

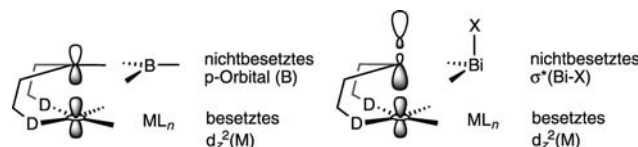
# Gold- und Platin-Bismut-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vermittelt durch einen ambiphilen PBiP-Pinzettenliganden\*\*

Carolin Tschersich, Christian Limberg,\* Stefan Roggan, Christian Herwig, Nikolaus Ernsting, Sergey Kovalenko und Stefan Mebs

Professor Karl Wieghardt zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Vergleich mit anderen Vertretern der Pentele hat Bismut, das schwerste der stabilen Elemente, einen einzigartigen Charakter. Es überrascht daher nicht, dass sich auch die Reaktivität von Bismut in der Oxidationsstufe + III deutlich von den Reaktivitäten seiner leichteren Homologen unterscheidet. Zwar wurden einige Verbindungen synthetisiert, die belegen, dass Bismutane als Donorliganden für Übergangsmetallionen fungieren können,<sup>[1]</sup> doch ihre Zahl ist recht begrenzt. Dies dürfte am inerten Charakter des 6s<sup>2</sup>-Elektronenpaares liegen, das – stabilisiert durch relativistische Effekte – nicht über eine Donorstärke verfügt, wie man sie beispielsweise von den freien Elektronenpaaren der Phosphane kennt. Vielmehr weisen Bi<sup>III</sup>-Verbindungen häufig eine ausgeprägte Lewis-Acidität auf, vor allem dann, wenn elektronegative Bindungspartner, X, am Bismutatombunden sind: Das aus einer Bi-X-Bindung resultierende antibindende  $\sigma^*(\text{Bi-X})$ -Orbital ist naturgemäß zur *trans*-Position von X ausgerichtet und kann als Akzeptororbital für intra- und intermolekulare sekundäre Wechselwirkungen mit Donoren wirken.<sup>[2]</sup> Diese Lewis-Acidität, ein großer Ionenradius von Bi<sup>3+</sup> und die geringe Toxizität von Bismut(III)-Salzen haben dazu geführt, dass letztere heutzutage vermehrt als Katalysatoren für organische Transformationen verwendet werden.<sup>[3]</sup>

Das  $\sigma$ -Donorverhalten von elektronenreichen Übergangsmetallen gegenüber Lewis-sauren Elektronenmangelverbindungen der Hauptgruppenelemente (z. B. der Gruppe 13) wurde bereits vor einiger Zeit beschrieben.<sup>[4]</sup> Das prinzipielle Gerüst von Systemen, die über eine Verhenkelungsstrategie den gezielten Aufbau von Metall-Bor-Wechselwirkungen (auch in Abwesenheit eines *trans*-ständigen  $\sigma$ -Donors) ermöglicht haben, ist in Schema 1 auf der linken Seite abgebildet.<sup>[4]</sup> Unlängst konnte gezeigt werden, dass Übergangsmetall-Komplexfragmente auch Donoren für ge-



**Schema 1.** Gerüst zum Aufbau elektronischer Wechselwirkungen zwischen Lewis-sauren Bor- (links) bzw. Bismutzentren (rechts) und elektronenreichen Übergangsmetall-Komplexfragmenten  $d^8\text{-ML}_n$  ( $D = \text{PR}_2$ ,  $X = \text{elektronegativer Ligand}$ ).

sättigte Lewis-saure Einheiten mit Si<sup>IV</sup>-, Sn<sup>IV</sup><sup>[5a,b]</sup> oder Sb<sup>V</sup>-Zentralatomen<sup>[5c]</sup> darstellen können.

