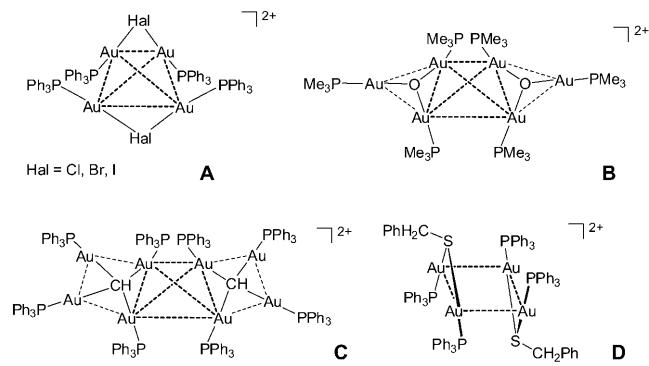


Tetraedrische Gold(I)-Cluster mit Carba-closo-dodecaboranyl-ethinido-Liganden: $\{12\text{-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\}_2$ **

Alexander Himmelsbach, Maik Finze* und Stephan Raub

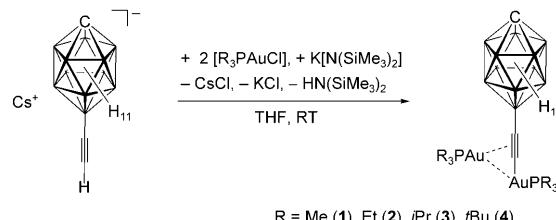
Das steigende Interesse an der supramolekularen Chemie von Gold(I)-Verbindungen ist in den ungewöhnlichen, beispielsweise optischen Eigenschaften dieser Stoffe begründet, deren Ursache inter- und intramolekulare aurophile Wechselwirkungen sind.^[1–4] Intermolekulare Gold-Gold-Wechselwirkungen liegen wiederum in der Regel den Selbstorganisationsprozessen zugrunde.^[2,5] Salze mit den vierkernigen Bis[triphenylphosphangold(I)]halonium-Dikationen **A**,^[6,7] in denen vier Gold-Atome eine verzerrt-tetraedrische Anordnung mit vier relativ kleinen inter- und zwei größeren intramolekularen Au···Au-Abständen aufweisen, sind ungewöhnliche Verbindungen dieses Typs, die ausschließlich im Festkörper stabil sind. Für das Bis(trigoldoxonium)-Dikation **B**^[8] und den Bis(tetraauriomethan)-Komplex **C**^[9] wurde ein analoger Aufbau ebenfalls nur im Festkörper beobachtet. In Lösung dissoziieren diese dikationischen Komplexe aufgrund von elektrostatischer Abstoßung.^[7] Eine Reihe weiterer vierkerniger Gold(I)-Cluster, die aus zwei zweikernigen Gold(I)-Komplexen aufgebaut sind und eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung der vier Goldatome aufweisen,^[10–12] sind bekannt, zum Beispiel $\{[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{SCH}_2\text{Ph}]_2\}^{2+}$ (**D**).^[10]

Eine wichtige Baugruppe supramolekularer Gold(I)-Verbindungen sind Gold(I)-Alkinylkomplexe, die beispielsweise durch die π -Koordination der Alkingruppe an Münzmetallionen in Kombination mit metallophilen Wechselwirkungen zu Münzmetall-Clustern verknüpft sind.^[13,14] Nur wenige solcher Münzmetall-Cluster mit Ethinido/Alkin-Liganden, die ausschließlich Gold(I)-Kationen enthalten, sind bekannt.^[15–17] Hier berichten wir über verzerrt-tetraedrische Au_4^+ -Cluster mit Carboranyleinido-Liganden, die durch Selbstorganisation zweier zweikerniger Gold(I)-Komplexe



gebildet werden und nicht nur im Festkörper sondern erstmalig auch in Lösung als Dimere vorliegen.

Caesiummethinylcarba-closo-dodecaborat^[18,19] reagiert mit $[\text{R}_3\text{PAuCl}]$ und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid in THF in 63–95 % Ausbeute zu den neutralen zweikernigen Gold(I)-Komplexen $[\text{12-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1**), Et (**2**), $i\text{Pr}$ (**3**), $t\text{Bu}$ (**4**)), die bis 220°C (**1**) thermisch stabil sind (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1–4**.

