

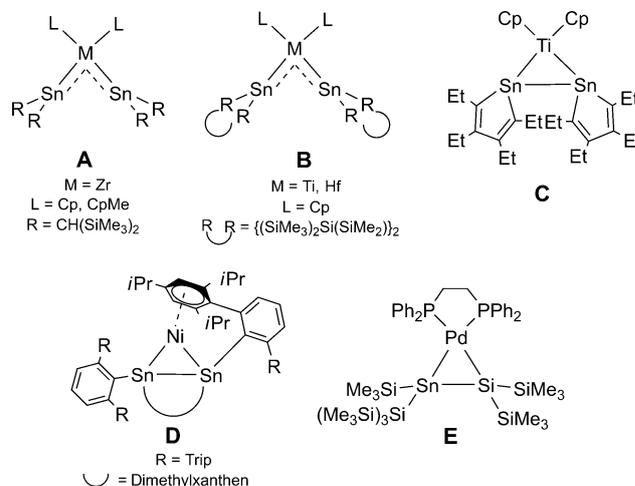
Distannenkomplexe der Nickeltriade**

Christian P. Sindlinger, Sebastian Weiß, Hartmut Schubert und Lars Wesemann*

Abstract: Bei der Umsetzung des Stannylen-NHC-Addukts $\text{Trip}_2\text{Sn}(\text{NHC})$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) mit Komplexverbindungen von nullwertigen Elementen der Nickeltriade erhält man Komplexe mit dreigliedrigem Sn-Sn-M-Ring unter Übertragung des Carbens auf das Metall. Die Eignung der Stannylen-Carben-Addukte als leicht zugängliche Vorstufen für Übergangsmetallkomplexe mit unerwarteter Zinn-Zinn-Bindung wird illustriert. Die erhaltenen Komplexverbindungen wurden mit Einkristall-Röntgenbeugung, NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen untersucht. Die Verbindungen mit dem Strukturmotiv eines aus einem $[(\text{NHC})_2\text{M}^0]$ -Fragments und dem Distannen Sn_2Trip_4 zusammengesetzten Distannametallarrings sind seltene Beispiele für höhere Gruppe-14-Homologe der bekannten Olefinkomplexe. DFT-Rechnungen sprechen für das Vorliegen einer π -artigen Sn-Sn-Wechselwirkung in diesen ersten Beispielen für acyclische, symmetrisch an ein nullwertiges Übergangsmetall koordinierenden Distannen.

Seit Zeises ersten Berichten über Ethylenkomplexe des Platins vor über 180 Jahren ist die Koordination von Olefinen an Übergangsmetalle und die Bindungsbeschreibung in den resultierenden Komplexen ein lebendiges Forschungsgebiet.^[1] In den letzten Jahrzehnten rückten analoge Verbindungen mit anderen Hauptgruppenelementen in den Blickpunkt, und eine Vielzahl an Beobachtungen wurde insbesondere zu Disilenverbindungen vorgestellt.^[2] Die Bindungsbeschreibung zwischen zwei dimerisierenden Tetryleneinheiten ohne π -basische Substituenten ist komplexer als für die Olefin-Stammverbindung, und die Diskussion dieser Wechselwirkungen hat das moderne Verständnis von Doppelbindungen nachhaltig beeinflusst.^[3] Obwohl die Koordinationschemie von Stannylenen bereits seit langem erforscht wird, sind nur wenige Bisstannylenkomplexe bekannt (Schema 1, **A,B**), darüber hinaus gab es bis auf kürzlich erschienene Arbeiten keine Beispiele für „side-on“ koordinierende Distannene (**C,D**).^[4]

Die Zahl bekannter Distannene ist übersichtlich.^[3a,b,4h,5] Die Schwierigkeit der Untersuchung ihrer Koordinationseigenschaften unter Berücksichtigung ihrer Verwandtschaft zu



Schema 1. Einige Beispiele für bekannte Bisstannylen- (**A, B**) und „side-on“ koordinierende Distannenkomplexe (**C, D**), sowie ein Beispiel für einen Silastannenkomplex (**E**) für den auch ein cyclisches Derivat bekannt ist.

