

Metallacyclen

Stabile Cyclopentine – Metalle machen's möglich!?!*

Uwe Rosenthal*

Stichwörter:

Cycloalkine · gespannte Moleküle · Kleinringssysteme · Metallacyclen · Zirkonium

Professor Eluvathingal D. Jemmis
gewidmet

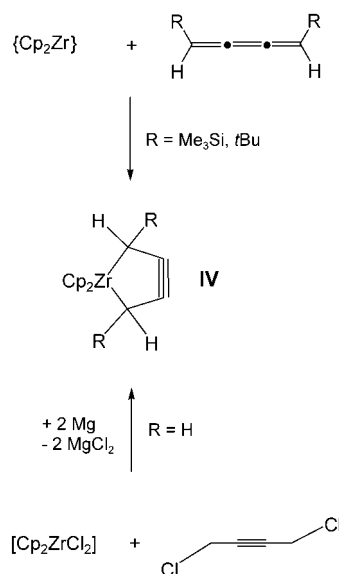
Die Untersuchung der Grenzen für gespannte kleine cyclische Kohlenwasserstoffe ist von dauerhaftem Interesse für die chemische Forschung und führt zu Molekülen mit abnormen Geometrien und Strukturen. Beispielsweise bewirkt der Einbau von (C=C=C=C)- oder (C-C≡C-C)-Anordnungen in kleine Carbocyclen wegen der Winkeldeformation eine enorme Ringspannung; dennoch kann man solche ungewöhnlichen Strukturen erhalten, wenn man Butadiin- und Butatrienderivate an Zirconocenfragmente koordiniert. Dabei entstehen fünfgliedrige Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine. Das Metallatom ist essenziell, erschwert aber eine vereinfachte Strukturbeschreibung wegen der inneren Wechselwirkungen der Metallzentren mit den Mehrfachbindungen.

1. Einführung

Kleine Cycloalkine sind meist sehr instabil wegen ihrer nicht linearen (–C≡C–)-Einheit und der daraus resultierenden Ringspannung, weshalb sie häufig nur durch kinetische Untersuchungen, Matrixspektroskopie, Isotopenmarkierung oder Abfangreaktionen nachgewiesen werden können.^[1] Das kleinste unsubstituierte Cycloalkin, das bisher isoliert werden konnte, ist das Cyclooctin.^[2] Beträchtliche Stabilisierung erreicht man durch Substitution am Ring oder Heteroatome im Ring.^[1] Besonders eindrucksvolle Beispiele für solche Stabilisierungseffekte liefern die 1-Zirconacyclopent-3-ine, die von N. Suzuki und Mitarbeitern beschrieben wurden.^[3a,b] Während bei der Synthese aus dem Negishi-Reagens ([Cp₂ZrCl₂] und 2 Äquivalente *n*BuLi) ein Zirconocenäquivalent {Cp₂Zr} erzeugt und mit 1,4-disubstituierten (*Z*)-Butatrienen RHC=C=C=CHR umgesetzt wird, gelingt in der Reaktionsmischung aus [Cp₂ZrCl₂], 1,4-Dichlorbut-2-in und zwei Äquivalenten Magnesium sogar die Generierung

eines unsubstituierten Butatriens H₂C=C=C=CH₂, das an ein ebenfalls gebildetes {Cp₂Zr} unter Bildung von 1-Zirconacyclopent-3-in koordiniert. Dieses wurde als erstes „nicht substituiertes“ Metallacyclopentin beschrieben

(Schema 1). Obwohl über die Komplexierung von Butatrienen schon mehrmals berichtet worden ist,^[3c] weisen die von Suzuki et al. erhaltenen Verbindungen doch eine besondere Form der Wechselwirkung auf. Sie geht im Grundsatz auf schon von Maercker et al. zur Diskussion gestellte Verbindungen zurück. In diesem Falle hatten sich jedoch die Produkte aus Me₂C=C=C=CMe₂ und {Cp₂Ti} mittels C-H-Aktivierung stabilisiert.^[4]



Schema 1. Herstellung der 1-Zirconacyclopent-3-ine IV.

