Synthese und Kristallstruktur des Komplexsalzes $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$

Synthesis and Crystal Structure of the Complex Salt $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$

Hans-Christian Böttcher[a], Peter Mayer[a] und Hubert Schmidbaur[b]

[a] Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstraße 5–13, D-81377 München, Germany

[b] Department Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, 85748 Garching, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. H.-C. Böttcher. E-mail: hans.boettcher@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **2012**, *67b*, 543 – 548 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0058
Received February 29, 2012

Dedicated to Professor Wolfgang Beck on the occasion of his 80th birthday

The synthesis and the characterization of the complex salt $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$ (**2**) resulting from the reaction of hydrogen tetrachloridoaurate(III) hydrate with $^tBu_2PH$ in dichloromethane at room temperature is reported. Single crystals of **2** have been analyzed by X-ray crystallography: monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 12$, $a = 12.0805(3)$, $b = 12.3729(4)$, $c = 46.7506(13)$ Å; $\beta = 90.948(2)^\circ$; $V = 6986.9(3)$ Å^3; $T = 173(2)$ K. The hydrogen bihalide anions $[HCl_2]^-$ fill the interstices between the large complex cations $[Au(^tBu_2PH)_2]^+$ in the crystal.

Key words: Gold, Organophosphorus Ligands, Secondary Phosphanes, X-Ray Structure Analysis, Hydrogen-bridged Networks

Einleitung

In den letzten Jahren galt unser Interesse Übergangsmetallkomplexen, die sekundäre Phosphane enthalten, da diese Liganden sich unterstützend zum Aufbau von diorganophosphanido-verbrückten Mehrkernkomplexen eignen [1 – 3]. Während in Reaktionen von $[MCl(^tBu_2PH)_3]$ (M = Rh, Ir) mit $[Ru_3(CO)_{12}]$ heteronukleare Metallcluster mit μ-P^{t}Bu$_2$-Liganden gebildet wurden, koordinierte der sekundäre Phosphanligand in der analogen Reaktion des Metallcarbonyls mit dem Einkernkomplex $[AuCl(^tBu_2PH)]$ (**1**) in unveränderter Form am durch Clustererweiterung eingebauten Goldatom. Es bildete sich so der chlorido-verbrückte Metallcluster $[Ru_3Au(\mu\text{-}Cl)(CO)_{10}(^tBu_2PH)]$ mit intaktem sekundären Phosphanliganden [3]. Der Eduktkomplex **1** dieser Reaktion wurde erstmals von Schmidbaur und Aly [4] dargestellt, indem Tetrachloridogold(III)-Säure mit dem sekundären Phosphan $^tBu_2PH$ in Methanol bei tiefen Temperaturen umgesetzt wurde. Als eine weitere Darstellungsmethode eignete sich auch die Umsetzung von [AuCl(CO)] mit dem Phosphan in Diethylether [5]. Als eine bequeme Synthesemethode für Au(I)-Komplexe des Typs [AuCl(L)] (L = Phosphan) erwies sich weiterhin die Reaktion von [AuCl(tht)] (tht = Tetrahydrothiophen) mit der äqimolaren Menge Phosphan in Dichlormethan als Lösungsmittel, z. B. [6, 7]. Auch wir konnten zeigen, dass der Komplex **1** so in guten Ausbeuten bequem zugänglich ist [3]. Bevor wir allerdings die zuletzt erwähnte Synthesemethode für die Präparation von **1** angewendet hatten, orientierten wir uns an der ursprünglich beschriebenen Variante von Schmidbaur und Aly [4], indem wir Tetrachloridogold(III)-Säure mit einem Überschuss an sekundärem Phosphan – jedoch bei Raumtemperatur in Dichlormethan als Lösungsmittel – umsetzten. Wir erhielten dabei in guten Ausbeuten eine farblose Verbindung, deren NMR-Daten allerdings nicht denen des Komplexes **1** [5] entsprachen. Eine genauere Analyse der so erhaltenen Verbindung – hauptsächlich deren kristallstrukturanalytische Untersuchung – ergab, dass es sich dabei um das noch nicht beschriebene Komplexsalz $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$ (**2**) handelt. Über die Untersuchungen zur Charakterisierung der Verbindung **2** berichten wir in dieser Arbeit.

