

Ferrocen und Pentaphosphaferrocen – eine vergleichende Studie zur Redoxchemie**

Mikhail V. Butovskiy, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner, Eugenia V. Peresyphkina, Alexander V. Virovets, Jörg Sutter und Manfred Scheer*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit seiner Entdeckung und strukturellen Charakterisierung im Jahre 1951 verkörpert das Ferrocen (Fc) eine grundlegende Verbindung in der metallorganischen Chemie und ist immer noch von großem synthetischem und analytischem Interesse. Abgesehen von der Verwendung als Referenz-Redoxsystem (Fc^+/Fc),^[1] sind chirale Ferrocen-basierte Liganden eine der bedeutendsten Klassen von Hilfsstoffen in der asymmetrischen homogenen Katalyse,^[2] und Ferrocen-basierte Polymere sind von starkem Interesse hinsichtlich ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften.^[3] Die Isolobalbeziehung zwischen Cp^- - und *cyclo*- P_5^- -Liganden^[4] führte zu einem erweiterten Verständnis der Beziehungen solcher Verbindungen, und die Entdeckung des Pentaphosphaferrocens kann als ein Meilenstein der Chemie betrachtet werden.^[5] Wie Ferrocen wurde auch $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**) extensiven Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber metallorganischen Reagentien unterzogen. Ähnlichkeiten wurden bei der Bildung von Tripeldeckerkomplexen^[6,7] oder bei *Cp/cyclo*- P_5 -Übertragungsreaktionen beobachtet,^[8] während Fragmentierungen und Verzerrungen des *cyclo*- P_5 -Ringes von **1** als wesentlichste Unterschiede zwischen beiden Verbindungen gefunden wurden.^[9,10] Zusätzlich eröffnet die Existenz freier Elektronenpaare an den Phosphoratomen eine extensive Koordinationschemie der *cyclo*- P_5 -Einheit, die

zu 1D- und 2D-Polymeren^[11] sowie zu sphärischen Fulleren-artigen Supramolekülen führt.^[12]


Ein Blick auf die HOMO- und LUMO-Orbitale des Ferrocens zeigt die eisenzentrierte Reaktivität des Ferrocens während der Oxidation und Reduktion. Im Unterschied dazu zeigen die HOMOs des Pentaphosphaferrocens beträchtliche P-Atom-Anteile, während für die LUMOs auch Metallbeiträge zusätzlich zu P-Atom-Anteilen festgestellt werden.^[13] Entsprechend wird für Ferrocen ein metallbasiertes Redoxverhalten gefunden (reversibel für die Oxidation und irreversibel für die Ein- und Zweielektronenreduktionen, die von Cp^- -Eliminierungen und der Bildung von CpFe^- -Spezies begleitet werden^[14]), während für das Pentaphosphaferrocen (**1**) Redoxreaktionen zu Strukturänderungen unter Beteiligung von P-Atomen führen sollten. Dies wurde von Winter et al. durch spektroelektrochemische Studien an **1** bestätigt.^[15] Sie fanden eine irreversible Reduktion und Oxidation mit der Bildung von 19e^- - und 17e^- -Spezies, die schnell zu dimeren Produkten weiterreagieren, für die Strukturen vorgeschlagen wurden. Diese Produkte wurden aber weder isoliert noch spektroskopisch vollständig charakterisiert. Deshalb war es von grundlegendem Interesse, einen Zugang zu diesen Verbindungen im präparativen Maßstab zu finden, um offene Fragen zu den Redoxseigenschaften und den möglichen Strukturänderungen von **1** beantworten zu können. Hier wird über die Synthesen der Einelektronen-Redoxprodukte von **1** in hohen Ausbeuten berichtet, welche die früher vorgeschlagenen Strukturen bestätigen bzw. richtigstellen. Weiterhin wurde ein zusätzliches Zweielektronen-Reduktionsprodukt erhalten, das nicht in CV-Untersuchungen detektiert werden konnte. Erste Reaktivitätsstudien der resultierenden Spezies zeigen deren hohes Potenzial für Folgereaktionen.

