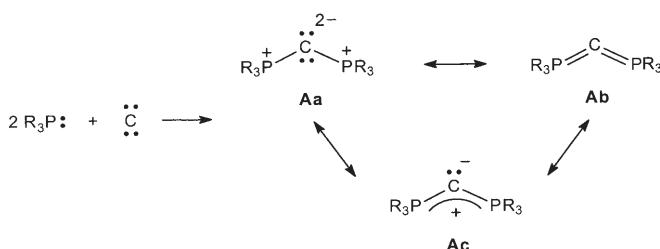


# Carbodicarbene: Verbindungen mit zweibindigem Kohlenstoff(0)-Atom

Oliver Kaufhold und F. Ekkehardt Hahn\*

Allene · Carbene · Carbodicarbene ·  
Carbodiphosphorane · Zweibindiger Kohlenstoff

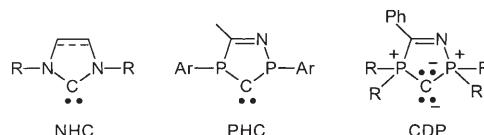
Kann man ein Kohlenstoff(0)-Atom mit zwei Donorliganden L komplexieren, und welche Eigenschaften zeigt das Kohlenstoffatom unter diesen Bedingungen? Diese Fragen haben Chemiker über viele Jahre interessiert. Für den Donorliganden  $L = R_3P$  wurde mit der Synthese<sup>[1]</sup> und Strukturaufklärung<sup>[2]</sup> der Carbodiphosphorane (CDPs) **A** eine erste Antwort auf diese Fragen gefunden.<sup>[3]</sup> Carbodiphosphorane können als Bisphosphan-Komplexe des nackten Kohlenstoffatoms (**Aa**) formuliert werden. Daneben sind die Heterocumulenstruktur  $R_3P=C=PR_3$  (**Ab**) und die Beschreibung als carbenartige Spezies (**Ac**) denkbar. Bindungsparameter und Reaktivität der Carbodiphosphorane zeigen, dass die elektronische Situation in diesen Verbindungen sinnvoll durch eine polare Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom beschrieben wird (**Aa**, Schema 1).



Schema 1. Resonanzstrukturen für Carbodiphosphorane.

Die verwandten Carbodiarisorane<sup>[4]</sup> sowie eine Reihe cyclischer Carbodiphosphorane<sup>[2f,5]</sup> sind ebenfalls bekannt. Alle Carbodiphosphorane reagieren stark basisch und nucleophil. Der hohe Ladungsüberschuss am ylidischen Kohlenstoffatom, der nicht durch die Phosphorzentren kompensiert wird, macht Carbodiphosphorane weiterhin zu guten Donorliganden. Die elektronische Situation in Carbodiphosphoranen

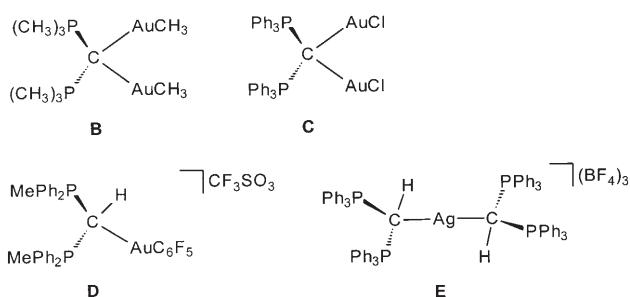
unterscheidet sich allerdings von der in Diphosphino- oder Diaminocarbenen. Der Vergleich cyclischer Derivate dieser drei Typen von Donorliganden (Schema 2) macht deutlich,



Schema 2. Elektronische Situation in cyclischen NHCs, PHCs und CDPs.

