

Schrittweise Erweiterung eines Cp*-Rings am Pentelidenkomplex und stereoselektive Bildung von Triphosphanen**

Manfred Scheer,* Christian Kuntz, Markus Stubenhofer, Manfred Zabel und Alexey Y. Timoshkin

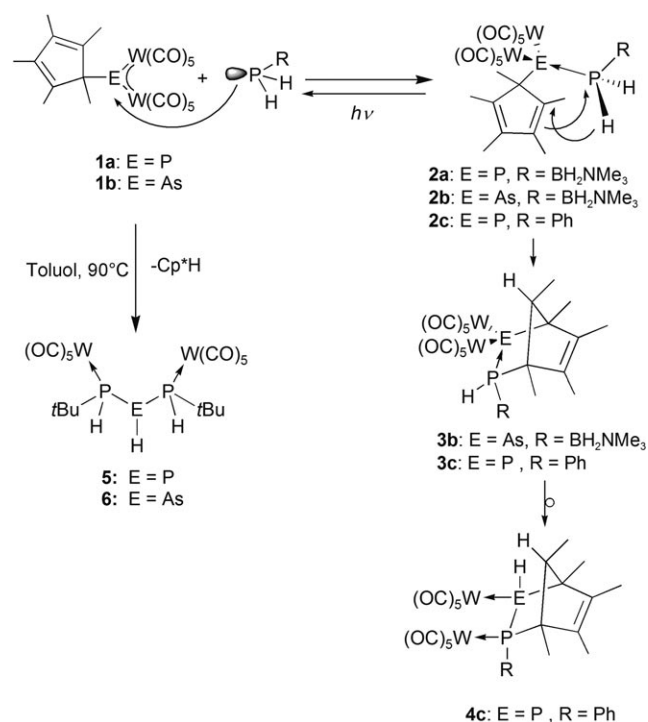
Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-Ligand ist einer der am meisten genutzten Liganden in der metallorganischen Chemie von Übergangsmetallen. Er vereinigt wichtige sterische und elektronische Faktoren zur Erhöhung der Stabilität von Metallkomplexen^[1] und verbessert üblicherweise deren Löslichkeit. Auch auf dem Gebiet der Hauptgruppenelementchemie hat sich der Cp*-Ligand als effektiver Substituent erwiesen, um ungewöhnliche Strukturen und Spezies zu stabilisieren.^[2] Hierbei ist das Koordinationsverhalten von Cp* sehr flexibel: Die Bindungsmodi reichen von η^5 bis η^1 . In Übereinstimmung mit seiner beeindruckenden Stabilität sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen ein Cp*-Ligand umgewandelt wird. Hauptsächlich geschieht dies durch Cycloadditionen (üblicherweise [2+4]-Cycloadditionen), die durch frühe Übergangsmetalle induziert werden und besonders für den Stammliganden, Cp (C₅H₅), bekannt sind.^[3] Unlängst wurde über eine C-C-Kopplung koordinierender Cp*-Einheiten an Uranzentren berichtet.^[4] Weiterhin wurde für P-gebundene Cp*-Gruppen durch Jutzi et al. eine formale [2+3]-Cycloaddition^[5] und durch Russell et al.^[6] eine Lewis-Säure-induzierte Diels-Alder-Reaktion beobachtet, die zu P,C-Käfigverbindungen führt. Unlängst konnten Streubel et al. bei solchen Systemen über die Bildung von Käfigliganden berichten.^[7] Über diese nicht vollständig verstandenen Prozessen hinaus haben wir nunmehr eine selektive intramolekulare Hydrophosphanierung der σ -gebundenen Cp*-Einheit an den Pentelidenkomplexen [Cp*E{W(CO)₅}₂] (**1**: E = P (**1a**), As (**1b**)) durch primäre Phosphane gefunden, die den Cp*-Ring stufenweise unter Bildung von 2,3-Dipentelarnoborn-5-en-Derivaten erweitert. Weiterhin werden am Ende der Reaktionsfolge komplexstabilisierte 1,2,3-Trihy-

drotriphosphate und 1,2,3-Trihydro-2-arsa-diphosphate gebildet, wovon die zuerst genannten in diastereomerenreiner Form anfallen.