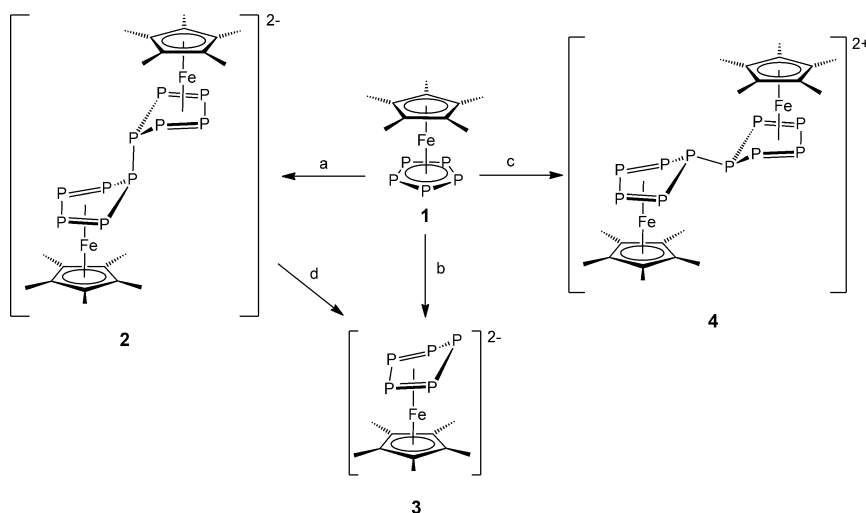
Die chemische Reduktion von **1** mit KH in THF ergibt das diamagnetische Dianion **2** als Kaliumsalz in 86 % Ausbeute (Schema 1). Der verbrückende P_{10} -Ligand in **2** (Abbildung 1)^[14] wird am besten bestehend aus zwei „Briefumschlag“-artige η^4 -koordinierte P_5 -Einheiten beschrieben, die durch eine P-P-Einfachbindung verbunden sind (P1-P10 2.199(1) Å). Diese repräsentieren einen Dihydrofulvalen-artigen Liganden. Die anderen P-P-Bindungen sind kürzer (2.1502 Å (Mittelwert)), jedoch etwas länger als die in **1** (2.1202 Å (Mittelwert)),^[11b] welche teilweise Doppelbindungscharakter aufweisen. Die Abweichungen der Atome P10 und P1 von der Ebene, die durch die anderen vier P-Atome innerhalb jedes „Briefumschlages“ gebildet werden, betragen 1.039(1) Å und 1.119(9) Å. Bemerkenswert ist, dass

[*] Dr. M. V. Butovskiy, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de
Homepage: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Scheer/index.html

Dr. E. V. Peresyphkina, Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)
Dr. J. Sutter
Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der COST Action CM0802 PhoSciNet wird gedankt wie auch Prof. K. Meyer (Universität Erlangen (Deutschland)) für die Hilfe mit ^{57}Fe -Mößbauer-Messungen und Dr. C. Schwarzmaier für die Unterstützung beim Design der Graphiken.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette experimentelle und spektroskopische Details für **2–6**, röntgenkristallographische Daten und die kompletten Details der Rechnungen und Zitate) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209329> zu finden.



Scheme 1. Reaktionen von **1**: a) KH in THF; b) Überschuss K in DME; c) Thianthrenium-hexafluoroantimonat in CH₂Cl₂, –35 °C; d) K in DME. Die Multikernspinsysteme der Produkte wurden durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie analysiert, und die entsprechenden Spektren wurden simuliert.^[14]

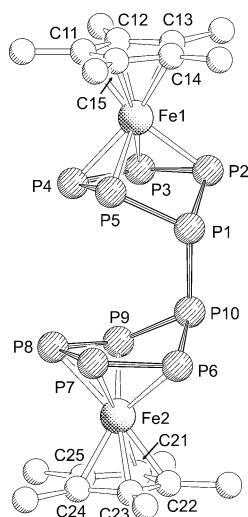


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dianions von [K(dme)₂K(dme)][**2**] (Kugel-Stab-Repräsentation).

