



# Bildung eines homoatomaren, polycyclischen Bismut-Polyanions, $[Bi_{11}]^{3-}$ , durch Pyridin-unterstützte Zersetzung von $[GaBi_3]^{2-}$ \*\*

Bastian Weinert, Armin Rainer Eulensteiner, Rodica Ababei und Stefanie Dehnen\*

Professor Reinhard Nesper zum 65. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Bisher galten polycyclische Bismut-Polyanionen als unbekannt, wodurch sich Bismut deutlich von seinen leichteren Homologen unterschied. Nach der Synthese von  $[K([2.2.2]\text{crypt})_3(Bi_{11})\cdot 2\text{py-tol}]$  können wir nun jedoch das erste strukturell charakterisierte homoatomare, polycyclische Bismut-Polyanion vorstellen, welches die vom  $[P_{11}]^{3-}$  bekannte „Ufosan“-Struktur aufweist. Es entsteht bei der Behandlung von  $[K([2.2.2]\text{crypt})_2(GaBi_3)\cdot \text{en}]$  mit Pyridin. Bei der Bildung der Titelverbindung zersetzt sich das binäre Zintl-Anion  $[GaBi_3]^{2-}$  unter oxidativer Kupplung von Pyridin-Molekülen und Freisetzung von  $H_2$ . Die ungewöhnliche Reaktion und deren (Neben-)Produkte wurden mittels Spektroskopie, Spektrometrie und DFT-Studien untersucht. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die spezifischen Reaktionsbedingungen für die Bildung des  $[Bi_{11}]^{3-}$ -Anions essentiell sind – und dass generell nichts gegen die Bildung weiterer, auch größerer Bismut-Polyanionen spricht.

Die Aktivierung der beiden prominentesten 20-Valenzelektronen-Käfige  $P_4$  und  $As_4$  mittels Übergangsmetallkomplexen oder Carbenen wurde in den vergangenen vier Jahrzehnten ausgiebig untersucht, was zur Entstehung einer großen Vielfalt faszinierender Produkte führte. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und Reaktanten fungierten die Käfige als  $E_4$ -Liganden oder unterlagen komplexen Bindungsspaltungs- und Fragmentierungsreaktionen. In einigen Fällen kam es auch zur Bildung von Polyarsenid- oder Polyphosphid-Anionen – ohne die aktivierende Substanz als Bestandteil des Produkts.<sup>[1-5]</sup>

Wir beschäftigen uns derzeit mit der Synthese ternärer intermetalloider Cluster durch Reaktionen binärer, tetraedrischer Anionen  $[E^{14}_2E^{15}_2]^{2-}$  ( $E^{14} = Sn, Pb$ ;  $E^{15} = Sb, Bi$ )<sup>[6]</sup> oder  $[E^{13}Bi_3]^{2-}$  ( $E^{13} = Ga, In$ , <sup>[7]</sup>) allesamt iso(valenz)elektro-

nisch zu  $P_4$  und  $As_4$ , mit Komplexen elektronenreicher Übergangsmetallatome/ionen oder Lanthanoidionen.<sup>[6b,d,8]</sup> Neben der organischen Funktionalisierung von Zintl-Anionen<sup>[9a-c]</sup> oder ihrem Einsatz als Vorstufen für neue Festkörperphasen<sup>[9d,e]</sup> stellen intermetalloide Cluster<sup>[9f,g]</sup> aufgrund spannender Aspekte im Bereich von Struktur- und Bindungseigenschaften, Dynamik in Lösung und potentiellen Anwendungsfeldern eine der aktuell mit Hochdruck erforschten Neuentwicklungen der Chemie und Physik von Zintl-Anionen dar.

Bisher wurden die meisten Synthesen mithilfe von  $[K([2.2.2]\text{crypt})]^{+}$ -Salzen der Anionen in Ethan-1,2-diamin (en) realisiert, wohingegen das Verhalten der Vorstufen in anderen chemischen Umgebungen nur unzureichend untersucht ist.<sup>[10]</sup> Wir planten daher, unsere bisherigen Reaktionen in andere Lösungsmittel zu übertragen, und begannen mit der Untersuchung der Löslichkeit und des Reaktionsverhaltens von  $[K([2.2.2]\text{crypt})_2(GaBi_3)\cdot \text{en}]^{[7]}$  in Pyridin (py). Im Gegensatz zu allen anderen Studien kristallisierte nach Abfiltrieren eines grauschwarzen Rückstands (nach 3 h Rühren) und Überschichtung der Lösung mit Toluol allerdings nicht die Ausgangsverbindung. Stattdessen entstanden innerhalb von drei Tagen schwarze, für die Einkristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> geeignete Nadeln der Verbindung  $[K([2.2.2]\text{crypt})_3\cdot (Bi_{11})\cdot 2\text{py-tol}]$  (**1**, tol = Toluol) in 15% Ausbeute neben schwarzen Blöcken der bekannten Verbindung  $[K([2.2.2]\text{crypt})_2(Bi_4)]$  (4%).<sup>[12]</sup>

Das  $[Bi_{11}]^{3-}$ -Anion in **1** (Abbildung 1) stellt das erste polycyclische Bismut-Polyanion dar, dessen Struktur und Bildungsweg wir in dieser Arbeit präsentieren.

