

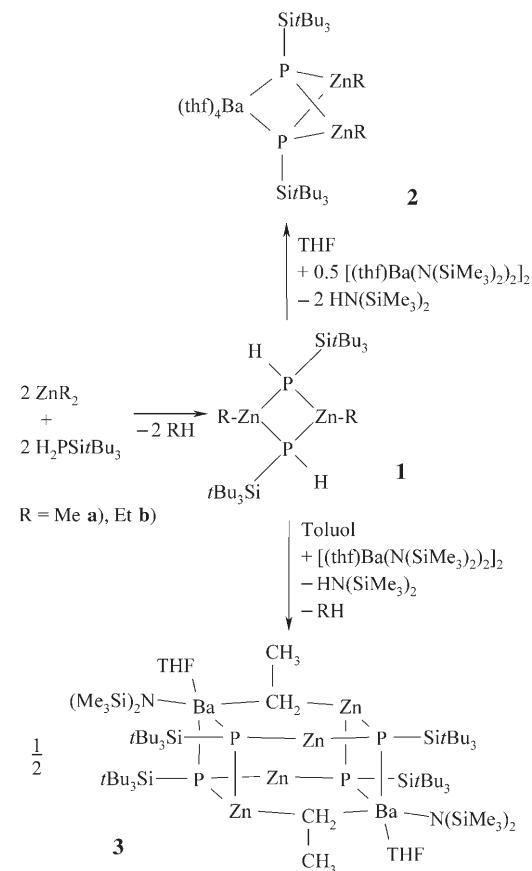
## Aktivierung einer an Zink gebundenen Ethylgruppe durch Bildung eines $Zn-C_{Et}-Ba$ -Fragments und Kristallstruktur von $[(Me_3Si)_2N]Ba(thf)Zn_2(\mu-Et)(\mu_3-PSiBu_3)_2$ mit verbrückenden Ethyl-Substituenten\*\*

Matthias Westerhausen,\* Gerhard Sapelza und Peter Mayer

Die metallorganische Chemie der schweren Erdalkalimetalle wird seit vielen Jahrzehnten erforscht. Trotz enormer Anstrengungen, solche Verbindungen herzustellen und strukturell zu charakterisieren, sind jedoch nur wenige Kristallstrukturen von bariumorganischen Verbindungen bekannt. Bereits vor mehr als 60 Jahren berichteten Gilman und Woods, dass die Zugabe von Diethylzink zu einer stark erhöhten Reaktivität von Dialkylbarium gegenüber Benzonitril führt.<sup>[1]</sup> Bis heute blieben diese bariumorganischen Verbindungen jedoch schlecht charakterisiert, vor allem wegen ihrer Schwerlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln (stark ionische Metall-Kohlenstoff-Bindung), niedrigen Ausbeuten (Nebenreaktionen, Notwendigkeit der Metallaktivierung vor der Reaktion), geringen Reinheit und wegen Reaktionen mit dem Lösungsmittel (Etherspaltungen). In den letzten Jahrzehnten wurden mehrere Herstellungsmethoden entwickelt, um  $\sigma$ -gebundene Alkylbarium-Verbindungen zu synthetisieren,<sup>[2]</sup> und die meisten dieser Derivate enthalten  $\alpha$ -gebundene Aryl-<sup>[3]</sup> und Trialkylsilyl-Gruppen.<sup>[4]</sup> Diese Verbindungen fanden breite Anwendung als Polymerisationsinitiatoren,<sup>[5]</sup> ihre Strukturen konnten aber erst in jüngster Zeit bestimmt werden.<sup>[6,7]</sup> Um Nebenreaktionen zu vermeiden, tragen die Substituenten keine  $\beta$ -Wasserstoffatome. Außerdem wurde für lösungsmittelfreies monomeres Dimethylbarium gemäß Ab-initio-Rechnungen eine gewinkelte Struktur vorhergesagt.<sup>[8]</sup> Zwar beschrieben Cherkasov und Mitarbeiter<sup>[9]</sup> Reaktionen von Diethylbarium mit Vinylalkinen, die Reaktionsprodukte wurden aber erst nach der Hydrolyse identifiziert. Wir stellen hier ein Beispiel für die Aktivierung einer an Zink gebundenen Alkylgruppe durch Wechselwirkung mit einem Bariumatom vor.

