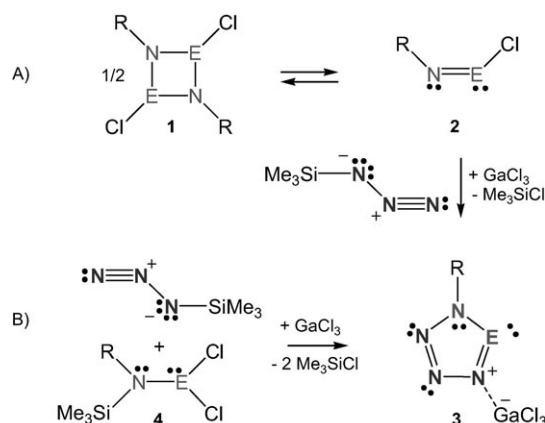


Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid**

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

Seit einiger Zeit werden GaCl_3 -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 GaCl_3 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 Me_3SiN_3 in Gegenwart von GaCl_3 (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 Me_3SiN_3 mit Mes*N(SiMe₃)ECl₂,^[5] wenn GaCl_3 hinzugefügt wird. In diesem Fall wird die reaktive

Spezies **2** erst in situ durch eine GaCl_3 -katalysierte Eliminierung von Me_3SiCl 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-diazeniumkations **5** sowie die Synthese eines 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazenium-μ-azidohexachloridogallats **6** (Schema 2). Zum anderen beobachteten wir die Bildung des Tetrazaphosphols **3** (Weg B; Schema 1).

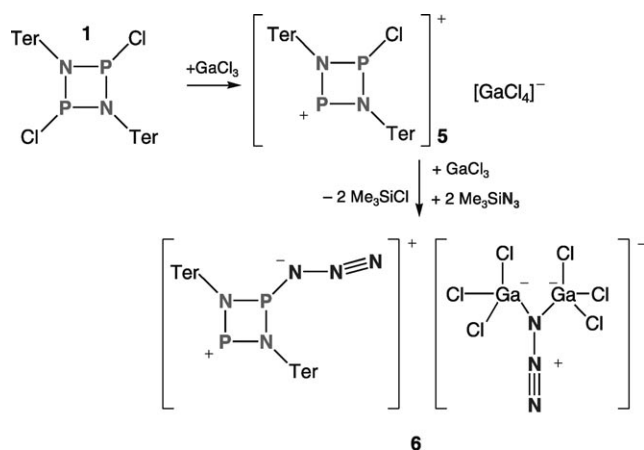
Burford et al. nehmen an, dass bei [RPNR']₂-Derivaten in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Reste R und R' das Dimer oder das entsprechende Monomer begünstigt sein kann.^[7] So liegt beispielsweise das Iminophosphan Mes*NPCl im Festkörper monomer vor,^[8] während Iminophosphane mit nur geringfügig kleineren Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl als Dimer auftreten. Im Fall des monomeren Mes*NPCl führt die Zugabe von GaCl_3 zur Bildung von [Mes*NP]⁺[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 vielfältige Verbindungen mit niedrig koordinierten Hauptgruppenelementen stabilisieren konnten.^[6]

Durch eine ³¹P-NMR-Studie konnte gezeigt werden, dass **1** in CH₂Cl₂ [$\delta(^{31}\text{P})$ = 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 GaCl_3 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), $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 53.0 Hz; vgl. δ = 176.6 und 365.7 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 73.2 Hz in 1-Chlor-2,4-bis-*tert*-butyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazeniumtetrachloridoaluminat^[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-diazeniumtetrachloridogallat-Salzes (Abbildung 1), das erstmals vollständig charakterisiert werden konnte. Es enthält ein Diphosphadiazeniumkation, das nicht durch eine Lewis-Base stabilisiert ist.^[9,12] Interessanterweise wurde nach der Zugabe von GaCl_3

[*] 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**.

