

Ein 1,8-Naphthylen-verbrücktes Bis(indenyl)zink-THF-Addukt: Synthese und Struktur eines Ansa-Zinkocen-Derivates**

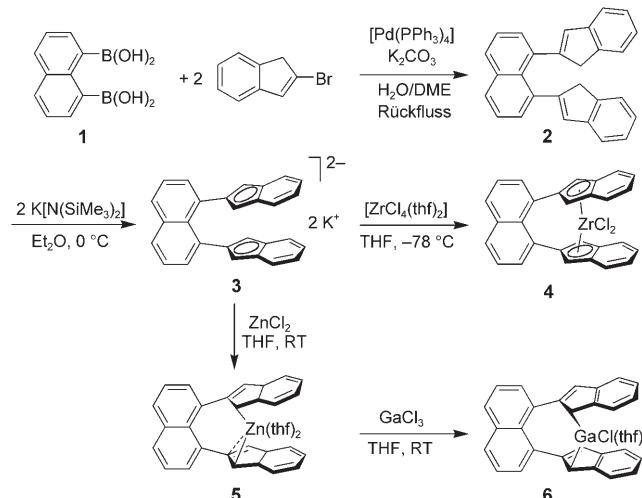
Huadong Wang, Gerald Kehr, Roland Fröhlich und Gerhard Erker*

Professor Peter Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienyl(Cp)-Zink-Verbindungen weisen eine erhebliche strukturelle Variationsbreite auf, wie ein bemerkenswerter Bis(cyclopentadienyl)dizink-Komplex von Carmona et al. zeigt.^[1] Die CpZn-Derivate bewegen sich zwischen den Alkalimetallcyclopentadieniden, deren Eigenschaften vorrangig durch eine elektrostatische Ligand-Metall-Wechselwirkung bestimmt werden,^[2] und den Cp-Komplexen der elektropositiven frühen Übergangsmetalle.^[3] Es ist deshalb nicht überraschend, dass verschiedene Strukturtypen für Cp₂Zn-Derivate beschrieben wurden: von der oligomeren Kettenstruktur des Cp₂Zn-Grundkörpers^[4] bis zu (fehlgeordneten) molekularen η^1, η^5 -Komplexen in der (Me₄RC₅)₂Zn-Reihe.^[5-9] Wir versuchten daher, die Strureigenschaften von Zinkocenen mithilfe von Ansa-Liganden zu steuern; Gruppe-4-Metallocene mit Liganden dieses Typs werden mit großem Erfolg als Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt.^[10] Wir berichten hier über die Synthese eines Ansa-Liganden, der sich durch eine spezifische Koordinationsgeometrie zur Synthese eines neuartigen Ansa-Zinkocen-Derivats mit interessanten strukturellen und chemischen Eigenschaften eignet (Schema 1).

1,8-Bis(indenyl)naphthalin (**2**) wurde durch eine palladiumvermittelte Suzuki-Miyaura-Kupplung von Naphthalin-1,8-diboronsäure mit 2-Brominden in 30% Ausbeute hergestellt.^[11] Die nachfolgende doppelte Deprotonierung von **2** durch Umsetzung mit zwei Moläquivalenten K[N(SiMe₃)₂] lieferte das Dikaliumsalz **3**.

Zunächst wurde **3** mit [ZrCl₄(thf)₂] in Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Salzmetathesereaktion lieferte das Ansa-Zirconozen **4**, das nach Umkristallisieren in 55% Ausbeute isoliert wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum einer CDCl₃-Lösung von Komplex **4** zeigt ein typisches ABC-Aufspaltungsmuster der verbrückenden 1,8-Naphthylen-Einheit mit Signalen bei $\delta = 7.41, 7.50$ und 7.84 ppm (je 2H). Die ¹H-NMR-Signale der Phenylprotonen der symmetrieäquivalenten 2-Indenyl-



Schema 1. Synthese des Liganden **3** und der Ansa-Metallocene **4-6**. DME = 1,2-Dimethoxyethan.

