

Phosphideinbau in ein Cyclotrisilien**

Thomas P. Robinson, Michael J. Cowley, David Scheschkewitz* und Jose M. Goicoechea*

Professor Gerhard Roewer zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir berichten über die Reaktivität des 2-Phosphaethinolat-Anions (PCO^-) gegenüber einem cyclischen Trisilen ($c\text{Si}_3(\text{Tip})_4$), die in einer Nettoaktivierung der P-C- und Si-Si-Mehrfachbindungen der Vorstufen resultiert und so das heteroatomare Bicyclo[1.1.1]pentan-2-on-Analogon [$\text{P}(\text{CO})\text{Si}_3(\text{Tip})_4^-$] (1) erzeugt. Diese Reaktion kann als formale Addition eines Phosphids und eines Carbonyls über die Si-Si-Doppelbindung interpretiert werden. Photolytische Decarbonylierung von 1 resultiert im Einbau der Phosphideinheit in das Cyclotrisilengerüst und liefert so einen Artverwandten des Cyclobutenanions mit nennenswert allylischem Charakter.

Ungesättigte Siliciumspezies sind kurzlebige Zwischenprodukte während der Gasphasenabscheidung von elementarem Silicium aus molekularen Vorstufen.^[1] Cyclotrisilien ($c\text{Si}_3\text{H}_4$), das einfachste ungesättigte cyclische Silan, wurde bisher nur in der Gasphase beobachtet. Kinetische und thermodynamische Stabilisierung von Cyclotrisilenen durch die Verwendung von sperrigen Silylsubstituenten wurde erstmals durch die Gruppen von Kira^[2] und Sekiguchi^[3] erreicht. In jüngerer Zeit berichteten Scheschkewitz und Mitarbeiter über die Synthese der ersten arylsubstituierten Cyclotrisilene



Schema 1. Bekannte Cyclotrisilene. $\text{R} = t\text{Bu}_2\text{MeSi}$, $\text{R}' = \text{Si}(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3$,^[2] $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}_2\text{MeSi}$,^[3] $\text{R} = \text{R}' = \text{Tip}$ (2,4,6-Triisopropylphenyl); $\text{R} = \text{Tip}$, $\text{R}' = \text{Cp}^*$.^[4]

(Schema 1) und deren Reaktivität gegenüber N-heterocyclischen Carbenen.^[4]

Im Hinblick auf die Bedeutung von Phosphor als n-Dotand für siliciumbasierte Halbleiter^[5] ist dessen Einführung in stabile Siliciumverbindungen sowohl von theoretischem als auch praktischem Interesse. Während gesättigte Spezies mit Silicium und Phosphor im selben Molekül häufig sind,^[6] sind ungesättigte Spezies, die beide Elemente enthalten, relativ selten. Bemerkenswerte Beispiele schließen Phosphasilene ($\text{P}=\text{Si}$)^[7] und Phosphinodisilene ein.^[7g,8] Besonders die Übertragung von Phosphor auf ungesättigte Siliciumringe und Cluster ohne Einführung zusätzlicher organischer Substituenten ist eine interessante Perspektive für den Einbau eines n-Dotanden auf molekularer Ebene.

Es wurde gezeigt, dass Cyclotrisilene mit Isocyaniden^[9] und Kohlenstoffmonoxid^[10] unter Ringerweiterung reagieren. Folglich erscheint die Verwendung von ungesättigten phosphorhaltigen kleinen Molekülen eine praktikable Strategie für die Einführung von Phosphor in ein ungesättigtes Siliciumgerüst. Grützmacher und Mitarbeiter haben kürzlich 2-Phosphaethinolat (PCO^- ; ein phosphorhaltiges Analogon von Cyanat) als Phosphidquelle zur Synthese eines basenkoordinierten Phosphinidens verwendet.^[11] Daher entschieden wir, die Reaktion von $c\text{Si}_3(\text{Tip})_4$ mit dem 2-Phosphaethinolat-Anion zu untersuchen. Letztergenannte Spezies wurde erstmals von Becker und Mitarbeitern beschrieben^[12] und hat nach der Entwicklung neuer Verfahren zu ihrer Erzeugung beträchtliche Beachtung gefunden.^[13-15] Einige Studien haben bereits gezeigt, dass PCO^- mit ungesättigten Substraten reagiert, unter anderem mit Heteroallenlen wie Carbodiimiden, Isocyanaten und CO_2 .^[14-17]