Wir haben uns in der Vergangenheit intensiv mit Bi-M-Bindungen beschäftigt,<sup>[6]</sup> und vor dem oben erläuterten Hintergrund stellte sich uns die Frage, ob das Konzept zur Herstellung von stabilen Metall→Bor-Komplexen auch genutzt werden kann, um Verbindungen zu synthetisieren, in denen die Lewis-Acidität von Bismut(III) zur Grundlage einer Bindungsbildung mit einem späten Übergangsmetall wird (Schema 1, rechts). Die oben beschriebenen Eigenschaften von Bismutverbindungen motivieren entsprechende Studien, sowohl mit dem Ziel, grundlegende Erkenntnisse zu gewinnen, als auch im Hinblick auf potentielle Anwendungen: Die Möglichkeit, die Reaktivität und katalytische Aktivität (Selektivität) von Komplexen später Übergangsmetalle durch Lewis-saure Bismuteinheiten zu beeinflussen, deren Eigenschaften wiederum über die Elektronegativität der Coliganden eingestellt werden können, würde attraktive Perspektiven bieten. Gleichwohl sind Closed-Shell-Wechselwirkungen von Bismut mit späten Übergangsmetallen so gut wie unerforscht: Bismutan-Komplexe sind vor allem für Metalle der Gruppen 6–8 bekannt,<sup>[1]</sup> und was die Edelmetalle angeht, wurde bisher nur über einen Präzedenzfall berichtet, für den metallophile M-Bi-Wechselwirkungen nachgewiesen wurden: In  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- [\text{Bi}(2\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$  führen elektrostatische Effekte zu einem  $\text{Au}^I \cdots \text{Bi}^{III}$ -Kontakt.<sup>[7]</sup>

Zur Stabilisierung von Komplexen, die solche metallischen Kontakte mit ausgeprägtem M→Bi-Charakter aufweisen, haben wir ein ambiphiles Ligandsystem entwickelt, in dem eine Lewis-saure Bi-X-Einheit mit zwei Lewis-basischen Phosphan-Donoren kombiniert ist, die die Bi-X-Einheit in räumlicher Nähe zu einem Übergangsmetallzentrum platzieren können. Naheliegende Kandidaten für Übergangsmetall-Komplexfragmente sind solche, die ein d<sup>8</sup>-konfiguriertes Metallion enthalten und somit ein besetztes Lewis-basisches  $d_z^2$ -Orbital (siehe Schema 1). Ein weiteres interessantes Metallion in diesem Zusammenhang ist auch Au<sup>I</sup>, da dessen

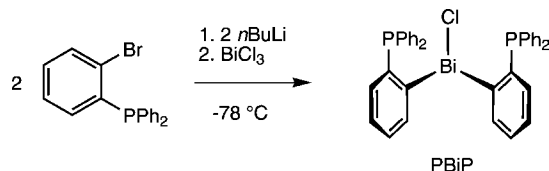
[\*] Dipl.-Chem. C. Tschersich, Prof. Dr. C. Limberg, Dr. S. Roggan, Dr. C. Herwig, Prof. Dr. N. Ernsting, Dr. S. Kovalenko, Dr. S. Mebs Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland) E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg/>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Humboldt-Universität zu Berlin für finanzielle Unterstützung. Wir danken außerdem Martin Quick für Hilfe bei der Ultrakurzzeitspektroskopie und Prof. Martin Kaupp für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200848> zu finden.

Einsatz zu starken relativistischen Effekten führen kann.<sup>[7]</sup> Einen entsprechend maßgeschneiderten PBiP-Pinzettenliganden haben wir daher auf sein Vermögen, M-Bi-Kontakte mit Au<sup>I</sup> und Pt<sup>II</sup> zu generieren, untersucht. Dies führte zu Komplexen mit starken Au→Bi- und Pt→Bi-Wechselwirkungen, über die wir hier berichten.

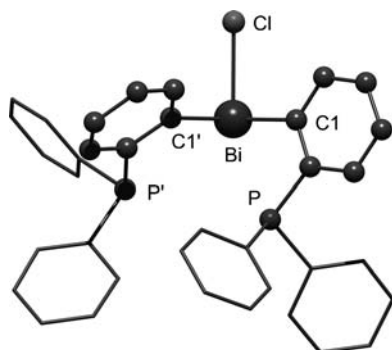
Zur Synthese des avisierten amphiphilen Liganden wurden zwei Äquivalente 1-Brom-2-diphenylphosphanylbenzol mit *n*BuLi umgesetzt, um anschließend eine Salzmetathese mit BiCl<sub>3</sub> zu vollziehen (Schema 2). Nach der Aufarbeitung wurde Bi(*o*-PPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl (PBiP) als weißer Feststoff isoliert.