Substituenten erscheinen bei $\delta = 7.21$ und 7.52 ppm, das Singulettignal für die Indenylprotonen H1/H3 bei $\delta = 6.41$ ppm (4H).

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **4** (Einkristalle aus CHCl₃/Pentan) zeigt ein typisches Ansa-Metallocen. Die starre 1,8-Naphthylen-Brücke ist nur leicht gegenüber der Senkrechten zur Metallocen-Hauptebene (Cl1-Zr-Cl2) geneigt. In der verbrückenden C₁₀H₆-Untereinheit kann eine leichte Bindungslängenalternanz festgestellt werden. Die C(sp²)-C(sp²)-Bindungen zu den Indenyl-Einheiten sind geringfügig verlängert (Molekül A: 1.490(4)/1.495(5) Å [Molekül B: 1.484(4)/1.487(4) Å]), aber das Ligandgerüst als Ganzes ist im Komplex **4** praktisch nicht verzerrt (Winkel C7-C8-C22: 116.8(3)° [116.2(3)°], C2-C1-C12: 117.2(3)° [116.5(3)°], C9-C8-C22: 122.2(3)° [121.8(3)°], C9-C1-C12: 121.1(3)° [123.0(3)°], siehe Abbildung 1). Beide Indenyl-Fünfringe zeigen η^5 -Koordination an das Zirconiumatom. Die Zr-C(Indenyl)-Bindungslängen liegen in einem engen Bereich (Zr-CH: 2.461(3)-2.491(3) Å [2.472(3)-2.491(3) Å]; Zr-C: 2.490(3)-2.595(3) Å [2.486(3)-2.603(3) Å]), und die C-C-Bindungslängen innerhalb der Fünfringe der Indenyleinheiten betragen 1.429(4)-1.434(4) Å [1.402(5)-1.434(4) Å].

Die Aktivierung des Zirconiumkomplexes **4** mit MAO ergab einen aktiven Ziegler-Natta-Homogenkatalysator (Ethen-Polymerisationsaktivität ca. 1 kg PE pro mmol Zr h und bar unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur).

Die Reaktion des Dikaliumsalzes **3** mit wasserfreiem ZnCl₂ in THF lieferte das Ansa-Zinkocen **5** als Bis-THF-

[*] Dr. H. Wang, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich, [+] Prof. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut
Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6503
E-Mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium an H.W.) für die Förderung dieser Arbeit. Der BASF danken wir für Lösungsmittelspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

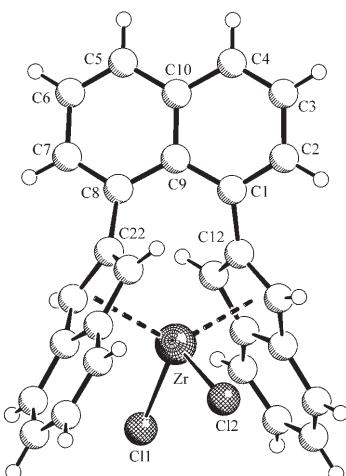


Abbildung 1. Molekülstruktur des Ansa-Zirconocens **4** (ausgewählte Bindungslängen [\AA] im Naphthalin-Rückgrat: C1-C2 1.375(5) [Molekül B: 1.381(5)], C1-C9 1.427(5) [1.428(5)], C8-C7 1.375(5) [1.383(4)], C8-C9 1.423(5) [1.414(5)], C4-C3 1.356(6) [1.343(5)], C4-C10 1.412(6) [1.416(5)], C5-C6 1.353(6) [1.358(6)], C5-C10 1.413(5) [1.411(5)], C2-C3 1.417(5) [1.411(5)], C6-C7 1.425(5) [1.400(5)], C9-C10 1.425(5) [1.434(5)]).

Addukt, das in 75 % Ausbeute isoliert wurde. Ähnlich wie die Stammverbindung Cp_2Zn ist **5** in unpolaren oder schwach polaren organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich, löst sich aber gut in THF. Aus diesem Lösungsmittel wurden Einkristalle für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **5** erhalten (Abbildung 2).