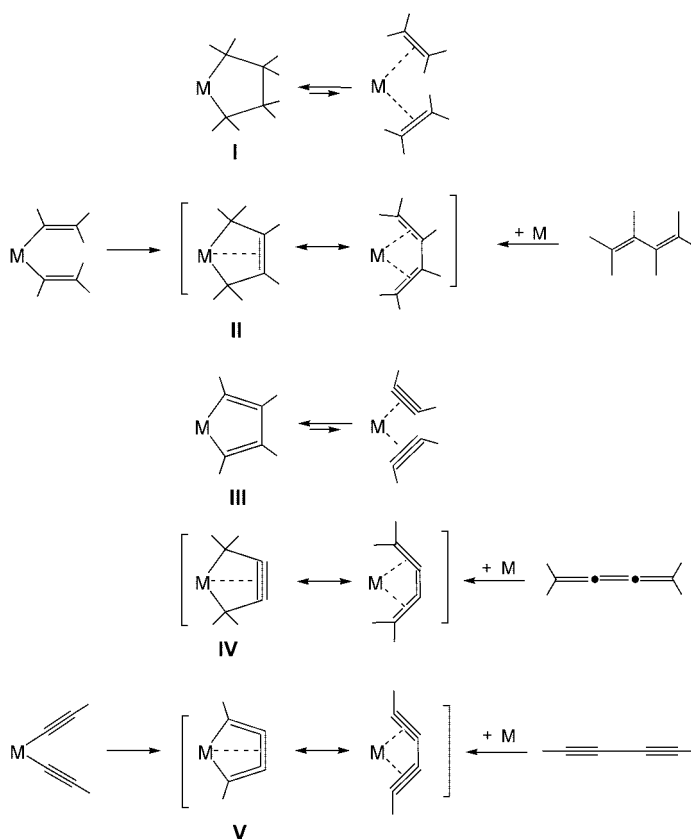
[*] Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (49) 381-466-9376
E-mail: uwe.rosenthal@ifok.uni-rostock.de

[**] Ich danke sowohl den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, Drs. P. Arndt, W. Baumann, B. Heller und A. Spannenberg, als auch unserem Gast Dr. V. V. Burlakov für viele fruchtbare Diskussionen.

2. Allgemeines

Will man die Bindungsverhältnisse in den neuartigen 1-Zirconacyclopent-3-inen verstehen, muss man sie im Kontext anderer fünfgliedriger Metallacyclen diskutieren, die oft wichtige Intermediate bei stöchiometrischen und katalytischen C-C-Verknüpfungs- und -Spaltungsreaktionen ungesättigter Moleküle sind.^[5] Bei solchen Titanocen- und Zirconocenkomplexen handelt es sich z.B. um symmetrisch substituierte Verbindungstypen, wie sie in Schema 2 zusammengefasst sind:

- I** 1-Metallacyclopentane (acht Substituenten) über oxidative Kupplung von zwei Alkenen^[5,6]
- II** 1-Metallacyclopent-3-ene (sechs Substituenten) über Komplexierung von 1,3-Butadienen^[5,7] oder reduktive Eliminierung von zwei anionischen Vinylgruppen^[8]
- III** 1-Metallacyclopenta-2,4-diene (vier Substituenten) über oxidative Kupplung von zwei Alkinen^[5,9]
- IV** 1-Metallacyclopent-3-ine (vier Substituenten) über Komplexierung von 1,2,3-Butatrienen^[3a,b]
- V** 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene (zwei Substituenten) über Komplexierung von 1,3-Butadiinen^[10] oder reduktive Eliminierung von zwei anionischen Acetylidgruppen^[10,11]



Schema 2. Herstellung der symmetrischen fünfgliedrigen Metallacyclen I–V.

Nur **I** ist ein Beispiel für ein gesättigtes Ringsystem. Die Komplextypen **I**, **II** und **III** sind schon seit langem bekannt, die sehr ungewöhnlichen Beispiele **IV**^[3a,b] und **V**^[10,11] wurden jedoch erst vor kurzer Zeit gefunden. Interessant ist die Bildung fünfgliedriger Metallacyclen durch reduktive Eliminierung, z.B. der 1-Metallacyclopent-3-ene (1,3-Butadien-Komplexe) **II** aus zwei anionischen Vinylgruppen und der 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene (1,3-Butadiin-Komplexe) **V**

aus zwei anionischen Acetyliden. Auch die gemischte reduktive Eliminierung von einem Acetylid und einer Vinylgruppe zu But-1-en-3-inen wurde beobachtet (siehe Abschnitt 6).^[12] Die 1-Metallacyclopent-3-ene **II** und 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene **V**, alle gebildet durch Kupplung von zwei Anionen, sind thermodynamisch stabiler als die Ausgangsverbindungen. Dies wurde für $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CHR})_2]$ ^[13] und $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ berechnet.^[14c] Die reversible C-C-Spaltungsreaktion konnte nur bei **V** mit der Hilfe eines andersartigen Metallzentrums erreicht werden.^[11,14]

