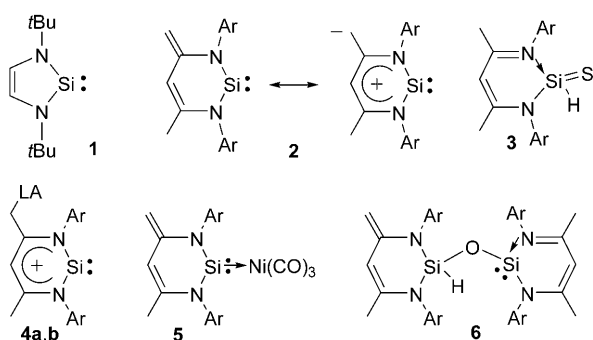


Metallfreie Aktivierung von EH_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) durch ein Ylid-artiges Silylen und Bildung eines donorstabilisierten Arsasilens mit einer $\text{HSi}=\text{AsH}$ -Untereinheit**

Carsten Präsang, Miriam Stoelzel, Shigeyoshi Inoue, Antje Meltzer und Matthias Driess*

In memoriam Hans Georg von Schnering

Verbindungen mit homo- und heteroleptischen Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen sind wegen ihrer faszinierenden Reaktivitäten ein hochinteressanter aktueller Forschungsgegenstand. Im Fall des Siliciums waren die Isolierung und Charakterisierung des ersten stabilen Disilens^[1] und des ersten kristallinen Silylens **1** (Schema 1)^[2] Meilensteine, die viele Forschungsgruppen dazu



Schema 1. Isolierbare N-heterocyclische Silylene **1** und **2** sowie die Addukte **3–6**, abstammend vom Silylen **2**. LA = H, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}^-$; Ar = 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

inspiriert haben, Zugänge zu neuartigen Si-haltigen funktionellen Gruppen zu erschließen.^[3] Dies ermöglichte kürzlich auch die Entdeckung zuvor unbekannter Reaktivitätsmuster wie der metallfreien Aktivierung von N-H-Bindungen von Ammoniak oder Aminen mit mehrfach gebundenem Silicium.^[4]

Abgesehen von einem Beispiel, das Kira et al.^[5] publiziert haben, werden die bisher isolierbaren Silylene durch be-

nachbarte Stickstoffdonoren stabilisiert und gehören entweder zur Klasse der N-heterocyclischen Silylene^[6] (NHSi-Moleküle) oder zu jener der donorstabilisierten Silicium(II)-Verbindungen.^[7] Die Reaktivität der NHSis ist vergleichbar mit derjenigen von bekannten N-heterocyclischen Carbenen (NHCs), wobei das Siliciumzentrum und die Si-N-Bindungen die wichtigsten reaktiven Zentren sind.^[8] Wegen seiner Ylid-artigen (zwitterionischen) elektronischen Struktur unterscheidet sich die Chemie des Silylens **2**^[9] (Schema 1) deutlich von der anderer bekannter NHSi-Moleküle. **2** enthält eine elektronenreiche Butadieneinheit im Ligandenrückgrat, die für die metallfreie Aktivierung von E-H-Bindungen oder die Addition von Lewis-Säuren genutzt werden kann. Folglich weist das NHSi **2** drei statt nur zwei Reaktionszentren auf: das basische freie Elektronenpaar und das formal unbesetzte (acide) 3p-Orbital am Siliciumatom sowie die basische Butadieneinheit im Rückgrat. Die einfache direkte Bildung des Silathioformamids **3** aus **2** und H_2S ^[10] ist bis heute das einzige Beispiel, in dem alle drei Funktionen in einer einzigen Reaktion involviert sind. Es ist allerdings auch möglich, durch die richtige Wahl des Reagenzes eine oder zwei der Donor-Akzeptor-Funktionen selektiv anzusteuern. Starke Lewis- und Brønsted-Säuren addieren beispielsweise an der elektronenreichen Methylengruppe^[11] (**4a,b**; Schema 1), wogegen das freie Elektronenpaar am Silicium(II)-Zentrum als starker σ -Donor für die Herstellung von Silylen-Metallkomplexen genutzt werden kann, wie im Komplex **5**, in dem der zwitterionische Charakter des Liganden erhalten bleibt.^[12] Die 1,1-Addition an das Siliciumzentrum, die auch von anderen NHSi-Molekülen bekannt ist,^[13] und die 1,4-Addition über den $\text{C}_3\text{N}_2\text{Si}$ -Heterocyclus sind die am häufigsten beobachteten Reaktionswege von **2**. Beide kommen gleichzeitig bei der Reaktion von Wasser mit zwei Äquivalenten NHSi **2** zum donorstabilisierten Siloxysilylen **6** (Schema 1) zum Zuge.^[14]