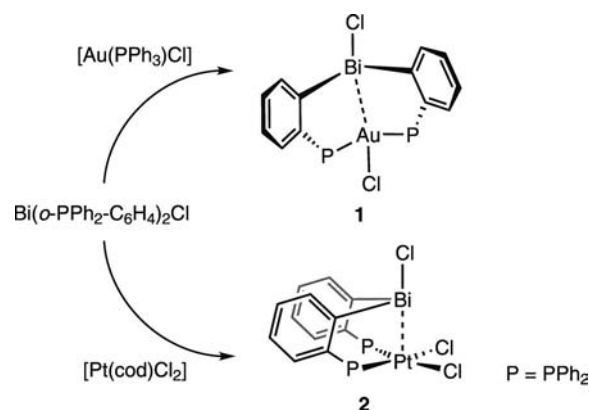
**Schema 2.** Synthese des amphiphilen Bi(*o*-PPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl (PBiP).

Einkristalle von PBiP, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten *p*-Xylollösung erhalten; Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur.<sup>[8]</sup> Die Bi-C- und Bi-Cl-Abstände in PBiP entsprechen denen in anderen Bi(Aryl)<sub>2</sub>Cl-Verbindungen,<sup>[9]</sup> und auch die Winkelsumme von 276.29° um das Bismutatom ist charakteristisch für dieses Metall in der Oxidationsstufe + III.<sup>[10]</sup> Die beiden Bi-P/P'-Abstände unterscheiden sich (3.1695(18) und 3.4071(18) Å), und beide sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Bi und P (3.87 Å).<sup>[11]</sup>

Zur Komplexierung von Au<sup>I</sup> wurde eine Mischung der beiden farblosen Verbindungen [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] und PBiP in Dichlormethan gelöst, was zu einem sofortigen Farbumschlag nach Gelb führte. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des danach isolierten gelben Feststoffs, gelöst in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zeigte ein einziges Signal bei 25.8 ppm, also bei einer chemischen Verschiebung, die mit den Resonanzen von Arylphosphanen koordiniert an Au<sup>I</sup> vergleichbar ist,<sup>[5c,12]</sup> und die somit den Komplex [Au(PBiP)Cl] (**1**) als Reaktionsprodukt nahelegte (Schema 3).

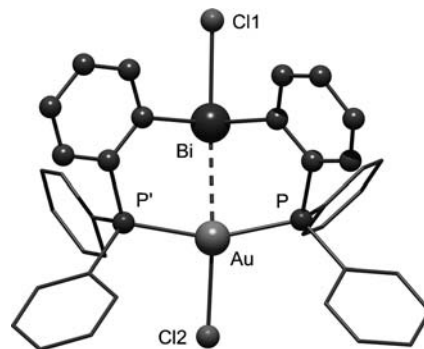


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von Bi(*o*-PPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl (PBiP). Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–Cl 2.5639(17); Cl–Bi–C1 90.91(18), Cl–Bi–C1' 89.98(17), C1–Bi–C1' 95.4(2).



**Schema 3.** Synthese der heterometallischen Komplexe **1** und **2**. cod = Cyclooctadien.

Diffusion von Hexan in eine gesättigte Acetonlösung von **1** führte zur Bildung von Einkristallen, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten;<sup>[8]</sup> die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Au<sup>I</sup>-Zentralion in