© 2012 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Spektroskopie

Der Umsatz von Tetrachloridogold(III)säure-Monohydrat mit $^tBu_2PH$ (molares Verhältnis Au : P = 1 : 3) in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergibt in spontaner Reaktion rasch eine farblose Lösung. Nach einstündigem Rühren ist nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether eine farblose Verbindung (**2**) in Form gutausgebildeter großer Kristalle isolierbar. Die Verbindung löst sich gut in Aceton, Chloroform oder Dichlormethan. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, 162 MHz) zeigt diese Spezies nur ein Singulett bei $\delta = 62{,}9$ ppm (bzw. bei $\delta = 59{,}8$ ppm, C_6D_6). Dieser Wert entspricht nicht der chemischen Verschiebung für den Komplex $[AuCl(^tBu_2PH)]$ (**1**), für den $\delta = 52{,}9$ ppm (C_6D_6) angegeben wurde [5]. Die von uns präparierte Verbindung **1** (aus [AuCl(tht)] und $^tBu_2PH$ im Molverhältnis 1 : 1) ergab in guter Übereinstimmung mit [5] einen Wert von $\delta = 53{,}3$ ppm (C_6D_6). Auch die im ^1H-NMR-Spektrum indizierten Signale für die isolierte Verbindung deuten nicht auf die Bildung von **1** hin, obwohl die Anwesenheit des koordinierten $^tBu_2PH$ eindeutig angezeigt ist. So wurde für **1** (C_6D_6, 200 MHz) das Signal für die $^tBu_2P$-Gruppe bei $\delta = 0{,}82$ ppm ($^3J_{PH} = 16{,}4$ Hz) und für die PH-Funktion bei $\delta = 4{,}02$ ppm ($J_{PH} = 367{,}0$ Hz) gefunden. Diese Werte stimmen gut mit den berichteten Daten für den Komplex $[AuCl(^tBu_2PH)]$ überein, wobei letztere Verbindung auch eindeutig über die Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert wurde [5]. Die neue Verbindung **2** zeigt im ^1H-NMR-Spektrum (C_6D_6, 200 MHz) bei Raumtemperatur eine Verschiebung der Signale für den koordinierten Phosphanliganden zu deutlich tieferen Feldwerten. So wird das Signal für die $^tBu_2P$-Gruppe bei $\delta = 1{,}42$ ppm ($^3J_{PH} = 14{,}8$ Hz) indiziert. Für die PH-Funktion wird ein sehr breites, bei Raumtemperatur nicht aufgelöstes Signal bei *ca.* 7,80 ppm gefunden. Diese Befunde veranlassten uns, an der Verbindung **2** eine Röntgenkristallstrukturanalyse auszuführen. Aus Dichlormethan/Diethylether wurden geeignete Kristalle erhalten, deren Strukturanalyse ergab, dass es sich zweifelsfrei um das Komplexsalz $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$ handelt. Dieser Befund lässt auf einen Reaktionsverlauf gemäß Gl. 1 schließen.

$$H[AuCl_4] + 3\,^tBu_2PH \rightarrow [Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2] + {}^tBu_2P(H)Cl_2 \qquad (1)$$

Das bei diesem Redoxprozess vermutlich gebildete λ^5-Phosphan konnte allerdings ^{31}P-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Es sollte ohnehin dazu neigen, unter HCl-Eliminierung in das entsprechende λ^3-Phosphan, $^tBu_2PCl$, überzugehen, das allerdings in den Reaktionsansätzen über ^{31}P-NMR-Spektroskopie aber ebenfalls nicht nachweisbar war. Der Reaktionsverlauf könnte folgendermaßen erklärt werden: Ein Äquivalent Au^{III} der Startverbindung wird zu Au^I im Produkt reduziert, wohingegen ein Äquivalent des λ^3-Phosphans zum entsprechenden λ^5-Phosphan oxidiert wird. Die nachfolgende Elimierung von Chlorwasserstoff liefert HCl zur Bildung des Dihalogenido-Anions $[HCl_2]^-$, das schließlich im Kristall auch als Gegenion gefunden wird.