Die Reaktion von Dialkylzink mit Tri(*tert*-butyl)silylphosphan in einem äquimolaren Verhältnis ergibt quantitativ

dimeres Alkylzinktri(*tert*-butyl)silylphosphanid (**1**; Schema 1). Die Deprotonierung von **1** in THF nach Zugabe von  $[(thf)Ba(N(SiMe_3)_2)_2]_2$  führt zur Bildung von  $(thf)_4Ba[(RZn)_2(PSiBu_3)_2]$  (**2**) (Metallierungsreaktion). Das Produkt **2** konnte außerdem nach Umsetzen von **1** mit Bariummetall



Schema 1.

in THF isoliert werden (Transmetallierungsreaktion). Wird die Metallierungsreaktion in Toluol und ohne überschüssiges THF durchgeführt, muss sich das Bariumatom intramolekular sterisch absättigen, sodass die Reaktion von **1** ( $R = Me, Et$ ) mit  $[(thf)Ba(N(SiMe_3)_2)_2]_2$  zur Verbindung **3** führt (Schema 1). Der Hauptunterschied zwischen diesen Reaktionen liegt darin, dass bei der Synthese von **2** alle Bis(trimethylsilyl)amido-Gruppen als Deprotonierungsmittel reagieren, während bei der Bildung von **3** zwei Ethyl- und zwei Amidogruppen die Phosphanide deprotonieren. Diese Beobachtung kann durch eine Aktivierung der Ethyl-Substituenten vor der Reaktion erklärt werden. Demnach aktivieren  $Ba-C_{Et}-Zn$ -Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen oder agostische Wechselwirkungen zwischen C-H- $\sigma$ -Bindungen und dem Bariumkation, so wie in **3**, die Ethylgruppe. Anders als bei der Reaktion in Toluol gibt es keine Notwendigkeit für das Auftreten solcher Bindungen in **2**, weil bei einer Reaktionsführung in THF das Bariumatom durch Lösungsmittelmoleküle koordinativ immer abgesättigt bleibt.

Während in **2** die verzerrt oktaedrische Koordinationsphäre des Bariums durch vier THF-Moleküle vervollständigt

[\*] Prof. M. Westerhausen, G. Sapelza  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)  
Fax: (+49) 3641-948-102  
E-mail: m.we@uni-jena.de

Dr. P. Mayer  
Department Chemie und Biochemie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 9, 81377 München (Deutschland)

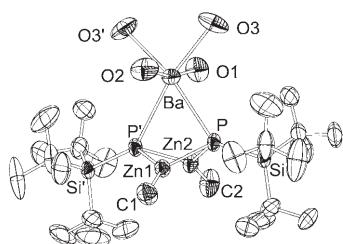
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Förderung.

wird (Abbildung 1), weist das Bariumatom in **3** nur die Koordinationszahl fünf auf. Es wird durch die voluminösen Bis(trimethylsilyl)amido-Gruppen, einen THF-Liganden und die benachbarten P-gebundenen Tri(*tert*-butyl)silyl-Substituenten abgeschirmt (Abbildung 2). Eine am Zinkatom gebun-

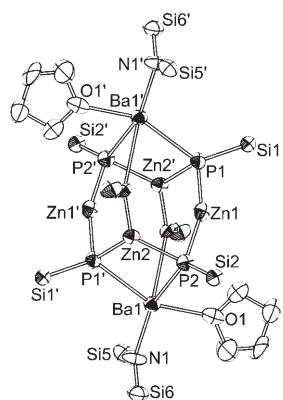
bzw. 299.4(4)/320.0(4) pm beobachtet. In ([18]Krone-6)-Ba(C≡C-SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liegen extrem kurze Ba-C-Bindungen von 285.3(3) pm vor,<sup>[12]</sup> während für (dme)Ba[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(SiMe<sub>2</sub>OMe)]<sub>2</sub> Werte von 304.9(2) pm angegeben werden.<sup>[7]</sup> Die Ba-C-Bindungslängen in **3** liegen im oberen Bereich verglichen mit Molekülen mit  $\pi$ -gebundenen Liganden mit ausgeprägter Ladungsdelokalisation<sup>[13,14]</sup> oder mit „side-on“ koordinierten Alken-Einheiten.<sup>[15]</sup>

Ein Vergleich der Ba-P-Abstände in **3** (323.2(5) und 333.9(5) pm) und **2a** (313.9(1) pm) zeigt, dass die Bindungen in **3** trotz der niedrigeren Koordinationszahl länger sind. Die Ursache hierfür ist der starke räumliche Anspruch der Substituenten. Hingegen sind die Ba-O-Bindungslängen in **2a** und **3** in etwa gleich.

