

Die Reaktion von Pentelidenkomplexen mit Carbodiimiden und Alkylaziden – ein direkter Weg zu viergliedrigen Heterocyclen**

Michael Seidl, Christian Kuntz, Michael Bodensteiner, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Gerhard Roewer zum 75. Geburtstag gewidmet

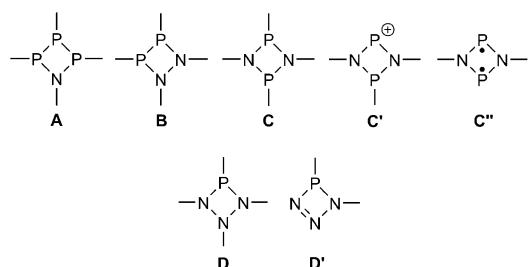
Abstract: Die Reaktion der Pentelidenkomplexe $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E=P$ (**1a**), As (**1b**); $Cp^*=C_5Me_5$) mit Carbodiimiden führt zu den neuen viergliedrigen Heterocyclen des Typs $[Cp^*C(NR)_2E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E=P$; $R=iPr$ (**2a**), Cy (**3a**); $E=As$; $R=iPr$ (**2b**), Cy (**3b**)). Die Reaktion des Phosphinidenkomplexes **1a** mit Alkylaziden ergibt die Triazaphosphetderivate $[Cp^*P\{W(CO)_5\}N(R)NN\{W(CO)_5\}]$ ($R=Hex$, Cy ; **4**). Diese beispiellosen viergliedrigen Triazaphosphetkomplexe können als stabilisierte Intermediate der Staudinger-Reaktion betrachtet werden, die bisher noch nicht isoliert werden konnten. Alle erhaltenen Produkte wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert.

PnN-Heterocyclen ($Pn=Pnictogen$) sind eine interessante Verbindungsklasse.^[1] Unlängst haben Schulz et al. über eine Serie neuer binärer fünfgliedriger PN- und AsN-Heterocyclen berichtet.^[2] Von spezieller Bedeutung sind viergliedrige PnN-Heterocyclen, für die PN-Heterocyclen des Typs **A–C** bekannt sind (Schema 1). Während nur wenige Beispiele von strukturell charakterisierten Azatriphosphetidinen (**A**)^[3] und

1,2-Diaza-3,4-diphosphetidinen (**B**)^[4] existieren, sind die 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidine (**C**) häufiger^[1,5] und von zunehmenden Interesse für Folgereaktionen. Beispielsweise haben Weigand et al. gezeigt, dass die cyclischen Phosphonium-kationen **C'** in der Lage sind, P_4 unter Bildung kationischer P_5 -Gerüste zu aktivieren.^[6] Ein anderes Beispiel für viergliedrige Ringverbindungen sind die Biradikaloide $[P(\mu-NR)]_2$ (**C''**),^[7] die eine Pnictogen-basierte Erweiterung der großen Familie stabiler Biradikaloide sind.^[8] Im Unterschied dazu sind stabile Heterocyclen mit den viergliedrigen PN₃N-Ringen **D** bisher unbekannt. Interessanterweise wird das Triazaphosphet **D'** bislang nur als ein Zwischenprodukt der Staudinger-Reaktion erwähnt.^[9]

Unlängst berichteten wir über die Reaktion der Pentelidenkomplexe $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E=P$, As) mit Isonitrilen unter Bildung neuer vier- und fünfgliedriger Heterocyclen, wie des ersten 2,3-Dihydro-1,3-azaset-Komplexes.^[10] Da der nucleophile Angriff der erste Reaktionsschritt ist, rückte die Nutzung anderer Nucleophile mit speziellen Atomabfolgen und Funktionalitäten ins Zentrum unseres Interesses. Infolge des nucleophilen Stickstoffatoms und des kumulierten Doppelbindungssystems sollte die Nutzung von Heterokumulen wie Carbodiimiden oder Alkylaziden in einem Reaktionsschritt zu Verbindungen mit unbekannten Strukturmotiven führen. Hier berichten wir über eine solche direkte Reaktion, die z.B. zum bisher unbekannten stabilen Triazaphosphet des Typs **D'** führt, das als mögliches Zwischenprodukt der Staudinger-Reaktion diskutiert wird.^[11]

