

Koordinationschemie an Kohlenstoff: die Patchwork-Familie bestehend aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{C}$

Hubert Schmidbaur* und Annette Schier



Carbodiphosphorane · Cyclopropane · Olefinliganden · Phosphorylide · Spiropentane

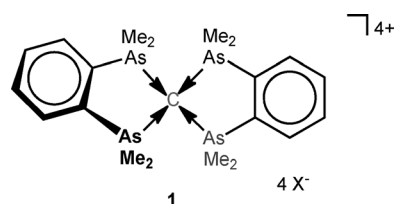
1. Einführung und Historie

Ungefähr zwei Jahrhunderte lang galt die Koordinationschemie als eine Domäne der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle mit einzelnen Metallatomen [wie in Tetracarbonylnickel(0)] oder -ionen [wie in Tetrafluoridoberyllat(II) oder Dicyanidoaurat(I)] als Koordinationsstellen für eine große Vielzahl neutraler oder anionischer Liganden. Typischerweise wurden die Metallzentren als positiv geladene oder anderweitig elektronendefizitäre Akzeptoren angesehen, die begierig beliebige elektronenreiche Donoren aufnehmen. Die dabei resultierenden Bindungstypen reichen von rein elektrostatischen (Ion-Ion oder Ion-Dipol) Wechselwirkungen bis zu kovalenten Elektronenpaar-Bindungen. Konzepte wie die Edelgasregeln oder einfach nur die Anhäufung von Ladungen und sterische Aspekte dienen zur Erklärung der Strukturen und der Grenzen für die Besetzung der Koordinationsphären.^[1–4]

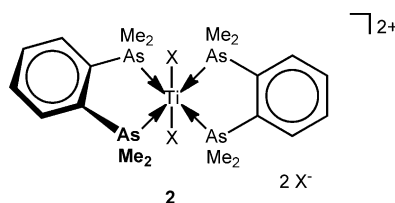
Nichtmetallische und metalloide Atome wurden kaum als Akzeptor-Zentren von Komplexen berücksichtigt, ausgenommen die Fälle, in denen ein notorisches Elektronendefizit eines Elements oder ein großer Elektronegativitätsunterschied der als Donor- und Akzeptor-Zentren fungierenden nichtmetallischen Elemente eine ähnliche polare Bindungscharakteristik nahegelegt haben, wie etwa in BF_4^- oder SbF_6^- bzw. TeF_6 und IF_6^+ . Für Kombinationen mit geringem Elektronegativitätsunterschied und für niedrige Koordinationszahlen war das Modell eines Komplexes weniger attraktiv und von keinem offensichtlichen heuristischen Nutzen. In der Molekülchemie wurde insbesondere das Kohlenstoffatom nicht als ein „Koordinationszentrum“ angesehen, sondern es galt als der Inbegriff der Welt der konventionellen kovalenten Bindungen. Carbide wurden entweder als interstitielle Verbindungen von Metallen $(\text{WC})^{[4]}$ oder von mehrkernigen Metallkomplexen wie in $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]^{[5]}$ und $[(\text{LAu})_6\text{C}]^{2+ [6]}$

beschrieben, oder als salzartige Festkörper (Al_4C_3) , in denen die Kohlenstoffatome ihre Valenzelektronen auf das Metallatom oder die Clustermatrix übertragen oder von dort erhalten, und dabei in interkalierte Tetra-Kationen C^{4+} bzw. -Anionen C^{4-} übergehen. Das Gleiche gilt für Dicarbide wie CaC_2 mit Acetylid-Dianionen $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$,^[7] oder für Dicarbido-zentrierte Silber-Cluster.^[8]

Im Jahr 1964 publizierte Nyholm eine Notiz in *Nature* mit dem Titel „Four-coordinate Complexes of Carbon“, in der er die Produkte beschrieb, die er bei der Reaktion von CBr_4 oder CI_4 mit Phenylen-1,2-bis(dimethylarsan) in einem abgeschmolzenen Rohr erhalten hatte. Die Verbindungen wurden wie in Formel 1 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$) gezeigt formuliert und



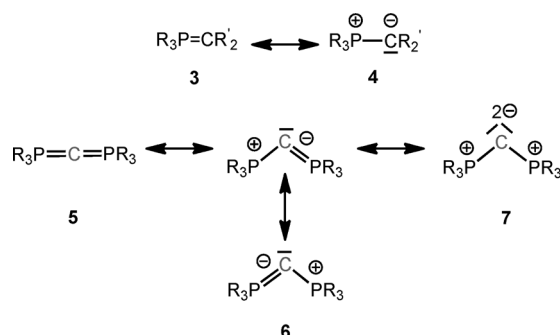
über Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Leitfähigkeit in Wasser charakterisiert, welche annähernd der eines 1:4-Elektrolyten entsprach. Strukturuntersuchungen von Pauling wurden zwar angekündigt, sind aber unseres Wissens nie veröffentlicht worden.^[9,10] Die „Komplexierung des Kohlenstoffs“ spielte auf ein C^{4+} -Zentrum als Akzeptor für vier Arsan-Donoren an, in Analogie zur Rolle des Ti^{4+} in dem zuvor strukturell charakterisierten Titankomplex (2).^[11,12] Die von Nyholm beschriebene Verwandtschaft bezog sich auf ein von seinen Valenzelektronen befreites Kohlenstoffatom als positiv geladenes Spirozentrum mit vier dativen Bindungen



[*] Prof. H. Schmidbaur, Dr. A. Schier
Department Chemie, Technische Universität München
85747 Garching b. M. (Deutschland)
E-Mail: H.Schmidbaur@lrz.tum.de
Prof. H. Schmidbaur
Chemistry Department, King Abdulaziz University
Jeddah, 21589 (Saudi-Arabien)

$C^{4+} \leftarrow As$ und mit einer gewöhnlichen tetraedrischen Geometrie.

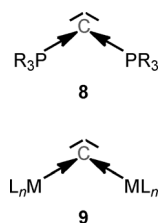
Eine Dekade später wurde die „Komplexierung von Kohlenstoff“ von einer ganz anderen Warte aus betrachtet,^[13] hauptsächlich wegen der Entwicklung der Carbanion-Chemie mit Verbindungen, in denen das Kohlenstoffatom eine negative Ladung trägt^[14] im Allgemeinen, und der Ylid-Chemie im Besonderen.^[15] Während sich die Bindungsverhältnisse in Mono-Yliden des Phosphors^[15–18] oder des Schwefels^[19] problemlos mit den kanonischen Formeln **3** und **4** formulieren lassen, in denen das ylidische Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum Oniumzentrum maximal eine Ladung von (1–) aufweist, waren für die Beschreibung der Bis-Ylide bereits Formeln mit der Ladung (2–) für das von zwei Oniumzentren flankierte Kohlenstoffatom notwendig (**5–7**). Die Formel **7**



erschien erstmals in einer Mitteilung von Ramirez et al. über die Synthese des Doppel-Ylids mit sechs Phenylgruppen ($R = Ph$) mit dem Titel „Hexaphenylcarbodiphosphoran“, wurde aber nicht explizit als ein Komplex des Kohlenstoffs herausgestellt.^[20,21] In diesen frühen und vielen folgenden Berichten wurden ausschließlich die Cumulen- oder Ylidformeln **5** und **6** verwendet, und **7** blieb vorerst unberücksichtigt.^[22]

Unerwartete Beobachtungen, z. B. dass die Bis-Ylide der Formel R_3PCPR_3 eine stark gewinkelte Struktur mit P-C-P-Winkeln von ca. 140° aufweisen,^[23] und dass sie als Liganden für Metallatome fungieren können, veranlassten Kaska et al., die Verbindung von Ramirez als „ein erstes Beispiel für einen Bis-Phosphan-Kohlenstoffkomplex“ zu bezeichnen und ihn erstmals mit dativen Bindungen (\rightarrow) als $(R_3P) \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow (PR_3)$ (**8**) zu formulieren, wobei das Kohlenstoffatom in der formalen Oxidationsstufe null vorliegt.^[13] Es ist interessant, dass Kaska nicht nur den Bericht von Ramirez zitiert hat, sondern auch den von Nyholm; Nyholm hingegen hatte der Entdeckung von Ramirez, welche drei Jahre vorher publiziert worden war, keine Aufmerksamkeit geschenkt. Ironischerweise ist in Phosphoryliden der Elektronegativitätsunterschied zwischen dem Akzeptor-C- und dem Donor-P-Atom besonders gering, was verdeutlicht, dass erweiterte Konzepte benötigt wurden, die über die zur Beschreibung der traditionellen Koordinationschemie bekannten hinausgingen.^[24]

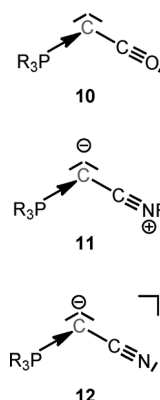
Bereits 1983 hatte Werner das neue Konzept „Koordinationschemie an einem Kohlenstoffatom“^[25] formuliert, als er ver-



suchte, ein Kohlenstoffatom auch als Akzeptor für zwei Metallbasen $[ML_n]$ unter Bildung zweikerniger Komplexe mit einer „Carbido-Brücke“ $[L_nM] \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow [ML_n]$ (**9**) einzusetzen.^[26] Viele der avisierten Synthesen führten unter Beteiligung der Hilfsliganden L nur zu umgelagerten Produkten, aber etliche Verbindungen dieses Typs konnten später realisiert werden,^[5,26] wobei oft auf die formale Analogie zu Carbodiphosphoranen Bezug genommen wurde.^[27]

Die Koordinationschemie der Carbodiphosphorane wird weiter unten in einem Abschnitt kurz zusammengefasst.

