

Carbonylierung von Cyclotrisilenen**

Michael J. Cowley, Yu Ohmori, Volker Huch, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi* und David Scheschkewitz*

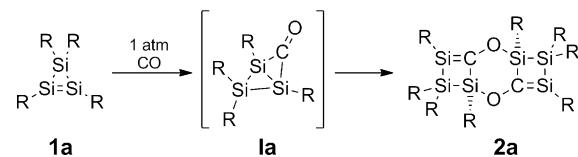
Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Kohlenmonoxid (CO) ist als Ligand in der Übergangsmetallchemie allgegenwärtig. In der organischen Chemie wird CO häufig zur Einführung einer C₁-Einheit verwendet, allerdings erfordern Carbonylierungen wie z.B. die Hydroformylierung^[1] oder die Pauson-Khand-Reaktion^[2] üblicherweise die Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators, sogar bei gespannten (und somit hochreaktiven) cyclischen Verbindungen.^[3] In der Literatur sind nur wenige Berichte über die Reaktivität von CO gegenüber Verbindungen mit anderen Hauptgruppenelementen als Kohlenstoff verfügbar. Obwohl seit den bahnbrechenden Arbeiten von Schlesinger und Burg in den 1930ern bekannt, sind Boran-CO-Addukte normalerweise bei Raumtemperatur instabil.^[4] Erst kürzlich berichteten Piers et al. von einem stabilen Addukt des extrem Lewis-sauren perfluorierten Pentaphenylborols und CO.^[5] Die hydroborierende Lewis-Säure (F₅C₆)₂BH inkorporiert mithilfe eines Alkenyl-funktionalisierten Phosphins CO nach einem FLP-Mechanismus (frustriertes Lewis-Paar).^[6] Ein B-(C₆F₅)₃-basiertes FLP ist in der Lage, stöchiometrisch CO mit Diwasserstoff zu reduzieren.^[7] Einige wenige koordinativ ungesättigte und damit Lewis-saure organische Verbindungen wie z.B. kurzlebige Tripletcarbene^[8] und Bertrands cyclisches Alkylaminocarben reagieren mit CO in Abwesenheit von Übergangsmetallen unter Bildung von Ketenen.^[9] Trotz wachsender Anerkennung der Fähigkeit von Hauptgruppenverbindungen, kleine Moleküle wie H₂, NH₃ etc.^[10] zu aktivieren, sind nach unserer Kenntnis keine Reaktionen von stabilen niedrigvalenten Verbindungen der schwereren Elemente mit CO bekannt. Kurzlebige Silylen-CO-Addukte

wurden dagegen in der Gasphase und in Tieftemperaturmatrices beobachtet.^[11]

Kürzlich haben wir gezeigt, dass bei Reaktionen von Cyclotrisilenen mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) reversibel Cyclotrisilene-NHC-Addukte gebildet werden,^[12] was im Fall von **1a** über eine reversible Ringöffnung zur Bildung eines hochungesättigten NHC-stabilisierten Disilylsilylens führt.^[12b] Isonitrile reagieren ebenfalls mit Cyclotrisilenen,^[13] wodurch – mit der isoelektronischen Verwandtschaft von Isonitrilen und CO im Hinterkopf – unser Interesse an der Reaktivität von CO geweckt wurde. Hier stellen wir nun die einfache Reaktion von Kohlenmonoxid mit Cyclotrisilenen in Abwesenheit eines Katalysators vor, die zur Bildung von hochfunktionalisierten cyclischen Silenen führt.

Das Versetzen einer Benzollösung des Cyclotrisilens **1a** mit 1 atm CO bei 25°C führt innerhalb von Stunden zur Fällung eines gelben Pulvers, das wegen seiner Unlöslichkeit nicht charakterisiert werden konnte.^[14] Eine Reaktion über mehrere Tage ohne Rühren unter ansonsten identischen Bedingungen ergab gelbe Einkristalle. Die Elementaranalyse bestätigt den Einbau von einem Äquivalent CO pro Molekül **1a**. Die Strukturanalyse^[14] zeigt, dass das Produkt ein tricyclisches Brook-ähnliches^[15] Bis(silylen) **2a** ist, das formal aus je zwei Molekülen **1a** und CO besteht (Schema 1, Abbildung 1).