Das Rühren einer dunkelblauen Lösung von [Cp*E{W(CO)₅}₂] (E = P (**1a**), E = As (**1b**))^[8] in Toluol mit einem Äquivalent H₂PBH₂NMe₃ bei –78 °C resultiert in einem schnellen Farbwechsel, der den nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des primären Phosphans am Hauptgruppenelement E des Pentelidenkomplexes unter Störung des 3-Zentren-4 π -Elektronen-Systems anzeigt. Als Produkt kann [Cp*E{W(CO)₅}₂{H₂PBH₂NMe₃}] (E = P (**2a**), As (**2b**)) in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 1). Die Kristalle von **2a** sind unter inerter Atmosphäre bei 8 °C stabil, während die von **2b** nur für kurze Zeit bei –25 °C gehandhabt werden können. Beide Verbindungen zersetzen sich wieder zu den Ausgangsstoffen, wenn sie dem Tageslicht ausgesetzt werden.

Huttner et al. beschrieben einige Addukte von verbrückenden Phosphinidenkomplexen [RP{ML_n}₂] (R = *t*Bu, Ph; ML_n = Cr(CO)₅, CpMn(CO)₂) mit Lewis-Basen wie Ethern^[9]



Schema 1. Reaktion der Pentelidenkomplexe **1** mit primären Phosphanen.

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. C. Kuntz, M. Stubenhofer, Dr. M. Zabel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html

Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry, St. Petersburg State University
University pr. 26, 198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie umfassend gefördert. Der COST Aktion CM0802 PhoSciNet wird herzlich gedankt.
Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904827> zu finden.

oder Aminen,^[10] die nicht strukturell charakterisiert wurden. Diese Verbindungen sind weniger stabil als **2**, und die Lewis-Basen können leicht im Vakuum entfernt werden. Während beide Pentelidenkomplexe **2a,b** einer lichtabhängigen Bildungs- und Spaltungsreaktion unterliegen (Schema 1), dissoziiert das Phosphinidenaddukt **2a** bei Raumtemperatur in die Ausgangsverbindungen. Dagegen reagiert der Arsenidenkomplex **2b** weiter unter Hydrophosphanierung der P-H-Funktion der $\text{H}_2\text{PBH}_2\text{NMe}_3$ -Einheit an einer Doppelbindung des σ -gebundenen Cp^* -Liganden, wobei sich der neue 3-Arsa-2-phospha-norborn-5-en-Komplex **3b** bildet (Schema 1). Die beiden Doppelbindungen des Cp^* -Liganden sind chemisch äquivalent, und deshalb werden zwei Enantiomere von **3b** im racemischen Gemisch gebildet. Die intramolekulare Hydrophosphanierung von **2b** ist ungewöhnlich, da nur intermolekulare Hydrophosphanierungen an nicht oder schwach aktivierten C-C-Doppelbindungen bekannt sind, die hauptsächlich durch Radikalinitiatoren ausgelöst werden oder unter basischen Bedingungen ablaufen.^[11]

