Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Neuartige Cyclopentadienyl-N-silylphosphazen-Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000078.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	06-Apr-2010
Complete List of Authors:	Sundermeyer, Jörg; Philipps-Universität Marburg, Chemistry Hillesheim, Nina Elfferding, Michael Linder, Thomas
Keywords:	Constrained Geometry complexes, Cyclopentadienyl ligands, Phosphazene, Rare earth metals

ARTICLE

DOI: 10.1002/zaac.200((will be filled in by the editorial staff))

Neuartige Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium

Nina Susanne Hillesheim,^[a] Michael Elfferding,^[a] Thomas Linder^[a] und Jörg Sundermeyer^{*[a]}

Professor Bernd Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Keywords: *Constrained Geometry* complexes, Cyclopentadienyl ligands, Phosphazene, Rare earth metals

Abstract. We report the investigation of four new monoanionic cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene ligands $[C_5R_4-SiMe_2-NPR'_3]^-$ (*CpSiNP'*) **1-4**. In this system the amido moiety of the classical dianionic chelate ligand (*CpSiN*²⁻) is displaced by an isoelectronic phosphazene donor function (*CpSiNP'*). The iminophosphorane-functionalized tetramethylcyclopentadiene ligands have been prepared by the reaction of two equivalents of tri-*tert*butyliminophosphorane or tris-(dimethylamino)-iminophosphorane with tetramethyl or *tert*butyl substituted chlorodimethylsilyl-1,3-cyclopentadiene. The molecular structures of the protonated species of two representatives **1-H** and **2-H** have been established by X-ray diffraction analysis.

Furthermore the metallation of the ligand $[C_5R_4-SiMe_2-NPrBu_3]H$ **2-H** was explored by the aryl elimination pathway using chelate stabilized arene complexes of rare earth metals (RE) $[RE(dmba)_3]$

(RE = Y, Lu; (dmba) = ortho metalated *N,N*-dimethylbenzylamine). The resulting cyclopentadienyl diaryl complexes of the type $[(\eta^5-C_5Me_4-SiMe_2-NPrBu_3)RE(dmba)_2]$ (RE = Y (**5**); Lu(**6**)) were completely characterized by NMR spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction analysis. The coordination number of the central atom in each case is nine. Five RE-C bonds to the Cp fragment, two RE-C bonds to the aryl-C atom and two RE-N bonds to the chelating amino function are realized. The phosphazene unit with uncommonly large Si-N-P angles of 173° (**5**) and 166° (**6**) do not form a bond in terms of the *Constrained-Geometry* ligand concept at least in these complexes. It seems that on the one hand the high coordination number and on the other hand the stable chelate structure of the coordinated amino-aryl ligand is responsible for this result.

Inhaltsübersicht. Die Synthese von vier neuen monoanischen Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Liganden $[C_5R_4-SiMe_2-NPR'_3]^-$ (kurz: *CpSiNP'*) **1-4** wird beschrieben. In diesem Ligandensystem wurde die Amidoeinheit des klassischen dianionischen Cyclopentadienyl-silylamid Chelatliganden $[C_5R_4-SiMe_2-NCR'_3]^{2-}$ (kurz: *CpSiN*²⁻) durch eine isoelektronische Phosphazen-Donorfunktion ersetzt. Derartig funktionalisierte Liganden konnten durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Tri(*tert*butyl)-iminophosphoran bzw. Tris(dimethylamino)-iminophosphoran mit Chlorodimethylsilyl-tetramethyl- bzw. -*tert*-butyl-cyclopentadien dargestellt werden. Die Molekülstrukturen der protonierten Formen zweier repräsentativer Vertreter **1-H** und **2-H** wurden mittels Kristallstrukturanalyse ermittelt. Darauf folgend wurde die Metallierung des Liganden $[C_5Me_4-SiMe_2-NPrBu_3]H$ **2-H** unter Verwendung chelat-stabilsierter Triarylkomplexe der Seltenerdmetalle (SE) $[SE(dmba)_3]$ untersucht

(SE = Y, Lu; (dmba) = ortho-metalliertes *N,N*-Dimethylbenzylamin). Die erhaltenen Cyclopentadienyl-diaryl-Komplexe vom Typ $[(\eta^5-C_5Me_4-SiMe_2-NPrBu_3)SE(dmba)_2]$ (SE = Y (**5**); Lu (**6**)) wurden vollständig durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und XRD-Strukturanalyse charakterisiert. Die Koordinationszahl der Zentralatome beträgt jeweils neun, wobei fünf SE-C Bindungen zum Cp-Rest, zwei SE-C Bindungen zu Aryl-C-Atomen und zwei SE-N Bindungen zu den chelatisierenden Aminfunktionen realisiert sind. Die Phosphazeneinheiten mit ungewöhnlich großen Si-N-P Winkeln von 173° (**5**) bzw. 166° (**6**) gehen zumindest in diesen Komplexen keine Bindung im Sinne eines *Constrained-Geometry* Ligandkonzeptes mit dem Zentralatom ein. Dies ist zum Einen auf die hohe Koordinationszahl, zum Anderen auf die stabile Chelatstruktur des koordinierten Amino-aryl-Liganden zurück zu führen.

