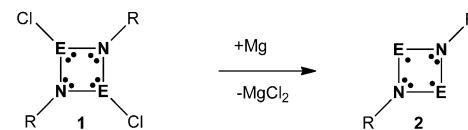


# Ein Arsen-Stickstoff-Biradikaloid: Synthese, Eigenschaften und Reaktivität\*\*

Serhiy Demeshko, Christian Godemann, René Kuzora, Axel Schulz\* und Alexander Villinger

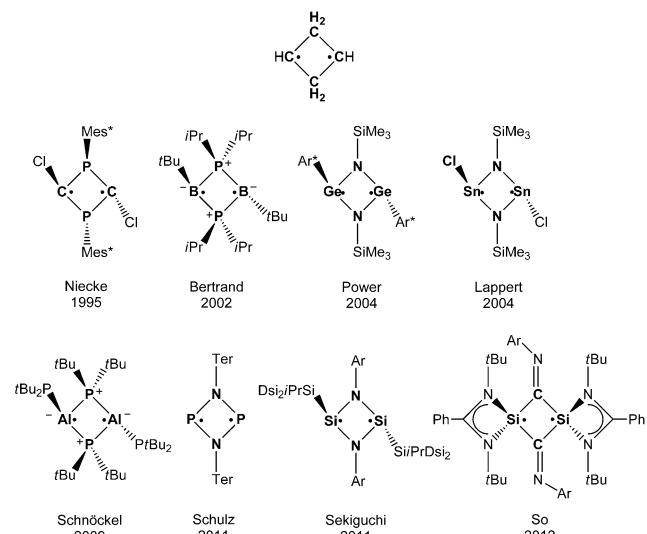
Biradikale sind Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen, die sich in zwei nahezu entarteten, nicht-bindenden Molekülorbitalen befinden.<sup>[1]</sup> Beide Elektronen können entweder antiparallelen Spin besitzen, entsprechend einem offensichtlichen Singulettzustand, oder aber parallelen Spin mit einem Tripletzustand.<sup>[2]</sup> Aufgrund der beiden ungepaarten Elektronen beobachtet man solche Biradikale gewöhnlich nur als transiente Spezies in Bindungsbruch- bzw. Bindungsbildungsprozessen. Die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Substituenten, der eine Bindungsbildung oder Dimerisierung verhindern kann, Delokalisation sowie Substitution von C-Atomen durch geeignete Hauptgruppenelemente kann zu einer beachtlichen Stabilisierung solcher Biradikale führen, was jedoch zu Lasten eines abnehmenden Biradikalcharakters geht. Daher erscheint die Bezeichnung solcher stabilisierter Spezies als Biradikaloide geeigneter.<sup>[3,4]</sup> Singulettbiradikale haben gewöhnlich eine relativ kleine Singulett-Triplett-Lücke. Eine Zunahme der Biradikalstabilität erhält man durch eine Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke, was wiederum zu einer größeren Singulett-Triplett-Lücke führt bzw. zu einer geringeren Besetzung des LUMO.<sup>[1]</sup> Wenn jedoch die Besetzungszahl des LUMO null erreicht, liegt letztlich eine geschlossenschalige Singulettspezies vor, die weder als Biradikal noch als Biradikaloid aufzufassen ist.

Unserem Interesse an der Heterocyclenchemie der 15. Gruppe folgend<sup>[5]</sup> haben wir die Reaktion von viergliedrigen Ringen des Typs  $[XE(\mu\text{-NR})_2]$  ( $E = \text{Element der 15. Gruppe}$ ,  $X = \text{Halogen}$ ) mit verschiedenen Reduktionsmitteln wie  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  ( $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$ , btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen =  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ),<sup>[6]</sup>  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$  oder Mg näher untersucht.<sup>[7]</sup> Bei gleichzeitiger Chloridabstraktion sollte die Reduktion von *cyclo*-1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazanen  $[\text{ClE}(\mu\text{-NR})_2]$ ,<sup>[8]</sup> die über sperrige Substituenten R ( $R = \text{Terphenyl} = \text{Ter} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[9]</sup> ver-



**Schema 1.** Synthese viergliedriger  $E_2N_2$ -Heterocyclen, die über zwei lokalisierte Radikalzentren verfügen ( $E = \text{Element der 15. Gruppe}$ ).

