

Diskrete Magnesiumhydrid-Aggregate: ein kationischer $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ -Cluster, stabilisiert durch einen NNNN-Makrocyclus**

Daniel Martin, Klaus Beckerle, Silvia Schnitzler, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron und Jun Okuda*

Professor Richard R. Schrock zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Große Magnesiumhydrid-Aggregate $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H}_{12})(\mu_3\text{-H}_6)]\text{[A]}_2$ ($(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H} = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan; $\text{A} = \text{AlEt}_4$, AlnBu_4 , $\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4$) wurden schrittweise aus Alkylkomplexen $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})\text{R}_3]$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{Bu}$) und Phenylsilan in Gegenwart von zusätzlichen Mg^{II} -Ionen synthetisiert. Das zentrale Magnesiumatom ist wie in festem $\alpha\text{-MgH}_2$ vom Rutil-Typ oktaedrisch von sechs Hydriden koordiniert. Weitere Koordination zu sechs Magnesiumatomen führt zu einer Unterstruktur mit sieben eckenverknüpften Oktaedern, ähnlich einer hexagonalen Schicht von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Durch Protonolyse in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurde dieser Cluster zu dem vierkernigen Dikation $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu\text{-H})_2(\text{DME})]_2\text{[A]}_2$ abgebaut.

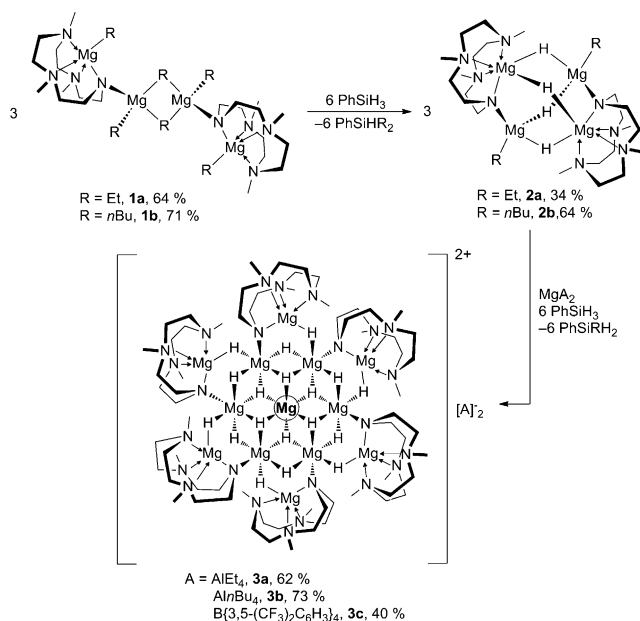
Festes Magnesiumhydrid MgH_2 ist ein potenzieller Energieträger, da es Wasserstoff reversibel speichern kann (7.6 Gew.-%).^[1] Allerdings ist festes MgH_2 thermodynamisch stabil ($T_{\text{dec}} \geq 284^\circ\text{C}$) und zeigt eine langsame Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff.^[2] Theoretische Studien zeigen, dass die zur Wasserstoffdesorption erforderliche Temperatur um 100 K niedriger sein sollte, wenn die Partikelgröße ausgehend vom Festkörper bis zu kleinen Clustern $(\text{MgH}_2)_n$ mit $n \leq 19$ reduziert ist.^[3] Bestätigt wurde dies kürzlich von Harder et al. für definierte Magnesiumhydrid-Cluster mit $n \leq 10$, die mit β -Diketiminat (nacnac) stabilisiert sind.^[4]

Molekulare Magnesiumhydride sind selten, da Schlenk-Gleichgewichte leicht zu unlöslichem salzartigem MgH_2 mit hoher Gitterenergie ($\Delta H = 2709 \text{ kJ mol}^{-1}$) führen.^[5] Im Jahr 1992 berichtete Michalczuk über Magnesiumhydrid-Aggregate unbekannter Größe, die in Donorlösungsmitteln löslich sind.^[6] Die ersten molekularen Magnesiumhydride $[\text{Mg}_2\text{M}_2$ -