Es konnte gezeigt werden, dass **2** und sein $\{\text{Ni}(\text{CO})_3\}$ -Komplex in der Lage sind, N-H-Bindungen von Ammoniak und Hydrazin,^[15] C-H-Bindungen von Alkinen^[16] und Arenen sowie C-F-Bindungen von Fluorarenen^[17] zu aktivieren, und dass hierbei häufig die entsprechenden, thermodynamisch begünstigten 1,1-Additionsprodukte entstehen. Im Rahmen unserer aktuellen Untersuchungen interessierten wir uns für die Reaktivität des Silylens **2** gegenüber den E-H-Brønsted-aciden Hydriden EH_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) der schweren Elemente der 15. Gruppe. Dies könnte zu bisher unbekannten, donorstabilisierten Si=E-Bindungen führen, vergleichbar mit der Bildung des Silathioformamids **3** aus **2** und H_2S . Hier be-

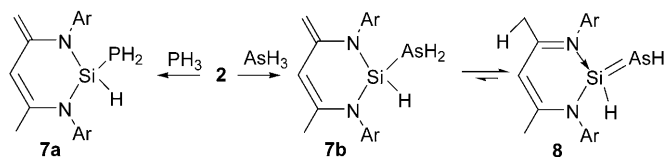
[*] Dr. C. Präsang, M. Stoelzel, Dr. S. Inoue, Dr. A. Meltzer, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie: Metallorganik und Anorganische Materialien, Sekretariat C2
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DR 226-17/1), dem Exzellenzcluster „UniCat“ (EXC 314/1) und dem JSPS (S. I.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005903> zu finden.

richten wir über die auffallend unterschiedliche Reaktivität von **2** gegenüber PH_3 und AsH_3 . Bemerkenswerterweise reagiert PH_3 lediglich zum 1,1-Additionsprodukt, wogegen die Aktivierung von AsH_3 in zwei Schritten zu einem donorstabilisierten Arasilan (Silylidenarsan, $\text{Si}=\text{As}$) mit einer $\text{HSi}=\text{AsH}$ -Untereinheit führt, das in Form von dunkelblauen Kristallen isoliert werden konnte.

Die Reaktion von **2** mit einem zwanzigfachen Überschuss von PH_3 liefert auch bei tiefer Temperatur lediglich das 1,1-Additionsprodukt, das Silylphosphan **7a** (Schema 2). Der



Schema 2. Reaktion des Silylens **2** mit PH_3 und AsH_3 .

Reaktionsfortschritt der PH_3 -Addition kann leicht anhand des langsamen Verschwindens der charakteristischen Gelbfärbung von Lösungen von **2** in Toluol verfolgt werden. Mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie konnte das Silylphosphan **7a** als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt ein Triplett von Dubletts bei $\delta = -257.4$ ppm ($^1J_{\text{P,H}} = 187.1$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 23.5$ Hz), das die Bildung des 1,1-Insertionsproduktes eindeutig bestätigt. Folglich zeigt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, dass die Signale für die exocyclische Methylengruppe in **7a** noch vorhanden sind. Außerdem ist die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals ($\delta = -18.5$ ppm, $^1J_{\text{Si,P}} = 8.9$ Hz, $^1J_{\text{Si,H}} = 240.2$ Hz) im typischen Bereich für ein vierfach koordiniertes Siliciumzentrum mit Si-H- und Si-P-Einfachbindungen. Das Si-Atom ist allerdings deutlich stärker entschirmt als das im analogen 1,1-Insertionsprodukt des Silylens **2** mit Ammoniak ($\delta = -45.0$ ppm).^[15a] Die diastereotopen PH_2 -Protonen werden als ein AB-Spinsystem im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 0.76$ und 0.81 ppm beobachtet, wobei jedes ein Multiplett mit einer geminalen ^1H , ^1H -Kopplungskonstante von 12.1 Hz bildet.