Aus historischer Sicht war es dann nur noch ein kleiner Schritt, um zu erkennen, dass sich im Rahmen dieses neuen Konzepts auch ketenartige Verbindungen der Formel R_3PCCO (oder $P_3P=C=C=O$)^[28] als Kohlenstoffkomplexe mit gemischten Liganden $(R_3P) \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow (CO)$ (**10**) beschreiben lassen, nämlich mit einem tertiären Phosphan und Kohlenstoffmonoxid als Donoren. Dieses Bild wurde durch eine am ylidischen Kohlenstoffatom gewinkelte Molekülstruktur (P-C-C 145.5° für $R = Ph$) bestätigt.^[29] Entsprechend wurde gezeigt, dass Isocyanide RNC analoge „Komplexe“ des Typs $(R_3P) \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow (CNR)$ (**11**) bilden.^[22,29] Man hat jedoch beobachtet, dass sowohl CO- als auch CNR-Liganden einen starken π -Akzeptor-Effekt ausüben, was den nukleophilen Charakter und die Donorkapazität des zentralen Kohlenstoffatoms herabsetzt.^[30a] Dieser Effekt wird am deutlichsten für das klassische Lehrbuch-Molekül Kohlenstoffsuboxid C_3O_2 , bei dem man nun versucht ist, nicht nur die Formel $O=C=C=O$ zu verwenden, sondern auch $(OC) \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow (CO)$: Seine Struktur wurde ursprünglich als linear oder quasi-linear angenommen,^[30b,c] man weiß aber inzwischen, dass es in der Gasphase eine gewinkelte (CCC ca. 156°) Gleichgewichtsstruktur mit einem extrem flachen Energieprofil für die Abwinkelung hat.^[30d,e] Es kann dennoch über das zentrale Kohlenstoffatom als Donor fungieren und so z. B. auch $AuCl$ addieren.^[7,30f]



Bestmann et al. haben durch Deprotonierung des entsprechenden Ylids $Ph_3P=CHCN$ auch die anionische Spezies $[(Ph_3P) \rightarrow \overset{+}{C} \leftarrow (CN)]^-$ (**12**) hergestellt und gefunden, dass **12** eine im Vergleich zur Vorstufe deutlich gesteigerte nukleophile Reaktivität aufweist.^[31] Struktur und Koordinationschemie von **12** sind zwar nicht bekannt, man kann aber davon ausgehen, dass diese den Beispielen der oben beschriebenen Analoga entsprechen. Die Streckschwingung $\nu(C \equiv N)$ ist von 2130 in der Vorstufe nach 2000 cm^{-1} in der deprotonierten Form verschoben, und die chemische Verschiebung $\delta(P)$ zeigt eine Differenz von 21 ppm , was die starken σ - und π -Wechselwirkungen des CN^- -Ions mit dem zentralen Kohlenstoffatom widerspiegelt. Schon Bestmann hatte zur Beschreibung dieser starken Nukleophilie und Donorkapazität eine kanonische Formel mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom vorgeschlagen.

Die Familie der Kohlenstoff-Komplexe wurde schließlich um die Carbene $R_2C:$ als Donoren für Kohlenstoffatome erweitert.^[32–38] Hierbei wurden nicht nur vierfach-substituierte

Allene $R_2C=C=CR_2$ als homoleptische Komplexe $(R_2C) \rightarrow \overline{C} \leftarrow (CR_2)$ beschrieben, sondern es wurden auch verschiedene heteroleptische Systeme mit gemischten Liganden mit einbezogen.^[38] Bei einer dieser Verbindungen, $Ph_3P=C=C(OEt)_2$, jetzt formuliert als $(Ph_3P) \rightarrow \overline{C} \leftarrow [C(OEt)_2]$,^[28,38,39] fand sich ebenfalls eine gewinkelte Struktur.^[38] In der Folge zeigte sich, dass diese Verbindung unter Bildung von stabilen 1:1- und 1:2-Komplexen als Ligand für AuCl fungieren kann: Die Verbindungen $[(Ph_3P)C(AuCl)_n[C(OEt)_2]]$, mit $n=1$ oder 2, sind vergleichbar mit den analogen Goldkomplexen der Carbodiphosphorane^[38] (siehe unten). Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung, dass das Carben $[C(OEt)_2]$ ein schwächerer π -Akzeptor als CO und CNR ist, wodurch das zentrale Kohlenstoffatom eine hohe Donorkapazität behält. Tetraaminoallene, $(R_2N)_2C=C=C(NR_2)_2$ oder $[(R_2N)_2C] \rightarrow \overline{C} \leftarrow [C(NR_2)_2]$, liefern nur 1:1-Komplexe mit AuCl am zentralen Kohlenstoffatom,^[35] was vermutlich zum Teil auf sterische Effekte zurückzuführen ist, denn eine doppelte Protonierung am zentralen Kohlenstoff ist möglich. Ein Spezialfall von Singulett-Carbenen, erhalten aus der Kombination eines Phosphans und eines starken π -Akzeptors wie der Fluorenyl-Einheit an dem betreffenden Kohlenstoffatom, ist ein Beispiel für die vielfältigen Möglichkeiten, die dieses Konzept bietet.^[38b]

Weitere Ausführungen über dieses neue und schnell wachsende Gebiet der Carbenkomplexe würden jedoch den Rahmen dieses Essays sprengen.

Bei allen in dieser Einführung zusammengetragenen Beispielen handelt es sich um Kohlenstoffkomplexe mit σ -Donor-Liganden mit wechselndem π -Akzeptor-Charakter. In diesem Bericht wird nun in der Folge eine heuristische Erweiterung des Konzepts der „Koordination an Kohlenstoff“ unter Einbeziehung der π -Komplexierung von Kohlenwasserstoffen wie Ethen und sogar Cyclopropan versucht.

2. Homo- und Heteroleptische σ - und π -Koordination an ein Kohlenstoffatom

2.1. Koordination von zwei tertiären Phosphanen an einem Kohlenstoffatom: Carbodiphosphorane

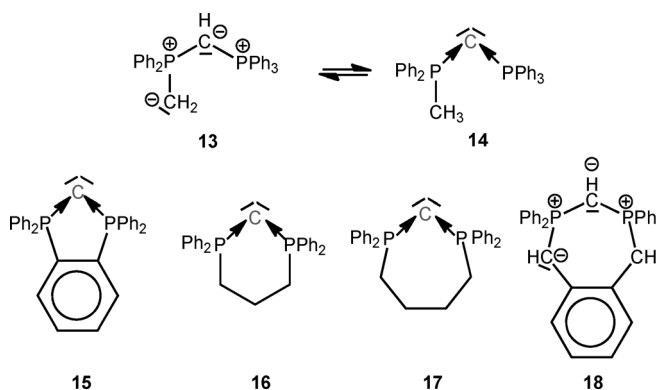
Nach der ersten Synthese des vollständig Phenyl-substituierten Stamm-Moleküls^[20] wurde eine Vielzahl von Carbodiphosphoranen $(R_3P)C(PR_3)$ mit verschiedenen Substitutionsmustern hergestellt und strukturell charakterisiert (Tabelle 1).

Entgegen ursprünglichen Erwartungen enthält diese Liste inzwischen auch verschiedene Verbindungen mit Alkylsubstituenten R mit aciden Wasserstoffatomen in einer oder mehreren α -Positionen, für die ein konjugiertes Isomer (mit alternierenden elektrischen Ladungen) **13** in Betracht gezogen werden kann. In allen Fällen liegt die Prototropie jedoch auf der Seite der kumulierten Form **14** (mit einer beträchtlichen Ladungsanhäufung am zentralen C-Atom).