Olefinen resultiert aus dem Mangel an Distannen, deren Festkörperstruktur in Lösung erhalten bleibt. In der Regel neigen diese Distannene in Lösung zur Dissoziation zu freien Stannylenen.^[3c,f] Marschners Versuche zur Koordinationschemie eines bicyclischen Distannenens führten zur Umlagerung im Rückgrat und zur Isolierung eines Bisstannylenkomplexes.^[4g] Einer der zentralen Aspekte von Komplexen wie **A–D** ist das Verhalten zweier Stannyleneinheiten in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls und die Natur der Zinn-Zinn-Wechselwirkung – insbesondere, ob eine σ -artige Einfachbindung wie in Distannametallacyclopropanen oder eine π -artige Wechselwirkung, wie in „side-on“ koordinierenden Distannen vorliegt. Im Fall der Olefine wird diese Frage vor dem Hintergrund des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells als ein Kontinuum diskutiert, in welchem ein zunehmender Metallacyclopropan-Charakter mit steigender π -Rückbindung des Metalls auf den Liganden einhergeht.^[6]

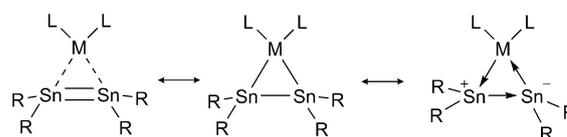
Für die Koordinationschemie der Zinnhomologen der Olefine wurde die Mehrzahl der Untersuchungen an Ocenverbindungen der Gruppe 4 durchgeführt. Bekannte Beispiele beinhalten sperrige Alkyl-, cyclische Bissilyl- sowie cyclische olefinisch substituierte Stannylene mit entsprechend abweichendem Koordinationsverhalten. Abgesehen von Saitos unlängst beschriebenem Komplex $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnR}_2)_2]$ zeigen alle bekannten Verbindungen einen Bisstannylen-artigen Charakter mit sehr schwachen Zinn-Zinn-Wechselwirkungen. Vor kurzem wurde über „Side-on“-Komplexe eines cyclischen Silastannens an Gruppe-10-Metalle berichtet.^[2m] Unsere Gruppe stellte den ersten Komplex des nullwertigen Nickels mit einem cyclischen, chelatisierenden Distannen vor (**D**), dessen neuartiger unsymmetrischer Koordinationsmo-

[*] C. P. Sindlinger, S. Weiß, Dr. H. Schubert, Prof. Dr. L. Wesemann Eberhard-Karls-Universität Tübingen Institut für Anorganische Chemie Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland) E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

[**] C.P.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium und der Studienstiftung des deutschen Volkes. Dr. Klaus Eichele wird für die NMR-Expertise und Florian Herrmann für technische Unterstützung gedankt. DFT-Rechnungen wurden mithilfe der Ressourcen des bwGrid Clusters Tübingen durchgeführt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411025> zu finden.