* Prof. Dr. J. Sundermeyer
Tel.: 0 64 21-2 82 56 93
Fax: 0 64 21-2 82 57 11
E-Mail: jsu@chemie.uni-marburg.de

[a] Philipps-Universität, Fachbereich Chemie
Hans-Meerwein-Str. D-35032 Marburg

Supporting information for this article is available on the WWW
under <http://www.eurjic.org/> or from the author

Einleitung

Phosphoraniminato-Komplexe sind Verbindungen mit dem anionischen Ligandensystem $[\text{NPR}_3]^-$, das isoelektronisch zu Oxophosphoranen OPR_3 und isolobal zu Cyclopentadienylliganden $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5]^-$ ist.[1] Während die anionischen Donoren $[\text{NPR}_3]^-$ sich als alternative Liganden für das Cyclopentadienylfragment gerade auch in Olefin-Polymerisationskatalysatoren des Titans [2, 3] bewährt haben und mit zu der Entwicklung der sogenannten Non-Metalocen-Katalysatoren [4,5] beigetragen haben, ist nur wenig über die Anwendung *neutraler* Iminophosphoran-Ligandfunktionen, $[\text{R-N=PR}_3]$ [6] in der Olefin-Polymerisationskatalyse bekannt.[7,8,9,10] Wohl etabliert unter den *Non-Metalocen*-Katalysatoren sind dagegen Komplexe mit Cyclopentadienyl-silylamid Chelatliganden (**Typ A**, CpSiN^2), die Namensgeber der sogenannten *Constrained-Geometry* Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation wurden.[11,12,13,14] Wir haben uns in vorangegangenen Arbeiten mit zu **A** isoelektronischen Cyclopentadienyl-phosphazen Liganden vom **Typ B**, CpPN^+ [15] und ihren Komplexen mit Metallen der Gruppen 3, 4 und der Lanthanide befasst.[16,17,18] In letzteren ist die Phosphazen-Einheit direkt über das Phosphoratom an den C5-Ring gebunden, somit Bestandteil der strukturell belegbaren Chelateinheit. Ein Hybrid aus **Typ A** und **B** ist der **Typ C**, CpSiNP^+ , in dem die Phosphazeneinheit exozyklisch zu dem als Ziel avisierten C5-Si-N-Chelatring steht. Verwandt zu den hier erstmalig beschriebenen Liganden vom **Typ C** sind auch Verbindungen mit Liganden vom **Typ D**, deren N-Atome ebenfalls Bestandteil eines extrem basischen, zwitterionisch aufgebauten Neutralliganden sind.[19]

Im Folgenden berichten wir über unsere Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung neuartiger Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Liganden **C** und ihrer Komplexe mit Yttrium und Lutetium.

Abb. 1: Bisher in der Literatur bekannte Strukturmodelle für Liganden, die zur Synthese von *Constrained-Geometry*-Komplexe eingesetzt werden (**A**, **B**, **D**) und die neue Ligandenklasse **C** CpSiNP^+ .

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung der Liganden

In dieser Arbeit wurde eruiert, ob den dianionischen Liganden des Typs **A** bzw. monoanionischen CpPN^+ Liganden **B** mit innerzyklischer PN-Chelateinheit neuartige monoanionische Liganden mit exozyklischer Phosphazen-Donorfunktion **C** an die Seite gestellt und erschlossen werden können. Chelatkomplexe des Liganden **C** mit trivalenten Metallen der Gruppe 3 sind isoelektronisch zu Komplexen des Liganden **A** (für $\text{R} = \text{CMe}_3$) mit Metallen der Gruppe 4 bzw. isolobal zu Komplexen der trivalenten

Seltenerdmetalle mit Liganden **B** (R beliebig). Wegen der Bedeutung insbesondere der elementorganischen Ligandfunktionen vom Typ **A** wurden daher in einer konvergenten mehrstufigen Synthesestrategie vier noch nicht in der Literatur beschriebene neue monoanionische Ligandensysteme **1-H-4-H** aufgebaut.

Die Umsetzung der R' -substituierten Chloro-dimethylcyclopenta-2,4-dienyl-silane mit zwei Äquivalenten des kommerziell erhältlichen Tris(dimethylamino)imino phosphorans bzw. Tri(*tert*butyl)iminophosphorans [20] erfolgte in Toluol und führte in hervorragender Ausbeute zu den phosphazenyfunktionalisierten Cyclopentadienen.

Abb. 2: Syntheseroute zu der neuen Ligandenklasse **C** CpSiNP^+ .

$\text{TMS} = \text{Me}_3\text{Si}$; **1-H** $\text{R} = t\text{Bu}$ und $\text{R}_4' = t\text{BuH}_3$; **2-H** $\text{R} = t\text{Bu}$ und $\text{R}_4' = \text{Me}_4$; **3-H** $\text{R} = \text{NMe}_2$ und $\text{R}_4' = t\text{BuH}_3$; **4-H** $\text{R} = \text{NMe}_2$ und $\text{R}_4' = \text{Me}_4$.

Die dreistufige Synthese von Tri(*tert*butyl)iminophosphoran beinhaltet die Umsetzung von PCl_3 mit $t\text{BuMgCl}$ in Gegenwart von CuI/LiBr zum $t\text{Bu}_3\text{P}$. [21] Dieses wurde in einer *Lewis*-Säure-katalysierten *Staudinger*-Reaktion lösungsmittelfrei 7 h bei 170°C mit Azidotrimethylsilan zum $t\text{Bu}_3\text{PNTMS}$ umgesetzt.[22] In der letzten Stufe wurde die TMS-Gruppe durch Zugabe katalytischer Mengen konzentrierter H_2SO_4 in MeOH abgespalten.[23] Die Reinigung erfolgte durch Sublimation. Die Verbindungen **3-H** und **4-H** wurden quantitativ in Form von zitronengelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeiten erhalten, welche ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und durch Massenspektrometrie charakterisiert wurden. Die Liganden **1-H** und **2-H** liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor und wurden zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

1-H

2-H

Abb. 3: Molekülstrukturen der Liganden **1-H** und **2-H**. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $C_3H_4tBu-SiMe_2NPtBu_3$ (**1-H**) und $C_3Me_4H-SiMe_2NPtBu_3$ (**2-H**).