fügen (Schema 1), zu bemerkenswert gespannten Ringstrukturen des Typs  $[\text{E}(\mu\text{-NR})_2]$  mit zwei lokalisierten Radikalzentren führen. Das einzig bekannte Beispiel eines  $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2]$ -Biradikaloids enthält zwei nahe beieinander liegende Radikalzentren, was einer stark geweiteten Einfachbindung ähnelt.<sup>[7]</sup> Biradikaloide des Typs  $[\text{E}(\mu\text{-NR})_2]$  können ausgehend vom kurzlebigen *cyclo*-Butandiyl  $[\text{HC}(\mu\text{-CH}_2)_2]$  durch formale, isolobale Substitution von CH durch E abgeleitet werden (Schema 2). Bahnbrechende Arbeiten auf diesem



**Schema 2.** Experimentell bekannte, viergliedrige heterocyclische Biradikaloide, die sich vom *cyclo*-Butandiyl ableiten lassen.

Gebiet wurde von Niecke et al. am Beispiel des  $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ ,<sup>[10]</sup> und später für eine Reihe verschiedener Derivate durchgeführt. Darüber hinaus wurde über ein 1,3-Dibora-2,4-diphospho-*cyclo*-butan-1,3-diyl  $[\text{tBuB}(\mu\text{-PiPr}_2)_2]$  von Bertrand et al. berichtet.<sup>[11]</sup> Die Gruppen von Power und Lappert isolierten die ersten Biradikaloide mit schweren Elementen der 14. Gruppe:  $[\text{RE}(\mu\text{-NR}')_2]$  ( $E = \text{Sn, Ge}$ ;  $[\text{ClSn}(\mu\text{-N-SiMe}_3)_2]$ ,<sup>[12]</sup> und  $[\text{RGe}(\mu\text{-N-SiMe}_3)_2]$  ( $R = 2,6\text{-Dipp}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Dipp = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)).<sup>[13]</sup> Erst kürzlich gelang den

[\*] C. Godemann, R. Kuzora, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger  
Universität Rostock, Institut für Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

Dr. S. Demeshko  
Institut für Anorganische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SCHU 1170/8-1).

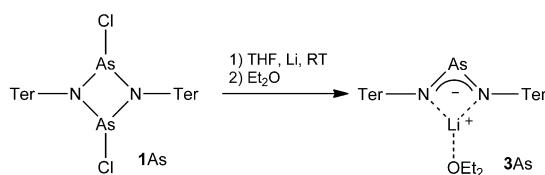
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208360> zu finden.

Gruppen von Schnöckel mit  $[RAl(\mu\text{-}PtBu_2)]_2$  ( $R = PtBu_2$ ), Sekiguchi mit  $[Dsi_2iPrSi(\mu\text{-}N\text{-}Ar)]_2$ <sup>[14]</sup> ( $Dsi = CH(SiMe_3)_2$ ) und So mit einem Amidinat-stabilisierten Si-C-Biradikaloid<sup>[15]</sup> die Erweiterung dieses Gebiets und eine tiefere Einsicht in den Bildungsprozess der  $\sigma$ -Bindung (Schema 2).<sup>[16]</sup>

Hier beschreiben wir die Synthese, Strukturbestimmung und Reaktivität eines lokalisierten As-N-Singulett-Biradikaloids **2As**, das sowohl in Lösung als auch als Feststoff raumtemperaturstabil ist (Schema 1). Der biradikalische Charakter und die elektronische Delokalisation innerhalb von **2As** werden durch theoretische Studien und Nachfolgechemie illustriert. Wir nehmen an, dass solche Biradikale eine große Rolle in der präparativen Pniktogen-Stickstoff-Chemie spielen können, da sie gute Ausgangsverbindungen für die Bildung von polycyclischen, anorganischen und metallorganischen Verbindungen sind.<sup>[8,17,18]</sup>