von den drei möglichen Kupplungen – C-C, C-P und P-P – lediglich letztere realisiert wird. Nur *neutrale* Rh- und Co-Komplexe sind bekannt, die ähnliche verbrückende P₁₀-Liganden aufweisen.^[16] Im Unterschied zu **2** zeigen diese Komplexe ausgeprägte alternierende P-P-Bindungslängen innerhalb der P₅-„Briefumschläge“, und die größeren P-P-Abstände (die größten: 2.474(2) Å (Co) und 2.624(2) Å (Rh)) deuten sogar auf eine offene Struktur hin. Kürzlich wurde von Cummins et al. über einen anionischen Niobkomplex mit einem Briefumschlag-artigen η⁴-P₅-Liganden berichtet.^[17]

DFT-Rechnungen^[14] für das Dianion von **2** zeigen, dass die experimentelle Geometrie auch in der Gasphase erhalten bleibt. Dies weist darauf hin, dass die Konformation der P₁₀-Einheit nicht nur das Resultat der Kristallpackung ist, sondern der Geometrie des Grundzustandes entspricht. Die

NBO-Ladungsverteilung (NBO = Natural Bond Orbital) in **2** zeigt nur ein schwach positiv geladenes Eisenatom (0.13). Die vier Phosphoratome, die an Eisen koordinieren, sind schwach negativ geladen (–0.17 bis –0.22), während die Ladung am abgewinkelten Phosphoratom mit –0.07 berechnet wurde.

Die Reduktion von **1** mit einem Überschuss an K führt zur Bildung der neuen olivgrünen dianionischen Spezies **3** als Dikaliumsalz in 75 % Ausbeute (Schema 1). Das Dianion **3** kann auch durch die Reaktion des P₁₀-Dianions **2** mit K in 67 % Ausbeute erhalten werden. Allerdings wurde **3** nicht bei CV-Untersuchungen von **1**^[15] nachgewiesen und unsere intensiven Bemühungen, es in CV-Experimenten unter verschiedensten Bedingungen zu beobachten (Lösungsmittel, Elektrolyt, Temperatur), schlugen ebenfalls fehl. Lediglich die publizierten Resultate konnten

reproduziert werden.^[15] Interessanterweise ist der neue Komplex in der Lage, Lösungsmittel zu deprotonieren.^[14]

Im Unterschied zu **2** weist **3** eine einkernige Struktur auf (Abbildung 2). Während der P₅-Ligand in **3** eine ähnliche Briefumschlag-artige Struktur hat, ist die Abweichung des

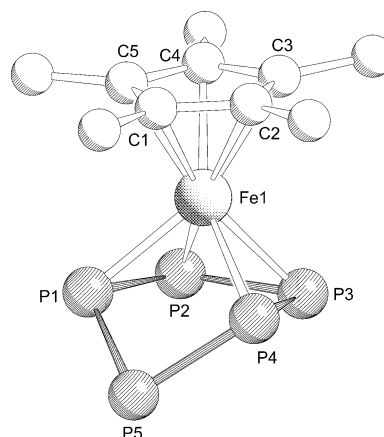


Abbildung 2. Molekülstruktur des Dianions von [K(dme)K(Dibenzol[18]Krone-6)][**3**] (Kugel-Stab-Repräsentation).