Nachdem auch das vollständig methylierte Homologe zugänglich geworden war, konnte mittels Elektronenbeugung gezeigt werden, dass diese flüchtige Verbindung $(Me_3P) \rightarrow \overline{C} \leftarrow (PMe_3)$ in der Gasphase eine gewinkelte Struktur auf-

Tabelle 1: Prototypische Carbodiphosphoranmoleküle.

Verbindung	Lit.
$(Me_3P)C(PMe_3)$	[40, 41]
$(MePh_2P)C(PPh_2Me)$	[42–45]
$[Me(o-Tol)_2P]C[P(o-Tol)_2Me]$	[46]
$[Ph_2(ArCH_2)P]C[P(CH_2Ar)Ph_2]$	[47]
$(Ph_3P)C(PR_3)$ R = Me, Et, Pr, Bu	[48, 49]
$(Ph_3P)C(PPhMe_2)$	[48]
$(Ph_3P)C(PPh_2Me)$ [Gl. (2)]	[48]
$(MePh_2P)C(PPh_2iPr)$ [Gl. (1)]	[50, 51]
$(MePh_2P)C[Ph_2(c-C_3H_5)]$ [Gl. (1)]	[52]
$[(CH_2)_3(PPh_2)_2]C$ (16)	[53, 54]
$[(H_2C)_4(PPh_2)_2]C$ (17)	[55]
$[(Me_2N)_3P]C[P(NMe_2)_3]$	[56]
$(Ph_3P)C(PPh_3)$	[20, 21, 57]
$1,2-C_6H_4(PPh_2)_2C$ (15)	[58, 59]
20 (R = Ni/Pr ₂)	[60]
$[(MePh_2P)C(PPh_2CH_2CH_2)]_2$ (19)	[55]
$[Me(Me_2N)_2P]C(SPh_2)$	[61]
$(Ph_3As)C(AsPh_3)$	[62]

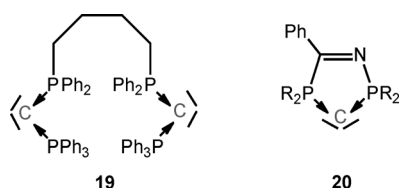
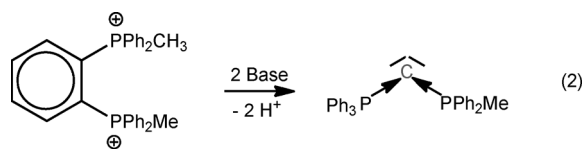
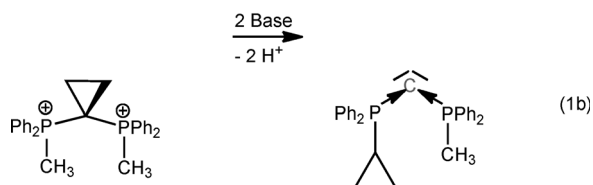
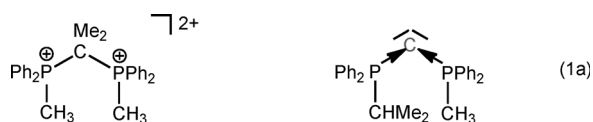


weist.^[40,41] Die Ergebnisse erlaubten zudem einen Vergleich mit den Gasphasendaten des einfachsten Mono-Ylids Me_3PCH_2 .^[63,64] Man fand, dass auch cyclische Systeme, bei denen die Winkelung durch Ringspannung gefördert wird, in der kumulierten Form vorliegen. Beispiele hierfür sind fünf-, sechs- und siebengliedrige Diphosphacyclen mit oder ohne annelierte Ringe (**15–17**).^[46,53–55]

Nur im Falle einer Benzyl-Substitution ist das konjugierte Isomer **18** stabiler als das kumulierte (d.h. das Carbodiphosphoran). In verschiedenen anderen Beispielen wurden intramolekulare Umlagerungen von Molekülen mit „isolierten“ Ylidfunktionen zu den entsprechenden Carbodiphosphoranen beobachtet [Gl. (1a), (1b), (2)].^[50,52,53,65]

In einem anderen Fall konnten zwei Carbodiphosphorane über eine 1,4-Butan-Brücke (**19**) ohne Isomerisierung miteinander verknüpft werden.^[55]

In den Strukturen für die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen variieren die Schlüsselparmeter (d.h. die P-C-Abstände und die P-C-P-Winkel) nur in einem ziemlich engen Bereich. Eine Ausnahme bilden die cyclischen Verbindungen (**15–17**), in denen kleine Winkel bis zu $104.82(10)^\circ$ angetroffen werden. Dieser kleine Winkel in einem fünfglie-

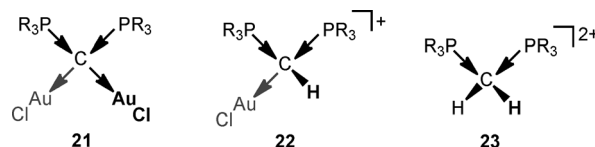


drigen Ring führt zu geringer Stabilität und zu Isomerisierungen, aber mithilfe schützender Substituenten kann eine stabile Situation erreicht werden (**20**; $\text{PR}_2 = \text{P}[\text{N}(\text{iPr})\text{CH}_2]_2$).^[58–60]

Tabelle 1 enthält auch ein Beispiel für ein gemischtes Ylid mit einer zentralen $\text{P}=\text{C}=\text{S}$ -Einheit^[61] und ein Carbodiarsoran,^[62] deren Strukturen aber nicht bestimmt wurden. Demgegenüber hat die Ramirez-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{PPh}_3)$ eine besonders reiche Strukturchemie. Sie kristallisiert in verschiedenen Polymorphen, in denen der $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Winkel der Moleküle aufgrund von Packungseffekten variiert. Die geringen durch Konformationsänderung hervorgerufenen Energiedifferenzen führen zu Tribolumineszenz.^[57]

Da sowohl die beobachtete Struktur als auch das Reaktivitätsmuster in organischen Reaktionen^[15–17] einen stark nukleophilen Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms in Carbodiphosphoranen nahelegen, wurde die Donorkapazität dieser Funktion bereits 1974 untersucht.^[13] Für die Synthese der entsprechenden Ylid-Komplexe mit einer diskreten $\text{C} \rightarrow \text{M}$ -Donor-Akzeptor-Bindung wurden Komplexe der frühen Übergangsmetalle ausgewählt. Zweifach-metallierte Beispiele wurden in diesen frühen Arbeiten noch nicht in Betracht gezogen.^[15–17, 40, 41, 66–69] Da die Erforschung der Koordinationschemie von Gold(I) mit einfachen Mono-Yliden R_3PCH_2 zu einer Fülle verschiedener ein- und mehrkerniger Ylidkomplexe geführt hatte,^[70, 71] wurden folgerichtig auch Experimente mit Carbodiphosphoranen begonnen. Mit $\text{Me}_3\text{PCPMe}_3$ als Ylid und $[\text{Me}_3\text{PAuMe}]$ als Gold-Komponente wurde als erstes Beispiel für ein zweifach-metalliertes Carbodiphosphoran ein 1:2-Komplex $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{C}(\text{AuMe})_2]$ erhalten.^[72] Dieses Beispiel legte nahe, dass in Carbodiphosphoranen zwei freie Elektronenpaare für dative Bindungen zur Verfügung stehen, und dass sich diese Verbindungen dem-

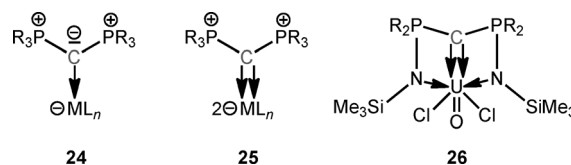
zufolge als Phosphan-Komplexe des Kohlenstoffs beschreiben lassen. Die tetraedrische Konfiguration des zentralen Kohlenstoffatoms wurde später durch Röntgenbeugungsanalyse der Chloroverbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}(\text{AuCl})_2]$ (**21**) bestä-



tigt.^[73] Quantenchemischen Rechnungen zufolge sind für die Umsetzung mit $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ sowohl die einfache als auch die doppelte Aurierung des Carbodiphosphorans exotherme Vorgänge.^[38, 74] Nachfolgend wurden verschiedene andere Metalle aus allen Teilen des Periodensystems für die doppelte Metallierung von Carbodiphosphoranen herangezogen, darunter Aluminium, Zink, Cadmium und Silber.^[54, 75, 76a] Unter den Hauptgruppenelementen bildet insbesondere das Bor 1:1- und 1:2-Komplexe wie $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CBH}_3]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}(\text{BH}_2)_2\text{H}]^+$.^[76b]