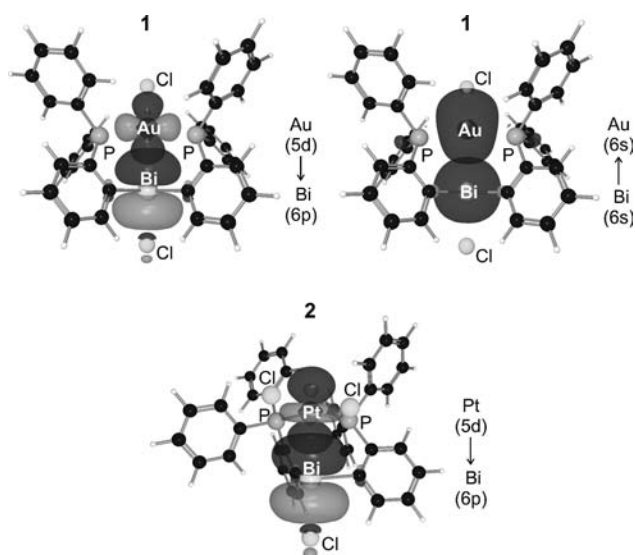


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von [Au(PBiP)Cl] (**1**). Ein kokristallisiertes Acetonmolekül und die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–Au 2.9979(3), Bi–Cl1 2.6183(16), Au–Cl2 2.5185(16), Au–P 2.3061(14), Au–P' 2.3044(14); Au–Bi–Cl1 171.42(4), Bi–Au–Cl2 162.25(4), P–Au–P' 157.90(5), Bi–Au–P 79.26(4), Bi–Au–P' 80.55(4), P–Au–Cl2 104.37(5), P'–Au–Cl2 97.60(5).

[Au(PBiP)Cl] befindet sich in einer verzerrt quadratisch planaren Koordinationssphäre, die vom Bismut(III)-Atom, den beiden Phosphaneinheiten und dem Chloridoliganden aufgebaut wird. Dies ist bemerkenswert, da ein vierfach koordiniertes Gold(I)-Ion eine tetraedrische Ligandumgebung bevorzugen sollte.<sup>[13]</sup> Die gleiche Beobachtung wurde jedoch bereits von Bourissou et al. im Falle des Gold-Bor-Systems [Au{B(*o*-PPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ph}Cl]<sup>[4c]</sup> gemacht, und sie belegt den ungewöhnlichen Charakter beider Ligandensysteme. Dabei sind die Bi/B–Au–Cl- und P–Au–P'-Winkel in beiden Verbindungen sehr ähnlich. Der Au–Bi-Abstand in **1** ist naturgemäß der interessanteste strukturelle Parameter. Unseres Wissens ist in der Literatur bislang lediglich eine Verbindung beschrieben, die in dieser Hinsicht mit **1** verglichen werden kann: Im Jahr 2007 berichteten Fernández et al. über eine Au–Bi-Wechselwirkung in [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>[Bi(2-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.<sup>[7a]</sup> Der Au<sup>I</sup>-

Bi<sup>III</sup>-Abstand beträgt hier 3.7284(5) Å, was der formal ermittelten Summe der Van-der-Waals-Radien entspricht (3.728 Å),<sup>[11]</sup> doch letztere sind naturgemäß im Fall solch schwerer Elemente schwer zu definieren, da schon die homometallischen Element-Element-Abstände in verschiedenen Verbindungen stark variieren. Die Ergebnisse von DFT- und Ab-initio-Rechnungen enthüllten, dass der Au-Bi-Kontakt in  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-[\text{Bi}(\text{2-CH}_2\text{NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$  vor allem durch elektrostatische Wechselwirkung zustande kommt (80 %), ergänzt durch Dispersionswechselwirkungen (20 %).

In **1** ist der Au-Bi-Abstand mit 2.9979(3) Å wesentlich kleiner. Um zu klären, welche Orbitale an der Bindung beteiligt sind, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt (B3LYP/Def2-TZVP). Eine NBO-Analyse ergab, dass es eine dominierende Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen gibt:  $\text{Au}(5d_{x^2-y^2}) \rightarrow \text{Bi}(6p_y)$  mit einem Beitrag von 12.3 kcal mol<sup>-1</sup> zur Stabilisierung der Lewis-Struktur. Eine Wechselwirkung in entgegengesetzter Richtung tritt ebenfalls auf ( $\text{Bi}(6s) \rightarrow \text{Au}(6s)$ ), jedoch trägt diese mit einer Stabilisierungsenergie von nur 4.9 kcal mol<sup>-1</sup> deutlich weniger zur Gold-Bismut-Bindung bei (siehe Hintergrundinformationen). Die Orbitale mit den größten Anteilen an der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung sind in Abbildung 3 dargestellt.