Atoms P5 von der Ebene, die durch die Atome P1, P2, P3 und P4 definiert wird, größer (1.231 Å). Die Abstände zwischen P2-P3 (2.133(1) Å), P4-P5 (2.156(1) Å) und P5-P1 (2.153(1) Å) sprechen für Doppelbindungscharakter. Bemerkenswert ist eine Zunahme in den Abständen Cp^{*}_{centroid}-Fe von **1** (1.535(1) Å)^[11b] über **2** (1.696 Å (Mittelwert)) hin zu **3** (1.729 Å (Mittelwert)) zu beobachten, und die Fe-P-Bindungen werden in der gleichen Reihe kürzer: **1** (2.3681 Å (Mittelwert)), **2** (2.3189 Å (Mittelwert)), **3** (2.2910 Å (Mittelwert)). Das Dianion **3** wurde formal auch in der Koordinationssphäre von Sm-Komplexen gefunden.^[18] Im

Vergleich mit diesen Komplexen ($d(\text{PP}) = 2.164(2) - 2.228(2) \text{ \AA}$) sind die P-P-Abstände in der nichtkoordinierten Spezies **3** überraschend ähnlich, was die ionogenen Wechselwirkungen der Sm-Einheiten in solchen Anordnungen widerspiegelt.

Die NBO-Ladungsverteilung in **3** zeigt moderat negativ geladene Phosphoratome (-0.25 bis -0.30 für die in der Ebenen liegenden P-Atome und -0.50 für das abgewinkelte Phosphoratom) und ein fast neutrales Eisenatom (0.08).^[14]

Letztlich gelang die Oxidation von **1** mit einem Thianthrenium-Salz, welches das Dikation **4** als Hexafluoroantimonat in 45% Ausbeute erzeugt (Schema 1). Das Produkt ist in verschiedenen Lösungsmitteln nicht stabil und zersetzt sich wahrscheinlich über einen nukleophilen Abbauweg, der dem des Ferriciniums ähnelt.^[19] Wie im Fall von **2**, kuppeln die resultierenden $17e^-$ -Spezies selektiv über die *cyclo*- P_5 -Ringe. Dieses Resultat stimmt mit den Rechnungen für Phosphaferrocenen überein, die belegen, dass die Orbitale vom a_g -Typ (HOMO von **1** und anderen Phosphaferrocenen) keinen Cyclopentadienyl-Charakter aufweisen.^[20] Die Struktur von **4** (Abbildung 3) zeigt einen dimeren Komplex. Dieser

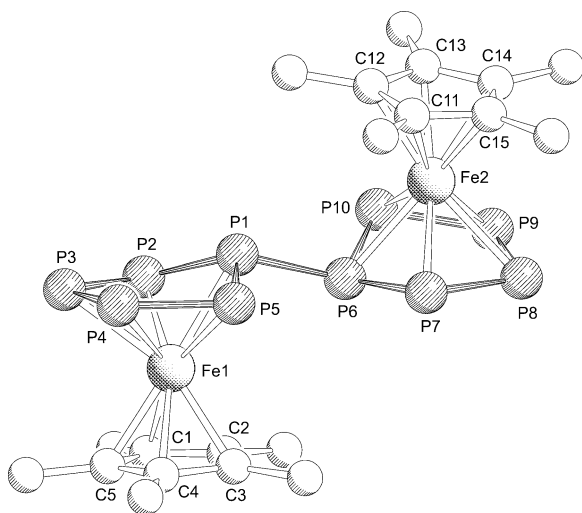


Abbildung 3. Molekülstruktur des Dikations von **4** ($[\text{SbF}_6]_2$) (Kugel-Stab-Repräsentation).

verfügt über einen P_{10} -Liganden, welcher von dem von **2** stereochemisch verschieden ist. Die Einfachbindung P1-P6 ($2.199(2) \text{ \AA}$) zeigt zu den Cp^*Fe -Einheiten in **4**, wogegen die ähnliche Bindung in **2** weg von den Cp^*Fe -Einheiten weist. Auch wenn die Atome P6 und P1 von der Ebene abgewinkelt sind, die durch die anderen vier P-Atome innerhalb jedes „Briefumschlages“ (0.573 \AA und 0.572 \AA) gebildet wird, deuten die Abstände von $2.392(1) \text{ \AA}$ (Fe1-P1) und $2.386(1) \text{ \AA}$ (Fe2-P6) klar auf bindende Wechselwirkungen hin. Diese Wechselwirkungen bewirken eine *endo*-Anordnung der $\eta^5\text{-P}_5$ -Ringe, was zu den Unterschieden in der Stereochemie von **2** zu **4** führt. Die anderen P-P-Bindungen von **4** haben teilweise Doppelbindungscharakter (2.1245 \AA (Mittelwert)). Obwohl das Dikation **4** und das Dianion **2** von gleicher Zusammensetzung sind, führt der Unterschied von vier Elektronen zu verschiedenen Strukturparametern. So ist der Abstand

