

# Diskrete und ausgedehnte Supersandwich-Strukturen auf der Basis schwacher Wechselwirkungen zwischen Phosphor und Quecksilber\*\*

Martin Fleischmann, Claudia Heindl, Michael Seidl, Gábor Balázs, Alexander V. Virovets, Eugenia V. Peresypkina, Mitsukimi Tsunoda, François P. Gabbaï und Manfred Scheer\*

Professor Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

Die supramolekulare Chemie, die auf schwachen Wechselwirkungen basiert, erlangt neben der herkömmlichen Molekülchemie, die auf kovalenten Bindungen beruht, zunehmend an Bedeutung.<sup>[1]</sup> Insbesondere hat sich die Wechselwirkung planarer Moleküle mit Elektronendefizit zu einem ergiebigen Forschungszweig mit Anwendungen auf den Gebieten der Anionenerkennung,<sup>[2]</sup> der molekularen Maschinen<sup>[3]</sup> oder der lichtemittierenden Materialien entwickelt.<sup>[4]</sup> Übliche Beispiele für solche elektronenarme Moleküle sind die Pyridinium-Ionen,<sup>[5]</sup> elektronenarme Arene<sup>[2]</sup> und in einigen Fällen auch Organometallverbindungen wie das trimere (Perfluor-*o*-phenylen)quecksilber ( $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]$ , **1**).<sup>[4,5]</sup> Letztere Verbindung hat eine planare dreikernige Molekülstruktur, die bereitwillig elektronenreiche aromatische Kohlenwasserstoffe über schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen einbindet, was zur Bildung ausgedehnter binärer Addukte führt.<sup>[5b,6]</sup> Bemerkenswert ist, dass dieses Molekül ebenfalls mit aromatischen Liganden in Wechselwirkung treten kann, die an Übergangsmetallionen gebunden sind. Das ist z. B. für die einfachen Metallocene  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  der Fall, die mit **1** wechselwirken und mit den metallorganischen Spezies als „Doppeldecker“ zwischen zwei Molekülen von **1** (Anordnung **I** im Abbildung 1) Doppelsandwich-Strukturen bilden.<sup>[7]</sup> Durch diese ungewöhnlichen Anordnungen angeregt, wollten wir untersuchen, wie sich **1** gegenüber „Tripeldecker“-Komplexen verhält, die über ein Polyphosphor-Mitteldeck verfügen. Hier berichten wir über die Ergebnisse einer solchen Untersuchung mit den Tripeldecker-Komplexen  $[(\text{Cp}^R\text{Mo})_2(\eta^6\text{-P}_6)]$  ( $\text{Cp}^R = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ).

[\*] M. Fleischmann, C. Heindl, M. Seidl, Dr. G. Balázs,

Prof. Dr. M. Scheer

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)

E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. A. V. Virovets, Dr. E. V. Peresypkina

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry

Siberian Division of RAS

Acad. Lavrentyev prospekt 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

M. Tsunoda, Dr. F. P. Gabbaï

Department of Chemistry, Texas A&M University

College Station, TX 77843 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die NSF (CHE-0952912), den Fonds der Chemischen Industrie und die Alexander von Humboldt-Stiftung (Wiedereinladungsprogramm für F.P.G.) umfassend gefördert. Der COST-Aktion CM0802 PhotoSciNet wird gedankt und ebenfalls Prof. A. Y. Timoshkin für die Diskussionen bezüglich der DFT-Rechnungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (vollständige präparative und spektroskopische Details für **3–6**, kristallographische Details und Details und Literaturstellen für die DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204686> zu finden.

