

Selektive Dimetallierung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$: Struktur im Kristall und Umsetzung zu gespannten $[n]$ Metallocarenophanen**

Holger Braunschweig,* Thomas Kupfer und Krzysztof Radacki

Während der letzten 15 Jahre haben gespannte ansa-Komplexe wegen ihrer besonderen Struktur- und Bindungseigenschaften sowie ihrer Reaktivität großes Interesse geweckt.^[1] Üblicherweise ist diese Verbindungsklasse durch stöchiometrische Salzeliminierungsreaktionen zwischen dimetallierten Metallocenen und Elementdihalogeniden zugänglich. Definierte und selektiv dimetallierte Sandwichkomplexe sind daher von wesentlicher Bedeutung für diese Synthese und für die Funktionalisierung von Metallocenen im Allgemeinen. Durch Einsatz von Alkylolithium-Basen in Gegenwart koordinierender Amine wie N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (tmeda) oder N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (pmdta) gelang die zweifache Deprotonierung der homoleptischen Sandwichverbindungen $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}$,^[2] Ru ^[3]), $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ($\text{M} = \text{V}$,^[4] Cr ^[5]) sowie der heteroleptischen Komplexe $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($\text{M} = \text{Ti}$,^[6] V ,^[7] Cr ^[1f]). Abgesehen von den dilithiierten Ferrocenderivaten $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\text{pmdta}$ ^[8] und $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]_3\text{tmeda}$ ^[9] sind strukturell charakterisierte, dimetallierte Metallocene bis heute jedoch äußerst selten. Vor kurzem berichteten Mulvey und Mitarbeiter über die selektive Tetrametallierung von Ferrocen und seinen höheren Homologen,^[10] die synergistische Monodeprotonierung von Bis(benzol)chrom^[11] und die selektive Dimetallierung von Ferrocen.^[12] Alle Komplexe wurden durch Einsatz gemischter Alkalimetall-Magnesiumamid-Basen erhalten und ihre Strukturen im Kristall bestimmt.

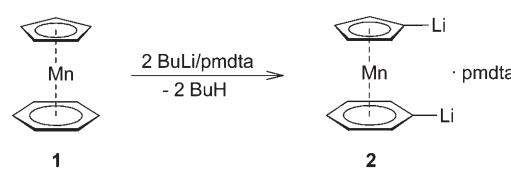
Im Zusammenhang mit unseren jüngsten Studien an gespannten Metallocarenophanen haben wir uns für ansa-Komplexe des Mangans interessiert. Da die Metallierung von Manganocen $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ zur Zersetzung führt und infolgedessen entsprechende ansa-Komplexe auf ein einziges strukturell charakterisiertes Beispiel beschränkt sind,^[13] haben wir uns dem heteroleptischen Sandwichkomplex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**1**) zugewandt, der erstmals von Fischer und Breitschafft 1966 hergestellt wurde.^[14] Zwar war diese Verbindung bereits Gegenstand mehrerer spektroskopischer^[15] und theoretischer Studien,^[16] ihre Reaktivität wurde

jedoch noch nicht im Detail untersucht, was wahrscheinlich auf die äußerst geringe Ausbeute bei der Synthese (2–4 %) zurückzuführen ist. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass einige frühere Untersuchungen die Möglichkeit nahe legen, **1** durch Reaktion mit BuLi in Gegenwart von tmeda zu deprotonieren.^[17] Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde jedoch nicht charakterisiert, sondern *in situ* mit verschiedenen Elementhalogeniden umgesetzt. Die so erhaltenen Abfangprodukte, einschließlich eines postulierten [2]Silaman-ganoarenophans,^[17b,c] lassen auf die Bildung eines intermedialen, dimetallierten Metallocens schließen. Die Konstitution der Abfangprodukte konnte jedoch lediglich aus NMRspektroskopischen Daten abgeleitet werden. Außerdem wurden in mehreren Fällen wegen der unvollständigen Metallierung der Ausgangsverbindung nicht aufzutrennende Produktgemische erhalten.^[17b]

Hier berichten wir über die leichte und selektive Deprotonierung von **1** und die strukturelle Charakterisierung der auf diese Weise leicht zugänglichen dimetallierten Spezies sowie deren Umsetzung zu den ersten strukturell charakterisierten, Bor- und Silicium-verbrückten $[n]$ Manganoarenophanen ($n = 1, 2$).