Bei Raumtemperatur zeigen die Pentelidenkomplexe $[Cp^*E\{W(CO)_5\}_2]$ ($E=P$, As ; $Cp^*=C_5Me_5$) mit N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder N,N' -Diisopropylcarbodiimid (DIC) keine Reaktion. Nur in siedendem Toluol findet die Reaktion statt, und die neuen Produkte **2a/b** bzw. **3a/b** (Schema 2) werden zusammen mit den Thermolyseprodukten von **1a/b** erhalten.^[12] Infolge sowohl der konkurrierenden Reaktionen als auch der Notwendigkeit der dünnenschicht-chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsgemische sind die Ausbeuten der isolierten Produkte nur moderat (6–



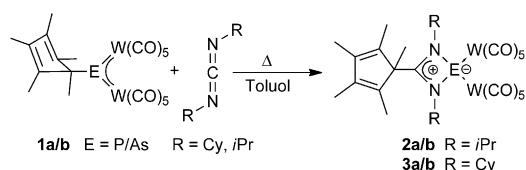
Schema 1. Viergliedrige PN-Heterocyclen.

[*] M. Seidl, Dr. C. Kuntz, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry, St. Petersburg State University
198504 Old Peterhof, St. Petersburg (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (kompletter experimenteller Teil und Details der Röntgenstrukturanalyse und Dichtefunktionalrechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410191> zu finden.



Schema 2. Reaktion von **1a/b** mit Carbodiimiden.

22%). Die Verbindungen **2a/b** und **3a/b** repräsentieren Diazaphosphet- und neue Diazaarsketkomplexe, die nach einem anfänglichen nucleophilen Angriff des Carbodiimides am E-Atom und anschließender Wanderung des Cp*-Liganden vom Phosphoratom zum C-Atom des früheren Carbodiimides gebildet werden, was zum chelatisierenden Amidinat-substituenten führt. Insertionsreaktionen von Carbodiimiden sind für Übergangsmetallkomplexe, insbesondere für Lanthanide^[13] und frühe Übergangsmetalle bekannt.^[14] Für Hauptgruppenelemente ist lediglich über wenige Beispiele berichtet worden, z.B. die Insertion in eine Al-R- oder Ga-R-Bindung.^[15] Das einzige Beispiel für die Insertion eines Carbodiimides in eine P-X-Bindung wurde für die Reaktion von $(CF_3)_2PCl_3$ mit Carbodiimiden unter Bildung einer neutralen sechsfach koordinierten Phosphorverbindung publiziert.^[16] Jedoch gibt es in der Literatur keine Beispiele für die Insertion eines Carbodiimides in eine As-R-Bindung, wie bei **2b** und **3b** gefunden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** und **3a** zeigen Singulets bei $\delta = 297.7$ bzw. 298.8 ppm, beide mit einer $^1J(P,W) = 188$ Hz. Die Molekülstruktur der isostrukturellen Diazaphosphet- oder Diazaarsketkomplexe **2a/b** bzw. **3a/b** sind in Abbildung 1 zu sehen. Im Folgenden werden nur die Struk-

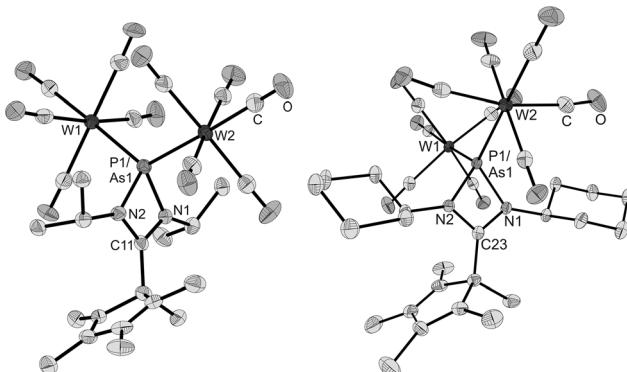
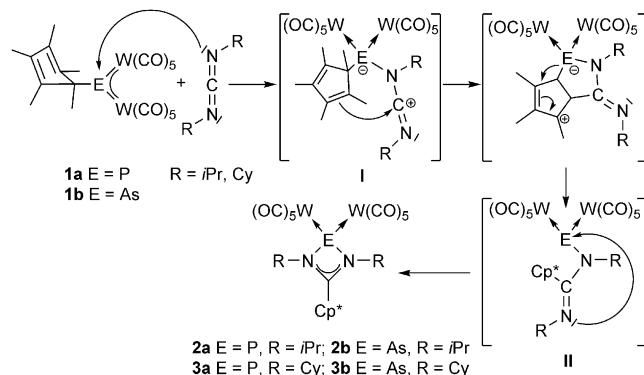


