

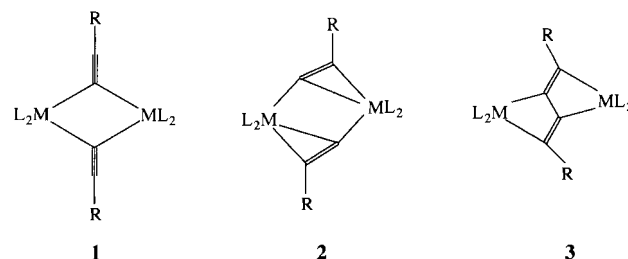
Stichworte: Asymmetrischen Synthesen · Iod · Lanthanoide · Samarium

- [1] a) Übersichtsartikel: V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *108*, 185–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175–177; P. Knochel, *ibid.* **1992**, *104*, 1486–1488 bzw. **1992**, *31*, 1459–1461; b) R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049–6060; c) R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700; W. Klute, M. Krüger, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 633–638; J. Halle, T. Hense, D. Hoppe, *Liebigs. Ann.* **1996**, 489–499; T. Skrydstrup, T. M. Jaspersen, J.-M. Beau, M. Bols, *Chem. Commun.* **1996**, 515–516; M. Schlosser, D. Limat, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12342–12343; W. Guarnieri, M. Grehl, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1815–1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1734–1737; P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239; P. Knochel, T.-S. Chou, C. Jubert, D. Rajagopal, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 588; A. Krief, W. Dumont, M. Clarambeau, G. Bernard, E. Badaoui, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2005–2026.
- [2] K. P. Zeller, H. Gugel in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* 1952–, Bd. E19b, **1989**, S. 165–336; G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4327–4342.
- [3] R. W. Hoffmann, M. Bewersdorf, K. Ditrich, M. Krüger, R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1232–1233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1176–1177; R. Hoffmann, D. Kusche, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1311–1316.
- [4] a) P. Girard, J. L. Namy, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698; b) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453–460; G. A. Molander; C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; H. B. Kagan, J. Collin, J. L. Namy, C. Bied, F. Dallemer, A. Lebrun, *J. Alloys Comp.* **1993**, *192*, 191–196; J. Inanaga, O. Ujikawa, Y. Handa, K. Otsubo, M. Yamaguchi, *ibid.* **1993**, *192*, 197–199; G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- [5] Iodmethylierung mit Diiodmethan und SmI₂: T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3243; T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.* **1986**, *27*, 3891.
- [6] a) T. Imamoto, *Lanthanoids in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**, S. 96; b) K. Utimoto, A. Nakamura, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8189–8190.
- [7] R. L. Lesting, C. W. Kammeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4476; A. Pross, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 989–1003.
- [8] Die Iodalkylierung von Carbonylverbindungen mit SmI₂ und geminalen Dihalogalkanen ist mit Ausnahme der Iodmethylierung [5] noch nicht beschrieben worden. Die Struktur der intermediär entstehenden Spezies ist nicht klar, vermutlich handelt es sich hierbei um α -Iodethylsamariumdiiodid.
- [9] Die Diastereoselektivität wurde durch ¹H-NMR-Analyse des Rohprodukts sowie durch Analyse des durch stereospezifische Umsetzung des Iodhydrins mit NaH in THF/Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther erhaltenen Epoxids bestimmt.
- [10] Die relative Konfiguration zwischen dem stereogenen α - und dem hydroxysubstituierten Zentrum wurde nach Entfernung des Iodsubstituenten mit Et₃B und Bu₄SnH bestimmt.
- [11] Obwohl die Ausbeute an Iodhydrin sich bei Verwendung von Diiodid und SmI₂ im Überschuß erhöhte, blieb die Diastereoselektivität unverändert. So wurden bei unterschiedlichen Pentanal/**1b**/SmI₂-Verhältnissen folgende Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (Verhältnis eines Diastereomers zu allen anderen) erhalten: 1.0/1.0/2.0 mmol: 31% (99:1); 1.0/2.0/4.0 mmol: 47% (99:1); 1.0/3.0/6.0 mmol: 62% (99:1). Mit **1b** und SmI₂ im Überschuß entstehen 1-Iod-2-phenylpropan und 2,5-Diphenyl-3-hexen als Nebenprodukte. Durch unselektive Reduktion des diastereotopen Iodids könnten Intermediate entstehen, von denen die nicht bevorzugt mit dem Aldehyd reagierenden diese Nebenprodukte geben könnten.
- [12] Mit 1,1-Dibromethan und SmI₂ entsteht aus dem Aldehyd nicht das Halogenhydrin, sondern der entsprechende Alkohol. Die Addition gelang aber bei Zugabe katalytischer Mengen an Cobalt(II)-Verbindungen, wobei selektiv das *syn*-Iodhydrin erhalten wurde: M. Yoshioka, M. Horiuchi, S. Matsubara, K. Utimoto, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Nach den hier vorgestellten Ergebnissen kann ein 1,1-Diiodalkan als Vorstufe für einen chiralen α -Iodalkyl-Synthesebaustein verwendet werden. Da kein Hinweis auf die Bildung einer chiralen α -Iodalkylsamarium-Spezies erhalten wurde, kann die Reaktion entweder mit der enantioselektiven Bildung einer α -Iodalkylsamarium-Spezies durch die Reduktion des Diiodids mit einem chiralen SmI₂-Aldehyd-Komplex oder mit der bevorzugten Reaktion eines Enantiomers der α -Iodalkylsamarium-Spezies und der leichten Racemisierung des anderen Enantiomers erklärt werden.