	1-H	2-H
C1-Si1	1.928(2)	1.926(2)
C10-Si1	1.870(2)	1.875(2)
C11-Si1	1.875(2)	1.871(2)
N1-Si1	1.658(1)	1.652(1)
N1-P1	1.540(1)	1.541(1)
P1-N1-Si1	166.7(1)	166.0(1)
N1-Si1-C1	109.7(1)	112.1(1)
P1-N1-Si1-C1	178.1(4)	140.3(4)
N1-Si1-C11	111.6(1)	112.9(1)
N1-Si1-C10	113.1(1)	112.1(1)

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse, und in Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Verbindung **1-H** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$, während Verbindung **2-H** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ vorliegt. Die Bindungsabstände P1-N1 betragen 1.540(1) Å bzw. 1.541(1) Å und sind somit erwartungsgemäß vergleichbar mit der P-N-Bindungslänge in anderen N-Silyliminophosphoranen wie $Me_3SiNPtBu_2(2-C_6H_4Ph)$ (1.531(2) Å) [24] oder 1,3-($Me_3SiNPtBu_2CH_2$) $_2$ - C_6H_4 (1.538(2) Å bzw. 1.531(2) Å).[25] Die Werte für die N1-Si1-Bindungslängen betragen 1.658 Å bzw. 1.652 Å. Da übliche Bindungslängen für reine Si-N-Einfachbindung bei etwa 1.8 Å liegen, kann davon ausgegangen werden, dass bei beiden Verbindungen die Si-N-Bindung durch negativ-hyperkonjugative Wechselwirkung ähnlich der P-N Bindung partiellen Doppelbindungscharakter besitzt.[26] Ähnliche N-Si-Bindungslängen werden in den oben erwähnten Referenzverbindungen gefunden.

Die Bindungswinkel P1-N1-Si1 sind mit 166.7° bzw. 166.0° gegenüber dem idealen Wert für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom stark aufgeweitet und vergleichbar mit dem P-N-Si-Winkel der Referenzverbindung 1,3-($Me_3SiNPtBu_2CH_2$) $_2$ - C_6H_4 (165.05(16)° bzw. 175.12(17)°).[27] Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der *tert*Butyl- bzw. Tetramethyl-cyclopentadien-Einheit ist dieser P-N-Si-Winkel deutlich näher an 180° als z. B. in der artverwandten Verbindung $Me_3SiNPtBu_2(2-C_6H_4Ph)$ (vgl. d(P1-N1-Si1) = 160.76(15)°).[24]

Unerwarteter Weise ließ sich die protonierte Form dieser Cyclopentadiene **1-H** - **4-H** nicht mit homoleptischen

Dialkylamiden $[M(NMe_2)_4]$ ($M = Ti, Zr$) und Alkylen $[M(CH_2SiMe_3)_4]$ ($M = Ti, Zr$) metallieren. Umsetzungen dieser Liganden mit homoleptischen Hexamethyldisilazaniden der Seltenerdmetalle Scandium, Yttrium und Lanthan führten selbst bei 110°C in Toluol zu keiner Reaktion. Auch fand keine Reaktion mit dem stärker basischen $[Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$ statt, da aufgrund der thermischen Instabilität dieses Alkyls die Temperatur lediglich bis 40°C erhöht werden konnte. Die offenbar geringe thermodynamische und auch kinetische Acidität dieser Liganden steht im krassen Gegensatz zu dem protischen Charakter der in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelten Cyclopentadienyl-phosphazen-Liganden (**B**) mit innerzyklischer Phosphazen-Einheit.

Synthese und Charakterisierung der Seltenerdkomplexe

Eine Abstraktion des Protons am Liganden wurde schließlich mit chelatstabilisierten Arylkomplexen der Seltenerdmetalle, $[Y(dmmba)_3]$ [28] und $[Lu(dmmba)_3]$ [29] erreicht (($dmmba^-$) = ortho metalliertes *N,N*-Dimethylbenzylamin). Die vollständige Umsetzung von $[SE(dmmba)_3]$ ($SE = Y, Lu$) und **2-H** erfolgte in Benzol nach drei Tagen bei 80°C. Benzol und entstehendes $H(dmmba)$ wurden bei 40°C im Vakuum entfernt, da der um die Koordinationsstelle konkurrierende $dmmba$ -Ligand vor dem Abkühlen aus dem Gleichgewicht entfernt werden muss, um vollständigen Umsatz zu erreichen. Der erhaltene braune Rückstand wurde in Hexan gelöst, und es wurde bei -30°C ein nahezu farbloser Feststoff ausgefällt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die Aufspaltung der im Liganden und $[Y(dmmba)_3]$ zuvor äquivalenten Methylgruppen des Cyclopentadienylrings und der Dimethylaminogruppen. Auch die im freien Liganden chemisch äquivalenten Methylgruppen der Me_2Si -Brücke spalten auf, was ein Beweis dafür ist, dass die Dimethylaminogruppen auch in Lösung koordiniert sind und das Molekül keine Spiegelebene besitzt. Die Kristallisation aus Hexan bei -30°C lieferte für beide Komplexe Einkristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Da eine Trennung des freien Liganden von den entsprechenden Komplexverbindungen aufgrund ähnlicher Löslichkeiten nicht möglich ist, empfiehlt sich der Einsatz eines geringen Überschusses an $[SE(dmmba)_3]$ ($SE = Y, Lu$). Obwohl die chelatstabilisierten Arylkomplexe von Lutetium und Yttrium thermisch sehr stabil sind, werden diese nach dreitägigem Erhitzen in Benzol bei 80°C zu ca. 10% zersetzt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte sind schwerlöslich in Toluol und können somit durch Filtration abgetrennt werden.

Abb. 4: Syntheseroute zur Darstellung neuartiger Cyclopentadienyl-N-silylphosphazen-Komplexe des Yttriums und Lutetiums.

Abbildung 5: Molekülstrukturen der Komplexe **5** und **6**. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von [(C₅Me₄SiMe₂NPtBu₃)SE(dmmba)₂] (SE = Y, Lu) (**5**, **6**).