Die Herstellung von **1–4** gelingt auch mit KOH in Ethanol, jedoch mit etwas geringeren Ausbeuten. Bei dieser Synthese und auch bei der Aufarbeitung durch Zugabe von Wasser wurde keine Addition von Wasser an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung beobachtet. Dagegen wurde die Synthese vierkerniger Gold(I)-Cluster mit μ_4 -Methylidin-Liganden durch die Reaktion intermediär gebildeter zweikerniger Ethinidogold(I)-Komplexe mit Wasser unter schwach basischen Bedingungen erklärt.^[20]

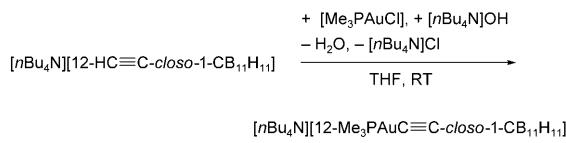
Wird bei der in Schema 1 gezeigten Reaktion nur 1 Äquivalent $[\text{R}_3\text{PAuCl}]$ eingesetzt, so sind die zweikernigen Komplexe **1–4** die Hauptprodukte und nicht die anionischen einkernigen Gold(I)-Komplexe $[\text{12-}(\text{R}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$. Diese sind, wie am Beispiel der Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{12-}(\text{Me}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Schema 2 ge-

[*] A. Himmelsbach, Priv.-Doz. Dr. M. Finze
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Fax: (+49) 211-811-4146
E-Mail: maik.finze@uni-duesseldorf.de
Homepage: http://www.chemie.uni-duesseldorf.de/Faecher/Anorganische_Chemie/AC2/AK-Finze/index_html

Dr. S. Raub
Zentrum für Informations- und Medientechnologie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) finanziell unterstützt. Wir danken Prof. W. Frank für die großzügige Unterstützung. Rechenzeit wurde vom „Zentrum für Informations- und Medientechnologie“ (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf zur Verfügung gestellt. $\text{R} = \text{Me}$, Et .

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007239> zu finden.

**Schema 2.** Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}][12-\text{Me}_3\text{PAuC}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$.

zeigt, ausgehend von Salzen mit schwach koordinierenden Kationen zugänglich, vermutlich weil dabei keine weitere Salzeliminierung stattfindet.^[21]

Die einfache Bildung der Komplexe **1–4** und ihre hohe chemische und thermische Stabilität sind auf die Eigenschaften des Ethinido-Liganden $[12-\text{C}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ zurückzuführen, der eine elektronenreiche $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe hat. Der Elektronenreichtum ist wahrscheinlich die Folge der Bindung an Bor zum einen und an den anionischen und daher relativ elektronenreichen Cluster zum anderen.

In den Komplexen **1**, **2** und **3** ist der Ethinido-Ligand an eines der R_3PAu -Fragmente σ - und an das zweite π -koordiniert (Abbildung 1).^[22] Nur wenige verwandte Gold(I)-Komplexe, in denen zwei Au^I-Zentren an einen Ethinido-Liganden koordiniert sind,^[13,15,17] wurden bislang strukturell charakterisiert, und darunter befindet sich nur ein Beispiel mit zwei Phosphangold(I)-Fragmenten: $[(\text{iBu}_3\text{PAu})_2\text{C}\equiv\text{CtBu}][\text{SbF}_6]$.^[17] Dies ist überraschend, denn zu **1–4** analoge zweikernige Phosphangold(I)-Alkinkomplexe sind mögliche Schlüsselintermediate in der Au^I-katalysierten Cycloisome-

risierung von 1,5-Alleninen,^[23] und zweikernige Gold(I)-Komplexe spielen bei Au^I-katalysierten Reaktionen mit Alkinen eine entscheidende Rolle.^[24]

Die Koordination des zweiten Me_3PAu -Fragments in **1** führt in Übereinstimmung mit Werten aus Ab-initio- und DFT-Rechnungen zu einer längeren, das heißt schwächeren $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung als in $[12-\text{Me}_3\text{PAuC}\equiv\text{C}-\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ (Tabelle S7 und S9, siehe die Hintergrundinformationen). Die Bandenlagen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen bei 1988 cm^{-1} für **1** und 2081 cm^{-1} für den anionischen Komplex bestätigen diesen Trend. In den Strukturen von **1–3** ist die π -Koordination nicht symmetrisch, sondern das Au^I-Fragment ist zum terminalen C-Atom des Liganden verschoben.

