

# Tetrazinn(II)- und Bariumtrizinn(II)-tetrakis[ $\mu_3$ -tri-*tert*-butylsilylphosphandiid]-Verbindungen mit einem Tetrametallatetraphosphacuban-Gerüst

Tetratin(II) and Barium Tritin(II) Tetrakis[ $\mu_3$ -tri-*tert*-butylsilylphosphandiide] Compounds with a Tetrametallatetraphosphacubane Core

Matthias Westerhausen<sup>a,\*</sup>, Mathias Krofta<sup>a</sup>, Nils Wiberg<sup>a</sup>, Jörg Knizek<sup>a</sup>, Heinrich Nöth<sup>a</sup>, Arno Pfitzner<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München

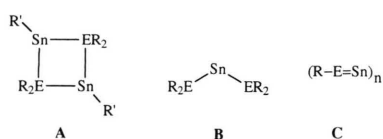
<sup>b</sup> Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Siegen, D-57068 Siegen

Z. Naturforsch. **53 b**, 1489–1493 (1998); eingegangen am 3. Juli 1998

Arene Complexes, Barium, Heterocubanes, Phosphorus, Tin

The metalation of tri-*tert*-butylsilylphosphane with bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene yields nearly quantitatively the tetrameric tin(II) tri-*tert*-butylsilylphosphandiide with a central  $\text{Sn}_4\text{P}_4$  cubane moiety. Barium bis[tri-*tert*-butylsilylphosphanide] is accessible *via* the reaction of tri-*tert*-butylsilylphosphane with barium bis[bis(trimethylsilyl)amide] in the molar ratio 2:1. This phosphanide reacts with bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene to give barium tritin(II) tetrakis[ $\mu_3$ -tri-*tert*-butylsilylphosphandiide]. Crystallographic data of **1**:  $P 2_1 2_1 2_1$ ,  $T = 193 \text{ K}$ ,  $a = 1532.6(3)$ ,  $b = 2120.2(4)$ ,  $c = 2194.0(5) \text{ pm}$ ,  $V = 7.129(3) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0360$  (9132 observed data [ $I > 2\sigma(I)$ ]),  $wR2 = 0.1064$  (all data); crystallographic data of **3**:  $P 2_1/c$ ,  $T = 193 \text{ K}$ ,  $a = 1927.35(1)$ ,  $b = 1799.27(2)$ ,  $c = 2201.35(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 93.010(1)^\circ$ ,  $V = 7.6234(1) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0321$  (11993 observed data [ $I > 2\sigma(I)$ ]),  $wR2 = 0.0772$  (all data).

Vor über zwanzig Jahren isolierten du Mont und Kroth dimeres Bis[di-*tert*-butylphosphanyl]stannylene vom Typ **A** (Schema 1) mit einem zentralen  $\text{Sn}_2\text{P}_2$ -Cyclus [1]. Die erste strukturelle Charakterisierung eines Bis(phosphanyl)stannylen gelang Buhro und Mitarbeitern [2] beim dimeren Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylene, das in der *cis*-Konfiguration kristallisiert. Das homologe Bis(arsanyl)stannylene liegt isotyp vor [3]. Im dimeren, zentrosymmetrischen *trans*-Chloro[di(*tert*-butyl)arsanyl]stannylene [4] beobachtet man im Gegensatz zu den homoleptischen Derivaten einen planaren  $\text{Sn}_2\text{As}_2$ -Cyclus. Eine weitere Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Silylreste erlaubt die Isolierung monomere Bis(phosphanyl)- und Bis(arsanyl)stannylene vom Typ **B** [5]. An die schweren Erdalkalimetalle koordinierte Zinn(II)-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]-Anionen eliminieren bei Zugabe von Lewis-Basen wie Tetrahydrofuran



Schema 1.