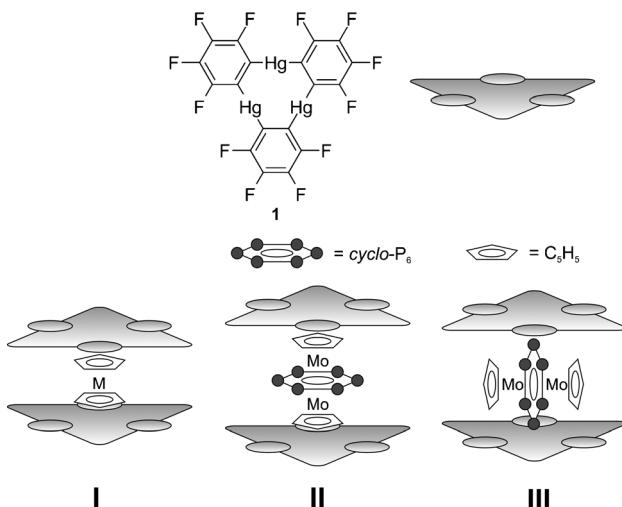
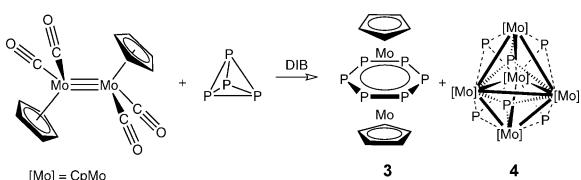


Abbildung 1. I) Doppelsandwichstruktur, die gebildet wird, wenn  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  oder  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  mit  $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]$  reagiert. II) und III) Mögliche Anordnungen, die in einer Reaktion mit dem Tripeldecker-Sandwichkomplex gebildet werden, der ein  $\text{cyclo-P}_6$ -Mitteldeck enthält.

plexen verhält, die über ein Polyphosphor-Mitteldeck verfügen. Hier berichten wir über die Ergebnisse einer solchen Untersuchung mit den Tripeldecker-Komplexen  $[(\text{Cp}^R\text{Mo})_2(\eta^6\text{-P}_6)]$  ( $\text{Cp}^R = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ).

Eine zusätzliche Intention dieser Studien bestand darin herauszufinden, ob die Struktur und Bildung der Addukte durch  $\text{Cp}^*\text{-Hg-}\pi$ -Wechselwirkungen (Typ **II**) oder bisher für **1** unbekannte  $\text{P-Hg-}\pi$ -Wechselwirkungen bestimmt werden, die das  $\text{P}_6$ -Mitteldeck einschließen (Typ **III**, Abbildung 1).

Wir untersuchten zunächst die Reaktion von  $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]$  (**1**) mit dem bekannten Tripeldecker-Sandwich  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-P}_6)]$  (**2**)<sup>[8]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Studien zufolge wechselwirken diese beiden Verbindungen in Lösung nicht miteinander. Diese Beobachtung wurde durch die Kristallisation der Einzelkomponenten nach langsamem Entfernen des Lösungsmittels bestätigt. Die Schlussfolgerung, dass der Raumbedarf des  $\text{Cp}^*$ -Liganden für die fehlende Wechselwirkung verantwortlich sein könnte, veranlasste uns, den  $\text{Cp}$ -Komplex **3** zu synthetisieren und im Hinblick auf eine Wechselwirkung mit **1** zu untersuchen (Schema 1). Unser Ergebnis, dass **2** in einer Ausbeute von 64 % durch die Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$  mit  $\text{P}_4$  in siedendem 1,3-Diisopropylbenzol (DIB) erhalten wird, anstatt der berichteten 1 % Ausbeute durch die Syn-



**Schema 1.** Reaktion von  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2]$  mit  $\text{P}_4$  in 1,3-Diisopropylbenzol.

these in Xylool,<sup>[8]</sup> veranlasste uns,  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2]$  mit  $\text{P}_4$  bei 205 °C in DIB miteinander umzusetzen. Diese Reaktion ergab die erwartete Verbindung  $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-P}_6)]$  (**3**) als

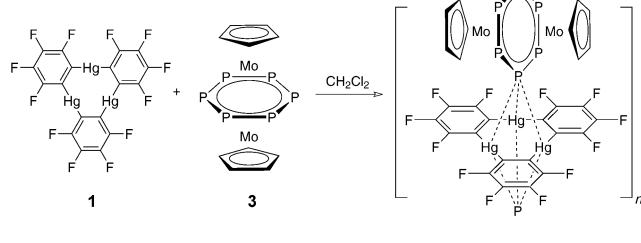
dunkelrote Kristalle in erstaunlichen 12% Ausbeute (Schema 1). Der dunkelviolette Cluster  $[(\text{CpMo})_5(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-P}_6)]$  (**4**) wurde ebenfalls als Nebenprodukt dieser Reaktion isoliert.<sup>[9]</sup>

Der Tripeldecker-Sandwichkomplex **3** wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert (Abbildung 2). Er besteht aus einem planaren *cyclo-P<sub>6</sub>*-Mitteldeck, das durch CpMo-Fragmente stabilisiert wird. Alle drei Ringe sind nahezu planar und parallel angeordnet. Die P-P-Abstände sind mit einem durchschnittlichen Wert von 2.177(2) Å sehr ähnlich.