	5	6
C _{cp} (centr)-M	2.390(12)	2.323(7)
C33-M	2.453(10)	2.440(5)
C24-M	2.461(11)	2.431(6)
N2-M	2.518(11)	2.475(6)
N3-M	2.505(12)	2.479(6)
Si1-N1	1.666(10)	1.671(4)
P1-N1	1.557(10)	112.1(1)
P1-N1-Si1	173.2(7)	166.4(3)
C33-M-N3	71.0 (4)	69.9(2)
C24-M-N2	69.2(4)	71.7(2)
Ebene(Cp)-Si1-C1	12.0(5)	23.1(2)
Ebene(Cp)-N1-P1	87.5(4)	84.9(2)

Die NMR-spektroskopischen Daten sowie die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von Verbindung **6** [(C₅Me₄SiMe₂NPtBu₃)Lu(dmmba)₂] zeigen erwartungsgemäß eine sehr hohe Ähnlichkeit zu **5** [(C₅Me₄SiMe₂NPtBu₃)Y(dmmba)₂]. Der Komplex [(C₅Me₄SiMe₂NPtBu₃)Y(dmmba)₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P₂₁/n. Die Molekülstruktur zeigt, dass es sich um einen Halbsandwichkomplex handelt, in der nur der Cp-Ring des potentiellen Chelatliganden an das Yttriumatom gebunden ist. Der sterische Anspruch der beiden dmmba-Chelatliganden ist derart groß, dass selbst das basische Stickstoffatom der Phosphazeneinheit des Liganden nicht in der Lage ist, an das abgeschirmte Zentralatom zu koordinieren. Stattdessen geht dieses sterisch sehr anspruchsvolle Iminophosphoran-Fragment in

der Kristallpackung der Koordinationssphäre so gut wie möglich aus dem Weg und ordnet sich mit einem Winkel von 87.5(4)° fast rechtwinklig zur Ebene des Cp-Rings an. Das Yttriumatom besitzt eine Koordinationszahl von neun und bildet mit den koordinierenden Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomen der beiden dmmba-Liganden sowie dem Zentroid des η⁵-koordinierten Cp-Rings als Koordinationspolyeder eine Pyramide mit angenähert tetragonaler Grundfläche aus. Die Abstände der zum Zentralatom koordinierenden Atome sowie die Bisswinkel C33-M-N3 innerhalb der dmmba-Liganden lassen sich mit Winkeln von 71.0(4)° (**5**) und 69.9(2)° (**6**) mit denen der homoleptischen Verbindung [Y(dmmba)₃] (68.0(3)° bis 70.1(4)°) vergleichen.[30] Die Aromatisierung des Cp-Rings ist deutlich am Winkel zwischen der C1-Si-Bindung und der Ebene des Cp-Rings erkennbar. Liegt das C1-Atom im Liganden noch tetraedrisch koordiniert vor, so ist die C1-Si-Bindung im Komplex nur noch um 12(5)° aus der Cp-Ebene ausgelenkt. Allerdings macht sich auch hier der hohe sterische Anspruch des gesamten Ligandenregimes dadurch bemerkbar, dass zum einen der Cp-Ring nicht perfekt planar ist und zum anderen auch die Methyl-Substituenten des Cyclopentadienylrings leicht aus der Ebene ausgelenkt sind. Die gleichen Trends in den NMR-spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften finden sich auch in dem diamagnetischen Lutetiumkomplex **6**. Es handelt sich aufgrund der gleichen Anordnung der sterisch anspruchsvollen chelatisierenden dmmba-Liganden um einen Halbsandwichkomplex, wobei der Phosphazenenrest nicht koordiniert vorliegt. Die geringfügig unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel (Tab. 2) von **6** im Vergleich zu [(C₅Me₄SiMe₂NPtBu₃)Y(dmmba)₂] (**5**) lassen sich auf den kleineren Ionenradius des Lutetiums als Zentralatom zurückführen. So ist z. B. der Abstand zwischen dem Lutetiumatom und dem Centroid des Cp-Rings kürzer als im verwandten Yttriumkomplex. Die Methylgruppen der SiMe₂-Brücke stehen nicht mehr in einer Ebene mit dem Cp-Ring, sondern sind leicht aus dieser heraus gedreht (Abb. 5). Dies ist vermutlich auf die höhere sterische Repulsion der Liganden in Folge der kürzeren Abstände zu den dmmba-Liganden sowie dem Cp-Ring zurückzuführen. Der Winkel der Si-N-P-Einheit im Yttriumkomplex beträgt 173.2(7)°, im Falle des Lutetiumkomplexes 166.4(3)°, wobei Unterschiede sehr wahrscheinlich auf Packungseffekten beruhen. Beide Komplexe **5** und **6** ähneln sich nicht nur strukturell, sondern auch in ihrer thermischen Stabilität: Sie sind 3 Tage bei 80°C in Benzol stabil. Somit erwarten wir ein ähnliches Reaktivitätsmuster dieser Diaryl-Halbsandwich-Verbindungen, das in kommenden Studien untersucht werden soll.

Aufgrund der starken Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit dieser Systeme konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse in der Massenspektroskopie wie auch in der Elementaranalyse erzielt werden.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag präsentierten wir die Synthese von neuen Iminophosphoran-funktionalisierten Cyclopentadienylliganden als potentielle Kandidaten für *Constrained-Geometry* Komplexe. Die Ligandenvorläufer **1-H** bis **4-H** lassen sich unerwarteter Weise nicht mit gängigen reaktiven Metallkomplexen metallieren, etwa homoleptischen Alkylen und Amiden von Metallen der Gruppe 3 und 4. Die offenbar zu geringe thermodynamische und kinetische Acidität dieser Liganden steht im krassen Gegensatz zu dem protischen Charakter der in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelten Cyclopentadienyl-phosphazen-Liganden (**B**) mit innerzyklischer Phosphazen-Einheit. Dennoch konnte die Metallierung des Liganden $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{-SiMe}_2\text{-NPrBu}_3]\text{H}$ **2-H** unter Verwendung chelat-stabilsierter Triarylkomplexe der Seltenerdmetalle (SE) $[\text{SE}(\text{dmmba})_3]$ (SE = Y, Lu) erreicht werden. Die entsprechenden Yttrium-(**5**) und Lutetiumkomplexe (**6**) mit **2** als Liganden konnten isoliert und vollständig durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und XRD-Strukturanalyse charakterisiert werden.

