

Funktionalisierung eines *cyclo*-P₅-Liganden durch Hauptgruppen-element-Nukleophile**

Eric Mädl, Mikhail V. Butovskii, Gábor Balázs, Eugenia V. Peresypkina, Alexander V. Virovets, Michael Seidl und Manfred Scheer*

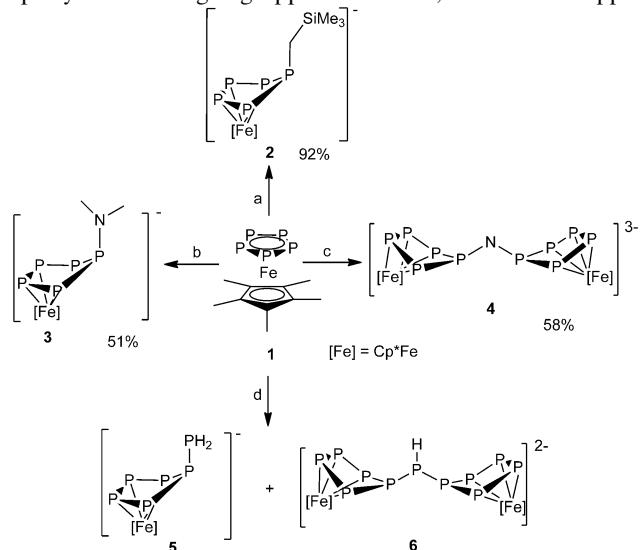
Professor Otto Scherer zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Durch die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**1**; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit verschiedenen Nucleophilen werden beispiellose funktionalisierte Produkte mit einem $\eta^4\text{-P}_5$ -Ring erhalten. Mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ und LiNMe_2 werden die Monoanionen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^-$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{NMe}_2)]^-$ gebildet. Die Reaktion von **1** mit NaNH_2 führt zur Bildung des Trianions $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5))_2\text{N}]^{3-}$, während die Reaktion mit LiPH_2 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{PH}_2)]^-$ als das Hauptprodukt ergibt, mit $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5))_2\text{PH}]^{2-}$ als Nebenprodukt. Die berechneten Energieprofile der Reaktionen liefern eine Erklärung für die Bildung der unterschiedlichen Produkte.

Ferrocen, der erste metallorganische Sandwichkomplex, der vor über 60 Jahren entdeckt wurde, ist eine erprobte vielseitige und wichtige Verbindung in der Chemie. Während zu Beginn der Ferrocenchemie extensive Reaktivitätsstudien durchgeführt wurden,^[1] wird es gegenwärtig breit in der Polymerchemie genutzt,^[2] für die asymmetrische Katalyse^[3] oder für medizinische Anwendungen.^[4] Eine der bemerkenswertesten Reaktionen von Ferrocen ist die mit starken metallorganischen Basen, wie Organolithiumverbindungen,^[5,6] die zur Deprotonierung der C₅H₅-Einheit und damit zu Mono- und Dilithioferrocenen führt. Dies zeigt, dass das Reaktionsverhalten von Ferrocen gegenüber Nukleophilen durch den C₅H₅-Liganden dominiert wird. Das ähnlichste Polyphosphorderivat ist Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**1**).^[7] Wir und die Gruppe um Scherer sind an der Reaktivität von **1** interessiert, und es konnte gezeigt werden, dass die *cyclo*-P₅-Einheit an Übergangsmetallcarbonyle koordinieren kann, wobei Tripeldecker-Komplexe und andere metallorganische Verbindungen mit verzerrten P₅-Einheiten gebildet werden,^[8] und an Kupfer(I)-Halogenide, was zur Entstehung von 1D- und 2D-Polymeren^[9] oder sogar sphärischen Fulleren-artigen Superbällen führt.^[10] Die