Der Tripeldecker **3** weist im Vergleich mit seinem Cp\*-Analogon eine schlechte Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF auf und ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt für die Cp-Protonen ein Singulett bei 2.54 ppm, welches für einen  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ring extrem nach hohem Feld verschoben ist. Dies wird durch die Anisotropie des aromatischen *cyclo-P<sub>6</sub>*-Ringes induziert, was bereits für die Methylgruppen von Cp\* in **2** beobachtet wurde.<sup>[8]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  wird ein Singulett bei –351.5 ppm beobachtet, das im Vergleich mit **2** (–315 ppm) nach hohem Feld verschoben ist.

**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3**. H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Da **3** nunmehr verfügbar war, entschieden wir uns, die Wechselwirkung mit **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu untersuchen (Schema 2). Während die Bildung eines Addukt-Niederschlags nicht beobachtet werden konnte, ergab das langsame Überschich-



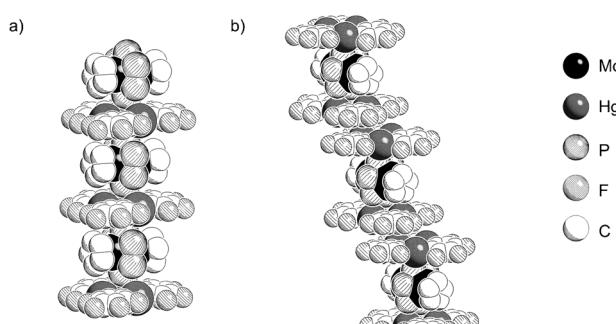
**Schema 2.** Bildung der eindimensionalen Stapelverbindungen **5**.

ten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan die Bildung von orangefarbenen Kristallen des polymeren Adduktes  $[\mathbf{1-3}]_n$  (**5**). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt ein scharfes Singulett, welches nur um 1.74 ppm im Vergleich zum reinen **3** verschoben ist. Diese geringe Verschiebungsdifferenz wie auch die fehlende Kopplung mit den <sup>199</sup>Hg-Kernen zeigen, dass der Komplex in Lösung extrem labil ist und hauptsächlich in seiner dissoziierten Form vorliegt. In Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung zeigt das Felddesorptions(FD)-Massenspektrum von **5** nur Peaks für die Startverbindungen.

Eine systematische Analyse der Einkristalle, die bei diesen Reaktionen erhalten wurden, zeigt, dass das Polymer **5** mit einer variablen Zahl *m* von eingelagerten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen kristallisiert, was zu Verbindungen der Zusammensetzung  $[\mathbf{5} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_m]_n$  ( $1 \leq m \leq 2$ ) (**5a-d**) führt. Alle diese unterschiedlichen Solvate wurden aus Lösungen erhalten, die bei –28 °C, +4 °C oder bei Raumtemperatur gelagert wurden; die Temperatur kann daher nicht als Parameter verwendet werden, um ein bestimmtes Solvat zu erhalten. Die Elementaranalyse belegt, dass die eingelagerten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle nach dem Trocknen im Vakuum vollständig entfernt werden können. Interessanterweise führt das Umkristallisieren von **5** in einer warmen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan-Mischung zur Isolierung von reinem **3** gemeinsam mit dem neuen Addukt **6**, das in Form orangefarbener Platten isoliert werden konnte. Die strukturelle Charakterisierung dieses neuen Adduktes belegt, dass es aus diskreten  $[\mathbf{1-3-1}]$ -Supersandwich-Einheiten mit einem Molekül von **3** zwischen zwei Molekülen von **1** besteht.

