

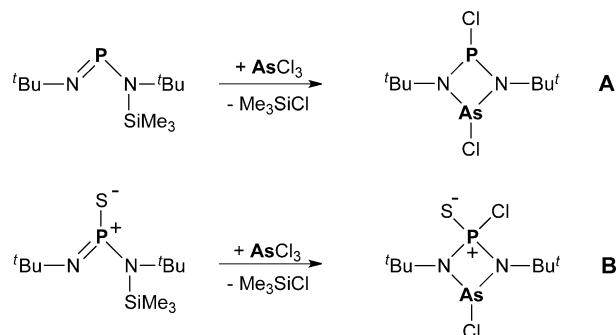
Ein gemischtes Arsen-Phosphor-zentriertes Biradikaloid**

Alexander Hinz, Axel Schulz* und Alexander Villinger

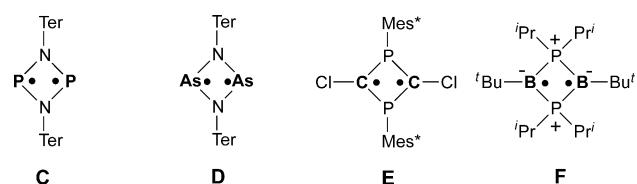
Abstract: Singulett-Biradikaloide der Hauptgruppenelemente wurden in den letzten 20 Jahren gründlich untersucht, insbesondere Derivate des Cyclobutan-1,3-diyls. Jedoch sind in jedem der bekannten Beispiele die Radikalzentren äquivalent. Daher wollten wir ein gemischtes Dipniktadiazandiyli herstellen, in dem P und As den Radikalcharakter tragen. Um das Ziel zu erreichen, musste zunächst das Dichlorcycloarsaphosphadiazan $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})_2\text{AsCl}]$ synthetisiert werden. Durch Chloridabstraktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})_2\text{AsCl}]$ wurde das cyclische Kation $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})_2\text{AsCl}]^+$ erhalten, während die Reduktion mit Magnesium zum Arsa-phosphadiazandiyli $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})_2\text{As}]$ führte.

1,3-Dichlor-1,3-diphospho-2,4-diazane, $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$, sind literaturbekannt und wurden bereits 1894 erstmalig erwähnt, als Michaelis und Schroeter die Reaktion von Anilin ($\text{R} = \text{Ph}$) mit Phosphortrichlorid untersuchten.^[1] Seitdem wurde die Reaktivität dieser Verbindungen ausführlich aufgeklärt.^[2-4] Die Chemie der schweren Homologen, Arsen, Antimon und Bismut, ist weit weniger fortgeschritten. Beispielsweise wurde über die Herstellung des Dichlorcyclo-dibismadiazans, $[\text{ClBi}(\mu\text{-NR})_2]$, erst 2010 berichtet.^[5] Genauso sind Untersuchungen zu gemischten Cyclodipniktadiazanen selten,^[4] und es gibt kein vollständig charakterisiertes Beispiel.^[6] Scherer und Schnabl berichteten über die Synthese eines Cyclo-1-arsa-3-phospho-2,4-diazans (**A**, Schema 1),^[7] wie auch über das zweite bekannte Beispiel eines N_2AsP -heterocyclischen Systems, das über ein Arsen(III)- und ein Phosphor(V)-Zentrum verfügt (**B**, Schema 1).^[8]

Im Rahmen unseres Interesses an kleinen cyclischen Molekülen, die ausschließlich aus Gruppe-15-Elementen aufgebaut sind, konnten wir kürzlich kationische Gruppe-15-Heterocyclen^[9-11] und Singulett-Biradikaloide, nämlich Dipniktadiazandiyli und Diarsadiazandiyli (**C** und **D**, Schema 2), herstellen.^[12,13] Es sind einige andere Singulett-Biradikaloide bekannt, und insbesondere die Verbindungen, die von Cyclobutandiyli abgeleitet sind, wurden gründlich untersucht, seit Niecke et al. $[(\mu\text{-CCl})\text{PMes}^*]_2$ (**E**, $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_2$) und Bertrand et al. $[(\mu\text{-B}^{\bullet}\text{Bu})\text{P}^{\bullet}\text{Pr}_2]_2$ (**F**,



Schema 1. Von Scherer et al. hergestellte Cycloarsaphosphadiazane.^[7,8]



Schema 2. Ausgewählte bekannte Biradikaloide mit identischen Radikalzentren.