Wir prüften nun, ob dieser Reaktionsverlauf auch auf das sekundäre Phosphan Cy_2PH übertragbar ist. Der analoge Umsatz von Tetrachloridogold(III)-Säure mit Cy_2PH (molares Verhältnis Au : P = 1 : 3) in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergab ähnlich der Titelreaktion in spontaner Umsetzung rasch eine farblose Lösung. Ein $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, 162 MHz) der Reaktionslösung zeigte allerdings in diesem Fall die Bildung von zwei Produkten an. Eine der Verbindungen (**3**) gibt sich durch ein Singulett bei $\delta = 25{,}9$ ppm zu erkennen (Anteil *ca.* 70 %). Zudem wird ein weiteres Singulett bei $\delta = 55{,}0$ ppm (Anteil *ca.* 30 %) beobachtet. Es lag die Vermutung nahe, dass das Signal bei 25,9 ppm dem Komplex $[AuCl(Cy_2PH)]$ (**3**) zuzuordnen ist. Da diese Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben wurde, präparierten wir diesen Komplex durch gezielte Reaktion von [AuCl(tht)] mit Cy_2PH (Molverhältnis 1 : 1) in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Es zeigte sich, dass der so gezielt synthetisierte Komplex **3** im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 25{,}9$ ppm (CD_2Cl_2, 162 MHz) aufweist. Damit konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsbedingungen der Titelreaktion nicht in analoger Weise auf das sekundäre Phosphan Cy_2PH übertragbar sind. Wir vermuten gegenwärtig, dass das Signal bei $\delta = 55{,}0$ ppm dem Komplexkation $[Au(Cy_2PH)_2]^+$ zuzuordnen ist. Der Beweis dafür steht noch aus, da es bisher noch nicht gelang, die beiden Verbindungen aus dem Reaktions-

ansatz zu trennen, um geeignete Kristalle für eine Strukturanalyse zu erhalten. Die Zuordnung des Signals bei 55,0 ppm zur Spezies $[Au(Cy_2PH)_2]^+$ erscheint jedoch insofern plausibel, da generell für den Komplextyp [AuCl(L)] (L = Phosphan) $\delta(^{31}P)$-Werte bei höherem Feld beobachtet werden, als es für den entsprechenden Komplextyp $[Au(L)_2]^+$ mit denselben P-Donorliganden beobachtet wird. Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen. So fanden wir für die beiden Verbindungen $[AuCl(Ph_3PNPPh_2)]$ und $[Au(Ph_3PNPPh_2)_2]Cl$ die $\delta(^{31}P)$-Werte von 47,3 bzw. 67,3 ppm (CD_2Cl_2) für die koordinierten P-Atome [8]. Die Molekülstrukturen wurden in beiden Fällen durch Kristallstrukturanalyse gesichert. Für die Verbindungen $[AuCl(PPh_3)]$ und $[Au(PPh_3)_2]Cl$ wurden $\delta(^{31}P)$-Werte von 33,0 bzw. 39,0 ppm ($CDCl_3$) berichtet [9]. Schließlich lässt sich dieser Trend auch an den beiden hier beschriebenen Verbindungen **1** und **2** bestätigen. Gegenwärtig ergeben sich erste Hinweise darauf, dass die NMR-Spektren der Verbindung **2** in Lösung einer temperaturabhängigen Dynamik unterliegen (vgl. ^{1}H-NMR-Daten von **2** im Text), die zudem noch von der Natur der anwesenden Anionen beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang ist für die Zukunft eine breit angelegte NMR-Studie geplant.

*Kristall- und Molekülstruktur des Komplexsalzes **2***

Die Röntgenstrukturanalyse an der Verbindung **2** ergab, dass Kristalle dieses Komplexsalzes zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gehören. Dabei wurden drei symmetrie-unabhängige Molekülkationen $[Au(^tBu_2PH)_2]^+$ pro asymmetrischer Einheit gefunden. Ein Blick auf die Molekülstruktur eines der drei symmetrieunabhängigen Moleküle ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Molekülstruktur des Komplexkations von **2** ist eng verwandt zu ähnlich strukturierten Bis(phosphan)gold(I)-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden. Ausgewählte Bindungsparameter von $[Au(^tBu_3P)_2]^+$ [10] stimmen mit den entsprechenden im Kation von **2** überein. Für **2** sind einige Strukturparameter in der Legende zu Abb. 1 enthalten, für $[Au(^tBu_3P)_2]^+$ sind Au(1)–P(1) 2,323(2), Au(1)–P(2) 2,321(2) Å und P(1)–Au(1)–P(2) 180° [10]. Ebenso wird eine gute Übereinstimmung mit den Bindungsparametern von $[Au(Mes_3P)_2]^+$ (Mes = mesityl) [11] gefunden: $Au-P = 2{,}3525(10)$ Å und $P-Au-P'$ 179,72(7)°. Das sterisch anspruchsvolle Phosphan Ad_2BnP (Ad = 1-Adamantyl, Bn = Benzyl) im strukturanalogen Kation $[Au(Ad_2BnP)_2]^+$ [12] zeigte folgende Bindungsparameter: $Au(1)-P(1) = 2{,}3348(9)$ Å und $P(1)-Au(1)-P(1)'$ 180°. In einer jüngeren Arbeit zu kristallstrukturanalytischen Untersuchungen am Komplexkation $[Au(Bn_3P)_2]^+$ wird auf eine Vielzahl von Referenzen zu Bindungsparametern in linearen, zweifach koordinierten Gold(I)-Komplexen verwiesen [13].