$(\text{NiPr}_2)_4(\mu\text{-H})_2(\text{Toluol})_x]$ ($\text{M} = \text{Na}$, $x = 0, 2$; K , $x = 2$) wurden von Mulvey et al. im Jahr 2002 beschrieben.^[7] Die Verwendung von nacnac-Derivaten als Liganden führte zur kontrollierten Synthese von ein-,^[8] zwei-,^[9] vier-^[4,10] und achtkernigen^[11] Clustern. Der Amido-Hydrido-Cluster $[\text{Mg}_4(\text{IPr})_2(\mu\text{-H})_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{IPr} = 1,3$ -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) wird durch einen N-heterocyclischen Carbenliganden stabilisiert.^[12]

Durch Einsatz des monoanionischen Amidotriamin-Liganden Me_3TACD ($(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H} = \text{Me}_3[12]\text{janeN}_4 = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)^[13] vom L_{3+1}X -Typ ist es uns nun gelungen, molekulare Magnesiumhydrid-Cluster aufzubauen und ihre Eigenschaften zu studieren (Schema 1). Die Magnesiumalkylkomplexe $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})\text{R}_3]_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, **1a**; $n\text{Bu}$, **1b**), die aus $(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H}$ und 2 Äquivalenten $[\text{MgR}_2]$ in THF zugänglich sind, reagierten mit einem Äquivalent Phenylsilan zu den gemischten Alkyl-Hydrido-Komplexen $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu\text{-H})_2\text{R}]_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, **2a**; $n\text{Bu}$, **2b**).

Die Löslichkeit von **2a** ist in Standardlösungsmitteln sehr niedrig, aber das lösliche n -Butyl-Derivat **2b** lieferte zuverlässige NMR-Spektren. ^1H -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen ein breites Singulett bei δ 3.25 ppm für drei nicht-



Schema 1. Synthese von Me_3TACD -stabilisierten Clustern.

[*] D. Martin, Dr. K. Beckerle, S. Schnitzler, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. L. Maron
Université de Toulouse et CNRS, INSA, UPS, CNRS; UMR 5215 LPCNO
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)

[**] Wir danken dem Exzellenzcluster RWTH Aachen „Tailor-Made Fuels from Biomass“ und „SusChemSys“ für finanzielle Unterstützung. L.M. ist Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411612> zu finden.

äquivalente, an Magnesium gebundene Hydride.^[12] Die Me_3TACD - und Alkyl-Liganden führen zu zwei Signalsätzen und deuten auf eine dynamische Struktur in Lösung hin, was an den Schlenk-Gleichgewichten unter Beteiligung der Hydride und $n\text{Bu}$ -Liganden liegt.

Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen zeigen, dass **2a** und **2b** trotz der unterschiedlichen Löslichkeit ähnliche Molekülstrukturen aufweisen. Im Ethylderivat **2a** liegt kristallographische C_2 -Symmetrie mit einer C_2 -Achse durch die Wasserstoffatome H2 und H3 vor (Abbildung 1). Die Struk-

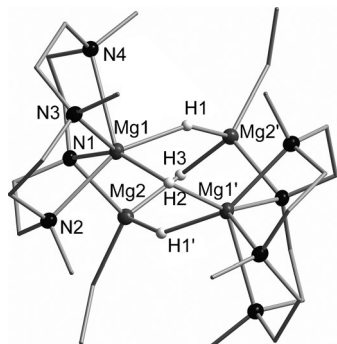


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu_2\text{-H})_2\text{Et}]_2$ (**2a**). Versetzungsparameter sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome des $\text{Mg}_4\text{H}_4\text{N}_2$ -Kerns gezeigt.

turen enthalten einen zum Adamantan-Gerüst ähnlichen $\text{Mg}_4\text{H}_4\text{N}_2$ -Kern. Über ähnliche Gerüste wurde für verwandte Magnesiumhydride berichtet.^[4,12] Die Amidofunktionen der beiden Me_3TACD -Liganden (N1 und N1') verbrücken zwei Magnesiumatome. Anders als bei den übrigen gemischten Alkyl-Hydrid-Verbindungen mit NN-verbrückten Bis-β-diketiminat-Liganden, wie $[\text{Mg}_4(\text{NN})_2\text{H}_2(n\text{Bu})_2]$ ^[4a] ergab die weitere Reaktion mit im Überschuss vorliegendem Silan ein unlösliches gelbes Material.