Schema 2) isolieren konnten.^[14,15] Ausführliche Informationen zu Biradikalen^[16-24] und kleinen anorganischen Heterocyclen wurden kürzlich in Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[6,25,26]

Um ein gemischtes (heteroatomares) Biradikaloid, das 1-Arsa-3-phospho-2,4-diazan-1,3-diyli, $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{As}]$, mit unterschiedlichen Radikalzentren zu erhalten, musste zunächst der präparative Zugang zu einem sterisch überfrachteten 1,3-Dichlorcyclo-1-arsa-3-phospho-2,4-diazan, $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2\text{AsCl}]$, gefunden werden, das dann mit Magnesium reduziert werden kann, um das Biradikaloid $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2\text{As}]$ zu erhalten. Darüber hinaus war es von Interesse, durch Zugabe von Lewis-Säure, ein Chloridion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2\text{AsCl}]$ zu abstrahieren, um die Bildung eines Phosphenium- oder Arsenium-Ions zu erreichen.

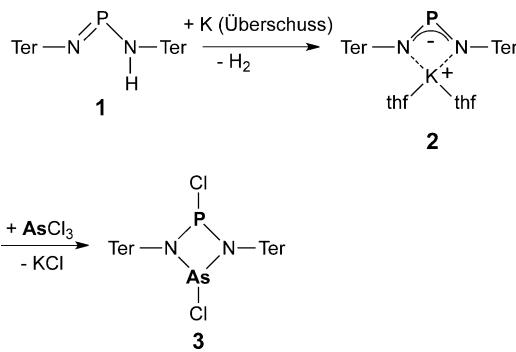
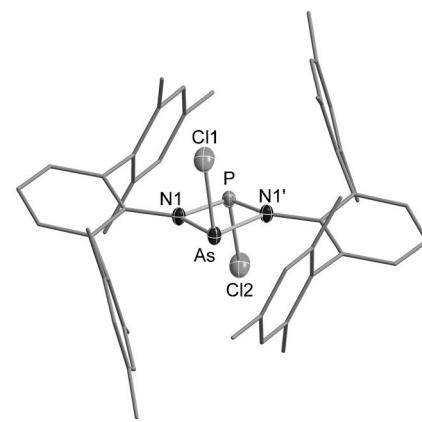
Reduktion des 1,3-Dichlorcyclodiphosphadiazans ($[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$) mit Magnesium führt nur zur Bildung des Biradikaloids, wenn sterisch anspruchsvolle Reste wie Terphenyl (maximaler Kegelwinkel $\Theta_{\text{max}} = 232^\circ$) oder Hypersilyl (210°) eingesetzt werden, um Dimerisierung zu verhindern, die für kleinere Reste wie *tert*-Butyl (160°) oder Dimethylphenyl (199°) gefunden wurde.^[27] Daher fiel die Wahl des Substituenten für das Zielmolekül $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2\text{AsCl}]$ auf Terphenyl (Schema 3, $\text{R} = \text{Ter} = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$). Da das Terphenyl-substituierte Aminoiminophosphoran **1** leicht zugänglich ist,^[28] wurde das entsprechende Kaliumsalz des Bis(terphenylimino)phosphids (**2**)^[29] in der Reaktion

[*] A. Hinz, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger

Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

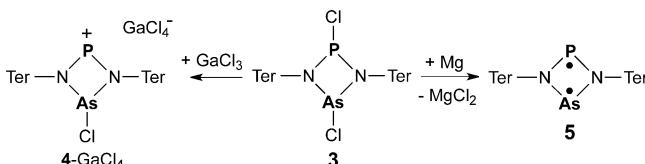
Prof. Dr. A. Schulz
Abteilung Materialdesign
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