Die Komplexe **1** und **2** mit Me_3P - bzw. Et_3P -Liganden bilden Dimere im Festkörper (Abbildung 1), während **3** mit dem sperrigeren $i\text{Pr}_3\text{P}$ -Liganden monomer vorliegt. Die vier Au-Atome in **1**₂ und **2**₂ sind durch aurophile Wechselwirkungen zu verzerrt-tetraedrischen Au^I₄-Clustern verknüpft. Au^I₄-Cluster mit Ethinido-Liganden wurden bislang nicht beschrieben. Die einzigen ähnlichen Au^I₄-Cluster sind die kationischen Komplexe **A**, **B** und **C** mit anderen Ligantentypen.

Die Dimerisierung von **1** und **2** beruht auf vier intermolekularen Au···Au-Kontakten ($3.0437(4)$ – $3.1533(6)$ Å; Tabelle 1). Die intramolekularen Au···Au-Abstände von ungefähr 3.41 Å für **1**₂ und 3.58 Å für **2**₂ deuten auf schwache aurophile Wechselwirkungen hin.^[4] Die Ursache des deutlich kleineren intramolekularen Abstands $d(\text{Au}\cdots\text{Au}) = 3.2880(5)$ Å in **3** im

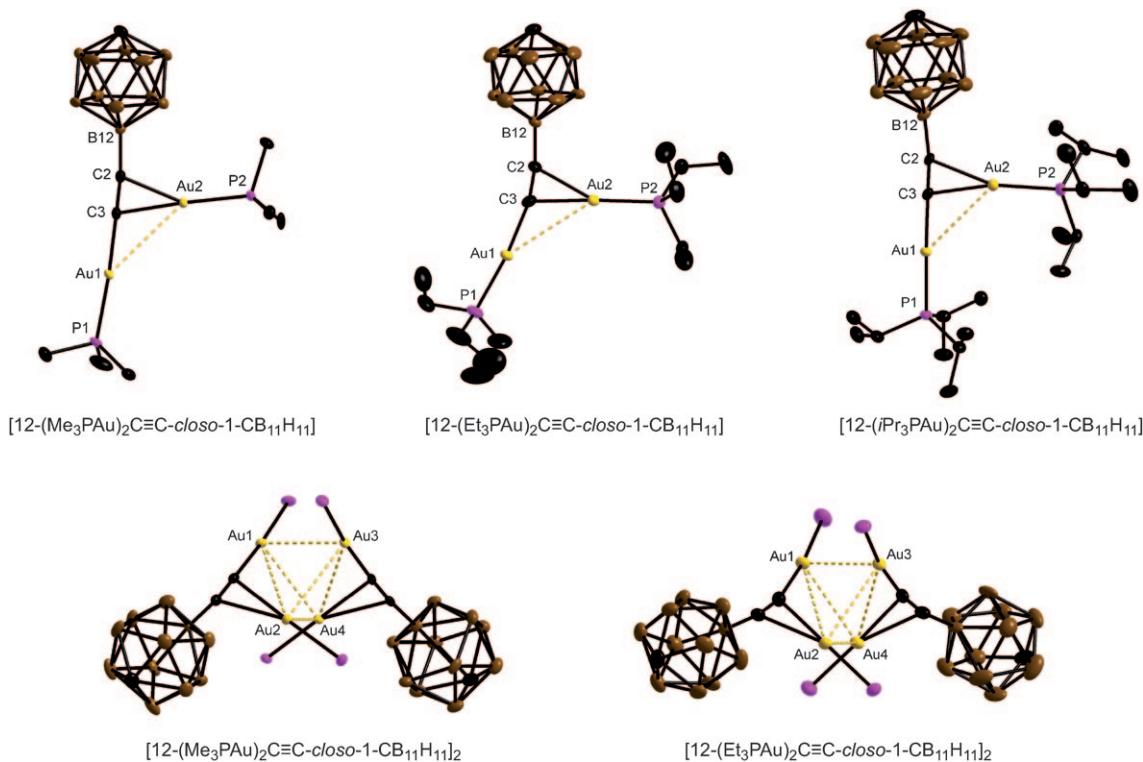
**Abbildung 1.** Je einer der beiden unabhängigen zweikernigen Gold(I)-Komplexe **1** (links, oben) und **2** (Mitte, oben), der zweikernige Au^I-Komplex **3** (rechts, oben) sowie die vierkernigen Gold(I)-Cluster **1**₂ (links, unten) und **2**₂ (rechts, unten) im Kristall. (Die C-Atome der Phosphanliganden in **1**₂ und **2**₂ sowie die H-Atome sind nicht gezeigt.)