Kuppeln, ja oder nein? – das Dilemma von Acetylidkohlenstoffzentren in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-CCR})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Komplexen (M = Ti, Zr); eine theoretische Untersuchung für R = H, F**

Eluvathingal D. Jemmis* und Kalathingal T. Giju

Durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte C-C-Verknüpfungen sind ein wichtiges Gebiet chemischer Forschung, und eine Reihe anspruchsvoller Syntheseschritte läßt sich an vielkernigen Organometallkomplexen durchführen.^[1] Wir konzentrieren uns hier auf C-C-Verknüpfungen unter Beteiligung homozweikerniger Titan- und Zirkoniumkomplexe. Vor mehr als 25 Jahren schlugen Teuben und de Liefde Meijer die Strukturen **1a** und **2a** (Schema 1) für das von ihnen synthetisierte Dimer von



	L	M	R	
a	Cp ₂	Ti	Ph	3 [2]
b	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂	Ti	Ph	3 [3]
c	Cp ₂	Ti	Si(CH ₃) ₃	2 [4, 5]
d	(C ₅ H ₄) ₂ Si(CH ₃) ₂	Ti	Ph	1-3 [6]
e	Cp(μ-η ⁵ -C ₅ H ₄ -)	Zr	Ph	2 [6]
f	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂	Zr	Ph	2 [7]
g	Cp ₂	Zr	Si(CH ₃) ₃	2 [8]

Schema 1. Strukturvarianten bei Bis(cyclopentadienyl)alkynyltitan- und -zirkoniumkomplexen. Die Formelnummern im unteren Teil kennzeichnen die Verbindungen, bei denen die entsprechenden Strukturen experimentell nachgewiesen werden konnten.

Bis(η⁵-cyclopentadienyl)(phenylethynyl)titan vor.^[2] Eine von Sekutowski und Stucky 1976 an einer ähnlichen Verbindung durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab eine Struktur, die durch C-C-Verknüpfung entstanden ist (**3b**); aus diesem Grund und wegen spektroskopischer Befunde sollte Teubens Verbindung analog gebaut sein (**3a**).^[3] Des weiteren konnte gezeigt werden, daß **3b** auch ausgehend von PhC≡C–C≡CPh erhalten werden kann. Hawthorne und Mitarbeiter entdeckten 1989, daß mit Trimethylsilylacetylen der Titankomplex **2c** entsteht; das Kupplungsprodukt **3c** bildete sich nicht.^[4] Drei Jahre später zeigten Rosenthal und Görls, daß auch mit der Disilylverbindung (CH₃)₃SiC≡C–C≡CSi(CH₃)₃ nicht **3c**, sondern das Bisacetylid **2c** erhalten wird.^[5] All dies weist auf ein empfindliches