Schema 1. Reaktion von **1a** mit Kohlenmonoxid ergibt das donorstabilisierte Bis(silen) **2a** (Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂).

Mit dem π -donierenden Sauerstoffatom am Kohlenstoffzentrum erinnert **2a** an donorstabilisierte Silene mit inverser Polarisation^[16] und sollte daher eine relativ lange Si=C-Bindung aufweisen. Tatsächlich liegt die Si1-C1-Bindung mit 1.771(4) Å im erwarteten Bereich für solche Verbindungen. Die Summe der Bindungswinkel am Si=C-Siliciumatom, $\Sigma Si(1) = 359.9(3)^\circ$, belegt dagegen eine nahezu perfekt planare Umgebung, was darauf hindeutet, dass die inverse Polarisierung der Si=C-Bindung eher mit offenkettigen Silenen mit C-Siloxygruppen vergleichbar ist als mit den viergliedrigen cyclischen Silenen mit endocyclischen Donoren, über die bereits von uns berichtet wurde.^[16c] Die Geometrie um die

[*] Dr. M. J. Cowley, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Professur für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Dudweiler, Am Markt Zeile 1, 66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/>
Y. Ohmori, Dr. M. Ichinohe, Prof. Dr. A. Sekiguchi
Department of Chemistry, Graduate School of Pure and Applied
Sciences, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)
E-Mail: sekiguchi@chem.tsukuba.ac.jp
Homepage: <http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguchi/>

[**] Diese Arbeit wurde durch das EPSRC (EP/H048804/1) und Grants-in-Aid for Scientific Research (Nr. 24109006 und 24245007) des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. M.J.C. dankt der Europäischen Kommission für ein Marie-Curie-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307450> zu finden.

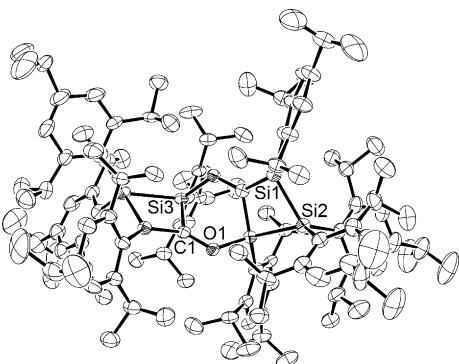


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** im Festkörper (Ellipsoide mit 50%). H-Atome zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1–C1 1.771(4), Si1–Si2 2.3181(19), Si2–Si3' 2.4294(17), Si3'–C1 1.906(5); C1–Si1–Si2 94.37(16), Si1–Si2–Si3' 74.09(6), Si2–Si3'–C1 87.51(14), Si3'–C1–Si1 102.1(2).

Doppelbindung ist nichtsdestotrotz etwas verzerrt, mit einem Verdrillungswinkel τ um Si1–C1 von 19.05(24)°. Der zentrale $\text{Si}_2\text{O}_2\text{C}_2$ -Ring in **2a** weist eine „Boot“-artige Konformation auf, welche die Tip-Substituenten an Si3 und Si3' in die axialen Positionen zwingt.

Versuche, die Reaktion von **1a** mit CO mittels NMR- oder IR-Spektroskopie zu verfolgen, waren nicht schlüssig, und die Unlöslichkeit des isolierten Produkts **2a** verhinderte eine spektroskopische Charakterisierung. Daher suchten wir nach einem Weg zu besser nachweisbaren CO-Aktivierungsprodukten. In der Erwartung, dass die sperrigeren Substituenten des Cyclotrisilens **1b** ($\text{Me}_2\text{Bu}_2\text{Si}$ vs. Tip für **1a**) dem entsprechenden dimeren Silen eine größere Löslichkeit verleihen würden, haben wir **1b** mit CO reagieren lassen. Überraschenderweise wurde anstelle des zu **2a** analogen dimeren Produktes das cyclische Silenol **3b** erhalten (siehe Hintergrundinformationen).^[14] Die Bildung von **2a** und **3b** kann mit der Anwesenheit einer kurzlebigen Zwischenstufe wie der Bicyclobutanon **II**/Oxyallylspezies **II** (Schema 2) erklärt werden. Im Fall von **1a** führt das „Selbstabfangen“ von **I/IIa** zum dimeren Silen **2a**. Zum Vergleich: Sorenson et al. haben eine analoge Kohlenstoff-Verbindung als Produkt einer Bicyclobutanon-Dimerisierung veröffentlicht.^[17] Erst