$\text{Cp}^*_{\text{centroid}}\text{-Fe}$ in **4** (1.7345 \AA (Mittelwert)) etwas größer als in **2** (1.696 \AA (Mittelwert)), und die Fe-P-Bindungen zeigen eine ausgeprägte Alternanz: Die Fe-P-Bindungen, die näher an den verbrückenden Atomen P1 und P6 (2.3089 \AA (Mittelwert)) liegen, sind im Vergleich zu den anderen beachtlich verkürzt (2.3988 \AA (Mittelwert)). Interessanterweise weicht die P_{10} -Einheit im Dikation **4** weniger von der Planarität ab als die P_{10} -Einheit im Dianion **2**. Dies erinnert an den Difullven-Charakter der P_{10}^{2+} -Einheit in **4**. Angesichts des kürzlich erzielten Erfolgs bei der Synthese der Polyphosphor-Kationen $[\text{P}_4(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ ^[21] und $[\text{P}_9]^{+}$ ^[22] repräsentiert das neue P_{10}^{2+} in **4** eine bemerkenswerte Erweiterung dieses Gebietes.

DFT-Rechnungen für **4** zeigen klar die bindende Wechselwirkung zwischen P1 und Fe1 sowie P6 und Fe2 . Die Phosphoratome P1 und P6 verfügen über ein freies Elektronenpaar in einem Orbital mit hauptsächlich p-Charakter. Dieses Orbital überlappt mit einem freien d-Orbital von Fe zu einer bindenden Wechselwirkung (Abbildung 4). Entspre-

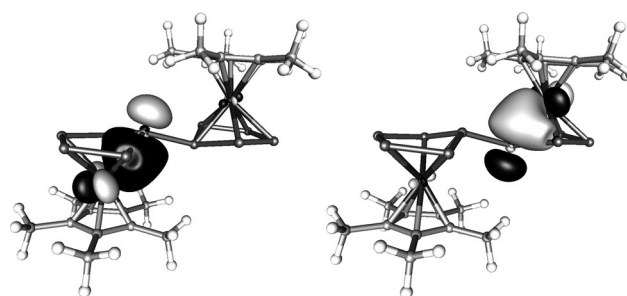


Abbildung 4. Isoflächen der lokalisierten Molekülorbitale von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2]^{2+}$, die die bindenden P1-Fe1 - und P6-Fe2 -Wechselwirkungen zeigen.^[14]