Eine Koordination der Iminophosphoran-Funktionalität, die große Si-N-P Winkel von 166° bzw. 173° aufweist, scheint aufgrund sterischer Aspekte zumindest in den hier vorgestellten Komplexen mit neunfach koordiniertem Zentralatom nicht möglich zu sein. Derzeitige Arbeiten beschäftigen sich mit dem Koordinationsverhalten der sterisch weniger anspruchsvollen, aber deutlich basischeren Tris(dimethylamino)iminophosphoran-Liganden gegenüber Seltenerdmetallen mit dem Ziel, die Koordinationszahl am Zentralatom durch nichtchelatisierende Organylliganden sowie durch Organylabstraktion und Bildung kationischer SEM-Organyle herab zu setzen. Somit könnte sich eventuell der Weg zu *Constrained-Geometry* Katalysatoren für die Olefin-Hydroaminierung oder Polymerisation eröffnen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} mbar) abgekühlten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon 4.8 (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie, die Einwaage sowie die längerfristige Lagerung von luftempfindlichen Ausgangsverbindungen erfolgte in Gloveboxen (Typen MB150B-G-II und LabMaser 130, Fa. M. Braun) unter einer nachgereinigten Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden nach Standardverfahren getrocknet^[31] oder mittels Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3 Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) absolutiert. Die deuterierten Lösungsmittel für NMR-Messungen wurden ebenfalls nach Standardmethoden getrocknet und über Molsieb 3 Å gelagert. Die Ausgangsverbindungen der Seltenerdchloride wurden durch Lösen der entsprechenden Oxide in konzentrierter Salzsäure (p. A.) und anschließendes Abrauchen bei 90°C hergestellt. Die sich anschließende Entwässerung wurde nach der Methode von BAISCH *et al.*^[32] mit Thionylchlorid in THF durchgeführt.

Der Metallgehalt der solvatisierten Lanthanidtrichloride wurde durch komplexometrische Titration mit EDTA in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator bestimmt.^[33]

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Dimethylfulven ($\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}_5\text{H}_4$,^[34] $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})$,^[35] $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$,^[36] $(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})\text{Me}_2\text{SiCl}$,^[37] $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{SiCl}$,^[38]

Benzylkalium,^[39] $\text{TMSN}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$,^[40] $\text{TMSN}=\text{PrBu}_3$,^[22] $\text{HN}=\text{PrBu}_3$,^[41] *N,N*-Dimethylbenzylamin,^[42] $\text{Li}(\text{dmmba})$,^[43] $[\text{Y}(\text{dmmba})_3]$,^[28] $[\text{Lu}(\text{dmmba})_3]$.^[29] *n*-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) wurde von p. A. Qualität bei den Firmen ALDRICH und ACROS bezogen. Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten bei 25°C gemessen: BRUKER ARX 300, BRUKER AMX 300, BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500. Als interner Standard für die ^1H -NMR-Spektren dienten die Restprotonensignale des Lösungsmittels: C_6D_6 : $\delta = 7.16$ ppm, d^8 -THF: $\delta = 3.58$ ppm, 1.73 ppm. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen und auf das Lösungsmittelsignal kalibriert: C_6D_6 : $\delta = 128.2$ ppm, d^8 -THF: $\delta = 67.4$ ppm, 25.2 ppm, CD_3CN : 118.2 ppm. ^{31}P -NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen und extern gegen 85%ige Phosphorsäure kalibriert. Kopplungen zwischen Kern X und Kern Y mit Kernspin $\frac{1}{2}$ über *n* Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{XY}}$ in Hz angegeben. Eine genaue Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, HMQC und HMBC Experimente). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT CH 7 (Elektronenenergie = 70 eV) und die Elementaranalysen (C, H, N) an einem Gerät des Typs CHN-Rapid der Firma Heraeus in der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit der Arylkomplexe konnten nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse in der Massenspektroskopie wie auch in der Elementaranalyse erzielt werden.

Kristallstrukturanalyse: Die Sammlung der Röntgenstrukturdaten erfolgte an Flächendetektordiffraktometersystemen des Typs IPDS-I und IPDS-II der Firma STOE. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Die Datensammlung erfolgte mit der IPDS Software X-Area der Firma STOE.^[44] Absorptionskorrekturen erfolgten empirisch unter Verwendung von Multiscans.^[45] Für die Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet (Sir-97).^[46] Die Lagen fehlender Atome wurden aus Differenzfouriersynthesen bestimmt. Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (SHELXL-97).^[47] Die Programme PLATON^[48] und PLUTON^[49] kamen zur Überprüfung der Strukturauswertung zum Einsatz. Zur graphischen Darstellung der Verbindungen wurde das Programm Diamond verwendet.^[50] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-763416 bis 763419 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Eine tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Kristallstrukturdaten befindet sich im supporting information file.