Weiterhin wurde ein anderes primäres Phosphan in diese Untersuchungen einbezogen. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von H_2PPh mit $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ (**1a**) in Toluol zwischen -78 und -35°C konnte das Addukt **2c** (Schema 1) detektiert werden, das erwartungsgemäß zwei Dubletts bei $\delta = -17.7$ und -24.8 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 344$ Hz) – ähnlich denen von **2a** ($\delta = -59.6$ und -56.7 ppm; $^1J_{\text{PP}} = 276$ Hz) – zeigt. Bei Raumtemperatur verschwinden die Signale von **2c** und die beiden Dubletts der neuen Verbindung **3c** ($\delta = -19.0$ und 54.1 ppm; $^1J_{\text{PP}} = 282$ Hz) können beobachtet werden. **3c** wurde in moderaten Ausbeuten isoliert und ist zu **3b** strukturell ähnlich. Da die Reaktionslösung von **3c** eine Reihe neuer Signale zeigte, die auf Folgereaktionen hinweisen, wurde isoliertes **3c** in Toluol thermolysiert, bis die Signale der Ausgangsverbindung verschwunden waren (15 min). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine große Zahl von Signalen, wobei die intensivsten **4c** zugeordnet werden können. Dieses Hauptprodukt der Thermolyse wurde isoliert, und die Strukturanalyse belegt, dass eine Umlagerung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit und des H-Atoms in **3c** verlaufen ist. Somit ist **4c** ein Isomer von **3c**.

Weiterhin wurde *tert*-Butylphosphan in der Reaktion mit **1a,b** verwendet (Schema 1). Bis Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion, doch die Erhöhung der Temperatur auf ca. 90°C führte zur kompletten Umwandlung innerhalb von 45 Minuten. Cp^*H konnte in den Reaktionslösungen detektiert werden. Von diesen Lösungen wurde das neue komplexierte Triphosphan **5** und das Arsadiphosphan **6** in moderaten Ausbeuten isoliert. Es sollte erwähnt werden, dass die besten Ausbeuten mit zwei Äquivalenten von $t\text{BuPH}_2$ erzielt wurden. Bereits bei tiefen Temperaturen unterliegt die Stammverbindung $(\text{H}_2\text{P})_2\text{PH}$ leicht einer thermischen Zersetzung in PH_3 und P_2H_4 .^[12] 1,2,3-Trihydrotriphosphane mit organischen Substituenten sind unbekannt, lediglich das 1,3-Diaminotriphosphan, $\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{H})\text{-P}(\text{H})\text{NH}_2$, wurde in flüssigem Ammoniak in diastereomerenreiner Form (bestimmt durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie) synthetisiert und ist nur in diesem Lösungsmittel stabil.^[13] Nur 1,3-Dihydrotriphosphane $(\text{RPH})_2\text{PR}'$ mit sperrigen Substituenten ($\text{R} =$

2,4,6- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{R}' = (\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpFe}^{[14]}$ und $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}^{[15]}$) sind bei Raumtemperatur stabil und bilden üblicherweise eine Mischung von drei Diastereomeren. Bezeichnenderweise weist das isolierte Triphosphan **5** nur das A_2M -Spinsystem eines Diastereomers in den ^{31}P -NMR-Spektren auf, während für das Arsadiphosphan **6** ein A_2 - und ein AM -Spinsystem einer 1:1-Mischung zweier Diastereomere gefunden wurde.^[16] Interessanterweise wurden nur geeignete Einkristalle eines Diastereomers von **6** erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse^[16] der isostrukturellen Verbindungen **2a** und **2b** (Abbildung 1) zeigt, dass infolge der Koordination des $\text{H}_2\text{PBH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden am Penteliden-

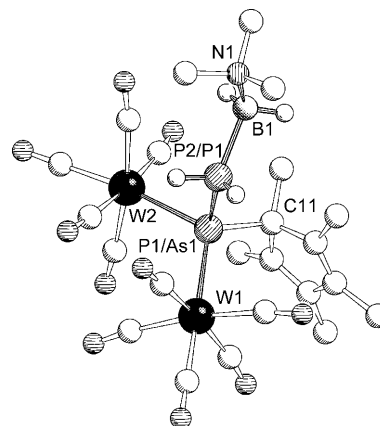


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** (P1, P2) und **2b** (As1, P1). Methylenwasserstoffatome sind nicht gezeigt.

