

# „Anziehen“ von „nacktem“ Acetylid mit Metallkomplexen: wie und warum?\*

Uwe Rosenthal\*

## Stichwörter:

Alkine · Alkinliganden · Carbide · Clusterverbindungen · Koordinationschemie

„Ich sehe  $C_2$  in einem Kohlenstofflichtbogen ebenso wie im Schweif des Halleyschen Kometen. Ich sehe  $C_2$  in Acetylen, Ethylen und Ethan. Ich sehe es in den schönen Molekülkomplexen von P. Wolczanski, M. I. Bruce und G. Longoni und ihren jeweiligen Mitarbeitern. Ich sehe es in  $CaC_2$  und in den Carbiden der Seltenerdmetalle von W. Jeitschko und A. Simon und ihren Mitarbeitern. Es ist überwältigend!“

Roald Hoffmann<sup>[1a]</sup>

## Einführung

Das einfachste Kohlenstoffmolekül  $C_2$  als kleiner Bestandteil linearer Polymere  $-(C\equiv C)_n-$  (Carbine) ist extrem reaktiv und konnte bislang nur spektroskopisch charakterisiert werden. Seine Chemie beschränkt sich auf die Erzeugung im Kohlenstofflichtbogen und Konden-

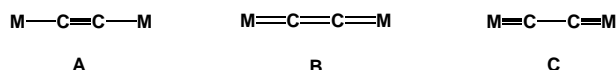
sation des gebildeten Dampfes bei niedrigen Temperaturen.<sup>[1c]</sup>

Eine Methode zur Stabilisierung der  $C_2$ -Einheit besteht in der Derivatisierung der beiden Moleküleenden unter Bildung von organischen Acetylenen ( $RC_2R$ ), Acetylidkomplexen ( $[M]C_2R$ ) oder Acetylidbrücken zwischen zwei Metallzentren ( $[M]C_2[M]$ ). Die  $[M]_2C_2$ -Komplexe treten je nach eingesetztem Metallkomplex in Form der drei unterschiedlichen Koordinationstypen **A**, **B** und **C** auf (Schema 1).<sup>[2]</sup> Heute existieren viele Beispiele für  $[M](C_2)_n[M]$ -Komplexe, angefangen bei den einfachsten Verbindungen mit  $n=1$  hin zu höheren Homologen mit nackten  $C_{2n}$ -Kohlenstoffbrücken ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), die von Beck, Bruce, Gladysz, Lang, Lapin- te und vielen anderen beschrieben und in diversen Übersichten zusammengestellt wurden.<sup>[2]</sup> Drei Kurzübersichten in der *Angewandten Chemie* von Bunz, Chisholm und Lang spiegeln die Bedeutung dieser und ähnlicher Verbindungen

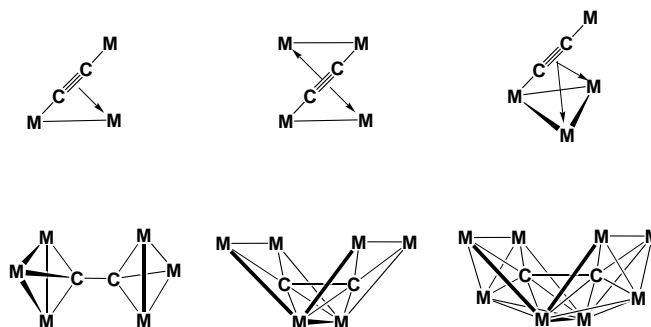
für mögliche Anwendungen in der Synthese neuer Materialien, aber auch für die Grundlagenforschung wider.<sup>[3]</sup>

