

Penta- und hexakoordinierte Tris(pentafluorethyl)fluorosilicate**

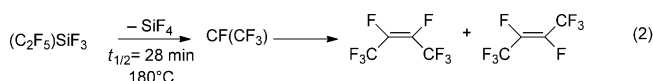
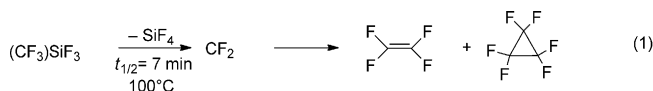
Simon Steinhauer, Hans-Georg Stammler, Beate Neumann, Nikolai Ignat'ev und Berthold Hoge*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das Forschungsgebiet der Perfluoralkylsilane ist noch jung. Zwar sind bereits mehrere Beispiele für Difluorotriorganylsilicate bekannt, hier stellen wir allerdings mit dem Dianion $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ das erste Beispiel für ein vollständig charakterisiertes Trifluorotriorganylsilicat vor. Der stark elektronenziehende Einfluss der Pentafluorethylgruppen scheint wesentlich für die Stabilisierung dieser Verbindung zu sein. Des Weiteren ist dieses Dianion das erste strukturell charakterisierte Beispiel einer Tris(pentafluorethyl)siliciumverbindung. Uns gelang die Herstellung und vollständige Charakterisierung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$ und $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ sowie der Vorstufe $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ ausgehend von SiCl_4 und LiC_2F_5 .

Die Chemie der Perfluoralkylsilane wurde bisher fast ausschließlich anhand der Trifluormethyl-derivate untersucht. Aufgrund der hohen Fluorophilie des Siliciums zersetzen sich diese Verbindungen unter CF_2 -Eliminierung und Bildung von Si-F-Bindungen. Im Allgemeinen erhöht sich die thermische Stabilität von $(\text{CF}_3)_3\text{SiX}_3$ -Derivaten mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten X.^[1,2] Wegen der hohen Gruppenelektronegativität der CF_3 -Gruppe sollten Silane mit mehr als einem CF_3 -Substituenten sehr instabil sein. Übereinstimmend damit konnten $(\text{CF}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CF}_3)_3\text{SiNEt}_2$ spektroskopisch nachgewiesen, jedoch bislang nicht isoliert werden.^[2] Trotz anderslautender Behauptungen aus der Literatur^[3] gibt es keinerlei Hinweise auf die Existenz von $\text{Si}(\text{CF}_3)_4$.

Nach Sharp und Coyle unterscheiden sich die thermischen Stabilitäten von $(\text{CF}_3)_3\text{SiF}_3$ und $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiF}_3$ deutlich, was durch eine ausgeprägtere Tendenz zur Freisetzung von CF_2 gegenüber der von $\text{CF}(\text{CF}_3)$ erklärt werden kann [Gl. (1),(2)].^[4]



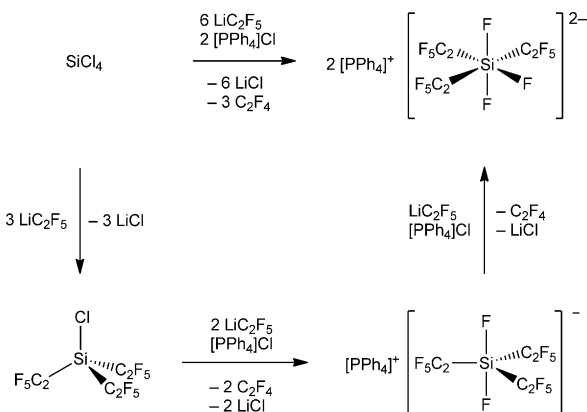
[*] S. Steinhauer, Dr. H.-G. Stammler, B. Neumann, Prof. Dr. B. Hoge
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: b.hoge@uni-bielefeld.de

N. Ignat'ev
Merck KGaA
Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)

[**] Wir danken der Merck KGaA für die finanzielle Unterstützung und der Solvay GmbH für Bereitstellung von Chemikalien. Prof. Dr. L. Weber möchten wir für hilfreiche Diskussionen danken.