Redoxchemie von **1** wurde zunächst durch Winter und Geiger untersucht.^[11] Erst kürzlich waren wir in der Lage, Salze des Dikations $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4,4}\text{-P}_{10})]^{2+}$ sowie der Dianionen $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4,4}\text{-P}_{10})]^{2-}$ und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5)]^{2-}$ zu isolieren und zu charakterisieren.^[12] Jedoch fehlt in der Chemie von **1** dessen Reaktivität gegenüber Hauptgruppennukleophilen, um seine Reaktivität im Vergleich mit seinem Kohlenstoff-analogon Ferrocen besser zu verstehen. Dichtefunktional-theoretische Rechnungen an **1** zeigen, dass die LUMO- und LUMO + 1-Orbitale hauptsächlich an den P-Atomen des *cyclo*-P₅-Liganden lokalisiert sind, was auch für die positive Ladung gilt.^[13] Daher konnte man vermuten, dass der nukleophile Angriff am *cyclo*-P₅-Liganden erfolgt. Hier berichten wir erstmals über die Reaktivität von Pentaphosphaferrocen gegenüber Hauptgruppen-Nukleophilen, die zu einer beispiellosen Funktionalisierung des *cyclo*-P₅-Liganden führt. Durch diese Ergebnisse wird dieses Molekül zu einem wertvollen Ausgangsstoff in der metallorganisch basierten Hauptgruppenchemie.

Das Vermischen einer grünen Lösung von **1** und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ oder LiNMe_2 in Diethylether oder THF bei tiefen Temperaturen führt zur sofortigen Dunkelbraunfärbung und ergibt nach der Aufarbeitung $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})][\mathbf{2}]$ (92 % Ausbeute) oder $[\text{Li}(\text{THF})_4][\mathbf{3}]$ (51 % Ausbeute) (Schema 1). Die ³¹P-NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen ein AMM'XX'-Spinsystem mit Signalgruppen bei -56.0, 13.2 und 76.5 ppm



Schema 1. Reaktivität von **1** gegenüber Nukleophilen: a) $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Et_2O , $-35^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; b) LiNMe_2 in THF, $-35^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; c) NaNH_2 in DME, RT; d) LiPH_2 in THF, $-60^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

[*] E. Mädl, Dr. M. V. Butovskii, Dr. G. Balázs, M. Seidl, Prof. Dr. M. Scheer

Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Dr. E. V. Peresypkina, Dr. A. V. Virovets
Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Ak. Lavrentiev prosp. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403581> zu finden.

bzw. bei -32.4 , 23.9 und 119.7 ppm. Während für **2** Kristalle geeigneter Qualität erhalten werden konnten, scheiterten alle Versuche, solche Kristalle für $[\text{Li}(\text{THF})_4][\mathbf{3}]$ zu erhalten. Dessen Röntgenstrukturanalyse wird durch eine intrinsische Fehlordnung der Cp^* - und der $\eta^4\text{-}\{\text{P}_5(\text{NMe}_2)\}$ -Gruppen über alternative Positionen erschwert, die eine befriedigende Bestimmung der Strukturparameter verhinderte. Jedoch wurde die Atomkonnektivität von **3** zweifelsfrei bestimmt, die ähnlich der für **2** gefundenen ist. Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})][\mathbf{2}]$, welches ein Li-verbrückendes Dimer $\{[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\mathbf{2}]\}_2$ im Festkörper repräsentiert, zeigt einen $\eta^4\text{-P}_5$ -Ring der früheren *cyclo-P₅*-Einheit in einer Briefumschlagkonformation mit der substituierten CH_2SiMe_3 -Gruppe am abgewinkelten Phosphoratom, welches aus der Ebene des $\eta^4\text{-P}_5$ -Ringes ausgelenkt ist (Abbildung 1). Alle P-P-Bindungen