Höchst bemerkenswert ist, dass neutrales **2a** oder **2b** in Gegenwart von Magnesiumaluminat oder -borat MgA_2 ($\text{A} = [\text{AlEt}_4]$, $[\text{AlnBu}_4]$, $[\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$) mit Phenylsilan reproduzierbar zu dikationischen Aggregaten der Zusammensetzung $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H})_{12}(\mu_3\text{-H})_6]\text{A}_2$ ($\text{A} = [\text{AlEt}_4]$ (**3a**), $[\text{AlnBu}_4]$ (**3b**), $[\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$ (**3c**)) reagierten. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden über die Röntgenbeugung an Einkristallen von **3b** und **3c** ermittelt (Abbildung 2).

Sie enthalten das Dikation $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H})_{12}(\mu_3\text{-H})_6]^{2+}$ mit kristallographischer C_7 -Symmetrie. Das zentrale $[\text{Mg}(\mu_3\text{-H})_6\text{Mg}_6(\mu_2\text{-H})_6]^{2+}$ -Kernfragment ist planar (größte Abweichung von der mittleren Ebene aus den sieben Mg-Atomen: 0.0708(6) Å) und ähnelt Polyoxometallclustern^[14] $[\text{Mg}_7(\text{OR})_{12}]^{2+}$ vom Anderson-Typ, bei denen Alkoxo- anstelle von Hydrido-Liganden vorliegen.^[15] Die „ Mg_7H_{12} “-Einheit in **3** lässt sich daher als ein Ausschnitt aus einer Schicht in der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Struktur (Brucit) ansehen. Offensichtlich ist auch die Beziehung zwischen diesem Fragment und der Struktur von festem metallischem Magnesium, das in hexagonaler Symmetrie kristallisiert: die $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ -Abstände

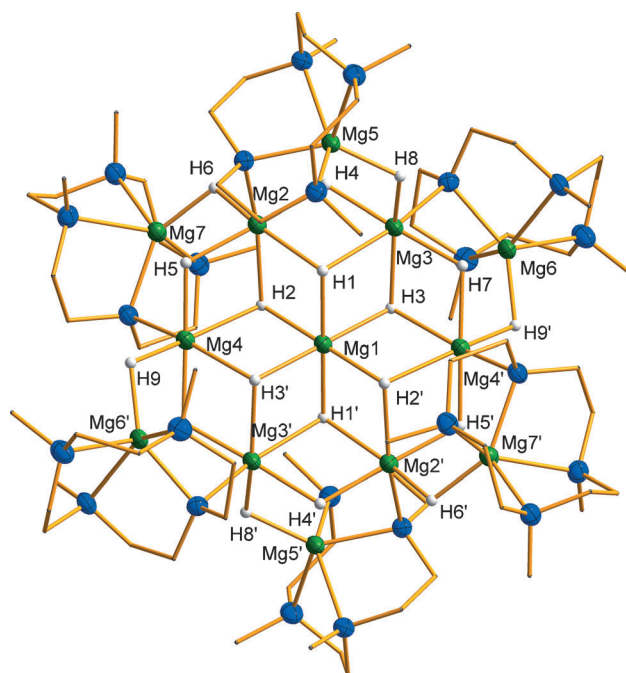


Abbildung 2. Molekülstruktur des kationischen Clusters $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H})_{12}(\mu_3\text{-H})_6]^{2+}$ in **3c**. Versetzungsparameter sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Anion weggelassen; nur die Wasserstoffatome des $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ -Kerns sind gezeigt.