Obwohl diese Tatsache bereits seit nunmehr 40 Jahren bekannt ist, wurden bisher nur einige wenige Pentafluorethylsilane hergestellt. Des Weiteren ist basierend auf den Untersuchungen von Sharp und Coyle die Existenz von Silanen mit mehr als zwei Pentafluorethylgruppen bei Raumtemperatur wahrscheinlich.

Wir berichten hier über die Anbindung von drei Pentafluorethylgruppen an ein penta- und hexakoordiniertes Siliciumatom. Die Reaktion von SiCl_4 mit einem zehnfachen Überschuss an LiC_2F_5 ^[5] und ein anschließender Kationenaustausch mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ liefern ein Gemisch aus $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$ und $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$.^[6] Die Reaktion beginnt mit der Bildung von $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiCl}$ aus SiCl_4 und drei Äquivalenten LiC_2F_5 (Schema 1). Zwei weitere Äquivalente LiC_2F_5 wirken als Fluoridionen-Quelle und überführen das Lewis-acide $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiCl}$ in das Tris(pentafluorethyl)difluorosilicat-Anion. Die Addition eines weiteren aus LiC_2F_5 freigesetzten Fluoridions führt zur Bildung des hexakoordinierten Tris(pentafluorethyl)trifluorosilicat-Dianions.



Schema 1. Mehrstufige Reaktion von SiCl_4 mit einem Überschuss LiC_2F_5 .

Die Herstellung reiner Salze des pentakoordinierten $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^-$ -Anions gelingt durch Umsetzung des Reaktionsgemisches von SiCl_4 mit LiC_2F_5 in Diethylether mit trockenem HCl -Gas [Gl. (3)]. $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ kann nach Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck isoliert werden. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 1 mbar bei 20°C . Seine Zusammensetzung kann aus der Integration des ^1H -NMR-Spektrums der flüssigen Reinsubstanz (Abbildung 1) abgeleitet werden. Die Daten des Kations, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$, stimmen mit den Literaturangaben überein.^[7] Das Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird bei $\delta =$

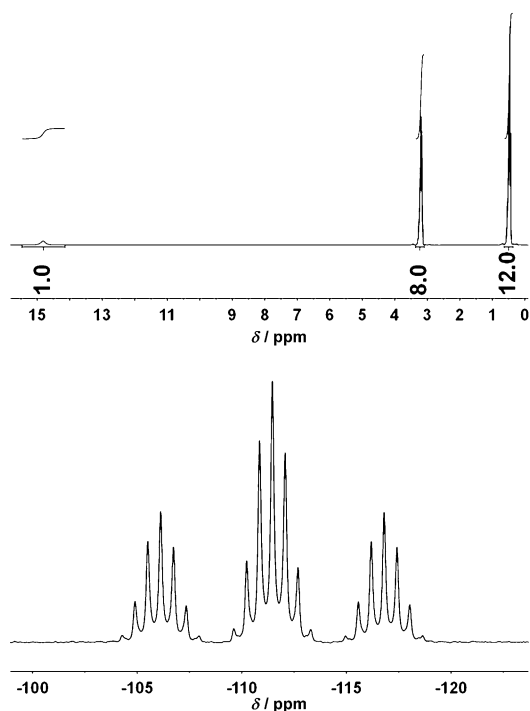
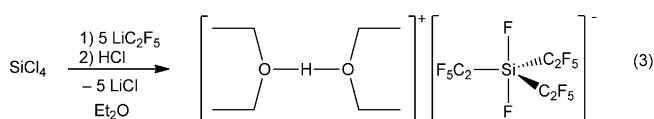
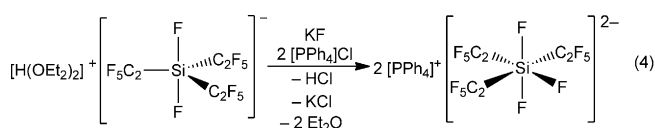


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{29}Si -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ (Reinsubstanz, Raumtemperatur, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ als externe Lock-Substanz).

