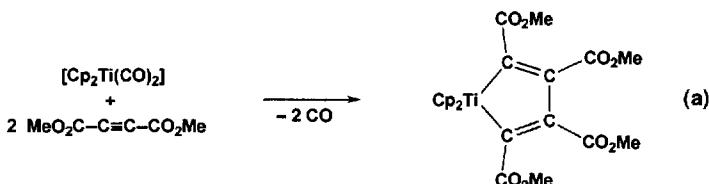


- [7] a) T. Yamada, K. Takahashi, K. Kato, T. Takai, S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 641–644; b) S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7557–7560; c) M. Hamamoto, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6421–6425; d) K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, E. Shimotsuma, Y. Hishiyama, Y. Ishii, *ibid.* **1994**, 59, 2915–2917.
- [8] Der Enantiomerenüberschüß des nach Chromatographie an Kieselgel zurückgewonnenen Ketons (46–75% Ausbeute) lag je nach Reaktionsbedingungen zwischen 10 und 30%. Zur absoluten Konfiguration von **1a**: G. Berti, B. Macchia, F. Macchia, L. Monti, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3371–3375. Zur Konfigurationsbestimmung von **2a** wurde (*S*)-**1a** mit *meta*-Chlorperbenzoësäure oxidiert.
- [9] An der Cu<sup>II</sup>-katalysierten Oxygenierung von Carbonylverbindungen können Kupferenolate beteiligt sein: a) S.-J. Jin, P. K. Arora, L. M. Sayre, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3011–3018; b) L. M. Sayre, S.-J. Jin, *ibid.* **1984**, 49, 3498–3503.
- [10] Analoge Produkte wurden auch mit anderen Metallverbindungen erhalten: a) S. Ito, M. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1133–1135; b) T. Hiroo, M. Mori, Y. Ohshiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2399–2400; c) A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, M. Ziyad, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5663–5665.
- [11] Das aus einer Reaktion von **1a** mit **3e** in Toluol ohne Aldehyd isolierte **1a** (73% Ausbeute) war *R*-konfiguriert (8% ee).
- [12] Durchgeführt mit **3e** in Benzol; Inhibition durch freien Liganden **5a**.
- [13] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339–345.
- [14] a) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1173–1180; b) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmacher, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 717–726; c) C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 556–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 542–543; d) H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1993**, 12, 3485–3494.
- [15] a) S. L. Friess, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2571–2575; b) G. R. Krow in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 671–688.
- [16] Mit Peressigsäure (40proz. in verdünnter Essigsäure) wird *rac*-**1a** in 15 h in Gegenwart von 1 Mol-% (*S,S*)-**3b** in Benzol/Wasser unter Argon zum Lacton (*R*)-**2a** (46% Ausbeute) mit 21% ee oxidiert. Das isolierte Keton (*S*)-**1a** (36% Ausbeute) hat 21% ee.
- [17] Cu<sup>II</sup> katalysiert die Epoxidierung von Olefinen mit RCHO und O<sub>2</sub>: S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, N. Komiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 139–140.

xen<sup>[2]</sup>. Enthält das Edukt zusätzlich Carbonylgruppen, können aber auch diese an Stelle der zweiten Dreifachbindung mit dem Alkinmetallocenkomplex reagieren und Metalladihydrofuranen bilden<sup>[2]</sup>. Kürzlich haben wir über ein spezielles Beispiel, die Umsetzung der Alkinzirconocenkomplexe [Cp<sub>2</sub>Zr(L)-(Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)], L = THF (**I**)<sup>[3]</sup>, Pyridin (**II**)<sup>[4]</sup>, mit Aceton zum Zirconadihydrofuran [Cp<sub>2</sub>Zr–O–C(Me<sub>2</sub>)–C(SiMe<sub>3</sub>)=C(SiMe<sub>3</sub>)] **1**, berichtet<sup>[5]</sup>. Bei der Nutzung von ungesättigten Carbonsäureestern in der Synthese ist deshalb von entscheidender Bedeutung, ob die Carbonylgruppe von der Metallocen-Einheit toleriert oder in die Cyclisierung einbezogen wird<sup>[6]</sup>.

Über Modellumsetzungen von Metallocenen mit Acetylenedicarbonsäurediestern und deren ungewöhnlichen Verlauf soll hier berichtet werden.