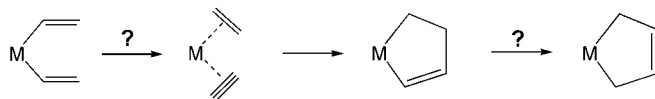
Die Metallacyclopentane **I** und Metallacyclopentadiene **III**, die durch oxidative Kupplung von zwei neutralen Alkenen oder Alkinen gebildet werden, können unter Spaltung der C2-C3-Bindung schon bei milden Reaktionsbedingungen zu typischen Cycloreversionen führen.^[5,15] Die treibende Kraft dafür ist die Bildung von neutralen Alkenen und Alkinen oder ihren Komplexen, weshalb **I** und **III** weniger stabil als **II** und **V** sind. Die Umwandlung der σ -dianionischen Strukturen in Strukturen mit π -Wechselwirkungen scheint für alle aufgeführten Metallacyclen bedeutsam. Sie wird für **I** und **III** durch Zerfall, für **II**, **IV** und **V** durch Delokalisation möglich. Auch die gemischte oxidative Kupplung eines Alkins mit einem Alken zu 1-Metallacyclopent-2-enen ist eine für die Metallocenchemie typische Reaktion.^[9,16,17]

Schon erwähnt wurde, dass fünfgliedrige Metallacyclen wichtige Intermediate bei C-C-Verknüpfungs- und -Spaltungsreaktionen sowohl anionischer Gruppen (σ -Acetylid, σ -



Uwe Rosenthal, geboren 1950 in der Altmark, studierte Chemie (1968–72), promovierte unter Anleitung von Erhard Kurras (1976) und habilitierte sich (1991) an der Universität Rostock. Er war Postdoc am A. N. Nesmeyanov-Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau bei Mark E. Vol'pin und Vladimir B. Shur (1988) sowie Gastwissenschaftler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr bei Günther Wilke und Klaus Pörschke (1990–91). Als Leiter der Max-Planck-Arbeitsgruppe „Komplekxkatalyse“ (1992–96) wurde er Universitätsprofessor für Anorganische Chemie an der Universität Rostock (1993). Derzeit ist er stellvertretender Direktor des Leibniz-Instituts für Organische Katalyse an der Universität Rostock, Mitglied des Advisory Editorial Board of Organometallics und Fachkollegiat für „Anorganische Molekülchemie“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Vinyl) als auch ungesättigter Neutalmoleküle (Alkine, Alkene) sind. Hochinteressant ist, dass bei der reduktiven Eliminierung zweier Vinylgruppen zu symmetrischen oder unsymmetrischen Metallacyclopenten die zwischenzeitliche Bildung von Acetylen und Ethylen nachgewiesen wurde. Durch diese Beobachtung wird eine Brücke zwischen ge-

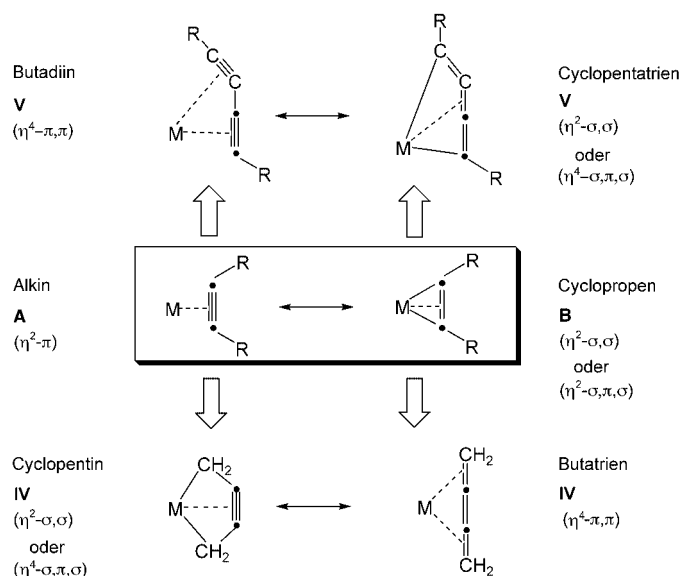


Schema 3. Vorstellung zur Bildung von 1-Metallacyclopent-3-enen II.

ladenen und neutralen Liganden geschlagen (Schema 3).^[8b] Das ist der Grund, weshalb man im Reaktionsablauf einen H-Transfer zu einem Komplex mit den neutralen Molekülen Acetylen und Ethylen annimmt. Dies würde dann nach oxidativer Kupplung über ein unsymmetrisches 1-Metallacyclopent-2-en und nachfolgende Isomerisierung einen Komplex des Typs II liefern.