Neben linearen oder monocyclischen Polyanionen, wie man sie für die meisten Hauptgruppenelemente kennt, sind  $[E^{14}_5]^{2-}$ ,  $[E^{14}_9]^{x-}$ ,  $[E^{15}_7]^{3-}$  und  $[E^{15}_{11}]^{3-}$  mit Sicherheit die prominentesten Vertreter polyedrischer oder polycyclischer

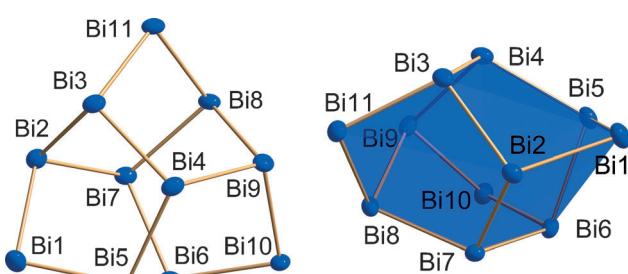
[\*] Dipl.-Chem. B. Weinert, A. R. Eulensteiner, Dr. R. Ababei,

Prof. Dr. S. Dehnen

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de  
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-dehnen>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, GRK 1782) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI, Chemie-Fonds-Stipendium für B.W.) gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Conrad und M. Klose (MPI für Terrestrische Mikrobiologie) für die Möglichkeit, GC-MS-Messungen durchzuführen, und Priv.-Doz. Dr. F. Weigend für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310456> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Anions in **1** (Darstellung der thermischen Auslenkungsparameter bei 50% Wahrscheinlichkeit; zwei unterschiedliche Ansichten). Strukturparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Spezies.<sup>[9,13–16]</sup> Obgleich bestimmte Vertreter der Serien homologer Anionen einer Hauptgruppe zum Teil lange nicht entdeckt worden waren, wie etwa  $[\text{Si}_9]^{4-}$  innerhalb der  $[\text{E}_{14}]^{4-}$ -Familie,<sup>[17]</sup> gelang es doch in den meisten Fällen, die Spezies für alle Elemente der betreffenden Hauptgruppe zu isolieren und in vielfältigen Folgeuntersuchungen, etwa den oben erwähnten,<sup>[9]</sup> zu studieren.

Eine „Regel“ wurde über die Jahre jedoch nicht durchbrochen, nämlich die, dass Bismut allgemein eine ausgesprochen geringe Tendenz zur Bildung von Polyanionen aufweist, sodass  $[\text{Bi}_2]^{2-}$ <sup>[18]</sup> und  $[\text{Bi}_4]^{2-}$ <sup>[12]</sup> bis heute die beiden einzigen vollständig charakterisierten Anionen waren. Eine lange Debatte über die Existenz unsubstituierter Bismut-Polyanionen erstreckte sich von den ersten Hinweisen auf größere Bismut-Cluster in Zintl historischen potentiometrischen Titrationsexperimenten (fälschlich dem „ $[\text{Bi}_7]^{3-}$ “ zugeordnet)<sup>[19]</sup> bis zur Stabilisierung von im freien Zustand unbekannten Spezies durch Metallcarbonyle oder interstitielle Übergangsmetallatome.<sup>[20]</sup> Mithilfe der Titelverbindung kann diese Debatte nun beendet werden – zumindest bei Anwendung der oben genannten, höchst ungewöhnlichen Synthesemethode.

Abgesehen davon, dass das Anion in **1** das erste homatomare Polybismutid-Anion mit mehr als vier Bi-Atomen darstellt, handelt es sich um das bisher fehlende, schwerste Homologe der  $[\text{E}_{15}]^{3-}$ -Serie, die mit dem von Schnerring und Mitarbeitern erstmals beschriebenen Polyphosphid-Anion  $[\text{P}_{11}]^{3-}$  in  $\text{Na}_3\text{P}_{11}$ <sup>[14a]</sup> begonnen worden war. Seiner außergewöhnlichen Struktur verdankt dieses Polyanion, von dem auch Derivate des Typs  $\text{R}_3\text{P}_{11}$  mit  $\text{R} = \text{H}, i\text{Pr}$  oder  $\text{SiMe}_3$  beschrieben wurden,<sup>[21]</sup> den Beinamen „Ufosan“.