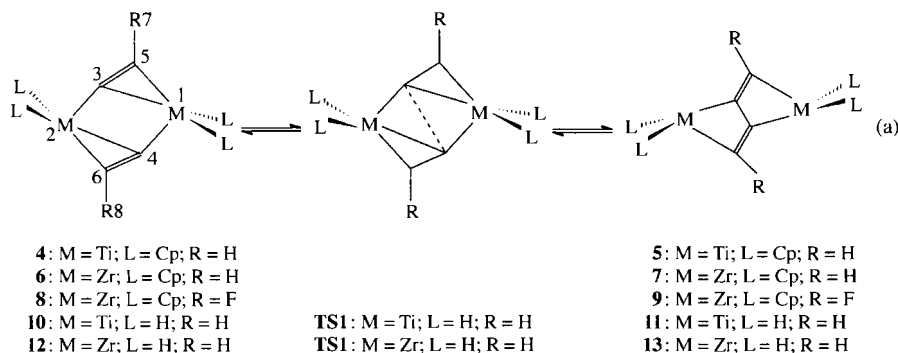
[*] Prof. Dr. E. D. Jemmis, M. Sc.-Chem. K. T. Giju
School of Chemistry, University of Hyderabad
Central University P. O., Hyderabad-500 046 (Indien)
Telefax: Int. + 40/3010120
E-mail: jemmis@uohyd.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu Delhi, unterstützt. K. T. G. dankt der University Grants Commission, Neu Delhi, für ein Senior Research Fellowship.

thermodynamisches Gleichgewicht zwischen **2** und **3** für $M = \text{Ti}$ hin, was durch Ergebnisse von Royo und Mitarbeitern, die einen verbrückten Bis(cyclopentadienyl)liganden verwendeten, weiter gestützt wird.^[6] Sie konnten ein paramagnetisches Dimer **1** isolieren, das in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und von der Temperatur zu diamagnetischem **2** oder **3** isomerisierte.

Die titanvermittelten C-C-Verknüpfungen und -Spaltungen führten zwangsläufig dazu, daß man sich auch für die analogen Reaktionen unter Beteiligung von Zirkonium interessierte. Schon 1986 konnten Erker und Mitarbeiter röntgenstruktur-analytisch zeigen, daß der Zirkoniumkomplex mit der Zusammensetzung **f** die Struktur **2** hat.^[7a] Den Ergebnissen detaillierter Untersuchungen zufolge fluktuiert die Struktur in Wirklichkeit, in keinem Fall konnte aber der Zirkoniumkomplex **3f**, das Kupplungsprodukt, isoliert werden.^[7c] Auch beim Wechsel zu verbrückten Cyclopentadienylliganden konnte kein Komplex mit der Struktur **3** erhalten werden – es ließ sich nur **2e** isolieren.^[6] Metler und Nöth versuchten die Synthese ausgehend von Trimethylsilylacetylid-Liganden, aber auch sie erhielten über **2g** hinaus keine weiteren Zirkoniumkomplexe.^[8] Einer frühen Extended-Hückel-MO-Studie zufolge sollten den Strukturen **2** und **3** entsprechende Spezies geschlossenschalig sein, allerdings konnte das Fehlen von Kupplungsprodukten bei den Zirkoniumkomplexen nicht erklärt werden.^[9]

Ist das gegensätzliche Verhalten von Titan- und Zirkoniumkomplexen dieser Art eine direkte Folge thermodynamischer Stabilitätsdifferenzen zwischen den C-C-Kupplungsprodukten **3**? Unterscheiden sich die zur Bildung der Ti- und Zr-Produkte nötigen Aktivierungsenergien wesentlich? Angesichts des anhaltenden Interesses an C-C-Verknüpfungen^[10] sind dies Fragen von großer Bedeutung. Wir berichten hier über ab-initio-MO- und -Dichtefunktionalrechnungen, aus deren Ergebnissen Vorschläge für Substituenten abgeleitet werden können, mit denen sich die Gleichgewichte von Reaktion (a) zur Produktseite verschieben lassen sollten.