atom die vorher trigonal-planare Koordinationsgeometrie zur tetraedrischen Umgebung gewechselt ist, was zu einer Verlängerung der E-W-Bindungen führt.^[17] Die P-B-Bindung ($2.000(7)$ Å) in **2a** ist etwas verlängert, die Bindungslänge in **2b** ($1.970(13)$ Å) liegt hingegen im Bereich der Ausgangsverbindung ($1.976(2)$ Å).^[18] Die neuen koordinativen P-P- und P-As-Bindungen liegen mit $2.237(2)$ bzw. $2.352(3)$ Å im Bereich verlängerter Einfachbindungen (vgl.: $\beta\text{-P}_4$: $2.199\text{--}2.212$ Å;^[19] für P-As, Lit. [20]). Dies entspricht den Werten für dative Bindungen, wie sie in Phosphanyl-/Arsanylphosphonium-Ionen gefunden wurden.^[21] Die E-P-Abstände in den Heteronorbornenen **3b** und **3c** (Abbildung 2) sind kleiner als in **2** und liegen im Bereich von Einfachbindungen.

Die Molekülstruktur von **4c** (Abbildung 3) zeigt ein Heteronorbonengerüst ähnlich dem von **3b** und **3c**. Verbindungen mit einem Diphosphanorbornengerüst wurden von Huttner^[22] bzw. Niecke^[23] et al. über eine [2+4]-Cycloaddition von P-P-Doppelbindungen an Cyclopentadien, C_5H_6 , synthetisiert, aber nicht strukturell charakterisiert.

Im Vergleich mit **3c** sind die P-W-Bindungen im Isomer **4c**, mit *trans*-ständigen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen, von $2.5948(9)$ auf $2.534(2)$ Å bzw. von $2.6072(9)$ auf $2.5306(19)$ Å verkürzt, während die P-P-Bindung in **4c** auf $2.239(2)$ Å verlängert ist (**3c**: $2.1969(12)$ Å). Die Ursache hierfür könnte die sterische Abstoßung der sperrigen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen sein. Wenn man jedoch die ^{31}P -NMR-Daten betrachtet, kann man eine Abnahme im s-Charakter der P-P-Bindung in **4c** im Vergleich mit **3c** und ihre Zunahme in den entsprechenden P-W-Bin-

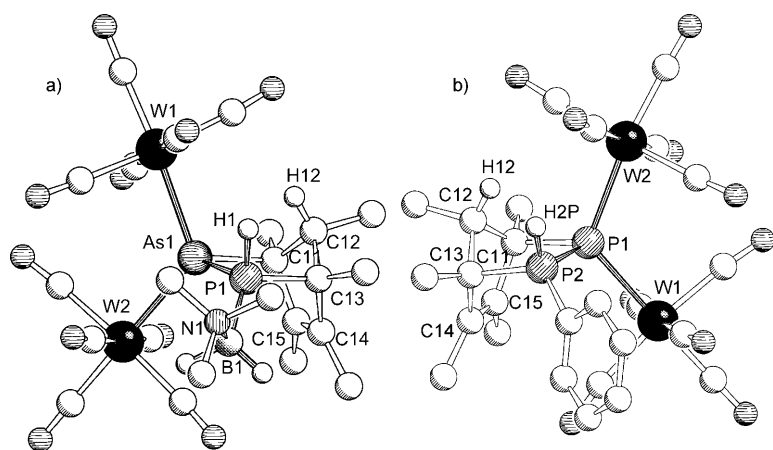


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3b** (a) und **3c** (b). Methyl- und Phenylwasserstoffatome sind nicht gezeigt.