Tabelle 1: Experimentelle Au···Au-Abstände [Å] in **1₂**, **2₂** und **3**.

| Komplex | Au···Au _{intra} Au _o ···Au _π | Au···Au _{inter} Au _o ···Au _o | Au···Au _{inter} Au _o ···Au _π | Au _π ···Au _π |
|----------------------|--|--|--|------------------------------------|
| 1₂ | 3.4120(4) | 3.0913(4) | 3.0437(4) | 3.1240(4) |
| | 3.4177(4) | | 3.0782(5) | |
| 2₂ | 3.5650(7) | 3.0730(9) | 3.1048(9) | 3.1533(6) |
| | 3.5986(9) | | 3.1423(8) | |
| 3 | 3.2880(5) | — | — | — |

Vergleich zu den entsprechenden intramolekularen Au···Au-Abständen in **1₂** und **2₂** ist wahrscheinlich die weniger gedrängte Bindungssituation um die Au-Atome im Monomer **3**. In **2₂** ist das $[R_3PAu]_4(C\equiv C)_2$ -System stärker gespannt als in **1₂**, vermutlich aufgrund des größeren Raumbedarfs der Et₃P-Liganden. Dies zeigt sich an größeren Winkeln, zum Beispiel $\varphi(C\equiv C-Au)$ 168.1(11)° für **2₂** und 177.1(5)° für **1₂** (Tabelle S7), sowie größeren intermolekularen Au···Au-Abständen.

Um zu klären, ob die vierkernigen Gold(I)-Cluster **1₂** und **2₂** in Lösung dissoziieren oder nicht, wurden ¹H-DOSY-NMR-spektroskopische Untersuchungen^[25] in [D₆]DMSO, (CD₃)₂CO und CD₂Cl₂ durchgeführt.^[26] Die intermolekulare Dimerisierung durch aurophile Wechselwirkungen wurde in Lösung selten beobachtet,^[1] sodass bislang nur über eine ähnliche DOSY-NMR-Studie an Gold(I)-Komplexen berichtet wurde.^[12] Der Vergleich der hydrodynamischen Radien bei 25°C mit aus Strukturuntersuchungen abgeschätzten Radien zeigt, dass, in Lösung wie im Festkörper, die Komplexe **3** und **4** als Monomere vorliegen und der Cluster **1₂** als Dimer (Tabellen S2–S4). Dagegen wird für **2** ein Gleichgewicht mit dem Dimer **2₂** beobachtet, das bei 25°C zu etwa zwei Dritteln und bei 75°C praktisch vollständig zum monomeren, zweikernigen Komplex **2** verschoben ist (Tabelle S5). Für **1₂** wurde dagegen auch bei 75°C keine Dissoziation zu **1** beobachtet. Die stärkere Spannung des Au^I₄-Clusters in **2₂** im Vergleich zu **1₂**, die aus den Strukturdaten deutlich wird, zeigt sich also auch im Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen **2₂** und **2** in Lösung.

Für die beiden zweikernigen Gold(I)-Komplexe **3** und **4** wird im Bereich von –80 bis 100°C ein Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet, was einem schnellen Austausch der Gold(I)-Komplexfragmente am Ethinido-Liganden entspricht. Auch für den vierkernigen Gold(I)-Cluster **1₂** wird nur ein ³¹P{¹H}-NMR-Signal detektiert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **2/2₂** werden bei tieferen Temperaturen zwei Signale, bei $\delta = 23.6$ ppm das von **2₂** und bei $\delta = 32.9$ ppm das von **2**, gefunden, die bei höheren Temperaturen in ein Signal übergehen (Abbildung 2). Die Auswertung der Intensitäten der Signale von **2** und **2₂** im Bereich von –50 bis 30°C ergab für die Reaktionsenthalpie der Dimerisierung $-(37 \pm 5)$ kJ mol^{–1} und für die Freie Enthalpie bei 25°C $-(12 \pm 5)$ kJ mol^{–1}.