Wir wählten realistische Modellkomplexe für **2** und **3** aus und optimierten beispielsweise die im Singulettzustand vorliegenden, C_{2h} -symmetrischen Komplexe **4–7**, in denen Cyclopentadienyl-derivate durch Cyclopentadienyl selbst und der Acetylid-substituent R durch Wasserstoff ersetzt worden waren, vollständig auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau. Dabei nutzten wir die effektiven Kernpotentiale von Hay und Wadt^[11] und die im Gaussian-94-Programmpaket^[12] vorhandenen Valenzorbital-basisätze (LANL2DZ) für alle Atome. Der Einfluß der Elektronenkorrelation wurde durch Berechnung der Energie auf dem B3LYP/LANL2DZ-Niveau^[13] geschätzt, wobei die HF-Geometrie zugrundegelegt wurde. Die Gesamtenergien und die relativen Energien sind in Tabelle 1, wichtige Strukturparameter in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Gesamtenergien E_{ges} in Hartree, Nullpunktsenergien ZPE und relative Energien E_{rel} der Isomere in kcal mol^{-1} auf den Theorieniveaus HF/LANL2DZ und B3LYP/LANL2DZ//HF/LANL2DZ (**4–9**) sowie B3LYP/LANL2DZ (**10–13**, **TS1**, **TS2**). In Klammern: Zahl der imaginären Frequenzen und kleinste Schwingungsfrequenz [cm^{-1}].

Molekül	HF E_{ges}	E_{rel}	E_{ges}	B3LYP ZPE	E_{rel} [a]
4	–1036.20876	0.0	–1043.76282		0.0
5	–1036.21079	–1.3	–1043.76785		–3.2
6	–1013.48247	0.0	–1020.84722		0.0
7	–1013.46095	13.5	–1020.81799		18.3
8	–1211.14962	0.0	–1219.29476		0.0
9	–1211.17761	–17.6	–1219.30370		–5.6
10			–271.98681	38.8	0.0 (0, 118.2)
11			–271.97477	39.9	8.7 (0, 118.3)
TS1			–271.97127	39.4	10.4 (1, 268.9i)
12			–249.02258	37.8	0.0 (0, 111.9)
13			–248.99650	38.8	17.4 (0, 97.4)
TS2			–248.99429	38.1	18.1 (1, 257.3i)

[a] Nichtskalierte Nullpunktsenergiekorrekturen sind in den Werten von **10–13**, **TS1** und **TS2** enthalten.

Tabelle 2. Wichtige Strukturparameter von **4–9** (Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]). Die Numerierung der Atome ist dieselbe wie in der linken Formel in Gleichung (a). Die experimentell bestimmten Werte ähnlicher Komplexe sind in Klammern angegeben.

	4 [a]	5 [b]	6 [c]	7	8	9
M1-M2	3.603 (3.550)	4.155 (4.227)	3.608 (3.506)	4.461	3.899	4.608
M1-C3	2.477 (2.395)	2.400 (2.325)	2.540 (2.431)	2.544	2.658	2.630
M1-C4	2.010 (2.056)	2.044 (2.153)	2.191 (2.188)	2.201	2.176	2.223
M1-C5	2.181 (2.312)	2.038 (2.083)	2.394 (2.407)	2.199	2.285	2.217
C3-C4	2.714 (2.706)	1.615 (1.485)	3.081	1.654	2.898	1.576
C3-C5	1.270 (1.253)	1.333 (1.325)	1.265 (1.261)	1.349	1.289	1.339
M1-C3-M2	106.4	138.3	99.1	140.0	107.1	143.3
C3-M1-C4	73.6	41.7	80.9	40.0	72.9	36.7
M2-C3-C5	168.0	163.6	168.0	160.2	166.3	159.3
C4-M1-C5	104.4	75.4	110.4	72.0	101.9	67.3

[a] Experimentelle Daten aus [4]. [b] Experimentelle Daten aus [3]. [c] Experimentelle Daten aus [7c].