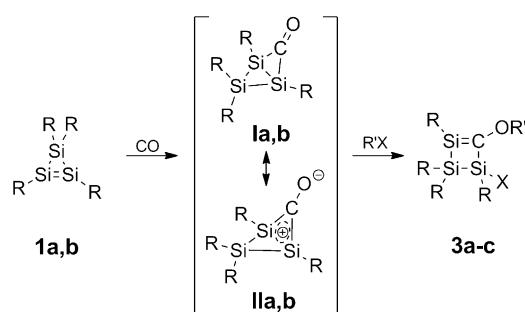
kürzlich berichtete die gleiche Gruppe zudem von Hybrid-spezies zwischen Oxyallyl und Bicyclobutanon.^[18] Für das silylsubstituierte Cyclotrisilen **1b** ist es denkbar, dass die zunehmende sterische Überladung eine Dimerisierung von **I/IIb** verhindert und stattdessen durch Abfangen mit Spuren von Wasser in der Bildung von **3b** resultiert. Dieser postulierte Mechanismus wird weiter dadurch gestützt, dass die Primärprodukte der Reaktion von Isonitrilen mit **1a,b** Iminotrisilabicyclobutane analog zu **Ia,b** sind.^[13,19] Um die Reaktivität systematischer zu erforschen, haben wir die Reaktionen von **1a** und **1b** mit CO in Gegenwart von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf) sowie MeOH untersucht.

Die Reaktion von **1a** mit CO in Gegenwart von TMSOTf resultiert in der sauberen Bildung von monomerem **3a** mit einem Trimethylsiloxy-Substituenten am Kohlenstoffzentrum der Si=C-Bindung.^[14] Das cyclische Silen **3a** zeigt vier ^{29}Si -NMR-Resonanzen bei $\delta = 89.19, 17.24, 9.44$, und -40.19 ppm. Eine ^1H - ^{29}Si -Korrelation zeigt, dass die Tieffeldresonanz von der SiTip-Einheit herröhrt. Auf dieser Basis und der chemischen Verschiebung in der erwarteten Region für Silene^[20] wird das Signal der Si=C-Bindung zugeordnet. Die verbleibenden Resonanzen stammen jeweils von der SiMe_3 -, $\text{Si}(\text{OTf})\text{Tip}$ - und $\text{Si}(\text{Tip})_2$ -Gruppe. Das Si=C ^{13}C -NMR-Signal wird bei $\delta = 178.06$ ppm beobachtet.

Die NMR-chemische Verschiebung der Si=C-Einheit lässt vermuten, dass am Siliciumatom nur eine geringe Pyramidalisierung vorliegt, im Gegensatz zu Silenen mit starken Donorsubstituenten auf Stickstoffbasis am Kohlenstoffzentrum^[21] oder in cyclischen Silenen mit endocyclischen Donoratomen.^[16c] Die starke Pyramidalisierung in letzterem Fall wird dem erhöhten p-Charakter der endocyclischen Bindung infolge der Ringspannung zugerechnet. Entsprechender erhöhter s-Charakter der Restelektronendichte am Silicium begünstigt daher eine erhöhte negative Ladung (und Pyramidalisierung) am Silicium. Das Si=C-Siliciumatom in **3a** erfährt nicht die gleiche Ringspannung (formaler Austausch des Sauerstoffs durch ein drittes Siliciumatom), und somit ist die Pyramidalisierung am Siliciumzentrum nicht begünstigt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **3a** (Abbildung 2)^[14] offenbart tatsächlich eine relativ unverzerrte Geometrie um die Silicium- und Kohlenstoffzentren der Si=C-Bindung. Nur geringfügige Pyramidalisierung am Silicium wird beobachtet [$\Sigma\text{Si}(1) = 357.63$ (19)°] während C1 beinahe perfekt planar ist [$\Sigma\text{C}(1) = 359.54$ (32)°]. Die Si1–C1-Bindungslänge von 1.761(3) Å ist identisch (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen) zu der in **2a** mit 1.771(4) Å. Nichtsdestotrotz zeigt die Geometrie um die Si=C-Bindung einige Abweichungen von der Planarität mit einem *trans*-Faltungswinkel von $\theta_{\text{C}1} = 5.83$ (18)° und $\theta_{\text{Si}1} = 16.78$ (14)° sowie einem Verdrillungswinkel von $\tau = 18.38$ (12)°.