Die Wechselwirkung der  $[M]_2C_2$ -Verbindungen mit Metallzentren unter Bildung von Polymetallsystemen  $[M]_m(\mu_n-C_2)^{[4a]}$  wurde von Akita und Moro-oka in einer ausgezeichneten Übersicht systematisch zusammengestellt.<sup>[4b]</sup> Letztlich reagieren die Komplexe  $[M]_2C_2$  mit einem bis sechs Metallzentren gebunden ist (d.h.  $m=8$  in  $[M]_m(\mu_n-C_2)$ ) und die als Untereinheiten<sup>[4d]</sup> formal permetalliertes Ethin, Ethen oder Ethan enthalten (Schema 2).<sup>[2-4]</sup>

Unser Interesse an dieser Chemie geht auf Untersuchungen zu Komplexen der 1,3-Butadiene  $RC\equiv C-C\equiv CR$  als organische Analoga der Organometallkomplexe  $[M]\equiv C-C\equiv[M]$  (**C**) zurück.<sup>[5]</sup> Besonders eine kürzlich publizierte Arbeit von Koutsantonis et al.<sup>[6]</sup> über drei-



Schema 1. Bindungsverhältnisse in  $[M]_2C_2$ -Komplexen.

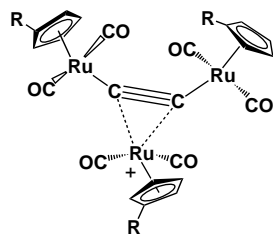


Schema 2. Koordination der Acetylideinheit in Komplexen vom Typ  $[M]_m(\mu_n-C_2)$ .

[\*] Prof. Dr. U. Rosenthal  
Leibniz-Institut für Organische Katalyse  
an der Universität Rostock e.V.  
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 381-46693-76  
E-mail: uwe.rosenthal@ifok.uni-rostock.de

[\*\*] Unseres Wissens wurde die Bezeichnung „nackt“ im chemischen Kontext erstmalig von Prof. Günther Wilke, ehemaliger Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, für Nickelkomplexe ohne „stabilisierende Liganden“ („nacktes Nickel“) verwendet. Ein amerikanischer Kollege nannte ihn deshalb „a man who brought sex into chemistry“.<sup>[1b]</sup> Analog wurden später auch ungesättigte und unkoordinierte C-Brücken zwischen Metallzentren als nackte Einheiten bezeichnet.

kernige Komplexe  $[\{\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\}_3(\mu\text{-C}\equiv\text{C})][\text{BF}_4]$  (**1**,  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{Me}$ ) vom Typ  $[\text{Ru}]_3\text{C}_2$  gibt Anlass zu einer näheren Betrachtung der Komplexbildung von  $[\text{M}]_2\text{C}_2$ -Einheiten mit einem weiteren Fragment  $[\text{M}]$ . Ausgehend von dieser einfachsten Wechselwirkung sollte ein verbessertes Verständnis sowohl der komplexen polymetallischen Spezies als auch der



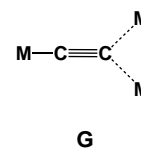
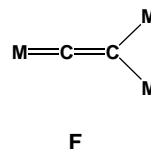
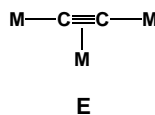
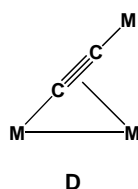
**1a:**  $\text{R} = \text{H}$ ; **b:**  $\text{R} = \text{Me}$

Verbindungen mit nackten  $\text{C}_{2n}$ -Kohlenstoffbrücken ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) zwischen zwei Metallzentren entwickelt werden können.

In **1** ist der  $\text{C}_2$ -Ligand von drei Rutheniumzentren umgeben, die keine Metall-Metall-Wechselwirkungen eingehen. Die relativ kurze Bindung des Acetylidliganden  $\{\text{C}\equiv\text{C}\}^{2-}$  in **1** (1.222(9) Å) und die  $\text{C-C-}\eta^1\text{-[M]}$ -Winkel (152.5(4) und 155.2(5)°) deuten auf eine nur geringe Beteiligung der Metallacyclopropenstruktur an der Mesomerie hin. Die Struktur im Kristall bleibt in Lösung nicht erhalten, sondern fluktuiert gemäß NMR-spektroskopischen Untersuchungen innerhalb der NMR-Zeitskala hinsichtlich der Koordination des Acetylidliganden im Zentrum der Metallumgebung. Den Autoren zufolge handelt es sich bei diesen neuartigen Komplexen um die ersten Beispiele einer Serie von Komplexen vom Typ  $[\text{M}]_n\text{C}_2$  mit  $n = 3$  ohne Metall-Metall-Wechselwirkung.<sup>[6]</sup>