Die Bedeutung einer solchen Aktivierung des Alkylzink-Fragments erkennt man daraus, dass beispielsweise Alkylzinkamide und -phosphanide beständig sind und bevorzugt Amin- und Phosphan-Addukte bilden, statt eine Deprotonierung einzugehen.<sup>[16]</sup> Eine Erhöhung der Reaktivität metallorganischer Verbindungen durch die Bildung von Heterodimetallderivaten ist schon oft beobachtet worden.<sup>[1,17]</sup> Im Molekül **3** bewirken große Substituenten an der Ba-C<sub>Et</sub>-Zn-Einheit mit der am Barium gebundenen Ethylgruppe eine kinetische Stabilisierung, sodass die strukturelle Aufklärung der Verbindung durch Röntgenbeugungsexperimente gelang. Bisher war die Charakterisierung von Verbindungen mit Alkylbarium-Fragmenten auf  $\alpha$ -Phenyl- und  $\alpha$ -Trialkylsilyl-substituierte Derivate oder auf die Identifizierung der Protolyseprodukte beschränkt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das oben beschriebene Strukturmerkmal eine Schlüsselrolle bei der Aktivierung der am Zink gebundenen Alkylgruppen spielt. In THF hingegen bleiben die Erdalkalimetallzentren während der gesamten Reaktion durch Koordination Lewisbasischer Lösungsmittelmoleküle koordinativ gesättigt, weshalb die Alkylzink-Einheit sehr viel unreaktiver gegen H-acide Substrate ist.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **2a**; symmetriäquivalente Atome ( $x$ ,  $0.5-y$ ,  $z$ ) sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die CH<sub>2</sub>-Gruppen der THF-Liganden und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-P 313.9(1), Ba-O1 272.9(6), Ba-O2 269.4(6), Ba-O3 275.1(5), Zn1-P 235.8(1), Zn1-C1 197.5(8), Zn2-P 237.2(1), Zn2-C2 199.3(7), P-Si 220.9(2).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **3**; symmetriäquivalente Atome ( $1-x$ ,  $-y$ ,  $-z$ ) sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Si-gebundenen Alkylgruppen und alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-P1' 323.2(5), Ba1-O1 269(2), Ba1-N1 255(1), Ba1-P2 333.9(4), Si5-N1 167(1), Si6-N1 171(1), Zn1-P2 224.1(5), Zn1-P1 223.8(5), Zn2-P2 242.6(5), Zn2-P1' 242.7(4), Zn2-C49 204(1), P1-Si1 226.7(7), P2-Si2 226.4(6).

dene Ethylgruppe nimmt eine verbrückende Position ein, sodass der zentrale Käfig aus einem verzerrten Ba<sub>2</sub>C<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>-Quader besteht. Die Verzerrungen röhren von der fast trigonal-planaren Umgebung des Zinkatoms her (Winkelsumme 348.8°). Die zweifach koordinierten Zinkatome (Zn1) weisen kurze Zn1-P-Bindungen von 224 pm auf.

Die Ba-C-Bindung in **3** ist mit 337.9(5) pm sehr viel länger als in bereits bekannten Organobarium-Verbindungen; auch die Zn-C-Bindung ist mit 204 pm verhältnismäßig lang. In Zinkaten wie ( $\eta^6$ -Toluol)<sub>2</sub>Bar[Zn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[10]</sup> und seinem Thermolyseprodukt [Ba<sub>4</sub>Zn<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(CHSiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>[11]</sup> werden kürzere Ba-C-Bindungen von 302.8(5)/305.5(5) pm

## Experimentelles

Alle Experimente wurden unter wasserfreiem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und unter Argon destilliert. Die Ausgangsverbindungen H<sub>2</sub>PSiBu<sub>3</sub><sup>[18]</sup> und [(thf)Ba-(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[19]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Wir beschränken unsere präparativen Angaben hier auf diejenigen Komplexe, die kristallographisch charakterisiert wurden. Die in den Elementaranalysen bestimmten Kohlenstoffgehalte sind wegen Carbonatabildung während der Verbrennung zu niedrig.