3. Bindungsbeschreibung

Bei den Metallacyclen der Typen II, IV und V ist schwer zu entscheiden, ob anionische oder π -gebundene Spezies vorliegen, und es ist auch offen, ob die neuen Metallacyclen IV und V besser durch die extreme Resonanzform von dianionischer Wechselwirkung (mit zusätzlicher π -Bindung der C=C-Bindung in 3-Position) oder durch Bis- π -Komplexierung des Butatriens bzw. des 1,3-Butadiins zu beschreiben sind. Für das Verständnis der Metallacyclen IV und V kann man auf Bruchstücke dieser Verbindungen zurückgreifen, um von der Komplexierung dieser einfacheren Gruppen zu lernen (Schema 4): Die Wechselwirkung von Alkinen mit



Schema 4. Formale Ähnlichkeiten von Alkinkomplexen und Metallacyclopropenen mit Metallacyclopentinen IV und Metallacyclocumulenen V.

den elektronisch und koordinativ ungesättigten Titanocen- oder Zirconocen-zentren ist vereinfacht mittels einer Mesomerie zwischen einem Metall(II)- η^2 - π -Komplex (A) und einem 1,2-dianionischen Metallacyclopropen mit einem Metall(IV) (B)^[5] zu beschreiben, bei dem eine zusätzliche Wechselwirkung der Doppelbindung unter Bildung eines η^2 - σ , π , σ -Metallacyclopropen-Komplexes diskutiert wurde.^[5, 18]

Wenn A und B auf formale Weise modifiziert werden, erhält man die Metallacyclen der Typen II, IV und V. Bei Insertion von CH_2 -Gruppen in B kommt man schrittweise (über Metallacyclobutene^[5, 18]) zu den Komplexen II. Sind die Reste R in A oder B CH_2 -Gruppen, entstehen (über σ -Propargyl- bzw. π -Allenylkomplexe^[19]) 1-Metallacyclo-3-pentine bzw. Buta-1,2,3-triene IV.^[3a, b] Liegt als Ligand in A oder B ein Acetylid $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ vor, resultieren 1,3-Butadiin-Komplexe bzw. 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene V.^[10, 11] Die bekannten Alkin-, Metallacyclopropen-, σ -Propargyl- oder π -Allenylkomplexe bilden also die strukturellen Basiseinheiten zum Verständnis der Bindungssituation der von Suzuki et al. hergestellten Komplexe als 1-Zirconacyclopent-3-ine des Typs IV oder Bis- π -Butatrienkomplexe des Typs V.

4. Theoretische Rechnungen

Die ungewöhnliche Bindungssituation der verwandten Metallacyclen IV und V veranlasste verschiedene theoretisch arbeitende Gruppen zur Berechnung der Strukturen dieser Verbindungen, wobei den veröffentlichten Arbeiten die dazugehörigen Orbitalschemata zu entnehmen sind.^[14, 20a] Jemmis et al. leisteten hier entscheidende Pionierarbeit.^[14] Vergleichende Betrachtungen beider Systeme wurden erstmals von Lin et al. durchgeführt.^[20a] Detaillierte Strukturuntersuchungen an einem Komplex des Typs IV, $[\text{Cp}_2\text{ZrCHRCCCHR}]$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$), ergaben, dass der Komplex als Resonanzhybrid eines Metallacyclopentins und eines Butatrienkomplexes zu beschreiben ist. Basierend auf isodesmischen Reaktionen wurde gezeigt, dass die mesomere Grenzstruktur des Butatrienkomplexes signifikant zur Stabilität des Zirconocenkomplexes beiträgt. Daher kann das von Suzuki et al. vorgeschlagene Metallacyclopentin die Struktur und Stabilität des Komplexes nicht allein begründen. Durch eine ebenfalls durchgeführte Rechnung für den verwandten Komplex des Typs V, $[\text{Cp}_2^*\text{ZrC(R)CCC(R)}]$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$), fanden Lin et al., dass auch hier die Formulierung des Komplexes als Resonanzhybrid zwischen einem Metallacyclocumulen und einem Butadiinkomplex notwendig ist, um die Struktur und Stabilität der Verbindung adäquat zu beschreiben.^[20a]

