

# Phosphastanniran: Ein Phosphor/Zinn(II)-Lewis-Paar, das Alkine und Alkene addiert\*\*

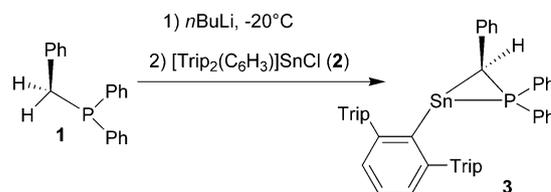
Sarah Freitag, Jens Henning, Hartmut Schubert und Lars Wesemann\*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Forschung im Bereich frustrierter Lewis-Paare (FLPs) ist momentan von großem Interesse. Die Gruppen um Stephan und Erker haben in letzter Zeit eine Vielzahl von Beiträgen über die Aktivierung von kleinen Molekülen unter Verwendung von inter- oder intramolekularen Bor-Phosphor-basierten FLPs veröffentlicht.<sup>[1]</sup> Das perfluorierte Arylboran  $[B(C_6F_5)_3]$  und dessen Derivate agieren als die Lewis-Säuren, während Trialkyl- oder Triarylphosphane sehr oft die Lewis-Basen darstellen.<sup>[1c,e,2]</sup> Neben B/P-Kombinationen werden ebenso C/B-, N/B- und P/Al-Paare als FLPs untersucht.<sup>[2,3]</sup> Für das P,P-chelatisierte Stannylen  $[(iPr_2P)_2N]_2Sn$  wurde über eine reversible Insertion von  $CO_2$  berichtet.<sup>[4]</sup>

Der Fokus unserer derzeitigen Forschung liegt auf der Chemie von Zinn,<sup>[5]</sup> und speziell auf der Koordinationschemie von Zinnliganden.<sup>[6]</sup> Wir haben den ersten tripodalen Zinnliganden charakterisiert<sup>[7]</sup> und vor kurzem über das Koordinationsverhalten eines cyclischen Distannens berichtet.<sup>[8]</sup> Dieses Xanthen-basierte Distannen zeigt eine  $\eta^2$ -Koordination der Sn-Sn-Bindung an Ni. Um einen dipodalen Zinnliganden mit zwei unterschiedlichen Donoratomen zu synthetisieren, begannen wir, phosphansubstituierte Stannylene zu untersuchen. Wir berichten hier über die Synthese eines Benzylphosphan-substituierten Stannylens. Diese Verbindung bildet den ersten dreigliedrigen Sn-C-P-Ring mit einer Phosphor-Zinn-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und einem kleinen Bindungswinkel am Zinnatom. Darüber hinaus geht die cyclische  $Sn^{II}/P$ -Verbindung **3** bei Raumtemperatur interessante Reaktionen mit terminalen Alkinen und 1-Penten ein, die vermuten lassen, dass **3** wie ein FLP reagiert.

Benzylidiphénylphosphan (**1**) wurde lithiiert und mit isopropylsubstituiertem *m*-Terphenylzinnchlorid (**2**) umgesetzt, was das Stannylen **3** in hoher Ausbeute ergab (Schema 1).<sup>[9]</sup> Orangefarbene Kristalle des Stannylens kristallisierten nach mehreren Tagen aus einer Hexanlösung von **3** bei  $-20^\circ C$ . Das Stannylen **3** ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festkörper sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 1 a,b).<sup>[10]</sup>



Schema 1. Bildung des Sn-C-P-Cyclus **3**. Trip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