**2a** (Synthese 1): 0.47 g H<sub>2</sub>PSiBu<sub>3</sub> in 10 mL Toluol wurden mit 1 mL einer 2 M Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt, wobei sich **1a** (Schmp.: 174°C,  $\tilde{\nu}$ (P-H) = 2308 cm<sup>-1</sup>, <sup>31</sup>P-NMR (109.365 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -80°C, AA'XX'):  $\delta$  = -232.4 ppm [<sup>1</sup>J-(P,H) = 257, <sup>2</sup>J(P,P) = 60, <sup>3</sup>J(P,H) = 5, <sup>4</sup>J(H,H) < 1 Hz]) als farbloser Feststoff abschied. Dieser wurde in 5 mL THF gelöst und die Lösung nach Zusatz von 0.6 g [(thf)Ba-(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (1 mmol) in 10 mL THF mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile abdestilliert, und der Rückstand wurde in 3 mL THF aufgenommen. Bei 5°C schieden sich farblose Kristalle von **2a** ab (0.3 mmol, 30%).

**2a** (Synthese 2): **1a** wurde wie oben beschrieben hergestellt und in 5 mL THF gelöst. Nach der Zugabe von Bariummetall (0.17 g, 1.2 mmol) wurde die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und

dann auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt. Bei 5 °C bildeten sich farblose Kristalle von **2a** (0.21 mmol, 21 %). Es konnte kein Schmelzpunkt ermittelt werden; <sup>1</sup>H-NMR (270.166 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = -0.13 (s, ZnCH<sub>3</sub>), 1.34 ppm (s, tBu); <sup>13</sup>C-NMR (100.526 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = -3.5 (ZnCH<sub>3</sub>), 24.4 (s, CMe<sub>3</sub>), 32.4 ppm (s, CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (53.674 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = 26.7 ppm (pseudo-t, AA'X, |J(AX) + J(A'X)| = 25.0 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (109.365 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = -183.8 ppm (s). IR: ν [cm<sup>-1</sup>] = 1495 w, 1479 vs, 1441 w, 1419 vw, 1390 s, 1366 m, 1300 vw, 1260 vw, 1246 vw, 1185 m, 1073 vs, 1005 s, 965 w, 934 w, 867 vw, 844 vw, 819 vs, 727 vw, 694 vw, 671 vw, 628 m, 615 m, 567 w, 508 w, 469 m, 460 m. Elementaranalyse (C<sub>42</sub>H<sub>92</sub>BaO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>, 1047.34 g mol<sup>-1</sup>): ber. C 48.16, H 8.85; gef.: C 47.10, H 8.47.

Kristallstrukturanalyse von **2a**·Toluol:<sup>[20]</sup> C<sub>49</sub>H<sub>100</sub>BaO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>, 1139.54 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, P2<sub>1</sub>/m (Nr. 11), a = 1100.96(8), b = 2543.8(1), c = 1117.98(7) pm, β = 104.984(8)°, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.251 g cm<sup>-3</sup>, μ = 1.558 mm<sup>-1</sup>, λ = 0.71073 Å, T = 200(2) K, 3.8° < 2θ < 51.8°, 5734 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0.072, 3346 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 285 Parameter, wR2 = 0.1010, s = 0.84, min./max. Restelektronendichte -0.44/0.61 e Å<sup>-3</sup>.

3: Zur Synthese von **1b** wurde eine Lösung von 0.47 g H<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>Bu<sub>3</sub> (2.0 mmol) in 15 mL Toluol mit einer 1M Lösung von Diethylzink in Hexan (2.0 mmol, 2.0 mL) versetzt (**1b**: Schmp. 181 °C; ν [P-H] = 2304 cm<sup>-1</sup>; <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol): δ = -231.5 ppm). Die Lösung wurde mit 0.6 g [(thf)Ba(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (1 mmol) versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen des Ansatzes und Aufbewahrung bei 5 °C schieden sich gelbe Kristalle von **3** ab (0.32 mmol, 65 %). Es konnte kein Schmelzpunkt ermittelt werden. <sup>1</sup>H-NMR (270.166 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = 0.32 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.34 (q, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(H,H) = 7.3 Hz), 1.28 (s, tBu), 1.37 ppm (t, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (67.933 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = 5.3 (s, SiMe<sub>3</sub> und ZnCH<sub>2</sub>), 6.0 (s, CH<sub>3</sub>), 24.0 (s, C<sub>q</sub>), 32.1 ppm (t, tBu, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.0 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (109.365 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 20 °C): δ = -245.0 ppm (s). IR: ν [cm<sup>-1</sup>] = 1477 m, 1441 vw, 1415 vw, 1384 m, 1357 vw, 1249 s, 1179 w, 1012 s, 932 s, 876 s, 817 vs, 758 m, 665 w, 603 m, 564 m, 506 m, 479 w, 459 m. Elementaranalyse (C<sub>86</sub>H<sub>186</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>, 2165.2 g mol<sup>-1</sup>): ber. C 45.43, H 8.62, N 1.38; gef.: C 45.43, H 8.62, N 1.45.