Einfachen Zugang zum 1,3-Dichlor-2,4-diterphenyl-cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{ClAs}(\mu\text{-NTer})]_2$ ) (**1As**, Schema 1) erhält man durch die Reaktion von Basen wie Triethylamin oder DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) mit Ter-N(H)-AsCl<sub>2</sub>.<sup>[19]</sup> Aus dem sehr kleinen Pool an **1As**-Derivaten entschieden wir uns für die Terphenyl-substituierte Spezies, um genügend sterischen Schutz für die gewünschte biradikalische Spezies zu schaffen. Sowohl der Einsatz sperriger Reste als auch Delokalisation sind der Schlüssel zur Stabilisierung von Doppelbindungen mit Schweratombeteiligung in niedrig-koordinierten, reaktiven Spezies.<sup>[4,20,21]</sup> Als geeigneter Syntheseweg zum gewünschten 1,3-Diarsa-2,4-diaza-cyclobutan-1,3-diyl  $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$  (**2As**) erschien uns die Reaktion von drei Äquivalenten aktivierte Magnesiums (zweifacher Überschuss) mit **1As** (Schema 1) bei Raumtemperatur in THF (unter Argon-Atmosphäre).<sup>[22]</sup> Innerhalb von 12 h fand eine eindeutige Reaktion (Schema 1) statt, bei der ein Farbwechsel vom Gelb nach Tiefviolettblau beobachtet wurde. Nach dem Aufarbeiten und Extraktion mit Benzol bei Raumtemperatur konnte **2As** in 92% Ausbeute in Form extrem lufempfindlicher, jedoch thermisch stabiler violetter Kristalle (Zersetzung oberhalb 245 °C) isoliert werden. Die violette Farbe von **2As** verschwindet sofort, wenn Spuren an H<sub>2</sub>O zugegeben sind.

Verschiedene Reduktionsmittel kamen zum Einsatz: Während mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $[(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)_2]$  ebenfalls **2As** isoliert wurde (jedoch das Aufarbeiten deutlich aufwendiger ist), führte die Reaktion von Lithium mit **1As** ausschließlich zur Bildung des Diazaarsaallylsystems **3As** (Schema 3) in geringen Ausbeuten (10–20%). Zwei ähnliche 1,3-Diazaarsaallyl-Metallkomplexe wurden bereits von Roesky et al. in der Reaktion von R(H)NAs=NR mit M(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M = Zn, Cd, R = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[23]</sup> isoliert, neben einer cyclischen Spezies  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{As}\text{-Li}(\text{THF})_2]_\infty$ , die von Paver et al. beschrieben wurde.<sup>[24]</sup>



Schema 3. Die Reaktion von **1As** mit Li führt zur Bildung von **3As**.

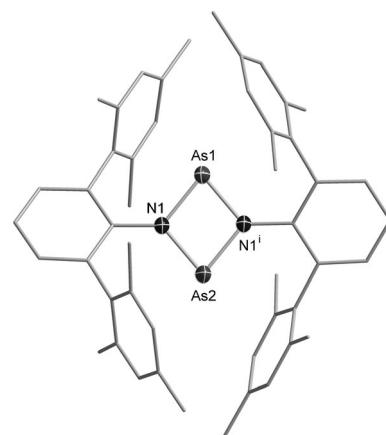


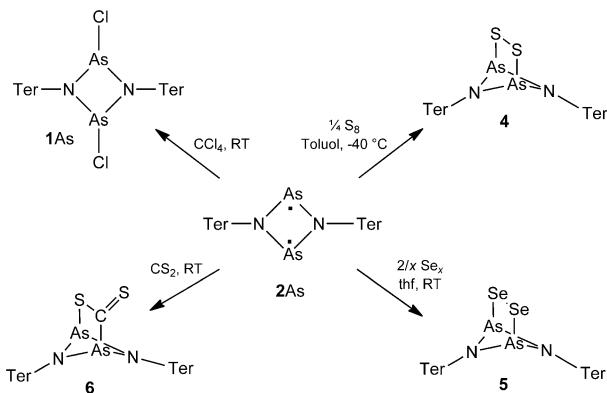
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **2As** im Kristall (Terphenylgruppe als Drahtmodell dargestellt; H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-As1 1.863(2), N1-As2 1.857(2), As1-As2 2.8839(4), As2-N1-As1 101.66(8), N1-As1-N1 78.5(1), N1-As2-N1<sup>i</sup> 78.5(1), As2-N1-As1-N1<sup>i</sup> 0.0. Symmetriekode i: (i)  $-x, y, -z + 1/2$ .

