

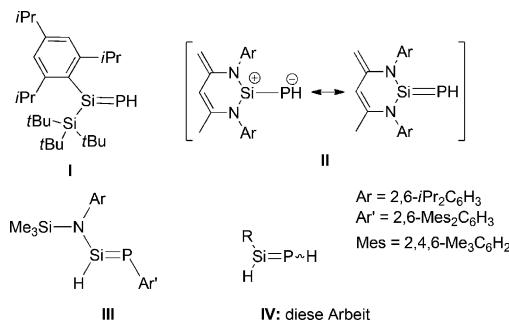
# Ein beständiges 1,2-Dihydrophosphasilen-Addukt

Kerstin Hansen, Tibor Szilvási, Burgert Blom und Matthias Driess\*

Professor Herbert W. Roesky zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die Reaktion des Arylchlorosilylen-NHC-Addukts **ArSi(NHC)Cl** (**I**; Ar = 2,6-Trip<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, NHC = (MeC)<sub>2</sub>(NMe)<sub>2</sub>C) mit einem Moläquivalent LiPH<sub>2</sub>dme (dme = 1,2-Dimethoxyethan) liefert das erste 1,2-Dihydrophosphasilen-Addukt **ArSi(NHC)(H)=PH** (**2**). Dieses Produkt ist in Lösung instabil und kann eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung unter Bildung von [ArSi(H)-PH]<sub>2</sub> (**3**) und „freiem“ NHC eingehen. Weitere Stabilisierung von **2** mittels Komplexierung mit {W(CO)<sub>5</sub>} liefert den isolierbaren 1,2-Dihydrophosphasilen-Wolfram-Komplex [{ArSi(NHC)(H)=P(H)W(CO)<sub>5</sub>}] (**4**). Zusätzlich konnte das 1-Silyl-2-hydrophosphasilen **ArSi(NHC)(H)=PSiMe<sub>3</sub>** (**5**) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Dichtefunktionalrechnungen bestätigen, dass die Si=P-Bindung in **2** und **4** hauptsächlich zwitterionisch ist, mit drastisch reduziertem Doppelbindungscharakter.

Das Stammsystem der Phosphasilene, H<sub>2</sub>Si=PH, konnte bisher nicht isoliert, sondern lediglich vor einigen Jahren in einer Matrixuntersuchung, bei der atomares Silicium mit Phosphan zur Reaktion gebracht wurde, spektroskopisch beobachtet werden.<sup>[1]</sup> Vergleicht man verschiedene Isomere der Zusammensetzung H<sub>3</sub>SiP, so ist das bei 10 K in einer Argonmatrix erzeugte Phosphasilen-Stammsystem H<sub>2</sub>Si=PH das stabilste Isomer, was durch Rechnungen vorhergesagt wurde.<sup>[2–4]</sup> Der spektroskopische Beweis für das erste stabile Phosphasilen mit einer Si=P-Einheit und sperrigen Arylgruppen am Silicium- und Phosphoratom konnte vor 30 Jahren von Bickelhaupt et al. erbracht werden.<sup>[5]</sup> Seitdem wurden auch andere Verbindungen mit einer Si-P-Doppelbindung veröffentlicht. Diese und verwandte niedrigkoordinierte Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe werden entweder unter Zuhilfenahme von großen Substituenten und/oder durch elektronische „Push-Pull“-Effekte stabilisiert.<sup>[6]–[27]</sup>



**Schema 1.** Phosphasilene mit einem Wasserstoffatom am Si- und/oder P-Zentrum. Verbindungen des Typs **IV** sind bisher unbekannt.

Erst kürzlich konnten die ersten isolierbaren „halben“ Phosphasilene-Stammsysteme **I**,<sup>[28]</sup> **II**<sup>[29,30]</sup> und **III**<sup>[31]</sup> vom Typ R<sub>2</sub>Si=PH oder R(H)Si=PR synthetisiert werden (Schema 1). Jedoch wurde bisher über kein 1,2-Dihydrophosphasilen R(H)Si=PH (**IV**) berichtet, das mit jeweils einem Wasserstoffatom am Silicium und Phosphor näher am Stammsystem ist.