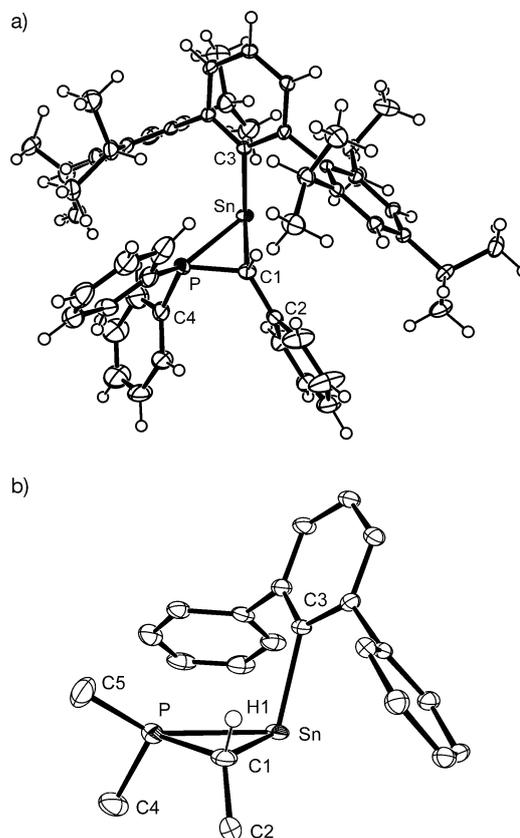


Abbildung 1. a) Molekülstruktur des Stannylens **3** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); gezeigt ist die Fehlordnung mit der höchsten Besetzungszahl.<sup>[11]</sup> b) Detailsicht der Molekülstruktur des Stannylens **3** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Isopropylgruppen, Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H1) und Phenylgruppen an den Ringatomen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C1 2.312(3), Sn-C3 2.217(2), Sn-P 2.663(1), P-C1 1.816(3); P-C1-Sn 79.3(1), Sn-P-C1 58.6(1), P-Sn-C1 42.1(1), P-Sn-C3 99.5(1), C1-Sn-C3 100.8(1), C2-C1-Sn 123.6(2), C5-P-C4 105.3(2).

[\*] S. Freitag, J. Henning, Dr. H. Schubert, Prof. Dr. L. Wesemann  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

[\*\*] Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301153> zu finden.

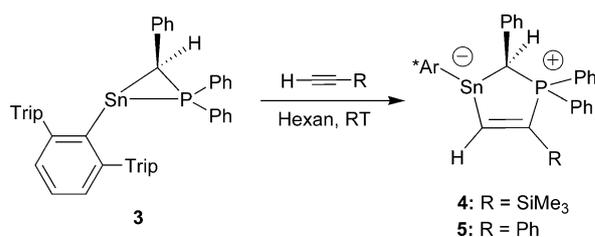
Das Benzylphosphan-substituierte Stannylene bildet im Festkörper einen dreigliedrigen Sn-C-P-Ring und zeigt eine Zinn-Phosphor-Donor-Akzeptor-Bindung. Unseres Wissens existiert bisher kein dreigliedriger Ring mit diesen drei Elementen. Wegen ihrer interessanten chemischen Eigenschaften eröffnen zinnhaltige Dreiringe ein attraktives Forschungsgebiet.<sup>[12]</sup> Der Grund für die beobachtete Ringbildung könnte in der sterischen Abschirmung durch den *m*-Terphenylsubstituenten zusammen mit einer Kombination der Lewis-Acidität des Stannylens und der Lewis-Basizität des Phosphorzentrums liegen. Geminale Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den kleineren Homologen N und Si wurden intensiv von Mitzel und Mitarbeitern untersucht.<sup>[13]</sup> Offensichtlich wirkt der Phosphor als Donor und bildet eine intramolekulare Bindung mit dem Zinnatom. Der Sn-P-Abstand in **3** liegt mit 2.663(1) Å im Bereich bereits publizierter Sn-P Bindungslängen und ist in die Gruppe der größeren Abstände einzuordnen.<sup>[6a,14]</sup> Die Sn-C1-Bindung von 2.312(3) Å ist länger als in dem Sn<sub>2</sub>C-Ring (2.209(12), 2.196(12) Å) und vergleichbar mit Bindungen in Benzylzinnverbindungen.<sup>[12d,15]</sup> Die gefundene P-C1-Bindungslänge innerhalb des Ringes liegt im Bereich von bekannten P-C-Abständen in einem Phosphasiliran,<sup>[16]</sup> einem Phosphiran<sup>[17]</sup> oder Benzylphoshanen.<sup>[18]</sup> Die Winkel im Ring sind im Fall von Kohlenstoff (79.3(1)°) und Phosphor (58.6(1)°) größer als angegebene Werte in der Literatur für Dreiringe.<sup>[12d]</sup> Der Winkel am Zinn (42.1(1)°) ist jedoch der kleinste bisher gefundene in dreigliedrigen Ringen [Sn<sub>2</sub>C: 50.7°, 51.1°; Sn<sub>3</sub>: 60.0°; Sn<sub>2</sub>N 49.4°, 49.2°].<sup>[12a-d]</sup> Die Bindungslänge zwischen dem Zinnatom und seinem Substituenten (Sn-C3: 2.2217(2) Å) ist mit dem publiziertem Beispiel [2,6-Trip<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Sn-SnMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub>] (2.201(2) Å) vergleichbar.<sup>[19]</sup>