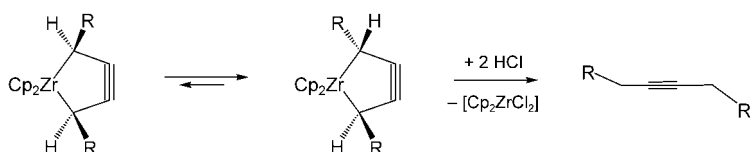
Systematische Vergleiche der Strukturen und Bindungsverhältnisse der Metallacyclen I–V von Jemmis et al. und Jiao et al. ergaben weitere Wechselwirkungen bei II, IV und V.^[14f] Die Analyse der Strukturen und magnetischen Eigenschaften ergab eine starke Delokalisierung in diesen Systemen, auch für die Metallacyclopentine IV. Außerdem wurde gefunden, dass die Metallacyclopentene II und die Metallacyclopentene IV „neutral bis-homoaromatisch“ sind und das Metallacyclocumulen V in der Ringebene aromatisch ist. Der Vergleich der Hydrierungsenergien von Carbocyclen mit jenen von

Metallacyclen zeigte, dass die Ringspannung der Cyclopentine und Cyclopentatriene praktisch aufgehoben wird, wenn die CH_2 -Gruppe durch ein $\{\text{Cp}_2\text{M}\}$ -Fragment mit $\text{M} = \text{Ti}$ oder Zr ersetzt wird.^[14f]

Die Delokalisierung von Elektronendichte in der σ -Ebene des gewinkelten Metallocens scheint essenziell für die Stabilisierung des Komplextyps **IV** zu sein, weshalb die Beschreibung als 1-Zirconacyclopent-3-ine^[3a] sicherlich zu vereinfacht war und später relativiert wurde.^[3b] Die besonders hohe und gerichtete σ -Acceptorfähigkeit ist typisch für die gewinkelten Metallocene und stabilisiert diese Metallacyclen.^[20b]

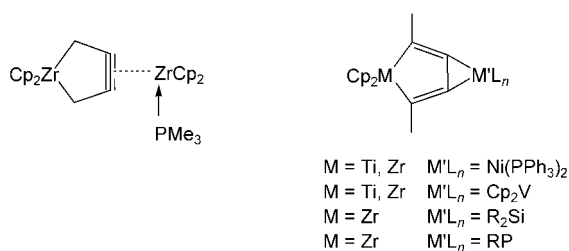
5. Reaktionen

Während Reaktionen der Metallacyclocumulene **V** im Detail untersucht wurden, sind diese für die entsprechenden 1-Zirconacyclopent-3-ine **IV** nur begrenzt verfügbar. Die Hydrolyse der substituierten 1-Zirconacyclopent-3-ine mit HCl ergab in fast quantitativer Ausbeute 1,4-disubstituierte 2-Butine $\text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{R}$, ohne dass andere Isomere gefunden wurden.^[3a] Des Weiteren wurde eine Isomerisierung der substituierten 1-Zirconacyclopent-3-ine beobachtet (Schema 5).^[3a]



Schema 5. *cis-trans*-Isomerisierung und Hydrolyse der 1-Zirconacyclopent-3-ine **IV**.

IV und **V** koordinieren wegen des Mehrfachbindungscharakters der C2-C3-Bindung andere Metallkomplexe unter Bildung von Zweikernkomplexen.^[3b,10d] 1-Zirconacyclopent-3-in (Typ **IV**) bildet mit $\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)\}$ einen Cycloalkin-komplex mit planaren C_4 -Einheiten zwischen den Metallzentren, was als „ebenes“ 1-Zirconacyclopent-3-en (**II**) aufzufassen ist (Schema 6).^[3b] Eine ähnliche Reaktion findet auch bei der Komplexbildung der 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene **V** mit $\{\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\}$ statt.^[10d] Dabei werden Cycloalkin-komplexe mit planaren C_4 -Einheiten zwischen den Metallen gebildet, die als 1-Metallacyclopenta-2,4-diene **III** verstanden werden können.^[11b] Diese Komplexe sind Intermediate der C-



Schema 6. Komplexbildung der Metallacyclopentine **IV** und Metallacyclocumulene **V**.