Die deutlich sperrigeren Substituenten des Cyclotrisilens **1b** ($\text{R} = \text{tBu}_2\text{MeSi}$), die offensichtlich die Bildung des dimeren Produkts bei der Reaktion mit CO verhindern, machen dieses wesentlich stabiler gegenüber nukleophilen Angriffen als das arylsubstituierte Cyclotrisilen **1a**. Daher führt die Carbonylierung von **1b** in Gegenwart von Methanol zur Bildung des überraschend stabilen 2-Hydroxysilens **3c**. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3c** zeigt die Resonanzen der Ring-Siliciumatome bei $\delta = 90.2, 21.4$ und -95.3 ppm. Die Tieffeld-



Schema 2. Reaktionen von **1a,b** mit CO in Gegenwart von H_2O , Me_3SiOTf oder MeOH ergeben Silen **3a** ($\text{R} = \text{Tip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{R}' = \text{TMS} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{X} = \text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) und **3b,c** ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$, **3b**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{OH}$; **3c**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{OMe}$) über die Zwischenstufen **I/II**.

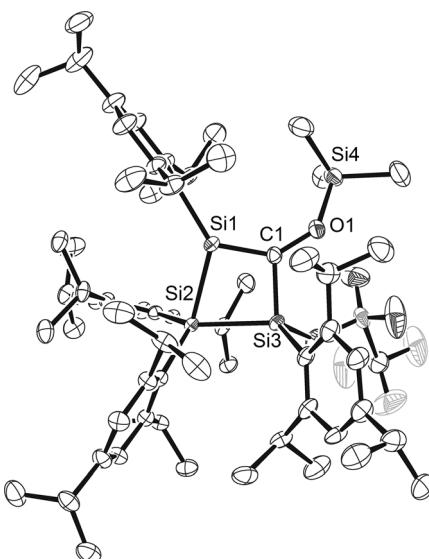


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3a**-(C₅H₁₂)_{0,5} im Festkörper (Ellipsoide mit 50%). Wasserstoffatome und Fehlordnung der OTf-Gruppe sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1–C1 1.761(3), C1–Si3 1.850(3), Si3–Si2 2.3894(11), Si2–Si1 2.3579(11), C1–O1 1.376(3), O1–Si4 1.656(2); Si2–Si1-C1 92.52(10), Si1-C1-Si3 101.84(15), C1-Si3-Si2 89.31(9), Si3-Si2-Si1 72.40(4).

resonanz wird der Si=C-Funktionalität zugeordnet,^[20b] die Resonanz bei 21.4 ppm dem Methoxy-substituierten Siliciumatom und die Hochfeldresonanz der Si(SiR₃)₂-Gruppe. Die ¹³C-Resonanz bei $\delta = 207.1$ ppm ist auf die Si=C-Gruppe zurückzuführen.

Einkristalle des Silenols **3c** wurden aus Pentan erhalten, und die Molekülstruktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 3).^[14] Die Si1-C1-Bindung [1.7638(16) Å] von **3c** ist kürzer als die Si3-C1-Bindung [1.8754(16) Å] und zeigt daher Doppelbindungscharakter. Die Bindungslänge ist zudem der des Brook-Silens sehr

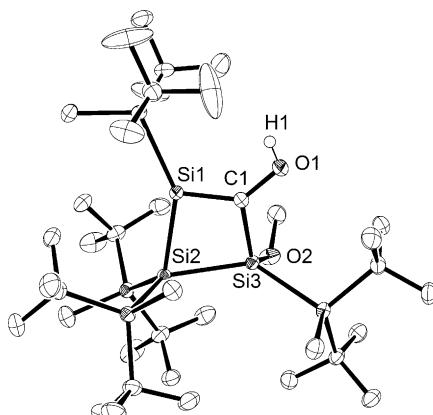


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3c** im Festkörper (Ellipsoide mit 50%). Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1–C1 1.7638(16), Si1–Si2 2.3666(6), Si2–Si3 2.4481(6), Si3–C1 1.8754(16), O1–C1 1.3876(19); C1–Si1–Si2 92.80(5), Si1–C1–Si3 104.90(8), Si1–Si2–Si3 73.637(18), C1–Si3–Si2 87.56(5).