–111 ppm beobachtet und ist zu einem Triplett von Septetts aufgespalten, mit $^1J(\text{Si},\text{F})$ - und $^2J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplungen von 318 bzw. 37 Hz.



Extraktion von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ mit einer wässrigen KF-Lösung führt zu der selektiven Bildung des oktaedrischen Silicats, das durch Zugabe von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ als Tetraphenylphosphonium-Salz gefällt und isoliert werden kann [Gl. (4)]. Das Produkt $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$ kristallisiert mit



einem Molekül CH_2Cl_2 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.^[8] Die Molekülstruktur des Dianions $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Substituenten von $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ weisen eine meridionale Anordnung auf, wie sie auch für das isoelektronische Phosphation, $[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^-$, gefunden wird.^[9,10] Die Si-F-Bindungslängen betragen etwa 169 pm und unterscheiden sich nicht signifikant. Die Si-C3-Bindung der zum Fluoratom *trans*-ständigen Pentafluorethylgruppe ist leicht verlängert (205 pm) gegenüber den Si-C-Abständen der zueinander *trans*-ständigen Pentafluorethylgruppen (Si-C5 202 pm und Si-C1 203 pm). Alle intermolekularen Abstände sind größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien und beeinflussen daher nicht die Molekülstruktur des Anions.

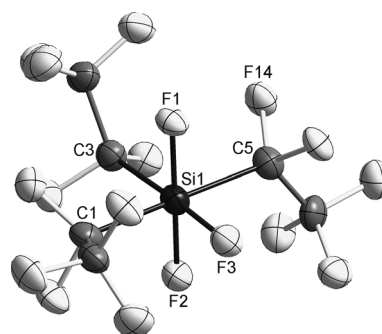


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1–F1 169.2(3), Si1–F2 168.6(3), Si1–F3 168.5(3), Si1–C1 202.8(5), Si1–C3 205.0(5), Si1–C5 202.2(5); F1–Si1–F3 92.0(1), F2–Si1–F3 90.0(1), F1–Si1–C3 91.6(2), F1–Si1–C5 87.4(2), C3–Si1–C5 93.7(2).

Die Resonanz des $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ -Ions im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist erster Ordnung und weist die erwartete Dublett-von-Triplett-Aufspaltung mit zwei unterschiedlichen $^1J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 315 und 202 Hz auf. Eine weitere Septettaufspaltung wird durch eine $^2J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung von 32 Hz hervorgerufen. Eine mögliche Kopplung zur CF_3 -Gruppe, die $^3J(\text{Si},\text{F})$ -Kopplung, wird nicht aufgelöst. Die chemische Verschiebung von $\delta = -180.8$ ppm liegt im zu erwartenden Bereich für eine hexakoordinierte Siliciumspezies.

Die Chemie der Perfluoralkylsilane ist noch in ihren Anfängen. Auch wenn bereits mehrere Beispiele für Difluorotriorganylsilicate bekannt sind,^[11] ist das Dianion $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]^{2-}$ doch das erste Beispiel für ein vollständig charakterisiertes Trifluorotriorganylsilicat. Der stark elektronenziehende Einfluss der Pentafluorethylgruppen scheint essenziell zu sein, um diese ungewöhnliche Verbindung zu stabilisieren. Des Weiteren ist diese Verbindung das erste strukturell charakterisierte Beispiel einer Tris(pentafluorethyl)siliciumverbindung.^[12]

Uns gelang die Herstellung und vollständige Charakterisierung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$ und $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ sowie der Vorstufe $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ ausgehend von SiCl_4 und LiC_2F_5 als Ausgangsverbindungen. Für die mehrstufige Bildung dieser Silicate wurde ein Mechanismus vorgeschlagen. Zukünftige Arbeiten unseres Arbeitskreises werden sich auf die Synthese von neutralen Tris(pentafluorethyl)silanen und dem anspruchsvollsten Perfluoralkylsilan, $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$, konzentrieren.