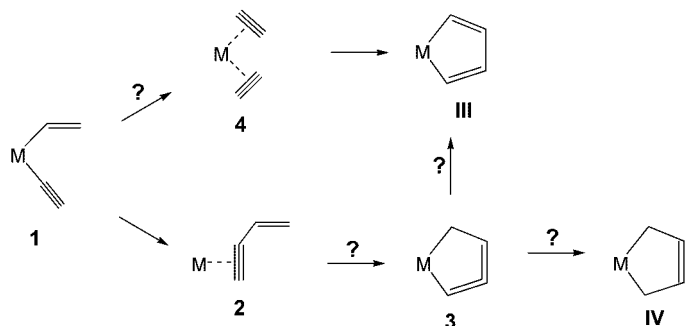
C-Einfachbindungsspaltung von Butadienen. Ähnliche Strukturen mit $\{\text{Cp}_2\text{V}\}$,^[21a,b] $\{\text{RP}\}$ ^[21c] und $\{\text{R}_2\text{Si}\}$ ^[21d,e] treten in gleicher Weise als Intermediate in verschiedenen anderen Reaktionen auf (Schema 6).

6. Ausblick

Die neue Herstellungsmethode und die Existenz des Komplextyps **IV** führen zu interessanten Fragen, durch die weitere Untersuchungen motiviert werden:

- Bilden sich 1-Metallacyclopent-3-ine auch bei reduktiven Eliminierungen anionischer Gruppen?
- Kann man 1-Metallacyclopent-3-ine auch mit anderen Metallen herstellen?
- Welche anderen Komplexe von 1-Metallacyclopent-3-inen existieren?
- Lassen sich 1-Metallacyclopent-3-ine oligomerisieren?
- Kann man die elegante Synthese auch für andere Systeme nutzen?

Zu Frage (a): Die gemischte reduktive Eliminierung von anionischen σ -Acetylid- und σ -Vinylgruppen könnte im Prinzip auch zu den von Suzuki et al. beschriebenen 1-Metallacyclopent-3-inen führen (Schema 7). Ausgehend von $[\text{Cp}_2\text{M}(-\text{CH}=\text{CH}_2)(-\text{C}\equiv\text{CH})]$ (**1**) würden dann die gebildeten But-1-en-3-ine nicht nur die einfachen η^2 - π -Alkinkomplexe (**2**) ergeben, wie sie im Falle von Titanocen gefunden wurden.^[12] Für Zirconocene ist eher eine η^4 - π , π -Koordination (ähnlich zu den Butatrienen und Butadienen) unter Bildung von unsymmetrischen 1-Zirconacyclopenta-2,3-dienen (**3**) zu erwarten, denn einige 1,3-Butadiene bilden



Schema 7. Herstellung der 1-Zirconacyclopent-3-ine **IV** durch reduktive Eliminierung.

mit Permethyltitanocen η^2 - π -Alkinkomplexe und mit dem größeren Permethylzirconocen η^4 - π , π -Komplexe (1-Zirconacyclopenta-2,3,4-triene, **V**). Es ist fraglich, ob die oben genannten (bisher nicht isolierten) unsymmetrischen 1-Zirconacyclopenta-2,3-diene (But-1-en-3-in-Komplexe) entweder zu symmetrischen 1-Zirconacyclopenta-2,4-dienen **III**^[9] oder 1-Zirconacyclo-3-pentinen **IV** isomerisieren können.^[3a,b] Im Prinzip wären ausgehend von **1** über einen H-Shift zu den Bisacetylenkomplexen $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2]$ (**4**) mit nachfolgen-

der oxidativer Kupplung auch symmetrische 1-Zirconacyclopenta-2,4-diene **III** zu erwarten.

Beiträge zu den Fragen (b)–(d) liefern bisher unveröffentlichte Ergebnisse zur Reaktion der Titanocenquelle $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]^{[22]}$ mit 1,4-Dichlor-but-3-in. Von dieser Reaktion wurden bereits die Verbindungen **5** und **6** isoliert (Schema 8). Die Struktur von **6**^[23] ist als μ -trans-Butatrien-Komplex in Analogie zu den μ -trans-Butadiin-Komplexen^[10] als Ditanabicyclus und nicht als σ -Propargyl- oder π -Allenylkomplex^[19] zu beschreiben. Sie unterscheidet sich auch von „verbrückten allylischen“ Strukturen^[24a,b] und μ -Butin-1,4-diyl^[24b] oder speziellen μ -Butadiin-Komplexen.^[24c]