Die beiden linear koordinierten Phosphanliganden nehmen im Festkörper eine *syn*-Konformation ein, was am besten an der Position der beiden PH-Funktionen zueinander erkennbar ist. Die Konformation entlang der Achse $P(1)-Au(1)-P(2)$ ist auch anschaulich in der Abbildung 1 zu erkennen. Das entsprechende Stereoisomer mit *anti*-Konformation wurde nicht beobachtet. Diese Art der Konformationsisomerie in Komplexen mit *trans*-ständigen $^tBu_2PH$-Liganden wurde beispielsweise auch schon in Pt(II)-Komplexen diskutiert [14].

Im Festkörper wurde für die Verbindung **2** das Dihalogenid-Ion $[HCl_2]^-$ als Gegenion identifiziert, wobei die Wasserstoffatome zwischen den Chloridionen nicht lokalisiert werden konnten. Die Abstände

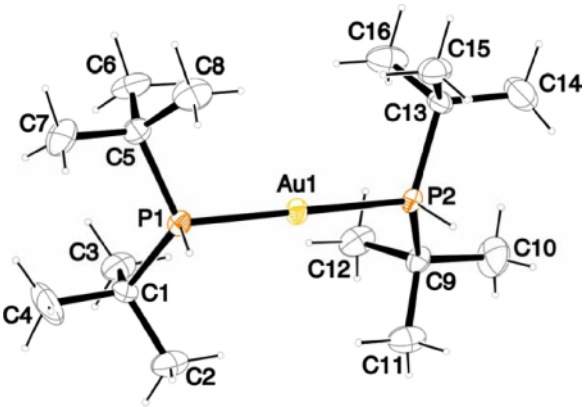

Abbildung 1 (Farbe online). Festkörperstruktur eines der drei unabhängigen Molekülkationen von **2** in der asymmetrischen Einheit (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%; H-Atome als Kugeln mit willkürlichem Radius). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au(1) – P(1) 2,311(2), Au(1) – P(2) 2,309(2), P(1) – C(1) 1,842(9), P(1) – C(5) 1,856(9), P(2) – C(9) 1,857(9), P(2) – C(13) 1,858(8), P(1) – H(1) 1,2251, P(2) – H(2) 1,2020; P(1) – Au(1) – P(2) 177,93(8), Au(1) – P(1) – C(1) 110,2(3), Au(1) – P(1) – C(5) 111,5(3), Au(1) – P(2) – C(9) 110,9(3), Au(1) – P(2) – C(13) 111.5 (3), C(1) – P(1) – C(5) 118,2(4), C(9) – P(2) – C(13) 118,2(4).