P-Tri-tertbutyl-N-(dimethyl-(4-tertbutyl-cyclopenta-2,4-dienyl)silanyl)-iminophosphoran (1-H): Zu einer Suspension von $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$ (3.71 g, 17.1 mmol) in 50 mL Hexan wurde bei 0°C (3-*tert*Butyl-cyclopentadienyl)dimethylchlorosilan (1.87 g, 8.8 mmol) hinzugegeben. Über Nacht wurde die Suspension langsam auf RT gebracht und für 16 h gerührt. Der farblose Feststoff wurde über einer Umkehrfritte abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen, und das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt. Der entstehende Feststoff wurde aus Hexan bei -30°C kristallisiert. Es wurden 2.30 g (5.80 mmol, 66%) des Liganden **1-H** in Form von farblosen Kristallen erhalten. Das Produkt ist gut löslich in Hexan, Benzol und Toluol.

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{SiNP}$ (M 395.3) C 69.57 (calc. 69.82), H 10.18 (11.72), N 3.62 (3.48)%. **^1H -NMR** (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 6.86$ (m, 2H, CpH_{olef}), 6.52 (m, 1H, CpH_{olef}), 3.72 (s, 1H, CpH_{sp3}), 1.39 (s, 9H, CptBu), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 13.0$ Hz, 27H, $\text{P}(\text{CMe}_3)_3$), 0.27 (s, 3H,

SiCH₃), 0.22 (s, 3H, SiCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ/ppm = 154.3, 135.5, 129.4, 125.6 (Cp), 56.5 (C_{ipso}), 40.1 (d, ¹J_{C,P} = 54.0 Hz, P(CMe₃)₃), 32.5 (CpCMe₃), 31.0 (CpCMe₃), 29.7 (P(CMe₃)₃), 2.4 (SiCH₃), 1.7 (SiCH₃). ³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ/ppm = 35.1. EI/MS: m/z (%) = 338 (1.0) [M-*t*Bu]⁺, 274 (100.0), 218 (17), 160 (14), 104 (12), 59 (2).

***P*-Tri-*tert*butyl-*N*-(dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl)-iminophosphoran (2-H)**

Zu einer Suspension von *t*Bu₃P=NH (699 mg, 3.22 mmol) in Toluol (30 mL) wurde bei 0°C Chloro-dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silan (395 mg, 1.84 mmol) hinzugegeben. Über Nacht wurde die Suspension auf RT gebracht und bei RT 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei ein hellgelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in Hexan (20 mL) aufgenommen, wobei eine gelbe Suspension entstand. Der farblose Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen, und das Lösungsmittel vom Filtrat wurde im Vakuum entfernt. Der zitronengelbe Rückstand wurde aus Hexan bei -30°C kristallisiert. Es wurden 387 mg (0.98 mmol, 53%) Ligand **2-H** in Form von farblosen Kristallen erhalten. Das Produkt ist gut löslich in Hexan, Benzol und Toluol und schwerlöslich in Diethylether und THF.

C₂₃H₄₆SiNP (M 395.3) C 66.84 (calc. 69.82), H 11.23 (11.72), N 3.17 (3.54)%. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 2.86 (s, 1H, CH), 2.20 (s, 6H, HC_{ipso}-CCH₃), 1.91 (s, 6H, CH₃C=CCH₃), 1.08 (d, ³J_{H,P} = 12.7 Hz, 27H, C(CH₃)₃), 0.52 (s, 6H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ/ppm = 40.6 ((CH₃)₃C_{Cq}), 30.4 ((CH₃)₃C), 16.6 (C_{ipso}-CCH₃), 12.8 (CH₃C=CCH₃), 6.9 (Si(CH₃)₂). Die drei Signale der C_q des C₅Me₄-Rings und des *ipso*-Cs sind nicht zu beobachten. ³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ/ppm = 33.6. EI/MS: m/z (%) = 395 (1.0) [M]⁺, 290 (1.0), 274 (100.0), 218 (5.2), 160 (11.2), 104 (11.2), 59 (40.1).

***P*-Tris(dimethylamino)-*N*-(dimethyl-(4-*tert*butyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl)-iminophosphoran (3-H)**

Zu einer Lösung von (Me₂N)₃P=NH (0.43 mL, 2.37 mmol) in Hexan (8 mL) wurde bei 0°C (3-*tert*Butyl-cyclopentadienyl) dimethylchlorosilan (255 mg, 1.19 mmol) hinzugegeben. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Über Nacht wurde die Suspension langsam auf RT gebracht und für 16 h gerührt. Der farblose Feststoff wurde über einer Umkehrfritte abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen, und das Lösungsmittel wurde vom Filtrat im Feinvakuum entfernt. Es wurden 340 mg (0.95 mmol, 80%) von **3-H** in Form eines gelben Öls erhalten. Das Produkt ist gut mischbar mit Hexan, Benzol und Toluol.

C₁₇H₃₇N₄PSi (M 356.3) C 50.61 (calc. 57.71), H: 9.35 (10.46), N: 16.83 (15.71)%. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 6.78 (m, 2H, CpH_{olef}), 6.41 (m, 1H, CpH_{olef}), 3.62 (s, 1H, CpH_{sp3}), 2.40 (d, ³J_{H,P} = 10.0 Hz, 18H, P(NMe₂)₃), 1.34 (s, 9H, CptBu), 0.15 (s, 6H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ/ppm = 154.3, 135.4, 129.2, 125.3 (Cp), 56.1 (²J_{C,P} = 2.76 Hz, C_{ipso}), 32.5 (CpCMe₃), 37.3 (d, ²J_{C,P} = 3.3 Hz, P(NMe₂)₃), 32.4 (CpC_qMe₃), 31.0 (CpCMe₃), 1.65 (Si(CH₃)₂). ³¹P-NMR (C₆D₆, 161.9 MHz): δ/ppm = 15.2. EI/MS: m/z (%) = 356 (14) [M]⁺, 298 (1.0), 235 (68), 192 (100.0), 149 (66), 102 (20.8), 44 (22).