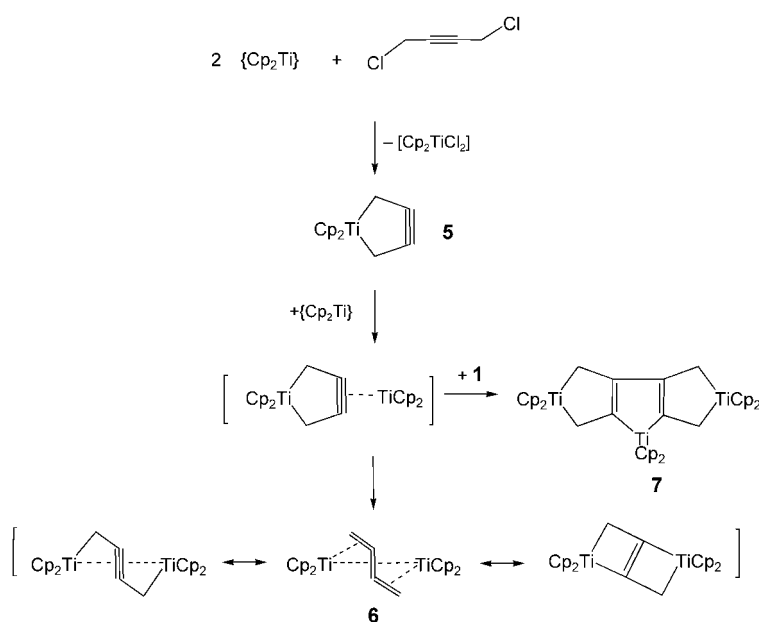
Die Dimerisierung von **5** mit $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ könnte das Titanacyclopentadien **7** liefern und die Trimerisierung von **5** durch Ni^0 -Katalysatoren das Produkt **8**, was auch bei der Reaktion von Hexakis(brommethyl)benzol mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und Magne-

sium oder einer modifizierten Variante der eleganten Verfahrensweise von Suzuki et al. [Frage (e)] aus Hexakis(brommethyl)benzol mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ zu erwarten ist (Schema 8, Schema 9). Beide Reaktionen werden derzeit weiter untersucht^[23] und könnten zu **8** als einem bindungstheoretisch sehr interessanten „ortho-Chinodimethan“^[7a]/Radialenderivat führen.

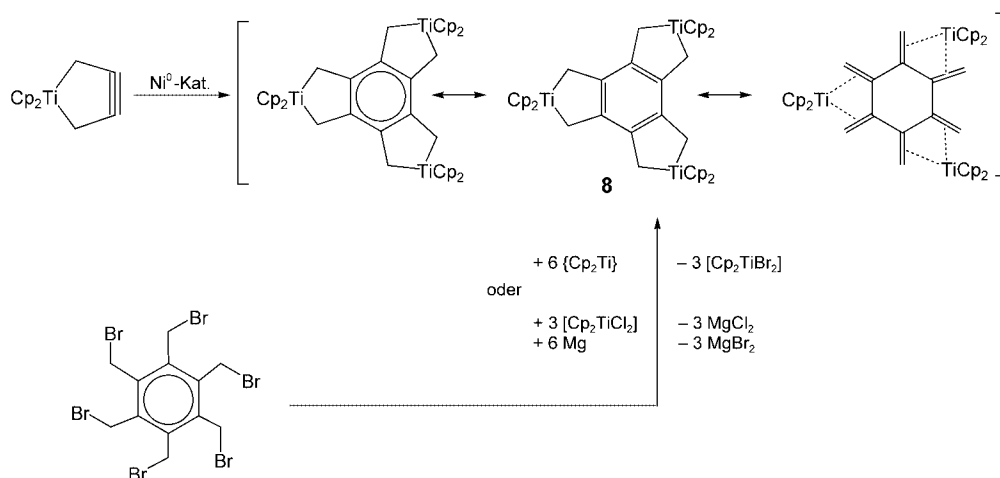
7. Schlussfolgerung

Als Weiterentwicklung der klassischen Butadienchemie von Erker et al.^[7a] und Nakamura et al.^[7b] und von vorherigen Untersuchungen mit Butadiinen^[10] haben Suzuki et al. bei Reaktionen von Butatrienen mit Zirconocen-Fragmenten^[3a,b] die überraschenden und ungewöhnlichen Strukturen der Zirconacyclopentine veröffentlicht.^[3a,b] Ausgedehnte theoretische Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden durch diese experimentellen Arbeiten initiiert. Interessante neuartige stöchiometrische und katalytische Reaktionen dieser Verbindungen sind zu erwarten. Zum wiederholten Male zeigt sich, dass die Kombination von Organometallverbindungen und geeigneten Substraten sehr oft zu neuartigen Bindungstypen und Reaktivitäten führt: *Metalle machen's möglich!* Dennoch wird durch die Metallwechselwirkungen die Beschreibung dieser Moleküle nach theoretischen Betrachtungen sehr komplex, deshalb: *Machen's Metalle wirklich möglich?*

Online veröffentlicht am 15. Juni 2004



Schema 8. Herstellung und Reaktionen des 1-Titanacyclopent-3-ens (**5**).