## Komplexe vom Typ $[\text{M}]_3\text{C}_2$

Komplexe des Typs  $[\text{M}]_2\text{C}_2$  sind zwar vielfach beschrieben,<sup>[2]</sup> über ihre Komplexbildung mit ausschließlich einem weiteren Fragment  $[\text{M}]$  unter Bildung isolierter Komplexe  $[\text{M}]_3\text{C}_2$  ist dagegen fast nichts bekannt. Clusterverbindungen mit mehr als drei Metallzentren



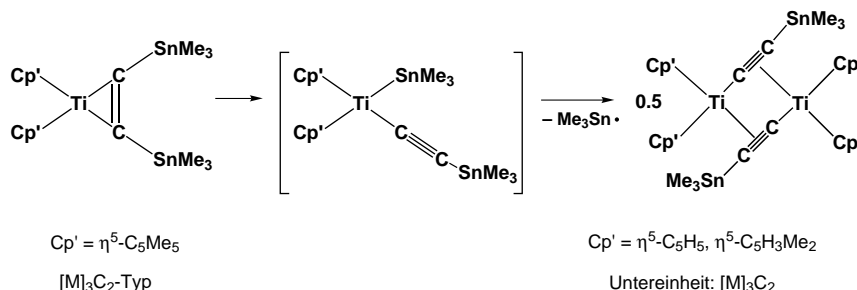
**Schema 3.** Wechselwirkungstypen bei  $[\text{M}]_3\text{C}_2$ -Komplexen.

enthalten allerdings oft  $[\text{M}]_3\text{C}_2$  als Untereinheit. Wie in Schema 3 gezeigt, lassen sich vier wichtige Wechselwirkungstypen unterscheiden: ein  $\sigma, \pi$ -verbrückender Modus mit Metall-Metall-Wechselwirkung (**D**); ein analoger Modus ohne Metall-Metall-Wechselwirkung (**E**); Koordination des einen C-Atoms durch zwei und des anderen durch ein Metallzentrum (**F** und **G**).

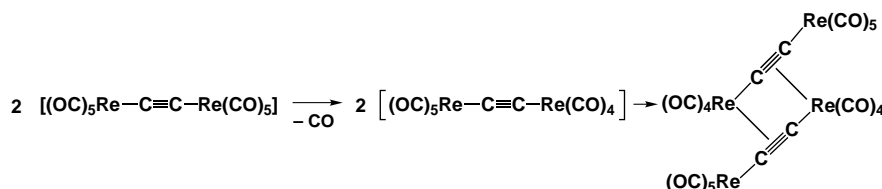
Im Folgenden seien einige repräsentative Beispiele solcher Komplexe genannt: Mach et al. beschrieben die Reaktion des Titanocen-Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$  als Titanocenquelle<sup>[5]</sup> oder alternativ die Reduktion von Titanocendichloriden  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylstannyl)acetylen ( $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ ) (Schema 4).<sup>[7]</sup> Komplexe vom Typ **E** wurden ausschließlich mit dem Pentamethylcyc-

oxidative Addition und Freisetzung von radikalischen Zinnverbindungen  $\text{Me}_3\text{Sn}^\bullet$  dagegen ein Cluster vom Typ  $[\text{M}]_4\text{C}_4$  mit  $\sigma, \pi$ -verbrückenden Gruppen, der die Untereinheit  $[\text{M}]_3\text{C}_2$  (**E**) enthält, aber keine signifikante Ti-Ti-Wechselwirkung aufweist (3.752–3.631 Å).