Wie durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt, führt die Reaktion von $[\text{K}(18\text{-Krone}-6)][\text{PCO}]$ mit $c\text{Si}_3(\text{Tip})_4$ zu zwei Produkten (jedes zeigt ein Singulett-Signal).^[18] Das relative Verhältnis dieser beiden Spezies, sowie die chemische Verschiebung der Tieffeldresonanz, sind stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig und werden zudem durch die Zugabe verschiedener Reagentien zur Kationenbindung beeinflusst. Wird die Reaktion in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt, z. B. in THF, werden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei ca. -56 und -323 ppm im Verhältnis 1:2

[*] Dr. T. P. Robinson, Prof. Dr. J. M. Goicoechea
Department of Chemistry, University of Oxford
Chemistry Research Laboratory
12 Mansfield Road, Oxford, OX1 3TA (Großbritannien)
E-Mail: jose.goicoechea@chem.ox.ac.uk
Dr. M. J. Cowley,^[†] Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

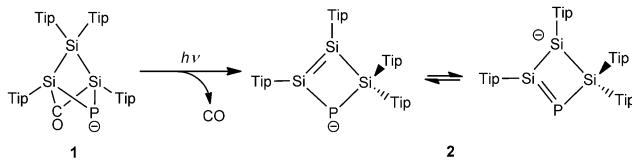
[†] Neue Adresse:
School of Chemistry, University of Edinburgh
Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)

[**] Wir danken der EPSRC (EP/K039954/1), der Royal Society (International Exchange Schema grant), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHE 906/4-1) und der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers) für finanzielle Unterstützung, der Universität Oxford für den Zugang zu Einrichtungen für Chemische Kristallographie, C³MSaar an der Universität des Saarlandes für rechnerische Ressourcen und Elemental Microanalysis Ltd. (Devon) für Elementaranalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409908> zu finden.

© 2014 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

beobachtet. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol hingegen ist das Produkt mit der tieffeldverschobenen ^{31}P -NMR-Resonanz begünstigt (typischerweise im Verhältnis 4:1). Es bleibt anzumerken, dass weder mit der Zeit noch durch Heizen der Reaktionsmischung eine gegenseitige Umwandlung der Produkte zu beobachten ist. Zugabe von 2,2,2-Cryptand zu den beiden Reagentien gefolgt von Auflösen in THF begünstigt die Bildung des Produktes mit dem Signal bei -323.0 ppm (**1**) noch stärker, wohl durch Störung der Ionenpaarkontakte in Lösung. Diese Spezies wurde in reiner Form in mäßigen Ausbeuten (35 %) isoliert und als hellorangefarbene Kristalle aus heißem Benzol kristallisiert. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum weist sie drei Doublets bei -1.8 , -10.9 und -16.1 ppm auf. Die chemische Verschiebung der Resonanzen und die Größenordnung der Silicium-Phosphor-Kopplungskonstanten deuten darauf hin, dass die Resonanz bei -1.8 ppm einer zwei Bindungen vom Phosphoratom entfernten, gesättigten $\text{Si}(\text{Tip})_2$ -Einheit entspricht. Die stärker hochfeldverschobenen Resonanzen sind mit $\text{Si}(\text{Tip})$ -Gruppen mit Einfachbindungskopplung zu einem Phosphorkern in Einklang. Im IR-Spektrum wurde bei 1584 cm^{-1} eine Bande beobachtet, die der Strettschwingung einer verbrückenden Carbonyleinheit entspricht. Elektrosprayionisierungs-Massenspektrometrie im Negativionenmodus zeigt ein Signal für das Molekülion (955.80 Da) mit einer Massenverteilung, die in Einklang mit einem 1:1-Addukt von PCO^- und Cyclotrisilien ist. Außerdem wurde bei $m/z\ 927.75$ ein weniger intensives Signal beobachtet, dessen Massenverteilung sich aus dem Verlust der Carbonyleinheit ergibt. Diese Werte stützen die Annahme der Entstehung von $[\text{P}(\text{CO})\text{Si}_3(\text{Tip})_4]^-$ (**1**, Schema 2).