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** ($E=P$)/**2b** ($E=As$) (links) und **3a** ($E=P$)/**3b** ($E=As$) (rechts) (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Alle H-Atome sind zur Übersichtlichkeit weggelassen.

turparameter von **2a/b** diskutiert (für **3a/b** siehe die Hintergrundinformationen).^[9] Mit $1.804(4)/1.959(4)$ Å und $1.792(4)/1.934(3)$ Å liegen beide E-N1- und E-N2-Abstände ($E=P/As$) im Bereich zwischen einer dativen Bindung ($N \rightarrow P = 1.885(4)$ Å,^[17] $N \rightarrow As = 2.014$ Å^[18]) und einer Einfachbindung ($1.78/1.90$ Å aus den Kovalenzradien^[19]). Die C11-N1- und C11-N2-Bindungslängen sind mit $1.344(6)/1.334(4)$ Å und $1.349(6)/1.335(5)$ Å sehr ähnlich und liegen auch zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Dies deutet auf das Vorliegen einer delokalisierten Doppelbindung innerhalb des N-C-N-Ringsystems hin. Der gesamte viergliedrige Ring ist fast planar, mit dem Pentelatom etwas außerhalb der Ebene des N-C-N-Ringfragmentes (0.06 Å für **2a** und 0.09 Å für **2b**).

Der für die Reaktion von **1a/b** mit Carbodiimiden vorgeschlagene Verlauf ist im Schema 3 zu sehen. Zunächst verläuft der nucleophile Angriff des freien Elektronenpaares eines N-Atoms des Carbodiimides am Pentelatom, um das



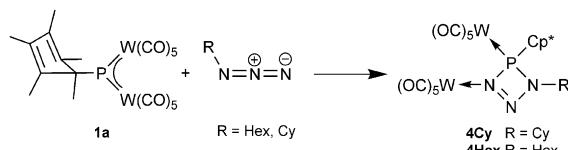
Schema 3. Vorgeschlagener Ablauf der Reaktion von **1a/b** mit Carbodiimiden.

Addukt **I** zu bilden. Die Bildung der Addukte wurde für einige Reaktionen der μ -Phosphinidenkomplexe mit Lewis-Basen beobachtet,^[10,20] sie konnten aber nur in einigen Fällen isoliert werden. Der zweite Schritt ist die Wanderung des Cp*-Substituenten vom Pentelatom zum C-Atom des Carbodiimides, was zum Zwischenprodukt **II** führt, welches einen Aminopentelidenkomplex repräsentiert. Im letzten Schritt erfolgt der Angriff des zweiten N-Atoms des Carbodiimides am Pentelatom unter Bildung des Endproduktes. Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf wurde von Barry et al. für die Insertion eines Carbodiimides in eine Al-Me- oder eine Al-NMe₂-Bindung berechnet.^[21]

Die Reaktion von Organoaziden (RN_3) mit Phosphinen (R_3P) führt zu Phosphazenen ($R_3P=NR'$) und N_2 , worüber erstmals von Staudinger berichtet wurde.^[22] Die Anwendungen dieser Reaktion in der organischen Synthese sind manigfältig, was beispielhaft in der Bildung einer neuen C=N-Bindung in der Aza-Wittig-Reaktion gezeigt ist.^[23] Für lange Zeit war der Reaktionsmechanismus ungewiss, aber durch Rechnungen war es möglich, Einblicke in die auftretenden Übergangszustände und Zwischenstufen zu erhalten.^[9,11,24] Es wird vorausgesagt, dass die Staudinger-Reaktion über einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaars am Phosphor an das terminale N-Atom des Azides verläuft, der zur Bildung einer Phosphazid-Zwischenstufe in *cis*-Konfiguration führt. Nur einige Beispiele solcher *cis*-Phosphazide sind bekannt,^[25] während Phosphazide mit *trans*-Konfiguration häufiger sind. Der zweite Schritt ist die Cyclisierung des *cis*-Phosphazids zu einem viergliedrigen cyclischen Zwischenprodukt. Dieses setzt anschließend mit fast keiner Energiebarriere N_2 frei,^[11] was wahrscheinlich der Grund dafür ist, dass letztere Zwischenstufe bisher nicht isoliert werden konnte.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu untersuchen, wie Pentelidenkomplexe mit Organoaziden reagieren. Interessanterweise wurde in der Literatur nur über drei solcher Beispiele ausgehend von Phosphinidenkomplexen berichtet.^[26] Während alle unter N_2 -Eliminierung verlaufen, wurde für $[Fe_2Cp_2(\mu-PCy)-(\mu-CO)(CO)_2]$ ein Phosphatriazadien-Ligand bei Raumtemperatur isoliert, der N_2 nur nach Erhitzen freisetzt. Dabei wird ein Phosphainkomplex gebildet.^[26c] Im Unterschied zu der Thermolyse mit Carbodiimiden reagiert der Phosphinidenkomplex **1a** bereits