Tris(trimethylsilyl)phosphan [6], wodurch in mäßiger Ausbeute Bis[tris(tetrahydrofuran)calcium]-dizinn(II)-tetrakis( $\mu_3$ -trimethylsilylphosphandiid) mit einem Dicalcia-distanna-tetraphosphaheterocuban-Gerüst isolierbar ist. Der Nachweis von homoleptischen Zinn(II)-trimethylsilylphosphandiiden vom Typ **C** mißlang jedoch. Ein homometalliches, hexameres Phosphandiid von Zinn(II) [7] ist erst seit einem Jahr bekannt, obwohl gelbes Tetra(*tert*-butyliminostannylene) mit einem Tetraazetatetraplastannacuban-Gerüst bereits vor zwanzig Jahren isoliert wurde [8]. Die Umsetzung dieses Iminostannylen mit Lithium-naphthylamid führt zur Bildung eines verzerrten Tetrametallatetraaza-Cubanpolyeders des Typs  $\text{LiSn}_3\text{N}_4$  [9].

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Westerhausen; Fax: +49(0)89-5902-578; e-mail: maw@anorg.chemie.uni-muenchen.de.



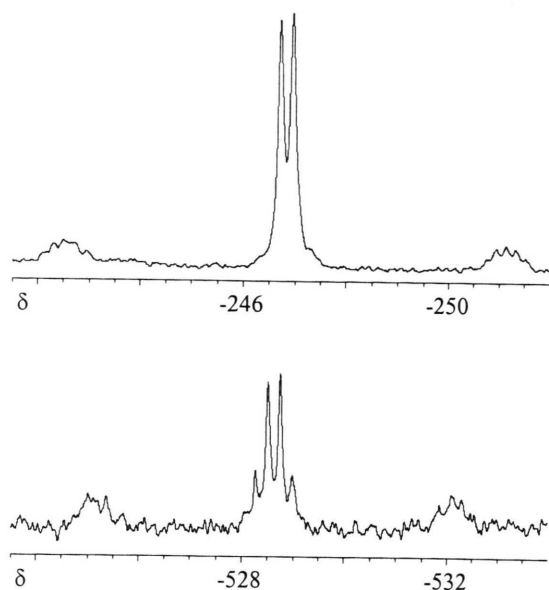
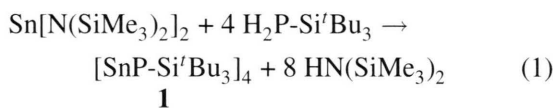


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3**. Oben ist das Signal der an das Bariumatom gebundenen Phosphoratom dargestellt, unten dasjenige des an drei Zinnatome gebundenen P-Atoms (Lösungsmittel: Toluol, 30°C, 109.34 MHz).

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese

Der sterisch anspruchsvolle Tri-*tert*-butylsilyl-Rest ist schon häufig zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Moleküle verwendet worden [10]. So führt die Metallierung von Tri-*tert*-butylsilylphosphan [11] mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen [12] entsprechend Gl. (1) quantitativ zur Bildung von rotem Tetrakis[zinn(II)- $\mu_3$ -tri-*tert*-butylsilylphosphandiid] **1**, das sich aus Toluol in Form von wohlausgebildeten Quadern abscheidet.



Durch den formalen Ersatz eines Zinnatoms durch ein Bariumatom läßt sich erstmals ein Baria-tristanna-tetraphosphacuban isolieren. Präparativ geht man vom nicht isolierten Barium-bis[tri-*tert*-butylsilylphosphanid] **2** aus, das aus Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und zwei Äquivalenten Tris(*tert*-butyl)silylphosphan leicht zugänglich ist und entsprechend Gl. (2) mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen umgesetzt wird. Dabei wirkt das Stannylen als

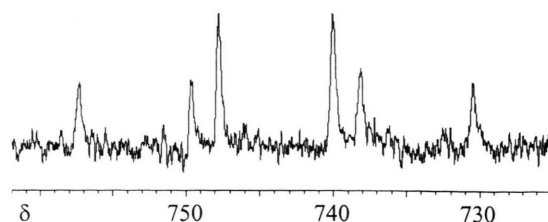
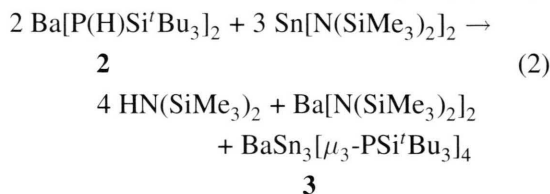


Abb. 2.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** (Lösungsmittel: Toluol, 30°C, 100.79 MHz).