Dagegen sind isolierbare 1,2-Dihydrodisilene-Derivate seit 2001 bekannt.<sup>[32]</sup> 2002 berichteten Tokitoh und Mitarbeiter über die erfolgreiche Isolierung eines 1,2-Dihydrodisilens, das kinetisch durch sehr sperrige Arylgruppen stabilisiert ist.<sup>[33]</sup> Offenbar sind 1,2-Dihydrophosphasilene schwerer herzustellen. Die Gründe dafür sind unter anderem die ausgeprägte Polarität der Si=P-Bindung, die durch die höhere Elektronegativität des Phosphors im Vergleich zum Silicium induziert wird, und das Fehlen eines großen Substituenten am Phosphorzentrums.<sup>[10,12]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese des ersten 1,2-Dihydrophosphasilen-Addukts und die Isolierung und strukturelle Charakterisierung seines R(H)Si=P(H)→W(CO)<sub>5</sub>-Komplexes. Außerdem konnte ein 1-Silyl-2-hydrophosphasilen mit dem gleichen Ligand am Siliciumzentrum hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

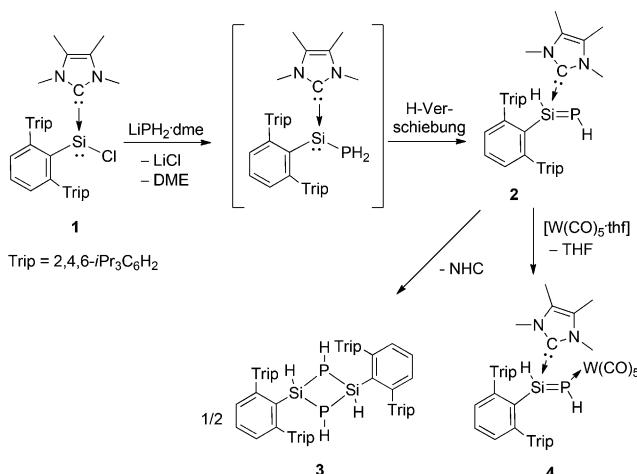
Setzt man das NHC-Addukt des Arylchlorosilylens<sup>[34]</sup> **1** mit einem Moläquivalent LiPH<sub>2</sub>dme (dme = 1,2-Dimethoxyethan) bei Raumtemperatur in THF um, so erhält man nach 18 h das 1,2-Dihydrophosphasilen **2**, vermutlich durch Tautomerisierung des schwer fassbaren Phosphanyl-silylen-Isomers (Schema 2). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Dublett von Doublets mit <sup>29</sup>Si-Satelliten bei δ(<sup>31</sup>P) = -301.4 ppm (<sup>1</sup>J(P,H) = 132.0 Hz, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.3 Hz, <sup>1</sup>J(Si,P) = 120.7 Hz). Die <sup>1</sup>J(P,H)-Kopplungskonstante ist 12 Hz kleiner als die in der Me<sub>4</sub>-NHC-stabilisierten Form **II** (NHC-**II**),<sup>[30]</sup> was darauf hindeutet, dass der 3s-Charakter der P-H-Bindung

[\*] Dipl.-Chem. K. Hansen, Dr. B. Blom,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. M. Driess  
Department of Chemistry: Metalorganics and  
Inorganic Materials, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Dr. T. Szilvási  
Department of Inorganic and Analytical Chemistry  
Budapest University of Technology and Economics  
Szent Gellért tér 4, 1111 Budapest (Ungarn)

[†] Aktuelle Adresse:  
Faculty of Humanities and Sciences, Maastricht University  
Lenculenstraat 14, 6211 KR, Maastricht (Niederlande)

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508149> zu finden.



reduziert wurde. Das  $^{31}\text{P}$ -Signal von **2** ist im Vergleich zu der Resonanz von NHC-**II** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -259.8 \text{ ppm}$ ) hochfeldverschoben und sogar stärker abgeschirmt als für existierende „halbe“ Phosphasilien-Stammsysteme. Das hochfeldverschobene  $^{29}\text{Si}$ -Signal ( $\delta(^{29}\text{Si}) = -25.6 \text{ ppm}$ ,  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P}) = 120.7 \text{ Hz}$ ) ist ähnlich zu dem  $^{29}\text{Si}$ -Signal von **III** ( $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.1 \text{ ppm}$ ).<sup>[31]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal für das Proton am Phosphor bei  $\delta = -1.38 \text{ ppm}$  als Dublett von Doublets ( $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 132.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$ ). Das Si-H-Signal mit  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten bei  $\delta = 5.95 \text{ ppm}$  ist ebenfalls in ein Dublett von Doublets aufgespalten ( $^1\text{J}(\text{Si},\text{H}) = 192.8 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 11.3 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$ ).