Schema 2. Photolyse von **1**, um **2** zu erhalten.

Die Einkristall-Röntgenanalyse des Produktes, $[\text{K}(2,2,2\text{-Krypt})][\mathbf{1}]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, zeigt die komplette Spaltung der PC-Mehrachbindung des 2-Phosphaethinolat-Anions (Abbildung 1). Das PCO^- -Anion wurde als ein Phosphid (P^-) und eine Carbonyleinheit (CO) über die Si-Si-Doppelbindung addiert, was in einer Struktur vom Bicyclo[1.1.1]pentanon-Typ resultiert. Gesättigte Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheiten wurden oft als Wiederholungseinheiten in $[n]$ Staffanen verwendet;^[19] über Persila[n]staffane wurde kürzlich von Iwamoto und Mitarbeitern berichtet.^[20] Ein Derivat der schwereren Bicyclo[1.1.1]pentanone mit zwei Siliciumatomen im Grundgerüst, das außer der Carbonyleinheit keine weitere funktionelle Gruppe aufweist, wurde ebenfalls beschrieben.^[21] Im Fall von **1** stellt die Anwesenheit der anionischen Phosphid-Ecke, die mit der Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum im Einklang ist, eine möglicherweise nützliche Stelle zur weiteren Funktionalisierung dar. Der Abstand zwischen Si1 und Si2 (vormals die Doppelbindung des Cyc-

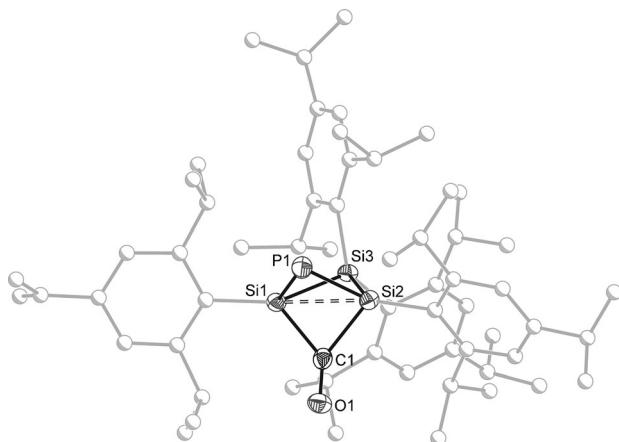


Abbildung 1. Molekülstruktur der anionischen Einheit in $[\text{K}(2,2,2\text{-Krypt})][\mathbf{1}]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (anisotrope Schwingungsellipsoide bei 50%; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und zweite, aus Lagefehlordnung der Phosphideinheit und des Carbonyls (1:1) resultierende Komponente nicht dargestellt). Atome der Tip-Gruppen sind als Kugeln mit willkürlichen Radius dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-Si1 2.215(4), P1-Si2 2.174(4), Si1-Si2 2.618(1), Si1-Si3 2.375(1), Si2-Si3 2.375(1), Si1-C1 2.009(15), Si2-C1 2.005(16), C1-O1 1.204(15); Si1-P1-Si2 73.22(11), Si1-C1-Si2 81.4(6), P1-Si1-Si3 94.16(9), P1-Si1-C1 82.7(4), P1-Si2-Si3 95.20(9), P1-Si2-C1 83.9(4), Si1-Si3-Si2 66.89(2).

lotrisilens) von $2.618(1)\text{ \AA}$ (vgl. $2.118(1)\text{ \AA}$ in $c\text{Si}_3(\text{Tip})_4$)^[4a] weist auf die erwartete Abwesenheit einer starken direkten Wechselwirkung zwischen den Brückenkopf-Siliciumatomen hin. Die beiden verbleibenden Si-Si-Bindungen (je $2.375(1)\text{ \AA}$) zeigen typische Einfachbindungslängen.^[22] Größere Unterschiede werden für die P-Si-Bindungen beobachtet, die Werte von $2.174(4)$ und $2.215(4)\text{ \AA}$ annehmen. Diese Asymmetrie dürfte durch die kristallographische Fehlordnung der Phosphid- und Carbonyleinheiten über die beiden verbrückenden Positionen (beide 50 % besetzt) entstehen. Sowohl die optimierte Geometrie von **1**, die mithilfe eines dispersionskorrigierten Funktionalen ($\omega\text{B97XD}/6-311\text{g(d,p)}$; mit polarisiertem Kontinuumssolvansmodell für THF) berechnet wurde, als auch die berechneten chemischen NMR-Verschiebungen zeigten sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (für Details siehe Hintergrundinformationen).^[23]