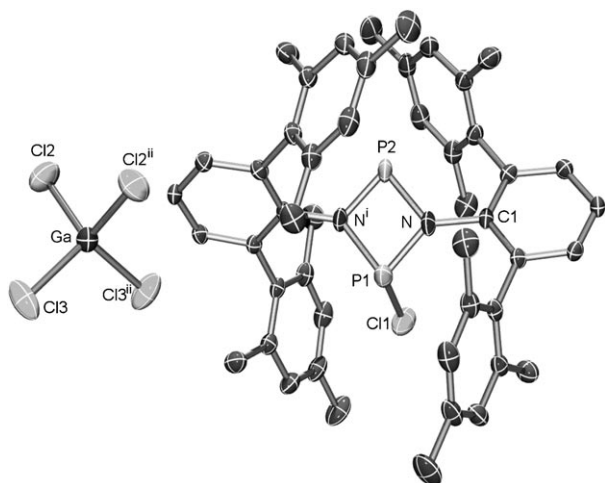


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungseллипсоide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N 1.664 (2), P1–Nⁱ 1.813 (2), P2–Nⁱ 1.614 (2), 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 -azidohexachloridodigallat (Abbildung 2) – ein Salz mit dem ersten vollständig charakterisierten cyclischen Phosphor(III)-azid-Kation^[13] und einem ebenfalls bis dato unbekannten μ -Azidohexachloridodigallat(-1)-Anion.

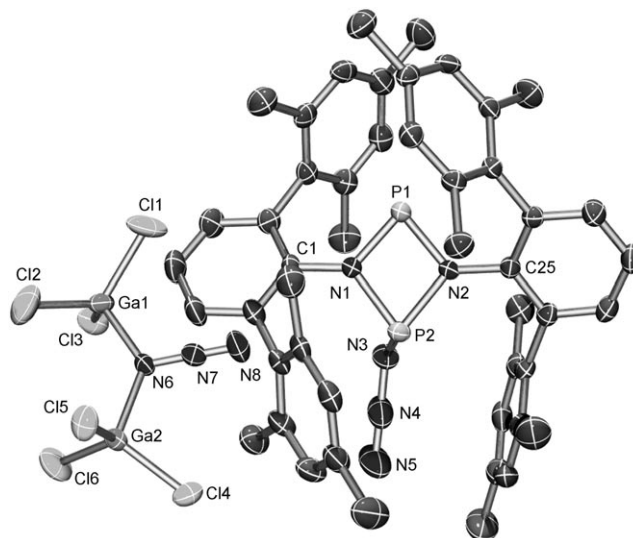


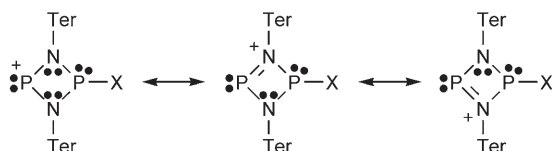
Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungseллипсоide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.664 (3), P1–N2 1.681 (3), P1–P2 2.608 (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-diazoniumkationen **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, wenngleich stabilisiert durch den Supermesitylrest.^[3,10] Interessanterweise haben **3** und **6** dieselbe Formeleinheit und sind daher Konstitutionsisomere.

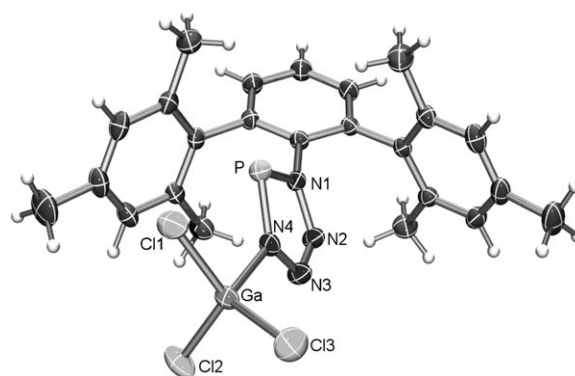


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P–N4 1.641(1), P–N1 1.665(1), N1–N2 1.371(2), N1–Cl1 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 Heterocyclen 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 $Mes^*N=P$ bildet $TerN=P$ 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 $Mes^*N=P$ 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 $GaCl_3$ -assistenten 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 Gönne, *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. Ragona, 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. Ragona, 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 $r(\text{N}) = 0.7$ Å; 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.