Das Festkörper-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für die cyclische Verbindung **3** zeigt ein Signal bei -50.3 ppm mit einer Kopplung zum Zinnatom ( $J_{\text{Sn-P}} = 364$  Hz). In Lösung wird bei Raumtemperatur für **3** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Resonanz bei -38.6 ppm mit  $J_{\text{Sn-P}} = 82.7$  Hz beobachtet. Diese Kopplungskonstante ist klein im Vergleich zu einer Vielzahl anderer <sup>1</sup> $J_{\text{Sn-P}}$ -Kopplungskonstanten: 1682 und 1628 Hz für [Sn{P(SiPr<sub>3</sub>)(SiFtBuTrip)}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>[20]</sup> 1274 Hz für [Sn{PPh-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>],<sup>[14h]</sup> 1050 Hz für [Sn{P(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}],<sup>[14d]</sup> und 767 Hz für [Ph<sub>3</sub>Sn{η<sup>2</sup>-P, P-MeP<sub>3</sub>C<sub>3</sub>tBu<sub>3</sub>}].<sup>[14e]</sup> Wir haben auch die Temperaturabhängigkeit der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz und der Zinn-Phosphor-Kopplung in Lösung untersucht: Wird die Probe von 80 °C (-36.8 ppm) bis -90 °C (-37.6 ppm) gekühlt, resultiert dies in einer Zunahme der Kopplungskonstante von 14.5 Hz auf 220 ± 20 Hz. Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Resonanz in Lösung bei Raumtemperatur liegt mit 716 ppm zwischen Signalen für dreifach koordiniertes Sn<sup>II</sup> (z. B. [SnPh<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: -98.4 ppm)<sup>[21]</sup> und für Dialkylstannylene mit zweifach koordiniertem Zinn ([Sn(*t*Bu)(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Trip<sub>2</sub>)]: 1904 ppm).<sup>[19]</sup> Aufgrund der Halbwertsbreite von 290 Hz des <sup>119</sup>Sn-NMR-Signals konnte die Kopplung mit dem Phosphoratom nicht aufgelöst werden. Versuche, ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum von **3** im Festkörper aufzunehmen, waren nicht erfolgreich. Durch Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeit mithilfe von <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie in Lösung bei variablen Temperaturen war es uns möglich, die Anisotropie der chemischen Verschiebung auf

≥ 2000 ppm zu bestimmen.<sup>[10,22]</sup> Möglicherweise ist dies der Grund für die Schwierigkeiten, eine Resonanz im Festkörper zu beobachten. Die Ringbildungsreaktion (Schema 1) ist stereoselektiv, da wir in Lösung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein Signal (3.67 ppm) für die CH-Einheit des Rings und nur ein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (-38.6 ppm) beobachten. Das Zinnatom sowie das Kohlenstoffatom des Rings sind Chiralitätszentren. Von den möglichen vier Diastereomeren beobachteten wir aber nur die Bildung eines Enantiomerenpaares (*R,R*-Konfiguration, abgebildet in Abbildung 1). Der Grund für die Diastereoselektivität könnte im Raumbedarf des *m*-Terphenylliganden liegen, der eine *trans*-Position zu der Phenylgruppe am Ring-Kohlenstoffatom einnimmt.

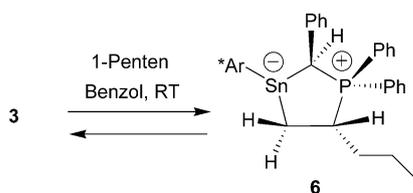
Um eine bessere Einsicht in die Bindungssituation im Ring zu erhalten, haben wir **3** mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen auf revPBE-D3(BJ)/TZP (alle Elektronen)-Niveau unter Verwendung des ADF-Programms<sup>[23]</sup> untersucht (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Ausgehend von der kristallographisch bestimmten Struktur wurde die Geometrie optimiert und anschließend eine „Natural-Bond-Orbital“(NBO)- und eine Bader-Analyse (AIM) ausgeführt. Die NBO-Analyse deutet auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung hin, bei der das Elektronenpaar am Phosphoratom in das p-Orbital des Zinnatoms doniert. Außerdem zeigt die topologische Analyse der Elektronendichte (AIM) einen Bindungspfad und einen bindungskritischen Punkt zwischen Phosphor und Zinn, die eine bindende Wechselwirkung bestätigen.