dass die Carben-Kohlenstoffatome N-heterocyclischer Carben (NHCs)<sup>[6]</sup> oder P-heterocyclischer Carben (PHCs)<sup>[7]</sup> jeweils zwei gemeinsame Elektronenpaare mit den Substituenten und zusätzlich ein freies Elektronenpaar aufweisen, während die C-P-Bindungen in Carbodiphosphoranen (CDPs) besser durch eine P $\rightarrow$ C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschrieben werden.<sup>[8]</sup> Dadurch verbleiben am zentralen Kohlenstoffatom zwei gefüllte, nicht-bindende Orbitale (HOMO und HOMO-1) die sich als freie Elektronenpaare mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Symmetrie interpretieren lassen.<sup>[8a]</sup>

Die elektronische Situation in Carbodiphosphoranen mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom sollte die Bildung von 1:2-Komplexen mit Übergangsmetallen ermöglichen. Tatsächlich führt die Reaktion des Hexamethylcarbodiphosphorans mit  $[CH_3-Au\leftarrow P(CH_3)_3]$  zum 1:2-Komplex **B** mit einem tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatom (Schema 3).<sup>[9]</sup> Der analoge 1:2-Komplex **C** des Cl-Au-Komplexfragments mit  $Ph_3P-C-PPh_3$ <sup>[10]</sup> sowie der 1:1-Komplex **D** mit einem einfach protonierten CDP<sup>[11]</sup> sind

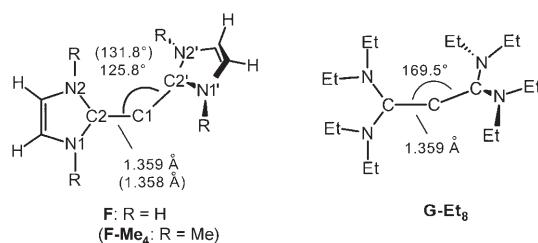


Schema 3. Komplexe mit freien (**B**, **C**) und einfach protonierten CDP-Liganden (**D**, **E**).

[\*] Dipl.-Chem. O. Kaufhold, Prof. Dr. F. E. Hahn  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 36, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-3108  
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de  
Homepage:  
<http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/hahn/welcome.html>

ebenfalls beschrieben worden. Kürzlich gelang sogar die Koordination von zwei einfach C-protonierten CDPs an ein Silber(I)-Kation zum trikationischen Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2\text{Ag}^{3+}$  (**E**).<sup>[8a]</sup> Die Bildung dieses Komplexes gegen die Coulomb-Abstoßung verdeutlicht nochmals die exzellenten Donoreigenschaften der CDPs.

Oft werden NHCs mit Phosphanen verglichen und nehmen deren Platz in zahlreichen katalytisch aktiven Metallkomplexen ein.<sup>[12a]</sup> Ersetzt man die Phosphan-Substituenten am Kohlenstoffatom der Carbodiphosphorane durch NHCs, erhält man Verbindungen, in denen ein Kohlenstoff(0)-Atom formal durch zwei NHC→C-Donor-Akzeptor-Bindungen stabilisiert wird. Derartige Carbodicarbene (CDCs; Schema 4) wurden von Tonner und Frenking mit theoretischen



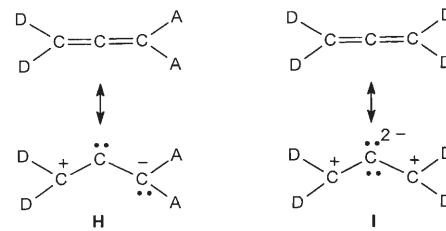
**Schema 4.** Berechnete Strukturparameter für das Carbodicarben **F**, das N-methylierte **F-Me**<sub>4</sub> (in Klammern) sowie das Tetraaminoallen **G-Et**<sub>8</sub>.