Einen ähnlichen  $[\text{Re}]_4\text{C}_4$ -Komplex – ebenfalls mit  $\sigma, \pi$ -verbrückenden Gruppen und einer  $[\text{Re}]_3\text{C}_2$ -Untereinheit (**E**) ohne Re-Re-Wechselwirkung (3.732–3.752 Å) – erhielten Beck et al. ausgehend von  $[(\text{OC})_5\text{ReC}\equiv\text{CRe}(\text{CO})_5]$ <sup>[8a]</sup> durch CO-Eliminierung (Schema 5).<sup>[8c]</sup> Bis dahin waren bei Umsetzungen von  $[(\text{OC})_5\text{ReC}\equiv\text{CRe}(\text{CO})_5]$  mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  oder  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  ausschließlich Acetylid-verbrückte Komplexe mit  $[\text{PtRe}_2]\text{C}_2$ - (**2**) bzw.  $[\text{FeRe}_2]\text{C}_2$ -Einheiten (**4**) und Metall-Metall-Bindungen (Pt-Re 2.731 und Fe-Re



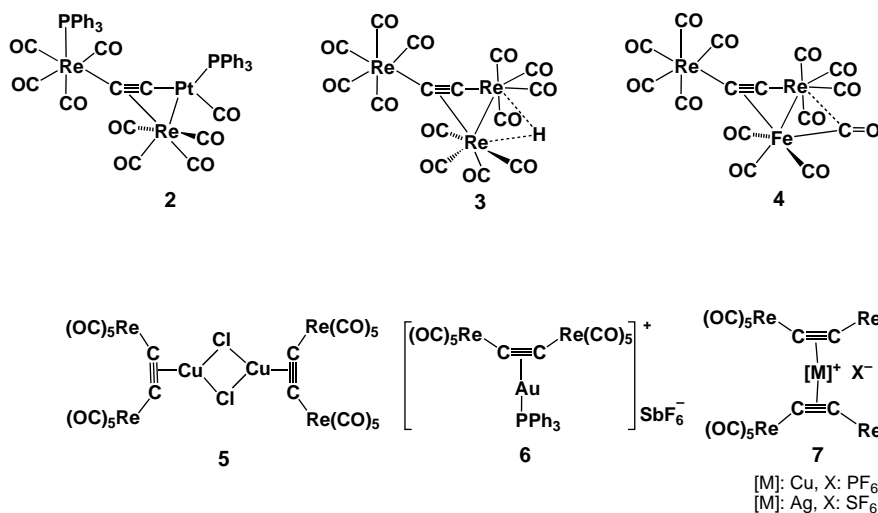
**Schema 4.** Struktur und Reaktivität von Acetylenkomplexen nach Mach et al.<sup>[7]</sup>



**Schema 5.** Bildung des  $[\text{Re}]_4\text{C}_4$ -Komplexes nach Beck et al. durch CO-Eliminierung.<sup>[8]</sup>

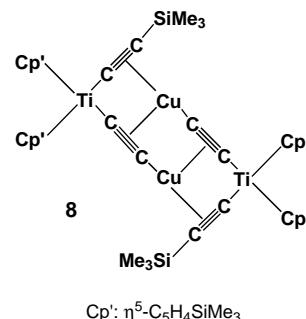
lopentadienylliganden erhalten, mit dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden bildet sich (vermutlich durch

2.847 Å) erhalten worden.<sup>[8b]</sup> Auch der Komplex **3** mit einem Re-Re-Abstand von 3.099 Å zeigt, dass bei  $[\text{M}]_3\text{C}_2$ -Ver-



## Moleküldynamik

Die wohl interessanteste Eigenschaft der von Koutsantonis et al. beschriebenen dreikernigen Komplexe **1** ist das dynamische Verhalten des C<sub>2</sub>-