Metallierungsreagenz (Bildung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan) und führt in einer Metathesereaktion zu Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid].



Die Bildung von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  im Molverhältnis 4:1 läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Aus der entstehenden roten Lösung kristallisiert ( $\eta^6$ -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[ $\mu_3$ -tri-*tert*-butylsilylphosphandiid] **3** in Form bernsteinfarbener Nadeln. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegt das Vorhandensein von Toluol in der kristallinen Verbindung. Dabei tritt das Toluolmolekül  $\eta^6$ -gebunden am Bariumatom auf, ein für Erdalkalimetalle ungewöhnlicher Arenkomplex.

### NMR-Spektroskopie

Auf die Isolierung der aus Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und zwei Äquivalenten Tri-*tert*-butylsilylphosphan leicht zugänglichen und in Toluol schwerlöslichen Verbindung **2** wurde verzichtet. Sie zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -242$  ein breites Signal mit einer Halbhöhenbreite von 60 Hz. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz des Heterocubans **1** ist mit  $\delta = -452.1$  stark zu hohem Feld verschoben, ähnlich wie auch die Resonanzen des von Driess *et al.* beschriebenen Hexazinn(II)-hexakis[ $\mu_3$ -tri(*iso*-propyl)silylphosphandiids] [7]. Der Ersatz eines Zinnatoms in **1** durch ein Bariumatom in **3** führt zu einem weiteren Abschirmungsgewinn des an drei Zinnatome gebundenen Phosphoratoms [ $\delta = -528.6$ ], während die drei an das Bariumatom gebundenen P-Atome chemische Verschiebungen von  $\delta = -246.8$  im Bereich anderer Phosphanide der

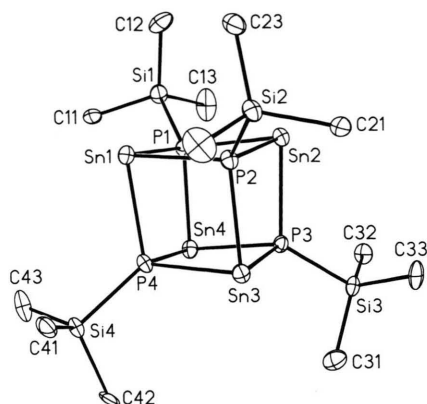


Abb. 3. Molekülstruktur und Numerierungsschema von **1**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und mittlere Bindungswinkel [°]: Sn1-P1 264.7(3), Sn1-P2 265.2(3), Sn1-P4 266.1(4), Sn2-P1 264.8(3), Sn2-P2 264.9(3), Sn2-P3 265.7(3), Sn3-P2 265.3(2), Sn3-P3 264.8(2), Sn3-P4 264.6(3), Sn4-P1 265.8(2), Sn4-P3 265.0(2), Sn4-P4 264.7(2); Sn-P-Sn 96.83, P-Sn-P 82.73.

Erdalkalimetalle zeigen [13]. Man beobachtet eine  $^2J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante von 26 Hz, während Buhro und Mitarbeiter [2] weder im *trans*- noch im *cis*-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylene eine  $^2J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung zwischen terminalen und verbrückenden Phosphoratomen fanden. Abb. 1 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3**, wobei die Satelliten den M- bzw. M'-Teil eines Spektrentyps  $\text{AM}_2\text{M}'\text{X}$  darstellen. Der im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtbare X-Teil (Abb. 2) weist eine Aufspaltung in Dubletts von Triplets auf, wobei eine  $^3J(\text{P},\text{Sn})$ -Kopplung nicht erkennbar ist.