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) zeigt einen planaren, viergliedrigen As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring in **2As**, der kinetisch geschützt in einer Tasche sitzt, die durch beide Terphenylreste gebildet wird.<sup>[22]</sup> Die N-Atome befinden sich in einer planaren Umgebung und besitzen nahezu gleiche As-N-Bindungslängen (N1-As2 1.857(2), N1-As1 1.863(2) Å), die jedoch geringfügig kürzer sind als für eine Einfachbindung erwartet (vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.92$  Å,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As=N}) = 1.74$  Å;<sup>[25]</sup> vgl. 1.757(2) Å **3As**).<sup>[22]</sup> Das wohl interessanteste Strukturmerkmal ist der transannulare As···As-Abstand von 2.8839(4) Å, der auf eine schwache transannulare As···As-Wechselwirkung hindeutet. Dieser Wert ist ca. 19% größer als die Summe der Kovalenzradien (2.42 Å).<sup>[25]</sup> Der Vergleich mit den Strukturdaten von **1As** (*trans*-Isomer) mit denen von **2As** zeigt nur geringe Unterschiede (vgl. As-N 1.862(1)/1.871(1) Å; N-As-N 79.3(1)°). Sogar der As···As-Abstand ist nahezu identisch (**1As**: 2.874(1) vs. **2As**: 2.8839(4) Å). Diese Daten lassen vermuten, dass es sich bei **2As** um ein Biradikaloid handelt. Des Weiteren deutet das Fehlen eines Signals im EPR-Spektrum (electron paramagnetic resonance) sowohl in Lösung (20–90 °C) als auch im Festkörper (20–150 °C) darauf hin, dass **2As** einen Singulettgrundzustand aufweist. Das Vorliegen eines Singulettgrundzustands wurde durch temperaturabhängige Magnetmessungen bestätigt, die ausschließlich diamagnetisches Verhalten zwischen 295 und 2 K ( $\chi_M^{\text{dia}} = -480 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) zeigen.

DFT-Rechnungen zur elektronischen Struktur stützen ebenfalls die Annahme, dass **2As** als Biradikaloid mit sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen aufzufassen ist (Schema 1).<sup>[22]</sup> Die Aromatizität des As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings wird durch den berechneten NICS(0)-Wert<sup>[22,26]</sup> von –6 ppm untermauert (vgl. –6 [P( $\mu\text{-NTer}$ )<sub>2</sub>] (**2P**),<sup>[7]</sup> –7 ppm für  $[\text{Li}(\text{dme})_2]^+[\text{Me}_3\text{Si-C}(\mu\text{-P})_2]^{2-}$ ,<sup>[10]</sup> und +5 ppm im antiaromatischen 4 $\pi$ -Elektronen-[TerN( $\mu\text{-Si}$ )<sub>2</sub>].<sup>[27]</sup> Strukturoptimierungen auf dem UB3LYP/6-31G(d,p)-Niveau weisen auch auf einen Singulettgrundzustand mit einem planaren As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring hin. Der

Singulettzustand von **2As** ist mit 19.3 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch günstiger als der Triplettzustand (UB3LYP/6-311 + G(d,p)//31G(d,p)).<sup>[22]</sup>

Der Biradikalcharakter und die Reaktivität von **2As** wurden experimentell in Reaktionen mit CCl<sub>4</sub>, elementarem Schwefel und Selen sowie mit CS<sub>2</sub>, welches über ein Doppelbindungssystem verfügt, untersucht (Schema 4). Diese



Schema 4. Reaktivität des Biradikaloids **2As**.

Reaktionen verlaufen alle nahezu quantitativ zu einem Produkt (> 90%). **2As** reagiert schnell mit CCl<sub>4</sub> unter Bildung von **1As**. Schwefel und Selen reagieren mit **2As** zu den luft-, feuchtigkeits- und temperaturstabilen Produkten **4** ( $T_{dec} = 281^\circ\text{C}$ ) bzw. **5** ( $T_{dec} = 304^\circ\text{C}$ ), in denen nun die beiden radikalischen Zentren in **2As** über eine Dichalkogenbrücke verknüpft sind (Abbildung 2). Während die Reaktion mit Schwefel innerhalb weniger Minuten beendet ist, beträgt die Reaktionszeit im Falle der Selenoxidation 2 h. Die Reaktion mit elementarem Tellur wurde ebenfalls durchgeführt; es wurde jedoch bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet, während eine Temperaturerhöhung und längere Reaktionszeiten zur Zersetzung führten ( $60^\circ\text{C}$ , > 2 Wochen). Die neuen Verbindungen **4** und **5** besitzen einen stark gespannten AsNX-Heterocyclus (X = S, Se). Für beide Spezies findet man leicht gedehnte As-X- und typische X-X-Einfachbindungen sowie kleine N-As-N- (z.B. N1-As1-N2 **4**: 78.24(7), **5**: 78.36(6)°) und As-X-X-Winkel für die verbrückenden X-Atome. Der As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring ist jetzt gewellt (N1-As1-As2-N2 **4**: 143.3(1), **5**: 148.0(1)°), und die beiden As-N-Bindungslängen sind geringfügig verschieden im Gegensatz zur Situation in **2As** (vgl. **2As**: 1.857(2)/1.863(2), **4**: 1.839(2)/1.908(2), **5**: 1.847(1), 1.910(1) Å). Interessanterweise wird ein leicht verkleinerter transannularer As···As-Abstand in **4** (2.7880(3)) und **5** (2.8143(3) Å) verglichen mit **2As** (2.8839(4) Å) beobachtet, was allerdings durch die Dichalkogenbrücke erzwungen wird und nicht mit As···As-Überlappungseffekten zusammenhängt.