Methoden untersucht.<sup>[12b]</sup> Die Rechnungen zeigen, dass CDCs präparativ zugänglich sein sollten und interessante Eigenschaften versprechen. Die Stammverbindung **F** (Schema 4) sollte demnach einen spitzen C-C-C-Winkel von 125.8° aufweisen, und die Ebenen der NHC-Liganden sind mit einem Torsionswinkel N1-C2-C2'-N1' von 81.6° in der Gleichgewichtsstruktur fast rechtwinklig zueinander ausgerichtet. Die C-C-Abstände zum zentralen Kohlenstoffatom sind mit 1.359 Å kürzer als Einfachbindungen. Störungen dieser Gleichgewichtsstruktur erfordern nur einen geringen Energieaufwand. Rechnungen für das aus präparativer Sicht interessante N-Methyl-substituierte **F-Me**<sub>4</sub> ergeben nur geringe Veränderungen der Strukturparameter im Vergleich zu **F**. Die Form der HOMO- und HOMO-1-Orbitale in **F** gleicht der für die äquivalenten Orbitale in Carbodiphosphoranen, woraus geschlossen wurde, dass die Bindungssituation in CDCs ebenfalls als NHC→C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung diskutiert werden kann.

Das Grundgerüst der Carbodicarbene,  $\text{N}_2\text{C}=\text{C}=\text{CN}_2$ , entspricht der zentralen Einheit der Tetraaminoallene, von denen mehrere Derivate experimentell bekannt sind.<sup>[13]</sup> Rechnungen für das N-Ethyl-substituierte **G-Et**<sub>8</sub> (Schema 4) ergeben für die C-C-C-Einheit einen Winkel von 169.5°, während das N-Methyl-Analogon **G-Me**<sub>8</sub> sowie die Stammverbindung  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  linear gebaut sind.<sup>[12b]</sup> Offensichtlich bewirken bereits geringe Veränderungen an den Aminosubstituenten in Tetraaminoallenen eine Veränderung der Bindungssituation der zentralen C=C=C-Einheit in Richtung auf die Situation, wie sie in den Carbodicarbene **F** und **F-Me**<sub>4</sub> gefunden wird. Weiterhin können Tetraaminoallene analog zu den CDPs am zentralen Kohlenstoffatom einfach oder zweifach protoniert werden.<sup>[13d]</sup>

Für Carbodicarbene des Typs **F** wurden hohe Protonenaffinitäten berechnet, was bedeutet, dass sie starke Basen und gute Nucleophile sind. Dank der problemlosen Modifizierung des NHC-Bausteins sollte so, analog zu den CDPs, eine ganze Reihe interessanter zweibindiger  $(\text{NHC})_2\text{C}^0$ -Liganden für Übergangsmetalle zugänglich sein. Methoden zur Synthese von Carbodicarbene oder Carben-substituierten Yliden wurden kürzlich unabhängig von Bertrand et al.<sup>[14]</sup> und Fürstner et al.<sup>[15]</sup> entwickelt.

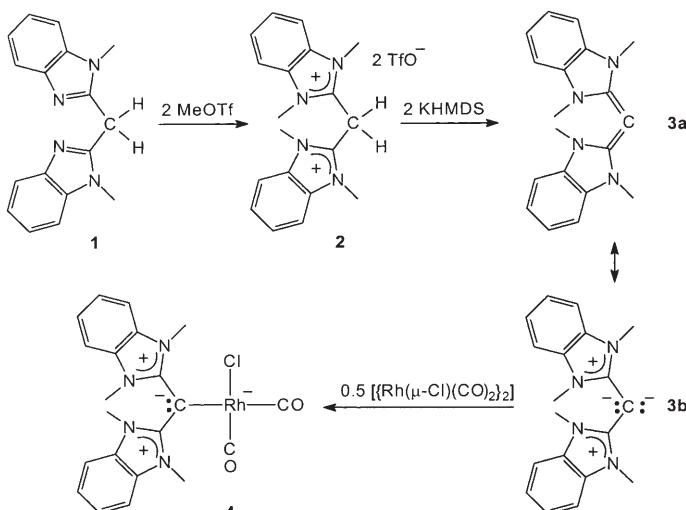
Bertrand et al. gründeten ihre Synthesestrategie auf der Beobachtung, dass Allene (C=C=C) stets linear, mit orthogonal ausgerichteten Paaren von Substituenten, gebaut sind,<sup>[16]</sup> während ihre Analoga mit schwereren Elementen der 14. Gruppe nicht-lineare Strukturen aufweisen (Si=Si=Si 136.5°,<sup>[17]</sup> Ge=Ge=Ge 122.6°<sup>[18]</sup>). Dieser Unterschied wird auf die Schwäche der  $\pi$ -Bindungen in den Silicium- und Germanium-Derivaten<sup>[19]</sup> zurückgeführt. Daraus folgerten Bertrand et al., dass eine Schwächung der  $\pi$ -Bindungen in Allenen ebenfalls zu nicht-linearen Strukturen führen sollte. Es ist bekannt, dass die Polarisierung von C-C- $\pi$ -Bindungen zu deren Schwächung führt. Diese Polarisierung kann durch ein „push-pull“- (**H**) oder ein „push-push“-Substitutionsmuster (**I**) am Allen erreicht werden (Schema 5). „Push-pull“-pola-