### Molekülstrukturen

Die Molekülstrukturen von **1** (Abb. 3) und **3** (Abb. 4) zeigen eine große Ähnlichkeit der Heterocuban-Einheiten. Die Substitution eines Zinn(II)atoms durch ein ( $\eta^6$ -Toluol)barium-Fragment beeinflusst das verbleibende  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ -Fragment nur wenig (Abb. 5). In beiden Verbindungen beobachtet man Sn-P-Bindungslängen von etwa 265 pm. Dieser formale Ersatz von Sn(II) in **1** durch Ba in **3** beeinflusst die Sn-P-Sn-Bindungswinkel nur geringfügig, führt aber zu einer schwachen Aufweitung der P-Sn-P-Winkel. Im Tetrastanna-tetraphosphacuban **1** beobachtet man lange P-Si-

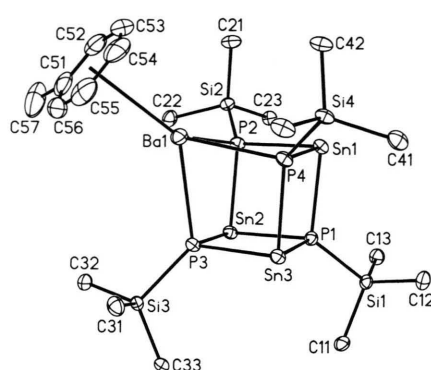


Abb. 4. Molekülstruktur und Numerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome und der Methylgruppen der *tert*-Butylreste verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-P2 304.95(9), Ba1-P3 304.9(1), Ba1-P4 304.32(9), Sn1-P1 264.2(1), Sn1-P2 263.01(9), Sn1-P4 263.38(9), Sn2-P1 264.94(9), Sn2-P2 264.3(1), Sn2-P3 263.04(9), Sn3-P1 265.13(9), Sn3-P3 265.01(9), Sn3-P4 262.3(1). Mittlere Bindungswinkel [°]: P-Ba-P 74.96, P1-Sn-P 84.44,  $\text{P}_{\text{Ba}}\text{-Sn-P}_{\text{Ba}}$  89.45, Sn-P1-Sn 95.19, Sn-P-Ba 96.95, Sn-P $_{\text{Ba}}$ -Sn 95.78.

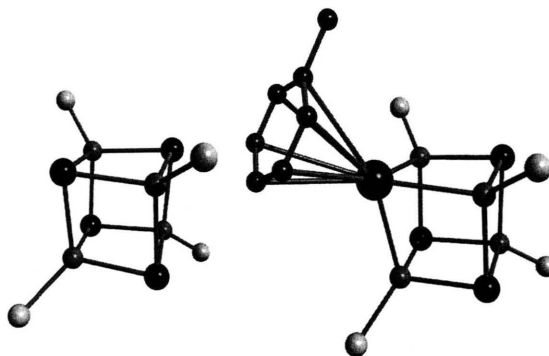


Abb. 5. Vergleich der Tetrametallatetraphosphacuban-Gerüste von **1** (links) und **3** (rechts). Die Atome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt. Mit Ausnahme des an das Bariumatom koordinierten Toluol-Moleküls wurde auf die Wiedergabe der Kohlenstoffatome verzichtet.

Bindungen von 226.5 pm, während man in **3** bei den zum Bariumatom benachbarten P-Si-Einheiten Abstände von 223.3 pm findet. Das an drei Zinnatome gebundene P1-Si1-Fragment weist eine Bindungslänge von 225.8 pm auf.

Die Ba-P-Abstände von 304.7 pm sind ungewöhnlich klein. Barium-bis(phosphanide) weisen gewöhnlich Ba-P-Bindungslängen zwischen 315 und 333 pm auf [6, 14]. Die Ursache ist die niedrige

Koordinationszahl des Erdalkalimetallatoms, das seine Koordinationssphäre durch ein locker  $\eta^6$ -gebundenes Toluolmolekül vervollständigt. Die Ba-C-Bindungen liegen zwischen 336 und 348 pm, während in Metallocenen Ba-C-Abstände um 300 pm auftreten [15]. Solche Arenkomplexe sind für Erdalkalimetalle sehr ungewöhnlich, aber es gibt vergleichbare Komplexe von Verbindungen der schweren Alkalimetalle wie beispielsweise von  $\text{MSi}(\text{SiMe}_3)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [16a],  $\text{KSn}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$  [16b] und  $\text{KSi}^t\text{Bu}_3$  [16c].