Das Anion in **1** besitzt eine zu den Homologen topologisch identische Struktur – mit der erwarteten Bindungsaufweitung. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die Bi-Bi-Bindungslängen (2.9164(14)–3.0292(15) Å) zwar mit bekannten Werten für Bi-Bi-Einfachbindungen übereinstimmen, etwa denen in  $\text{Bi}_2\text{Ph}_4$  (2.990 Å) oder  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Bi}_2\text{N}_2$  (3.0648 Å),<sup>[22]</sup> dass aber einige der Bi-Bi-Bi-Winkel (94.08(4)–108.25(4)°) signifikant vom 90°-Winkel abweichen, den man für 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (2z2e) mit (dominanter) 6p-6p-Wechselwirkung erwartet hätte. Die Strukturparameter der vier homologen Anionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Um tiefere Einblicke zu erhalten, haben wir die  $[\text{E}_{15}]^{3-}$ -Serie mit dem im Programmsystem TURBOMOLE implementierten DFT-Methoden<sup>[23–28]</sup> untersucht. Strukturparameter wurden hierbei gut reproduziert (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen), und die lokalisierten Molekülorbitale (LMOs, Abbildung S12)<sup>[29a,b]</sup> entsprechen in guter Näherung einer Beschreibung mithilfe des einfachen Pseudoelementkonzepts mit 2z2e-Bindungen und freien Elektronenpaaren; offensichtlich lassen sich die unerwarteten Bindungswinkel also auf sterische Restriktionen der außergewöhnlichen Anionenstruktur zurückführen. Bei etwas genauerer Betrachtung zeigen die LMOs jedoch leichte Deformationen, und eine Analyse der delokalisierten Molekülorbitale (MOs) aller vier Homologen legt ebenfalls nahe, dass das einfache Bild hier doch einer gewissen Erweiterung bedarf: Alle  $[\text{E}_{15}]^{3-}$ -Anionen weisen typische

Tabelle 1: Strukturparameter der isostrukturellen Anionen  $[\text{E}_{15}]_{11}^{3-}$ .<sup>[a]</sup>

$[\text{E}_{15}]_{11}^{3-}$	Gegenionen	Abstände [Å] und Winkel [°]	Lit.
$[\text{P}_{11}]^{3-}$	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ , $\text{Ba}^{2+}, [\text{NMeEt}_3]^+, [\text{NEt}_4]^+,$ $[\text{K}(18\text{-Krone}-6)]^{+}$ <sup>[b]</sup>	P-P <sup>-</sup> : 2.141–2.196 P-P: 2.189–2.269 P-P <sup>-</sup> P: 94.04–99.11 P-P-P <sup>(-)</sup> : 96.64–106.86	[14]
$[\text{As}_{11}]^{3-}$	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ , $[\text{K}(2.2.2)\text{crypt}]^+,$ $[\text{Cs}(18\text{-Krone}-6)]^{+}$ <sup>[b]</sup>	As-As <sup>-</sup> : 2.356–2.409 As-As: 2.420–2.489 As-As <sup>-</sup> As: 94.32–97.90 As-As-As <sup>(-)</sup> : 98.55–106.86	[15]
$[\text{Sb}_{11}]^{3-}$	$[\text{Na}(2.2.2)\text{crypt}]^+,$ $[\text{K}(2.2.2)\text{crypt}]^+,$ $[\text{K}(18\text{-Krone}-6)]^{+}$ <sup>[b]</sup> $[\text{Li}(12\text{-Krone}-4)]^{+}$ <sup>[b]</sup>	Sb-Sb <sup>-</sup> : 2.760–2.776 Sb-Sb: 2.799–2.855 Sb-Sb <sup>-</sup> Sb: 95.82–96.48 Sb-Sb-Sb <sup>(-)</sup> : 98.17–106.77	[16]
$[\text{Bi}_{11}]^{3-}$	$[\text{K}(2.2.2)\text{crypt}]^+$	Bi-Bi <sup>-</sup> : 2.9164(14)–2.9489(17) [c] Bi-Bi: 2.9659(15)–3.0292(15) Bi-Bi <sup>-</sup> Bi: 94.08(4)–96.47(4) Bi-Bi-Bi <sup>(-)</sup> : 96.99(4)–108.25(4)	[c]

[a] Werte von  $[\text{E}_{15}]_{11}^{3-}$ -Spezies, die direkte Koordination an Alkalimetallionen aufweisen,<sup>[15b]</sup> sind nicht aufgeführt, da benachbarte Bindungslängen und Winkel innerhalb des  $[\text{E}_{15}]_{11}^{3-}$ -Käfigs dadurch stark beeinflusst werden. [b] 18-Krone-6: 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan. 12-Krone-4: 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan. [c] Diese Arbeit.

Clusterorbitale auf, die von s- und p-Atomorbitalen (AOs) unter Delokalisierung der Elektronendichte über mehrere oder alle Atome – und auch ins Innere des Käfigs – gebildet werden. Drei repräsentative MOs dieser Anionen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Eine eindeutige Erklärung für die Tatsache, dass bis heute keine größeren homoatomaren Aggregate als  $[\text{Bi}_4]^{2-}$ <sup>[12]</sup> bzw.