bei Temperaturen unterhalb von 0°C mit Alkylaziden. Keine Reaktion wurde für den Arsinidenkomplex (**1b**) beobachtet. Hexylazid (HexN_3) reagiert bei -20°C mit dem Phosphinidenkomplex (**1a**), erkennbar durch den Farbwechsel der Reaktionslösung von Dunkelblau nach Gelb. Das Produkt, das im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 279.6$ ppm ($^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 290$ Hz) ein Singulett zeigt, zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur zu verschiedenen Spezies, die weder isoliert noch weiter charakterisiert werden konnten.^[9] Im Unterschied dazu verläuft die Reaktion von Cyclohexylazid (CyN_3) mit dem Phosphinidenkomplex (**1a**) bei etwas höherer Temperatur (-15°C) und ergibt als einziges Produkt **4Cy** (Schema 4). Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4Cy** zeigt ein



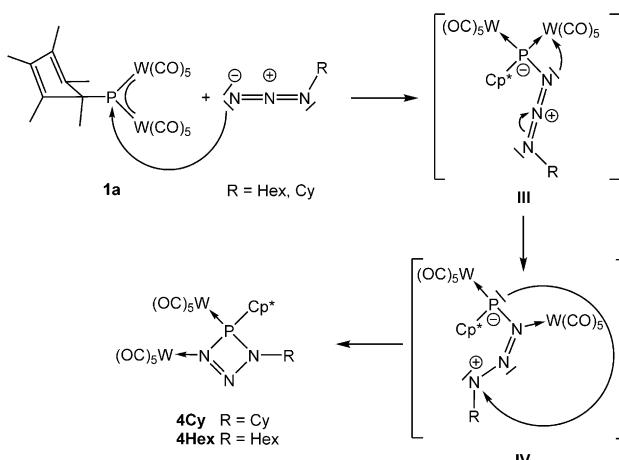
Schema 4. Reaktion von **1a/b** mit Alkylaziden.

Singulett bei der gleichen chemischen Verschiebung, wie für die Reaktion mit HexN_3 gefunden ($\delta = 280.4$ ppm, $^1\text{J}(\text{P},\text{W}) = 290$ Hz). Aufgrund dieser Ähnlichkeiten kann man die Bildung eines Triazaphosphetkomplexes (Typ **D'**) in beiden Reaktionen bei tiefen Temperaturen annehmen. Im Unterschied zu **4Hex** ist Komplex **4Cy** bei Raumtemperatur stabil und konnte in guten Ausbeuten isoliert werden (53%). Das Erhitzen von **4Cy** auf 110°C in Toluol führt zur kompletten Zersetzung in verschiedene Produkte, die nicht weiter charakterisiert werden konnten.

Die Molekülstruktur von **4Cy** (Abbildung 2) zeigt als zentrales Strukturmotiv den viergliedrigen binären PNNN-Ring (Typ **D'**). Der P1-N1-Abstand liegt mit 1.760(5) Å im Bereich einer Einfachbindung, während der P1-N3-Abstand (1.801(5) Å) zwischen einer Einfachbindung und einer doppelten Bindung liegt. Beide N-N-Abstände sind mit 1.330(7) Å für N1-N2 und 1.298(7) Å für N2-N3 zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, was eine Elektronendelokalisation

über das NNN-System anzeigt. Das Ringsystem ist fast planar und das P-Atom liegt mit 0.15 Å außerhalb der Ebene, die durch die drei N-Atome gebildet wird. Das P-Atom zeigt eine verzerrte tetraedrische Umgebung mit einem N1-P1-N3-Winkel von 71.3(2)° und einem W1-P1-C11-Winkel von 124.4(2)°. Der P1-C11-Abstand (1.855(5) Å) ist im Bereich einer verlängerten Einfachbindung.

Der vorgeschlagene Verlauf der Reaktion von **1a** mit RN_3 ist im Schema 5 aufgeführt. Zunächst erfolgt ein nucleophiler



Schema 5. Vorgeschlagener Verlauf der Reaktion von **1a** mit RN_3 .