Die Dimerisierung von **1** zum tetraedrischen Au^I₄-Cluster **1₂** wurde mit Ab-initio- und DFT-Methoden untersucht.^[26] Die aurophilen Wechselwirkungen zwischen den beiden Monomeren in **1₂** werden durch (RI)-MP2-Rechnungen leicht überschätzt, was sich in etwas zu kleinen Au···Au-Abständen zeigt (Tabelle S8). Eine bessere Übereinstimmung zwischen

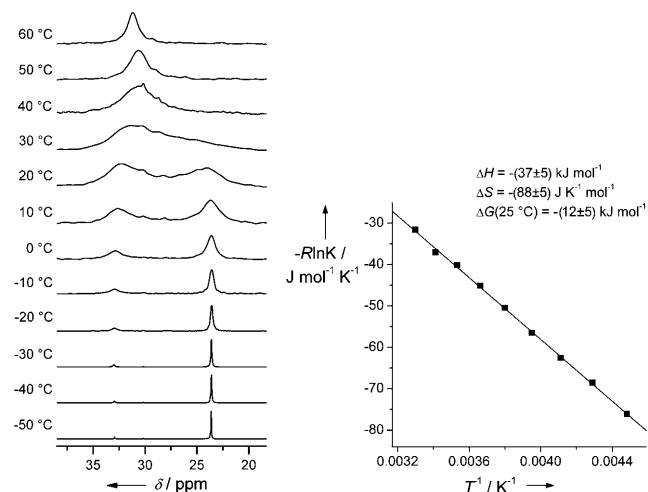


Abbildung 2: Temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2/2₂** in [D₆]THF und Van't Hoff-Plot ($R = 0.9995$) der Dimerisierung von **2**.

den experimentellen und theoretischen Bindungsparametern wurde mit Rechnungen auf DFT-Niveau mit dem (RI)-Slater-Dirac-, (RI)-TPSS- und TPSSh-Funktional gefunden, während (RI)-BP86- und B3LYP-Rechnungen, wie zu erwarten,^[4] zu großen Au···Au-Abständen geben. Die Dimerisierungsenergien betragen mit (RI)-MP2 $-208.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und mit dem (RI)-Slater-Dirac-Funktional $-181.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (jeweils BSSE-korrigiert^[26]) beziehungsweise, unter Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten für DMSO (COSMO^[26]), -186.0 und $-96.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Energien machen den Unterschied zu den bisher untersuchten tetraedrischen dikationischen Au^I₄-Clustern **A**, **B** und **C** deutlich, für die aufgrund der Coulomb-Abstoßung positive Bindungsenergien auf Ab-initio- und DFT-Niveaus berichtet wurden,^[27] und die im Unterschied zu **1** und **2** in Lösung nur monomer vorliegen.^[6–9]

Aufgrund der Koordination von zwei Me₃PAu-Fragmenten an je einen der beiden Ethinido-Liganden im vierkernigen Gold(I)-Cluster **1₂** sind die Signale der beiden ¹³C-Kerne der C≡C-Einheit in Triplets durch die Kopplung zu zwei äquivalenten ³¹P-Kernen aufgespalten (Abbildung S1 und Tabelle S9). Durch die Kopplung zum ¹¹B-Kern des antipodalen Boratoms sind beide Signale in Quartetts mit Linien gleicher Intensität aufgespalten. $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ in **1₂** (67.3 Hz) ist etwas kleiner als die Hälfte von $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ in [12-Me₃PAuC≡C-*clos*o-1-CB₁₁H₁₁][–] (142.3 Hz). Die chemischen Verschiebungen und die $^3J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungen der C≡C-Gruppe in **1₂**, [12-Me₃PAu-C≡C-*clos*o-1-CB₁₁H₁₁][–] und [12-HC≡C-*clos*o-1-CB₁₁H₁₁][–] unterscheiden sich ebenfalls durch die veränderten Bindungsverhältnisse (Tabelle S9).