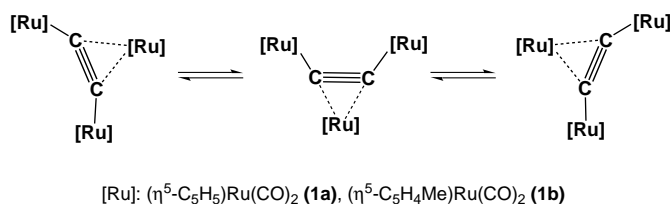
bindungen Komplexe mit Metall-Metall-Wechselwirkungen vorherrschen.<sup>[8c]</sup> Weitere Beispiele für verwandte Komplexe vom Typ **E** umfassen Cu<sup>I</sup>-, Ag<sup>I</sup>- und Au<sup>I</sup>-Derivate (**5–7**).<sup>[8d]</sup> Ein interessanter [M]<sub>4</sub>C<sub>8</sub>-Komplex, der zwei [Ti-Cu<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>-Untereinheiten enthält, wurde

von Lang et al. beschrieben (**8**, Cu-Cu-Abstand 2.998 Å).<sup>[9]</sup> Wie aus den hier vorgestellten Beispielen hervorgeht, existiert eine ganze Reihe von [M]<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Verbindungen ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen.

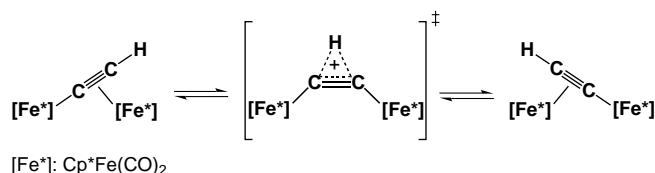
Liganden, das von den Autoren als „Gleitlager-artig“ („bearing-like“) bezeichnet wird (Schema 6).<sup>[6]</sup>

Eine ähnliche Fluktuation von Acetylideinheiten wiesen Akita et al. bei den zweikernigen kationischen Komplexen [(Cp(CO)<sub>2</sub>Fe)<sub>2</sub>(μ-C≡CH)]<sup>+</sup> nach.<sup>[4c]</sup> Ergebnisse von NMR-Untersuchungen in Lösung wurden im Sinne einer 1,2-Wanderung des H-Atoms entlang der Carbidgebrücke unter Bildung eines Intermediats interpretiert (Schema 7). Das dynamische Verhalten von **1** könnte auf einem analogen Prozess beruhen.

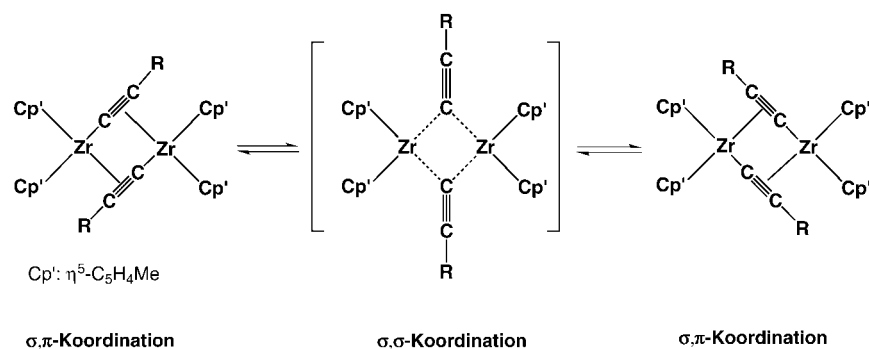
Von Erker et al. beschriebene σ,π-Alkynyl-verbrückte Zirkoniumkomplexe des Typs [M](μ-C≡CR)<sub>2</sub>[M] zeigen ebenfalls eine molekulare Dynamik (Schema 8).<sup>[10]</sup> Sowohl experimentelle Untersuchungen als auch Rechnungen<sup>[5a,11]</sup> befassen sich mit den Intermediaten dieser Umwandlungen, die eine wichtige Rolle bei C-C-Kupplungen von Alkynylgruppen spielen. Es ist zu vermuten, dass sich entsprechende [M](μ-C≡CR)<sub>2</sub>[M]-Verbindungen mit R = [Sn] oder [Re] ([M]<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Typ mit [M]<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Untergruppe) weitgehend analog verhalten (Schema 9).