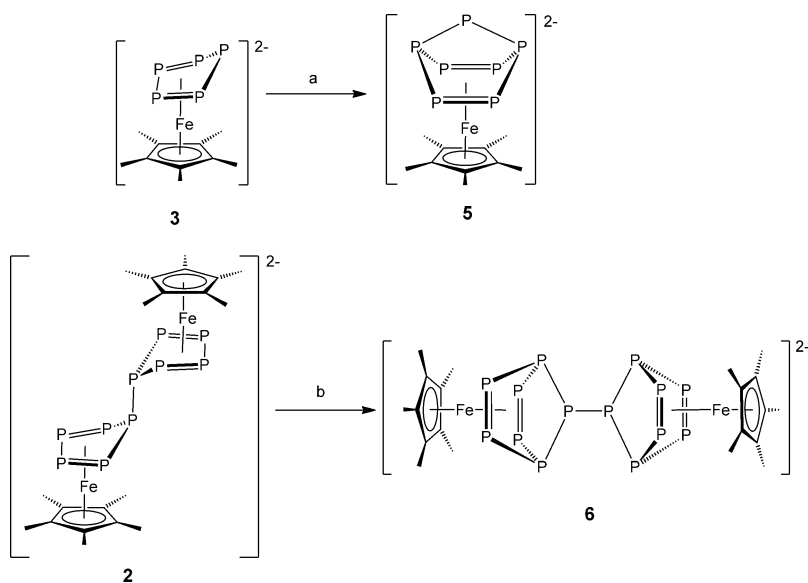
chend tragen die vier P-Atome der Ebene mit vier Elektronen zur Bindung bei, während die P-Atome P1 und P6 je zwei Elektronen donieren. Folglich dient die P_5 -Einheit als 6-Elektronen-Donor, sodass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist. Die NBO-Ladungsverteilung in **4** zeigt für den Singulett-Spinzustand, dass die Eisenatome (0.06) und die abgewinkelten Phosphoratome (0.04) fast neutral sind, während die anderen Phosphoratome schwach positiv geladen sind (0.09 bis 0.13).^[14]

Die relative Stabilität der Singulett- und Triplett-Zustände von **4** wurde durch DFT-Rechnungen unter Nutzung unterschiedlicher Funktionale studiert.^[14] Alle Funktionale favorisieren den Singulett-Spinzustand, wobei die Energiedifferenz beträchtlich vom verwendeten Funktional abhängt und von 0.24 bis $54.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das B3LYP- bzw. das TPSS-Funktional variiert. Interessanterweise weicht die optimierte Geometrie von **4** im Triplett-Spinzustand beträchtlich von der von **4** im Singulett-Spinzustand ab, die in der experimentellen Struktur gefunden wurde.

Die Produkte $[\text{K}(\text{dme})\text{K}(\text{dme})_2][\text{2}]$, $\text{K}_2[\text{3}]$ und $[\text{4}](\text{SbF}_6)_2$ wurden weiterhin durch Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert. Die Spektren zeigen gut aufgelöste Dublett-Resonanzlinien.^[14] Die Isomerieverschiebungen (IS) bei $0.46(1)$, $0.44(1)$ und $0.45(1) \text{ mm s}^{-1}$ ($[\text{K}(\text{dme})\text{K}(\text{dme})_2][\text{2}]$, $\text{K}_2[\text{3}]$ und $[\text{4}](\text{SbF}_6)_2$) sind für Fe^{II} -Spezies mit $S=0$ im erwarteten Be-

reich und nur wenig kleiner im Vergleich zu **1** ($0.468(4) \text{ mms}^{-1}$).^[23] Die ähnlichen IS für alle drei Verbindungen sind in Übereinstimmung mit den berechneten, nur wenig positivierten Fe-Atomen und können durch das subtile Wechselspiel des redoxchemisch aktiven Polyphosphorliganden und den Wechsel der Fe-P-Bindungslängen (**1**: 2.3681 Å (Mittelwert), **4**: 2.3539 Å (Mittelwert), **2**: 2.3189 Å (Mittelwert), **3**: 2.2910 Å (Mittelwert)) sowie der Fe-C-Bindungslängen erklärt werden (**1**: 2.109 Å (Mittelwert), **2**: 2.083 Å (Mittelwert), **3**: 2.113 Å (Mittelwert), **4**: 2.119 Å (Mittelwert)). Da die Quadrupolaufspaltung (QS) der räumlichen Anisotropie der Elektronendichte der Fe-Ligand-Wechselwirkung entspricht, wird der Unterschied in der QS von $[\text{K}(\text{dme})\text{K}(\text{dme})_2][\text{2}]$, $\text{K}_2[\text{3}]$ und **1** ($1.29(1)$, $1.24(1)$ bzw. $0.624(1) \text{ mms}^{-1}$) durch die geringere Symmetrie der P_{10}^{2-} - und P_5^{2-} -Ligandumgebung hervorgerufen. Im Unterschied zu $[\text{K}(\text{dme})\text{K}(\text{dme})_2][\text{2}]$ und $\text{K}_2[\text{3}]$ ist die QS für $[\text{4}](\text{SbF}_6)_2$ ($0.72(1) \text{ mms}^{-1}$) näher bei **1**, was für $[\text{4}](\text{SbF}_6)_2$ und **1** einen ausgeprägteren η^5 -Koordinationsmodus der fünf P-Atome zeigt.