Wir fingen an, die Reaktionen des cyclischen Stannylens mit kleinen Molekülen zu untersuchen. In der Literatur wurden Additionen von Element-Element-Bindungen an Alkine unter Radikalreaktionsbedingungen<sup>[24]</sup> oder Palladiumkatalyse<sup>[25]</sup> durchgeführt. Das Stannylene **3** reagiert bei Raumtemperatur direkt mit Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen unter Addition der Sn-P-Bindung an die Dreifachbindung (Schema 2) und bildet die Phosphastannacyclo-



**Schema 2.** Bildung der Phosphastannacyclo-pentene **4** und **5**. Ar\* = 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

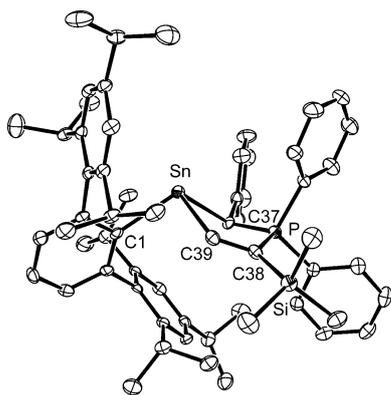
pentene **4** bzw. **5**.<sup>[26]</sup> Die Reaktion von **3** mit 1-Penten benötigt einen Überschuss an Olefin, und die vollständige Umsetzung dauert einen Tag (Schema 3). Wenn Kristalle von **6** in Benzol gelöst wurden, stellte sich ein Gleichgewicht zwischen dem Dreiring **3**, dem Olefin und dem Cyclopentan **6** ein. Die neuen fünfgliedrigen Heterocyklen **4–6** wurden durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Fall von **4** und **6** konnte außerdem die Struktur im Festkörper bestimmt werden. Die Reaktion des Sn-P-Addukts **3** mit den Alkinen und 1-Penten kann durch eine Tieffeldverschiebung



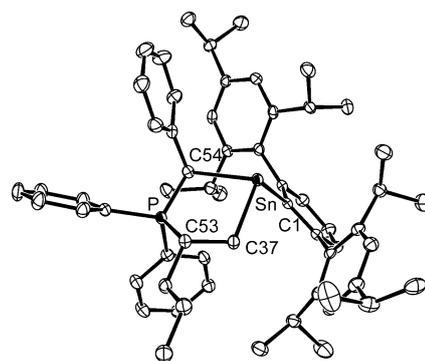
**Schema 3.** Bildung des Phosphastannacyclopentans **6**. Ar\* = 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

des <sup>31</sup>P-NMR-Signals und einer Hochfeldverschiebung des <sup>119</sup>Sn-NMR-Signals für **4–6** im Vergleich zur Ausgangsverbindung verfolgt werden. Im Fall des olefinischen Protons in **4** konnte die Kopplung mit allen drei Heteroatomen, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 73.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Si-H</sub> = 10.3 Hz und <sup>2</sup>J<sub>Sn-H</sub> = 54.8 Hz aufgelöst werden. Die Kopplung zwischen Zinn und Phosphor wurde nur im Fall von **6** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet. Das Signal im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum ist zu breit ( $\Delta\nu_{1/2} = (135 \pm 10)$  Hz), als dass es die Beobachtung der Kopplung erlaubt (<sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> = 30.5 Hz). Da sich nur das Isomer bildet, in dem das terminale Kohlenstoffatom des Alkins oder Olefins an Zinn bindet, handelt es sich bei der Bildung der fünfgliedrigen Ringe um regioselektive Reaktionen. Des Weiteren ist die Reaktion mit dem Olefin diastereoselektiv, da hierbei ein neues Chiralitätszentrum gebildet wird, wir aber nur ein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum finden. Somit entsteht von vier Möglichen nur ein Enantiomerenpaar.