Die Kristallstrukturen von **5a-d** belegen, dass die Struktur der primären polymeren Kette in  $[\mathbf{1-3}]_n$  nicht drastisch durch die variable Zahl der eingelagerten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle beeinflusst wird. In allen Fällen werden eindimensionale Stapel aus alternierenden Molekülen von **1** und **3** gebildet (Abbildung 3a), die parallel zueinander im Kristallgitter angeordnet sind. In jedem Stapel liegt der Tripeldecker-Komplex **3** zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molekülen von **1** mit zwei entgegengesetzten P-Atomen des *cyclo-P<sub>6</sub>*-Ringes, die zu den Zentren des nächsten Hg<sub>3</sub>-Dreiecks zeigen.

Verbindung **6** kann dagegen als ein diskreter Supersandwichkomplex  $[\mathbf{1-3-1}]$  betrachtet werden, in welchem die entgegengesetzten P-Atome des *cyclo-P<sub>6</sub>*-Ringes ebenfalls zu den



**Abbildung 3.** a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5a**, welcher den eindimensionalen polymeren Stapel zeigt. b) Kristallstruktur von **6**, welche die geneigten Stapel aus unabhängigen Supersandwich-Einheiten aufweist. H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Zentren der nächsten  $Hg_3$ -Dreiecke gerichtet sind. Im Kristall bilden diese Supersandwich-Einheiten geneigte Stapel (Abbildung 3b). Der kürzeste intermolekulare  $Hg \cdots Hg$ -Abstand für **6** beträgt 3.5742(4) Å und ist somit etwas größer als 3.512 Å für **[1·Aceton]<sup>[10]</sup>** oder 3.564 Å für reines **1<sup>[11]</sup>**. Dieser Wert übersteigt jedoch signifikant 3.3996 Å, was für die Doppelsandwichstruktur von **1** mit **[Cp<sub>2</sub>Ni]<sup>[7]</sup>** gefunden wurden, und 3.41 Å, was für das Dimer  $[HgMe_2]_2$ <sup>[12]</sup> im Festkörper berechnet wurden.

Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5a** als ein Beispiel, um die Anordnung der Verbindungen **5** und **6** zu erklären. Die Phosphoratome P1 und P4

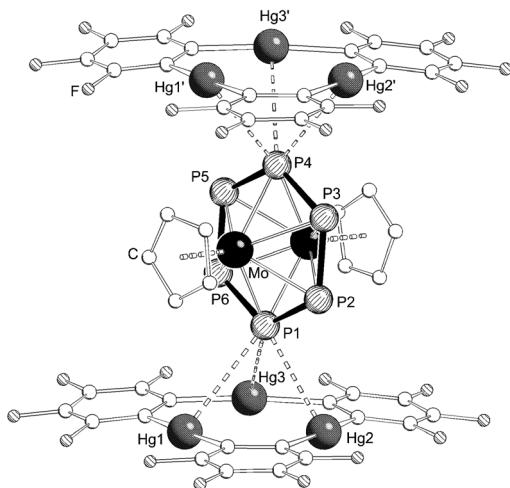


Abbildung 4. Ausschnitt aus der Struktur des eindimensionalen Polymers von **5a**. H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

sind oberhalb des Zentrums eines Dreiecks aus den drei Hg-Atomen von **1** angeordnet, aber die resultierenden P-Hg-Abstände sind nicht äquivalent. Lit. [12,13] gibt eine lebhafte Diskussion über den Van-der-Waals-Radius von Quecksilber(II) in seinen unterschiedlichen Verbindungen mit berichteten Werten zwischen 1.7 Å und 2.2 Å. Tabelle 1 ver-

Tabelle 1: Ausgewählte Abstände  $d$  [Å] und Winkel  $\phi$  [°] der unterschiedlichen Kristallphasen von **5**.

	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>
kür. $d_{Hg-P}$	3.195(3)	3.262(2)	3.295(2)	3.268(1)
$\varnothing d_{Hg-P}$	3.340(3)	3.380(2)	3.328(2)	3.385(2)
$\varnothing d_{P-Z}$	2.619(3)	2.643(2)	2.599(2)	2.676(2)
$\varphi_{Hg3-Hg3'}$	0	17.77(2)	59.98(4)	18.61(2)
$\varphi_{P6-P6'}$	0	70.20(3)	19.22(5)	70.30(2)

gleicht die kleinsten P-Hg-Abstände (kür.  $d_{Hg-P}$ ), die gemittelten P-Hg-Abstände ( $\varnothing d_{Hg-P}$ ) und auch den gemittelten Abstand zwischen dem Zentrum der drei Hg-Atome von **1** zum nächsten P-Atom ( $\varnothing d_{P-Z}$ ), der für jede Kristallstruktur von **5a-d** gefunden wurde. Auch wenn der kürzeste Wert für den Van-der-Waals-Radius von Quecksilber in Betracht gezogen wird (1.7 Å), sind die beobachteten P-Hg-Abstände in