von 3.1722(14)–3.2102(14) Å in **3c** sind vergleichbar zu denen von 3.17 Å innerhalb einer Schicht von Magnesiummetall. Dieses zentrale Fragment wird von einer Schale aus sechs „ $\text{Mg}(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H}$ “-Einheiten umgeben, die über $\mu\text{-H}$ - und $\mu\text{-N}$ -Bindungen koordiniert sind. Die äußeren Magnesiumzentren sind abwechselnd oberhalb und unterhalb der zentralen Mg_7 -Ebene angeordnet, was zur nichtkristallographischen $C_{3i}(S_6)$ -Symmetrie führt. Dies ergibt drei unterschiedliche Umgebungen für die Magnesiumatome, wie es bei den Aluminiumatomen im strukturell verwandten Nanocluster $[\text{Al}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{12}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_6]^{3-}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ beobachtet worden ist.^[16] Das zentrale Atom Mg1 ist von sechs Hydridliganden oktaedrisch koordiniert, was formal zu einer $[\text{MgH}_6]^{4-}$ -Einheit führt. In der zweiten Koordinationssphäre schließen sich sechs oktaedrisch koordinierte Atome an, sowie in der Peripherie sechs Magnesiumatome, die an ein Hydrid und an vier Stickstoffatome eines Me_3TACD -Liganden gebunden sind. Die beträchtliche Clustergröße äußert sich im Abstand zwischen den äußeren symmetrieverwandten Mg-Atomen von 9.986(2)–10.008(2) Å. Eine Ansicht entlang der $\bar{3}$ -Achse (Abbildung 2) zeigt, dass das $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ -Fragment von der hexagonal dicht gepackten Struktur des Magnesiummetalls abgeleitet ist, aber nicht vom $\alpha\text{-MgH}_2$ (Rutil-Typ), was für Cluster mit mehr als 19 Mg-Atomen vorausgesagt wird.^[3] Die Geometrie des Liganden ist für die Stabilisierung des Metallhydrid-Clusters ideal geeignet (siehe Abbildung S25 in den Hintergrundinformationen).

Die ^1H -NMR-Spektren von **3b** bestätigen, dass die Struktur in Lösung intakt bleibt. Der Cluster **3b** zeigt drei getrennte breite Singulets für die Hydrido-Liganden, was mit

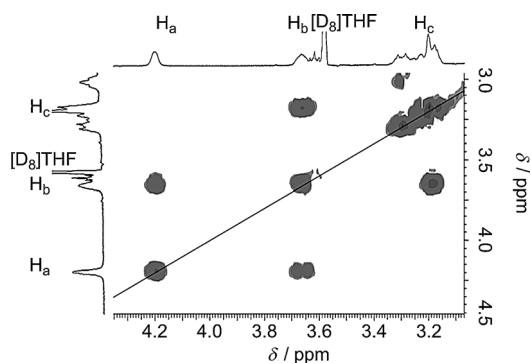
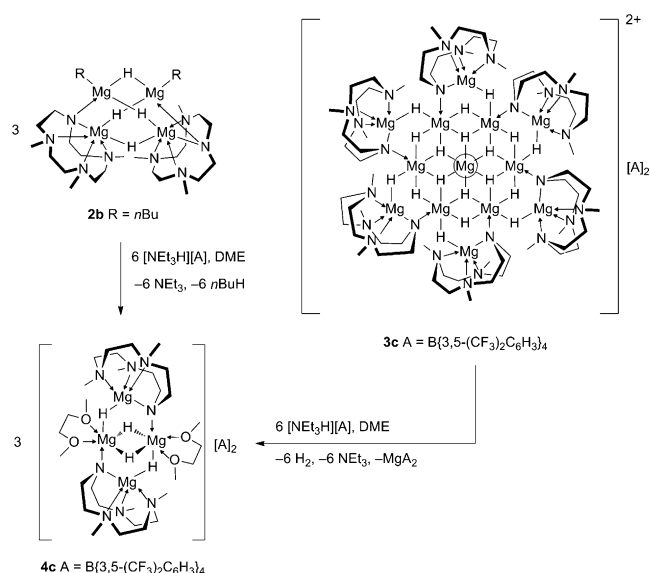


Abbildung 3. ^1H - ^1H -COSY-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (400 MHz, 25°C), das die drei Hydrid-Signale in **3b** bei δ 4.20, 3.66 und 3.18 ppm zeigt.

den drei Koordinationsarten für die symmetrieäquivalenten Hydride übereinstimmt. Ein ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 3) zeigt für H_b (Signal bei δ 3.66 ppm) eine Kopplung mit H_a (bei δ 4.20) und H_c (bei δ 3.18 ppm). Im Unterschied zu dem früher beschriebenen Mg_8H_{10} -Cluster $[\text{Mg}_8(\text{PARA})_3\text{H}_{10}]$, bei dem sogar bei 100°C H-H-Kopplungen (4–5 Hz) beobachtet wurden,^[11] zeigt der kationische $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ -Cluster keine definierte Feinstruktur (nicht einmal bei -80°C). Der Ligand zeigt keine Symmetrie und liefert getrennte ^{13}C -NMR-Signale für jedes Kohlenstoffatom im Rückgrat.