** Die Autoren danken der DFG für finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408639> zu finden.

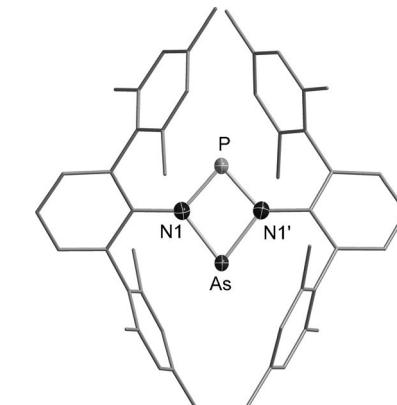
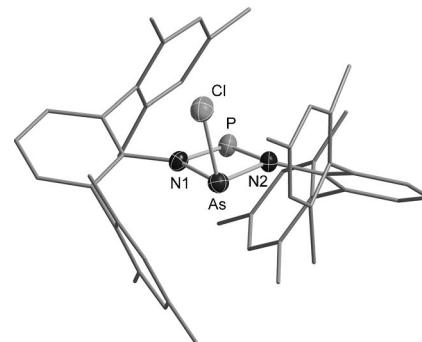
Schema 3. Synthese von **2** ausgehend von **1**.

mit AsCl_3 eingesetzt, um mit der Eliminierung von KCl über eine starke Triebkraft zu verfügen. Wie die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, führt diese Reaktion zu einer Mischung des cyclischen *cis*- (10 %, 243 ppm; vgl. 226 ppm in $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2]$) und *trans*-Isomers (90 %, 269 ppm; vgl. 264 ppm in $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2]$) von $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2\text{AsCl}]$ (**3**). Die Bildung der intermediären offenkettigen Spezies $\text{Ter-N-P-N(Ter)-AsCl}_2$ konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Isomere von **3** wurden zudem durch DFT-Rechnungen auf dem pbe1pbe/6-31G(d,p)-Niveau berechnet, wobei herauskam, dass das *cis*-Isomer das energetisch günstigste ist. Das *trans*-Isomer ist um 1.3 kJ mol^{-1} weniger stabil und das offenkettige Isomer um 38.0 kJ mol^{-1} .^[29]

Chloridabstraktion von **3** durch Galliumtrichlorid führt in nahezu quantitativer Ausbeute zur Bildung des roten Phospheniumsalzes (**4-GaCl₄**) (Schema 4). ^{31}P -NMR-Spektrosko-

Schema 4. Synthese von **4** und **5**.

pie (385 ppm; vgl. 366 ppm für P^+ und 204 ppm für P-Cl in $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})\text{P}]^+$)^[9] und die Festkörperstrukturanalyse (Abbildung 1) belegen, dass das Chloridion selektiv vom Phosphoratom abstrahiert wird, sodass das Phosphenium- und nicht das Arseniumion gebildet wird. Darüber hinaus wird im Festkörper ein kurzer As-Cl-Abstand gefunden ($2.170(2) \text{ \AA}$; vgl. $2.2605(7)$ in $[(\mu\text{-NTer})\text{AsCl}]_2$). Offensichtlich kann die positive Ladung am P^+ durch Delokalisation der freien Elektronenpaare (LP) am Stickstoff in unbesetzte p-Atom-orbitale des P^+ besser stabilisiert werden als am hypothetischen As^+ , was auch durch eine NBO-Analyse untermauert wird. Diese formale Hyperkonjugation von p-LP(N)→p-AO(P) ist für den signifikanten π -Bindungscharakter entlang der N-P-N-Einheit (siehe unten) verantwortlich. Weiterhin gibt es keinen Austausch des Chlorid-Ions zwischen P und As innerhalb des viergliedrigen Rings in Lösung, der auf der NMR-Zeitskala beobachtet werden könnte, was in Übereinstimmung mit Berechnungen ist, die das Phospheniumkation

Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** (oben), **4⁺** (Mitte) und **5** (unten). Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit (173 K).

$[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})\text{P}]^+$ als um 42.3 kJ mol^{-1} begünstigter gegenüber dem Arsenium-Kation $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})\text{As}]^+$ darstellen. Durch einen Überschuss an Halogenid-Abstraktionsreagens GaCl_3 wird das Digallatianion $[\text{Cl}_3\text{Ga-Cl-GaCl}_3]^-$ gebildet und nicht das Dikation.