Das 1,2-Dihydrophosphasilen ist relativ instabil in Lösung. In einem NMR-Experiment konnte gezeigt werden, dass die Zersetzung von **2** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei Raumtemperatur relativ langsam ist, jedoch bei  $50^\circ\text{C}$  nur wenige Stunden benötigt. Einkristalle des Kopf-Schwanz-Dimers **3**, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten in einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung der Zersetzungsmischung bei  $7^\circ\text{C}$  erhalten werden, jedoch kann seine Struktur wegen der mangelnden Kristallqualität nicht diskutiert werden.<sup>[35]</sup> Hochauflösende Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (HR-APCI-MS) beweist eindeutig die Zusammensetzung von **3**.

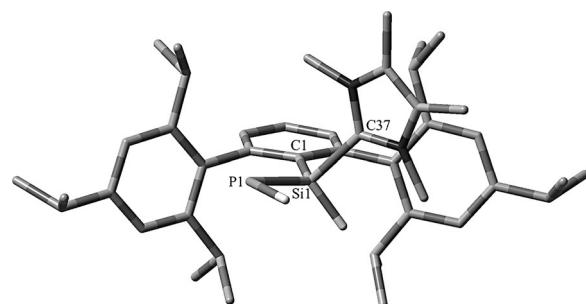
Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen zeigen, dass die Entstehung von **3**, unter Verlust des NHC-Donors, thermodynamisch mit  $\Delta G = -5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  begünstigt ist. In einem konsekutiven Weg, in dem das NHC zuerst entfernt wird, beträgt die freie Gibbs-Aktivierungsenergie  $\Delta G^\# = 16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dagegen ist die Gibbs-Energie des Übergangszustandes in einem konzentriertem Mechanismus  $\Delta G^\# = 12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[35]</sup> Das impliziert, dass die Entstehung des Dimers bereits bei Raumtemperatur erfolgen kann.

Zudem wurden DFT-Rechnungen (B97-D/6-31G(d)) durchgeführt, um die Bindungssituation in **2** und in seiner NHC-freien Form **2'** aufzuklären (Tabelle 1). Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) der Si=P-Bindung im donorfreien 1,2-Dihydrophosphasilen ArSi(H)=PH (**2'**; Ar=2,6-Trip<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) beträgt 1.83. Eine „Natural-Bond-Orbital“(NBO)-Analyse

**Tabelle 1:** Berechnete Si-P-Abstände [pm], WBI, Atomladungen und NRT-Analyse der Si=P-Bindung in H<sub>2</sub>Si=PH, H<sub>2</sub>Si(NHC)=PH, ArSi(H)=PH (Ar=2,6-Trip<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; NHC=(MeC)<sub>2</sub>(NMe)<sub>2</sub>C), **2** und **4**.

Verbindung	d(Si,P) [pm]	WBI	Ladungen	NRT
H <sub>2</sub> Si=PH	209.6	1.97	Si: +0.58 P: -0.29	Si=P: 100%
H <sub>2</sub> Si(NHC)=PH	217.1	1.29	Si: +0.74 P: -0.62	Si=P: 23.7%
ArSi(H)=PH ( <b>2'</b> )	210.6	1.83	Si: +0.85 P: -0.32	Si=P: 3.9% Si=P: 96.1%
<b>2</b>	217.5	1.26	Si: +1.05 P: -0.60	Si=P: 78.9% Si=P: 21.1%
<b>4</b>	221.7	1.09	Si: +1.11 P: -0.20	Si=P: 89.9% Si=P: 10.1%