Die Struktur von **7a** konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse^[18] bestätigt werden (Abbildung 1). Geeignete Kristalle konnten in einer konzentrierten *n*-Hexanlösung bei -30°C erhalten werden. Die Atome des C_3N_2 -Rückgrates von **7a** liegen im Festkörper annähernd in einer Ebene. Das Siliciumzentrum und die PH_2 -Gruppe sind auf den gegenüberliegenden Seiten der Hauptebene zu finden. Die PH_2 -Gruppe besetzt eine äquatoriale Position, wogegen das H-Atom in axialer Position am Si-Atom lokalisiert ist. Der Si-P-Abstand (Durchschnittswert 224 pm) ist im typischen Bereich einer Si-P-Einfachbindung.^[19]

Die Reaktion von **2** mit AsH_3 verläuft wesentlich schneller als die Addition von PH_3 , und zur vollständigen Umsetzung wird auch kein Überschuss von AsH_3 benötigt. Im Labormaßstab wurde gasförmiges AsH_3 bei -78°C in eine Lösung von **2** in Toluol eingeleitet. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur änderte sich die gelbe zu einer dunkelblauen Reaktionslösung, aus der das Arasilan **8** in 48% Ausbeute isoliert werden konnte (Abbildung 2). Das ^1H -

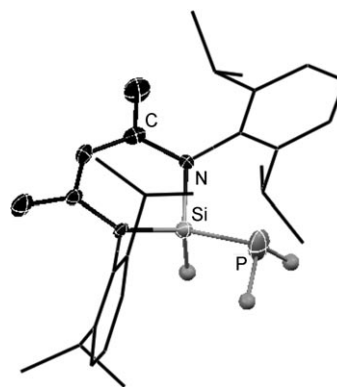


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7a**. Wasserstoffatome (außer an P, Si) sind nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ sind Durchschnittswerte von vier kristallographisch unabhängigen Molekülen der Elementarzelle: Si-P $223.8(2)$ – $224.2(2)$, Si-N $171.7(3)$ – $173.2(3)$, $\text{C}_{\text{Ring}}-\text{N}$ 171.7 , P-Si-N 119.1 , N-Si-N 96.4 , Si- C_3N_2 - (Hauptebene) 50.0 – 57.8 , P- C_3N_2 (Hauptebene) 26.0 – 49.9 .

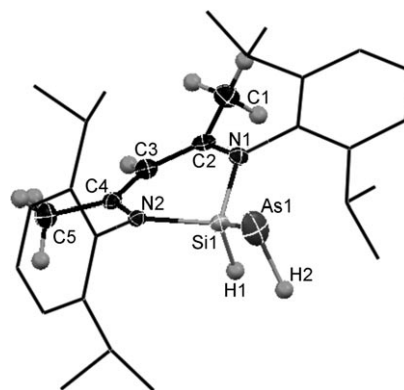


Abbildung 2. Molekülstruktur von **8**. Wasserstoffatome (außer an As1, Si1, C1, C3 und C5) sind nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ sind: Si1-As1 $221.78(1)$, Si1-N1 $182.17(1)$, Si1-N2 $180.26(1)$, As1-Si1-N1 119.1 , As1-Si1-N2 116.2 , N1-Si1-N2 96.4 , Si- C_3N_2 (Hauptebene) 66.9 , As- C_3N_2 (Hauptebene) 17.3 .

