaphosphols berichtet, wengleich stabilisiert durch den Supermesitylrest.^[3, 10] Interessanterweise haben **3** und **6** dieselbe Formeleinheit und sind daher Konstitutionsisomere.

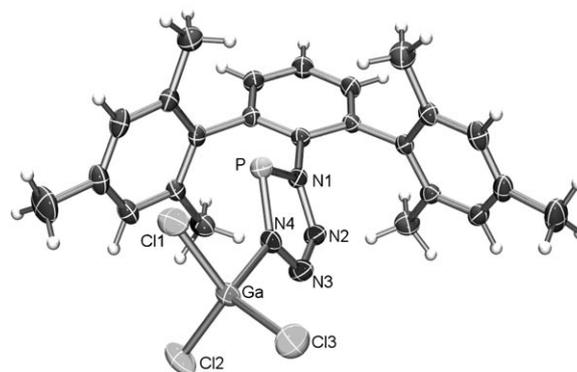


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: P–N4 1.641(1), P–N1 1.665(1), N1–N2 1.371(2), N1–Cl 1.447(2), N2–N3 1.273(2), N3–N4 1.370(2), N4–Ga 1.988(1); N4–P–N1 87.76(6), N2–N1–P 114.28(9), N3–N2–N1 111.0(1), N2–N3–N4 112.7(1), N3–N4–P 114.27(9), N3–N4–Ga 117.85(9), P–N4–Ga 126.37(7).

5 und **6** sind Salze mit neuen P^{III}/N -Kationen, deren Grundgerüst aus einem binären viergliedrigen Heterocyclus besteht; sie weisen sowohl zwei- als auch dreifachkoordinierte P-Atome auf und verfügen über eine entlang der $NP^{(+)N}$ -Einheit delokalisierte π -Bindung (Schema 3). Offensichtlich beginnt die Reaktion ausgehend von der cyclischen Vorstufe mit einer durch $GaCl_3$ ausgelösten Chloridabstraktion, die zum Salz **5** oder (wenn Me_3SiN_3 zugegen ist) **6** führt. Setzt man dagegen nichtcyclische, „versteckte“ Dipolarophile wie $TerN(SiMe_3)PCL_2$ ein, so findet bei Zugabe von $GaCl_3$, in Gegenwart des 1,3-Dipolmoleküls Me_3SiN_3 , eine formale $[3+2]$ -Cycloaddition unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** statt (Schema 1). Im Unterschied zu $Mes^*N=PCL$ bildet $TerN=PCL$ ein stabiles Dimer. Da beide sperrigen Reste (Mes^* und Ter) einen ähnlichen sterischen Einfluss haben, ist zu vermuten, dass eine bessere elektronische Stabilisierung im monomeren $Mes^*N=PCL$ erfolgt.^[10d] Allerdings könnte auch der sterische Einfluss die entscheidende Rolle spielen, da die Terphenylreste in Bezug auf ihre Sperrigkeit anisotrop und, wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, ineinander verschachtelt sind, was zu einer Verringerung des sterischen Anspruches führen sollte. **6**, das durch einen formalen $GaCl_3$ -assistierten Cl/N_3 -Austausch in **5** generiert wird, ist ein Salz, das sowohl im Kation als auch im Anion eine Azidgruppe enthält.

Eingegangen am 9. April 2008

Online veröffentlicht am 11. Juli 2008

Stichwörter: Azide · Diphosphadiazan · Heterocyclen · P/N-Kationen · Röntgenbeugung

[1] a) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842; b) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.

- [2] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. Schmedt auf der Günne, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793.
- [3] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [4] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- [5] Mes*N(SiMe₃)PCl₂ eliminiert bereits von allein Me₃SiCl bei Raumtemperatur, was zur Bildung von Mes*N=PCl führt.
- [6] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.
- [7] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897–5902; b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251; c) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013; N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3204–3206.
- [8] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [9] R. J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, U. Werner-Zwanziger, *Chem. Commun.* **2007**, 4671–4673.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen (¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}); b) Kristalldaten; c) experimentelle Details; d) NBO-Ladungen berechnet für eine Reihe verschiedener R–N=P⁺-Spezies. e) Obwohl **5** und **6** bis 210 bzw. 140 °C stabil sind, zersetzen sie sich langsam bei Raumtemperatur.
- [11] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916–2919.
- [12] a) R. Keat, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 634–638; b) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996–3004; c) G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [13] Über die Existenz von Azidophosphenium-Kationen mit einer Azidogruppe direkt am zweifach koordinierten P-Atom wurde bereits früher berichtet, jedoch ohne eindeutigen experimentellen Beweis: M. R. Mazieres, M. Sanchez, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 97–99.
- [14] a) Summe der Kovalenzradien: $r(\text{P}) = 1.1$ und $r(\text{N}) = 0.7 \text{ \AA}$; N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [15] a) N. Götz, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2051–2057; b) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Ab initio Methods in Main Group Chemistry*, Wiley, New York, **1998**, mit einem Kapitel von R. D. Harcourt über VB-Theorie; c) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343–4346, zit. Lit.
- [16] a) U. Müller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 788–791; b) H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 803–807; c) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713–1718; d) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144; e) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 307–309; f) A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 95–99; g) M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 505–507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 460–462; h) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037–3041.