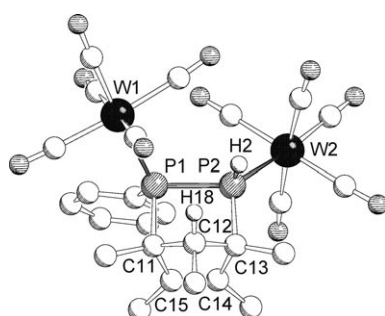


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4c** im Kristall. Methyl- und Phenylwasserstoffatome sind nicht gezeigt.

dungen verzeichnen ($^1J_{\text{PP}}$ in **3c** (282 Hz) nimmt nach 107 Hz in **4c** ab, und J_{PW} am Phosphiniden-P-Signal bei $\delta = -19.0$ ppm von **3c** (151 und 175 Hz) nimmt auf 212 Hz und 230 Hz nun an beiden Signalen von **4c** bei $\delta = 0.6$ und 30.4 ppm zu). Das könnte ebenfalls die unterschiedlichen Tendenzen in den P-P- und P-W-Bindungslängen erklären.

Die Verbindungen **5** und **6** sind isomorph und kristallisieren in der azentrischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Abbildung 4). Da die Position des H-Atoms am zentralen P- bzw. As-Atom nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnte (gleiche Elektrodichten des H-Atoms und des freien Elektronenpaares), konnte die absolute Konfiguration des Diastereomers nicht

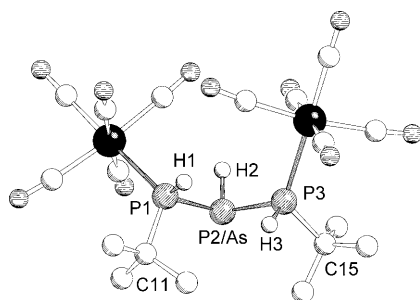
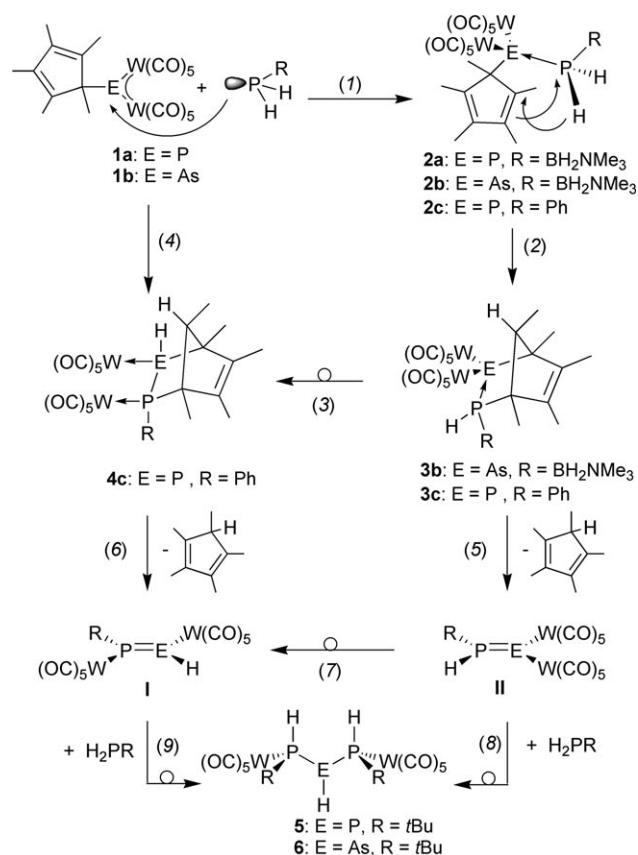


Abbildung 4. Molekülstruktur von **5** (P2) und **6** (As). Methylwasserstoffatome sind nicht gezeigt.

zugeordnet werden. Die E-P-Bindungslängen in **5** und **6** liegen im Bereich von Einfachbindungen. Infolge des sterischen Einflusses der sperrigen $\text{W}(\text{CO})_5$ - und $t\text{Bu}$ -Gruppen sind die P-P-P-Bindungswinkel in **5** ($103.25(7)^\circ$) etwas kleiner als berechnete Werte für die Stammverbindung P_3H_3 (104.50°),^[12] und der P-As-P-Winkels in **6** ($100.23(10)^\circ$) ist noch kleiner. Der W-P-Abstand in **5** und **6** ist vergleichbar mit dem in $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$.^[24]