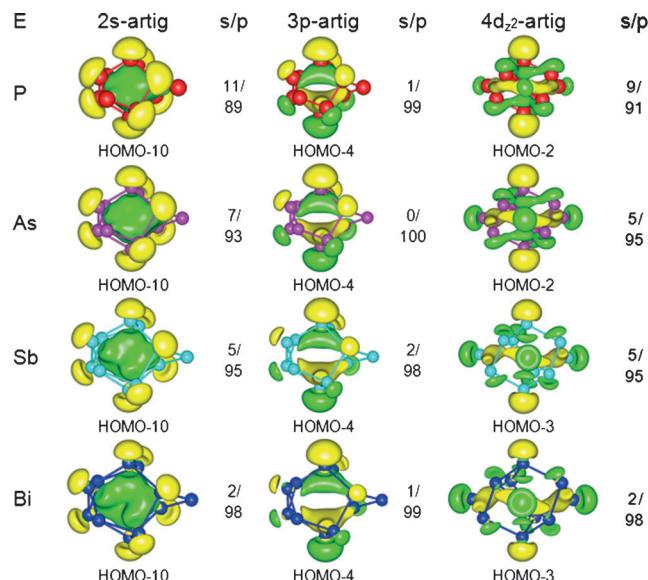


Abbildung 2: Illustration dreier typischer Clusterorbitale (s-, p-,  $d_{2z^2}$ -artig), die für  $[\text{E}_{15}]_{11}^{3-}$ -Anionen mittels DFT-Methoden berechnet wurden,<sup>[23–28]</sup> und Beiträge von s- versus p-AOs zu den MOs gemäß Mulliken-Populationsanalysen.<sup>[29c]</sup> Weitere MOs von  $[\text{Bi}_{11}]^{3-}$  finden sich in Abbildung S11. Amplituden sind bei 0.033 a.u. gezeichnet (gOpen-Mole).

keine polyedrischen oder polycyclischen Bismut-Polyanionen bekannt waren, gibt es nicht. Weder die Position von Bismut im Periodensystem der Elemente, noch seine Elektronegativität geben hier einen klaren Hinweis; daraus lässt sich schließen, dass das Fehlen dieser Spezies offenbar auf fehlende Synthesewege zurückzuführen ist, was mit der Lewis-Basen-induzierten Zersetzung des pseudo-P<sub>4</sub>-Anions [GaBi<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> nun überwunden wurde. Ein Vergleich der HOMO-LUMO-Lücke der [E<sup>15</sup><sub>11</sub>]<sup>3-</sup>-Serie, die von E<sup>15</sup>=P (2.33 eV) über As (2.00 eV) und Sb (1.63 eV) bis zu Bi (1.41 eV) merklich kleiner werden, weist in dieselbe Richtung: Obgleich die Energiedifferenz in DFT-Rechnungen systematisch unterschätzt wird, liegt nahe, dass das schwerste [E<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>-Anion leichter oxidierbar und damit synthesetechnisch schlechter zugänglich ist als die leichteren Homologen.

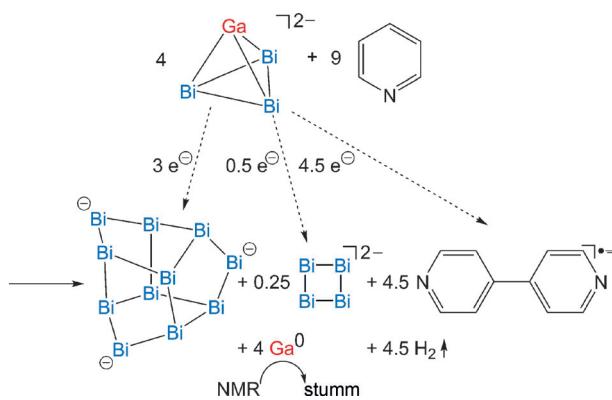
Zudem verringert sich die Ausdehnung der Elektronendichte innerhalb der Clusterorbitale mit steigender Käfiggröße beim Übergang von P nach Bi; umgekehrt wird die Elektronendichte in dieser Richtung mehr auf die E<sup>15</sup>-E<sup>15</sup>-Kontakte und freie Elektronenpaare konzentriert. Das lässt sich gut am Beispiel des 4d<sub>z2</sub>-artigen Clusterorbitals in Abbildung 2 nachvollziehen, bei dem die Elektronendichte entlang P-Bi von den acht dreibindigen E<sup>15</sup>-Atomen und Intracalusterbindungen allmählich zu den p-AOs der zweibindigen Atome hin verschoben wird. Ein Vergleich der elektronischen Situation in anderen Pentel-Polyanionen – einschließlich der für E<sup>15</sup>=Bi bisher unbekannten [E<sup>15</sup><sub>7</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen – bestätigt diese Beobachtungen: Die Situation ist für alle Homologe ähnlich, mit abnehmender Delokalisierungstendenz der Elektronen bei steigender Ordnungszahl; wir nehmen daher an, dass auch andere Bismut-Polyanionen, z.B. „[Bi]<sub>7</sub><sup>3-</sup>“ oder strukturell verwandte Oligomere, prinzipiell herstellbar und isolierbar sein sollten, sofern sich geeignete Synthesewege oder Synthesebedingungen finden.