Diese Ergebnisse entsprechen der bekannten doppelten Protonierung von Carbodiphosphoranen mit Säuren HX , welche zu den Bisphosphoniumsalzen $[\text{R}_3\text{PCH}_2\text{PR}_3]^{2+} 2\text{X}^-$ (**23**) führt. Über den umgekehrten Vorgang – die Behandlung dieser Salze mit Base – lassen sich Carbodiphosphorane am einfachsten herstellen.^[15–18, 20, 21] Die Analogie zwischen $[\text{LAu}]^+$ oder $[\text{XAu}]$ und dem Proton $[\text{H}]^+$ folgt dem Isobalkonzept.^[77] Entsprechend wurde im Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}(\text{AuCl})\text{H}]^+$ (**22**)^[77] die gemischte Komplexierung durch ein Proton und eine AuX -Einheit beobachtet. Das zentrale Kohlenstoffatom ist in den Komplexen $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{C}(\text{AuX})_2]$ und in verwandten Verbindungen an „push-pull“- oder „captodativen“ Bindungen mit zwei Donoren und zwei Akzeptoren beteiligt (**21**).^[24, 38]

Bei den Gold(I)-Komplexen der Carbodiphosphorane geht man davon aus, dass die Metallatome mit ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration nur als 2-Elektronen-Akzeptoren fungieren (**24**).^[16–18] Für die steigende Zahl der 1:1-Komplexe

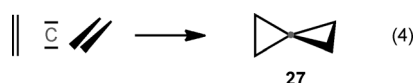
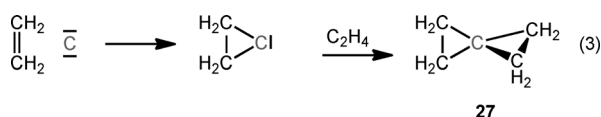


mit stark elektronendefizitären Metallzentren wird der dative Bindung $\text{M} \leftarrow \text{C}(\text{PR}_3)_2$ Doppelbindungscharakter zugeschrieben, mit dem ylidischen Kohlenstoffatom und dem Metallatom als 4-Elektronen-Donor bzw. -Akzeptor. In der Hybrid-Beschreibung agieren die beiden mit freien Elektronenpaaren gefüllten Orbitale am Kohlenstoffatom als σ - und π -Donorfunktionen (**25**). Diese Art der Wechselwirkung wurde kürzlich vor allem für Komplexe des U^{VI} mit difunktionalisierten Carbodiphosphoranen vorgeschlagen (**26**).^[78a] Es gibt aber auch einige ähnliche Entdeckungen und Entwicklungen mit Hauptgruppen-Element-Akzeptoren, insbe-

sondere des Bors, wie am Beispiel $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}=\text{BH}_2]^+$ gezeigt.^[78b,c]

2.2. Die Koordination von zwei Ethen-Molekülen an ein Kohlenstoffatom: Spiropentan

Die homoleptische π -Koordination von zwei Molekülen des einfachsten Olefins Ethen an ein Kohlenstoffatom führt zu dem kleinstmöglichen Spiro-Alkan, Spiropentan $\text{C}_5\text{H}_8 \equiv (\text{C}_2\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**27**). Bei den beiden Reaktionsschritten handelt es sich um oxidative Additionen an Kohlenstoff $\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{\text{II}} \rightarrow \text{C}^{\text{IV}}$, zunächst zum kleinsten cyclischen Carben $:\text{C} \leftarrow (\text{C}_2\text{H}_4)$ und dann zum bicyclischen Kohlenwasserstoff mit dem zentralen Kohlenstoffatom in seinem konventionellen vierwertigen Zustand [Gl. (3)]. Eine formale Gleichung für diese doppelte Addition erschien erstmals in einer Publikation von Gleiter et al. über Molekülorbitaldiagramme für Spirocyclen ausgehend von den Orbitalen der beiden Ethen-Moleküle und dem des Kohlenstoffatoms [Gl. (4)].^[79] Wie sich zeigte, war das Ergebnis in Einklang mit den über Photoelektronen-Spektroskopie erhaltenen experimentellen Resultaten.

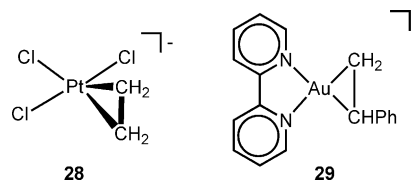


Das Spiro[2.2]pentan-Molekül (**27**) kann maximal D_{2h} -Symmetrie aufweisen. Seine Abmessungen wurden in der Gasphase über Elektronenbeugung (ED),^[80] an mindestens zwei flüssigkristallinen Phasen (LC) über NMR-Spektroskopie^[80–83] und über Tieftemperatur-Einkristall-Röntgenbeugung^[84] (Fp. von Spiropentan: -115°C) ermittelt. Die vier radialen (vicinalen) C-C-Bindungen sind 1.469 \AA lang und kürzer als die beiden peripheren (distalen) C-C-Abstände von 1.519 \AA ; die exo- und endocyclischen C-C-C-Winkel am zentralen Kohlenstoffatom betragen 137.2 bzw. 62.8° (ED). Diese Werte konnten in quantenchemischen Rechnungen auf unterschiedlichem Niveau gut reproduziert werden.^[85–94] Sie zeigen, dass jedes der beiden Ethen-Moleküle bei der Addition an Kohlenstoff seinen Doppelbindungscharakter einbüßt, wobei vier neue und – aufgrund einer besseren Orbitalüberlappung bei geringerem Abstand – kürzere Bindungen gebildet werden.

Die Unterschiede der Abmessungen, die im Gaszustand und an nematischen und kristallinen Phasen mit den verschiedenen Techniken bestimmt wurden, sind überraschend gering. Kristallpackungseffekte führen kaum zu Verzerrungen; deshalb wurde das Molekül auch als „dehnbare Feder“ bezeichnet.^[84] Der Einfluss von Substituenten auf die relative Länge der vicinalen und distalen C-C-Bindungen kann hin-

gegen beträchtlich sein, und diese Effekte können in quantenchemischen Rechnungen erfasst werden.^[84,88–91,94]

Interessant ist ein Vergleich des koordinierten Ethens in Spiropentan mit dem in einem klassischen Übergangsmetall-Ethen-Komplex wie dem Anion $[\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ des Zeise-Salzes. Mittels Einkristall-Röntgen- und -Neutronenbeugung wurde in diesem Komplex eine C-C-Bindungslänge von immer noch 1.375 \AA gefunden, also ein Wert, der nur ca. 4% länger ist als der im freien Ethen (1.337 \AA , bestimmt über ED). Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sind jedoch nicht mehr coplanar (wie in Ethen), sondern die beiden CH_2 -Ebenen des Komplexes bilden einen Diederwinkel von 146° (**28**).

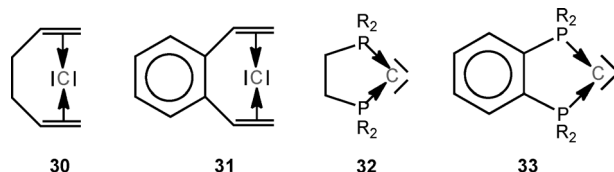
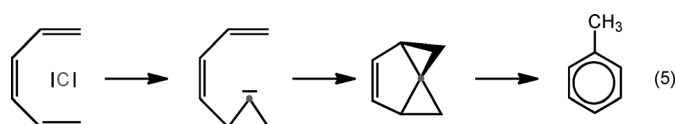


Durch die Addition von Ethen an Kohlenstoff [Gl. (3) oder (4)] wird die C=C-Bindungsordnung offenbar sehr viel stärker reduziert in Richtung einer Einfachbindung als dies in üblichen Übergangsmetallkomplexen der Fall ist. Der Unterschied kann qualitativ als starker π -Rückbindungseffekt (vom Kohlenstoff in antibindende π -Orbitale von Ethen) verstanden werden, welcher für Metallatome M mit größerem Atomradius, geringerer Elektronegativität und nahezu gefüllten Elektronenschalen viel schwächer ist. Mit anderen Worten: Während in Spiropentan die dreigliedrigen Ringe echten Cyclopropan-Charakter haben, ist die Natur des Dreirings im Anion des Zeise-Salzes weit von der eines Metallacyclopropan entfernt.^[95,96]

Demgegenüber sind die C=C-Bindungen der koordinierten Styrole in Gold(I)-Olefin-Komplexen des Typs $[\text{LAu}(\text{RHC}=\text{CH}_2)]$ (**29**) auf Werte bis zu 1.48 \AA für $\text{L} = 2,2'$ -Dipyridyl und $\text{R} = \text{Ph}$ stark verlängert.^[97–99] Diese Unterschiede können der hohen Elektronegativität des Golds, der starken relativistischen Kontraktion seiner Orbitale und seiner gefüllten $5d^{10}$ -Elektronenkonfiguration zugeschrieben werden. Sie können aber auch als Hinweis auf eine echte oxidative Addition des Styrols an Gold(I) unter Bildung einer Auracyclopropan-Einheit mit dem Metallatom in der formalen Oxidationsstufe +3 gewertet werden. Aus diesem Grund ist die C-C-Bindungslänge im Kation **29** vergleichbar mit der der distalen Bindungen im Molekül **27**, in dem die oxidative Addition von zwei Ethen-Molekülen zur Oxidationsstufe +4 des Spiro-Kohlenstoffatoms geführt hat.