Die dreigliedrigen Ringe stellen weitgehend gleichschenklige Dreiecke dar. Die Zinn-Zinn-Bindung verkürzt sich vernachlässigbar in der Reihe von Platinkomplex **2** [2.7703(4) Å] zum Nickelkomplex **4** [2.7471(2) Å]. Sie liegt im Rahmen der bekannten Abstände für dimere Stannylene und Distannene [2.575(4)–3.0009(7) Å],^[3e,4h,5c,d,10] aber auch im Rahmen kurzer Zinn-Zinn-Einfachbindungen. Es sind dennoch die unserer Kenntnis nach bis dato kürzesten Zinn-Zinn-Abstände in Distannametallacyclopropan-Komplexen, was auf eine starke Wechselwirkung in diesen Verbindungen hindeutet.^[4h,i] Die beiden Zinn-Metall-Bindungslängen in jedem der dreigliedrigen Ringe unterscheiden sich geringfügig, wobei die gemittelte Abweichung der Sn-M-Bindungslänge von Platinkomplex **2** (0.008 Å) über **3** (0.017 Å) bis zur Nickelverbindung **4** (0.027 Å) zunimmt.^[11] Diese Abweichungen sind zweifelsohne sehr gering, aber konsistent. Die Zinn-Metall-Bindungslängen liegen im Rahmen der in der Literatur bekannten Kontakte, jedoch sind die Sn-Pd/Pt-Abstände geringfügig kleiner als in bekannten Silastannen-Verbindungen [2.6613(10) Å (Pt), 2.6714(12)/2.6808(6) Å (Pd)].^[2m,12] Die Carben-Metall-Abstände sind unauffällig gegenüber unlängst beschriebenen Olefinkomplexen [(NHC)₂M(cod)] (M = Ni, Pt).^[13] Die Carben-Pd-Bindungen in **3** sind etwas länger als die entsprechenden Carben-Pt-Bindungen in **2**, was vermutlich auf eine stärkere Rückbindung vom Metall auf das Carben im Fall des Platins zurückgeführt werden kann. Die Koordinationsumgebung um das Metallzentrum ist weitgehend planar, wobei ein geringes Herausdrehen der C-M-C-Ebene aus der Ringebene beobachtet wird. Die Orientierung des formalen Distannenfragments [R₄Sn₂] in **2**, **3** und **4** gegenüber dem jeweiligen Metall weicht von allen bisher beschriebenen koordinierenden Distannenen ab. Die „Bent-back“-Winkel, hier definiert als Winkel zwischen dem Mittelpunkt der *ipso*-Kohlenstoffatome der Trip-Reste am Zinn und der Zinn-Zinn-Bindungsachse, sind sehr viel kleiner als in Saitos Distannenkomplex **C**.^[4i] In jedem Molekül zeigen sich in Bezug auf den „Bent-back“-Winkel und die Summe der Basalwinkel an den beiden Zinnatomen des [R₄Sn₂]-Fragments zwei unterschiedliche Anordnungen der Liganden. Eine der [R₂Sn]-Einheiten zeigt einen größeren „Bent-back“-Winkel mit 31(1)° und einer kleineren Basalwinkelsumme von 349.4°, während die entsprechenden Werte am benachbarten Zinnatom 21(1)° und 354.2° betragen; bei letzterem liegt eine deutlichere Planarisierung vor. Werte für Basalwinkelsummen um 355° sind für Telluradistannirane und Azadistanniridine bekannt.^[14] Damit einhergehend zeigt für alle kristallographisch charakterisierten dreigliedrigen Ringe in **2**, **3** und **4** das jeweils deutlicher planare Zinnatom mit dem kleinen „Bent-back“-Winkel die längere M-Sn-Bindung.^[11] Diese zweifelsfrei schwach ausgeprägte und von **2** nach **4** zunehmende Desymmetrisierung könnte ein Hinweis auf eine sich ändernde Bindungssituation sein, welche sich dem in **D** beobachteten Grenzfall annähert, und zeigt damit die allgemeine Relevanz dieser mesomeren Grenzstruktur (Schema 3).^[4h] Ein hinsichtlich dieser Grenzstruktur unsymmetrisches freies Distannen wurde bereits beschrieben.^[3e] Trotz dieser geringen Abweichungen zeigen die Komplexe **2–4** im Wesentlichen eine symmetrische Koordination des [R₄Sn₂]-Fragments an das Metall.



Schema 3. Mesomere Beschreibungen für Distannametallacyclen.

NMR-Spektroskopie von **2**, **3** und **4** bestätigt die Erhaltung der im Festkörper bestimmten Konnektivität in Lösung. Die strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe wird auch in ihren ¹H-NMR-Spektren deutlich. Die leicht abweichende geometrische Anordnung um die beiden Zinnatome wird in Lösung nicht beobachtet. Es liegt eine zweizählige Achse durch das Metall und die Mitte der Sn-Sn-Bindung vor. Die vier sperrigen Trip-Reste in räumlicher Nähe verhindern die freie Rotation um die Sn-C_{Trip}-Bindung und führen damit zur magnetischen Inäquivalenz aller Atome in beiden Trip-Resten am Zinnatom. Zwei Signalsätze für die Methylgruppen am Carben deuten darüber hinaus auf eine gehinderte Rotation um die Pt-C-Bindung hin. ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren des Pd-Komplexes **3** ($\delta = -464.9$ ppm) und von **4** ($\delta = -579.6$ ppm) zeigen dieselbe Hochfeldverschiebung wie für **2**. Das freie Distannen dieser Komplexe [Sn₂Trip₄] ist nur in Lösung bekannt. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung beträgt hier $\delta = 427.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{Sn-Sn}} = 2930$ Hz.^[5a]

Obleich die geometrischen Eigenschaften vor allem der Zinn-Zinn-Bindung in den Komplexen für **2**, **3** und **4** im Wesentlichen identisch sind, unterscheiden sich die beobachteten $J_{\text{Sn-Sn}}$ -Kopplungskonstanten stark voneinander (Tabelle 1). Während die Pt- und Pd-Komplexe **2** und **3** ver-

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Eigenschaften von **2**, **3** und **4**.