Der Bildungsmechanismus von **1** bleibt zum jetzigen Zeitpunkt noch unklar; hohe Reaktionsgeschwindigkeiten hinderten uns daran, Intermediate zu identifizieren. Vorangegangene Studien zur Reaktivität von $c\text{Si}_3(\text{Tip})_4$ mit ungesättigten Verbindungen wie Isocyaniden deuten jedoch an, dass ein [2+1]-Cycloadditionsprodukt beteiligt sein dürfte.^[9] Andererseits wurde gezeigt, dass PCO^- mit Isocyanaten und Ketenen zu [2+2]-Cycloadditionsprodukten führt, sodass auch ein Reaktionsweg unter Beteiligung eines Fünfrings als Intermediat nicht ausgeschlossen werden kann.^[15]

UV-Bestrahlung einer Lösung von $[\text{K}(2,2,2\text{-Krypt})][\mathbf{1}]$ geht mit einer merklichen Farbänderung einher (von Orange zu Blaugrün) und liefert quantitativ eine neue Verbindung mit einer Singulett-Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum. Für präparative Zwecke kann das gleiche Produkt (wenn auch mit

anderem Gegenion) isoliert werden, indem man eine Mischung aus $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][PCO]$ und $cSi_3(Tip)_4$ in Toluol photolysiert, was dann eine Verbindung mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz bei -93.9 ppm liefert; dies entspricht der am stärksten tieffeldverschobenen Resonanz, die bei der direkten Reaktion zwischen PCO^- und $cSi_3(Tip)_4$ in nichtpolaren Lösungsmitteln beobachtet wurde. Insbesondere verschwindet das charakteristische ^{13}C -NMR-Signal der Carbonyleinheit in **1** bei $+222.7$ ppm, was für die Decarbonylierung von **1** durch die Bestrahlung spricht. Dies wird weiter durch massenspektrometrische Messungen unter Elektrosprayionisierung bekräftigt, die ein Signal für das Molekülion als $[PSi_3(Tip)_4]^-$ (928.11 Da) zeigen. Das 1H -NMR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit eines Äquivalents 18-Krone-6 im Produkt, das folglich als $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2]$ identifiziert wurde (Schema 2). Die Nettoreaktion zwischen PCO^- und $cSi_3(Tip)_4$ unter photolytischen Bedingungen kann als eine direkte Eingliederung eines Phosphids in ein ungesättigtes Ringsystem betrachtet werden. Über die Verwendung des 2-Phosphaethinolat-Anions als Phosphidanion-Transferreagens zur Erzeugung eines durch ein N-heterocyclischen Carben stabilisierten Phosphiniden wurde bereits von Grützmacher und Mitarbeitern berichtet.^[11]

Bemerkenswerterweise ist die ^{31}P -NMR-Verschiebung von $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2]$ stark von der Natur des Lösungsmittels abhängig: Während das Signal in $[D_8]THF$ bei -56.6 ppm erscheint, wird es in $[D_8]Toluol$ bei -93.9 ppm beobachtet. Dieser Effekt dürfte auf eine Lösungsmittelkoordination an **2** oder die Trennung von Ionenpaaren in Lösung zurückzuführen sein. Es wird eine starke Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz für das β -Siliciumatom der formalen Silicium-Silicium-Doppelbindung (in Bezug auf das Phosphid-Zentrum) beobachtet (-39.9 ppm; $^2J_{Si-P} = 35.4$ Hz); dies ist mit einer signifikanten Delokalisierung von negativer Ladung auf dieses Atom vereinbar, wie in Schema 2 durch die zweite Resonanzstruktur dargestellt. Während die Resonanz des gesättigten Siliciumatoms bei -14.9 ppm ($^1J_{Si-P} = 72.5$ Hz) auftritt, findet sich die Resonanz des verbleibenden ungesättigten Siliciumatoms bei 193.1 ppm ($^1J_{Si-P} = 138.2$ Hz). Stark polarisierte $Si=Si$ -Bindungen mit ihrer charakteristisch weiten Streuung der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen waren bereits Gegenstand detaillierter experimenteller und theoretischer Studien.^[24,25]