**Schema 5.** Resonanzstrukturen für „push-pull“- (**H**) und „push-push“-substituierte Allene (**I**). D = Donorgruppe, A = Akzeptorgruppe.

risierte Allene des Typs **H** zeigen allerdings Carben-Charakter am zentralen Allen-Kohlenstoffatom und neigen daher zur Dimerisierung.<sup>[20]</sup> „Push-push“-substituierte Allene (**I**) können dagegen mit einem dicarbanionischen zentralen Kohlenstoffatom formuliert werden, das von zwei formal positiv geladenen Donorgruppen koordiniert ist. Dies entspricht der bereits für CDPs postulierten elektronischen Situation (Schema 1).

Als CD<sub>2</sub>-Donorgruppe für ein gewinkeltes Allen wählten Bertrand et al. das Benzimidazolin-2-yliden<sup>[21]</sup> und als Synthesestrategie die Deprotonierung der konjuguierten Säure des Allens. Ausgangsverbindung **1** lässt sich problemlos zu **2** N-alkylieren (Schema 6). Die zweifache Deprotonierung ergibt das „push-push“-substituierte Allen **3**. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** findet man chemische Verschiebungen für die Allen-Kohlenstoffatome [ $\delta = 110.5$  (C<sub>zentral</sub>), 144.8 ppm (C<sub>terminal</sub>)], die sich deutlich von denen für nicht polarisierte Allene [ $\delta = 185$ –215 (C<sub>zentral</sub>), 60–130 ppm (C<sub>terminal</sub>)] unterscheiden, aber im Bereich der Werte für das Tetrakis(dimethylamino)allen (**G-Me**<sub>8</sub>) liegen [ $\delta = 136$  (C<sub>zentral</sub>), 162 ppm (C<sub>terminal</sub>)]. Diese Beobachtung lässt auf eine starke Polarisierung des  $\pi$ -Systems in **3** schließen, liefert aber noch keinen Hinweis auf eine nicht-lineare Molekülstruktur. Die



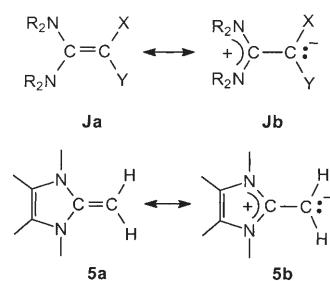
**Schema 6.** Synthese des polarisierten Allens **3** und des Rhodiumkomplexes **4**.

Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die C=C-Bindungen in **3** (1.343(2) Å) nur geringfügig länger sind als jene in nicht polarisierten Allenen.<sup>[22]</sup> Die N-C-N-Ebenen der beiden Benzimidazol-Einheiten sind um 69° gegeneinander verdreht. Das Allen-Gerüst liegt tatsächlich nicht-linear mit einem C-C-C-Winkel von 134.8(2)° vor. Offensichtlich ist das Allen- $\pi$ -System in **3** deutlich gestört, und das zentrale Kohlenstoffatom ist nicht sp-hybridisiert. Die elektronische Situation in dieser Verbindung wird am besten durch die Resonanzstruktur **3b** mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom beschrieben (Schema 6).

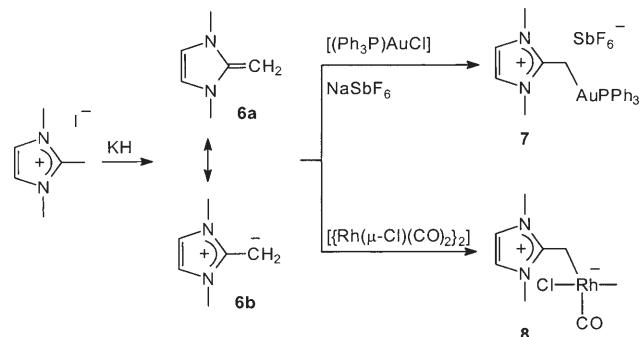
Die Molekülparameter von **3** entsprechen den von Tonner und Frenking berechneten Werten für ein Carbodicarben (Schema 4).<sup>[12b]</sup> Diese stark basischen Kohlenstoff(0)-Verbindungen sind gemäß den Rechnungen gute Liganden für Übergangsmetalle, die anders als normale Allene ( $\eta^2$ -Koordination einer Doppelbindung)<sup>[23]</sup> durch Koordination des formal dianionischen zentralen Kohlenstoffatoms als  $\eta^1$ -Liganden fungieren sollten. Tatsächlich reagiert **3** mit  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  unter Bildung des Komplexes **4** (Schema 6), in dem der Allen-Ligand im  $\eta^1$ -Modus an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist. Die Carbonyl-Streckschwingungen in Komplexen des Typs  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$  haben sich als gutes Maß zur Beurteilung der elektronischen Eigenschaften des Liganden  $\text{L}$  erwiesen.<sup>[24]</sup> Für Komplex **4** werden Werte gefunden, die belegen, dass der  $\eta^1$ -Allen-Ligand **3** mit formal zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom ein stärkerer  $\sigma$ -Donor und schwächerer  $\pi$ -Akzeptor ist als N-heterocyclische und acyclische Diaminocarbene, die allerdings nur ein freies Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom aufweisen.

Fürstner et al. untersuchten polarisierte Doppelbindungen in En-1,1-diaminen **J** (Keten-Aminalen).<sup>[15]</sup> Diese elektronenreichen Olefine enthalten ebenfalls stark polarisierte Doppelbindungen (Schema 7), in denen die mesomere Grenzstruktur **Jb** wesentlich zum Grundzustand beiträgt. Bei Einbau der beiden Stickstoffatome in einen heterocyclischen Ring wie in **5** wird die positive Ladung besonders gut stabilisiert, und das olefinische Kohlenstoffatom kann als ylidischer anionischer Donor fungieren (Resonanzstruktur **5b**).

**5**<sup>[25a-c]</sup> sowie zahlreiche weitere Addukte von Imidazolin-2-ylidenen mit Hauptgruppenelementen wurden durch Kuhn et al. detailliert untersucht.<sup>[25d]</sup> Die Autoren erwähnten erstmals, dass **5** bei der Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen als ylidisches Olefin reagieren kann.<sup>[25a]</sup> Fürstner et al. gelang nun die Isolierung des 1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolins **6** durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes (Schema 8). Das polarisierte Olefin **6** reagiert mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$  unter Bildung des Komplexes **7**. Die Strukturanalyse von **7** zeigt, dass sich das metallierte Olefin wie ein Kohlenstoff-Ylid verhält und dass der N-heterocyclische Ring die Strukturparameter eines Imidazolium-Kations aufweist.<sup>[6b]</sup> Bei der Reaktion von **6** mit  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$  wird der Rhodium-Ylidkomplex **8** erhalten (Schema 8). Der Ylid-Ligand in **8** fungiert als sehr starker  $\sigma$ -Donor mit einer Donorstärke, die der von cyclischen Carbodiphosphorananen (Schema 2)<sup>[5b]</sup> ähnelt.