	δ (¹¹⁹ Sn) ^[a]	$J_{\text{Sn-Sn}}$ ^[b]	δ (¹³ C) C-M ^[a]
2	−697.8	2125	183.4
3	−464.9	2660	192.5
4	−579.6	8050	193.2

[a] in ppm. [b] in Hz.

gleichbare Kopplungskonstanten aufweisen, zeigt der Nickelkomplex **4** eine unerwartet große Kopplungskonstante $J_{\text{Sn-Sn}} = 8050$ Hz. Kopplungskonstanten dieser Größenordnung sind sonst nur für andere Zinnverbindungen wie (R₃Sn)₂Sn oder gespannte cyclische Distannene bekannt.^[5e,15]

Tabelle 1 fasst die NMR-spektroskopischen Charakteristika zusammen. Die beobachtete Hochfeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren ist in Einklang mit anderen Verbindungen des vierfach koordinierten Zinns in gespannten dreigliedrigen Ringen.^[2m,5a,14b,16] Disilenkomplexe mit ausgeprägtem π -Charakter zeigen tieffeldverschobene ²⁹Si-Resonanzen, während die Signale für Disilametallacyclopropan-Komplexe bei deutlich höherem Feld erscheinen.^[2d,f] Auf dieser Grundlage wurde der gemischte Silastannenkomplex **E**, dessen ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-Resonanzen bei hohen Feld beobachtet werden, als Silastannametallacyclopropan-Verbindung charakterisiert.^[2m] Dieser Argumentation folgend, sprechen die hochfeldverschobenen Resonanzen der Komplexe **2–4** für

einen Distannametallacyclopropan-Charakter der Verbindungen. Um die beobachteten Verschiebungen weiter einordnen zu können, ist erwähnenswert, dass ^{119}Sn -Signale von (Ph_3Sn) -Resten in Pd^{II} - oder Pt^{II} -Komplexen für gewöhnlich bei wesentlich tieferem Feld (um -50 ppm) zu beobachten sind als diejenigen von **2–4**.^[17] Im Fall der Verbindung **2** ist darüber hinaus die Kopplungskonstante $J_{\text{Pt-Sn}} = 4175$ Hz interessant, denn die Kopplungen in entsprechenden $\text{Ph}_3\text{Sn-Pt}^{\text{II}}$ -Verbindungen liegen bei $9500\text{--}12500$ Hz.^[17a-c] Die beobachteten Unterschiede der ^{119}Sn -Verschiebungen und Kopplungskonstanten in **2–4** verglichen mit den entsprechenden spektroskopischen Charakteristika in M-SnPh_3 -Systemen könnten ein Hinweis darauf sein, dass die Bindungssituation im beschriebenen dreigliedrigen Ring durch ein konservatives Bild als $\text{M}^{\text{II}}\text{-1,2-distannandiid}$ nicht hinreichend beschrieben wird.

Um einen weiteren Einblick in die Bindungssituation in den vorliegenden Verbindungen zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. HOMO und HOMO-1 sind in Abbildung 2 dargestellt. Das HOMO-1 enthält eine π -artige

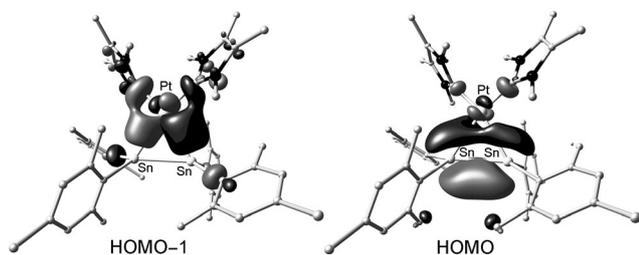


Abbildung 2. CMOs von **2** (Isooberfläche bei 0,045) aus DFT-Rechnungen auf BP86/TZVPP-Niveau. Trip-Reste wurden in der Darstellung zur besseren Übersichtlichkeit durch Mesityl-Reste ersetzt.