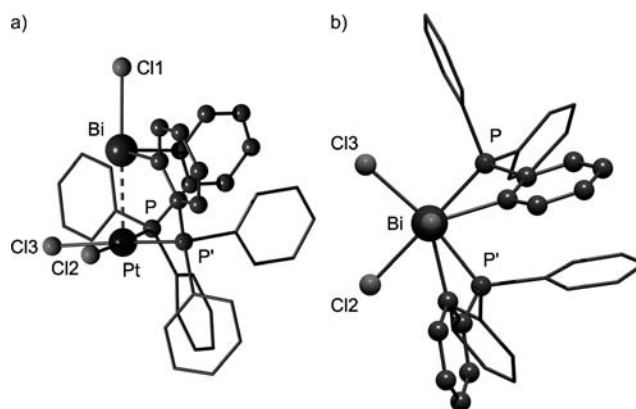
**Abbildung 3.** Überlagerung der Donor- und Akzeptororbitale, die in **1** (oben) und **2** (unten) laut NBO-Analyse den größten Beitrag zur Metall-Bismut-Wechselwirkung liefern; s-Charakter Bi(6s): 87 %, Au(6s): 96 %.

Metallophile Wechselwirkungen des Goldes sind nicht nur von prinzipiellem und theoretischem Interesse, sondern auch unter photophysikalischen Aspekten reizvoll: Gold(I)-Komplexe können in Abhängigkeit von der Gestalt und Geometrie der Liganden sowie der Stärke intermolekularer aurophiler Wechselwirkungen Lumineszenz zeigen.<sup>[14]</sup> Eine neuere Entwicklung auf diesem Gebiet ist die Synthese von Komplexen, die eine zusätzliche Metallkomponente enthalten.<sup>[14]</sup> Die dann gegebenenfalls auftretenden heterometallischen Wechselwirkungen können die Lage der Grenzorbitale

des Goldes und somit die photophysikalischen Eigenschaften beeinflussen.

Tatsächlich resultiert die Zusammenführung von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  und PBiP in einer neuen Absorptionsbande für **1**, die nicht auf die Edukte zurückzuführen ist. Die optische Absorption einer Dichlormethanol-Lösung von  $[\text{Au}(\text{PBiP})\text{Cl}]$  hat ihr Maximum bei 377 nm. Da im Zuge statischer Fluoreszenzmessungen keine Emission beobachtet werden konnte, wurde das Verhalten des photoangeregten Komplexes mittels Femtosekunden-aufgelöster Absorptionsspektroskopie<sup>[15]</sup> eingehender untersucht. Angeregt wurde mit kurzen Pulsen bei 403 nm auf der roten Seite der Absorptionsbande. Nach einer variablen Zeitverzögerung wurden induzierte Absorptionsspektren mit Weißlichtkontinuum-Pulsen gemessen (Zeitauflösung 90 fs). Anfängliche charakteristische spektrale Änderungen zwischen 430–630 nm können einer stimulierten Emission (SE) zugeschrieben werden. Die ursprüngliche SE-Bande bei etwa 460 nm spiegelt die Absorptionsbande wider, und auch ihre Oszillatorstärke ist ähnlich. Sie kann der Franck-Condon-Region auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustandes zugeordnet werden. Mit einer Zeitkonstante von 0.43 ps verschiebt sich die Emission in den roten Bereich und verbreitert sich signifikant. Dieser Prozess könnte auf die Reorganisation der Struktur und der Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung zurückzuführen sein. Danach verschwindet die Emission mit einer Zeitkonstante von 1.76 ps. Alle Spektren und deren ausführliche Auswertung sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Um das Komplexierungsverhalten von PBiP im Hinblick auf Lewis-basische d<sup>8</sup>-Übergangsmetall-Komplexfragmente zu analysieren, wurde PBiP in Dichlormethan mit  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  zur Reaktion gebracht. Dies führte zur Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PBiP})\text{Cl}_2]$  (**2**; Schema 3), welches als hellgelber Feststoff isoliert wurde. Einkristalle von **2**, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten, konnten nach derselben Vorgehensweise wie im Fall von **1** gewonnen werden; Abbildung 4