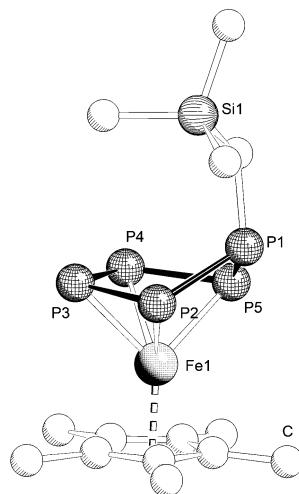


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})][\mathbf{2}]$. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–P2 2.1663(9), P1–P5 2.1569(9), P2–P3 2.1466(10), P3–P4 2.1342(11), P4–P5 2.1535(9), P1–C1 1.843(3), Fe1–P2 2.3218(8), Fe1–P3 2.3350(8), Fe1–P4 2.3420(8), Fe1–P5 2.3040(7); P5–P1–P2 92.81(4), P3–P2–P1 106.53(4), P4–P3–P2 103.91(4), P3–P4–P5 102.90(4), P4–P5–P1 106.93(4).

zeigen einen Doppelbindungscharakter (2.1299(10)–2.1623(8) \AA), während die annähernd planare P_4 -Einheit fast symmetrisch an das Cp^*Fe -Fragment koordiniert. Neben **2** und den anderen hier beschriebenen Produkten **3–6** und den früher berichteten Oxidations-/Reduktionsprodukten von **1**^[12] sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt, die *cyclo-P₅*-Liganden in einer Briefumschlagkonformation enthalten und η^4 -artig an ein Übergangsmetall koordinieren. Eines dieser seltenen Beispiele ist der Niobkomplex $[\text{Na}(\text{THF})_6]\{[\text{Ar}(\text{Np})\text{N}](\eta^4\text{-P}_5)\text{Nb}(\text{N}(\text{Np})\text{Ar})_2\}$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{Bu}$; $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), der unlängst von Cummins et al. beschrieben wurde.^[14] Die Bindungslängen von **2** sind im selben Bereich wie in den oben angeführten Verbindungen.

Trotz mehrerer Versuche waren wir bei Verwendung des Stammnukleophils NH_2^- nicht in der Lage, ein Salz des Monoanions zu isolieren. Es konnten jedoch braune Kristalle des Salzes von Trianion **4** in 58% Ausbeute isoliert werden

(Schema 1).^[15] Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein AA'XX'X''YY'Y''-Spinsystem mit drei Multipletts bei -0.5 , 13.8 und 149.6 ppm. Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Na}_3(\text{DME})_5][\mathbf{4}]$ (Abbildung 2; DME = 1,2-Dimethoxyethan)

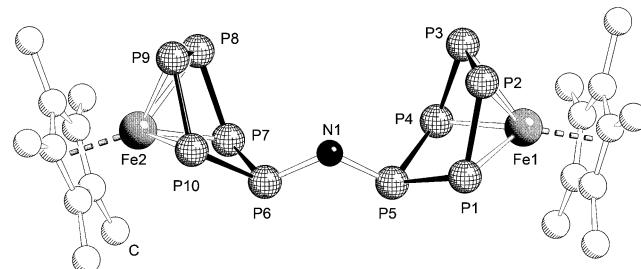
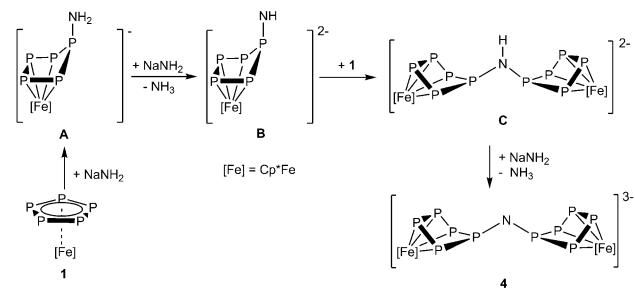