Den zweiten Schritt der formalen Addition von zwei Ethen-Donoren an ein Kohlenstoffatom beobachtet man bei der Umlagerung von *cis*-1,3-Butadienylcyclopropylen. Das entsprechende Tricyclo[4.1.1.0^{1,3}]hept-4-en ist eine metastabile Zwischenstufe, die sich schnell zu Toluol umlagert [Gl. (5)].^[100]

Ansa-Spiropentane waren auch Gegenstand theoretischer Untersuchungen.^[79] Die Moleküle **30** und **31** sind leicht als Analoga der cyclischen Carbodiphosphorane **32** und **33** (**15**) zu erkennen.



In diesem Zusammenhang (siehe oben bei den Carbodiphosphoranen) stellt sich die Frage, ob das zentrale Kohlenstoffatom von Spiropentane noch basische Eigenschaften oder Donorkapazität aufweist, was auf einen beträchtlichen Anteil an Kohlenstoff(0)- oder Kohlenstoff(II)-Charakter hinweisen würde. Unter der Überschrift „Vierfach-koordinierter Kohlenstoff als Nukleophil?“ gibt es in einer theoretischen Arbeit Daten zur Struktur und Protonenaffinität (PA) von Spiropentane als der konjugierten Base der entsprechenden protonierten Spezies mit einem zentralen, hyperkoordinierten Carbokation (Carboniumion). Die PA-Werte zeigen in der Gasphase tatsächlich eine außergewöhnliche Basizität des zentralen Kohlenstoffatoms in seiner hoch gespannten Umgebung an, die durch kurze ansa-Linker sogar noch gesteigert werden kann. [Gl. (6)].^[94]

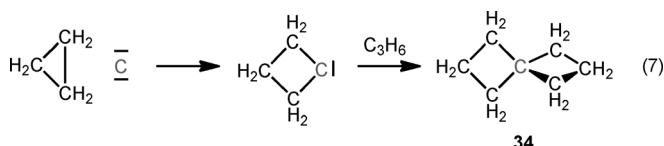


Die Protonenaffinität ist deutlich höher als die der Cyclopropane und selbst als die spannungsfreier Alkane.^[101] Bisher gibt es aber keine experimentellen Befunde für eine Alkylierung von Spiropentane unter Bildung eines stabilen Salzes mit einem Kation mit fünffach Kohlenstoff-koordiniertem zentralem Kohlenstoffatom, oder für die Donor-Akzeptor-Komplexierung von Spiropentanen an Metallatomen oder Kationen.

Eine Fünffachkoordination am Kohlenstoff über aurophile Bindungen ist jedoch mit mehrfach aurierten Verbindungen des Typs $[\text{HC}(\text{AuL})_4]^+\text{X}^-$, $[\text{C}(\text{AuL})_5]^+\text{X}^-$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{AuL})_3]^+\text{X}^-$ belegt.^[102–105] In Anbetracht der isoelektronischen Beziehung von C^0 und N^+ oder P^+ ist es auch interessant, dass fünffach-aurierte Ammonium- und Phosphonium-Dikationen bekannt sind: $[\text{N}(\text{AuL})_5]^{2+}$ und $[\text{P}(\text{AuL})_5]^{2+}$ oder $[\text{RP}(\text{AuL})_4]^{2+}$ ^[106–109] haben fünffach-koordinierte Zentralatome ($\text{R} = \text{Aryl}$; $\text{L} = \text{tert-Phosphan}$). Aufgrund der isolobalen Beziehung zwischen H^+ und $[\text{AuL}]^+$ ^[110] wären Versuche zur Aurierung von Spiropentane mit stark elektrophilen $[\text{LAu}]^+$ -Spezies vielleicht ein lohnendes Unterfangen [Gl. (6)].

2.3. Addition von zwei Cyclopropan-Molekülen an ein Kohlenstoffatom: Spiro[3.3]heptan

Nach Einführung von Spiropentane als 2:1-Komplex von Ethen an einem Kohlenstoffatom [Gl. (3), (4)] kann Spiro[3.3]heptan (**34**) als das Produkt einer doppelten oxidativen Addition von Cyclopropan an C^0 über Carben-Zwischenstufen aufgefasst werden [Gl. (7), (8)]:



Die Elektronenstruktur des resultierenden Kohlenwasserstoffs kann durch Linearkombination der Orbitale des zentralen Kohlenstoffatoms mit den Frontorbitalen des Cyclopropan, also den Walsh-Orbitalen, erreicht werden, welche energetisch und symmetrisch denen des Ethens ähneln (Abbildung 1).^[111–113]

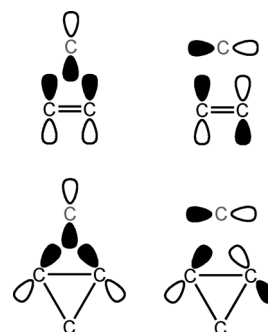
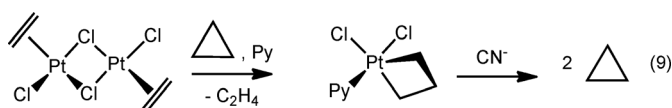


Abbildung 1.

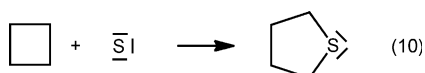
Spiro[3.3]heptan ist eine Flüssigkeit mit einer Siedetemperatur von 96–97°C und wurde erstmals von Weinstein et al. im Jahr 1965 hergestellt.^[114] Seine Struktur im Grundzustand wurde als C_2 -symmetrisch berechnet; die viergliedrigen Ringe sind um 11° gefaltet.^[112,113]

Es gibt eine erstaunliche Parallele bei der oxidativen Addition von Cyclopropan an Platin statt an Kohlenstoff unter Bildung eines Metallacyclobutans: Der zweikernige (Ethen) Pt^{II} -Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_2]_2$ reagiert in Gegenwart von Pyridin mit Cyclopropan unter Bildung einer Platina-cyclobutan-Verbindung. In dieser Reaktion wird der Ethenligand durch das Cyclopropan-Molekül ersetzt, welches zum Bestandteil eines viergliedrigen Rings wird. Interessanterweise kann Cyclopropan wieder freigesetzt werden, wenn der Komplex mit Cyanid umgesetzt wird [Gl. (9)].^[115] Diese Reaktionsabfolge unterstreicht die Ähnlichkeit von Ethen und Cyclopropan bezüglich ihrer Affinität zu so unterschiedlichen

Elementen wie Platin und Kohlenstoff. Scheinbar ist die Wechselwirkung zwischen Pt^{II} und Cyclopropan jedoch sehr viel stärker als mit Ethen (im Zeise-Kation) und kann auch als eine oxidative Addition unter Bildung eines Platina-cyclobutans mit dem Metall in der formalen Oxidationsstufe + 4 angesehen werden.

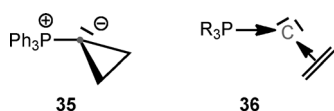


Es stellt sich die Frage, ob cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclobutane oder -pentane in diesem Zusammenhang noch berücksichtigt werden sollten. Für diese Fälle, wo die Ringspannung deutlich reduziert oder gar nicht mehr vorhanden ist, scheint der Energiegewinn durch oxidative Addition an ein Kohlenstoff- oder Metallatom stark herabgesetzt. Andererseits sollte man sich erinnern, dass die Insertion eines Schwefelatoms in Cyclobutan unter Bildung von Tetrahydrothiophen nach dem gleichen Muster abläuft [Gl. (10)].