Wechselwirkung des Metallfragments $[\text{L}_2\text{M}]$ mit den Distannanfragment $[\text{R}_4\text{Sn}_2]$, die im klassischen Fall als π -Rückbindung vom Metall in antibindende Olefinorbitale beschrieben wird. Das HOMO weist eine π -artige Wechselwirkung zwischen beiden Zinnatomen auf.

Die Reaktionskontrolle der Bildung von **2** mithilfe von NMR-Spektroskopie zeigt, dass der Platinkomplex quantitativ als einziges Produkt erhalten wird. Im Fall der Pd- und Ni-Komplexe **3** und **4** wird zwar saubere Produktbildung beobachtet, doch sind die Umsetzungen nicht vollständig, und man erhält stets Gemische der Produktkomplexe **3** bzw. **4** neben nicht umgesetztem Carbenaddukt **1** (ca. 10%). Diese Gemische erhält man auch nach einigen Minuten wenn Kristalle von **3** und **4** aufgelöst werden. Die Bildungsgeschwindigkeiten der Komplexe **2–4** sind stark abhängig von den jeweils eingesetzten Ausgangskomplexen $[\text{ML}_2]$. Während mit $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ sofortige quantitative Umsetzung zu **2** beobachtet wird, dauert die Reaktion im Fall von $[\text{Pt}(\text{PrBu}_3)_2]$ bis zu 4 Tage. Der Pd-Komplex **3** bildet sich sofort mit $[\text{Pd}(\text{PrBu}_3)_2]$ oder $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$, und für den Nickelkomplex **4** ist die Bildung aus $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ nach ca. zwölf Stunden abgeschlossen.

Der Bildungsmechanismus der Verbindungen bleibt unklar, er könnte aber schrittweise Präkoordination der Addukte **1** an das Metall, gefolgt von Carbenübertragung vom formal Lewis-sauren Stannylenfragment $[\text{R}_2\text{Sn}]$ und anschließender Bildung einer starken Zinn-Zinn-Wechselwir-

kung umfassen. Unsere vorläufigen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des Adduktes **1** zeigen eine starke Bindung zwischen Carben und dem Stannylen. Obgleich es nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, gehen wir deshalb nicht davon aus, dass die entsprechenden dissoziierten Spezies – freies Carben und Stannylen – am Bildungsprozess beteiligt sind. Über die Übertragung von Carbenen von Hauptgruppenaddukten auf Übergangsmetalle wurde unlängst berichtet.^[2n,18] Für die zu **2–4** verwandte Bildung eines vergleichbaren Disilenkomplexes mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ wurden DFT-Untersuchungen zu einer entsprechenden Reaktionsroute über postulierte Intermediate durchgeführt.^[2n] Im Zuge unserer Untersuchungen der Reaktionsverläufe mithilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnten zu keiner Zeit Hinweise auf mögliche Intermediate wie $[\text{1M}(\text{PR}_3)_2]$ oder $[(\text{1})_2\text{M}(\text{PR}_3)]$ beobachtet werden.

Bei Lagerung von Lösungen von **2**, **3** und **4** bei Raumtemperatur für eine Dauer von zwei Wochen wurde für Platinkomplex **2** keine Zersetzung beobachtet. Die Intensitäten der NMR-Signale von **3** und **4** nehmen langsam ab, teilweise begleitet von einer Zunahme von **1**. Diese Zersetzung liegt wahrscheinlich einer Metallabscheidung zugrunde, jedoch konnten keine Spiegel oder Niederschläge beobachtet werden. Im Fall des Pd-Komplexes **3** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich die Signalsätze einer weiteren, bisher nicht zugeordneten Verbindung zu etwa 10%.