***P*-Tris(dimethylamino)-*N*-(dimethyl-(2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl)-iminophosphoran (4-H)**

Zu einer Lösung von (Me₂N)₃P=NH (0.9 mL, 5.0 mmol) in Toluol (15 mL) wurde bei 0°C Chloro-dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silan (540 mg, 2.5 mmol) hinzugegeben, und es wurde für weitere 2 h gerührt. Über Nacht wurde die Lösung langsam auf RT gebracht und 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Dabei wurde ein hellgelbes Öl erhalten. Der Rückstand wurde in Hexan (10 mL) suspendiert. Der farblose Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen, und das Lösungsmittel wurde vom Filtrat im Vakuum entfernt. Es wurden 745 mg

(2.04 mmol, 82%) Ligand **4-H** in Form einer gelben Flüssigkeit erhalten. Dieser ist gut mischbar mit Hexan, Benzol und Toluol.

C₁₇H₃₇SiNP (M 356.3) C 49.37 (calc. 57.26), H 10.59 (10.46), N 17.64 (15.71)%. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 3.05 (s, 1H, CpCH), 2.37 (d, ³J_{H,P} = 10.3 Hz, 18H, N(CH₃)₂), 2.26 (s, 6H, HC-CCH₃), 1.95 (s, 6H, CH₃C=CCH₃), 0.24 (s, 6H, Si(CH₃)₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ/ppm = 134.2 (C_q), 134.1 (C_q), 59.7 (d, ³J_{C,P} = 4.6 Hz, CH), 37.3 (d, ²J_{C,P} = 3.5 Hz, N(CH₃)₂), 15.2 (HC_{ipso}-CCH₃), 11.6 (CH₃C=CCH₃), 2.8 ((CH₃)₃Si). ³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ/ppm = 14.9. EI/MS m/z (%) = 342 (1.0), 298 (1.0), 235 (66.8), 192 (100.0), 149 (46.7), 102 (20.8), 59 (5.4), 44 (18.9).

[(C₅Me₄SiMe₂NP₂Bu₃)Y(dmmba)₂] (5)

Y(dmmba)₃ (317 mg, 0.64 mmol) und HC₅Me₄SiMe₂NP₂Bu₃ (229 mg, 0.58 mmol) wurden in 7 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 3 h bei 40°C und über Nacht bei 80°C gerührt. Benzol und H(dmmba) wurden bei 40°C im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde mit Hexan (5 mL) aufgenommen. Nach 4 min im Ultraschallbad wurde die Suspension bei -30°C über Nacht gelagert. Die Suspension wurde bei 2000 U/min für 20 min zentrifugiert, daraufhin wurde das Lösungsmittel dekantiert. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

C₄₁H₆₉YN₃PSi (M 751.9) C 56.88 (calc. 65.49), H 6.92 (9.25), N 4.63 (5.59)%. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz) δ/ppm = 7.94 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CpH_{ar}), 7.31 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, CpH_{ar}), 7.24 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, CpH_{ar}), 6.99 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, CpH_{ar}), 4.09 (d, ²J_{H,H} = 14.0 Hz, 2H, CH_{benzyl}), 3.01 (d, ²J_{H,H} = 13.7 Hz, 2H, CH_{benzyl}), 2.44 (s, 6H, NCH₃), 2.36 (s, 3H, C_{ipso}CCH₃), 2.34 (s, 3H, C_{ipso}CCH₃), 2.07 (s, 6H, NCH₃), 2.01 (s, 3H, H₃CCCCCH₃), 1.82 (s, 3H, H₃CCCCCH₃), 1.07 (d, 27H, ³J_{H,P} = 12.6 Hz, C(CH₃)₃), 0.72 (s, 3H, SiCH₃), 0.43 (s, 3H, SiCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 202.3 MHz): δ/ppm = 188.0 (d, ¹J_{C,Y} = 44.0 Hz, C_{ar}-Y), 146.3 (C_{ipso}ar), 138.8 (CH_{ar}, m), 129.2 (CH_{ar}, m), 127.2 (CH_{ar}, o), 125.2 (CH_{ar}, p), 70.1 (CH₂, benzyl), 46.8 (NCH₃), 45.6 (NCH₃), 40.3 (d, ¹J_{C,P} = 54.1 Hz, PC(CH₃)₃), 29.7 (PC(CH₃)₃), 15.48 (C_{ipso}CCH₃), 15.46 (C_{ipso}CCH₃), 12.1 (H₃CCCCCH₃), 11.9 (H₃CCCCCH₃), 8.3 (SiCH₃), 7.8 (SiCH₃).

Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings sind im ¹³C-NMR-Spektrum nicht zu beobachten. ³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 29.7. EI/MS: m/z (%) = 395 (7) [Ligand]⁺, 275 (23), 274 (100.0), 218 (8), 120 (13), 105 (11.2), 91 (7), 44 (8).

[(C₅Me₄SiMe₂NP₂Bu₃)Lu(dmmba)₂] (6)

Lu(dmmba)₃ (181 mg, 0.31 mmol) und C₅Me₄HSiMe₂NP₂Bu₃ (95.0 mg, 0.24 mmol) wurden in Benzol (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde 24 h bei 80°C gerührt. Benzol und H(dmmba) wurden bei 40°C im Vakuum aus der Reaktionsmischung entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in Hexan (5 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde bei -30°C über Nacht gelagert. Dabei setzte sich ein farbloser Feststoff ab. Die Suspension wurde bei 2000 U/min für 20 min zentrifugiert, daraufhin wurde das Lösungsmittel dekantiert und der gelbliche Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