Die selektive zweifache Deprotonierung von **1** gelang durch Einsatz einer Mischung aus 2.7 Äquivalenten Butyllithium und pmdta in aliphatischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur unter Bildung des Basen-stabilisierten Komplexes $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\text{pmdta}$ (**2**). Dieser kann in Form eines blassbraunen, pyrophoren Pulvers in hohen Ausbeuten bis 85 % isoliert werden (Schema 1).^[18]

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ belegt die vorgeschlagene Struktur und weist auf die Gegenwart eines koordinierenden pmdta-Moleküls hin. In Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines C_s -symmetrischen Komplexes in Lösung weisen die Protonen des C_5H_4^- ($\delta = 3.94$ und 4.18 ppm) sowie des C_6H_5 -Rings ($\delta = 4.44$ und 4.47–4.53 ppm) je zwei Signale im relativen Verhältnis von 2:2:2:3 auf. Des Weiteren zeigen die CH-Einheiten der aromatischen Ringe im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fünf Signale (zwischen $\delta = 71.2$ –83.3 ppm), während zwei breite, tieffeldverschobene Signale ($\delta = 88.7$ und 100.7 ppm) eindeutig den Lithium-gebundenen *ipso*-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können.



Schema 1. Selektive Dimetallierung von **1**.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. T. Kupfer, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie

Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt. T.K. dankt dem FCI für ein Promotionsstipendium. Wir danken der BASF AG für eine großzügige Chemikalienspende. $n = 1, 2$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Um die Selektivität der Dimetallierung weiter zu belegen, wurde die Molekülstruktur von **2** im Kristall bestimmt. (Abbildung 1).^[19] Im festen Zustand hat **2** eine dimere Struktur, in der beide Moleküle durch zwei Lithiumatome (Li2 und Li3) verbrückt werden, die ihrerseits an die *ipso*-Kohlenstoffatome beider C_5H_4 -Ringe sowie an eines der *ipso*-Kohlenstoffatome der beiden C_6H_5 -Ringe gebunden sind. Die terminalen