### Experimenteller Teil

#### Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt, alle Lösemittel nach herkömmlichen Verfahren getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die deuterierten Lösemittel wurden entgast und mit Stickstoff gesättigt.

#### Tetrazinn(II)tetrakis[ $\mu_3$ -tri-tert-butylsilylphosphandiid] **1**

In 5 ml Toluol wurden 0.163 g (0.70 mmol) Tri-tert-butylsilylphosphan mit 0.352 g (0.80 mmol) Bis[bis(trimethyl)amino]stannylen versetzt und 3 h auf 100°C erhitzt. Der Ansatz färbte sich zunächst hellrot und schließlich dunkelrot. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich **1** in Form von wohl ausgebildeten, dunkelroten Quadern ab. Ausbeute: 0.248 g (0.17 mmol) 95%. Schmp. 269°C (Zers.). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 1.37$  [ $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ]. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = -452.1$  [ $\text{PSi}^t\text{Bu}_3$ ]. -  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 1234.3$  [qd,  $^1J(\text{Sn},\text{P}) = 766$  Hz,  $^3J(\text{Sn},\text{P}) = 84$  Hz]. - IR (Nujol, CsBr-Scheiben,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1262$  m, 1179 m, 1099 m, 1010 s, 931 m, 817 vs, 726 w, 694 w, 608 s, 558 vs, 495 vs, 457 m, 415 w, 388 w, 306 s.

#### Elementaranalyse für $\text{Sn}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}$

Ber. C 41.28 H 7.80 %,

Gef. C 41.71 H 8.28 %.

Einkristallstrukturanalyse [17]:  $\text{C}_{55}\text{H}_{116}\text{P}_4\text{Si}_4\text{Sn}_4$ :  $M_r = 1488.48$ , Kristallabmessungen:  $1.0 \times 0.6 \times 0.5$   $\text{mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P 2_12_12_1$ ,  $T = 193$  K,  $a = 1532.6(3)$ ,  $b = 2120.2(4)$ ,  $c = 2194.0(5)$  pm,  $V = 7.129(3)$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.387$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.572$   $\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3048$ , Diffraktometer mit Flächenzähler vom Typ STOE-IPDS,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm), 61526 gemessene Reflexe, 13501 unabhängige Daten, 605 Parameter, numerische Absorptionskorrektur ( $A_{\text{min}}/A_{\text{max}} = 0.543/0.872$ ). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 [18] gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome nach dem Reitermodell berücksichtigt.

Die Verfeinerung konvergierte bei  $R_1 = 0.0360$  für 9132 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ] und  $wR2 = 0.1064$  für alle Daten.  $\text{GOF}(F^2) = 0.920$ , Restelektronendichte 756/-725  $\text{e nm}^{-3}$ .

#### ( $\eta^6$ -Toluol)bariumtrizinn(II)-tetrakis[ $\mu_3$ -tri-tert-butylsilylphosphandiid] **3**

46 mg (0.10 mmol) Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 1 ml Toluol wurden mit 51 mg (0.22 mmol) Tri-tert-butylsilylphosphan versetzt. In 15 min bildete sich eine beigefarbene Trübung von **2**, die sich nach Zugabe von 75 mg (0.17 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen und Erhitzen in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle (100°C, 3.5 h) auflöste, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Bei 4°C kristallisierte hydrolyse- und oxidationsempfindliches ( $\eta^6$ -Toluol)barium-trizinn(II)-tetrakis[ $\mu_3$ -tri-tert-butylsilylphosphandiid] **3** · Toluol in Form bernsteinfarbener Nadeln, während die ebenfalls gebildeten Verbindungen Tetrakis[zinn(II)- $\mu_3$ -tri-tert-butylsilylphosphandiid] und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Lösung blieben. Ausbeute: 46 mg (0.03 mmol) 58%. Schmp. 293°C (Zers.). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 1.31$  [ $\text{BaSn}_2\text{P}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_3$ ], 1.34 [ $\text{Sn}_3\text{P}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_3$ ]. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = -246.8$  [d,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 26$  Hz,  $\text{BaSn}_2(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_3$ ], -528.6 [q,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 26$  Hz,  $\text{Sn}_3(\text{PSi}^t\text{Bu}_3)_3$ ]. -  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol):  $\delta = 743.9$  [dt,  $^1J(\text{Sn},\text{P}) = 774$  Hz,  $^1J(\text{Sn},\text{P}) = 967$  Hz]. - IR (Nujol, CsBr-Scheiben,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1262$  vw, 1179 v, 1064 m, 1011 s, 933 m, 816 vs, 749 m, 728 m, 695 m, 628 m, 603 m, 562 s, 501 vs, 465 m, 457 m.