Die vierkernigen Gold(I)-Cluster **1₂** und **2₂**, die mit dem elektronenreichen Ethinido-Liganden [12-C≡C-*clos*o-1-CB₁₁H₁₁]^{2–} im Festkörper und auch in Lösung stabil sind, zeigen eine unerwartete Facette der bislang kaum untersuchten vierkernigen Gold(I)-ethinido-Komplexe. Diese und ähnliche tetraedrische Au^I₄-Cluster sind vielversprechende Bausteine für supramolekulare Netzwerke mit verbrückten Diethinido-Liganden. Ferner untersuchen wir zurzeit die optischen Eigenschaften der Komplexe **1–4**.

Experimentelles

1₂: Cs[12-HC≡C-*cis*-1-CB₁₁H₁₁] (145 mg, 0.49 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und zuerst mit einer K[N(SiMe₃)₂]-Lösung in DME (1 M, 0.5 mL, 0.50 mmol) und anschließend mit einer Lösung von [Me₃PAuCl] (300 mg, 0.97 mmol) in THF (10 mL) unter einer Atmosphäre versetzt. Nach einer Stunde wurde Wasser (50 mL) zum Reaktionsgemisch gegeben und das THF unter reduziertem Druck entfernt. Der weiße Niederschlag von **1₂** wurde durch Filtration gesammelt und im Vakuum getrocknet. Ausb.: 333 mg (95%). *T_{Zers}* = 220 °C (DSC). ¹H-¹¹B-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 2.39 (Sextett, ³J(H,H) = 3.4 Hz, 1H; CH_{Cluster}), 1.72 (s, 5H, BH), 1.65 (s, 5H, BH), 1.62 ppm (d, ²J(³¹P,¹H) = 11.1 Hz, 18H; CH₃). ¹³C-¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF): δ = 130.2 (qt, ¹J(¹³C,¹¹B) = 89.4 Hz, ³J(³¹P,¹³C) = 12.1 Hz, 1C; BC≡C), 128.8 (tq, ²J(³¹P,¹³C) = 67.3 Hz, ²J(¹³C,¹¹B) = 12.7 Hz, 1C; BC≡C), 50.9 (s, 1C; C_{Cluster}), 16.6 ppm (d, ¹J(³¹P,¹³C) = 38.0 Hz, 6C; CH₃). ¹¹B-NMR (128 MHz, [D₈]THF): δ = -8.7 (s, 1B; B12), -12.2 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 144.0 Hz, 5B; B7-11), -16.3 ppm (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 153.4 Hz, 5B; B2-6). ³¹P-¹H-NMR (162 MHz, [D₈]THF): δ = -10.39 ppm (s, 2P). Raman: ν = 1988 cm⁻¹ (vs, ν(C≡C)). C,H-Analyse [%]: ber. für C₁₈H₅₈Au₄B₂₂P₄: C 15.18, H 4.10; gef.: C 15.20, H 3.82.

Die analogen Digold(I)-Komplexe **2**, **3** und **4** wurden wie für die Synthese von **1₂** beschrieben hergestellt.

2: Ausb. 309 mg (90%). *T_{Zers}* = 195 °C (DSC). ¹H-¹¹B-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 2.38 (Sextett, ³J(H,H) = 3.4 Hz, 1H; CH_{Cluster}), 1.91 (dq, ²J(³¹P,¹H) = 10.1 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 12H; CH₂), 1.72 (s, 5H, BH), 1.65 (s, 5H, BH), 1.18 ppm (td, ³J(³¹P,¹H) = 18.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 18H; CH₃). ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN): δ = -8.9 (s, 1B; B12), -12.3 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 138.7 Hz, 5B; B7-11), -16.3 ppm (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 150.4 Hz, 5B; B2-6). ³¹P-¹H-NMR (162 MHz, CD₃CN): δ = 34.5 ppm (s, br, 2P). Raman: ν = 1985 cm⁻¹ (vs, ν(C≡C)). C,H-Analyse [%]: ber. für C₃₀H₈₂Au₄B₂₂P₄: C 22.63, H 5.19; gef.: C 22.81, H 5.19.