Abbildung 2. Molekülstruktur des Anions von $[\text{Na}_3(\text{DME})_5][\mathbf{4}]$. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–P5 2.1700(13), P1–P2 2.1843(18), P2–P3 2.156(3), P3–P4 2.1411(19), P4–P5 2.1785(14), P6–P10 2.1614(13), P6–P7 2.1837(14), P7–P8 2.1593(18), P8–P9 2.136(2), P9–P10 2.1611(17), P1–Fe1 2.3026(11), P2–Fe1 2.2988(12), P3–Fe1 2.3157(13), P4–Fe1 2.3237(12); P5–P1–P2 106.80(6), P3–P2–P1 102.49(6), P4–P3–P2 102.51(6), P3–P4–P5 108.21(7), N1–P5–P1 110.77(11), N1–P5–P4 112.00(11), P5–N1–P6 116.77(17).

belegt, dass zwei $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ -Fragmente durch ein Stickstoffatom verknüpft sind, was zur Bildung der trianionischen Einheit $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5))_2\text{N}]^{3-}$ führt. Die P-P-Bindungen ähneln denen in **2**. Die P-N-Bindungen liegen im erwarteten Bereich einer P-N-Einfachbindung (P5–N1: 1.688(3) \AA ; P6–N1: 1.692(3) \AA).

Die Bildung von **4** kann man sich wie folgt vorstellen: Der erste Schritt ist ein nukleophiler Angriff von NH_2^- unter Bildung von **A** (Schema 2). Da NH_2^- auch eine starke Base



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung von **4**.

ist, kann es **A** deprotonieren. Dabei entsteht **B**, welches mit einem weiteren Molekül **1** reagiert und die dianionische Spezies **C** ergibt. Die anschließende Deprotonierung von **C** durch NH_2^- führt zum Endprodukt **4**. Die Bildung der Zwischenstufen **A** und **C** wurde mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Wenn nach 30 min ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen wird, können zwei Signalgruppen für $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5)\text{NH}_2]^-$ (**A**) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5))_2\text{NH}]^{2-}$ (**C**) beobachtet werden. Besonders zu erwähnen ist, dass sich **4** in diesem Stadium noch nicht gebildet hat und **1** immer noch

in der Reaktionslösung enthalten ist. Nach weiteren drei Tagen sind alle Signalgruppen von **A** und **C** verschwunden und nur die Signale von **4** und einigen Zersetzungspunkten werden beobachtet. Die lange Reaktionszeit ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von NaNH_2 erforderlich. Entsprechend den DFT-Rechnungen sind die Reaktion von **1** mit NH_2^- und die Deprotonierung von **A** durch NH_2^- exotherm in Lösung mit $-190.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sowohl die Reaktion von **B** mit **1** als auch die Deprotonierung von **C** mit NH_2^- sind in Lösung mit $-134.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm (Abbildung 3). Obwohl ein großer

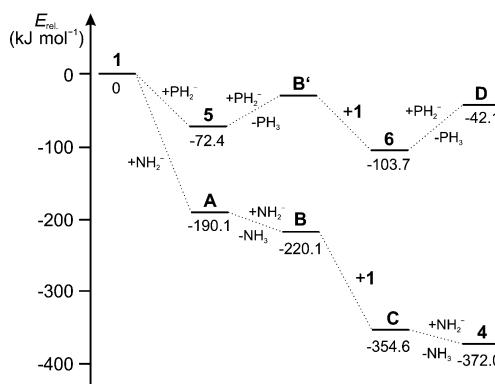


Abbildung 3. Energieprofil der Bildung von **4**, **5** und **6**.

Unterschied zwischen den relativen Energien von **1** und **4** herrscht, können die Zwischenstufen **A** und **C** mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie infolge der geringen Löslichkeit von NaNH_2 detektiert werden. Es ist nicht genügend NH_2^- in Lösung für Folgereaktionen vorhanden.