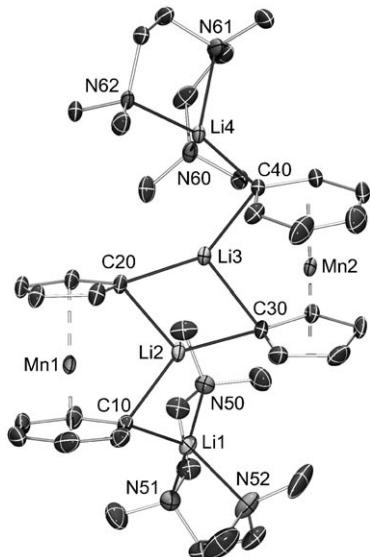


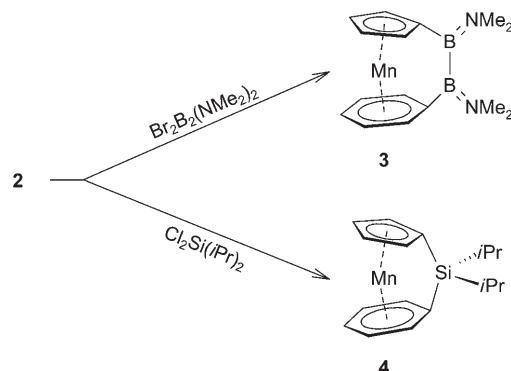
Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1…Li2 2.732(4), Mn2…Li3 2.686(4), Li1…Li2 2.782(6), Li2…Li3 2.385(6), Li3…Li4 2.793(6), Li1–C10 2.141(5), Li2–C10 2.127(5), Li2–C20 2.182(4), Li2–C30 2.118(5), Li3–C20 2.121(4), Li3–C30 2.174(4), Li3–C40 2.174(4), Li4–C40 2.149(5), Mn1–C_{ph} 2.044(3)–2.160(2) [\varnothing 2.084(3)], Mn1–C_{Cp} 2.101(2)–2.191(2) [\varnothing 2.124(2)], Mn2–C_{ph} 2.076(3)–2.184(3) [\varnothing 2.111(3)], Mn2–C_{Cp} 2.069(3)–2.169(2) [\varnothing 2.100(3)], Mn1–X_{ph} 1.561, Mn1–X_{Cp} 1.787, Mn2–X_{ph} 1.751, Mn2–X_{Cp} 1.604; C10–Li2–C20 101.44(17), C10–Li2–C30 142.79(23), C20–Li2–C30 111.62(20), C20–Li3–C30 111.81(20), C20–Li3–C40 143.01(22), C30–Li3–C40 102.50(17), X_{ph}–Mn1–X_{Cp} 178.2, X_{ph}–Mn2–X_{Cp} 177.7 (X_{ph}, X_{Cp} = Mittelpunkte der C_6H_5 - bzw. C_5H_4 -Ringe).

Lithiumatome (Li1 und Li4) werden dagegen durch die Koordination der pmdta-Stickstoffatome stabilisiert. In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von **1**^[17a] sind die Abstände zwischen dem Manganatom und den Kohlenstoffatomen der CH-Gruppen des Fünfrings [2.076(3)–2.117(3) Å] vergleichbar mit denen des Sechsringes [2.044(3)–2.101(4) Å]. Die Mn–C_{ipso}-Abstände sind jedoch sowohl für die C_5H_4 -[2.184(3) und 2.191(2) Å] als auch für die C_6H_5 -Ringe [2.160(2) und 2.169(2) Å] deutlich aufgeweitet.

Erwartungsgemäß sind die beiden aromatischen Ringe jedes Mn-Fragments nahezu parallel zueinander ausgerichtet; die entsprechenden Winkel betragen 2.05(16) bzw. 2.66(19)°. Die verbrückenden Li-Atome weisen eine verzerrt trigonal-planare Koordination auf [Σ Li2 = 356°, Σ Li3 = 357°], wohingegen die terminalen Li-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Die Li–C- [2.118(5)–2.182(4) Å] sowie die Li–N-Abstände [2.096(5)–2.164(5) Å] liegen im erwarteten Bereich.^[8,9] Auch die Li…Li-Abstände [Li1…Li2 2.782(6), Li2…Li3 2.385(6), Li3…Li4 2.794(6) Å] sind mit denen des

Ferrocenderivats $[\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\text{pmdta}$ vergleichbar.^[8] Der relativ kleine Li2…Li3-Abstand [2.385(6) Å] liegt in einem ähnlichen Bereich wie in Cyclohexyllithium [2.397 Å]^[20] und könnte auf eine direkte Wechselwirkung zur Stabilisierung der ungesättigten Li-Zentren hinweisen. Auch die Mn…Li-Abstände [Mn1…Li2 2.732(4) und Mn2…Li3 2.686(4) Å] entsprechen etwa der Summe der Kovalenzradien [Li: 1.34, Mn: 1.37 Å]^[21] und könnten gleichfalls eine stabilisierende Mn…Li-Wechselwirkung andeuten. Dichtefunktionalrechnungen für das gesamte Molekül **2** auf der Grundlage der kristallographischen Koordinaten sowie die berechneten Wiberg-Bindungsindizes und die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) geben jedoch keine Hinweise auf stabilisierende Metall-Metall-Wechselwirkungen.^[22]

Ausgehend von dieser reaktiven Verbindung konnte eine selektive Syntheseroute für gespannte ansa-Komplexe entwickelt werden. Die stöchiometrische Umsetzung von **2** mit $\text{Br}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ bzw. $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{iPr})_2$ in aliphatischen Lösungsmitteln bei -78°C lieferte das [2]Boratmetalloarenophan **3** bzw. das [1]Silatmetalloarenophan **4**. Beide Verbindungen wurden nach Aufarbeitung in guten Ausbeuten von 50–60 % als rote, kristalline Feststoffe erhalten (Schema 2).^[18]



Schema 2. Synthese der ansa-Komplexe **3** und **4**.