**5a-d** beträchtlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien für Hg und P (3.6 Å). Diese großen P-Hg-Abstände sind in Übereinstimmung mit den sehr schwachen Wechselwirkungen und überschreiten die gemittelten intermolekularen P-Hg-Abstände (3.129(2) Å oder 3.246(1) Å), die für Quecksilber(II)-Phosphido-Verbindungen wie  $Hg(PR_2)_2$  ( $R = tBu$ ,<sup>[14]</sup>  $SiMe_3$ ,<sup>[15]</sup>) gefunden werden, die Dimere im Festkörper bilden. Die beobachteten Abstände sind sehr gut mit den S-Hg-Abständen in **[1·(SMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[16]</sup>** (3.24–3.47 Å) zu vergleichen.

Die Kristallstrukturen von **5a-d** zeigen die größten Unterschiede, wenn man die Anordnung der aufeinanderfolgenden Moleküle von **1** oder **3** entlang der Stapelungsachse betrachtet. Die Winkel  $\varphi_{Hg3-Hg3'}$  und  $\varphi_{P6-P6'}$  (Tabelle 1) repräsentieren die Diederwinkel von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Molekülen von **1** oder **3**. Es gilt hier zu beachten, dass aufgrund der dreizähligen Symmetrie von **1** in Bezug auf die Stapelungsrichtung der maximale oder minimale Wert für  $\varphi_{Hg3-Hg3'}$  0° bzw. 60° beträgt, was in einer ekliptischen bzw. gestaffelten Anordnung der drei Hg-Atome von **1** entlang der Säule resultiert. Die gleiche Betrachtung zeigt für **3**, dass die zweizählige Symmetrie in Bezug auf die Stapelungsachse für  $\varphi_{P6-P6'}$  einen maximalen Wert von 90° ergibt. Das würde eine senkrechte Anordnung zweier aufeinanderfolgender  $P_6$ -Ringe beschreiben. Die beträchtliche Variation, die in den Winkeln  $\varphi_{Hg3-Hg3'}$  und  $\varphi_{P6-P6'}$  beobachtet wird, weist darauf hin, dass die Rotation der Einheit entlang der Stapelungsrichtung recht einfach möglich ist, was zu Strukturen ähnlicher Energien führt.

DFT-Rechnungen<sup>[17]</sup> an der experimentell ermittelten Struktur von **6** zeigen, dass die Phosphoratome jeweils ein freies Elektronenpaar tragen. Die Elektronenpaare von P1 und P4 (Abbildung 4) sind in die Mitte des  $Hg_3$ -Dreiecks gerichtet (Abbildung 5). Diese Anordnung zeigt, dass eine Orbitalbeteiligung mit einem entsprechenden Akzeptororbital zumindest von einer geometrischen Betrachtungsweise her möglich wäre. (Das LUMO von **1**<sup>[18]</sup> liegt zentral über

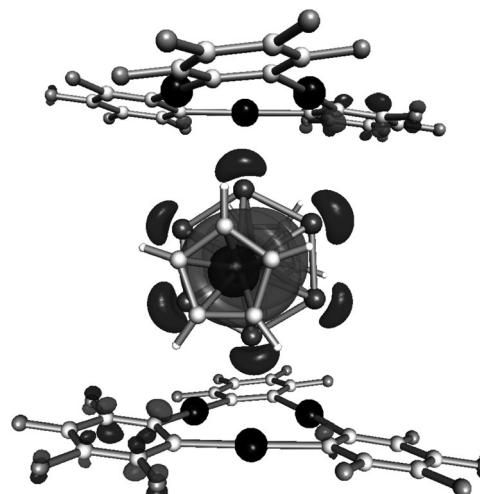


Abbildung 5. a) Isofläche des HOMO-2 in **6**, welche die Mo-Mo-Bindung sowie den Beitrag der freien Elektronenpaare der P-Atome repräsentiert.

dem Hg-Dreieck und verfügt über Atomorbitalbeteiligungen von Hg.) Jedoch zeigen die Rechnungen weiterhin, dass die elektronische Struktur von **6** in etwa das Ergebnis der Überlagerung der elektronischen Strukturen der einzelnen Fragmente ist.