Angriff des Alkylazides am elektrophilen Phosphoratom, was experimentell durch das Verschwinden der blauen Farbe der Lösung der Ausgangsverbindung angezeigt wird. In einem zweiten Schritt wandert ein Wolframpentacarbonylfragment vom Phosphoratom zum N_{α} -Atom des Azids und ein Phosphatriazadienligand (**IV**) wird gebildet. Im letzten Schritt wird eine neue P-N-Bindung zwischen dem P-Atom und dem N_{γ} -Atom gebildet, was zu den Triazaphosphetprodukten **4** führt. Während dieser Reaktion wechseln die formalen Oxidationsstufen am Phosphoratom von Phosphor(I) nach Phosphor(III), was mit dem Wechsel der Oxidationsstufen von P^{II} nach P^{V} in der Staudinger-Reaktion vergleichbar ist.

Um Licht in den Reaktionsverlauf der Komplexe **1a/b** mit Carbodiimiden und Alkylaziden zu bringen, wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Die Gibbs-Energieprofile dieser Reaktionen sind in Abbildung 3 zu sehen. Die

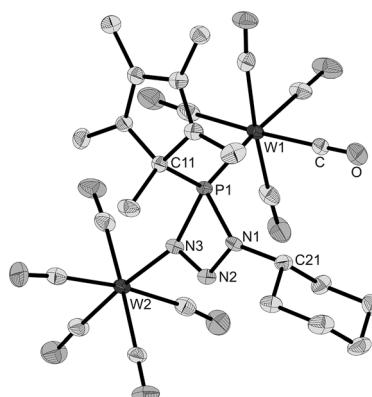


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4Cy** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Alle H-Atome sind zur Übersichtlichkeit weggelassen.

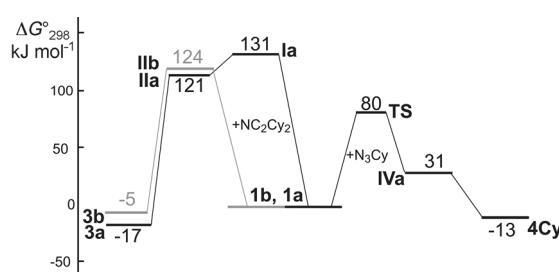


Abbildung 3. Gibbs-Energieprofil der Reaktionen von **1a** (schwarz) und **1b** (grau) mit Carbodiimiden (linker Teil) und Alkylaziden (rechter Teil).

thermodynamischen Parameter für die betrachteten Reaktionen und die optimierten Strukturen der Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Für die Reaktion der Pentelidenkomplexe mit Carbodiimiden konnte nur das Hochenergiaddukt **1a** für den Phosphinidenkomplex (131 kJ mol^{-1}) erhalten werden. Das berechnete Addukt des Arsinidenkomplexes ist nicht stabil. Addukte hoher Energie erfordern größere Aktivierungsenergien und folglich auch Hochtemperaturbedingungen, was mit dem Experiment übereinstimmt (110°C). Die Reaktionen von **1a** und **1b** mit Carbodiimiden, die letztlich die cyclischen Produkte **2a**, **2b**, **3a** bzw. **3b** ergeben, sind um $5\text{--}19 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch. Die Reaktionen von **1a** mit Alkylaziden sind um $13\text{--}23 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch. Auf den ersten Blick steht dies im Widerspruch zu den für die Reaktion im ersten Fall benötigten hohen Energien und der Tieftemperaturreaktivität im Letzteren. Wenn man jedoch die Bildung von kettenartigen Zwischenstufen betrachtet, können bemerkenswerte Effekte beobachtet werden. Die Reaktion von **1a** und **1b** mit Carbodiimiden, die zu den kettenartigen (acyclischen) Zwischenprodukten **IIaiPr**, **IIbiPr**, **IIaCy** und **IIbCy** führt, ist etwas endotherm (um $12\text{--}32 \text{ kJ mol}^{-1}$). Im Unterschied dazu, ist in der Reaktion mit Alkylaziden die Bildung solcher kettenartiger (acyclischer) Zwischenstufen **IVCy** und **IVHex** etwas exotherm (um $16\text{--}39 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das könnte erklären, warum die Reaktion mit Carbodiimiden ein Erhitzen erfordert (die Bildung des Intermediates ist endotherm), während die Reaktion mit Alkylaziden auch bei tiefen (-20 und -15°C) Temperaturen schnell verläuft (die Bildung der Intermediate ist exotherm).