Um Aufschluss über den Reaktionsweg zu bekommen, wurden Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen durchgeführt (Schema 2).^[16] Es ist bemerkenswert, dass die Gesamtenergiebilanz der Reaktion (Prozess (4)) nur von der Art des Atoms E der Pentelidenkomplexe (für E = P ist es um ca. 35 kJ mol^{-1} mehr exotherm als für E = As), nicht aber von den Substituenten abhängt (BH_2NMe_3 und Ph zeigen eine ähnliche Exothermie). Jedoch sind die Reaktionsprofile unterschiedlich. Prozess (1), die Adduktbildung, ist im Vergleich mit dem Ph-Substituenten für die BH_2NMe_3 -Gruppe (um mehr als 50 kJ mol^{-1}) stark energetisch begünstigt, für die $t\text{Bu}$ -Gruppe aber um ca. 50 kJ mol^{-1} ungünstiger. In Übereinstimmung damit wurden die stark gebundenen Addukte **2a** und **2b** isoliert, während das theoretisch instabile Addukt **2c** nicht isoliert werden konnte. Im Unterschied dazu sind die Pro-



Schema 2. Reaktionsschritte bei der Umsetzung der Pentelidenkomplexe **1** mit primären Phosphanen.

zesse (2) und (3) mehr exotherm für die Ph-Gruppe (mit 15 bzw. 35 kJ mol⁻¹). Dies legt eine erhöhte Folgereaktivität der Ph-substituierten Verbindungen nahe, die auch experimentell gefunden wurde. Der Hauptunterschied in den Reaktionsverläufen liegt in der Isomerisierung (3) von **3c** und **3b**. Die Isomerisierung von **3c** zu **4c** in der Gasphase ist stark exotherm (um 72 kJ mol⁻¹), während die Isomerisierung von **3b** zu **4b** um 7 kJ mol⁻¹ endotherm ist. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass die Isomerisierung von **3c** begünstigt ist, nicht aber von **3b**. Die anschließende Bildung der komplexstabilisierten Triphosphane und Arsadiphosphane ist thermodynamisch sehr begünstigt. Jedoch besteht der entscheidende Unterschied zwischen P und As in der Isomerisierung (7). Für alle untersuchten Substituenten^[16] ist dieser Prozess exotherm für E = P, aber endotherm für E = As. Somit ist zu erwarten, dass das geminale Isomer **II** für E = P zum *trans*-Isomer **I** isomerisiert, aber nicht für E = As. Die anschließende Hydrophosphanierung sollte ein Diastereomer für **I** aber zwei Diastereomere für **II** nach anschließender Umlagerung ergeben,^[16a] was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass primäre Phosphane mit elektrophilen Pentelidenkomplexen reagieren können, um stabile Addukte zu bilden, die unter milden Bedingungen eine neuartige intramolekulare Hydrophosphanierung des σ -gebundenen Cp*-Substituenten hervorrufen. Seine schrittweise Erweiterung – sichtbar gemacht durch NMR-spektroskopisch und strukturell charakterisierte Verbindungen – verläuft über eine Umlagerung der Phosphan-Penteliden-Vorstufe unter Bildung von Pentelaphosphanorbornenen. Weiterhin verläuft mit *t*BuPH₂ die Reaktion über eine Cp*H-Eliminierung unter Bildung von diastereomerenreinen komplexstabilisierten 1,2,3-Trihydrotrophosphanen (für E = P) bzw. von einem Arsadiphosphan (für E = As). Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen stimmen gut mit der experimentell beobachteten Reaktionsabfolge überein. Allerdings bilden sich die Triphosphane auf einem ganz anderen Weg als bei den früher berichteten Synthesen durch Hydrierung von halogenierten Triphosphanen, Methanolyse von silylierten Triphosphanen oder katalytische Dehydrokupplung von Phosphanen.^[25] Dieses Reaktionsverhalten der Pentelidenkomplexe **1** unterscheidet sich auch von der üblicherweise gefundenen Cp*-Wanderung unter Bildung des Intermediats [Cp*(CO)₂W≡E→W(CO)₅] mit einer Dreifachbindung,^[26] das mit Alkinen,^[27] Phosphaalkinen^[28] und Substraten mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen^[29] zu Käfigverbindungen aus Übergangsmetallen und Gruppe-15-Elementen reagiert. Außerdem wird unter photolytischen Bedingungen eine radikalische Cp*-Eliminierung gefunden.^[30]