Im vorliegenden Fall waren offenbar zwei Voraussetzungen günstig für die Bildung und Gewinnung der Verbindung mit [Bi<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen: erstens die Gegenwart eines milden Oxidationsmittels, und zweitens die Gegenwart des kristallisationsfördernden Kations [K([2.2.2]crypt)]<sup>+</sup>. Die Bildung des Produkts bedurfte dennoch einer genaueren Studie, um zu klären, was mit den Gallium-Atomen des Edukts geschehen war, und um die Rolle aller beteiligten Reaktanten zu verstehen.

Das <sup>71</sup>Ga-NMR-Spektrum einer frischen Lösung von [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>(GaBi<sub>3</sub>)·en<sup>[7]</sup> in [D<sub>5</sub>]Pyridin weist zunächst ein Signal bei -662.04 ppm auf, was die Anwesenheit des Anions in Lösung belegt (Abbildung S4). Nach 3 h Reaktionszeit und Filtration des Gemisches ist das Signal verschwunden, was darauf hindeuten könnte, dass elementares Gallium zusammen mit dem Rückstand abgetrennt wurde (siehe Experimentelles). Demnach ging mit der Bildung des [Bi<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>-Anions ein intramolekularer Redoxprozess einher, der zu einer mittleren formalen Oxidationsstufe von -(<sup>3</sup>/<sub>11</sub>) an den Bismutatomen führte, die in der Ausgangsverbindung formal ungeladen waren, und zu Ga<sup>0</sup>-Atomen, die in [GaBi<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> eine formale Ladung von -2 trugen.

Man kann anhand der Zahl der von Gallium- auf Bismut-Atome übertragenen Elektronen eine stöchiometrische Reaktionsgleichung aufstellen. Zur Bildung eines [Bi<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>-

Anions sind mindestens vier [GaBi<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Moleküle vonnöten, die insgesamt acht Elektronen zur Verfügung stellen würden – fünf mehr als für das Anion in **1** erforderlich. Folglich müssen weitere Spezies an dem Prozess beteiligt gewesen sein, von denen eine das per Einkristallstrukturanalyse nachgewiesene [Bi<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion des Nebenprodukts [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>(Bi)<sup>[12]</sup> ist. Unter der Annahme, dass – entsprechend der Ausbeuten –  $\frac{1}{4}$  Äquivalent dieses Anions neben einem Äquivalent von [Bi<sub>11</sub>]<sup>3-</sup> entsteht, wäre der Verbleib von 3.5 der acht Elektronen geklärt. Für die übrigen 4.5 Elektronen, die pro Formeleinheit noch aufgenommen werden müssen, scheint die plausibelste Erklärung eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Pyridin zu sein, genauer mit 4,4'-Bipyridin, dessen Bildung unter Freisetzung von H<sub>2</sub> mittels GC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung nach Kristallisation von **1** nachgewiesen wurde (Abbildungen S13–S15). In der Tat ist die Reduktion von Bipyridin unter elektrochemischen Bedingungen literaturbekannt,<sup>[31]</sup> und die Dimersierung von Pyridin mit nachfolgender Reduktion unter Bildung eines Bipyridin-Radikalions und Wasserstoff war kürzlich von Sevov und Mitarbeitern als Begleiterscheinung bei der Bildung des heterometallischen Clusteranions [Bi<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> aus [Bi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> in Pyridin postuliert worden.<sup>[20a]</sup> Obgleich der Nachweis des Bipyridin-Anions in entsprechenden Reaktionslösungen bisher nicht gelang, fielen mitunter Salze des Radikalions in kristalliner Form an, was dessen Existenz zweifelsfrei belegte.<sup>[20a]</sup> Da nicht zu erwarten war, dass das Radikal den GC-MS-Bedingungen standhält, fehlt in unserer Studie hierfür noch immer ein direkter Beweis; die Annahme passt jedoch gut zu der für die Bildung der Titelverbindung ganz offensichtlich notwendigen Anwesenheit von Pyridin (siehe unten), was sich am besten mit dessen (elektroneutraler) Reaktion zu 4,4'-Bipyridin plus H<sub>2</sub> und der Rolle des organischen Produkts als Elektronenakzeptor erklären lässt. Schema 1 fasst die Ausführungen in Form eines Vorschlags für die Bildung des ungewöhnlichen polycyclischen Bismut-Polyanions zusammen.