**Abbildung 4.** a) Molekülstruktur von  $[\text{Pt}(\text{PBiP})\text{Cl}_2]$  (**2**). Ein kokristallisiertes Acetonmolekül und die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–Pt 2.9009(5), Bi–Cl1 2.6197(19), Pt–Cl2 2.4195(17), Pt–Cl3 2.4193(17), Pt–P' 2.268(2), Pt–P 2.266(2); Pt–Bi–Cl1 178.67(6), Bi–Pt–Cl3 93.95(4), Bi–Pt–P' 87.46(6), Cl2–Pt–Cl3 87.54(6), P–Pt–P' 97.96(9); b) Blick auf Cl1 entlang der Bi–Pt-Achse.



zeigt die entsprechende Molekülstruktur.<sup>[8]</sup> Das Platin(II)-Ion besitzt eine quadratisch pyramidale Koordinationsphäre, wobei die beiden Phosphan-Donorfunktionen des ambiphilen Liganden sich in *cis*-Konfiguration zueinander befinden. Die beiden Chloridoliganden vervollständigen die quadratische Ebene, und aufgrund der Geometrie des PBiP-Liganden besetzt das Bismutatome die Spitze der Pyramide. In dieser Position ist das Lewis-saure  $\sigma^*(\text{Bi-Cl})$ -Orbital für eine Wechselwirkung mit dem besetzten  $d_{z^2}$ -Orbital des  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Ions optimal ausgerichtet (siehe Schema 1). Um die Wechselwirkung zu maximieren, nimmt die Pt-Bi-Cl-Einheit eine nahezu lineare Anordnung ein (Pt-Bi-Cl-Winkel:  $178^\circ$ ), wie man sie im Falle effektiver sekundärer Wechselwirkungen häufig findet.<sup>[1,2]</sup> Der Pt-Bi-Abstand in **2** beträgt  $2.9009(5)$  Å; folglich ist das Verhältnis zwischen Metall-Metall-Abstand und der Summe der Van-der-Waals-Radien beider Elemente kleiner (0.76) als im Fall des Gold-Bismut-Komplexes **1** (0.80).<sup>[10]</sup> Teilt man die Struktur von **2** durch eine Ebene, die die Pt-Bi-Achse und die P-Pt-P-Winkelhalbierende einschließt, wird ersichtlich, dass sich die beiden P-Atome in ihrer Umgebung unterscheiden (Abbildung 4b). Bleibt diese Struktur in Lösung erhalten, sind in den NMR-Spektren unterschiedliche Resonanzen für die beiden P-Donoreinheiten zu erwarten. In der Tat zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung von **2** bei  $-80^\circ\text{C}$  zwei Dubletts ( $\delta = 23.8$  und  $16.8$  ppm mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten), die bei Raumtemperatur, vermutlich aufgrund von dynamischen Prozessen, in die Basislinie verbreitert werden. Bei niedrigen Temperaturen können die beiden Triphenylphosphaneinheiten auch mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unterschieden werden.

Auch für **2** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, und die NBO-Analyse zeigte auch hier eine dominierende Metall-Metall-Wechselwirkung:  $\text{Pt}(5d) \rightarrow \text{Bi}(6p)$  mit einer Stabilisierungsenergie von  $24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (siehe Abbildung 3 und Hintergrundinformationen). Es wurde kein signifikanter Beitrag einer Elektronendonatation vom Bismut zum Platin gefunden, sodass die in Schema 1 veranschaulichte Situation im Komplex **2** exakt verwirklicht wird. Dies erklärt, dass die  $\text{Pt} \rightarrow \text{Bi}$ -Stabilisierungsenergie nahezu doppelt so hoch ist wie die  $\text{Au} \rightarrow \text{Bi}$ -Stabilisierungsenergie in **1**, und deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Metallatomen von **2** hin, im Einklang mit den oben beschriebenen Ergebnissen bezüglich des Pt-Bi-Abstandes.