Schema 9. Trimerisierung des 1-Titanacyclopent-3-ens (**5**).

- [1] a) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189–233; b) R. Gleiter, R. Merger in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 284–319; c) W. M. Jones, J. Klosin, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 147–221.
[2] A. T. Blomquist, L. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2153–2154.

- [3] a) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, 295, 660–663; b) N. Suzuki, N. Ahihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 60–61; c) N. Suzuki, Y. Fukuda, C. E. Kim, H. Takahara, M. Iwasaki, M. Saburi, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Chem. Lett.* **2003**, 295, 16–17, zit. Lit.
- [4] A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 216–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 210–212.
- [5] a) E. Negishi, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 755–769; b) „Zirconocenes“: E. Negishi, J.-L. Montchamp in *Metallocenes, Synthesis, Reactivity, Applications, Vol. 1* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 241–319; c) „Titanocenes“: R. Beckhaus in *Metallocenes, Synthesis, Reactivity, Applications, Vol. 1* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 153–239.
- [6] a) T. Takahashi, R. Fischer, Z. Xi, K. Nakajima, *Chem. Lett.* **1996**, 241, 357–358.
- [7] a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39; b) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723–, zit. Lit.
- [8] a) R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C7–C8; b) R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 573, 195–198; c) U. Böhme, K.-H. Thiele, A. Rufinska, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1455–1462.
- [9] a) K. Sato, Y. Nishihara, S. Huo, Z. Xi, T. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 18–26; b) T. Takahashi, M. Ishikawa, S. Q. Huo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 388–389, zit. Lit.
- [10] a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1678–1680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1605–1607; b) V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967–971; c) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1995**, 14, 2961–2968. d) U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 119–129.
- [11] a) W. Frömberg, Dissertation, Universität Bochum **1986**; b) S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1175–1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1112–1114; c) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1570–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1480–1482; d) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8313–8323; e) F. G. Kirchbauer, P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 81–90.
- [12] P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **1999**, 18, 4869–4880.
- [13] R. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 694–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 686–713.
- [14] 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, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 606–608; c) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6952–6964; d) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 204–211; e) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, A. T. Giju, *Organometallics* **2002**, 21, 2254–2261; f) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, 22, 4958–4965.
- [15] Für *Metallacyclopentane*: a) S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, 16, 2886–2890. Für *Metallacyclopentadiene*: b) G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 179–188; c) C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 179–188.
- [16] C. Mc Date, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 281–315.
- [17] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742.
- [18] a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149–6151; b) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149–6151.
- [19] a) P. W. Blosser, J. C. Galucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2994–2995; b) P. W. Blosser, J. C. Galucci, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 125–132.
- [20] a) K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, 22, 3466–3470; b) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742.
- [21] a) R. Choukroun, B. Donnadieu, J. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, B. Silvi, *Organometallics* **2000**, 19, 1901–1911; b) C. Danjoy, J. Zhao, B. Donnadieu, J.-P. Legros, L. Valade, R. Choukroun, A. Zwick, P. Cassoux, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1100–1105; c) A. Mahiheu, Y. Miquel, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1997**, 16, 3086–3088; d) T. Takahashi, Z. Xi, Y. Obora, N. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2665–2666; e) Z. Xi, R. Fischer, R. Hara, W.-H. Sun, Y. Obora, N. Suzuki, K. Nakajima, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12842–12848.
- [22] a) „Organometallic Chemistry of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(trimethylsilyl)acetylene as the Basis for Applications in Organic Synthesis“: U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 355–389; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, 22, 884–900.
- [23] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Commun.* **2004**, eingereicht.
- [24] a) J. N. Gerlach, R. M. Wing, P. C. Ellgen, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2959–2964; b) T. Matsuo, M. Tanaka, A. Sekiguchi, *Chem. Commun.* **2001**, 503–504, zit. Lit.; c) Y. Wang, H. Wang, H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 39–43.