**Schema 6.** Dynamisches Verhalten der dreikernigen Ru-Komplexe **1a** und **1b** nach Koutsantonis et al.<sup>[6]</sup>



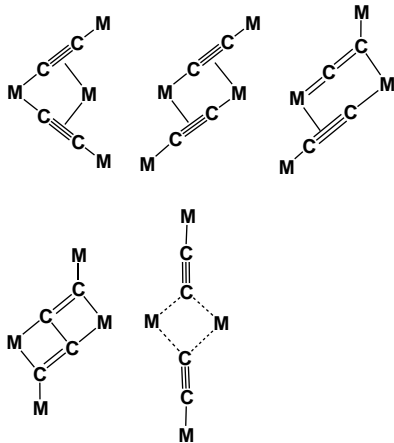
**Schema 7.** Fluktuation von Acetylideinheiten durch 1,2-Hydridwanderung.



**Schema 8.** Molekulare Dynamik in Zirkoniumkomplexen nach Erker et al.<sup>[10]</sup>

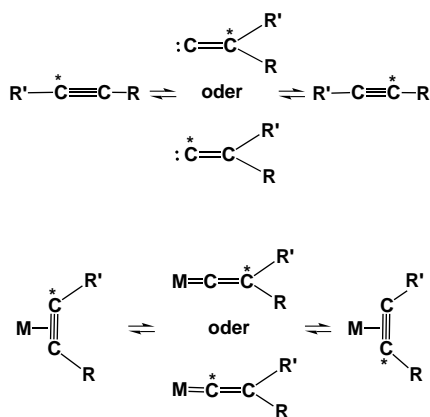
## Schlussfolgerungen und Ausblick

Wie die genannten Beispiele belegen, ist der C<sub>2</sub>-Ligand nach dem Isolobalkonzept, das schon für die Komplexe [M]<sub>2</sub>C<sub>2</sub> und Alkine RC<sub>2</sub>R diskutiert wurde,<sup>[8]</sup> eine extrem mobile Gruppe in Verbindungen vom Typ [M]<sub>3</sub>C<sub>2</sub> und



**Schema 9.** Wechselwirkungstypen in  $[M]_4C_4$ -Komplexen.

$[M]_2C_2R$  oder  $[M]_2C_2$ .<sup>[6,10]</sup> Dieser Befund könnte Konsequenzen allgemeiner Natur für die Chemie der Alkine und der Alkin Komplexe  $[M]C_2R_2$  haben. Gedacht ist an die interessante Frage der Topomerisierung disubstituierter Alkine, bei der die C-Atome ihre Position tauschen, d.h. der thermischen Umwandlung von Alkinen über Vinyliden-Zwischenstufen bei höheren Temperaturen (Roger-Brown-Umlagerung) (Schema 10).<sup>[12a]</sup>

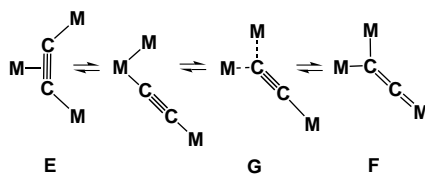
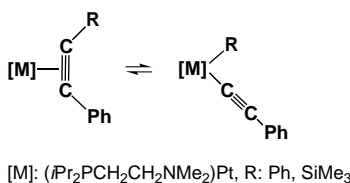