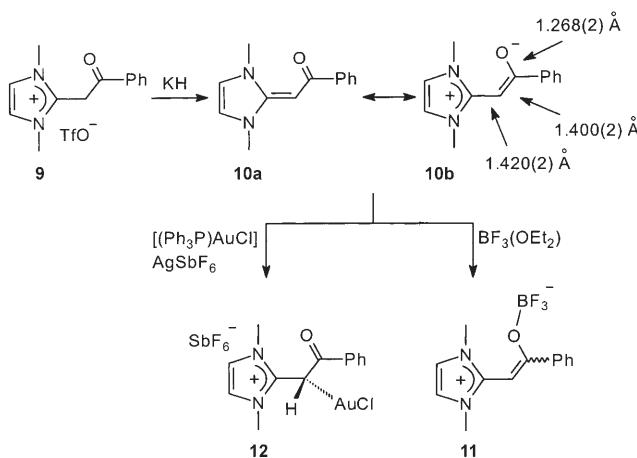


**Schema 7.** Resonanzstrukturen für En-1,2-diamine (**J**) und 2-Methylenimidazolin (**5**).



**Schema 8.** Synthese der Ylidkomplexe **7** und **8** ausgehend vom polarisierten Olefin **6**.

In einem weiteren Experiment wurde ausgehend von **9** das Olefin **10** mit einem Keton an der exocyclischen Doppelbindung hergestellt. Die Ladungstrennung in diesem „push-pull“-Ylid sollte sich in einer enolatartigen Anordnung der Carbonylgruppe äußern. Tatsächlich zeigt die Molekülstruktur von **10** (Schema 9) eine verlängerte N<sub>2</sub>C-C- und eine verkürzte C-C(O)-Bindung sowie eine deutlich verlängerte

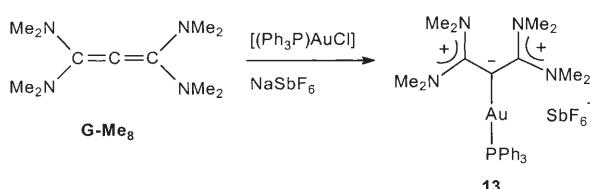


Schema 9. Reaktionen des Keton-funktionalisierten Olefins 10.

C-O-Bindung, weshalb die elektronische Situation in **10** am besten durch die Resonanzstruktur **10b** beschrieben wird. **10** kann am Sauerstoffatom mit harten Elektrophilen zum  $\text{BF}_3$ -Addukt **11** metalliert werden, während die Reaktion mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$  zum Gold-Ylid **12** führt, das gleichzeitig als „vergoldetes“ C-metalliertes Enolat aufgefasst werden kann (Schema 9). Die Imidazol-Einheit in **6** kann durch andere heterocyclische Ringe, wie *N*-Alkylpyridin, substituiert werden. Voraussetzung für die anschließende Bildung des Ylids ist die Fähigkeit des Heterocyclus, eine positive Ladung zu stabilisieren.