Es wurden erste Reaktivitätsuntersuchungen der Dianionen **2** und **3** zur Aktivierung von weißem Phosphor durchgeführt. Ausgehend von **3** wurde die dianionische Verbindung **5** (Schema 2) mit einem Norbornen-artigen Strukturmotiv einer P_7 -Einheit erhalten. Das $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]$ -Salz dieser



Schema 2. Reaktivität von **2** und **3** mit P_4 . a) P_4 in DME, -70°C ; b) P_4 in DME, -40°C .

Verbindung wurde unlängst in 8 % Ausbeute nach der Reaktion einer monoanionischen Spezies von Cp^*Fe mit P_4 isoliert,^[24] wobei die Bildung der dianionischen Verbindung durch diese Methode nicht offensichtlich ist. Ausgehend von **3** ist jedoch die Erzeugung des Dianions **5** bedeutend naheliegender, was auch die fast quantitative Ausbeute belegt (94 %). Weiterhin ergibt die Reaktion von **2** mit P_4 das Dianion **6** in einer Ausbeute von 52 %, welches eine P_{14} -Einheit enthält (Schema 2).

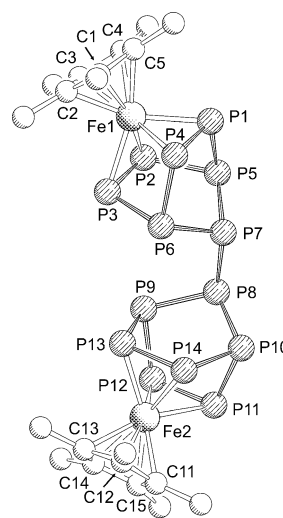


Abbildung 5. Molekülstruktur des Dianions von $[\text{K}(\text{thf})_2\text{K}(\text{thf})_{0.66}(\text{dme})_{0.33}][\text{6}]$ (Kugel-Stab-Repräsentation).

Die Struktur von $[\text{K}(\text{thf})_2\text{K}(\text{thf})_{0.66}(\text{dme})_{0.33}][\text{6}]$ (Abbildung 5) zeigt einen P_{14} -Liganden, der als durch zwei miteinander verknüpfte Norbornadien-artige P_7 -Käfige beschrieben werden kann. Die acht P-Atome, die an die Fe-Einheiten binden, sowie die apikalen Atome P_7 und P_8 weisen recht kurze P-P-Bindungen mit teilweise Doppelbindungscharakter auf. Die Beobachtung der relativ kurzen P-P-Bindungen zum apikalen P-Atom in **5** kann durch die Delokalisierung der negativen Ladung auf diesen Atomen erklärt werden. Angesichts der sehr ähnlichen Strukturparameter von **5** und **6** müssen diese relativ kurzen P-P-Bindungen mit der Delokalisierung der gesamten negativen Ladungen in Zusammenhang gebracht werden. Diese Aussage wird zudem durch den Vergleich der Strukturen von **6** und des neutralen Komplexes $[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2]_4[\text{P}_{14}]$ gestützt.^[25] Die übrigen P-P-Abstände in **6** (einschließlich der verknüpfenden P-P-Bindung zwischen beiden Norbornen-Einheiten) sind im erwarteten Bereich von P-P-Einfachbindungen. Im Unterschied zu **5**^[14] zeigt das Dianion von **6** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die chemische Nicht-äquivalenz der Atome P_1 , P_2 , P_{11} , P_{12} und P_3 , P_4 , P_{13} , P_{14} .^[14]