Der vorgeschlagene Reaktionsweg basiert auch auf der Automettallierungsfähigkeit von $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$, welche wir vor einiger Zeit studierten.^[16] Deshalb wählten wir LiPH_2 als Nukleophil und brachten einen Überschuss von **1** mit LiPH_2 in THF bei -60°C zur Reaktion. Ein sofortiger Farbwechsel von Grün nach Tiefrot wurde beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von **5** als Hauptprodukt mit einigen nicht zuzuordnenden Verunreinigungen (Schema 1). Alle Versuche, $[\text{Li}(\text{THF})_x][\mathbf{5}]$ als reinen kristallinen Feststoff zu isolieren, scheiterten, aber es konnte mit *n*-Hexan als Feststoff in 76 % Reinheit (bestimmt mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie) ausgefällt werden. Die Identität von **5** wurde mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt, wo ein AMXX'YY'-Spinsystem mit Signalgruppen bei -114.9 , -40.5 , 20.3 und 50.0 ppm beobachtet wurde. Die Anwesenheit der PH_2 -Einheit wurde zweifelsfrei mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie bewiesen und kann dem Signal bei -114.9 ppm zugeordnet werden. Die anderen Multipletts wurden mit ^{31}P , ^{31}P -COSY-Experimenten zugeordnet. Zudem sind die simulierten Kopplungskonstanten für **5** den für **2**, **3** und **4** gefundenen sehr ähnlich. Allerdings konnten aus einer konzentrierten Lösung in THF Kristalle von **6**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Da **6** nur in Form weniger Kristalle erhalten werden konnte, war eine weitere Charakterisierung nicht möglich. Alle Versuche, **6** direkt und in höheren Ausbeuten zu isolieren, schlugen

leider fehl. Es ist besonders zu erwähnen, dass die Produkte **2–6** extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind.

DFT-Rechnungen zeigen, dass das relative Energieprofil der Reaktion von **1** mit PH_2^- beträchtlich von dem der Reaktion von **1** mit NH_2^- abweicht (Abbildung 3). Während die Bildung von **5** mit $-72.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm verläuft, ist die Deprotonierung von **5** zu $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5\text{PH})]^{2-}$ (**B'**) um 39.7 kJ mol^{-1} endotherm. Folglich ist letztere Reaktion erschwert, was die Isolierung von **5** ermöglicht. Weiterhin ist die Deprotonierung von **6** zum Trianion $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5)]_2\text{P}^{3-}$ (**D**) ebenfalls um 61.6 kJ mol^{-1} endotherm. Diese Daten erklären eindeutig, warum in der Reaktion von **1** mit NH_2^- **4** als Endprodukt erhalten wurde, während für die Reaktion von **1** mit PH_2^- **5** das Hauptprodukt ist.

Die Struktur von $[\text{Li}_2(\text{DME})_6][\mathbf{6}]$ wurde durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 4). In **6** sind zwei