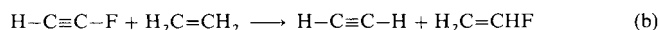
Experimentell wurden bereits Komplexe der Typen **4–6** isoliert, während es für Typ **7** noch keine Beispiele gibt. Die relativen Energien von **4** und **5** sowie von **6** und **7** passen zu den Strukturen der jeweils isolierten Komplexe. Die Energien der Titankomplexe **4** und **5** sind einander sehr ähnlich, so daß sich durch die Wahl der Liganden das Gleichgewicht in die eine oder andere Richtung verschieben läßt. Experimentell wird dies durch den Befund gestützt, daß beim Wechsel von einem Phenylsubstituenten an der Alkineinheit zu einem

Trimethylsilylsubstituenten bevorzugt das Bisacetylid **2c** und nicht das **3b** entsprechende C-C-Kupplungsprodukt **2b** entsteht.^[4] Die Bildung des C-C-Spaltungsproduktes bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ zeigt auf drastische Weise die Fähigkeit des zweikernigen Templates, die hohe Aktivierungsschwelle, die normalerweise für die Spaltung einer C-C-Bindung überwunden werden muß, zu reduzieren.^[5] Im Fall der Zirkoniumkomplexe sind die relativen Stabilitäten umgekehrt: **6** ist um $13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger als **7**. In Einklang damit gibt es bisher keinen Zirkoniumkomplex des Typs **3**.

Die formalen Oxidationsstufen der Metallzentren sind +3 in **2** und +4 in **3**. Es handelt sich demnach bei **2** um einen 17-Elektronenkomplex mit zusätzlichen Metall-Metall-Wechselwirkun-

gen, die über die verbrückenden Liganden vermittelt werden. Die Struktur von **3** weist zwei Metallzentren mit je 16 Elektronen auf. Die Reaktion **2** → **3** kann daher als ungewöhnliche oxidative Kupplung bezeichnet werden, in der das Metallzentrum von +3 auf +4 oxidiert wird, während die C-C-Verknüpfung abläuft. Man ist versucht, daraus zu schließen, daß Titan als Element der vierten Periode, nicht aber Zirkonium, sowohl 16 als auch 18 Elektronen aufnehmen kann.^[14] Dem muß aber nicht so sein, weil Substituenten auch die thermodynamischen Stabilitäten wesentlich verändern können.

Die Bevorzugung der Bisacetylidstruktur **2** im Fall von Titankomplexen mit $R = Si(CH_3)_3$ (**2c**) legt eine komplementäre Möglichkeit zur Stabilisierung von C-C-Kupplungsprodukten im Fall der Zirkoniumkomplexe nahe: Das C-C-Kupplungsprodukt **3**, $M = Zr$, könnte durch elektronenziehende Substituenten R wie Fluor begünstigt werden. Fluor als Substituent hat zusätzlich den Vorteil, daß es lieber an sp^2 -hybridisierte C-Atome als an sp -hybridisierte bindet [Gl. (b)],^[15] wobei der Energiegewinn (ΔH_f) 17 kcal mol⁻¹ beträgt. Daher wurden die Struk-



turen **8** und **9** [siehe Gl. (a)] berechnet. Die Änderung der thermodynamischen Stabilität, die beim Wechsel von $R = H$ zu $R = F$ (**6/7** → **8/9**) auftritt, entspricht der Erwartung: Während das H-substituierte **7** 13.5 kcal mol⁻¹ instabiler ist als **6**, ist das F-substituierte **9** 17.6 kcal mol⁻¹ stabiler als das **6** entsprechende **8**. Diese Trends sollten für das Design von Liganden nützlich sein, mit denen auch im Zr-Fall die C-C-Verknüpfung möglich wird. Die in Tabelle 1 ebenfalls enthaltenen B3LYP/LANL2DZ-Energien zeigen, daß die Elektronenkorrelation den Isomerisierungstrend nicht signifikant beeinflusst.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten von Titan- und Zirkoniumkomplexen anhand von Molekülorbital-schemata zu finden gelang nicht.^[9] Die Walsh-Diagramme für die Reaktion von **2** zu **3** unterscheiden sich nicht nennenswert für $M = Ti$ und $M = Zr$. Die Unterschiede in den Ionenradien von Titan und Zirkonium legen eine andere Erklärung nahe: Der größere Ionenradius von Zirkonium bedingt einen größeren Metall-Acetylen-Abstand und dies wiederum einen größeren C3-C4-Abstand (3.081 Å in **6**, 2.741 Å in **4**). Damit könnte man sagen, daß bei **4** der Weg vom Strukturtyp **2** zum Strukturtyp **3** schon weiter zurückgelegt ist als bei **6**. Unseren Daten zufolge führt auch die Fluorsubstitution zu einer Verringerung des C3-C4-Abstandes: In **8** beträgt er 2.898 Å.