Im Anschluss an die Halogenidabstraktion war es von Interesse aufzuklären, ob die Reduktion von **3** a) überhaupt zu dem erwarteten Biradikaloid führt und b) wenn ja, zu höherer Spindichte am As-Atom führt. In der Tat führt die Reduktion von **3** in guten Ausbeuten (82 %) zum Arsaphosphadiazandiy **5**. Die Reaktion kann visuell verfolgt werden, da sich die Farbe der Reaktionslösung von blassgelb (der Farbe des Ausgangsstoffs **3**) zu tief rotviolett ändert.

Violette Kristalle von **5** werden schnell gelb, sobald Spuren von Wasser oder Sauerstoff zugegen sind. Wie auch **3** und **4** kann Biradikaloid **5** prinzipiell in großem Maßstab hergestellt werden und ist thermisch bis über 200 °C stabil. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ohne Schmelzen auf ($T_{\text{Zers.}}: \mathbf{2}$ 226, **3** 235, **4** 214 und **5** 210 °C). Hier wollen wir uns auf Verbindung **5** konzentrieren, die das erste heteroatomare Biradikaloid repräsentiert. ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist nicht besonders gut geeignet, um den Reduktionsprozess zu verfolgen und zwischen **3** (cf. $\delta^{[31]\text{P}} = 243$ *cis*-Isomer, 269 ppm *trans*-Isomer) und **5** (269 ppm) zu unterscheiden, da Resonanz bei nahezu der gleichen Frequenz auftritt. UV/Vis-spektroskopische Messungen zeigten zwei starke Banden bei 550 und 376 nm (λ_{max}) in Übereinstimmung mit zeitabhängigen DFT-Rechnungen. Diese Banden sind geringfügig hypsochrom verschoben verglichen mit $[(\mu\text{-NTER})\text{As}]_2$ (560, 378 nm), dennoch ist die wahrgenommene Farbe dieselbe. Die Bande bei 560 nm röhrt von einem $\pi_{\text{Ph}}\text{-}\pi_{4\text{ring,in-plane}}^*$ -Übergang (HOMO-1 → LUMO+1) her, während die Absorption bei 376 nm durch einen $\pi_{4\text{ring}}\text{-}\pi_{4\text{ring}}^*$ -Übergang (HOMO → LUMO, Abbildung 2) verursacht wird.

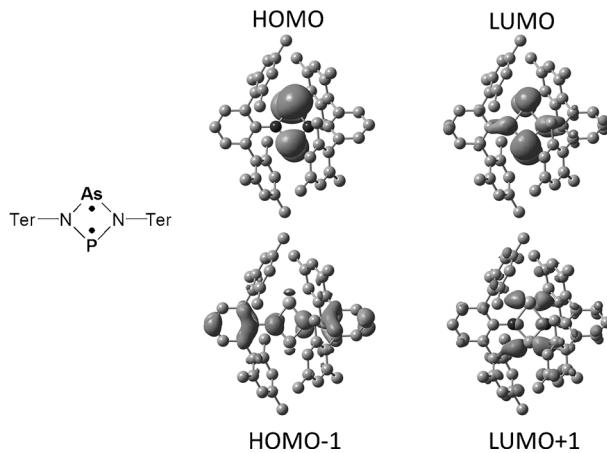


Abbildung 2. Molekülorbitale von **5**.

Röntgenbeugungsexperimente an Kristallen aus den in Schema 4 aufgeführten Substanzen belegen die Bildung des ersten heteroatomaren Biradikaloids **5** (Abbildungen 1 und 2). **5** kristallisiert isotyp zu $[(\mu\text{-NTER})\text{E}]_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$) in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das markanteste Strukturmerkmal ist der planare N_2PAs -Heterocyclus in Form eines Drachenvierecks mit zwei äquivalenten P-N - (1.714(3), vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ \AA}$)^[30] und As-N -Bindungslängen (1.889(2), vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.92 \text{ \AA}$), die nur geringen Doppelbindungscharakter aufweisen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.74 \text{ \AA}$) und gut mit den für $[(\mu\text{-NTER})\text{E}]_2$ gefundenen Bindungslängen übereinstimmen ($\text{E} = \text{P: } 1.716(1)$, $\text{E} = \text{As: } 1.867(2) \text{ \AA}$).^[12]

Interessant ist der Vergleich der transannularen $\text{As}\cdots\text{P}$ -Abstände von **5** (2.790(2) Å), der wesentlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.65 Å), aber größer als die Summe der Kovalenzradien (2.32 Å) ist, mit denen von **3** und **4** (Tabelle 1): Unter den drei berücksichtigten Spezies (**3**, **4** und **5**) verringert sich der transannulare Abstand gering-

Tabelle 1: Experimentelle Details der Verbindungen **3**, **4** und **5** und zum Vergleich von **C** und **D**.