Eingegangen am 28. August 2009

Online veröffentlicht am 2. Dezember 2009

Stichwörter: Arsen · Pentamethylcyclopentadien · Pentelidenkomplexe · Phosphor · Triphosphane

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2003**, S. 70.
- [2] a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, 6, 123–144; b) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244; c) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 27, 457–492; spezielle Beispiele: d) J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402–2403.
- [3] Metallvermittelte Cyclisierungen von Cyclopentadien in einer Diels-Alder-Reaktion: a) Z. Xi, K. Sato, Y. Gao, J. Lu, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9568–9569; b) A. Tillack, W. Baumann, O. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 187–193.
- [4] T. Cantat, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3735–3738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3681–3684.
- [5] a) P. Jutzi, N. Brusdeilius, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C1–C5; b) P. Jutzi, N. Brusdeilius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1375–1380.
- [6] a) O. C. Presly, M. Green, J. C. Jeffery, E. Leiner, M. Murray, C. A. Russell, M. Scheer, U. Vogel, *Chem. Commun.* **2006**, 4542–4544; b) O. C. Presly, T. J. Davin, M. Green, R. J. Kilby, S. M. Mansell, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4511–4515.
- [7] a) M. Bode, G. Schnakenburg, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **2008**, 27, 2664–2667; b) M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, 28, 4636–4638.
- [8] a) R. Kroos, Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**; b) P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317–322; eine Übersicht über Phosphinidene: K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95–119.
- [9] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, c33–c36.
- [10] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 574–596.
- [11] Eine aktuelle Übersicht: O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 1851–1882; siehe auch: R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18–26.
- [12] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1273–1297.
- [13] M. Baudler, D. Düster, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 330.
- [14] N. Nagahora, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2005**, 24, 3074–3080.
- [15] M. Baudler, J. Hellmann, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 509, 38–52.
- [16] Siehe die Hintergrundinformationen; a) siehe Schema 1S in den Hintergrundinformationen.
- [17] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3520–3523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3413–3416.
- [18] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4900–4908.
- [19] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1235–1240.
- [20] R. Blom, A. Haland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 21–27.
- [21] a) N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 28–36; b) N. L. Kilah, S. Petrie, R. Stranger, J. W. Wielandt, A. C. Willis, B. Wild, *Organometallics* **2007**, 26, 6106–6125; c) E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. I. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2952–2954.
- [22] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 53–67.
- [23] E. Niecke, R. Pietschnig, *Organometallics* **1996**, 15, 891–893.
- [24] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1593–1598.
- [25] a) M. Baudler, J. Hellmann, R. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 509, 38–52; b) G. Fritz, J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 481, 185–200; c) J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan,

- Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707; eine Übersicht über Dehydrokupplungen: T. G. Clark, K. Lee, I. Mannes, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8640.
- [26] Dreifachbindungen zwischen Übergangsmetallen und Gruppe-15-Elementen: a) P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890–2898; b) M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874–2883; c) M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496; Übersichten: d) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 1–23; e) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178–1195; f) G. Balázs, L. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3058–3075.
- [27] a) M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855–1861; b) M. Schiffer, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2493–2494.
- [28] a) M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917–1923; b) M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4045–4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3971–3975.
- [29] M. Scheer, D. Himmel, C. Kuntz, S. Zhan, E. Leiner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9020–9029.
- [30] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2638–2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2600–2604.