NMR-Spektrum von **8** ist in Einklang mit seiner höheren Symmetrie gegenüber jener der Vorstufe **2** oder des hypothetischen analogen 1,1-Additionsproduktes **7a**. Lediglich sechs charakteristische Signale werden für die Protonen der Isopropylgruppen beobachtet, und die exocyclischen Methylgruppen erscheinen als Singulett bei $\delta = 1.42$ ppm. Die SiH- und AsH-Protonen ergeben jeweils ein Dublett ($\delta = 6.77$ und -2.22 ppm, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz); eine derart ungewöhnliche Hochfeldverschiebung eines AsH-Protons wurde für AsH-Verbindungen^[20] bisher noch nicht beobachtet und ist vermutlich auf relativistische Effekte zurückzuführen (Spin-Bahn-Kopplung). Wegen der dativen N \rightarrow Si-Koordination erscheint das ^{29}Si -NMR-Signal von **8** ($\delta = 17.6$ ppm) bei höherem Feld als im Fall von anderen Arasilanen mit dreifach koordinierten Siliciumzentren ($\delta = 179$ – 187 ppm).^[21] Dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Berechnungen eines Modellsystems (siehe unten) bestätigen weiterhin, dass die intensive

blaue Farbe des Arsasilens **8** auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}}(\text{Toluol}) = 590 \text{ nm}$, $\epsilon = 246$, stark verbreitert, TD-DFT: $\lambda_{\text{kalk.}} = 634 \text{ nm}$) von der Si=As-Bindung (HOMO) zum C_3N_2 -Ligandenrückgrat (LUMO; siehe Abbildung 4) zurückzuführen ist.

Aus einer konzentrierten Toluollösung konnten bei -30°C geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenbeugungsanalyse^[18] erhalten werden. Wie im Fall des Silylphosphans **7a** hat das Ligandenrückgrat im Arsasilen **8** eine nahezu planare Anordnung, und die AsH-Einheit besetzt eine äquatoriale Position. Der Si-As-Abstand ist mit $221.78(1) \text{ pm}$ relativ klein und liegt zwischen den Werten, die für Si-As-Einfachbindungen (236 pm) und -Doppelbindungen (216 pm) beobachtet wurden.^[21] Diese Dehnung resultiert aus der dativen $\text{N} \rightarrow \text{Si}=\text{AsH}$ -Wechselwirkung, ähnlich wie in verwandten N-donorstabilisierten Silanonen und im Silanthion **3**.^[3e,f,22] Demzufolge ist auch eine signifikante Verlängerung der N-Si-Bindungen im Arsasilen **8** ($180.26(1)/182.17(1) \text{ pm}$) im Vergleich zu jenen in **7a** ($171.7(3)/173.2(3) \text{ pm}$) zu beobachten, die auf den Si=As-Mehrfachbindungscharakter und die Schwächung der Si-N- π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist.^[22]

Bemerkenswerterweise führt das Lösen von reinem Arsasilen **8** in Benzol zu einem Gleichgewicht mit seinem Tautomer (1,1-Additionsprodukt), dem Silylarsan **7b**, was ^1H -NMR-spektroskopisch gesichert ist. Die Konzentration von **7b** erreicht nach etwa vier Stunden ihr Maximum. Das Gleichgewicht wurde ebenfalls dazu genutzt, die chemische Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals von **7b** zu ermitteln, indem **8** in C_7D_8 gelöst, vier Stunden auf Raumtemperatur gehalten und anschließend auf -50°C gekühlt wurde. Diese Probe enthielt laut ^1H -NMR-Analyse **7b** und **8** in einem molaren Verhältnis von 2:8. Die gleiche Probe zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta = -18.8 \text{ ppm}$, das mit dem des Silylphosphans **7a** ($\delta = -18.5 \text{ ppm}$) praktisch identisch ist und somit **7b** zugeordnet werden kann. Außerdem konnte ermittelt werden, dass **7b** als erstes Zwischenprodukt bei der Reaktion von **2** mit AsH_3 gebildet wird. Werden entsprechend die Ausgangsverbindungen bei tiefer Temperatur in einer C_7D_8 -Lösung vereinigt, so geschieht die Bildung von **7b** bereits bei -50°C , wogegen die Bildung des Arsasilens **8** erst oberhalb von -30°C erfolgt. Ein maximaler molarer Anteil von 0.70 der Verbindung **7b** konnte ^1H -NMR-spektroskopisch festgestellt werden, wenn die oben genannte Probe auf Raumtemperatur erwärmt und sofort vermessen wurde. Bei fünfminütigem Aufbewahren der Probe bei Raumtemperatur veränderte sich das molare Verhältnis von **7b** und **8** zu 3:7.