Die in DFT-Rechnungen (B3PW91/6-311++G**(Mg), 6-31G**(übrige Atome)) optimierten Werte für die kationischen Aggregate in **3** stimmen gut mit denen aus der Kristallstrukturanalyse überein. Die Mg-H-Bindungslängen und die Mg...Mg-Abstände wurden auch gut reproduziert (siehe die Hintergrundinformationen). NBO-Rechnungen auf dem Niveau zweiter Ordnung zeigen keine nennenswerten direkten Mg...Mg-Wechselwirkungen, decken aber signifikante Beiträge aus Mg-H...Mg-Bindungen mit einer mittleren Bindungsenergie von $40\text{--}50\text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Wiberg-Indizes von 0.29 zwischen jedem verbrückenden Wasserstoffatom und den entsprechenden zwei Magnesiumzentren belegen eine $3c,2e^-$ -Mg-H-Mg-Bindung. Es ist bekannt, dass solche Wechselwirkungen Lanthanoidhydrid-Cluster stabilisieren.^[13c,f]

Protonolyse von **2b** mit 2 Äquivalenten der schwachen Brønsted-Säure $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$ in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan (DME) ergab das dikationische $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu\text{-H})_2(\text{DME})_2][\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$ (**4c**). Das Kation **4c** wurde auch aus **3c** durch Protonierung mit 6 Äquivalenten $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$ unter Freisetzung von Diwasserstoff gebildet (Schema 2). Röntgenbeugungsexperimente zeigen zwei $[\text{MgH}(\text{Me}_3\text{TACD})\text{MgH}]^+$ -Einheiten, die über kristallographische Inversionssymmetrie in Beziehung stehen (Abbildung 4). Das Fragment „ $\text{Mg}_2\text{-(Me}_3\text{TACD)H}_2$ “ ist vom „ $\text{Mg}_{13}\text{H}_{18}$ “-Nanocluster abgeleitet. Kantenverknüpfte Magnesiumoktaeder in **4c** (Mg_2 , Mg_2') bilden die zweite Koordinationsschale in **3c**. Die entsprechende fünffache Koordination von Mg_1 (Mg_1') in **4c** liegt für die Magnesiumatome in der Peripherie von **3c** vor. Alle vier Metallatome von **4c** liegen innerhalb einer Ebene. Diese Struktur kann als inverser Kronenether angesehen werden,



Scheme 2. Synthese von **4c**.

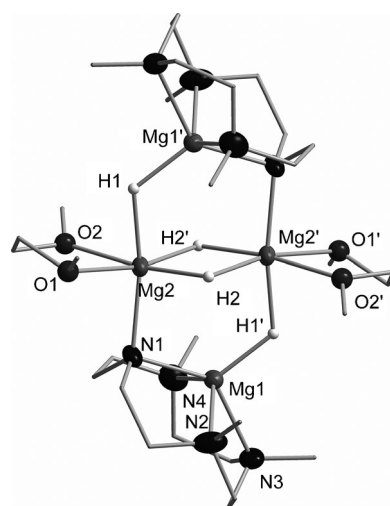


Abbildung 4. Struktur des molekularen Kations $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu_2\text{-H})_2(\text{DME})_2]^{2+}$ in **4c**. Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome des Mg_4H_4 -Kerns gezeigt.

der die beiden Hydride H_2 wie in $[\text{M}_2\text{Mg}_2(\text{NiPr}_2)_4(\mu_2\text{-H})_2(\text{Toluol})_x]$ ($\text{M} = \text{Na}$, $x = 0, 2$; $\text{M} = \text{K}$, $x = 2$) stabilisiert.^[7] Verwandte Strukturen sind für Magnesiumchlorid- und Magnesiumalkoxidcluster bekannt.^[17] Eine DFT-Rechnung von **4c** reproduzierte die Struktur (siehe die Hintergrundinformationen).