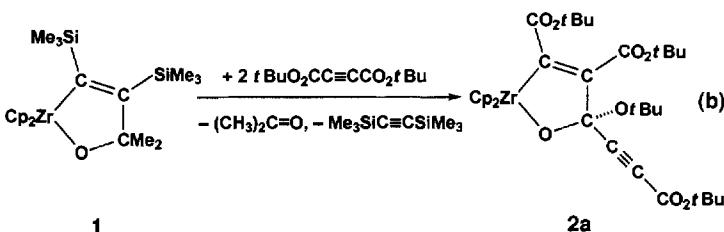
Im Falle des Titanocens ist die Reaktion mit dem Acetylenedicarbonsäuredimethylester bekannt<sup>[7]</sup>, bei der das erwartete Metallacyclopentadien gebildet wird [Gl. (a)].



Analoge Umsetzungen mit Zirconocen sind dagegen unbekannt.

Mit den kürzlich synthetisierten und strukturell charakterisierten Alkinzirconocenkomplexen **I**<sup>[3]</sup> und **II**<sup>[4]</sup> sowie dem reaktiven Zirconadihydrofuran **1**<sup>[5]</sup> liegen geeignete Vorstufen für die Generierung des für sich instabilen Zirconocens “Cp<sub>2</sub>Zr” (vgl. Lit.<sup>[2d]</sup>) vor. Dieses reagiert unter milden Bedingungen mit ausgewählten Acetylenedicarbonsäurediestern zu unerwarteten Produkten. Als am besten geeignet für die Umsetzungen mit den Dicarbonsäurediestern erwies sich das Dihydrofuran **1**.

Mit dem Acetylenedicarbonsäuredimethylester konnten in diesen Umsetzungen keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden. Bei der Einwirkung von Acetylenedicarbonsäure-*tert*-butylester auf **1** in *n*-Hexan werden Bis(trimethylsilyl)acetylen und Aceton abgespalten und die “Cp<sub>2</sub>Zr”-Einheit reagiert mit zwei Äquivalenten Acetylenedicarbonsäurediester. Dabei bildet sich nicht, wie z.B. mit Diphenylacetylen<sup>[8]</sup>, das erwartete substituierte Metallacyclopentadien, sondern das Zirconadihydrofuran **2a** durch Insertion einer Ester-Carbonylgruppe des zweiten Alkinmoleküls in eine Zr-C-Bindung [Gl. (b)]. **2a** kristalli-



siert aus *n*-Hexan in farblosen Prismen, die beim Erhitzen über 130 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.

## Ungewöhnliche Reaktionen von Acetylenedicarbonsäurediestern an Zirconocenkomplexen\*\*

Uwe Rosenthal\*, Andreas Ohff, Wolfgang Baumann, Rhett Kempe, Annegret Tillack und Vladimir V. Burlakov

In den präparativ vielfach genutzten Cyclisierungen ungesättigter Verbindungen an Metallocen-Fragmenten “Cp<sub>2</sub>M” mit M = Ti und Zr ist über Konkurrenzreaktionen zwischen funktionellen Gruppen und den Doppel- oder Dreifachbindungen kaum etwas bekannt. Ist im Edukt eine Dreifachbindung vorhanden, so entstehen durch deren Koordinierung an das Zentralatom zunächst Metallacyclopopenkomplexe<sup>[1]</sup>. Meist kommt es dann in einer Folgereaktion mit einer weiteren Dreifachbindung zur Bildung von Metallacyclopentadienkomple-

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Chem. A. Ohff, Dr. W. Baumann, Dr. R. Kempe, Dr. A. Tillack, Dr. V. V. Burlakov<sup>[+]</sup>  
Max-Planck-Gesellschaft

Arbeitsgruppe “Komplexkatalyse” an der Universität Rostock  
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock  
Telefax: Int. +381/4669369

[+] Ständige Adresse: Institut für elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften Moskau (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut für Organische Katalyseforschung gedankt.