DFT-Berechnungen von Modellsystemen, in denen die sperrigen Arylgruppen am Stickstoffatom durch Phenylgruppen ersetzt sind, wurden durchgeführt, um die unterschiedliche Reaktivität des Silylens **2** gegenüber den Hydriden der 15. Gruppe (NH_3 , PH_3 , AsH_3) zu erklären. Wir haben eine Reihe von möglichen Produkten berechnet, und zwar die analogen Modellverbindungen **7a'-c'** (1,1-Additionsprodukte, EH_2 -Gruppe axial), **8a'-c'** (Si=E-Untereinheiten äquatorial), **9a'-c'** (Si=E-Untereinheiten axial) und **10a'-c'** (1,4-Additionsprodukte) mit verschiedenen Elementen E der 15. Gruppe ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$; Abbildung 3).

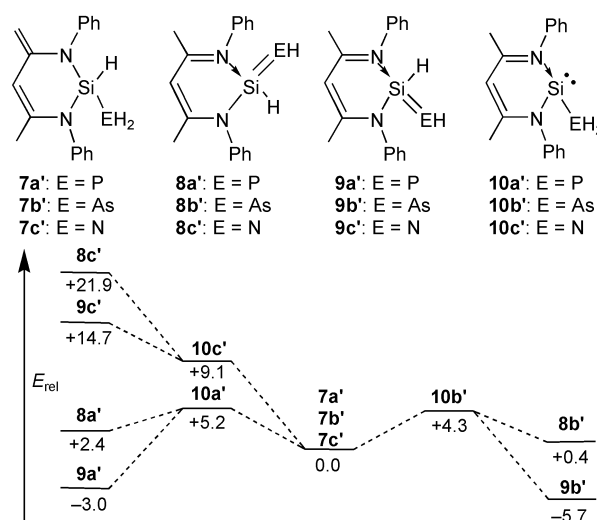


Abbildung 3. Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen **7a'-c'**, **8a'-c'**, **9a'-c'** und **10a'-c'**. Die gestrichelten Linien verbinden Isomere, die das gleiche Element E aufweisen, und zeigen keine möglichen Reaktionspfade auf.

Die Energien von **8a'-c'**, **9a'-c'** und **10a'-c'** sind relativ zu **7a'**, **7b'** bzw. **7c'** ($E = 0 \text{ kcal mol}^{-1}$) angegeben. Es ist bemerkenswert, dass für **7a'-c'** mit der EH_2 -Gruppe in äquatorialer Position kein Minimum auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden konnte, obwohl die Struktur von **7a** experimentell realisiert werden konnte. Dies könnte durch die sterische Hinderung der Isopropylgruppen in 2,6-Position an den aromatischen Ringen erklärt werden, die den EH_2 -Rest in die äquatoriale Position dirigieren. Die geometrischen Parameter für die berechneten Modellverbindungen **7a'** und **8b'** stimmen mit den experimentellen Werten des Silylphosphans **7a** bzw. Arsasilens **8** gut überein. Die Rechnungen prognostizieren, dass die Energien des hypothetischen Aminosilylens **10c'** und die seiner tautomeren Iminosilane **8c'** und **9c'** signifikant höher sind als die des entsprechenden Aminosilans **7c'**. Mit anderen Worten, eine experimentelle Beobachtung dieser Spezies ist sehr unwahrscheinlich, was wiederum in Einklang mit gegenwärtigen Befunden ist.^[15a]

Anders als im Fall der Stickstoffsysteme sind die berechneten relativen Energien der Phosphasilene **8a'**, **9a'** und der Arsasilene **8b'**, **9b'** etwa gleich oder sogar etwas niedriger als die der jeweils tautomeren 1,1-Additionsprodukte **7a'** und **7b'**. Dennoch konnte kein experimenteller Hinweis für die Bildung eines entsprechenden Phosphasilens erhalten werden, auch nicht im Falle der Umsetzung von **2** mit PH_3 bei tiefer Temperatur.