Zusammenfassend haben wir über die Synthese des bisher unbekannten Tripeldecker-Komplexes  $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-P}_6)]$  (**3**) berichtet, bei dessen Bildung auch der neue paramagnetische Cluster  $[(\text{CpMo})_5(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-P}_6)]$  (**4**) entsteht. Die Umsetzung von **3** mit dem dreikernigen Quecksilberkomplex **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt weiterhin zur Bildung von Addukten mit polymeren (**5**) oder diskreten Supersandwich-Strukturen (**6**). Ein gemeinsames Merkmal dieser Addukte ist die beobachtete senkrechte Einlagerung eines Moleküls von **3** zwischen zwei Molekülen von **1**. Diese besondere Anordnung wird durch mehrfache  $\text{P}\cdots\text{Hg}$ -Wechselwirkungen unterhalb des Van-der-Waals-Abstandes zwischen gegenüberliegenden Atomen der  $\text{P}_6$ -Einheiten und den drei Quecksilberatomen der  $\text{Hg}_3$ -Komplexe stabilisiert. Obwohl die Koordinationschemie von **1** ausführlich untersucht wurde, wurden Addukte mit direkten  $\text{P}\cdots\text{Hg}$ -Wechselwirkungen vor dieser Arbeit nicht beobachtet. Wir können ebenfalls feststellen, dass die  $\text{P}\cdots\text{Hg}$ -Wechselwirkungen ungeachtet ihrer Schwäche definitiv bevorzugt gegenüber  $\text{Hg}\cdots\text{Cp-}\pi$ -Wechselwirkungen gebildet werden, wie sie in den Ferrocen- und Nickelocen-Addukten von **1** beobachtet wurden.<sup>[7]</sup>

Eingegangen am 15. Juni 2012,  
veränderte Fassung am 16. Juli 2012  
Online veröffentlicht am 3. September 2012

**Stichwörter:** Phosphor · Quecksilber ·  
Schwache Wechselwirkungen ·  $\pi\text{-}\pi$ -Stapelpolymeren

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Weinheim, 2009.  
 [2] a) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68–83; b) B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417–2428; c) A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T. J. Mooibroek, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9736–9756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9564–9583.

- [3] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802–1820.  
 [4] a) M. R. Haneline, R. E. Taylor, F. P. Gabbaï, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5189–5193; b) T. J. Taylor, C. N. Burress, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2007**, *26*, 5252–5263.  
 [5] a) P. Sartori, A. Golloch, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2004–2009; b) A. S. Filatov, E. A. Jackson, L. T. Scott, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8625–8628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8473–8476; c) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2539–2554.  
 [6] a) C. N. Burress, M. I. Bodine, O. Elbjeirami, J. H. Reibenspies, M. A. Omary, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1388–1395; b) M. R. Haneline, J. B. King, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2003**, 2686–2690; c) M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3737–3742; d) M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8335–8336; e) I. A. Tikhonova, D. A. Gribanyov, K. I. Tugashov, F. M. Dolgushin, A. S. Peregovodov, D. Y. Antonov, V. I. Rosenberg, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1949–1952.  
 [7] M. R. Haneline, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5587–5590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5471–5474.  
 [8] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 351–353.  
 [9] Die Kristallstruktur von **4** ist in den Hintergrundinformationen gezeigt.  
 [10] J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350–9351.  
 [11] M. R. Haneline, F. P. Gabbaï, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1483–1487.  
 [12] P. Pyykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2489–2493.  
 [13] a) J. S. Casas, M. S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*–195, 283–359; b) S. S. Batsanov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1541–1546; c) K. R. Flower, V. J. Howard, S. Naguthney, R. G. Pritchard, J. E. Warren, A. T. McGown, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1907–1912; d) A. J. Canty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L225–L227.  
 [14] S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1199–1204.  
 [15] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160–169.  
 [16] M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10492–10493.  
 [17] Für Details siehe die Hintergrundinformationen.  
 [18] M. R. Haneline, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6248–6255.