Die Verbindungen **4**–**9** sind zu groß, als daß die Übergangszustände der Isomerisierung und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen mit unseren Computern berechnet werden könnten. Wir haben deshalb an den einfacheren, ebenfalls C_{2h} -symmetrischen Modellmolekülen **10**–**13** DF-Rechnungen auf dem B3LYP/LANL2DZ-Niveau durchgeführt. Die erhaltenen relativen Energien sprechen für ähnliche Stabilitätsunterschiede zwischen den Strukturtypen **2** und **3**. Der Vergleich der Daten von **4**–**7** mit denen von **10**–**13** macht deutlich, daß der Ersatz von Cp durch H einen größeren Einfluß auf die Titan- als auf die Zirkoniummodellkomplexe hat. Die Übergangszustandsstrukturen **TS1** und **TS2** der Umwandlungen von **10** in **11** bzw. von **12** in **13** wurden vollständig charakterisiert und sind durch jeweils eine imaginäre Schwingungsfrequenz charakterisiert. Den relativen Energien der Übergangszustände gegenüber den Edukten und Produkten zufolge ist die C-C-Verknüpfung bei der Titanverbindung **10** energetisch beträchtlich günstiger als bei der Zirkoniumverbindung **12**. Wir gehen davon aus, daß ähnliche Trends auch für **4** und **6** gelten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die ungewöhnliche C-C-Verknüpfung, die beim dimeren Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylethynyl)titan, nicht aber beim analogen Zirkoniumkomplex auftritt, eine Folge unterschiedlicher thermodynamischer Stabilitätsverhältnisse ist. Stark elektronenziehende Substituenten R an den verbrückenden Ethinyliganden könnten für $M = Zr$ den Strukturtyp **3** konkurrenzfähig gegenüber dem Strukturtyp **2** machen. Unsere theoretischen Untersuchungen ergaben, daß für $M = Ti$ das Kupplungsprodukt **3** bereits bevorzugt entsteht, wenn $R = H$ ist, und daß für $M = Zr$ das gleiche erreicht wird, indem F statt H als Alkynylsubstituent eingesetzt wird. Daher sollte mit geeigneten Substituenten am verbrückenden Ethinyliganden auch im Zirkoniumfall das C-C-Kupplungsprodukt zugänglich werden.

Eingegangen am 22. Juli,
ergänzte Fassung am 3. Dezember 1996 [Z9365]

Stichworte: C-C-Verknüpfungen · Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionalrechnungen · Titan · Zirkonium

- [1] S. Doherty, J. F. Corrigan, A. J. Carty, E. Sappa, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 39; S. Lotz, P. H. V. Rooyen, R. Meyer, *ibid.* **1995**, 37, 219; G. Süss-Fink, G. Meister, *ibid.* **1993**, 35, 41; H. Matsuzaka, Y. Takagi, Y. Ishii, M. Nishio, M. Hidai, *Organometallics* **1995**, 14, 2153; T.-K. Huang, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S.-L. Wang, F.-L. Liao, *ibid.* **1995**, 14, 2164; S. J. Lancaster, O. B. Robinson, M. Bochmann, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1995**, 14, 2456.
- [2] J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 87.
- [3] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1376.
- [4] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 382.
- [5] U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C36.
- [6] T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, G. M. Rodríguez, P. Royo, *Organometallics* **1992**, 11, 1229.
- [7] a) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 463; b) G. Erker, *ibid.* **1989**, 101, 411 bzw. **1989**, 28, 397; c) G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, D. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, 8, 911.
- [8] N. Metler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, C5.
- [9] P. N. V. Pavankumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 125.
- [10] V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967; D. Roettinger, G. Erker, R. Froehlich, *ibid.* **1995**, 128, 1045.
- [11] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270; W. R. Wadt, P. J. Hay, *ibid.* **1985**, 82, 284; P. J. Hay, W. R., Wadt, *ibid.* **1985**, 82, 299.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision D.1*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [13] B3LYP ist die Drei-Parameter-Hybrid-Methode von Becke unter Verwendung des LYP-Korrelationsfunktional: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200; P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [14] Wir danken einem Gutachter, der auf diese Betrachtungsweise hinwies.
- [15] B. E. Smart in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1986**, S. 141.