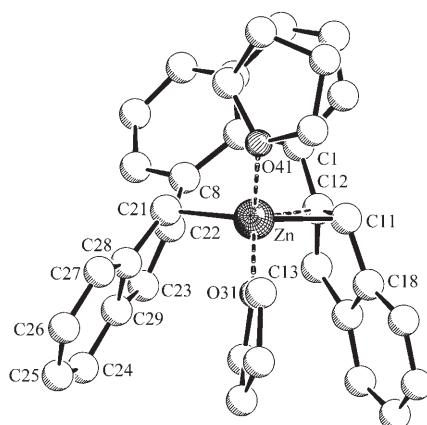


Abbildung 2. Molekülstruktur des Ansa-Zinkocens **5** (Darstellung ohne H-Atome).

Das Zinkatom in **5** ist pseudotetraedrisch an zwei THF-Liganden (Zn-O-Bindungslängen in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen: 2.074(3)–2.098(3) \AA) und die beiden Indenylgruppen des Ansa-Liganden gebunden. Die verbrückende 1,8-Naphthylen-Einheit weist ähnliche Strukturparameter auf wie im Zirconiumkomplex **4**, nur dass die inneren Bindungswinkel zu den Indenyleinheiten etwas aufgeweitet (123.7(3)–125.5(3) $^\circ$, [Molekül B: 123.4(4)–

126.3(4) $^\circ$]) und die Bindungen C1-C12 und C8-C22 etwas kürzer sind (1.470(5)/1.488(5) \AA , [1.469(5)/1.491(5) \AA]).

Eine Indenyleinheit von **5** (C21–C29) ist im η^1 -Modus an das Zinkatom koordiniert (Zn-C21: 2.060(3) \AA [2.056(4) \AA]).^[12] Sie zeigt die typischen C-C-Bindungslängen eines substituierten σ -metallierten Indenyl-Fünfrings (C21-C22: 1.474(5) \AA , C21-C28: 1.480(5) \AA , C28-C29: 1.419(5) \AA , C23-C29: 1.431(5) \AA) und enthält eine konjugierte Doppelbindung C22=C23 (1.362(5) \AA). Der Zn-C21-C22-Bindungswinkel ist typisch für eine σ -Indenyl-Koordination (112.8(2) $^\circ$ [113.1(2) $^\circ$]), und der Bindungswinkel Zn-C21-C28 beträgt 104.2(2) $^\circ$ [104.5(2) $^\circ$].

Im Unterschied dazu ist die zweite Indenyleinheit von **5** im Kristall $\eta^2(\sigma,\pi)$ -koordiniert.^[4,13] Als entsprechende Zn-C11-Bindungslänge wird 2.081(3) \AA [2.079(4) \AA] gefunden, und die Länge der benachbarten Zn-C12-Bindung ist 2.562(4) \AA [2.585(4) \AA]. Der charakteristische Koordinationswinkel Zn-C11-C12 ist mit 90.9(2) $^\circ$ [91.7(2) $^\circ$] entsprechend erheblich verkleinert (Zn-C11-C18: 106.3(2) $^\circ$ [104.5(2) $^\circ$]). Wiederum ist eine C-C-Bindung im Indenyl-Fünfring kurz (C12-C13: 1.375(5) \AA [1.368(5) \AA]), während die verbleibenden C-C-Bindungslängen in dieser Untereinheit zwischen 1.419(5) und 1.475(5) \AA liegen. In dieser Koordinationsgeometrie betragen die C(σ -Indenyl)-Zn-O(thf)-Bindungswinkel 103.0(1)–111.8(1) $^\circ$, während die C11-Zn-C21-Winkel erheblich größer (127.6(2) $^\circ$ [127.0(2) $^\circ$]) und die O-Zn-O-Winkel kleiner sind (96.5(1) $^\circ$ [93.5(1) $^\circ$]).