Die Daten der NMR- und IR-spektroskopischen Charakterisierung von **2a** bestätigen die in Gleichung (b) wiedergegebene ungewöhnliche Reaktion des Zirconocens "Cp<sub>2</sub>Zr" mit dem Acetylendicarbonsäurediester im Verhältnis 1:2. Für die Kristallstrukturanalyse der Verbindung geeignete Kristalle konnten nur aus einem THF/n-Hexan-Gemisch erhalten werden<sup>[8]</sup>. In diesen Kristallen ist ein zusätzliches Lösungsmittelmolekül an **2a** koordiniert, d. h. es liegt das THF-Addukt **2b** vor. Die Struktur von **2b** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Das zentrale Strukturelement ist ein fast planarer Zirconadihydrofuranring. Am Zentralatom sind zwei Cp-Liganden und im Komplex **2b**, im Unterschied zu anderen Metalladihydrofuranen<sup>[5]</sup>, zusätzlich ein THF-Molekül koordiniert. Der THF-Ligand (Zr-O 2.451(7) Å) ist schwächer gebunden als im Komplex **I** oder in vergleichbaren Verbindungen (Zr-O 2.122-2.390 Å<sup>[3]</sup>).

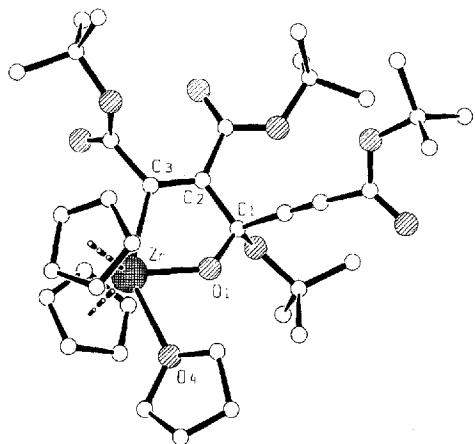
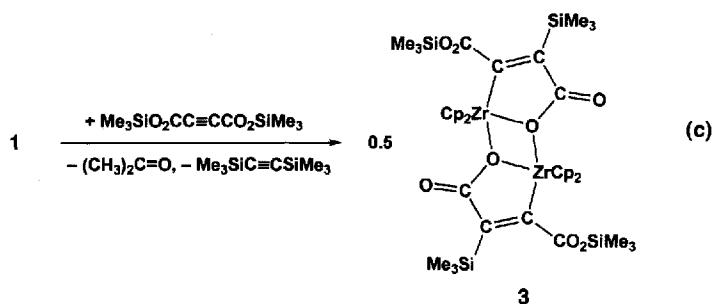


Abb. 1. Struktur von **2b**, dem THF-Addukt von **2a**, im Kristall, ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr-O1 2.002(6), Zr-C3 2.391(8), Zr-O4 2.451(7), O1-C1 1.374(10), C1-C2 1.502(12), C2-C3 1.304(12); O1-Zr-C3 70.9(3), C1-O1-Zr 128.4(5), O1-C1-C2 109.5(7), C1-C2-C3 117.4(8), Zr-C3-C2 112.9(6).

Ein wiederum völlig anderes Reaktionsprodukt bildet sich bei der Umsetzung von **1** mit dem Acetylendicarbonsäurebis(trimethylsilylester). Hier reagiert die Zirconocen-Einheit mit nur einem Alkinmolekül, und als Folge einer ungewöhnlichen 1,3-Wanderung einer Trimethylsilylgruppe von einem Sauerstoff- zu einem Kohlenstoffatom entsteht der dimere Zirconafuranonkomplex **3** [Gl. (c)]. **3** kristallisiert in farblosen Prismen, die beim Erhitzen über 175 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie sind unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.



Eine Reaktion des Zirconocens **1** mit dem Acetylendicarbonsäurebis(trimethylsilylester) im Verhältnis 1:1 und die Entstehung eines symmetrischen Komplexes werden durch die spektroskopischen Daten belegt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten die

Signale der Alkin-C-Atome bei  $\delta = 222.6$  (C<sub>a</sub>) und 138.2 (C<sub>b</sub>) auf, wobei letzteres wegen der Bindung zur SiMe<sub>3</sub>-Gruppe eine <sup>1</sup>J(Si,C)-Kopplung (64 Hz) zeigt. Ein weiterer Beleg für die unerwartete Stellung der Silylgruppe ist die Kopplung der SiMe<sub>3</sub>-Protonen mit dem C<sub>b</sub>-Atom ( $J \approx 1.5$  Hz) im C-H-gekoppelten NMR-Spektrum. Die <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen der beiden unterschiedlich gebundenen Silylgruppen sind deutlich verschieden ( $\delta = 21.7, -6.6$ ), wobei das Tieffeldsignal der CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-Einheit (freier Ester:  $\delta = 29.1$ ) und das Hochfeldsignal der sp<sup>2</sup>-C-SiMe<sub>3</sub>-Einheit zugeordnet werden kann.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3**<sup>[8]</sup> ergibt eine dimere Struktur, die in Abbildung 2 dargestellt ist. Das Molekül **3** ist C<sub>2</sub>-symmetrisch mit dem Symmetriezentrum im Mittelpunkt des viergliedrigen Zr-O-Zr-O-Ringes. Dieser Ring ist planar, und die O-Atome sind zugleich Teile fünfgliedriger Zirconafuranone. Jedes Zr-Zentrum ist durch die Schwerpunkte der Cp-Ringe und O1 in äquatorialer Position sowie durch O1 und C3 in axialer Position verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Diese Struktur von **3** ist vergleichbar mit der eines dimeren Zirconafuranons, das in einer völlig anderen Reaktion aus **I** und CO<sub>2</sub> gebildet wird<sup>[9]</sup>.