DSC-Messungen an **3c** und **4c** zeigten einen exothermen Übergang, der von einer sichtbaren Gasentwicklung begleitet ist, wenn das Experiment, wie von Harder et al. beschrieben, in einem volumenreduzierten NMR-Rohr durchgeführt wurde.^[4] Die dikationische Spezies $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})(\mu_2\text{-H})_2][\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$ (**4c**) zersetzt sich bei 197°C und somit bei etwas höherer Temperatur als das neutrale vierkernige Magnesiumhydrid $[\text{Mg}_2(\text{DIPP-nacnac})\text{H}_2]_2$ (175°C).^[4] Das große Aggregat $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H})_{12}]^{2+}$

$(\mu_3\text{-H})_6[\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4\}_2$ (**3c**) zersetzte sich bei 234 °C, einer höheren Temperatur als die von Harder untersuchte Verbindung $[\text{Mg}_8(\text{PARA})_3\text{H}_{10}]$ (200 °C).^[11] Die höhere Zersetzungstemperatur von **3c** stimmt mit berechneten Voraussetzungen überein,^[11] obwohl die Clustergröße nicht der einzige Faktor sein mag, der die Zersetzungstemperatur beeinflusst. ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt, dass Diwasserstoff den Hauptanteil des entwickelten Gases ausmacht; Ethylen wird ebenfalls gebildet. Versuche, die festen Zersetzungsprodukte zu charakterisieren, waren nicht erfolgreich. Der Rückstand war unlöslich in Standardlösungsmitteln.

Zusammenfassend haben wir die schrittweise Bildung des bislang größten molekularen Magnesiumhydrid-Clusters beschrieben, der dreizehn Magnesiumatome enthält: $[\text{Mg}_{13}(\text{Me}_3\text{TACD})_6(\mu_2\text{-H})_{12}(\mu_3\text{-H})_6]\text{A}_2$ ($\text{A} = [\text{AlEt}_4]$ (**3a**), $[\text{AlnBu}_4]$ (**3b**), $[\text{B}\{1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4\}_2$ (**3c**)). Der NNNN-makrocyclische Ligand stabilisiert das zentrale $[\text{Mg}_7\text{H}_{12}]^{2+}$ -Fragment, dessen Struktur formal vom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) abgeleitet ist und sich daher stark von der im salzartigen MgH_2 unterscheidet. Der Grundbaustein in den kationischen Clustern **3** und **4** ist $[\text{Mg}_2(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H}_2]^+$. Die Verbindungen zersetzen sich bei niedrigen Temperaturen zu Diwasserstoff als MgH_2 , der detaillierte Mechanismus bleibt aber noch aufzuklären.

Stichwörter: Clusterverbindungen · Hydride · Magnesium · Makrocyclische Liganden · Wasserstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4115–4118
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4188–4191

- [1] a) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608–6630; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6732–6757; b) I. P. Jain, C. Lal, A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5133–5144; c) K.-F. Aguey-Zinsou, J.-R. Ares-Fernandez, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 526–543; d) B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 223–234; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 239–250.
- [2] J. F. Stampfer, C. E. Holley, J. F. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3504–3508.
- [3] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16675–16680.
- [4] a) J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8478–8489; b) E. Hevia, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9242–9243; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9410–9411.
- [5] C. M. Stander, R. A. Pacey, *J. Phys. Chem. Solids* **1978**, *39*, 829–832.
- [6] M. J. Michalczyk, *Organometallics* **1992**, *11*, 2307–2309.
- [7] a) D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376–377; b) P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3354–3362; c) D. V. Graham, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Acta Crystallogr. C* **2006**, *62*, m366–m368.
- [8] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [9] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219–9223.
- [10] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14284–14290.
- [11] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4156–4160; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4242–4246.
- [12] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013–4016; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4073–4076.
- [13] a) P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4528–4531; b) D. Martin, J. Kleemann, E. Abinet, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3987–3992; c) H. Kulinna, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9468–9471; d) H. Kulinna, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12462–12472; e) E. Abinet, D. Martin, S. Standfuss, H. Kulinna, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 15014–15026; f) J.-C. Buffet, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7748–7754; g) J.-C. Buffet, J. P. Davin, T. P. Spaniol, J. Okuda, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2253–2257; h) S. Standfuss, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2987–2991; i) M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6920–6921.
- [14] J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850.
- [15] a) M. Linnert, C. Bruhn, H. Schmidt, R. Herzog, D. Steinborn, *Polyhedron* **2008**, *27*, 151–156; b) Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, J. Utako, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 185–188.
- [16] S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, M. Helliwell, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 785–794.
- [17] a) S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1793–1795; b) P. Sobota, J. Utako, K. Sztajnowska, J. Ejfler, L. B. Jerzykiewicz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 235–239.

Eingegangen am 2. Dezember 2014

Online veröffentlicht am 4. Februar 2015