Der biradikale Charakter von **2As** wird ebenfalls in der Reaktion mit CS<sub>2</sub> deutlich. In dieser Reaktion wurde eine neue kristalline Verbindung (**6**) isoliert, in welcher der As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring nun C-S-verbrückt ist (Abbildung 3). Die Strukturdaten von **6** zeigen, dass ein As-Atom mit dem C-Atom des CS<sub>2</sub>-Moleküls verknüpft ist, während das zweite As-Atom an

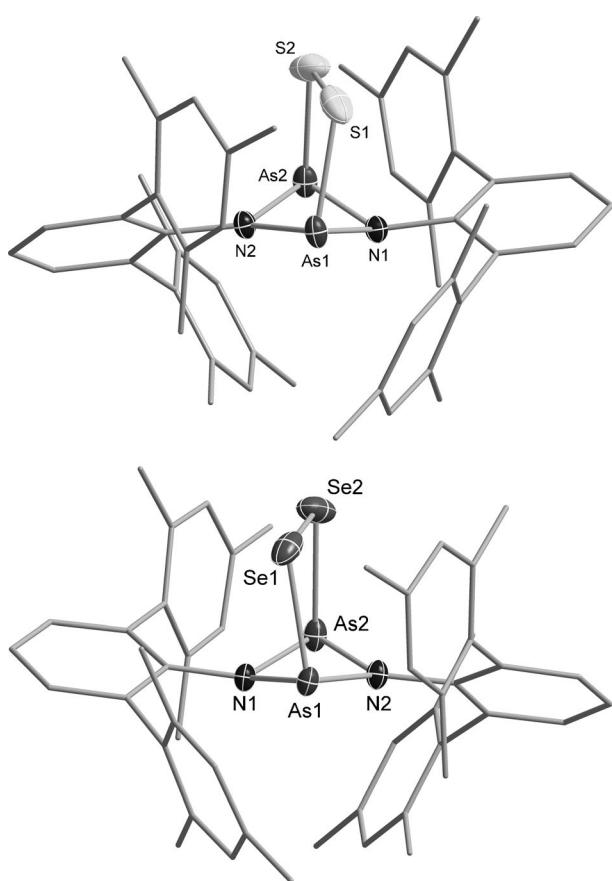
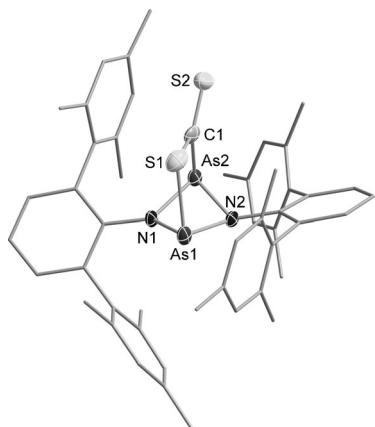


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **4** (oben) und **5** (unten) im Kristall (Terphenylgruppe als Drahtmodell dargestellt; H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **4**: As1-N2 1.839(2), As1-N1 1.908(2), As1-S1 2.3187(7), As1-As2 2.7880(3), As2-N1 1.861(2), As2-N2 1.870(2), As2-S2 2.3020(8), S1-S2 2.050(1); N2-As1-N1 78.24(7), N1-As1-S1 90.99(6), As1-S1-S2 97.99(3), N1-As1-As2-N2 143.3(1); **5**: As1-N2 1.847(1), As1-N1 1.910(1), As1-Se1 2.4509(3), As1-As2 2.8143(3), As2-N1 1.861(1), As2-N2 1.870(2), As2-Se2 2.4445(3), Se1-Se2 2.3228(4); N2-As1-N1 78.36(6), N2-As1-Se1 100.27(5), N1-As1-Se1 91.64(5), As1-Se1-Se2 94.52(1), N2-As1-As2-N1 148.0(1).