**Schema 1.** Vorschlag für ein mögliches Reaktionsschema zur Bildung des Anions in **1** durch Elektronentransfer von der Ausgangsverbindung auf Bismut-Aggregate und Pyridin. Die Rolle des 4,4'-Bipyridins als Elektronenakzeptor neben der Reduktion von Bismut-Atomen konnte noch nicht analytisch nachgewiesen werden; es scheint aber die plausibelste Erklärung für die offenbar essentielle Verwendung von Pyridin als Reaktionsmedium zu sein.<sup>[20a]</sup>

Um abzuklären, ob die beobachteten und vermuteten Redoxprozesse bei der Bildung von  $[Bi_{11}]^{3-}$  tatsächlich die Kombination des genannten binären Anions mit dem gewählten Lösungsmittel erfordert, führten wir eine Serie weiterer Reaktionen unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen durch. Hierbei kamen als Startmaterialien zum Einsatz: a)  $[K([2.2.2]crypt)]_2(Bi_2)^{[18]}$  oder  $[K([2.2.2]crypt)]_2(Bi_4)^{[12]}$ , also  $[Bi_2]^{2-}$  oder  $[Bi_4]^{2-}$  anstelle von  $[GaBi_3]^{2-}$ ; b)  $[K([2.2.2]crypt)]_2(InBi_3)\cdot en$ , also  $[InBi_3]^{2-}$  anstelle von  $[GaBi_3]^{2-}$ ; c)  $[K([2.2.2]crypt)]_2(Sn_2Bi_2)\cdot en$ , also  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  anstelle von  $[GaBi_3]^{2-}$ . Des Weiteren haben wir d) Reaktionen in Dimethylformamid (DMF) anstelle von Pyridin durchgeführt. Während bei der Reaktion in DMF (Fall d) die bekannte Phase  $[K([2.2.2]crypt)]_2(Bi_4)^{[12]}$  als einkristallines Produkt anfiel, wurde in den anderen Fällen entweder die Ausgangsverbindung zurückgewonnen (a), oder es fielen schwarze, pulverförmige Mischungen nicht-kristalliner  $K_xBi_x$ -Phasen ( $x \leq 4$ ) neben elementarem In (b) oder Sn (c) an, wie sich mittels EDX-Analysen zeigen ließ. Bei keiner der Reaktionen kam es zur Bildung eines kristallinen Feststoffs mit  $[Bi_{11}]^{3-}$ -Anionen, was die obigen Ausführungen stützt.

Wir interessierten uns zudem dafür, ob man die bei der Reaktion freigesetzten Gallium-Atome wohl mit einem Donorliganden abfangen könnte und gaben dem Reaktionsgemisch das N-heterocyclische Carben (NHC) 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden (TMPI) zu. Als erstes ließ sich ebenfalls ein Verschwinden des  $^{71}Ga$ -NMR-Signals der Vorstufe beobachten, und sowohl die Titelverbindung als auch das Nebenprodukt wurden in einkristalliner Form erhalten. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung (Abbildungen S5 und S6) weisen beide nach 2 h Röhren und Filtration einen zweiten Signalsatz auf, der deutlich verschobene Signale für das Carben-Kohlenstoffatom (147.0 ppm und 183.5 ppm) neben dem Signal des freien TMPI (242.1 ppm) enthalten. Zudem finden sich im ESI-Massenspektrum dieser Reaktionslösung (Abbildung S7) einige Peaks, die auf Organogallium-Spezies hindeuten; einer davon ließe sich dem  $Na^+$ -Addukt von  $[Ga=TMPI]^-$  zuordnen (Abbildung S8).

Ob die zusätzlichen NMR-Signale tatsächlich von einer Wechselwirkung zwischen Gallium- und Carben-Kohlenstoffatomen herrühren, wurde durch Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen möglicher Spezies,  $[(Bi_3Ga)-TMPI]^{2-}$  (**A**),  $[Ga=TMPI]^-$  (**B**),  $[py-Ga-TMPI]^-$  (**C**),  $[TMPI-Ga=TMPI]^-$  (**D**),  $[H_2Ga-TMPI]^-$  (**E**) und  $[H_3Ga\leftarrow TMPI]$  (**F**), mittels DFT-Methoden sowie durch Berechnung der betreffenden  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen (Abbildung S9 und Tabelle S4) untersucht; die Werte, die für **C** und **D** ermittelt wurden, stimmen herbei recht gut mit den experimentell bestimmten überein.