C₄₁H₆₉LuN₃PSi (M 838.03) C 54.64 (calc. 58.76), H 8.20 (8.30), N: 4.27 (5.01)%. ¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 8.00 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CpH_{ar}), 7.36 (t, ³J_{H,H} = 7.02 Hz, 2H, CpH_{ar}), 7.24 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, CpH_{ar}), 7.03 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, CpH_{ar}), 4.15 (d, ²J_{H,H} = 14.0 Hz, 2H, CH₂), 3.02 (d, ²J_{H,H} = 13.7 Hz, 2H, CH_{benzyl}), 2.50 (s, 6 H, NCH₃), 2.35 (s, 3 H, C_{ipso}CCH₃), 2.30 (s, 3 H, C_{ipso}CCH₃), 2.02 (s, 6H, NCH₃), 1.94 (s, 3H, H₃CCCCCH₃), 1.82 (s, 3H, H₃CCCCCH₃), 1.07 (d, 27H, ³J_{H,P} = 12.6 Hz, C(CH₃)₃), 0.68 (s, 3 H, SiCH₃), 0.47 (s, 3H, SiCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 202.3 MHz): δ/ppm = 195.8 (C_{ar}-Lu), 146.4 (C_{ipso}ar), 139.9 (CH_{ar}, m), 129.2 (CH_{ar}, m), 125.2 (CH_{ar}, o), 124.7 (CH_{ar}, p), 70.2 (CH₂, benzyl), 47.3 (NCH₃), 45.9 (NCH₃), 40.0 (d, ¹J_{C,P} = 54.3 Hz, PC(CH₃)₃), 29.7 (PC(CH₃)₃), 16.7 (C_{ipso}CCH₃), 15.7 (C_{ipso}CCH₃), 12.3 (H₃CCCCCH₃), 12.1 (H₃CCCCCH₃), 8.3 (SiCH₃), 8.0 (SiCH₃). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings sind im

¹³C-NMR-Spektrum nicht zu beobachten. ³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 29.6. EI/MS: m/z (%) = 395 (7) [Ligand]⁺, 274 (100), 218 (10), 160 (6), 105 (11).

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung im Rahmen des SPP 1166 (Lanthanoidspezifische Funktionalität), der Firma Chemetall, Frankfurt für die Spende von Lithiumorganylen und Herrn Dr. Ulrich Wietelmann, Chemetall, für interessante Diskussionen.

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 6, 707-726.
- [2] D. W. Stephan, F. Guérin, R. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 11, 2046-2048.
- [3] F. Guérin, C. Beddie, D. W. Stephan, R. E. v. H Spence, R. Wurz, *Organometallic* **2000**, 20, 3466-3471.
- [4] F. Guérin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallic* **2000**, 19, 2994-3000.
- [5] V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-315.
- [6] a) D.P. Mills, A.J. Woolees, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2009**, 28, 6771-6776. b) D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 23, 4547-4555. c) S.T. Liddle, D.P. Mills, B.M. Gardner, J. McMaster, C. Jones W.D. Woodul, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3520-3522.
- [7] K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1023-1028.
- [8] a) M.T. Gamer, P.W. Roesky, *J. Organometal. Chem.* **2002**, 647, 123-127. b) M.T. Gamer, M. Rastaetter, P.W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur.* **2005**, 11, 3165-3172.
- [9] L.K. Johnson, A.M.A. Bennett, S.D. Ittel, L. Wang, A. Parthasarathy, E. Hauptman, R.D. Simpson, J. Feldman, E.B. Coughlin, (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) *PCT Int. Appl. WO* 9830609, **1998**.
- [10] R.G. Cavell, Q. Wang, R.P. Babu, A. Kasani, Aparna. *US* 6476245 B1, **2002**.
- [11] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [12] P.J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869.
- [13] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815 A2, **1991**.
- [14] (a) J.A.M. Canich (EXXON), *Eur. Pat. Appl.* 0 420 436 A1, **1991**; (b) J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai (DOW), *Eur. Pat. Appl.* 0 416 815 A2, **1991**.
- [15] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [16] K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [17] J. Sundermeyer, K.A. Rufanov, A.R. Petrov, M. Elfferding, M. Winkentette, *WO* 2009068000 A2, **2009**.
- [18] a) L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947. b) C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, 25, 4927-4930. c) P. Oulie, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, 26, 6793-6804.
- [19] a) S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 3232-3239. b) T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4279.
- [20] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [21] F. Rampf, H.-C. Militzer (Bayer AG) *EP* 1354886 A1, **2003**.
- [22] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646. b) K. Korn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **1999**.
- [23] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [24] T.W. Graham, J. Kickham, S. Courtenay, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 3309-3318.
- [25] E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [26] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **1995**, Anhang S. 1842.
- [27] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [28] J.H. Teuben, M. Booi, N.H. Kiers, H.J. Heeres, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86.
- [29] A.L. Wayda, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1984**, 3, 939-941.
- [30] O. Thomas, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [31] W. L. Amarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier, Burlington, 4. Auflage, **1996**.
- [32] U. Baisch, A.Dell, B. Daniela, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E.A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1538-1548.
- [33] J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.L. Wayda, W.J. Evans, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4115-4119.
- [34] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849-1853.
- [35] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 213-220.
- [36] S. Ford, M. Hofmann, C.P. Morley, J.L. Roberts, M.D. Vaira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3990-3995.
- [37] H. Schumann, M. Glanz, E. K. E. Rosenthal, H. Henling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1865.
- [38] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [39] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, 12, 544-545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508-509.
- [40] C. Beddi, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 5240-5251.
- [41] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33 b, 1556-1558.
- [42] D. Barbry, S. Torchy, *J. Chem. Res., Synopses* **2001**, 7, 292-293.
- [43] C.R. Hauser, M.F. Zinn, F.N. Jones, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 663-665.
- [44] Stoe & Cie GmbH: *IPDS Software*, Darmstadt, Germany, **1996**.
- [45] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect A* **1995**, 51, 33-38.
- [46] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [47] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- [48] A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Section A* **1990**, A46, C34.
- [49] A.L. Spek, *Platon: A Multi-Purpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2001**.
- [50] K. Brandenburg, *Diamond, Release 3.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.