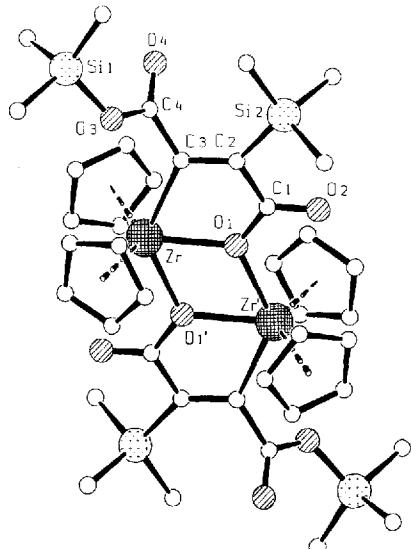
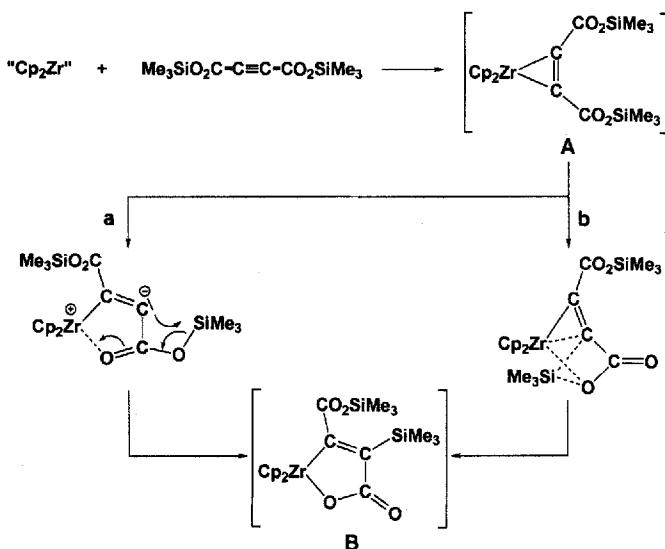


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall, ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr-O1 2.2213(14), Zr-O1' 2.3073(14), Zr-C3 2.371(2), O1-C1 1.349(2), O2-C1 1.217(3), C1-C2 1.482(3), C2-C3 1.348(3), C3-C4 1.494(3); O1-Zr-O1' 63.83(6), O1-Zr-C3 70.45(6), Zr-O1-Zr' 116.17(6), C1-C2-C3 115.1(2), C3-C2-Si2 132.6(2), C2-C3-C4 118.1(2).

Die Übergangsmetall-induzierte 1,3-Wanderung des Silyrestes vom Sauerstoffatom zum Kohlenstoffatom im Acetylendicarbonsäurebis(trimethylsilylester) als Grundlage für die Bildung von **3** ist angesichts der Oxophilie von Silicium überraschend. Derartige O → C-Silylwanderungen sind sehr selten und wurden bisher nur bei Umlagerungen von Silyketenacetalen<sup>[10]</sup> oder bei Carbanion-Oxyanion-Isomerisierungen<sup>[11]</sup> beobachtet. Wegen der hohen Si-O-Bindungsenergie wandern Trialkylsilylgruppen in elektroneutralen Molekülen gewöhnlich nur von anderen Atomen zu Sauerstoffatomen, so daß bei der Entstehung von **3** die ebenfalls hohe Oxophilie von Zirconium und die gleichzeitige Bildung der Zr-O-Bindung und des Zr-O-Zr-O-Vierringes eine wichtige Rolle spielen sollten.