Abschließend untersuchten Fürstner et al. die Eigenschaften von Tetraaminoallen als Komplexliganden. Obwohl diese Verbindungen seit geraumer Zeit bekannt sind,<sup>[13a]</sup> wurden sie bisher nicht als Liganden für Übergangsmetalle eingesetzt. Quantenchemische Rechnungen von Tonner und Frenking führten zum Ergebnis, dass das N-Ethyl-substituierte Derivat **G-Et<sub>8</sub>** (Schema 4) leicht gewinkelt ist (C-C-C 169.5°) und damit als Carbodicarben betrachtet werden kann, während das N-Methyl-substituierte **G-Me<sub>8</sub>** eine lineare Molekülstruktur aufweist.<sup>[12b]</sup> Das Tetraaminoallen **G-Me<sub>8</sub>** kann am zentralen Kohlenstoffatom protoniert werden,<sup>[13a]</sup> und so lag es nahe, **G-Me<sub>8</sub>** auch mit einer Übergangsmetall-Lewis-Säure zur Reaktion zu bringen. Tatsächlich führt die Reaktion von **G-Me<sub>8</sub>** mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]/\text{NaSbF}_6$  nicht zum Goldkomplex mit einem  $\eta^2$ -gebundenen Olefinliganden, sondern zum Komplex **13** mit dem  $\eta^1$ -koordinierten Tetraaminoallen (Schema 10).

Bisher ist es noch nicht gelungen, in Analogie zu den Carbodiphosphoranen (Schema 3) auch Carbodicarbene als Vier-Elektronen-Donoren einzusetzen. Ob die doppelte



Schema 10. Synthese von Komplex **13** mit dem  $\eta^1$ -koordinierten Tetraaminoallen **G-Me<sub>8</sub>**.

Metallierung möglich ist, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen. Schon jetzt zeigt sich aber, dass mit den Carbodicarbene eine sehr interessante neue Klasse von  $\eta^1$ -Kohlenstoff-Liganden mit ausgeprägtem  $\sigma$ -Donorverhalten gefunden wurde. Dieses Verhalten macht die elektronenreichen Carbodicarbene und verwandte Liganden auch zu interessanten Substituenten für NHCs in katalytisch aktiven Komplexen.<sup>[26]</sup> Es kann erwartet werden, dass weitere theoretische<sup>[27]</sup> und experimentelle Untersuchungen zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften und Reaktionen von Liganden mit donorstabilisiertem Kohlenstoff(0)-Zentrum führen werden.

Online veröffentlicht am 25. April 2008

- [1] a) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540; b) O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6281–6282; c) M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 721–726; d) H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501–3507.
- [2] a) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617–622; b) E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3508–3516; c) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002; d) G. E. Hardy, W. C. Kaska, B. P. Chandra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1074–1079; e) H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 437–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 408–409; f) U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrila, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3070–3078.
- [3] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927; b) O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855–1929.
- [4] H. Schmidbaur, P. Nusstein, *Organometallics* **1985**, *4*, 344–346.
- [5] a) H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrila, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555–556; b) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660–2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–2601.
- [6] a) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374–1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348–1352; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [7] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.
- [8] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3042–3043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2984–2985; c) G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, R. Tonner, F. Öxler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3044–3045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2986–2987.
- [9] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 542–543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 502–503.
- [10] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [11] I. Romeo, M. Bardají, M. C. Gimeno, M. Laguna, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1837–1841.
- [12] a) R. Tonner, G. Heydenreich, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567; b) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698.

- [13] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 581–582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 566–567; b) E. Oeser, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 627–633; c) R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3897–3900; d) M. J. Taylor, P. W. J. Surman, G. R. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2517–2518.
- [14] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209.
- [15] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214.
- [16] *Modern Allene Chemistry* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [17] a) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727; b) T. Iwamoto, T. Abe, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 263–270.
- [18] T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197–199.
- [19] H. Grützmacher, *Science* **2000**, *289*, 737–738.
- [20] R. W. Saalfrank, H. Maid, *Chem. Commun.* **2005**, 5953–5967.
- [21] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [22] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [23] B. L. Shaw, A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1973**, *7*, 1–10.
- [24] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12676–12677.
- [25] a) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137; b) N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreuzberg, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1267–1278; c) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, A. Al-Sheikh, K. Eichele, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 294–299; d) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [26] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2008**, 1584–1586.
- [27] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.