Das UV/Vis-Absorptionspektrum von $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2]$ in THF zeigt die langwelligste Absorption bei signifikant niedrigerer Energie als im Fall von **1** (**1**: $\lambda_{max} = 490$ nm; **2**: $\lambda_{max} = 594$ nm), was mit der blaugrünen Farbe des Produktes in Einklang ist. TDDFT-Rechnungen bezüglich der optimierten Struktur des Kontaktionenpaars $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2]_{calc}$ ($\omega B97XD/6-311g(d,p)$; mit polarisiertem Kontinuumsolvensmodell für THF)^[23] geben diese Tendenz größtenteils wieder, auch wenn die berechneten Banden deutlich weiter blauverschoben sind (**1**_{calc}: $\lambda_{max} = 437$; $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2]_{calc}$: $\lambda_{max} = 514$ nm). Wie erwartet ist der langwelligste Übergang weitgehend durch den HOMO-LUMO-Übergang (94 %) zwischen dem π - und dem π^* -Orbital der $Si=Si$ -P-Einheit dominiert. Die berechneten chemischen Verschiebungen von optimiertem **2**_{calc} stimmen mit den experimentellen Werten angemessen überein und sind von der

Anwesenheit (oder Abwesenheit) eines Kontaktionenpaars weitgehend unabhängig (siehe die Hintergrundinformationen).

Dunkelgrüne Kristalle von **2** wurden aus Toluol gezüchtet (als $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2] \cdot 0.5C_6H_8$) und mittels Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert (Abbildung 2). Die anionische Einheit besteht aus einem leicht gefalteten PSi_3 -Vierring

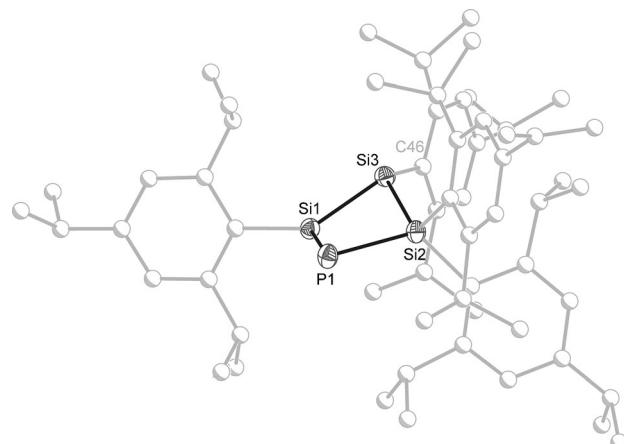


Abbildung 2. Molekülstruktur der anionischen Einheit in $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)][2] \cdot 0.5C_6H_8$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet; Wasserstoffatome nicht abgebildet). Atome der Tip-Gruppen sind als Bereiche mit willkürlichen Radius abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-Si1 2.156(1), P1-Si2 2.263(1), Si1-Si3 2.212(1), Si2-Si3 2.364(1); Si1-P1-Si2 80.785(16), P1-Si1-Si3 101.669(18), P1-Si2-Si3 94.108(16), Si1-Si3-Si2 77.427(15), Si1-Si3-C46 128.46(4), Si1-Si3-C46: 126.75(4).

(Faltungswinkel $PSi1Si2/Si1Si2Si3 = 24.056(24)^\circ$). Die Struktur ist mit einem deutlich allylischen Charakter entlang der ungesättigten Atome im Ring vereinbar (Resonanzformen in Schema 2), was sich in den Bindungslängen widerspiegelt. Folglich ist P1-Si1 deutlich (0.11 Å) kürzer als P1-Si2 (2.156 (1) bzw. 2.263 (1) Å), wie es für ein Phosphaallylsystem zu erwarten ist. Der Si1-Si3-Abstand von 2.212 (1) Å ist größer als in typischen Si-Si-Doppelbindungen, aber sehr ähnlich dem der verwandten Cyclotetrasilienid-Anionen, über die von Sekiguchi und Mitarbeitern berichtet wurde.^[26] Die Delokalisierung der negativen Ladung über P1, Si1 und Si3 ist auch aus der Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals und der Pyramidalisierung des Si3-Zentrums (Winkelsumme 332.64°) ersichtlich. Es befindet sich 0.610 (1) Å über der Ebene, die durch Si1, Si2 und das *ipso*-Kohlenstoffatom des Tip-Substituenten definiert ist.