Interessanterweise haben Krossing und Mitarbeiter kürzlich die Kristallstruktur des Salzes des verwandten, stabilen Kations  $[Ga(IPr)_2]^+$  ( $IPr = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})imidazol-2\text{-yliden}$ ) bestimmt, demnach ein zweifach oxidiertes Analogon von **D** (mit anderem NHC).<sup>[32]</sup> Die Frage, ob die um zwei Elektronen reichere Spezies auch stabil wäre, lässt sich vor dem Hintergrund umfassender quantenchemischer Untersuchungen von Frenking und Mitarbeitern positiv beantworten, die vorschlugen, dass die zu **D** isoelektronische

Carbodicarben-Familie mit formal nullwertigem Kohlenstoff stabil sein sollte,<sup>[33]</sup> was kurz darauf durch erste Synthesen von Bertrand und Mitarbeitern bestätigt wurde.<sup>[34]</sup> In der Zwischenzeit wurden sowohl theoretische<sup>[35]</sup> als auch experimentelle<sup>[36]</sup> Arbeiten mit qualitativ identischen Ergebnissen auf die schwereren Tetrel(0)-Homologe erweitert – erstere auch auf die negativ geladenen Analoga der Gruppe 13, allerdings mit Imidazolium-basierten NHCs. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass solche Spezies auch experimentell zugänglich sein könnten.

Zusammenfassend präsentieren wir hier nicht nur eine unerwartete Titelverbindung, sondern tragen auch zu der Diskussion bei, ob und wie ein Syntheseprotokoll auf isolable Ausgangsverbindungen übertragbar ist. In künftigen Arbeiten werden wir Reaktionen diverser binärer Anionen mit weiteren (element-)organischen Verbindungen, inklusive verschiedener N-heterocyclischer Carbene und Phosphine mit ausgeprägter Donor-/Akzeptor-Charakteristik, durchführen, um systematisch Aktivierungs- und Abbauprozesse der tetraedrischen  $P_4^-$  oder  $As_4^-$ -Analoga zu studieren.

## Experimentelles

Allgemein: Alle Arbeiten wurden unter Ar-Atmosphäre (Schlenk-Technik oder Glovebox) und Lichtausschluss durchgeführt. Alle Lösungsmittel kamen getrocknet, frisch destilliert und unter Ar-Atmosphäre aufbewahrt zum Einsatz.  $[2.2.2]crypt$ <sup>[10]</sup> (Merck), Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl; vor Verwendung mehrfach mit Hexan gewaschen) und 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinchlorid (Sigma Aldrich, 95 %) wurden 13 h im Vakuum getrocknet.  $[K([2.2.2]crypt)]_2(GaBi_3)\cdot en$  wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[10]</sup>

Synthese von **1**: Eine Lösung von  $[K([2.2.2]crypt)]_2(GaBi_3)\cdot en$  (153 mg, 0.1 mmol) in 4 mL Pyridin wurde 3 h kräftig gerührt, dann durch eine Standard-Glasfritte filtriert und vorsichtig mit 4 mL Toluol überschichtet. Die alternative Synthese von **1** in Gegenwart von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliniumchlorid (TMPI-Cl) erfolgte ausgehend von einer Lösung von TMPI-Cl (34.2 mg, 0.1 mmol) und Natriumhydrid (2.9 mg, 0.12 mmol) in 4 mL Pyridin, die kräftig gerührt wurde. Nach Abschluss der  $H_2$ -Entwicklung (~1 h) wurde die Reaktionslösung durch eine Standard-Glasfritte auf  $[K([2.2.2]crypt)]_2(GaBi_3)\cdot en$  (153 mg, 0.1 mmol) filtriert und die Mischung erneut kräftig gerührt. Nach 3 h wurde erneut filtriert und vorsichtig mit 4 mL Toluol überschichtet. In beiden Fällen entstanden innerhalb von 3 Tagen an der Wand des Schlenk-Gefäßes schwarze Nadeln von  $[K([2.2.2]crypt)]_3(Bi_{11})\cdot 2py\cdot tol$  (**1**) in 14–15 % Ausbeute (5.7 mg,  $1.50 \cdot 10^{-6}$  mol). Das Produkt enthielt in geringen Anteilen einen zweiten Polymorph von **1** mit gleicher Zusammensetzung, aber schlechterer Kristallqualität (**1a**, siehe Hintergrundinformationen). Semiquantitative energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verschiedener Kristalle bestätigte die Zusammensetzung von **1** und **1a**. Details und weitere analytische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Einkristallstrukturanalyse: Einkristallstrukturanalysen an **1** und **1a** erfolgten mit Diffraktometern von Bruker (D8 Quest) oder STOE (IPDS 2T) bei 100 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  nm). Details sind der Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Die Strukturlösungen erfolgten mit Direkten Methoden, die Verfeinerungen über die Methode kleinster Fehlerquadrate gegen  $F^2$  unter Verwendung der Programme SHELXS-97 und SHELXL-2013.<sup>[11]</sup> CCDC-972755 (**1**) und 937466 (**1a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim

Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/)  
data\_request/cif erhältlich.