Die beschriebenen Resultate belegen die Umsetzbarkeit des in Schema 1 idealisiert dargestellten Konzeptes und das Potential von  $\text{Bi}(o\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}$  zum Aufbau metallophiler Wechselwirkungen mit späten Übergangsmetallen bzw. von  $\text{M} \rightarrow \text{Bi}$ -Bindungen. Zukünftige Arbeiten werden sich dem Einfluss der Bi-Funktion und deren Modifikation (über Variation von X) auf die Reaktivität/Selektivität von Platin- und auch Palladiumkomplexfragmenten widmen. Ebenfalls denkbar sind kooperative Reaktivitäten von späten Übergangsmetall- und Bismutzentren bei der Substrataktivierung.

Eingegangen am 31. Januar 2012  
Online veröffentlicht am 3. April 2012

**Stichwörter:** Ambiphile Liganden · Bismut · Gold · Metallophile Wechselwirkungen · Platin

- [1] a) S. Roggan, C. Limberg, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4698–4722; b) H. Braunschweig, P. Cogswell, K. Schwab, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 101–117.
- [2] a) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434–1445; b) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *Dalton Trans.* **1992**, 1967–1974.
- [3] a) S. Shimada, O. Yamazaki, T. Tanaka, M. L. N. Rao, Y. Suzuki, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1889–1892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1845–1848; b) H. Gaspard-Illoughmane, C. Le Roux, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 12, 2517–2532; c) H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1611–1614; d) R. M. Hua, *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5, 1–27.
- [4] a) A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759–2761; b) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7929–7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7782–7784; c) M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8737–8740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8583–8586; d) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8595–8597; e) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1481–1484; f) M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, 27, 1675–1678; g) F.-G. Fontaine, J. Boudreau, M.-H. Thibault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5439–5454; h) I. Kuzu, I. Krummenacher, J. Meyer, F. Armbruster, F. Breher, *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865; i) S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 731–740; j) Lit. [4d]; k) M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3454–3457; l) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4303–4305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4239–4241; m) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, 29, 326–336, zit. Lit.; n) J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11985–11992; o) G. Bouhadir, A. Amgoune, D. Bourissou, *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, 58, 1–107; p) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 859–871.
- [5] a) J. Wagler, E. Brendler, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 634–637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 624–627; L. A. Truflandier, E. Brendler, J. Wagler, J. Autschbach, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 269–273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 255–259; b) J. Wagler, A. F. Hill, T. Heine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4225–4229; P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbai, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10076–10079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9892–9895; P. Gualco, M. Mercy, S. Ladeira, Y. Coppel, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10808–10817; c) T.-P. Lin, C. R. Wade, L. M. Pérez, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6501–6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6357–6360; C. R. Wade, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7507–7510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7369–7372.
- [6] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Brandt, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2906–2910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2846–2849; S. Roggan, C. Limberg, G. Schnakenburg, S. Sandhöfner, H. Pritzkow, B. Ziemer, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 225–234; C. Knispel, C. Limberg, M. Mehling, *Organometallics* **2009**, 28,

- 646–651; R. Schiwon, C. Knispel, C. Limberg, *Organometallics* **2010**, 29, 1670–1674; C. Knispel, C. Limberg, C. Tschersich, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10794–10796.
- [7] a) E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nema, M. E. Olmos, J. Pérez, C. Silvestru, *Chem. Commun.* **2007**, 6, 571–573; b) O. Schuster, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, 22, 4079–4083.
- [8] Die kristallographischen Daten von PBiP, **1** und **2** sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.
- [9] a) K. H. Whitmire, D. Labahn, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 55–66; b) Y. Matano, H. Kurata, T. Murafuji, N. Azuma, H. Suzuki, *Organometallics* **1998**, 17, 4049–4059; c) N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2884–2886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2771–2773; d) A. P. Soran, C. Silvestru, H. J. Breunig, G. Balázs, J. C. Green, *Organometallics* **2007**, 26, 1196–1203.
- [10] a) E. Shustorovich, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4090–4095; b) P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276–281; c) C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3277–3327.
- [11] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451; b) M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [12] Zum Vergleich die chemische Verschiebung von [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl]: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 33.7 ppm.
- [13] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1465–1477.
- [14] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.* **2007**, 20, 1969–1981, zit. Lit.
- [15] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, N. P. Ernsting, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 063102.