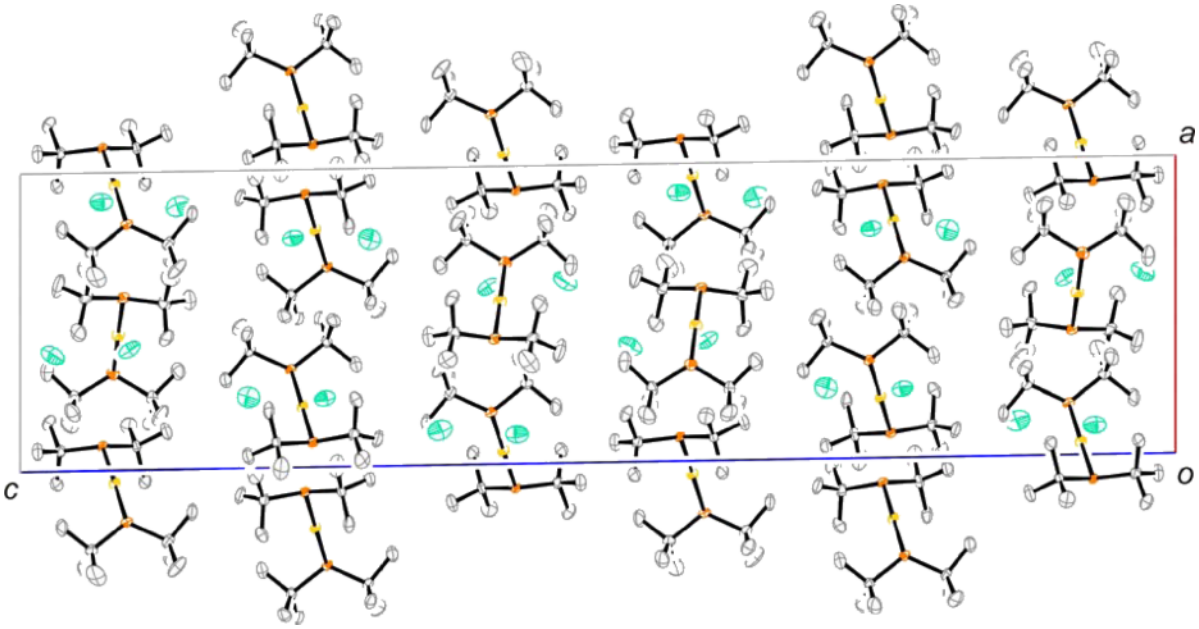

Abbildung 2 (Farbe online). Kristallstruktur von **2**. Darstellung der Elementarzelle mit Blick entlang [010]. (Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.)

zwischen den Chloridionen in den drei Paaren sind jedoch so kurz [Cl(1)···Cl(2), 3,131(5) Å; Cl(3)···Cl(4), 3,110(5) Å; Cl(5)···Cl(6), 3,121(6) Å], dass im Kristallverband zweifelsfrei die Gegenionen $[HCl_2]^-$ vorliegen. In zwei neueren Arbeiten, in denen die Kristallstrukturanalyse die Bestimmung der Position des Protons in den Dichlorido-Ionen erlaubte, wurden in guter Übereinstimmung Cl···Cl-Abstände von 3,116 Å (173 K) [15] bzw. 3,081 Å (188 K) [16] ermittelt. Der mittlere Abstand der Chlorid-Ionen in **2** beträgt 3,121 Å und stimmt auch gut mit theoretischen Berechnungen für das Anion HCl_2^- überein [17]. Eine Ansicht der Anordnung von Kationen und Anionen im Kristall mit Blick auf die Elementarzelle ist in Abbildung 2 gezeigt.

In Gold(I)-Verbindungen ist häufig die Frage nach aurophilen Gold-Gold-Wechselwirkungen zu stellen [18]. Aufgrund der gefundenen langen Abstände Au···Au im Kristallverband der Verbindung **2** – der kürzeste Abstand ist größer als 7,92 Å – können derartige Wechselwirkungen allerdings mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre als Schutzgas unter Verwendung von Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Der Komplex [AuCl(tht)] wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt [19]. Chemikalien (ABCR) wurden kommerziell erworben. Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Jeol Eclipse 270 bzw. Jeol EX 400 erhalten (^{1}H: 270 bzw. 400 MHz, Referenz TMS; $^{31}P\{^1H\}$: 109 bzw. 162 MHz, Referenz externe 85 %-ige H_3PO_4). Elementaranalysen (C, H, Cl) wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie der LMU München ausgeführt.

Synthese von $[Au(^tBu_2PH)_2][HCl_2]$ (2)

Zu 358 mg (1 mmol) $H[AuCl_4]\cdot H_2O$ in 20 mL Dichlormethan wurden 438 mg (3 mmol, 0,55 mL) $^tBu_2PH$ gegeben. Nach Zugabe des Phosphans resultierte innerhalb von kurzer Zeit eine klare farblose Lösung. Die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne entfernt. Der Rückstand wurde in *ca.* 2 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 30 mL Diethylether überschichtet. Dabei bildeten sich über Nacht große farblose Kristallblöcke von **2** (Ausbeute: 443 mg, 79 %). – $^{31}P\{^1H\}$ NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 62{,}7$ (s). – ^{1}H NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7{,}80$ (s, sehr breit, 1H, HCl_2^-, überlagert mit dem Signal der zwei PH-Gruppen), 1,42 (d, 36H, $^3J_{PH} = 14{,}9$ Hz, t-C_4H_9) – $C_{16}H_{39}AuCl_2P_2$

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **2**.