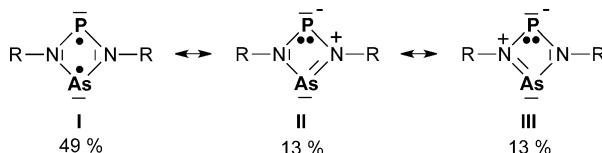
	3 ^[b]	4 ^[c]	5	C	D
T_{dec} [°C]	235	214	210	224	245
$\delta^{[31]\text{P}}$	242.9	385.1	268.8	276.4	–
	268.8				
$\text{E}\cdots\text{E}$ [Å] ^[a]	2.768(8)	2.762(2)	2.790(2)	2.619(1)	2.884(1)
N-P [Å]	1.698(9)	1.650(4)	1.714(3)	1.715(1)	–
		1.668(4)		1.718(1)	
N-As [Å]	1.904(4)	1.952(4)	1.889(2)	–	1.863(2)
		1.939(4)			1.857(2)
N-P-N [°]	85.2(3)	87.9(2)	83.2(2)	80.5(1)	–
N-As-N [°]	74.3(1)	72.6(2)	74.1(1)	–	78.5(1)

[a] $\text{E} = \text{As}$ und P für **2**, **4**, und **5**; $\text{E} = \text{P}$ für **C** und $\text{E} = \text{As}$ für **D**. [b] Aufgrund von Lagefehlordnungen wurde der P-Cl -Abstand auf 2.111(9) Å festgelegt, $d(\text{As-Cl}) = 2.27(1) \text{ \AA}$. [c] $d(\text{As-Cl}) = 2.170(2) \text{ \AA}$.

fügig bei Chloridabstraktion vom Dichloroarsaphosphadiazan **3** und vergrößert sich bei der Reduktion. Es ist erwähnenswert, dass die metrischen Parameter der NPN- und NAsN-Einheiten von **5** denen der homoatomaren Biradikaloide **C** und **D** ähneln (Schema 2, Tabelle 1). Dennoch werden kleine Veränderungen festgestellt: Der NPN-Winkel ist etwas aufgeweitet (83.2 vs. 80.5°), während der NAsN-Winkel etwas spitzer gefunden wird (74.1 vs. 78.5°). Weiterhin fällt eine vergleichbare Aufweitung des transannularen Abstands verglichen mit der Summe der Kovalenzradien auf (**5**: 16%, **C**: 18% und **D**: 19%), weshalb eine ähnliche Reaktivität erwartet werden kann.

Der Biradikalcharakter von **5** kann auch aus Berechnungen zur Elektronenstruktur (UHF, CASSCF(2,2); MO, NAO, NOON) abgeleitet werden. Besonders geeignet sind dafür die Koeffizienten der dominanten Wellenfunktionen von Multi-Reference-CASSCF(2,2)-Rechnungen, die zwei wesentliche Beiträge zur Cl -Wellenfunktion im ^1A -Zustand aufweisen: $\Phi(^1\text{A}) = 0.93 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2\rangle - 0.37 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_4^2\rangle$.^[29] Ein gutes Maß für den Biradikalcharakter ist $\beta = 2 \cdot c_1^2 / (c_1^2 + c_2^2)$,^[31] welches sich auf 0.28 (28%) für **5** beläuft (vgl. $[(\mu\text{-NTER})\text{P}]_2$ (25%) und $[(\mu\text{-NTER})\text{As}]_2$ (32%)). Darüber hinaus belegen die Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale (HOMO: 1.407 und LUMO: 0.593) klar das Vorliegen eines offensichtlichen Singulett-Biradikaloids.^[32] Die Grenzorbitale von **5** sind hauptsächlich auf dem viergliedrigen Ring lokalisiert (Abbildung 2), wobei das HOMO ein primär transannular antibindend und das LUMO ein transannular bindendes Orbital ist. Ein auffälliger Unterschied zu den zuvor bekannten homoatomaren Biradikaloide ist, dass durch den Bruch in der Symmetrie durch die unterschiedlichen Radikalzentren **5** größere HOMO-Koeffizienten am As- als am P-Atom aufweist. Andererseits besitzt das LUMO größere Koeffizienten am Phosphor-Zentrum.