Die Einführung einer Diboranbrücke führt bei **3** zu einer Aufspaltung der Protonensignale der aromatischen Ringe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.^[17a,18] Die α - und β -Protonen des C_5H_4 -Rings zeigen zwei deutliche Pseudotriplets ($\delta = 4.10$ und 4.20 ppm), die gegenüber dem Signal von **1** ($\delta = 3.83$ ppm) entschirmt sind. In ähnlicher Weise findet man eine Aufspaltung der entsprechenden Signale des Benzolrings zu einem Pseudodublett bei $\delta = 4.62$ ppm, welches der dem verbrückenden Boratom benachbarten *ortho*-CH-Gruppe zugeordnet werden kann, und zu zwei getrennten Pseudotriplets ($\delta = 4.78$ und 4.86 ppm) für die *meta*- und *para*-ständigen Protonen mit einer relativen Intensität von 2:2:1. Diese Befunde stimmen exakt mit denjenigen für das entsprechende [2]Boratrocenophan überein.^[1f]

Komplex **3** kristallisiert laut Röntgenstrukturanalyse in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 2).^[19] Da sich die Strukturparameter beider Moleküle kaum unterscheiden, wird im Folgenden nur eine Struktur

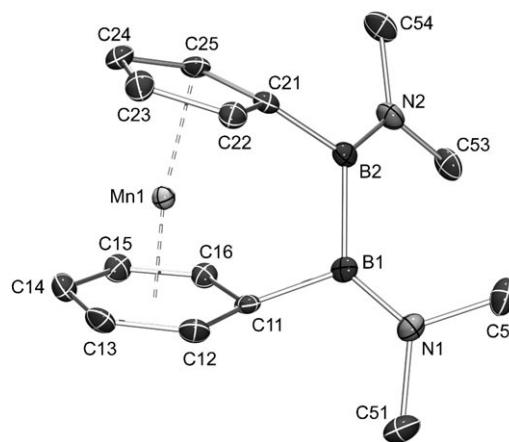


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mn1–C11 2.062(2), Mn1–C12 2.074(2), Mn1–C13 2.086(2), Mn1–C14 2.100(2), Mn1–C15 2.101(2), Mn1–C16 2.066(2), Mn1–C21 2.094(2), Mn1–C22 2.076(2), Mn1–C23 2.126(2), Mn1–C24 2.128(2), Mn1–C25 2.102(2), B1–C11 1.596(3), B2–C21 1.588(3), B1–B2 1.727(3), B1–N1 1.387(3), B2–N2 1.393(3), Mn1–X_{ph} 1.524, Mn1–X_{cp} 1.721; C11–B1–B2 107.63(10), C21–B2–B1 110.30(18), C11–B1–B2–C21 42.91(23), X_{ph}–Mn1–X_{cp} 171.3.

diskutiert. Der Einbau der Diboranbrücke führt zu einer deutlichen Abweichung von der idealen coplanaren Anordnung der beiden aromatischen Ringe, wie sie bei den ungespannten Verbindungen **1**^[17a] und **2** auftritt. Beide Ringe sind allerdings nahezu planar und können als η^5 - bzw. η^6 -koordinierend beschrieben werden. Die oben genannte Abweichung hat eine moderate Ringspannung des Moleküls zur Folge, die durch einen Kippwinkel $\alpha = 11.26(12)^\circ$ zum Ausdruck kommt. Der Winkel δ , der durch die Ringmittelpunkte und das Metallzentrum definiert wird, ist auf einen Wert von 171.3° verkleinert (177.7 und 178.2° in **2**), und die C-B-B-Winkel sind erheblich kleiner [$\text{C11-B1-B2 } 107.63(10)$ und $\text{C21-B2-B1 } 110.30(18)^\circ$], als man für ein ideal sp^2 -hybridisiertes Boratom erwarten würde. Diese Werte legen nahe, dass **3** stärker gespannt ist als die früher beschriebenen [2]Boramettoarenophane von Chrom und Vanadium.^[1f,23,24]