2.4. Triphenylphosphoniumcyclopropylid und -cyclobutylid

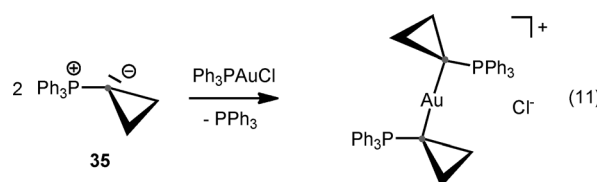
Lösungen einer Verbindung der Formel $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$ mit einem dreigliedrigen Ring (35) wurden zunächst von verschiedenen Autoren auf unterschiedlichen Wegen hergestellt, aber das Produkt wurde nicht isoliert. Die Identität der



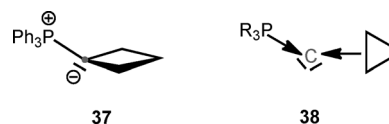
Verbindung wurde aus ihrem Reaktivitätsmuster in organischen Reaktionen abgeleitet.^[116–122] Nach einigen Kontroversen bezüglich der NMR-Daten^[123,124] wurde die Verbindung isoliert und ihre Kristallstruktur bestimmt.^[125] Die Verbindung hat eine Molekülstruktur mit einer deutlich pyramidalen Konfiguration des ylidischen Kohlenstoffatoms; der Winkel zwischen der Ebene des Cyclopropanrings und der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung beträgt 58° . Der Cyclopropylring bildet ein fast gleichseitiges Dreieck mit einem distalen C-C-Abstand von $1.499(10)$ Å und zwei vicinalen Bindungen von $1.525(9)$ Å. Der Unterschied ist deutlich geringer als der in der Spiropentan-Struktur (1.469 vs. 1.519 Å, siehe oben), die Werte zeigen aber unter Berücksichtigung der Standardabweichungen dieselbe Tendenz. Die $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}$ -Einheit besitzt eine tetraedrische Konfiguration am Phosphoratom mit Bindungslängen von $1.800(6)$, $1.814(5)$ und $1.816(6)$ Å für $\text{P}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ und $1.696(6)$ Å für $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$. Diese Werte stimmen gut mit denen

der beiden Ph_3PC -Einheiten mit gemeinsamem Kohlenstoffatom im Carbodiphosphoran ($\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$ überein.^[23,57] Die Molekül- und Elektronenstruktur von Phosphoniumcyclopropyliden $\text{R}_3\text{PC}(\text{CH}_2)_2$ wurde mittels einer frühen quantenchemischen Studie an der Modellverbindung mit $\text{R} = \text{H}$ untersucht. Die gewinkelte Struktur konnte dabei bestätigt und Inversions- und Rotationsbarrieren abgeschätzt werden.^[123,126,127] Die Ringspannung im Cyclopropylid zeigt sich in der Isomerisierung gemischter Methyl/Cyclopropyl-Ylide, wobei das einfache Methylid stets klar bevorzugt ist.^[124,125]

Insgesamt unterstreicht die Molekülstruktur von Triphenylphosphoniumcyclopropylid die Analogie dieses Moleküls sowohl zu Spiropentan auf der einen als auch zu Hexaphenylcarbodiphosphoran auf der anderen Seite. Die Formel $(\text{Ph}_3\text{P})\rightarrow\text{C}\leftarrow(\text{C}_2\text{H}_4)$ gibt diese Analogie wieder (35). Dieser Formalismus mit freien Elektronenpaaren am ylidischen Kohlenstoffatom wird auch durch die Bildung von Komplexen mit verschiedenen Metallverbindungen gestützt. In bereits 1982 durchgeführten Arbeiten erwies sich diese Verbindung als geeignetes Substrat für Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen unter Bildung von 1:1-Addukten nicht nur mit BH_3 , AlMe_3 und GaEt_3 , sondern auch mit $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$.^[128] In der Reaktion mit letzterem wurde unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanten sowohl der Cl- als auch der Ph_3P -Ligand ersetzt, unter Bildung des sehr stabilen 1:2-Komplexes [Gl. (11)]. Diese Reaktion ist eine Evidenz dafür, dass das Cyclopropylid sogar ein stärkerer Donor für Gold(I) ist als PPh_3 , welches generell als einer der besten Donoren für niedrig-valente Metalle gilt.^[18,70]



Das homologe Triphenylphosphoniumcyclobutylid ($(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{CH}_2)_3$)^[129,130] wurde ebenfalls strukturell charakterisiert und zeigt wiederum eine pyramidale Konfiguration am ylidischen Kohlenstoffatom, jedoch ist die Pyramide hier flach (mit einer Abwinkelung von nur 19° anstelle der 58° im Cyclopropylid) mit geringer Inversionsbarriere (37).^[129] Wie für das oben gezeigte Spiro[3.3]heptan 34 lässt sich sein Gerüst als Ergebnis einer Addition von Triphenylphosphan und Cyclopropan an ein Kohlenstoffatom beschreiben (38).



Die Cyclobutyliden-Teile der Strukturen sind tatsächlich fast deckungsgleich, mit einem Faltungswinkel des viereckigen Rings von 17° . Nicht überraschend besitzt das ylidische Kohlenstoffatom in Triphenylphosphoniumhexafluorocyclobutylid (37-F) eine fast trigonal-planare Umgebung PCC_2 ,



und der Cyclobutylidenring ist ebenfalls flach.^[131] Dieses Ergebnis spiegelt die extrem starke elektronenziehende Wirkung der Hexafluoropropan-Einheit verglichen mit der des unsubstituierten Cyclopropan wider, wodurch, wenn

überhaupt, nur eine sehr geringe Elektronenpaar-Population am ylidischen Kohlenstoffatom resultiert.

Das Schwefelanalogue zur Phosphorverbindung **35**, das Diphenylsulfoniumcyclopropylid ($(\text{Ph}_2\text{S})\text{C}(\text{CH}_2)_2$), wurde ebenfalls hergestellt und seine Reaktivität in organischen Reaktionen genau untersucht. Obwohl seine Molekülstruktur nicht bekannt ist, lässt die Stereokontrolle der Reaktionen auf eine pyramidale Konfiguration des ylidischen Kohlenstoffatoms mit einer hohen Inversionsbarriere schließen.^[132]

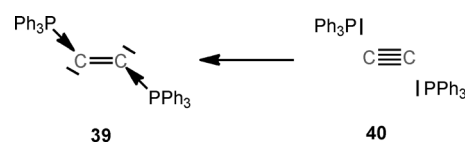
Insgesamt folgen also die scheinbar nicht verwandten Verbindungen innerhalb der beiden Patchwork-Familien $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{PPh}_3)$, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{PPh}_3)$, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ in Stöchiometrie und Struktur einem konsistenten Muster, das sogar Parallelen zu Komplexen von Dikohlenstoff C_2 und Trikohlenstoff C_3 aufweist. Diese Chemie ist jedoch bisher weniger erforscht.

3. Koordination an Dikohlenstoff C_2 und Trikohlenstoff C_3

Der analoge Zugang zu Komplexen des „Dikohlenstoffs“ (C_2) hat eine sehr viel kürzere Geschichte. Dieses Kohlenstoff-Dimer C_2 hat einen $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand und eine größere berechnete Bindungsenergie als die Dreifachbindung in Acetylen, was einen deutlichen Vierfachbindungscharakter $[\text{C}\equiv\text{C}]$ nahelegt, wobei die vierte Bindung ungefähr 13 kcal mol⁻¹ zur Gesamtenergie beiträgt.^[133–136] Verglichen mit dem Acetylid-Dianion $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$, welches in vielen Carbiden und Carbidkomplexen vorliegt, wurde die Rolle des neutralen C_2 als Akzeptor-Einheit für Donormoleküle nicht häufig diskutiert und untersucht.