Die Analyse der natürlichen Bindungssorbtionaldaten (NBO)^[33] ergibt große negative Partialladungen für beide N-Atome ($-1.18 e$), wohingegen das P-Atom eine große positive Ladung ($+1.04 e$) und das As-Atom eine geringfügig kleinere positive Ladung ($+0.98 e$) trägt. Jedoch tritt starke Polarisierung hauptsächlich im σ -Bindungssystem auf, im Gegensatz dazu zeigt das π -Bindungssystem Besetzungszah-



Schema 5. Lewis-Formeln (aus 698 Strukturen) der Modellverbindung **5** mit $R = \text{Ph}$ mit ihren Gewichtungen im Resonanzschema.

len in Übereinstimmung mit Lewis-Formel **I** in Schema 5 ($2p\pi(\text{N}) = 1.74$, $3p\pi(\text{P}) = 1.10$ und $4p\pi(\text{As}) = 1.16 e$; $\Sigma p\pi = 5.74 e$). Die natürliche Resonanztheorie (NRT)^[34] wurde eingesetzt, um die wichtigsten Lewis-Formeln und ihr Gewicht im Resonanzschema zu ermitteln. Die führenden Resonanzstrukturen besitzen sechs π -Elektronen im viergliedrigen Ring mit einer Bindung vom Dewar-Typ zwischen dem P- und As-Atom und jeweils einem freien Elektronenpaar an den N-Atomen (Lewis-Formel **I** in Schema 5). Interessanterweise besitzen die dipolaren Strukturen **II** und **III**, die wesentlich weniger bevorzugt sind, die negative Ladung am P-Atom und ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der N-As-N-Einheit. Rechnungen zur Aromatizität des N_2PAs -Heterocyclus ergaben einen NICS(0)-Wert von -5 ppm (vgl. $-6 [\text{E}(\mu\text{-NTer})]$, $\text{E} = \text{P, As}$), was ebenfalls die Existenz eines aromatischen Systems mit sechs π -Elektronen untermauert. Die berechnete ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) besitzt einige charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Radikalzentren (Abbildung 3): Wie er-

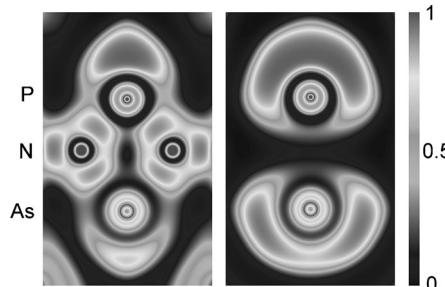
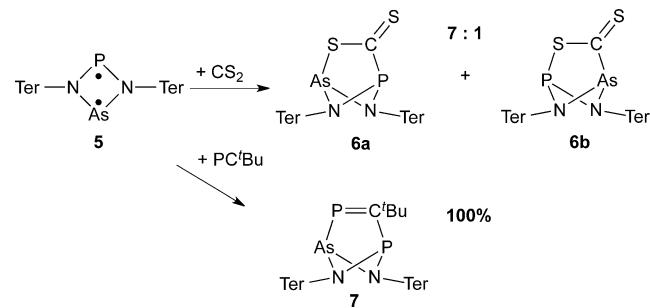


Abbildung 3. ELF-Darstellung in der N_2PAs -Ebene (links) und senkrecht dazu (rechts).