Durch den Einbau der kleineren Siliciumbrücke unterscheidet sich das ^1H -NMR-Spektrum von **4** stark von jenem von **3**. In Übereinstimmung mit einer stärker verzerrten Molekülstruktur sind die Signale der α - und β -Protonen des C_5H_4 -Rings deutlich weiter voneinander getrennt ($\delta = 3.70$ und 4.15 ppm) als in **3**. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen dem Maß der Verzerrung und der Aufspaltung der Protonen der aromatischen Cp-Ringe wurde für Ferrocenophane beobachtet.^[1d,25] Das Pseudodublett, das der *ortho*-CH-Gruppe des Benzolrings in Nachbarschaft zum verbrückenden Siliciumatom ($\delta = 4.21 \text{ ppm}$) zugeordnet wird, ist zu deutlich höherem Feld verschoben als die Signale der *meta*- und *para*-ständigen Protonen ($\delta = 4.78$ und 4.96 ppm). Eine so deutliche Trennung der *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen des C_6H_5 -Rings ($\Delta\delta = 0.57$ gegenüber 0.10 ppm in **3**) ist ebenfalls charakteristisch für stark gespannte Sandwichkomplexe und wurde bereits für entsprechende [1]- und [2]Borametoarene von Bis(benzol)chrom beschrieben.^[23]

Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 3) zeigt,^[19] ist **4** übereinstimmend mit den NMR-spektroskopischen Daten durch die Einführung eines verbrückenden Siliciumatoms deutlich stärker verzerrt als **3**. Während die Mangan-

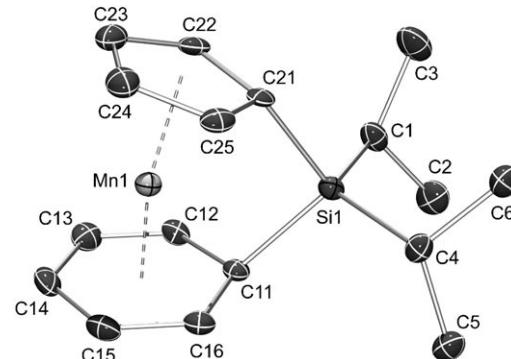


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mn1–C11 2.040(3), Mn1–C12 2.059(2), Mn1–C13 2.100(3), Mn1–C14 2.119(3), Mn1–C15 2.109(3), Mn1–C16 2.069(3), Mn1–C21 2.075(2), Mn1–C22 2.089(3), Mn1–C23 2.118(3), Mn1–C24 2.127(3), Mn1–C25 2.085(3), Si1–C11 1.902(3), Si1–C21 1.889(3), Si1–C1 1.886(3), Si1–C4 1.883(3), Mn1–X_{ph} 1.527, Mn1–X_{cp} 1.715; C11–Si1–C21 95.00(11), C1–Si1–C4 115.85(12), X_{ph}–Mn1–X_{cp} 167.4.

Kohlenstoff-Abstände [$2.040(3)$ – $2.127(3) \text{ \AA}$] von der kleinen Brücke nicht beeinflusst werden, kommt die höhere Ringspannung in einem größeren Kippwinkel $\alpha = 16.97(14)^\circ$ zum Ausdruck. Dieser Wert ist vergleichbar mit denen bereits früher beschriebener [1]Silatrocenophane (15.6–16.3)^[26] aber wesentlich kleiner als im entsprechenden Tropicenderivat ($\alpha = 24.1^\circ$).^[27] Erwartungsgemäß ist der Winkel δ (siehe oben) auf einen Wert von 167.4° verkleinert (171.3° in **3**). Die Molekülspannung kommt ebenfalls im Winkel von $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Si-}\text{C}_{\text{Cp}}$ [$\theta = 95.00(11)^\circ$] zum Ausdruck, der deutlich vom Tetraederwinkel eines sp^3 -hybridisierten Siliciumatoms abweicht.