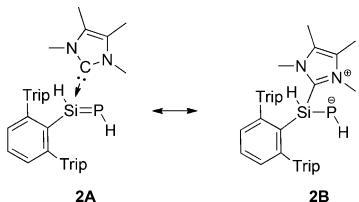
zeigt, dass die Si=P-Einheit eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung aufweist. Im Vergleich zum „halben“ Phosphasilen-Stammsystem **II** ist am Siliciumzentrum der s-Charakter der  $\sigma$ -Bindung in **2'** reduziert, und dieses zeigt eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung (36.8 % s, 62.7 % p, 0.4 % d; für **II**: 64.6 % s, 35.1 % p, 0.3 % d). Die  $\pi$ -Bindung ist zu 63 % zum Phosphoratom hin polarisiert und weist nur p-Charakter auf. Die Si=P-Bindung in dem NHC-stabilisierten 1,2-Dihydrophosphasilen **2** hat einen reduzierten WBI von 1.26, der sogar kleiner ist als für NHC-**II** (1.34). Die berechnete Si-P-Bindungslänge in **2** beträgt 217.5 pm und ist 7 pm größer als im NHC-freien 1,2-Dihydrophosphasilen **2'** ( $d(\text{Si},\text{P}) = 210.6 \text{ pm}$ ). Die optimierte Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt. Die NBO-



**Abbildung 1.** Stabmodell der DFT-berechneten Molekülstruktur von **2**. Die Wasserstoffatome, außer an den Si1- und P1-Atomen, sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Analyse deutet nur auf eine  $\sigma$ -artige Bindung zwischen den Si- und P-Atomen hin und auf das Vorliegen von zwei freien Elektronenpaaren am Phosphorzentrum. Die NPA-Ladungen (Si: +1.05; P: -0.60) und die „Natural-Resonance-Theory“(NRT)-Analyse (Si-P: 78.9 %, Si=P: 21.1 %) spiegeln diese Bindungssituation wider. Diese berechneten Resultate und das hochfeldverschobene  $^{31}\text{P}$ -Signal legen die zwitterionische Resonanzstruktur **2B** nahe, die einen dominierenden Beitrag zu den elektronischen Eigenschaften von **2** leistet (Schema 3).

Diese Unterschiede in der Si-P-Bindungssituation können ebenfalls bei den Stammverbindungen H<sub>2</sub>Si=PH und H<sub>2</sub>Si(NHC)=PH verifiziert werden (Tabelle 1). Die Si-P-



**Schema 3.** Resonanzformen **2A** und **2B**.

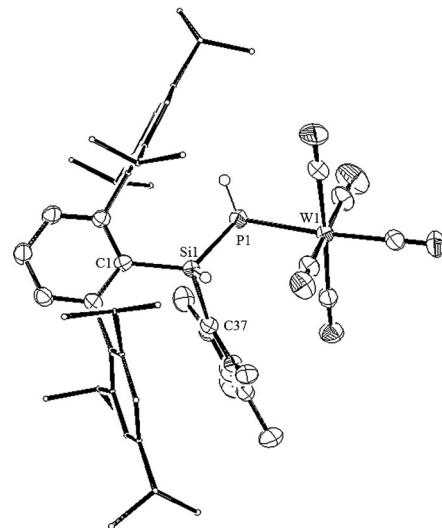
Bindungslänge nimmt vom donorfreien zum donorstabilisierten Phosphasilen um 7.5 pm zu. Der WBI-Wert ist für  $\text{H}_2\text{Si}=\text{PH}$  nahezu 2, jedoch nur 1.29 für  $\text{H}_2\text{Si}(\text{NHC})=\text{PH}$ . Die NBO-Analyse zeigt, dass die Si-P-Bindung in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{NHC})=\text{PH}$  im Vergleich zur Stammverbindung nur aus einer  $\sigma$ -artigen Bindung zwischen den Si- und P-Atomen besteht und dass sich zwei freie Elektronenpaare am Phosphorzentrum befinden. Wie die Atomladungen bestätigen, ist die Si-P- $\sigma$ -Bindung in der NHC-stabilisierten Form stark zum Phosphoratom hin polarisiert. Die NRT-Analyse offenbart, dass in dem Phosphasilen-Stammsystem die Resonanzstruktur mit einer Si-P-Doppelbindung die Hauptform ist, wohingegen die bedeutendste Form in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{NHC})=\text{PH}$  eine Resonanzstruktur mit einer Si-P-Einfachbindung ist (76.3 %).