Experimentelles

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Standardhochvakuumtechniken wurden während aller präparativen Arbeiten angewendet. Nichtflüchtige Verbindungen wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik in trockener N_2 -Atmosphäre gehandhabt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Avance-III-300-Spektrometer (^{29}Si 59.6 MHz; ^{19}F 282.4 MHz; ^1H 300.1 MHz) aufgenommen. Tieffeldverschobene Signale sind mit positivem Vorzeichen relativ zum entsprechenden Standard angegeben (TMS (^{29}Si , ^1H), CCl_3F (^{19}F)). ESI-Massenspektren wurden mit einem

Esquire-3000-Ionen-Fallen-Massenspektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen), ausgestattet mit einer ESI/APCI-Quelle, aufgenommen. C,H-Analysen wurden mit einem HEKAtech-Euro-EA-3000-Gerät durchgeführt.

Synthese von $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$: HC_2F_5 (24 g, 200 mmol) wird bei -85°C zu einer entgasten Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M, 100 mL, 160 mmol) und Diethylether (500 mL) kondensiert. Nach 20-minütigem Rühren wird SiCl_4 (3.4 g, 20 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 150 min langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung in einer HCl-Atmosphäre gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, und die Lösungsmittel werden bei vermindertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit (10.5 g) mit der Zusammensetzung $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ wird in CH_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (6.6 g, 17.6 mmol) in CH_2Cl_2 zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck werden 13.4 g (17.6 mmol, 88 % bezogen auf SiCl_4) von $[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ als farbloser Feststoff erhalten, der sich oberhalb von 90°C zersetzt. Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{F}_{17}\text{PSi}$: C 47.2 %, H 2.6 %; gef.: C 47.2 %, H 2.7 %.

^{29}Si -NMR (Et_2O , RT): δ [ppm] = -109.3 (t, sept, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 315$ Hz, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 37$ Hz); ^{19}F -NMR (Et_2O , RT): δ [ppm] = -83.6 (t, 9 F, CF_3 , $^4J(\text{F},\text{F}) = 7.5$ Hz), -113.0 (m, 2 F, SiF_2 , $^1J(\text{Si},\text{F}) = 315$ Hz), -126.9 (t, 6 F, CF_2 , $^3J(\text{F},\text{F}) = 7.5$ Hz); ESI-MS [m/z]: negativ: 422.7 (32, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^-$), 322.7 (100, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_3]^-$), 222.7 (9, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$), positiv: 339.0 (100, $[\text{PPh}_4]^+$); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3091 vw, 3066 vw, 1588 w, 1485 w, 1439 m, 1319 m, 1183 vs, 1131 vs, 1107 vs, 1037 s, 996 s, 970 s, 923 w, 882 w, 840 vw, 815 m, 757 w, 745 w, 721 s, 689 s, 617 w, 592 w, 557 w, 524 vs, 507 vs, 453 w, 426 m, 401 w.

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$: HC_2F_5 (5.4 g, 45 mmol) wird bei -85°C zu einer entgasten Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (25 mL, 40 mmol) und Diethylether (500 mL) kondensiert. Nach 20-minütigem Rühren wird SiCl_4 (0.63 g, 3.8 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 150 min langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung in einer HCl-Atmosphäre gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, und die Lösungsmittel werden bei vermindertem Druck entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit einer wässrigen KF-Lösung extrahiert (0.54 g (9.3 mmol) in 50 mL H_2O). Zur wässrigen Phase wird eine $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ -Lösung (3.1 g (8.3 mmol) in 20 mL H_2O) gegeben. Der feine, farblose Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Es werden 2.1 g (1.9 mmol, 50 % bezogen auf SiCl_4) $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]$ als farbloser Feststoff erhalten, der sich oberhalb von 110°C zersetzt.