#### Elementaranalyse für toluolfreies **3**, $\text{BaSn}_3\text{P}_4\text{Si}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}$

Ber. C 40.74 H 7.69 %,

Gef. C 40.73 H 7.68 %.

Einkristallstrukturanalyse [17]:  $\text{C}_{62}\text{H}_{124}\text{BaP}_4\text{Si}_4\text{Sn}_3$ :  $M_r = 1599.26$ , Kristallabmessungen:  $0.24 \times 0.22 \times 0.16$   $\text{mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ ,  $T = 193$  K,  $a = 1927.35(1)$ ,  $b = 1799.27(2)$ ,  $c = 2201.35(2)$  pm,  $\beta = 93.010(1)^\circ$ ,  $V = 7.6234(1)$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.393$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.661$   $\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3272$ , Diffraktometer Siemens P4 mit SMART-CCD-Flächenzähler,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm), 43963 gemessene Reflexe, 15233 unabhängige Daten, 667 Parameter, Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ( $A_{\text{min}}/A_{\text{max}} = 0.691/0.777$ ). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 [18] gegen  $F^2$ -Werte verfeinert. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome nach dem Reitermodell berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R_1 = 0.0321$  für 11993 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ] und  $wR2 = 0.0772$  für alle Daten.  $\text{GOF}(F^2) = 1.142$ , Restelektronendichte 2275/-1329  $\text{e nm}^{-3}$  in der Nähe des Bariumatoms.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. H.-W. Lerner für viele praktische Ratschläge.

- 
- [1] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angew. Chem.* **89**, 832 (1977).
- [2] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 160 (1993).
- [3] M. Westerhausen, M. M. Enzelberger, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **491**, 83 (1995).
- [4] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, W.-W. du Mont, *Polyhedron* **7**, 1317 (1988).
- [5] M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **107**, 1746 (1995); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1614 (1995).
- [6] M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 877 (1995); M. Westerhausen, M. Schwarz, *ibid* **622**, 903 (1996).
- [7] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **109**, 1982 (1997); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36**, 1894 (1997).
- [8] a) M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* **112**, 2581 (1979);  
b) M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1054 (1983);  
siehe auch: c) M. Veith, *Angew. Chem.* **99**, 1 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1. (1987);  
d) M. Veith, *Chem. Rev.* **90**, 3 (1990);  
e) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **31**, 269 (1990).
- [9] R. E. Allan, M. A. Beswick, N. L. Cromhout, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Trevithick, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1501.
- [10] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **163**, 217 (1997).
- [11] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833; siehe auch: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **124**, 93 (1991).
- [12] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895;  
b) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004;  
c) A. Schäfer, M. Weidenbruch in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, Bd. 2, p. 280, Thieme, Stuttgart (1996).
- [13] a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **2**, 89 (1997);  
b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, in press.
- [14] a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **463**, 51 (1993);  
b) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **35**, 2421 (1996);  
c) M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **129**, 1035 (1996).
- [15] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **9**, 1345 (1990);  
b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **93**, 1023 (1993).
- [16] a) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **619**, 1777 (1993); K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **3**, 1418 (1997);  
b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 554;  
c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **542**, 1 (1997).
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen [Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de], unter den Hinterlegungsnummern CSD-408722 für **1** und CSD-408723 für **3** angefordert werden.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen (1993); *SHELXL-97*, Universität Göttingen (1997).