Es war auch von Interesse zu untersuchen, warum die Wanderung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen nur für die Reaktion von **1a** mit Alkylaziden und nicht die Wanderung des Cp^* -Substituenten beobachtet wird, wie für die Reaktion von **1** mit Carbodiimiden gefunden. Für die Bildung von **4** ist die Cp^* -Wanderung um ca. $35\text{--}41 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch weniger begünstigt als die $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderung. In der Gasphase ist die Wechselwirkung von **1a** mit N_3R und die zusätzliche Wanderung von Cp^* endergonisch, die Wanderung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist aber exergonisch. Diese Daten erklären, dass nur das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Wanderungsprodukt experimentell gebildet wird. Die Energiedifferenzen zwischen den Cy- und Hex-Substituenten sind sehr gering, sodass vom thermodynamischen Standpunkt aus eine ähnliche Reaktivität zu erwarten ist.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass es Carbodiimiden möglich ist, in die E-R-Bindungen ($E=\text{P}, \text{As}$) der Pentelidenkomplexe zu insertieren, was zu neuen viergliedrigen Heterocyclen führt, die durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten stabilisiert werden. Für den Arsinidenkomplex ist es das erste Beispiel der Insertion eines Carbodiimides in eine As-R-Bindung. Außerdem führt die Reaktion des Phosphinidenkomplexes mit Alkylaziden zur Bildung beispielloser Triazaphosphetkomplexe, wobei das Cyclohexylderivat **4Cy** bei Raumtemperatur stabil ist. Dieses Produkt kann als ein durch eine $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit stabilisiertes Derivat einer theoretisch vorhergesagten Zwischenstufe der Staudinger-Reaktion betrachtet werden. Ergänzend wurde der Einfluss des Substituenten am Azid auf die Stabilität der neuen Triazaphos-

phetkomplexe studiert. Beim Wechsel von *n*-Hexyl zu Cyclohexyl wird eine zunehmende Stabilität dieser Produkte gefunden.

Eingegangen am 17. Oktober 2014,
veränderte Fassung am 21. November 2014
Online veröffentlicht am 7. Januar 2015

Stichwörter: Arsen · Cyclisierungen · Heterocyclen ·
Pentelidene · Phosphor

- [1] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [2] a) S. Herler, P. Mayer, J. Schwedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; b) A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; c) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842; d) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617.
- [3] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 552–553; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570–571; b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1256–1257; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299–1300.
- [4] a) L. Weber, H. Bastian, R. Boese, H. Stamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1778–1779; b) L. Weber, H. Bastian, R. Boese, H. Stamm, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1821–1827.
- [5] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [6] a) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210–14211; b) M. H. Holthausen, C. Richter, A. Hepp, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6921–6923.
- [7] a) T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140; b) A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [8] a) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043; b) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [9] Vergleiche die Hintergrundinformationen für weitere Informationen.
- [10] M. Seidl, M. Schiffer, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13783–13791.
- [11] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299–4308.
- [12] a) M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917–1923; b) B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3404–3409.
- [13] W. Zhang, Z. Hou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1720–1730.
- [14] a) F. Lindenberg, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1459–1471; b) L. A. Kotterwas, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 4183–4190; c) S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6360–6363; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6484–6487.
- [15] a) R. Lechner, H.-D. Hause, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 1–12; b) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1998**, *17*, 4042–4048; c) A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2926–2933.
- [16] D. K. Kennepohl, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5081–5087.
- [17] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1402–1405.
- [18] T. S. Cameron, A. Decken, M. Fang, S. Parsons, J. Passmore, D. J. Wood, *Chem. Commun.* **1999**, 1801–1802.

- [19] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [20] a) G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C33–C36; b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 574–596; c) M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 188–192; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 192–196.
- [21] C. N. Rowley, G. A. Dilabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1983–1991.
- [22] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.
- [23] A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. Starzewski, D. A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [24] a) M. Alajarín, C. Conesa, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1811–1814; b) C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659–1664; c) M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1248–1261.
- [25] a) K. Bieger, J. Tejeda, R. Reau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8087–8094; b) P. Molina, C. López-Leónardo, J. Llamas-Botía, C. Foces-Foces, C. Fernández-Castaño, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9629–9642; c) G. C. Fortman, B. Captain, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1808–1810.
- [26] a) T. W. Graham, K. A. Udachin, M. Z. Zgierski, A. J. Carty, *Organometallics* **2011**, 30, 1382–1388; b) T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **2005**, 4441–4443; c) M. A. Alvarez, M. E. Garcia, R. Gonzalez, M. A. Ruiz, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14498–14513.