Zusammenfassend sind die hier vorgestellten Komplexverbindungen **2**, **3** und **4** die ersten Beispiele für Dizinnhomologe der bekannten Olefinkomplexe. Eine Bindungsanalyse auf der Grundlage des Dewar-Chartt-Duncanson-Modells erlaubt die Beschreibung als π -Komplex mit starker Rückbindung des Metalls auf die $[\text{Trip}_4\text{Sn}_2]$ -Gruppe. Die Einordnung der Komplexe zwischen die Grenzfälle des reinen π -Komplexes und des reinen Distannametallacyclopropanes geschieht in Einklang mit den geometrischen und spektroskopischen Eigenschaften. Begleitende DFT-Untersuchungen deuten auf das Vorliegen einer π -artigen Sn-Sn-Wechselwirkung hin. Aufgrund des Mangels an experimentellen Daten über die Zinn-Zinn-Wechselwirkung im freien Distannen $[\text{Trip}_4\text{Sn}_2]$ im Festkörper und damit ohne Kenntnis der elektronischen Struktur können keine abschließenden Vergleiche zwischen der freien und hier vorgestellten komplexierten Form des $[\text{Trip}_4\text{Sn}_2]$ erfolgen. Die einfache Synthese von **2**, **3** und **4** aus den Stannylen-Carben-Addukten macht diese Komplexe zu zugänglichen Verbindungen für weiterführende Untersuchungen und unterstreicht den Wert von Carbenaddukten an Hauptgruppenverbindungen für Synthesen.

Stichwörter: Distannene · Koordinationschemie · Nickel · Palladium · Platin

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4087–4091
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4160–4164

[1] W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **1831**, *97*, 497–541.

[2] a) C. Zybill, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 857–858; b) E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667–7668; c) D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 452–453; d) H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2002**, *21*, 454–

- 456; e) H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1241–1245; f) M. Kira, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12778–12779; g) H. Hashimoto, K. Suzuki, W. Setaka, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13628–13629; h) R. Fischer, M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 70–71; i) T. Iwamoto, Y. Sekiguchi, N. Yoshida, C. Kabuto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2006**, 177–182; j) M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952–15962; k) T. Abe, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5008–5009; l) M. Hartmann, A. Haji-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9288–9295; m) H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7949–7959; n) S. Inoue, C. Eisenhut, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18315–18318.
- [3] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1973**, 317a–317a; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274; c) K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236–7238; d) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; e) M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983–985; f) M. A. Della Bona, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Sturmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187–1190; g) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; h) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [4] a) J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1974**, 893–895; b) C. Pluta, K. R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1321–1325; c) J. Krause, C. Pluta, K.-R. Pörschke, R. Goddard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1254–1256; d) J. Krause, K.-J. Haack, K.-R. Pörschke, B. Gabor, R. Goddard, C. Pluta, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 804–821; e) R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9867–9868; f) W. E. Piers, R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 4015–4022; g) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10864–10875; h) J. Henning, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12869–12873; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13041–13045; i) T. Kuwabara, J. D. Guo, S. Nagase, M. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 434–438; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 444–448.
- [5] a) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390–6391; b) N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211–1218; c) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651; d) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632–5635; e) J. Henning, K. Eichele, R. F. Fink, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3904–3918.
- [6] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [7] a) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2008**, *27*, 2756–2760; b) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886–5890; c) J. Bareš, P. Richard, P. Meunier, N. Pirio, Z. Padělková, Z. Černošek, I. Čisářová, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3105–3108.
- [8] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739–2746.
- [9] 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) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157–1158.
- [10] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6756–6758.
- [11] Für die Vergleiche wurden je die Geometrien beider Moleküle einer Elementarzelle berücksichtigt.
- [12] M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 963–966; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 977–980.
- [13] a) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024–5030; b) M. Brendel, C. Braun, F. Rominger, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8741–8745; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8886–8890.
- [14] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017–1018; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976–978; b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 834–836; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 873–874.
- [15] C. Drost, M. Hildebrand, P. Lönnecke in *Main Group Metal Chemistry, Vol. 25*, **2002**, S. 93.
- [16] L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, H. Gornitzka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11792–11793.
- [17] a) H. C. Clark, G. Ferguson, M. J. Hampden-Smith, H. Ruegger, B. L. Ruhl, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3120–3127; b) L. A. Latif, C. Eaborn, A. P. Pidcock, N. S. Weng, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 217–221; c) R. D. Adams, D. A. Blom, B. Captain, R. Raja, J. M. Thomas, E. Trufan, *Langmuir* **2008**, *24*, 9223–9226; d) M. Tanabe, M. Hanzawa, K. Osakada, *Organometallics* **2010**, *29*, 3535–3540.
- [18] T. Böttcher, B. S. Bassil, L. Zhechkov, T. Heine, G.-V. Roschenthaler, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 77–83.

Eingegangen am 13. November 2014,
veränderte Fassung am 12. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 5. Februar 2015