**Schema 10.** Roger-Brown-Umlagerung von Alkinen.

Auch viele Metallkomplexe disubstituierter Alkine  $[M](RC_2R)$  können nach Werner Vinylidenkomplexe bilden.<sup>[13a]</sup> Rechnungen zu Acetylen und 1-Alkinen lassen eher auf eine stufenweise „konzertierte“ Metall-Verschiebung mit 1,2-H-Wanderung schließen<sup>[13b-d]</sup> denn auf eine oxidative Addi-

tion über  $[M](H)(Alkynyl)$ -Komplexe als Intermediate.<sup>[13e]</sup> Wäre ein solcher Prozess auch bei disubstituierten Alkinen reversibel,<sup>[13f]</sup> so wäre ein katalytischer Einfluss von Metallen auf die Topomerisierung zu erwägen.

Jüngste Arbeiten beschreiben reversible Spaltungen von C-C- oder Si-C-Einfachbindungen in  $RC\equiv CPh$  ( $R = Ph, SiMe_3$ ) unter Bildung der Platin(II)-Komplexe  $[Pt](\sigma-R)(\sigma-C_2Ph)$  (Schema 11).<sup>[14]</sup> Es ist unbekannt, ob die Bildung von Vinylidenkomplexen wie  $[Rh]=C=C(SiMe_3)(Ph)$ <sup>[13g]</sup> unter 1,2-Verschiebung der  $SiMe_3$ -Gruppe (Schema 10) über eine ähnliche Zwischenstufe verläuft. Das gleiche Reaktionsmuster wird nach Schema 4 bei der Bildung der  $[M]_3C_2$ -Verbindung angenommen (Schema 11).<sup>[7]</sup> Fraglich ist



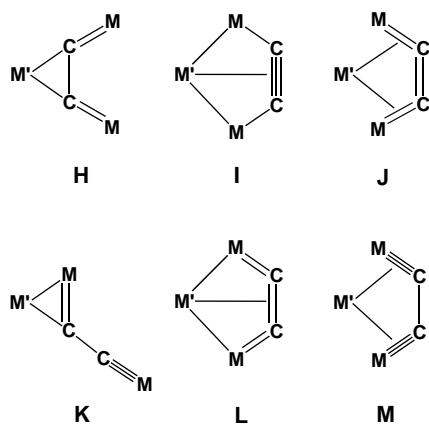
**Schema 11.** Reversible Umwandlung von  $\eta^2$ - in  $\eta^1$ -Alkin-Platin(II)-Komplexe.

nach diesen Betrachtungen, ob der Austausch der C-Atome (Schema 6) in den  $[M]_3C_2$ -Verbindungen **1**<sup>[6]</sup> auch unter Einbeziehung der Strukturen **G** und **F** (Schema 11) erfolgt.

Zum Abschluss soll eine Antwort auf die im Titel gestellte Frage nach dem Warum gegeben werden: Die Struktur- und Reaktivitätsprinzipien, die hier anhand relativ einfacher  $C_2$ -Einheiten diskutiert wurden, können grundsätzlich auf kompliziertere Verbindungen mit längeren nackten  $C_{2n}$ -Brücken ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) zwischen zwei oder mehr Metallzentren übertragen werden, auch wenn wegen der größeren Zahl an Dreifachbindungen in diesen Molekülen weitaus mehr Reaktionsmöglichkeiten existieren. So wurden z.B. bei 1,3-Butadienen ( $n=2$ ) Topomerisierung,<sup>[12b]</sup> Bildung von Butatrienylidenkomplexen<sup>[2c]</sup>

und viele andere unterschiedliche Reaktionen mit Metallkomplexen nachgewiesen.<sup>[2c,5]</sup> Wie etwa für 1,3,5-Hexatriene beschrieben wurde, können die Metallzentren außerdem entlang der Hauptkette des Polyins „gleiten“.<sup>[15]</sup> Ähnliche Reaktivitäten sind bei den zweikernigen Komplexen des Typs  $[M]_2C_{2n}$  ( $n=2, 3, \dots$ ) zu erwarten.