Zusammenfassend berichten wir hier über die Eingliederung eines Phosphids in ein ungesättigtes Siliciumgerüst. Die Reaktion des vielseitigen Cyclotrisilens $cSi_3(Tip)_4$ mit Kaliumphosphaethinolat unter photolytischen Bedingungen und die Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid resultieren in einer formalen Ringerweiterung und liefern so ein anionisches schweres Cyclobuten-Analogon. Das Intermediat vor der Decarbonylierung wurde isoliert und zeigt bereits eine komplett gespaltene Phosphor-Kohlenstoff-Bindung, der Extremfall von P-C-Bindungsaktivierung. Die Reaktivität

beider Verbindungen, insbesondere in Hinblick auf die nukleophile Phosphidfunktionalität und die formale Si=Si-Einheit, wird zurzeit in unseren Laboratorien untersucht.

Eingegangen am 9. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 21. November 2014

Stichwörter: 2-Phosphaethinolat · Hauptgruppenchemie · Mehrfachbindungen · Silene · Silicium

[1] Siehe zum Beispiel: a) R. J. Hamers, U. K. Köhler, J. E. Demuth, *Ultramicroscopy* **1989**, *31*, 10–19; b) M. T. Swihart, S. L. Girshick, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 64–76; c) M. T. Swihart, S. L. Girshick, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 527–532; d) N. Ning, H. Vach, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3297–3305; e) W. O. Filtvedt, A. Holt, P. A. Ramachandran, M. C. Melaaen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 188–200.

[2] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886–887.

[3] M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194–2196; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331–2333.

[4] a) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stamm, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; b) M. J. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 876–879.

[5] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3. Aufl., Wiley, Hoboken, USA, **2007**.

[6] a) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401; b) C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 23–29.

[7] Ausgewählte Referenzen: a) C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156; b) M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981; c) M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1326–1329; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1384–1387; d) M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gomer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293–2296; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2351–2354; e) V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudíe, *Organometallics* **2009**, *28*, 4262–4265; f) K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1947–1956; g) P. Willmes, M. J. Cowley, M. Hartmann, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2216–2220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2248–2252.

[8] M. Hartmann, A. Haji-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9288–9295.

[9] Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591–1594.

[10] a) M. J. Cowley, Y. Ohmori, V. Huch, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13247–13250; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13489–13492; b) M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9221–9224.

[11] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.

[12] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72–82.

[13] F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420–8423; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8570–8574.

[14] D. Heift, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 831–840.

[15] A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10064–10067; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10248–10251.

[16] X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann, G. Santiso-Quinones, Z. Benkő, Z. Li, G. Becker, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1641–1645; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1667–1671.

[17] D. Heift, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6757–6761; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6875–6879.

[18] Vollständige experimentelle Details einschließlich kristallographischer Daten sind in den Hintergrundinformationen erhältlich. CCDC-1027426 ([K(2,2,2-Krypt)][1]·2C₆H₆) und -1027427 ([K(18-Krone-6)][2]·0.5C₇H₈) enthalten 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 erhältlich.

[19] Review: M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169–234.

[20] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2390–2394.

[21] A. Rammo, I. Bejan, A. Meltzer, K. Radacki, H. Braunschweig, D. Scheschkewitz, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1311–1314.

[22] a) B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838; b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.

[23] Berechnungen wurden mit dem Gaussian09-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 09 (Revision D.01), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**. Für die vollständige Referenz siehe die Hintergrundinformationen.

[24] Siehe zum Beispiel: a) M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141–4143; b) K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121.

[25] D. Auer, C. Strohmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, *22*, 2442–2449.

[26] T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1575–1577; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1645–1647.