wartet sind die N-As-Bindungen stärker polarisiert als die N-P-Bindungen. Darüber hinaus sind die freien Elektronenpaare von P und As deutlich unterschiedlich. Die ELF-Fläche des Phosphor-Elektronenpaares ist bananenförmig mit einem Maximum in der Ebene des N_2PAs -Heterocyclus. Im Gegensatz dazu besitzt die ELF zwei Maxima über und unter der N_2PAs -Ebene für das freie Elektronenpaar des As. Daher sollte die Reaktivität der beiden Radikalzentren unterschiedlich sein, was für folgende Reaktionen mit a) CS_2 und b) dem Phosphaalkin $^3\text{Bu-CP}$ ausgenutzt wurde, wobei bemerkenswerte Regioselektivität festgestellt werden konnte. Die Umsetzung des Biradikaloids **5** mit CS_2 führte zur Bildung der [2.1.1]bicyclischen Spezies **6a** und **6b** im Verhältnis 7:1, wobei die Bildung der P-C- und As-S- gegenüber der P-S- und As-C-Bindung deutlich bevorzugt ist (Schema 6, siehe Hintergrundinformationen). Vollständige Regioselektivität



Schema 6. Aktivierung kleiner Moleküle mit Doppel- oder Dreifachbindung durch **5** mit regioselektiver Produktbildung.

wurde in der Reaktion von $^3\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ mit **5** beobachtet, wobei ausschließlich das P-C- und As-P-gebundene Additionsprodukt **7** gebildet wurde (Schema 6, siehe Hintergrundinformationen).

Der synthetische Zugang zu cyclischen Heterodipniktadiazanen über das Kaliumsalz des Bis(terphenylimino)phosphids war erfolgreich, wodurch eine große Bandbreite cyclischer Interpniktogenverbindungen, $\text{R}_2\text{N}_2\text{E}_1\text{E}_2\text{Cl}_2$ ($\text{E} = \text{Gruppe-15-Element}$), zugänglich gemacht wurde. Von diesen konnten das entsprechende Kation und die reduzierte Spezies für $\text{E} = \text{P, As}$ erzeugt werden. Wir berichteten über das erste Biradikaloid mit unterschiedlichen Radikalzentren, Biradikaloid **5**, das durch die Reduktion des entsprechenden Dichloroarsaphosphadiazans leicht zugänglich ist. Da die Reaktivität derjenigen anderer Biradikalide ähnelt, können die neuen Verbindungen nützliche Bausteine für die Synthese heteroatomarer Käfigverbindungen sein. Da die Koeffizienten an den Radikalzentren nicht äquivalent sind, besitzt **5** eine bemerkenswerte Regioselektivität für Folgereaktionen. Diese Arbeit illustriert daher eine interessante Verknüpfung der Hauptgruppen-Heterocyclenchemie mit der Chemie der Biradikalide. Es wird erwartet, dass der präparative Zugang zur Einführung unterschiedlicher Pniktogen-Radikalzentren in Heterocylen auf weitere neue Kombinationen von Hauptgruppenelementen ausgeweitet werden kann, und damit Reaktivitäten, grundlegende Eigenschaften und die Anwendung in der Synthese näher untersucht werden können.

Eingegangen am 28. August 2014,
veränderte Fassung am 30. September 2014
Online veröffentlicht am 17. November 2014

Stichwörter: Arsen · Biradikale · Heterocyclen · Phosphor · Synthese

- [1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 490–497.
- [2] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650–664.
- [3] G. Briand, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 237–254.
- [4] S. G. Calera, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5055.
- [5] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7575–7577; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7737–7740.
- [6] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7815–7880.

- [7] G. Schnabl, O. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31B*, 143–146.
- [8] O. J. Scherer, N.-T. Kulbach, W. Glaessel, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 652–656.
- [9] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568.
- [10] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [11] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–8091; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8211–8215.
- [12] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [13] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [14] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [15] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [16] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–16165.
- [17] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [18] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3802–3804; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3932–3934.
- [19] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184.
- [20] S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17610–17616.
- [21] M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540–6541.
- [22] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6418–6421; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6518–6521.
- [23] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [24] a) P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285–8290; b) C. Schrenk, A. Kubas, K. Fink, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7273–7277; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7411–7415.
- [25] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [26] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [27] A. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, 2183–2192.
- [28] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 261–271.
- [29] Die Hintergrundinformationen beinhalten Details zur Synthese und Charakterisierung aller Verbindungen und zu den Berechnungen.
- [30] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [31] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5736–5739; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5848–5851.
- [32] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, G. M. Chaban, K. R. Glaesemann, J. Stevens, W. C. Gonzalez, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4199–4207.
- [33] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [34] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.