einem S-Atom hängt. Dies ähnelt der Situation von „side-on“ gebundenen Übergangsmetallkomplexen mit CS<sub>2</sub> (z.B. [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]).<sup>[28]</sup> Das exocyclische S-Atom bleibt über eine Doppelbindung an das C-Atom gebunden (S2-C1 1.619(4) Å,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S}=\text{C}) = 1.61$  Å, 1.559(3) Å in festem CS<sub>2</sub>).<sup>[29]</sup> Die S<sub>Brücke</sub>-C-Bindungslänge (S1-C1 1.727(4), vgl.  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{S}-\text{C}) = 1.78$ )<sup>[25]</sup> ist im Bereich einer typischen Einfachbindung. Alle anderen Strukturparameter sind ähnlich denen, die für **4** und **5** beobachtet werden. Die Verbindungen **2As**, **4**, **5** und **6** können in größeren Mengen isoliert werden; sie sind langzeitstabil, wenn sie in abgeschmolzenen Ampullen aufbewahrt werden.

Wir haben hier erstmals ein hochtemperaturstables Biradikaloid [As( $\mu$ -NTer)<sub>2</sub>] vorgestellt, das einen planaren, viergliedrigen As<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring mit 6  $\pi$ -Elektronen enthält. **2As** bildet sich, wenn große sperrige Reste wie z.B. die Terphenylgruppe eingesetzt werden, weil dadurch eine Dimerisierung verhindert wird. Es wurde gezeigt, dass durch Einfüh-



**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung von **6** im Kristall (Terphenylgruppe als Drahtmodell dargestellt; H-Atome nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–N2 1.860(3), As1–N1 1.862(3), As1–S1 2.359(1), As1–As2 2.7776(5), As2–N1 1.864(3), As2–N2 1.930(3), As2–C1 2.014(4), S1–C1 1.727(4), S2–C1 1.619(4); N2–As1–N1 79.4(1), As1–N2–As2 94.2(1), S2–C1–S1 125.5(2), S2–C1–As2 119.7(2), S1–C1–As2 114.8(2), S1–As1–As2 75.29(3), N1–As2–N2 77.6(1), N1–As2–C1 95.1(2), N2–As2–C1 89.06(1), C1–As2–As1 75.6(1), C1–S1–As1 93.2(1), N2–As1–As2–N1 139.8(2).

rung von Hauptgruppenelementen wie As und N in Kohlenwasserstoffbiradikale diese stabilisiert werden. Theoretische als auch experimentelle Studien zeigten, dass **2As** als ein Biradikaloid aufgefasst werden kann. Im Besonderen belegten die Additionsreaktionen von Schwefel und Selen sowie die Addition an die Doppelbindung im CS<sub>2</sub>, die zur Isolierung der neuen Verbindungen **4**, **5** und **6** führten, die Existenz eines radikalischen Charakters in **2As**.

Eingegangen am 17. Oktober 2012  
Online veröffentlicht am 14. Januar 2013

**Stichwörter:** Arsen · Bindungstheorie · Biradikale · Heterocyclen · Strukturaufklärung

- [1] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043, zit. Lit.
- [2] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–111.
- [3] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521–524.
- [4] a) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809, zit. Lit.
- [5] a) S. Herler, A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; c) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842; d) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; e) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606; f) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22–35; g) A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 59–62; h) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8211–8215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–8091.
- [6] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900; b) U. Rosenthal in *Acetylene Chemistry. Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 139–171.
- [7] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [8] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664, zit. Lit.
- [9] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946; d) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
- [10] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; b) O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995–998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 949–952.
- [11] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [12] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504.
- [13] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [14] K. Taleuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [15] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M. B. Huang, C. W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258–4263.
- [16] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285–8290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145.
- [17] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250, zit. Lit.
- [18] a) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289; b) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373–406.
- [19] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [20] P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503.
- [21] a) C. von Hänsch, S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2230–2235; b) C. von Hänsch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *4770*–4773.
- [22] Synthese, Charakterisierung und theoretische Studien zu allen betrachteten Spezies finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [23] U. Warringa, H. W. Roesky, M. Noltermeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1680–1681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1628–1630.
- [24] M. A. Paver, J. S. Joy, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, 2480–2481.
- [25] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [26] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. J. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [27] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Freking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [28] R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1767–1770.
- [29] B. M. Powell, G. Dolling, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 28–32.