Die Strukturen der Heterocyclen **4** (Abbildung 2) und **6** (Abbildung 3) können mit dem von Veith et al.<sup>[26b]</sup> publizierten bicyclischen Distannid verglichen werden. Durch die Addition bildet sich in den Produkten **4** und **6** ein dreifach koordiniertes Stannidanion und ein vierfach koordiniertes Phosphoniumkation. Die Summen der C-Sn-C-Winkel von **4** (280.8°) und **6** (282.9°) sind kleiner als die Summe der Winkel in [Ph<sub>3</sub>Sn]<sup>-</sup> (290.3°). Ein Grund hierfür könnte der kleine C-Sn-C-Winkel innerhalb des Rings von **4** (79.6(1)°) und **6** (84.5(1)°) sein. In der ungesättigten Verbindung **4** wird auf-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Stannylenes **4** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[11]</sup> Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C39 2.216(3), Sn-C1 2.261(3), Sn-C37 2.331(3), P-C37 1.779(3), P-C38 1.796(3), Si-C38 1.895(3), C38-C39 1.348(4); C39-Sn-C37 79.6(1), C37-P-C38 106.7(1), P-C37-Sn 102.5(1), C39-C38-P 111.5(2), C38-C39-Sn 123.0(2), C1-Sn-C39 92.8(1), C1-Sn-C37 108.4(1).



**Abbildung 3.** Molekülstruktur des Heterocyclus **6** im Festkörper (Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Ansicht weggelassen.<sup>[11]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C1 2.278(2), Sn-C37 2.246(3), Sn-C54 2.381(2), C53-C37 1.541(3), C53-P 1.837(2), P-C54 1.777(3); C1-Sn-C37 98.7(1), C1-Sn-C54 99.7(1), C37-Sn-C54 84.5(1), C54-P-C53 109.1(1), P-C54-Sn 105.1(1), Sn-C37-C54 113.0(2), C37-C53-P 104.7(2).

grund des Raumbedarfs des Phenyl- und des Terphenylsubstituenten ein großer C1-Sn-C37-Winkel von 108.4(1)° gefunden. Die Winkel am tetraedrisch koordinierten Phosphoratom liegen im Bereich von Winkeln für bicyclische Distannide oder andere cyclische FLP-Addukte.<sup>[1b,26b]</sup> Wie erwartet sind die C-C-Abstände innerhalb der Ringe **4** und **6** zu Abständen einer Doppel- bzw. Einfachbindung hin verlängert.<sup>[1b,3f]</sup> Der Winkel am Kohlenstoffatom innerhalb des dreigliedrigen Rings **3** (79.3(1)°) erfährt eine Aufweitung um mehr als 20° durch die Addition der ungesättigten Moleküle (**4**: 102.5(1)°, **6**: 105.1(1)°). Möglicherweise zeigt der Terphenylsubstituent aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der Ringe **4** und **6** eine längere Bindung zum Zinnatom (vergleiche **3**: 2.217(2) mit **4**: 2.261(3) und **6**: 2.278(2) Å). Die gefundenen Sn-C-Bindungslängen für den Substituenten können mit den von Power et al.<sup>[19]</sup> veröffentlichten Sn-C-Abständen verglichen werden.

Die Sn-P-Addition an eine Dreifach- oder Doppelbindung lässt sich mit den Reaktionen von frustrierten B/P- und Al/P-Lewis-Paaren mit terminalen Acetylenen oder Olefinen vergleichen.<sup>[1b,d,3e-g]</sup> Die Bildung der Heterocyclen zeigt dieselbe Regioselektivität, jedoch sind im Fall des Al/P-Paares höhere Temperaturen (70 °C) bis zur vollständigen Reaktion erforderlich. Des Weiteren beschreiben Toshimitsu und Tamao ein phosphankoordiniertes Silylen als Zwischenstufe, das bei 110 °C mit Diphenylacetylen unter Addition der Si-P-Bindung reagiert. Allerdings finden sie letztlich die Übertragung einer Arylgruppe vom Phosphor- auf das Siliciumatom.<sup>[27]</sup> Im Vergleich mit den genannten Literaturbeispielen zeigt der dreigliedrige Ring **3** eine hohe Reaktivität bezüglich der Addition an Alkene und Alkine.