Erwartungsgemäß ist der Si=As-Bindungscharakter von **8**, repräsentiert durch das HOMO (Abbildung 4), wegen der dativen $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ -Wechselwirkung schwächer als in $\text{Si}=\text{As}$ -Systemen mit dreifach koordiniertem Siliciumatom. Demzufolge zeigt die Molekülorbitalanalyse des entsprechenden Modellsystems **8b'** einen reduzierten Wiberg-Bindungsindex ($\text{WBI} = 1.465$) relativ zum Diaminoarsasilen, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Si}=\text{AsH}$, als Referenzsystem ($\text{WBI} = 1.643$). Unsere Rechnungen besagen weiter, dass die intensive blaue Farbe von **8** durch den

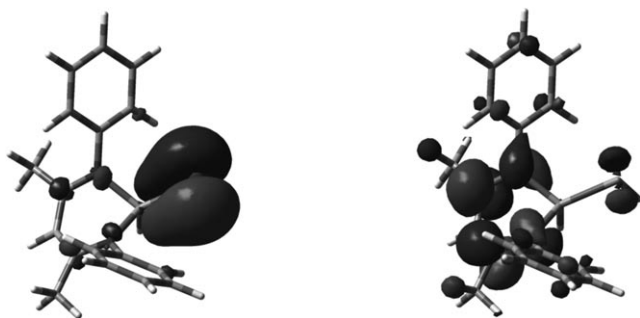


Abbildung 4. HOMO (links) und LUMO (rechts) der Modellverbindung **8b'**.

HOMO(Si=As- π) \rightarrow LUMO(Ligand- π^*)-Übergang (Abbildung 4) verursacht wird.

Zusammenfassend liefert die Reaktion des Ylid-artigen Silylens **2** mit AsH₃ durch doppelte metallfreie As-H-Bindungsaktivierungen das präzedenzlose, donorstabilisierte, dunkelblaue Arsasilen **8** mit einer HSi=AsH-Untereinheit. **8** zeigt in Lösung eine reversible Tautomerisierung zum Silylarsan **7b**. Die Addition von PH₃ an **2** verläuft dagegen deutlich langsamer und führt lediglich zum Silylphosphan **7a**. Die drastischen Unterschiede können mit der höheren Brønsted-Acidität von AsH₃ gegenüber PH₃ erklärt werden, die eine As-H-Aktivierung durch das zwitterionische Silylen **2** erleichtert.

Eingegangen am 20. September 2010

Online veröffentlicht am 19. November 2010

Stichwörter: Arsane · Dichtefunktionalrechnungen · N-heterocyclische Silylene · Phosphane · Zwitterionen

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343–1344.
- [2] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakow, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691–2692.
- [3] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066–1070; b) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755–1757; c) T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furuwaka, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13856–13857; d) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, *Science* **2008**, 321, 1069–1071; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7562–7563; f) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 577–580; g) A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3368–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3296–3300; h) D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cozar, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6735–6738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6585–6588.
- [4] a) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 930–931; b) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6912–6913.
- [5] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722–9723.
- [6] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704–714.
- [7] a) R. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5687–5690.
- [8] B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 209–233.
- [9] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9628–9629.
- [10] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3038–3046.
- [11] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6882–6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6730–6733.
- [12] A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7232–7233.
- [13] a) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714–12719; b) D. F. Moser, A. Naka, I. Guzei, T. Müller, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14730–14738.
- [14] S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7268–7269.
- [15] a) A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4600–4601; b) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2009**, 28, 6574–6577.
- [16] S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3250–3253.
- [17] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5545–5551; b) A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavcar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10164–10170.
- [18] CCDC 793882 (**7a**) und 793881 (**8**) 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.
- [19] a) M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1931–1939; b) M. Waltz, M. Nieger, D. Gudat, E. Niecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1951–1957.
- [20] a) G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 113–129; b) M. Westerhausen, M. H. Digeser, J. Knizek, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 619–623.
- [21] a) M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253–254; b) M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 1–25.
- [22] J. D. Epping, S. Yao, M. Karni, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5443–5455.