Um das 1,2-Dihydroporphasilen zu stabilisieren, wurde **2** mit frisch hergestelltem  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$  umgesetzt (Schema 2). Der gewünschte 1,2-Dihydroporphasilen-Wolfram-Komplex **4** entstand in guter Ausbeute. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal mit  $^{183}\text{W}$ -Satelliten ist im Vergleich zu **2** um 13 ppm hochfeldverschoben ( $\delta(^{31}\text{P}) = -314.0$  ppm,  $^1\text{J}(\text{W},\text{P}) = 71.8$  Hz). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist jedoch das Dublett des P-H-Signals zu tieferem Feld verschoben ( $\delta = -0.65$  ppm). Die  $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplungskonstante ist um 62.4 Hz größer. Diese Vergrößerung ist typisch für Komplexe, in denen das Phosphorzentrum an einen  $\sigma$ -Akzeptor (z.B. ein Übergangsmetallzentrum) gebunden ist.<sup>[36]</sup> Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = -22.1$  ppm ( $^1\text{J}(\text{Si},\text{P}) = 79.0$  Hz). Die  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P})$ -Kopplungskonstante ist um 42 Hz verringert, was auf einen reduzierten Si=P-Bindungscharakter hindeutet.

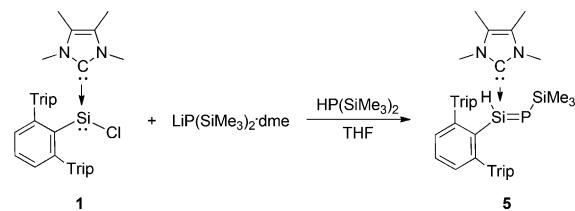
Die Molekülstruktur von **4** konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 2). Der Si1-P1-Abstand von 221.05(4) pm, der gut mit dem berechneten Si-P-Abstand übereinstimmt (Tabelle 1), ist deutlich größer als der in NHC-**III** und in anderen strukturell charakterisierten Phosphasilenen (ca. 205.3–216.5 pm). Der Si1-P1-Abstand ist im typischen Bereich einer Si-P-Einfachbindung (durchschnittlich 225 pm).<sup>[31]</sup> Der WBI-Wert der Si-P-Bindung beträgt lediglich 1.09, und eine NRT-Analyse zeigt, dass eine zwitterionische Resonanzstruktur ähnlich zu **2B** die wichtigste Struktur von **4** ist.

Das IR-Spektrum von **4** zeigt zwei schwache Banden bei  $\nu_{\text{PH}} = 2322 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{SiH}} = 2170 \text{ cm}^{-1}$  für die Strettschwingungen der PH- und SiH-Gruppen. Banden für die charakteristischen Strettschwingungen der CO-Liganden befinden sich bei  $\nu_{\text{CO}} = 2044, 1948, 1893$  und  $1852 \text{ cm}^{-1}$ .

Ausgehend von **1** und  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_3$  resultiert das neue 1-Silyl-2-hydrophosphasilen **5**, das isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Ausbeute von **5** konnte durch Zugabe eines Moläquivalents an Bis(trimethylsilyl)phosphan



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **4**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der am Si1- und P1-Atom) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] von **4**: Si1-P1 221.05(14), Si1-Cl 191.11(4), Si1-C37 192.1(4), P1-W1 263.65(10); C1-Si1-P1 122.50(12), C37-Si1-P1 98.78(12), Si1-P1-W1 105.59(5).



**Schema 4.** Synthese des 2-Hydrophosphasilens **5**.

zu der Reaktionsmischung gesteigert werden, was zu einer vollständigen Umwandlung von **1** in **5** führte (Schema 4). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist neben dem Signal für das Produkt bei hohem Feld ( $\delta(^{31}\text{P}) = -331.7$  ppm), noch ein Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -253.4$  ppm auf, das  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  zugeordnet werden konnte. Es ist bekannt, dass  $\text{HPR}_2$ -Verbindungen in  $\text{H}_2\text{PR}$  und  $\text{PR}_3$  dismutieren können.<sup>[37]</sup> Entsprechend schlagen wir vor, dass **1** mit dem in situ gebildeten  $\text{H}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$  reagiert und das entsprechende NHC-Phosphanylensilylen-Addukt resultiert. Dieses wiederum tautomerisiert zu **5**. Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die glatte Umsetzung von **1** mit  $\text{H}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$  in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  als Base gestützt.<sup>[35]</sup>

Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** zeigt zwei Dubletts bei  $\delta(^{29}\text{Si}) = -27.5$  ppm ( $\text{Si}=\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P}) = 130.8$  Hz) und  $\delta(^{29}\text{Si}) = 1.65$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P}) = 71.5$  Hz). Letztere  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P})$ -Kopplungskonstante liegt im typischen Bereich für  $\text{P}$ -Silyl-Phosphasilene.<sup>[10]</sup> Im Vergleich zum 1,2-Dihydroporphasilen **2** ist die  $^1\text{J}(\text{Si},\text{P})$ -Kopplungskonstante in **5** um 10.1 Hz größer, was auf einen größeren Si-P-Doppelbindungscharakter hindeutet. Dieser Effekt wurde bereits für die Phosphasilen-Stammsysteme  $\text{H}_2\text{Si}=\text{PH}$  und  $\text{H}_2\text{Si}=\text{P}(\text{SiH}_3)$

beschrieben. Rechnungen zeigen, dass die Si-P- $\pi$ -Bindungsstärke in dem *P*-Silyl-Phosphasilen-Stammsystem zunimmt und die Si-P-Bindung durch Hyperkonjugation der Silylgruppen am Phosphor verkürzt wird.<sup>[12,30]</sup> Die stärkere  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Silylgruppe wird ebenfalls durch das hochfeldverschobene  $^{31}\text{P}$ -Signal in **5** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -331.7 \text{ ppm}$ ) verglichen zu **2** ( $\delta(^{31}\text{P}) = -301.4 \text{ ppm}$ ) demonstriert.

Die Molekülstruktur von **5** ist in den Hintergrundinformationen beschrieben. Das Siliciumzentrum ist vierfach koordiniert und zeigt eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Die Si1-P1-Bindungslänge von 214.59(17) pm ist im typischen Bereich einer Si=P-Doppelbindung und ist kleiner als der P1-Si2-Abstand (220.68(18) pm).

Zusammenfassend haben wir das erste 1,2-Dihydrophosphasilen-Addukt **2** synthetisiert. Es ist in Lösung instabil und dimerisiert langsam zu **3**. Verbindung **2** kann durch Komplexierung des Phosphoratoms an {W(CO)<sub>5</sub>} stabilisiert werden, wobei der 1,2-Dihydrophosphasilen-Wolfram-Komplex **4** entsteht. Zusätzlich wurde das neue 1-Silyl-2-hydrophosphasilen **5** synthetisiert. Seine Entstehung ist, ähnlich der Bildung von **2**, auf die Tautomerisierung des entsprechenden instabilen Phosphanylsilylene-NHC-Addukts zurückzuführen.

## Danksagung

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DR-17/2) für finanzielle Unterstützung. T.S. dankt The New Széchenyi Plan TAMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0009 für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Dr. Elisabeth Irran für die Hilfe bei den Einkristallstrukturanalysen.

**Stichwörter:** Mehrfachbindungen · Phosphor · Schwere Olefinanaloga · Silicium · Zwitterionen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15060–15063  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15274–15277

- [1] J. Glatthaar, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1294–1296; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1314–1317.
- [2] K. J. Dykema, T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4535–4541.
- [3] J.-G. Lee, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 773.
- [4] A. G. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8444–8451.
- [5] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3011–3014.
- [6] Y. D. van Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49*, 333–336.
- [7] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1130–1132; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1153–1155.
- [8] M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981.
- [9] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3314–3315.
- [10] M. Driess, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1–25.
- [11] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 253.
- [12] M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 193–229.
- [13] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845–1855.
- [14] M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 313–321.
- [15] S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.* **2007**, 3844–3846.
- [16] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8762–8763.
- [17] V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, *Organometallics* **2009**, *28*, 4262–4265.
- [18] B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222–13223.
- [19] S. Inoue, W. Wang, C. Präsang, M. Asay, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2868–2871.
- [20] S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322–2325; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2370–2373.
- [21] N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958–17968.
- [22] N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9312–9318.
- [23] P. Willmes, M. J. Cowley, M. Hartmann, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2216–2220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2248–2252.
- [24] N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11272–11275.
- [25] D. Geiß, M. I. Arz, M. Straßmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2739–2744; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2777–2782.
- [26] T. P. Robinson, M. J. Cowley, D. Scheschke, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 683–686; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 693–696.
- [27] E. Rivard, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8577–8586.
- [28] M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293–2296; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2351–2354.
- [29] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11795–11798.
- [30] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1947–1956.
- [31] H. Cui, J. Zhang, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 1–4.
- [32] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1717–1722.
- [33] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J.-D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4120–4123.
- [34] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872.
- [35] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [36] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [37] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3402.

Eingegangen am 31. August 2015  
Online veröffentlicht am 20. Oktober 2015