Unklar ist, welche Zwischenzustände bei dieser Reaktion auftreten. Wir möchten hierfür zwei mögliche Mechanismen vor-

schlagen (Schema 1), die von der Koordinierung des Alkins an das Metallatom unter Bildung eines Metallacycloprens **A** ausgehen. Der weitere Verlauf der Reaktion ist abhängig davon, welches Sauerstoffatom der Esterfunktion mit dem Zirconiumatom in Wechselwirkung tritt. Die Umlagerung zu **B** wäre sowohl als 1,3-Silylgruppen-Wanderung mit ionischem Übergangszustand (Weg a, ähnlich einer Silyl-Wittig- oder Retro-Brook-Umlagerung<sup>[12]</sup>) als auch über einen konzertierten Mechanismus (Weg b, formal vergleichbar mit einer dyotropen Umlagerung<sup>[13]</sup>) erklärbar.



Schema 1. Mögliche, experimentell noch nicht abgesicherte Reaktionswege für die intramolekulare Wanderung einer Trimethylsilylgruppe von einem Sauerstoff- zu einem Kohlenstoffatom bei der Reaktion von "Cp<sub>2</sub>Zr" mit Acetylendicarbonsäurebis(trimethylsilylester).

Beide Varianten sind hier sicherlich stark vereinfacht dargestellt, denn eigentlich liegt **B** als dimerer Metallacyclus vor, und eine intermolekulare Wanderung des Silylrestes zur Bildung von **3** wäre ebenfalls vorstellbar. Experimentelle Belege für den einen oder anderen Mechanismus stehen noch aus.

Insgesamt wird der unterschiedliche Verlauf der Reaktion von Acetylendicarbonsäurediestern mit Metallocenen "Cp<sub>2</sub>M" sowohl durch das Metall als auch durch die Alkoholkomponente des Esters beeinflußt. Dabei zeigt sich für Zirconium eine ausgeprägte Neigung zu vielfältigen und ungewöhnlichen Reaktionen der Estergruppe, deren Richtung wohl durch die höhere Oxophilie und den größeren Atomradius von Zr gegenüber Ti hervorgerufen ist.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Trotz der relativ niedrigen Ausbeuten an **2a** und **3** konnten keine Nebenprodukte isoliert werden.

**2a:** Zu einer orangefarbenen Lösung von **1** [5] (0.49 g, 1.09 mmol) in 20 mL *n*-Hexan werden 492 mg (2.18 mmol) Acetylendicarbonsäuredi-*tert*-butylester in 10 mL *n*-Hexan gegeben. Die Lösung wird filtriert und ohne Röhren 8 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Es kristallisiert ein gelblicher Feststoff, der von der Mutterlauge getrennt und mit *n*-Hexan gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man 198 mg (27%) des farblosen Produktes **2a** (Schmp. > 130 °C, korrekte Elementaranalyse). C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>Zr, M<sub>r</sub> = 764 g mol<sup>-1</sup>; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2216 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C≡C)), 1700, 1640, 1570 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C=O),  $\nu$ (C=C)); NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Bruker ARX 300, 30 °C):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 1.29, 1.57, 1.61 (s, 9H, CMc<sub>3</sub>), 6.26, 6.27 (s, 5H, Cp);  $\delta$  (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) = 27.9, 28.5, 28.7, 30.8 (CCH<sub>3</sub>), 76.2, 79.0, 79.7, 83.1 (CCH<sub>3</sub>), 113.8, 114.1 (Cp), 77.8, 91.2, 99.6, 146.2, 155.0, 161.0, 172.9, 196.7 (C<sub>quart</sub>).

**2b:** Der Zirconocenkomplex **2a** wird aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch (1/1) umkristallisiert, wobei **2b** in Form farbloser Nadeln anfällt (Schmp. > 105 °C, Zers.). C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>Zr, M<sub>r</sub> = 746.03 g mol<sup>-1</sup>; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2235, 2213 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C≡C)), 1697, 1669, 1574 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C=O),  $\nu$ (C=C)); NMR (D<sub>2</sub>-THF, Bruker ARX 300, 30 °C):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 1.35, 1.45, 1.48, 1.56 (s, 9H, CMc<sub>3</sub>), 6.14, 6.30 (s, 5H, Cp), 1.78, 3.62 (m, 4H, THF);  $\delta$  (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) = 28.1, 28.5, 28.8, 31.0 (CCH<sub>3</sub>), 75.6, 78.8, 79.1, 82.1 (CCH<sub>3</sub>), 112.1, 112.8, (Cp), 76.6, 90.0, 102.9, 143.9, 153.8, 162.0, 175.0, 196.6 (C<sub>quart</sub>), 26.3, 68.1 (THF).