ähnlich [1.764(3) Å].^[15] Zudem belegen die C1–O1-Bindung [1.3876(19) Å], welche eine typische C_{sp}²–O-Einfachbindungsänge ist,^[20] und die fast planare Geometrie der Si1- und C1-Atome [$\Sigma(\text{Si1}) = 360.0^\circ$, $\Sigma(\text{C1}) = 359.6^\circ$] den sp²-Charakter der Si=C-Einheit.

Es ist überraschend, dass die Enolform anstelle der Ketoform von **3c** erhalten wurde. Daher wurden die relativen Energien der optimierten Modellstrukturen **III** und **IV** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet, wobei SiMe₂Bu₂-anstatt SiMe₃-Gruppen verwendet wurden (Abbildung 4). Das Ergebnis zeigt wie erwartet, dass *cis*- und *trans*-**IV** deutlich

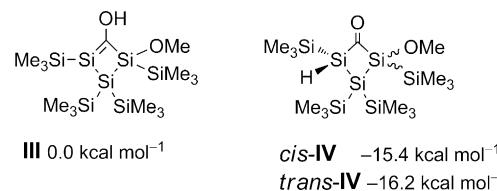


Abbildung 4. Relative Energien der Enolform **III** und der *cis*- oder *trans*-Ketoform **IV** [B3LYP/6-31G(d)].

niedrigere Energien aufweisen als die Enolform **III**, was andeutet, dass **3c** unter kinetischer Kontrolle erzeugt werden könnte (gebildet über die Zwischenstufen **I/IIb**). Überraschenderweise ist das Silanol **3c** allerdings bis zu 100°C stabil ohne Hinweise auf Tautomerisierung in die Ketoform. Dies legt nahe, dass die relative Stabilität der Keto/Enol-Formen durch die Größe der Substituenten am Silicium kontrolliert wird, die die Reihenfolge der relativen Stabilitäten umkehren können.^[23]

Zusammenfassend gehen Cyclotrisilene eine direkte Carbonylierung mit CO bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur ein. Die anfänglichen um C₁ erweiterten Produkte sind nicht stabil, können aber entweder dimerisieren oder mit geeigneten Elektrophilen (H₂O, MeOH, Me₃SiOTf) abgefangen werden, um die entsprechenden funktionalisierten Silene mit neugebildeter Si=C-Einheit zu ergeben. Die Bandbreite und Allgemeingültigkeit dieser Reaktion wird in unseren Arbeitsgruppen zurzeit weiter untersucht.

Eingegangen am 23. August 2013,
veränderte Fassung am 3. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 7. November 2013

Stichwörter: Aktivierung kleiner Moleküle · Carbonylierungen · Doppelbindung · Kleine Ringe · Silicium

- [1] a) I. Ojima, C.-Y. Tsai, M. Tzamarioudaki, D. Bonafoux, *Org. React.* **2004**, 1–354; b) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133; c) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675.
[2] a) S. E. Gibson née Thomas, A. Stevenazzi, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1800; b) T. Shibata, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2328; c) J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 32.

- [3] J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5424.
 [4] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780.
 [5] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814.
 [6] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243.
 [7] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974.
 [8] W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583.
 [9] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
 [10] Übersichten: a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171; b) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389; c) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748; d) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 627; e) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 298.
 [11] a) M. Tacke, C. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865; b) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6240; c) M. A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7228.
 [12] a) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stamm, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785; b) M. J. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 876.
 [13] Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591.
 [14] Experimentelle Daten sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt. CCDC 964781 (**2a**), 964782 (**3a**), 964783 (**3c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
 [15] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.
 [16] a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 229; b) T. Guliashvili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1640; c) I. Bejan, D. Güclü, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349.
 [17] A. Rauk, T. S. Sorensen, F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4506.
 [18] S. Bhargava, J. Hou, M. Parvez, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3704.
 [19] DFT-Rechnungen des tatsächlichen Systems zur Untermauerung des Mechanismus wären sehr umfangreich und würden den Rahmen dieser Veröffentlichung übersteigen.
 [20] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994; b) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
 [21] M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan, A. Meltzer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3516.
 [22] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragána, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
 [23] Für ein Beispiel siehe: D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880.