Kristallstrukturanalyse von **3**:<sup>[20]</sup> C<sub>86</sub>H<sub>186</sub>Ba<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>, 2165.20 g mol<sup>-1</sup>, triklin, P1 (Nr. 2), a = 1194.19(6), b = 1788.8(1), c = 2711.7(2) pm, α = 90.325(3)°, β = 90.773(3)°, γ = 105.701(3)°, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.290 g cm<sup>-3</sup>, μ = 1.724 mm<sup>-1</sup>, λ = 0.71073 Å, T = 200(2) K, 7.2° < 2θ < 48°, 11723 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0.057, 9248 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 903 Parameter, wR2 = 0.2280, s = 1.10, min./max. Restelektronendichte -1.27/1.65 e Å<sup>-3</sup>.

Ein eingegangen am 1. Juni 2005  
Online veröffentlicht am 7. September 2005

**Stichwörter:** Barium · Bindungsaktivierung · Metallierungsreaktionen · P-Liganden · Zink

- [1] H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 520–522.
- [2] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345–1362; T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036; T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329–367; M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2975–2977; J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761–2774.
- [3] H. Gilman, A. H. Haubein, G. O'Donnell, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 922–926; Z. M. Baidakova, B. I. Nakhmanovich, A. A. Arest-Yakubovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 230, 114–116; K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 577–580; B. I. Nakhmanovich, E. V. Kristal'nyi, R. V. Basova, Z. M. Baidakova, A. A. Arest-Yakubovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, 255, 364–366; R. V.

Basova, Z. M. Baidakova, E. V. Kristal'nyi, B. I. Nakhmanovich, A. A. Arest-Yakubovich, *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 776–778; S. R. Drake, D. J. Otway, *Polyhedron* **1992**, 11, 745–758; M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722–6725; J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics* **2003**, 22, 4933–4937.

- [4] A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4151–4152; M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, 20, 893–899; M. Westerhausen, C. Gückel, S. Schneiderbauer, H. Nöth, N. S. Hosmane, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1959–1961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1902–1904.
- [5] R. Masthoff, H. Wirth, Ger. Patent DD 76975, **1970**; R. R. Smith, S. D. Nielsen, Ger. Patent DE 2202262, **1972**; I. G. Hargis, R. A. Livigni, U.S. Patent US 3966638, **1976**; I. G. Hargis, A. Russell, U.S. Patent US 3965080, **1976**; W. E. Lindesell, F. C. Robertson, I. Soutar, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 115–120; A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, 19, 1325–1332; B. I. Nakhmanovich, Y. G. Urman, A. A. Arest-Yakubovich, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1327–1330; A. A. Arest-Yakubovich, B. I. Nakhmanovich, G. I. Litvinenko, *Polymer* **2002**, 43, 7093–7100.
- [6] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2732–2734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2658–2660; J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1274–1280.
- [7] K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7534–7535.
- [8] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491–497.
- [9] L. N. Cherkasov, G. I. Pis'mennaya, K. V. Bal'yan, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1971**, 7, 2437; L. N. Cherkasov, *Zh. Org. Khim.* **1973**, 9, 15–16; V. N. Cherkasov, L. N. Cherkasov, *Metalloorg. Khim.* **1989**, 2, 314–316.
- [10] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, 20, 893–899.
- [11] M. Westerhausen, C. Gückel, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2736–2739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2666–2668.
- [12] D. C. Green, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365–367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357.
- [13] M. G. Gardiner, C. L. Raston, H. Viebrock, *Chem. Commun.* **1996**, 1795–1796.
- [14] S. Harder, M. Lutz, A. W. G. Straub, *Organometallics* **1997**, 16, 107–113; S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, 16, 225–230.
- [15] H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6335–6338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6208–6211.
- [16] M. G. Davidson, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1989–1990; M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 312, 239–244.
- [17] R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049–1056.
- [18] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 93–95; N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. von R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833–841.
- [19] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96–101; siehe auch: M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157–210.
- [20] CCDC-273568 (**2a**) und -273569 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.