Eingegangen am 8. Februar 2013  
Online veröffentlicht am 15. April 2013

**Stichwörter:** Alkine · Lewis-Paare · Olefine · Phosphor · Zinn

- [1] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; b) C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289; c) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; d) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971; e) A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4288–4290.
- [2] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8397–8400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8272–8275.
- [3] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; c) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; d) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; e) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396–8397; f) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011–4014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928; g) S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033–9045.
- [4] D. A. Dickie, E. N. Coker, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11288–11290.
- [5] a) T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478; b) T. Gädt, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 2474–2481; c) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 963–966; d) J.-A. Dimmer, M. Hornung, T. Wütz, L. Wesemann, *Organometallics* **2012**, *31*, 7044–7051.
- [6] a) M. Wagner, K. Dorogov, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8839–8848; b) D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11118–11120; c) M. Kilian, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 524; d) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 51; e) M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848–3855; f) R. D. Adams, E. Trufan, *Organometallics* **2008**, *27*, 4108–4115; g) J. Martinová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzčíček, F. A. Almeida Paz, *Organometallics* **2009**, *28*, 4778–4782; h) J.-Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6742–6745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6592–6595.
- [7] C. Nickl, K. Eichele, D. Joosten, T. Langer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, U. Englert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5886–5889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5766–5769.
- [8] J. Henning, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13041–13045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12869–12873.
- [9] a) M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705–11706; b) R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925; c) H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 6316–6322.
- [10] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [11] CCDC-923361, -923362 und -923363 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Die Kristallstruktur für **3** im Festkörper zeigt mehrere Fehl-
- ordnungen. Nähere Informationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [12] a) F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 199–203; b) H. Grützmaker, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976–978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017–1018; c) P. Alvarez-Bercedo, A. D. Bond, R. Haigh, A. D. Hopkins, G. T. Lawson, M. McPartlin, D. Moncrieff, M. E. Gonzalez Mosquera, J. M. Rawson, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 1288–1289; d) L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudé, H. Gornitzka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11792–11793; e) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390–6391.
- [13] N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705–13713.
- [14] a) M. Driess, K. Merz, C. Monse, *Chem. Commun.* **2003**, 2608–2609; b) O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 244–246; c) B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1275–1285; d) K. Izod, J. Stewart, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2010**, *29*, 108–116; e) M. Brym, M. D. Francis, G. Jin, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Organometallics* **2006**, *25*, 4799–4807; f) M. Westerhausen, M. W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2398–2407; g) M. Westerhausen, M. H. Digeiser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207–3214; h) T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2983–2987.
- [15] M. F. Lappert, W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 775–785.
- [16] M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. L. Spek, M. Lutz, N. Sigal, Y. Apeloig, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4296–4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4127–4130.
- [17] J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6982–6993.
- [18] a) D. Duncan, E. G. Hope, K. Singh, A. M. Stuart, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1998–2005; b) W. E. McEwen, C. E. Sullivan, R. O. Day, *Organometallics* **1983**, *2*, 420–425.
- [19] B. E. Eichler, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5444–5449.
- [20] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746–1749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614–1616.
- [21] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 139–147.
- [22] T. B. Grindley, R. D. Curtis, R. Thangarasa, R. E. Wasylshen, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2102–2110.
- [23] a) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156; b) E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953; c) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; e) Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890–890; f) G. C. Fonseca, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1998**, *99*, 391–403; g) ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, [www.scm.com](http://www.scm.com), **2012**; h) NBO 5.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**; i) J. I. Rodríguez, R. F. W. Bader, P. W. Ayers, C. Michel, A. W. Götz, C. Bo, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *472*, 149–152; j) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119; k) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

- [24] a) H. Schumann, P. Jutzi, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 912–912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 869–869; b) T. N. Mitchell, H.-J. Belt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 167–176.
- [25] a) T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke, R. Wickenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 354–355; b) S.-K. Kang, Y.-H. Ha, B.-S. Ko, Y. Lim, J. Jung, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 353–355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 343–345; c) T. E. Nielsen, S. L. Quement, D. Tanner, *Synthesis* **2004**, 1381–1390; d) R. R. Singidi, A. M. Kutney, J. C. Gallucci, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13078–13087.
- [26] a) G. Märkl, D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2599–2602; b) M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 263–279.
- [27] a) K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 118–123; b) K. Tamao, M. Asahara, T. Saeki, S. Feng, A. Kawachi, A. Toshimitsu, *Chem. Lett.* **2000**, 660–661; c) A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9210–9211.
-