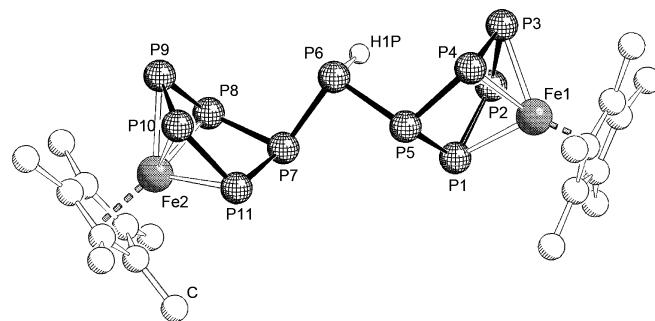


Abbildung 4. Molekülstruktur des Anions von $[\text{Li}_2(\text{DME})_6][\mathbf{6}]$. Li-Atome, koordinierendes DME und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–P2 2.1537(15), P1–P5 2.1669(14), P2–P3 2.1327(15), P3–P4 2.1467(14), P4–P5 2.1700(13), P5–P6 2.2055(14), P6–H1P 1.38(5), P6–P7 2.2161(15), P7–P8 2.1348(18), P7–P11 2.165(2), P8–P9 2.118(2), P9–P10 2.094(3), P10–P11 2.155(3), P1–Fe1 2.3172(10), P2–Fe1 2.3325(10), P3–Fe1 2.3289(10), P4–Fe1 2.3248(10); P2–P1–P5 107.57(5), P3–P2–P1 103.63(5), P2–P3–P4 103.83(5), P3–P4–P5 107.77(5), P1–P5–P4 93.29(5), P1–P5–P6 108.94(6), P5–P6–P7 98.10(6).

$[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_5)]$ -Fragmente über eine PH-Einheit miteinander verknüpft mit P-P-Abständen, die Einfachbindungen entsprechen (P5–P6: 2.2043(15) \AA , P6–P7: 2.155(15) \AA). Die P-P-Bindungslängen innerhalb der $\eta^4\text{-P}_5$ -Einheit sind mit denen von **2** vergleichbar, mit Ausnahme der P9–P10-Bindung, die mit 2.096 \AA etwas kürzer ist als die entsprechende Bindung in **2** (P3–P4 2.1342(11)). Das Wasserstoffatom, welches mit dem Atom P6 verknüpft ist, konnte als Restelektronendichte lokalisiert werden und mit gesetzten thermischen Parametern verfeinert werden.

Wir konnten zeigen, dass Pentaphosphapherrocen ein reaktives Molekül ist, das nicht nur in der Koordinationschemie mit Übergangmetallen nützlich, sondern auch reaktiv gegenüber verschiedenen Hauptgruppennukleophilen ist. Insofern zeigt es einige Ähnlichkeiten mit dem Kohlenstoffanalogon Ferrocen. Jedoch weicht **1** in seiner Reaktivität ab, indem es Umwandlungen am aromatischen *cyclo*-P₅-Liganden eingehen und beispiellose Verbindungen mit einem $\eta^4\text{-P}_5$ -Strukturmotiv liefert. Werden H-substituierte Nukleophile

verwendet, kann eine Aggregation von Pentaphosphaferrocen-Molekülen zu di- und trianionischen Derivaten führen, die die Fähigkeit von **1** belegt, neue Aggregate und P-reiche Spezies zu bilden. Mit diesen neuen Reaktionsmustern wird Pentaphosphaferrocen zu einem wertvollen metallorganischen Baustein, und ein neues Kapitel seiner Nutzung in der Hauptgruppenelementchemie ist damit eröffnet.

Eingegangen am 21. März 2014
Online veröffentlicht am 4. Juni 2014

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Eisen ·
Hauptgruppenchemie · Nukleophiler Angriff · Phosphor

- [1] a) R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458; b) R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025.
- [2] N. J. Long, K. Kowalski, *Ferrocenes*, Wiley, Hoboken, **2008**, S. 393–446.
- [3] R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836–7878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715.
- [4] M. F. R. Fouada, M. M. Abd-Elzaher, R. A. Abdelsamaia, A. A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 613–625.
- [5] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- [6] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121–3124.
- [7] J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [8] a) M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112; b) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [9] 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.
- [10] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) 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; c) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; d) 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; 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, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; g) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438.
- [11] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827–1833.
- [12] M. V. Butovskiy, G. Balázs, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, J. Sutter, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3045–3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2972–2976.
- [13] a) E. J. Padma Malar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2723–2732; b) H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [14] D. Tofan, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12349–12358.
- [15] Infolge der begrenzten Löslichkeit von NaNH_2 in DME verläuft diese Reaktion auch bei Raumtemperatur langsam.
- [16] a) M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, U. Grünhagen, M. Dargatz, E. Kleinpeter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 203–210; b) M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 337–349; c) M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, M. Dargatz, H.-D. Schädler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1047–1052.