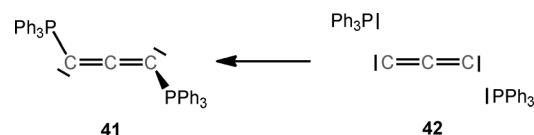
3.1. Homoleptische Koordination von tertiären Phosphanen

Eine bemerkenswerte Ausnahme waren die Versuche von Stang et al. im Jahr 1999,^[137] bei denen nach einem Nachweis für die zumindest kurzzeitige Existenz einer kumulierten Verbindung $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{PPh}_3$ gesucht und vorgeschlagen wurde, diese Verbindung in Analogie zu dem entsprechenden Addukt von C_1 (**39**, **40**) als einen Komplex von Dikohlenstoff, $(\text{Ph}_3\text{P})\rightarrow\text{C}_2\leftarrow(\text{PPh}_3)$, zu beschreiben.^[13,20,24] Diesen Untersuchungen vorangegangen waren Arbeiten von Bestmann et al.,^[138] in denen zusammen mit dem entsprechenden Butadiin-System $\text{R}_3\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BR}_3$ die Verbindung $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{BPh}_3$ hergestellt und als push-pull-Addukt von C_2 bezeichnet wurde: $(\text{Ph}_3\text{P})\rightarrow\text{C}\equiv\text{C}\rightarrow\text{BPh}_3$.^[139] Die erst kürzlich erschienene theoretische Untersuchung der Modellverbindung $(\text{Me}_3\text{P})\text{C}=\text{C}(\text{PMe}_3)$ ergab eine Z-artige Struktur mit C_i -Symmetrie, einer C-C-Bindungslänge von 1.349 Å und C-C-P-Winkeln von 116.2°.^[139] Für die Addukte der schwereren



Homologen E_2 mit $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ wurden ebenfalls Berechnungen durchgeführt.^[140b]

Es wurden auch vielfach zweikernige Komplexe des Typs $(\text{L}_n\text{M})\rightarrow\text{C}_2\leftarrow(\text{ML}_n)$ mit einer C_2 Einheit als Brücke zwischen zwei Metallatomen hergestellt,^[4,25,27,141] die jedoch nicht Gegenstand dieser Übersicht sind.



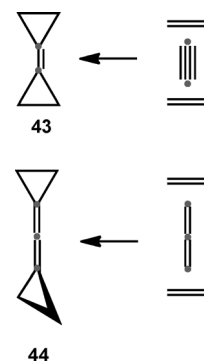
Das Cumulen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{PPh}_3$ wurde zuerst von Bestmann et al. im Jahre 1989 als ein Komplex von C_3 mit zwei tertiären Phosphanen bezeichnet: $(\text{Ph}_3\text{P})\rightarrow\text{C}_3\leftarrow(\text{PPh}_3)$.^[138] Diese Verbindung ist schließlich im Jahr 1993, ausgehend von einer racemischen Allen-Vorstufe durch Behandlung mit einer Base, in Form eines orangen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 73 °C erhalten worden.^[139] Es wurde die in Formel **41** gezeigte Struktur mit einer linearen C_3 -Einheit und zwei C-C-P-Winkeln vorgeschlagen (C_2 -Symmetrie). Ihre Existenz zumindest als eine Zwischenstufe hatten bereits Stang et al. gezeigt, die eine ähnliche Koordination erwogen haben (**42**).^[137] Zweikernige Metallkomplexe mit einer linearen C_3 -Einheit zwischen zwei Metallatomen konnten ebenfalls realisiert werden.^[25,142]

3.2. Homoleptische Koordination von Ethen und Cyclopropan

Demselben Konzept folgend, führt die doppelte Addition von Ethen an Dikohlenstoff C_2 oder Trikohlenstoff C_3 formal zu Bis(cyclopropyliden) (**43**) bzw. Bis(cyclopropyliden)methan (**44**).

Der Kohlenwasserstoff **43** und viele seiner Derivate wurden hergestellt,^[143a–f] und von einigen davon die Strukturen bestimmt.^[144a,b,145] Die zentrale C=C-Bindung ist ca. 1.30 Å lang, und die C-C-Abstände in den dreigliedrigen Ringen betragen 1.48 (vicinal) und 1.54 Å (distal). Die unsubstituierte Verbindung **44** wurde ebenfalls hergestellt und vollständig charakterisiert. Ihre elektronische Struktur wurde berechnet, und die Ergebnisse stimmen mit dem PE-Spektrum überein. Die Molekülstruktur des Octamethyl-Derivats zeigt annähernd die normale D_{2d} -Allen-Geometrie. Die C=C- und C-C-Bindungslängen betragen 1.293 (zentral), 1.482 (vicinal) bzw. 1.526 Å (distal).^[146]

Cyclobutylidencyclobutan (**45**) kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden,^[147,148] z.B. ausgehend von Tri-



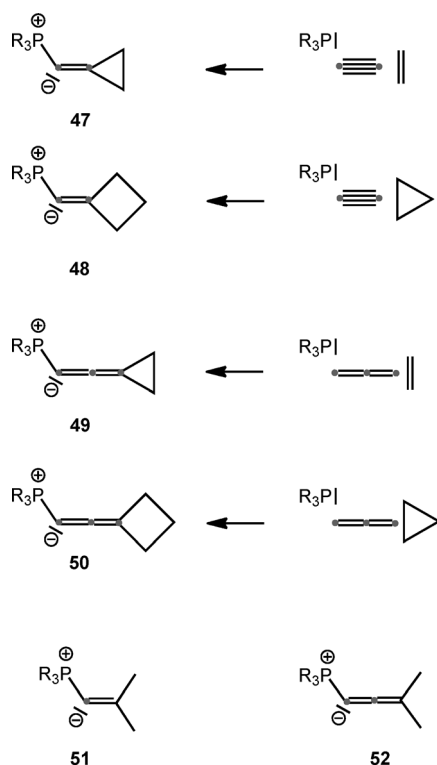
phenylphosphoniumcyclobutylid.^[148,149] Seine Struktur wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt und zeigt eine Bindungslänge von 1.315 Å für die C=C-Einheit, wobei die sechs zentralen Kohlenstoffatome ungefähr in einer Ebene liegen, die viergliedrigen Ringe aber gefaltet sind (mit einem Diederwinkel von 14°).^[150]

Bis(cyclobutyliden)methan (**46**) ist ebenfalls bekannt und wurde ausgehend von Verbindung **45** durch Cyclopropanierung der C=C-Bindung und nachfolgende Ringöffnung hergestellt.^[147] Seine Molekülstruktur wurde mit quantenchemischen Methoden berechnet und zeigt eine C=C-Bindungslänge von 1.30 Å.^[151]



3.3. Heteroleptische Koordination

Eine Literaturrecherche hat ergeben, dass heteroleptische Komplexe von C₂ und C₃ mit Phosphan und Ethen oder Cyclopropan als Liganden (**47–50**) bisher noch nicht synthetisiert wurden, aber einfache „Cumulene“ mit zwei unabhängigen endständigen Substituenten R sind wohletabliert (**51, 52**).^[28]



Interessanterweise lassen sich Verbindungen wie **47** und **49** auch als Komplexe von entweder C₁ oder C₂ mit Phosphan- und Cyclopropyliden- bzw. Ethen-Liganden beschreiben.

4. Ausblick

Mit Hilfe des Konzepts „Koordination an Kohlenstoff“ lassen sich einige interessante und sogar unerwartete Korrelationen entdecken, welche dazu beitragen können, dass Forscher lang etablierte Verbindungsklassen und deren Beziehungen unter einem anderen Blickwinkel sehen. Die Rolle der Olefine und Cyclopropane als Liganden für Kohlenstoffatome oder -moleküle C_n ist nicht sofort offensichtlich, da im Allgemeinen in verschiedenen Kategorien gedacht wird, wenn es um die Beschäftigung z.B. mit Standardverbindungen der organischen Chemie einerseits und Koordinationsverbindungen andererseits geht. Die Übertragung konventioneller Denkweisen eines Gebiets auf ein anderes kann helfen, die Grenzen zwischen den traditionellen Disziplinen zu überschreiten, welche meistens eine Betrachtung der Dinge aus einer anderen Perspektive behindern.

H.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie, Deutschland, für die langjährige Unterstützung.

Eingegangen am 5. Juli 2012,
veränderte Fassung am 5. September 2012
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

- [1] „Coordination Chemistry: General Historical Survey“: J. B. Kauffman in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1.
- [2] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [3] *Coordination Chemistry: A Century of Progress, 1893–1993* (Hrsg.: J. B. Kauffman), ACS Symposium Series Nr. 565, ACS, Washington, **1994**.
- [4] H. H. Johansen, *Surv. Prog. Chem.* **1977**, 8, 57.
- [5] M. I. Bruce, P. J. Low, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 50, 179.
- [6] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544.
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 318.
- [8] G. C. Guo, Q.-C. Wang, C.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 339.
- [9] R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Nature* **1964**, 201, 1322.
- [10] G. O. Doak, L. D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, New York, **1970**, S. 220.
- [11] R. J. H. Clark, J. Lewis, R. S. Nyholm, P. Pauling, G. B. Robertson, *Nature* **1961**, 192, 222.
- [12] R. J. H. Clark, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2460.
- [13] W. C. Kaska, D. K. Mitchel, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391.
- [14] E. Bunzel, J. M. Dust, *Carbanion Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [15] G. Wittig, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 6.
- [16] *Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley-Interscience, New York, **1993**.
- [17] O. I. Kolodiazny, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [18] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 62.
- [19] B. M. Trost, L. S. Melvin, *Sulfur ylides*, Academic Press, New York, **1975**.