Berechnungen der elektronischen Struktur der gespannten ansa-Verbindungen **3** und **4** sowie Studien zu ihrer Reaktivität gegen niedervalente Übergangsmetallkomplexe sind zurzeit in Arbeit. Die hier beschriebenen Komplexe sollten wegen ihrer gespannten Struktur einer ringöffnenden Polymerisation unter Abbau der Ringspannung zugänglich sein. NMR-spektroskopische Befunde deuten darauf hin, dass Polymerisationsversuche mit dem [1]Silamanganoarenophan in Gegenwart von Karstedt-Katalysator metallorganische Oligomere oder Polymere liefern. Die Produkte werden derzeit charakterisiert, was allerdings durch ihre schlechte Löslichkeit erschwert wird.^[18]

Wir haben hier über die selektive Dimetallierung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ unter Bildung der reaktiven Spezies **2** berichtet, eines von wenigen strukturell charakterisierten, dimetallierten Sandwichkomplexen. Umsetzungen von **2** mit geeigneten Elementhalogeniden lieferten die ansa-Komplexe **3** und **4**, deren gespannte Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden konnte. Offensichtlich haben diese Verbindungen das Potenzial zur ringöffnenden

Polymerisation unter Bildung Mangan-haltiger Oligomere und Polymere.

Eingegangen am 26. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 18. Januar 2007

Stichwörter: Bor · Mangan · Metallierungen · Metallocene · Silicium

- [1] a) D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1843–1845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1709–1711; b) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168; c) M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1985–1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837–1839; d) H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, A. Berenbaum, J. C. Green, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774; e) T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069; f) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651; g) H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31–42; h) S. Aldridge, C. Bresner, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 71–92.
- [2] M. Rausch, D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *13*, 127–136.
- [3] a) E. O. Fischer, H. Grubert, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82; b) A. J. Lough, I. Manners, U. Vogel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383–3387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321–3325.
- [4] a) C. Elschenbroich, F. Gerson, *Chimia* **1974**, *28*, 720–731; b) G. Baum, C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, B. Metz, *Organometallics* **1990**, *9*, 889–897.
- [5] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157–163.
- [6] M. Osaga, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279–291.
- [7] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599–1606.
- [8] M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6382–6388.
- [9] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.
- [10] a) W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4020–4023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3902–3906; b) P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612–11620.
- [11] E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 70–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 68–72.
- [12] K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2001**, 1678–1679.
- [13] J. T. Weed, M. F. Rettig, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6510–6511.
- [14] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213–2226.
- [15] a) H. P. Fritz, J. Manchot, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 8–14; b) R. G. Denning, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4619–4622; c) S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 249–258; d) M. C. Böhm, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 7044–7064; e) S. Yu. Ketkov, *Opt. Spectrosc.* **1992**, *72*, 1088–1093; f) S. Yu. Ketkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 225–231.
- [16] a) D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, C60–C62; b) D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 421–429; c) D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 83–88; d) M. C. Böhm, *J. Phys. B* **1984**, *17*, 3103–3115; e) M. Buhl, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 336–342; f) A. J. Bridgeman, C. J. Empson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2252–2262.
- [17] a) M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175–183; b) B. Wrackmeyer, T. Hofmann, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 255–258; c) M. Herberhold, T. Hofmann, S. Weinberger, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1037–1042.
- [18] Der experimentelle Teil mit allen Synthesevorschriften und spektroskopischen Daten findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [19] Experimentelle Details zur Strukturbestimmung finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-625069 (2), -625068 (3) und -625070 (4) 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 erhältlich.
- [20] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048–6055.
- [21] a) R. A. Forder, C. K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2318–2322; b) E. A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [22] Einzelheiten zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [23] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. K. B. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [24] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [25] a) A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506; b) D. Seyerth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282; c) R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986; d) U. Dörfler, M. Herberhold, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [26] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T.-I. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [27] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.