**3:** 586 mg (1.3 mmol) von **1** werden in 25 mL *n*-Hexan gelöst. Bei Raumtemperatur wird eine äquimolare Menge (0.34 mL, 1.3 mmol) Acetylendicarbonsäurebis(trimethylsilylester) zugegeben, und die orangefarbene Lösung wird ohne Röhren stehengelassen. Die Reaktionsmischung verfärbt sich nach einiger Zeit orangebraun, und ein leicht gelber Feststoff kristallisiert. Nach 12 h wird die Mutterlauge dekantiert, der Rückstand mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und aus THF/*n*-Hexan (1/5) umkristallisiert. Man erhält 237 mg (38%) des farblosen Produkts **3** (Schmp. > 175 °C, Zers.; korrekte Elementaranalyse). C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 959.64 g mol<sup>-1</sup>; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1660, 1651, 1528 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C=O),  $\nu$ (C=C)); NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Bruker ARX 300, 30 °C):  $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 0.39, 0.55 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 6.10 (s, 10H, Cp);  $\delta$  (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) = 0.5, 0.7 (CH<sub>3</sub>), 113.0 (Cp), 138.2 (ZrC=C), 176.7, 180.2 (C(O)O), 222.6 (ZrC=C);  $\delta$  (<sup>29</sup>Si) = -6.6 (CSiMe<sub>3</sub>), 21.7 (OSiMe<sub>3</sub>).

Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6929]

- [1] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 77–83; V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 476 (englische Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1990**, 3, 237–238); U. Rosenthal, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C53–C57; V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovski, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 953 (englische Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 526–527).
- [2] a) S. L. Buchwald, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2544–2546; b) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058; c) G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 179–188; d) E. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 124–130.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1193–1195.
- [4] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] P. A. Wender, F. E. McDonald, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3691–3694; A. M. Wilson, T. E. Waldman, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6252–6254; R. B. Grossman, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5803–5805.
- [7] B. Demersman, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 665–666.
- [8] Röntgenstrukturanalysen: CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Struktlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen F<sup>2</sup> (SHELXL 93: G. M. Sheldrick noch unveröffentlicht); Strukturdarstellung mit SCHAKAL 92 (E. Keller, Universität Freiburg, **1992**). **2b:** Raumgruppe Ia,  $a = 9.399(1)$ ,  $b = 41.89(1)$ ,  $c = 11.383(1)$  Å,  $\beta = 105.71(1)^\circ$ ,  $V = 4314(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.149$  g cm<sup>-3</sup>, 3881 gemessene Reflexe, 3880 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 3284 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.053$ ,  $wR_2 = 0.142$  ( $I > 2\sigma(I)$ ), 434 verfeinerte Parameter. **3:** Raumgruppe P1,  $a = 10.018(1)$ ,  $b = 10.716(1)$ ,  $c = 11.762(1)$  Å,  $\alpha = 67.341(4)$ ,  $\beta = 76.202(5)$ ,  $\gamma = 84.259(6)^\circ$ ,  $V = 1131.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.408$  g cm<sup>-3</sup>, 4876 gemessene Reflexe, 4601 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 3937 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.025$ ,  $wR_2 = 0.063$  ( $I > 2\sigma(I)$ ), 244 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görts, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, 12, 5016–5019.
- [10] Y. Yamamoto, K. Maruyama, K. Matsumoto, *Organometallics* **1984**, 3, 1583–1585; S. Raucher, D. C. Schindeler, *Synth. Commun.* **1987**, 17, 637; Y. Hong, D. J. Norris, S. Collins, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3591–3594; Y. Makioka, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1994**, 645–648.
- [11] Ausgewählte Beispiele: A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3214–3222; E. J. Corey, C. Rücker, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4345–4348; A. G. Brook, P. Chiu, J. McClenaghan, A. J. Lough, *Organometallics* **1991**, 10, 3292–3301; B. Mergardt, K. Weber, G. Adiwidjaja, E. Schaumann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1679–1680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1687–1688.
- [12] T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 885–902; R. J. Lindeman, A. Ghannam, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2392–2398.
- [13] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 33–65.