3: Ausb. 106 mg (63%). *T_{Zers}* = 190 °C (DSC). ¹H-¹¹B-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.49 (d von Septetts, ²J(³¹P,¹H) = 9.0 Hz, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H; CH), 2.31 (Sextett, ³J(H,H) = 3.2 Hz, 1H; CH_{Cluster}), 1.86 (s, 5H, BH), 1.71 (s, 5H, BH), 1.35 ppm (dd, ³J(³¹P,¹H) = 16.1 Hz, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 36H; CH₃). ¹¹B-NMR (128 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -8.9 (s, 1B; B12), -12.2 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 137.9 Hz, 5B; B7-11), -16.4 ppm (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 150.5 Hz, 5B; B2-6). ³¹P-¹H-NMR (162 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 66.58 ppm (s, 2P). Raman: ν = 1990 cm⁻¹ (vs, ν(C≡C)). C,H-Analyse [%]: ber. für C₂₁H₅₃Au₂B₁₁P₂: C 28.65, H 6.07; gef.: C 28.64, H 6.15.

4: Ausb. 160 mg (85%). *T_{Zers}* = 180 °C (DSC). ¹H-¹¹B-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 2.38 (Sextett, ³J(H,H) = 3.3 Hz, 1H; CH_{Cluster}), 1.73 ppm (s, 5H, BH), 1.65 ppm (s, 5H, BH), 1.52 ppm (d, ³J(³¹P,¹H) = 13.8 Hz, 54H; CH₃). ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN): δ = -8.9 (s, 1B; B12), -12.3 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 137.8 Hz, 5B; B7-11), -16.3 ppm (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 154.3 Hz, 5B; B2-6). ³¹P-¹H-NMR (162 MHz, CD₃CN): δ = 91.85 ppm (s, 2P). Raman: ν = 1990 cm⁻¹ (vs, ν(C≡C)). C,H-Analyse [%]: ber. für C₂₇H₆₅Au₂B₁₁P₂: C 33.62, H 6.79; gef.: C 33.10, H 6.94.

Eingegangen am 17. November 2010
Online veröffentlicht am 15. Februar 2011

Stichwörter: Alkinyliganden · Auophilie · Carborate · Gold · Metall-Metall-Wechselwirkungen

- [1] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [2] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884–1895.
- [3] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806–1813; H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21; H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10.

[4] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.

[5] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2012–2027; R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*–217, 313–332.

[6] H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4916–4921.

[7] A. Hamel, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5106–5107.

[8] K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2069–2070.

[9] H. Schmidbaur, F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, *Organometallics* **1995**, *14*, 4969–4971.

[10] S. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4404–4407.

[11] W. J. Hunks, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2699–2702; J. Olkowska-Oetzel, P. Sevillano, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1100–1106; S. Sculfort, P. Croizat, A. Messaoudi, M. Bénard, M.-M. Rohmer, R. Welter, P. Braunstein, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9843–9847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9663–9667.

[12] F. Balzano, A. Cuzzola, P. Diversi, F. Ghiotto, G. Uccello-Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5556–5562.

[13] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, *29*, 2–23.

[14] I. O. Koshevoy, L. Koskinen, M. Haukka, S. P. Tunik, P. Y. Serdobintsev, A. S. Melnikov, T. A. Pakkanen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4006–4009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3942–3945.

[15] S.-K. Yip, E. C.-C. Cheng, L.-H. Yuan, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5062–5065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4954–4957; S. S. Y. Chui, M. F. Y. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1739–1749; M. I. Bruce, M. Jevric, B. W. Skelton, A. H. White, N. N. Zaitsev, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1906–1910.

[16] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894–1895.

[17] T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2313–2315.

[18] A. Himmelsbach, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1337–1345.

[19] M. Finze, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11857–11867.

[20] I. O. Koshevoy, M. Haukka, S. I. Selivanov, S. P. Tunik, T. A. Pakkanen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8926–8928.

[21] A. Himmelsbach, M. Finze, unveröffentlichte Ergebnisse.

[22] Details der Kristallstrukturanalysen finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-790762 (**1₂**), -790761 (**2₂**) und -790763 (**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 erhältlich.

[23] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526.

[24] G. Seidel, C. W. Lehmann, C. W. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8644–8648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8466–8470.

[25] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489; T. Brand, E. J. Cabrita, S. Berger, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2005**, *46*, 159–196; C. S. Johnson, Jr., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256; Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554; P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar, I. Fernández, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977–2998.

[26] Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

[27] S.-C. Chung, S. Krüger, H. Schmidbaur, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5387–5392; H. Fang, X.-G. Zhang, S.-G. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5796–5804.