Gemäß dem Isolobalkonzept und den Ergebnissen der komplexchemischen Studien mit 1,3,5-Butatrienen und 1,3-Butadienen ergeben sich in  $[M]_3C_2$ -Komplexen (bei **B** und **C**, Schema 1) zusätzliche Wechselwirkungen (Schema 12). Beschrieben wurden beispielsweise Metalla[3]radialene **H** ( $M' = Ti, M = CR_2$ ) durch Maercker und Groos,<sup>[16a]</sup> Metallacyclopentene **I** und Bis- $\pi$ -Komplexe **J** ( $M' = Zr, M = CR_2$ ) durch Suzuki et al.,<sup>[16b]</sup> Metallacyclopentene **K** und Metallacyclocumulene **L** ( $M' = Ti, Zr; M = RC$ ) durch unsere Arbeitsgruppe<sup>[5]</sup> und Bis- $\pi$ -Komplexe **M** ( $M' = Zr, M = RC$ ) durch Erker et al.<sup>[16c]</sup> Es gibt keinen Grund anzunehmen, dass nicht auch die in Schema 12 gezeigten Strukturen als  $[M'M]_2C_2$ -Komplexe existieren könnten.



**Schema 12.** Wechselwirkungen in  $[M]_3C_2$ -Komplexen.

Den Professoren M. Akita, W. Beck, R. Beckhaus, B. Bildstein, M. I. Bruce, H. Lang, K. Pörschke, K. P. C. Vollhardt und H. Werner wird für wichtige Informationen und Kommentare herzlich gedankt. Ich bin besonders den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe Dr. P. Arndt, Dr. W. Baumann und Dr. A. Spannenberg sowie unserem Gastwissenschaftler Dr. V. V. Burlakov für viele fruchtbare Diskussionen dankbar.

- [1] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1593; b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, **1986**, S. 99; c) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.
- [2] Beispiele: a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91; c) P. J. Low, M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 71; d) M. Brady, W. Wenig, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775; e) H. Lang, D. S. A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 101; f) F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 431.
- [3] a) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673; b) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547; c) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 968.
- [4] a) P. J. Low, M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *50*, zur Veröffentlichung angenommen; b) M. Akita, Y. Moro-oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 420; c) M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1990**, *9*, 816; d) M. Akita, S. Sugimoto, H. Hirikawa, S. Kato, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **2001**, *20*, 1555; e) M. Tarada, M. Akita, *Organometallics* **2003**, *22*, 355.
- [5] a) U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, **2002**, S. 355.
- [6] C. G. Griffith, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **2002**, 2174.
- [7] V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, P. Sedmera, M. Polasek, *Organometallics* **1995**, *14*, 1410.
- [8] a) J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglor, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296; b) T. Weidmann, V. Weinrich, B. Wagner, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1363; c) S. Mihan, T. Weidmann, V. Weinrich, D. Fenske, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 423; d) S. Mihan, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 745.
- [9] M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D. M. Grove, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **1995**, *14*, 1098.
- [10] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911.
- [11] a) P. N. V. Pavankumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 125; b) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 606; c) E.-D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952; d) E.-D. Jemmis, A. K. Phukan, K. T. Giju, *Organometallics* **2002**, *21*, 2254; e) G. Aullon, S. Alvarez, *Organometallics* **2002**, *21*, 2627.
- [12] a) R. F. C. Brown, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3211; b) J. Mabry, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6497.
- [13] Beispiele: a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435; b) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461; c) R. Stegmann, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 2089; d) F. D. Angelis, A. Sgamellotti, *Organometallics* **2002**, *21*, 2715; e) A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 69; f) R. S. Bly, Z. Zhong, C. Kane, R. K. Bly, *Organometallics* **1994**, *13*, 899; g) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700.
- [14] a) C. Müller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775; b) C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1190.
- [15] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6317.
- [16] a) A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210; b) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1480.