Summenformel	$C_{16}H_{39}AuCl_2P_2$
M_r	561,300
Kristallgröße [mm^3]	$0{,}30 \times 0{,}24 \times 0.09$
Temperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	12,0805(3)
b [Å]	12,3729(3)
c [Å]	46,7506(13)
β [°]	90,948(2)
V [Å^3]	6986,9(3)
Z	12
D_{ber} [g cm^{-3}]	1,60
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	6,7
F(000) [e]	3336
θ-Bereich für Datensammlung [°]	4,16 – 26,37
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 14$, $-58 \leq l \leq 58$
Gemessene/unabhängige Reflexe	51015/14223
R_{int}	0,0427
Verfeinerte Parameter	610
R_1 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0569
wR_2 (alle Reflexe)	0,1263
S	1,094
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min), eÅ^{-3}	6,85/ – 2,94

(561,31): ber. C 34,24, H 7,00, Cl 12,63; gef. C 34,36, H 6,91, Cl 12,46.

*Präparation einer Lösung von [AuCl(Cy$_2$PH)] (**3**)*

Zu 321 mg (1 mmol) [AuCl(tht)] in 20 mL Dichlormethan wurden 198 mg (1 mmol, 0,20 mL) Cy_2PH gegeben. Es bildete sich rasch eine klare farblose Lösung, die eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Untersuchung der Lösung durch $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie zeigte ausschließlich ein Signal bei $\delta = 25{,}9$ (s). (Das nicht koordinierte Cy_2PH sollte ein Singulett bei *ca.* $\delta = -27{,}0$ ppm zeigen, das nicht mehr detektiert werden konnte.)

Umsetzung von H[AuCl$_4$]·H$_2$O mit Cy$_2$PH

Zu 358 mg (1 mmol) $H[AuCl_4]\cdot H_2O$ in 20 mL Dichlormethan wurden 595 mg (3 mmol, 0,60 mL) Cy_2PH gegeben. Nach Zugabe des Phosphans resultierte schnell eine klare farblose Lösung. Ein $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte bei Raumtemperatur zwei Signale bei $\delta = 55{,}0$ (s, Anteil *ca.* 30 %) und $\delta = 25{,}9$ (s, Anteil *ca.* 70 %).

Röntgenstrukturanalyse

Für die Kristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle von **2** wurden durch Überschichtung einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Oxford XCalibur Diffraktometer unter Verwendung von MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}71073$ Å) gesammelt. Die Daten wurden mit numerisierten Methoden absorptionskorrigiert (X-RED) [20] und die Kristallgestalt optimiert (X-SHAPE) [21]. Die stärkste verbliebene Restelektronendichte ist 1,33 Å von Au3 entfernt und konnte auch mit anderen Methoden zur Absorptionskorrektur nicht verringert werden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR 97) [22] und mit der vollen Matrix gegen F^2 (SHELXL-97) [23] mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nicht-Wasserstoffatome verfeinert. Die Wasserstoffatome der Dihalogenid-Ionen $[HCl_2]^-$ konnten nicht lokalisiert werden und wurden nicht mit in die Verfeinerung einbezogen. Kristallstrukturdaten und Einzelheiten der Datensammlung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

CCDC 860514 (**2**) enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Die Autoren danken dem Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn C. Thöne danken wir für das Sammeln der Röntgenbeugungsdaten und hilfreiche Diskussion.

[1] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 107.

[2] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 43.

[3] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2593.

[4] H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 23.

[5] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1503.

[6] J. Vicente, M. T. Chicote, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4960.

[7] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 4579.

[8] H.-C. Böttcher, K. Lux, M. Kidik, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 353.

[9] P. F. Barron, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. Oddy, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1545.

[10] E. Zeller, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1243.

[11] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.

[12] U. Monkowius, M. Zabel, H. Yersin, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 409.

[13] E. W. Ainscough, G. A. Bowmaker, A. M. Brodie, G. H. Freeman, J. V. Hanna, P. C. Healy, W. T. Robinson, B. W. Skelton, M. E. Smith, A. N. Sobolev, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2044 und dort zitierte Literatur.

[14] R. Giannandrea, P. Mastrorilli, M. Palma, F. P. Fanizzi, U. Englert, C. F. Nobile, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2573.

[15] E. L. Norton, K. L. S. Szekely, J. W. Dube, P. G. Bomben, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1196.

[16] S. E. Denmark, B. M. Eklov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 234.

[17] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3605.

[18] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370.

[19] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85.

[20] X-RED (rev. 1.09), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1997**.

[21] X-SHAPE (rev. 1.09), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1997**.

[22] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement; see: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.

[23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. See also: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.