^{29}Si -NMR (CH_3CN , RT): δ [ppm] = -180.8 (t, d, sept, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 315$ Hz, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 202$ Hz, $^2J(\text{Si},\text{F}) = 32$ Hz); ^{19}F -NMR (CH_3CN , RT): δ [ppm] = -80.5 (m, 3 F, CF_3), -81.5 (m, 6 F, CF_3), -109.4 (m, 1 F, SiF , $^1J(\text{Si},\text{F}) = 202$ Hz), -122.3 (m, 2 F, CF_2), -123.3 (m, 4 F, CF_2), -133.6 (m, 2 F, SiF_2 , $^1J(\text{Si},\text{F}) = 315$ Hz); ESI-MS [m/z]: negativ: 422.7 (1, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^-$), 322.7 (100, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_3]^-$), 222.7 (19, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$), 118.9 (3, C_2F_5^-), positiv: 339.0 (100, $[\text{PPh}_4]^+$); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3086 vw, 3059 vw, 1586 w, 1484 w, 1439 m, 1315 m, 1302 m, 1188 vs, 1159 vs, 1108 vs, 1097 vs, 995 s, 935 s, 751 w, 722 s, 689 s, 588 w, 562 w, 549 w, 524 vs, 465 w, 424 w, 401 m.

Eingegangen am 13. September 2013,
veränderte Fassung am 7. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 29. November 2013

Stichwörter: Perfluoralkyl-Gruppen ·

Schwach koordinierende Anionen · Silicate · Silicium

[1] H. Beckers, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal – Gesamthochschule, **1987**.

- [2] H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 38–47.
- [3] G. K. S. Prakash, P. V. Jog, P. T. D. Batamack, G. A. Olah, *Science* **2012**, *338*, 1324–1327.
- [4] K. G. Sharp, T. D. Coyle, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1259–1264.
- [5] a) M. Heinrich, A. Marhold, A. Kolomeitsev, A. Kadyrov, G.-V. Rösenthaller, J. Barten (Bayer AG), DE 10128703A 1, **2001**; b) M. H. Königsmann, Dissertation, Universität Bremen, **2005**; c) A. A. Kolomeitsev, A. A. Kadyrov, J. Szczepkowska-Sztolcman, M. Milewska, H. Koroniak, G. Bissky, J. A. Barten, G.-V. Rösenthaller, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8273–8277.
- [6] a) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), DE 102012006896A1, **2012**; b) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignatyev, M. Schulte (BASF SE), DE 102012006897A1, **2012**.
- [7] P. W. Siu, K. Hazin, D. P. Gates, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9005–9014, zit. Lit.
- [8] Die Datenaufnahme für die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde auf einem Bruker-Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bei 100(2) K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, Graphitmonochromator) durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. (Programm SHELX-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome isotrop. Daten für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: farbloser Kristall, $M_r = 1205.83$ g mol $^{-1}$, triklin Raumgruppe $P1$, $a = 1032.51(3)$, $b = 1303.55(3)$, $c = 2144.09(7)$ pm, $\alpha = 99.30(1)$, $\beta = 102.39(1)$, $\gamma = 107.77(1)^\circ$, $V = 2602.6(1) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1224$; 42 294 Reflexe bis $\theta = 27^\circ$ gemessen, 11 585 unabhängige Reflexe, davon 8480 mit $I > 2\sigma(I)$, 703 Parameter. R -Werte: $R_1 = 0.0809$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.24$ für alle Daten. CCDC 941548 enthält 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.
- [9] G. Laus, A. Schwarzler, P. Schuster, G. Bentivoglio, M. Hummel, K. Wurst, V. Kahlenberg, T. Lorting, J. Schutz, P. Peringer, G. Bonn, G. Nauer, H. Schottenberger, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 295–308.
- [10] a) N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150–1159; b) N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1183–1191.
- [11] a) J. J. Harland, J. S. Payne, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 760–765; b) F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1600–1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1542–1544; c) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114; d) D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 287–295; e) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 2851–2854; f) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6793–6794; g) J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, T. Borrmann, W.-D. Stohrer, R. Mews, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4715–4721; h) A. A. Kolomeitsev, G. Bissky, J. Barten, N. Kalinovich, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6118–6124; i) G.-V. Rösenthaller, E. Lork, G. Bissky, A. Kolomeitsev, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 419–420; j) E. Lork, D. Viets, M. Müller, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2692–2696; k) P. D. Prince, M. J. Bearpark, G. S. McGrady, J. W. Steed, *Dalton Trans.* **2007**, 271–282; l) A. Kawachi, A. Tani, J. Shimada, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4222–4223.
- [12] a) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; b) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.