- [20] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539.
- [21] F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6273.
- [22] C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373.
- [23] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [24] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, 27, 620.
- [25] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 927.
- [26] W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 318.
- [27] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 547.
- [28] H.-J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 349.
- [29] J. J. Daly, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1703.
- [30] a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295; b) L. O. Brockway, L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1933**, 19, 860; c) W. J. Lafferty, A. G. Maki, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 224; d) P. Jensen, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 118, 248; e) J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 237; f) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9944.
- [31] H.-J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79.
- [32] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210.
- [33] A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8302.
- [34] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206.
- [35] O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4057.
- [36] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8695.
- [37] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3260; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3273; c) S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10160.
- [38] a) Lit. [30a]; b) M. Alcarazo, R. M. Suárez, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9746.
- [39] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 216.
- [40] H. Schmidbaur, O. Gasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6281.
- [41] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3508.
- [42] M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 721.
- [43] H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 408.
- [44] U. Schubert, Ch. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3070.
- [45] Lit. [43].
- [46] H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1947.
- [47] H. Schmidbaur, U. Deschler, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2491.
- [48] H. Schmidbaur, R. Herr, Ch. E. Zybilla, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3374.
- [49] R. Appel, G. Erbeling, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 2689.
- [50] A. Wohlleben, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 417.
- [51] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 510.
- [52] H. Schmidbaur, T. Pollok, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1911.
- [53] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 555.
- [54] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3063.
- [55] H. Schmidbaur, T. Costa, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 677.
- [56] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2275.
- [57] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8001.
- [58] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3567.
- [59] H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, U. Deschler, C. Dörzbach, R. Herr, B. Milewski-Mahrla, A. Schier, C. E. Zybilla, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, 18, 167.
- [60] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2598.
- [61] S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baveiredo, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9078.
- [62] H. Schmidbaur, P. Nußstein, *Organometallics* **1985**, 4, 344.
- [63] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 595.
- [64] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3494.
- [65] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1428.
- [66] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2847.
- [67] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 48, 1.
- [68] W. C. Kaska, K. A. Ostojka Starzewski: *Transition Metal Complexes with Ylides in Ylides and Imines of Phosphorus* (Hrsg.: A. W. Johnson), Wiley-Interscience, New York, **1993**, S. 485.
- [69] G. Müller, C. Krüger, C. E. Zybilla, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1141.
- [70] Lit. [18].
- [71] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907.
- [72] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 502.
- [73] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 5887.
- [74] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038.
- [75] I. Romeo, M. Bardají, M. C. Gimeno, M. Laguna, *Polyhedron* **2000**, 19, 1837.
- [76] a) N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485; b) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4517.
- [77] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, 31, 2507.
- [78] a) D. P. Mills, O. J. Cooper, F. Tuna, E. J. L. McInnes, E. S. Davies, J. McMaster, F. Moro, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10047; b) B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8400; c) W. Petz, G. Frenking, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 30, 49.
- [79] R. Gleiter, G. Krennrich, U. H. Brinker, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2899.
- [80] G. Dallinga, R. K. van der Draai, L. H. Toneman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 897.
- [81] A. D. Buckingham, E. E. Burnell, C. A. de Lange, *Mol. Phys.* **1969**, 17, 205.
- [82] W. Bechtold, J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4989.
- [83] B. N. Cyvin, O. Gebhardt, *Z. Naturforsch. A* **1974**, 28, 1898.
- [84] R. Boese, D. Bläser, K. Goman, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1501.
- [85] N. Bodor, M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 19.
- [86] J. Kao, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 760.
- [87] E. Ōsawa, G. Szalontai, A. Tsurumoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1209.

- [88] K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5285.
- [89] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985.
- [90] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 997.
- [91] H. Irngartinger, S. Gries, P. Klaus, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2503.
- [92] Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11979.
- [93] B. K. Carpenter, J. Pittner, L. Veis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10557.
- [94] M. R. Siebert, D. J. Tantillo, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 645.
- [95] R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2653.
- [96] G.-L. Hou, H. Wen, K. Lepata, W.-J. Zheng, K. Kowalski, N. Govind, X.-B. Wang, S. S. Xantheas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6356.
- [97] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, *29*, 2.
- [98] M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Arca, *Dalton Trans.* **2006**, 5703.
- [99] M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892.
- [100] U. H. Brinker, K. Gomann, R. Zorn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 869.
- [101] *Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. S. Prakash), Wiley, Hoboken, **2004**.
- [102] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 463.
- [103] H. Schmidbaur, F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, *Organometallics* **1995**, *14*, 4969.
- [104] *Carbocations in Gold Chemistry*, H. Schmidbaur, K. A. Porter in *Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. S. Prakash), Wiley, Hoboken, **2004**, S. 291–308.
- [105] S. Bommers, H. Beruda, N. Dufour, M. Paul, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 137.
- [106] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1747.
- [107] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140.
- [108] R. E. Bachman, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1399.
- [109] E. Zeller, H. Beruda, J. Riede, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3068.
- [110] Lit. [77].
- [111] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- [112] J. Kao, L. Radom, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2515.
- [113] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1212.
- [114] B. Weinstein, A. H. Fenselau, J. G. Thoene, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2281.
- [115] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1989**, S. 417.
- [116] E. E. Schweizer, J. G. Thompson, *Chem. Commun.* **1966**, 666.
- [117] K. Sisido, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 3267.
- [118] H.-J. Bestmann, T. Denzel, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 3591.
- [119] D. T. Longone, R. R. Doyle, *Chem. Commun.* **1967**, 300.
- [120] H.-J. Bestmann, R. Kunstmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1816.
- [121] H. J. Bestmann, H. Hartung, I. Pils, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 957.
- [122] H. Hartung, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 704.
- [123] T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6249.
- [124] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3385.
- [125] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 722.
- [126] M. A. Vincent, H. P. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3806.
- [127] D. B. Boyd, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1064.
- [128] A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1518.
- [129] H. Schmidbaur, A. Schier, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2173.
- [130] H. J. Bestmann, E. Kranz, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1802.
- [131] M. A. Howells, R. D. Howells, N. C. Baenzinger, D. A. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5366.
- [132] B. M. Trost, M. J. Bogdanovicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5298.
- [133] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, P. C. Hiberty, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 195.
- [134] W. Weltner, Jr., R. J. van Zee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1713.
- [135] M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, P. Halvick, J.-C. Rayez, *J. Mol. Struct.* **2000**, *531*, 159.
- [136] P. v. R. Schleyer, P. Maslak, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6387.
- [137] P. J. Stang, A. M. Arif, V. D. Zhdankin, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4539.
- [138] H.-J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1219.
- [139] H.-J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1205.
- [140] a) J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1477; b) D. J. D. Wilson, S. A. Cochman, J. L. Rutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- [141] G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466.
- [142] W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladisz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824.
- [143] a) P. LePerche, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 1587; b) A. H. Schmidt, U. Schirmer, J. M. Conia, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2588; c) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502; d) M. Borer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2486; e) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, A. Khlebnikov, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *207*, 89; f) A. de Meijere, M. von Seebach, S. Zöllner, S. I. Kozhushkov, V. N. Belov, R. Boese, T. Haumann, J. Benet-Buchholz, D. S. Yufit, J. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4021.
- [144] a) M. Traetteberg, A. Simon, E.-M. Peters, A. de Meijere, *J. Mol. Struct.* **1984**, *118*, 333; b) T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1144.
- [145] P. Engel, C. Läng, M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 380.
- [146] M. Eckert-Maksić, S. Zöllner, W. Göthling, R. Boese, L. Maksimović, R. Machinek, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1591.
- [147] L. K. Bee, J. Bee, J. W. Everett, P. J. Garrat, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2212.
- [148] A. P. Krapcho, E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1650.
- [149] L. Fitjer, U. Quabeck, *Synthesis* **1987**, 299.
- [150] A. de Meijere, H. Wenck, S. Zöllner, P. Merstetter, A. Arnold, F. Gerson, P. R. Schreiner, R. Boese, D. Bläser, R. Gleiter, S. I. Kozhushkov, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5382.
- [151] M. Eckert-Maksić, Z. B. Maksic, A. Skancke, P. N. Skancke, *J. Mol. Structure (Theochem)* **1988**, *164*, 25.