Die Ergebnisse zeigen die Unterschiede in der Redoxchemie von Pentaphosphaferrocen und Ferrocen. Ferrocen weist hauptsächlich ein eisenzentriertes Redoxverhalten auf, mit der Oxidation am Fe und der Reduktion unter Fragmentierung und Abbau der Metallocenstruktur. Pentaphosphaferrocen zeigt ein eisenzentriertes Redoxverhalten, welches stark mit den P-Atomen gekoppelt ist. Dies resultiert in der Abwinkelung eines P-Atoms des *cyclo*- P_5 -Ringes. Im Ergebnis entstehen gewinkelte P_5 -Einheiten. Die gebildeten radikal-anionischen oder -kationischen Spezies dimerisieren zu neuen geladenen P-P-verknüpften P_{10} -Komplexen des Eisens. Die zweifache Reduktion von

Pentaphosphaferrocen, die nicht in CV-Untersuchungen beobachtet werden konnte, ergibt einen gewinkelten P_5 -Komplex, der in hohen Ausbeuten isoliert werden konnte. Im Unterschied zu Ferrocen wird nach Oxidation und Reduktion die ursprüngliche Struktur im Wesentlichen erhalten. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im dikationischen Oxidationsprodukt **4** eine Bindung zwischen den ausgelenkten P-Atomen und den Eisenkernen noch vorhanden ist. Die neuen anionischen Produkte sind starke Nukleophile und können für die Aktivierung von kleinen Molekülen wie weißem Phosphor genutzt werden. Dabei werden Eisenkomplexe mit Norbornadien-artigen Polyphosphorliganden erhalten, darunter auch ein Komplex mit einer P_{14} -Einheit. Ihre hohe Nukleophilie macht die neuen Dianionen zu wertvollen Ausgangsstoffen für weitere Reaktivitätsuntersuchungen.

Eingegangen am 21. November 2012

Online veröffentlicht am 31. Januar 2013

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Eisen · Hauptgruppenchemie · Phosphor · Redoxchemie

- [1] a) G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [2] A. Togni in *Metalloenes: Synthesis—Reactivity—Applications, Band 11* (Hrsg.: A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 685–718.
- [3] T. J. Peckham, P. Gómez-Elipe, I. Manners in *Metalloenes: Synthesis—Reactivity—Applications, Band 12* (Hrsg.: A. Togni, R. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 723–766; vgl. K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11444–11448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11248–11252.
- [4] a) M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281; b) H. Grützmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1877–1879.
- [5] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [6] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054.
- [7] a) D. Loginov, M. Vinogradov, Z. Starikova, P. Petrovskii, A. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 2162–2165; b) A. Kudinov, D. Loginov, Z. Starikova, P. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018–3027.
- [8] a) B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–73; b) B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1797–1802.
- [9] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [10] a) O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 379–385; b) C. Hofmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 219–222; c) O. J. Scherer, C. Hofmann, M. Ehses, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *144*, 141–144.
- [11] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; c) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [12] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475; d) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; e) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; f) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; g) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; h) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [13] H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [14] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [15] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827–1833.
- [16] a) O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1042–1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1027–1028; b) O. J. Scherer, T. Völmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 945–949.
- [17] D. Tofan, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12349–12358.
- [18] T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9663–9667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9491–9495.
- [19] R. Prins, A. R. Korswagen, A. G. T. G. Kortbeek, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 335–344.
- [20] a) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008–1013; b) M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. Tho Nguyen, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1135–1138; c) J. A. Chamizo, M. Ruiz-Mazon, R. Salcedo, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 879–880; d) P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303–1307.
- [21] M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3018–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2964–2967.
- [22] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529–6531.
- [23] R. H. Herber, O. J. Scherer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308*, 116–120.
- [24] E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6787–6790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6657–6660.
- [25] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238–244.