Quantenchemische Methoden: DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Turbomole<sup>[23]</sup> unter Verwendung des Becke-Perdew-86-(BP86)-Funktionalen,<sup>[24]</sup> mit def2-TZVP-Basisätzen<sup>[25]</sup> und entsprechenden Auxiliarbasen<sup>[26]</sup> zur Entwicklung der Coulomb-Matrix durchgeführt. Für Sb- und Bi-Atome kamen effektive Kernpotentiale (ECP-28 bzw. ECP-60)<sup>[27]</sup> zum Einsatz. Gegenionen wurden mittels COSMO unter Verwendung der Default-Parameter simuliert.<sup>[28]</sup>

Gaschromatographie-Massenspektrometrie: Das Gaschromatographie-Elektronenionisations-Massenspektrum (GC-MS) wurde an einem Agilent 5973N-System aufgenommen.

Gaschromatographie: Der gaschromatographische H<sub>2</sub>-Nachweis wurde am Max-Planck-Institut für Terrestrische Mikrobiologie mit einem Gaschromatographen GC-8A von Shimadzu (Injektionstemperatur 180°C, Säulentemperatur 80°C, 150 kPa Durchflussdruck) durchgeführt. Der Gaschromatograph wurde mit Standardgasen (Messer Griesheim, 2.0 ppm H<sub>2</sub>) kalibriert.

Eingegangen am 3. Dezember 2013,  
veränderte Fassung am 27. Januar 2014  
Online veröffentlicht am 26. März 2014

**Stichwörter:** Bismut · Lösungsmittelleffekte · N-heterocyclische Carbene · P<sub>4</sub>-Aktivierung · Zintl-Anionen

- [1] Neuere Arbeiten und Übersichtsartikel: a) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283; b) B. M. Crossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4161; c) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178; Pioneering work: d) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082.
- [2] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
- [3] Neuere Übersichtsartikel: a) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; b) D. Pugh, A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610; c) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348.
- [4] a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052.
- [5] a) S. Heinl, E. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastrorilli, V. Gallo, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10887; b) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600; c) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529.
- [6] a) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286; b) F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968; c) F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, Z. Anorg. Allg. Chem. **2011**, *637*, 859; d) R. Ababei, J. Heine, M. Holynska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295.
- [7] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383.
- [8] a) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6435; b) F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 955; c) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 960; d) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *133*, 14168; e) F. Lips, M. Holynska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181; f) B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589; g) R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13544.
- [9] a) F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581; b) M. W. Hull, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7720; c) F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2706; d) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320; e) M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, *313*, 817; f) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630; g) S. Scharfe, T. F. Fässler, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1265.
- [10] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860; b) siehe Lit. [9b]; [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan.
- [11] a) G. W. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *A64*, 112; b) Absorptionskorrektur mittels SADABS V2012/1, Bruker AXS Inc. 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719–1173, USA, **2012**; c) Absorptionskorrektur mittels X-RED und X-SHAPE in X-Area 1.43, STOE & Cie GmbH, Hilpertstraße 10, D64295 Darmstadt.
- [12] a) A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537; b) A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482.
- [13] T. F. Fässler, *Struct. Bonding* **2011**, *140*, 91.
- [14] [P<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>: a) W. Wichelhaus, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104; b) H.-G. von Schnerring, W. Hönlle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243; c) N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1107; d) N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023; e) N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833; f) N. Korber, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155; g) D. Knittel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 965; h) F.-R. Dai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2007**, *26*, 45; i) N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681.
- [15] [As<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>: a) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036; b) H.-G. von Schnerring, M. Somer, G. Kliche, W. Hönlle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 13; c) F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 467; d) T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135; e) A. C. Reber, A. Ugrinov, A. Sen, M. Qian, S. N. Khanna, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 305.
- [16] [Sb<sub>11</sub>]<sup>3-</sup>: a) U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *91*; b) J. Zhai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2011**, *30*, 1091; c) F. García, R. J. Less, V. Naseri, M. McPartlin, J. M. Rawson, M. S. Tomas, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2008**, 859; d) see ref. [15d].
- [17] a) V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263; b) C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206; c) S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4641; d) J. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 1059.
- [18] a) L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838; b) F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10251.
- [19] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1.
- [20] a) J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885; b) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147; c) L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091; d) K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1056.

- [21] a) Y.-Z. Ye, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, *27*, 75; b) H.-G. Von Schnerring, D. Fenske, W. Honle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 679; c) K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 115.
- [22] a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507; b) S. Shimada, J. Maruyama, Y.-K. Choe, T. Yamashita, *Chem. Commun.* **2009**, 6168.
- [23] TURBOMOLE Version 6.2, (c) TURBOMOLE GmbH 2011. TURBOMOLE ist eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe 1989–2007, TURBOMOLE GmbH seit 2007.
- [24] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [25] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [26] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [27] a) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173; b) H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767.
- [28] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 799.
- [29] a) S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296; b) J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300; c) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [30] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graphics Modell.* **1997**, *15*, 301.
- [31] C. V. Krishnan, C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5617.
- [32] A. Higelin, S. Keller, C. Görhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4941.
- [33] a) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273.
- [34] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210; b) O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057; c) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5491.
- [35] N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593.
- [36] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004.