In den NMR-Spektren einer $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung des Ansa-Zinkocens **5** ist eine temperaturabhängige Dynamik zu beobachten (Abbildung 3). Bei 40°C erscheint das $^1\text{H-NMR}$ -

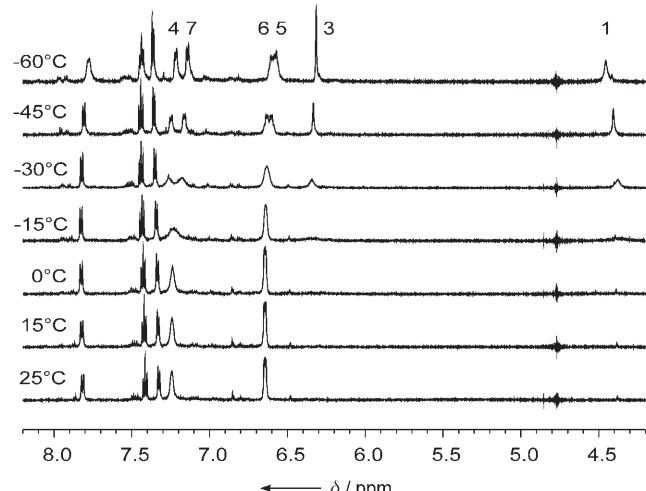
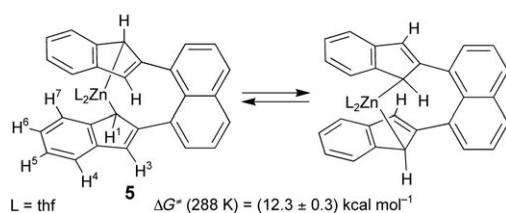


Abbildung 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Ansa-Zinkocens **5** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Zahlen weisen die Signale den verschiedenen Indenylprotonen zu (siehe Schema 2).

Signal der Indenylprotonen H1/H3 von **5** als ein breites Singulett bei $\delta = 5.35$ ppm, und die Resonanzen für die Indenyl-Phenylprotonen H4–H7 zeigen ein leicht verbreitertes AA'BB'-Aufspaltungsmuster bei $\delta = 7.25$ und 6.64 ppm. Die übrigen Signale bei tiefem Feld stammen von der 1,8-Naphthylen-Brücke. Während sich diese weitgehend temperatur-

invariant verhalten, dekoaleszert die ^1H -NMR-Resonanz der Indenylprotonen bei Temperatursenkung. Bei -45°C wird ein 1:1-Signalpaar für die H1 ($\delta = 4.41\text{ ppm}$) und H3 ($\delta = 6.33\text{ ppm}$) beobachtet sowie ein ABCD-Muster der entsprechenden Phenyl-Protonenresonanzen ($\delta = 7.25, 7.16, 6.63, 6.61\text{ ppm}$). Eine weitere Temperatursenkung (bis -130°C in $\text{CDFCl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$) führte nicht zu einer weiteren Aufspaltung dieser NMR-Signale. Dieses typische dynamische Verhalten deutet darauf hin, dass die entartete Automerisierung zwischen chemisch gleichwertigen η^1,η^1 -Zinkocen-Strukturen auf der NMR-Zeitskala „ausgefroren“ wurde, ein Prozess, der zur paarweisen Äquilibrierung der entsprechenden Positionen der Indenyl-Untereinheiten führt. Aus der H1/H3-Koaleszenz wurde eine Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von $(12.3 \pm 0.3)\text{ kcal mol}^{-1}$ ($T_{\text{koal}} = 288\text{ K}$, $\Delta\nu(228\text{ K}) = 1158\text{ Hz}$) für diese Automerisierung abgeschätzt (Schema 2).



Schema 2. Automerisierung zwischen chemisch gleichwertigen η^1,η^1 -Zinkocen-Strukturen von **5**.

Entsprechend wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** bei der tiefsten erreichten Messtemperatur das Signal des Kohlenstoffatoms C1 (das eine σ -Bindung zum Zinkzentrum bildet) bei $\delta = 62.1\text{ ppm}$ (233 K) mit einer typischen Kopplungskonstante $^1J_{\text{CH}} = 145\text{ Hz}$ gefunden. Die C3-Resonanz bei $\delta = 115.0\text{ ppm}$ (233 K) zeigt die deutlich größere Kopplungskonstante eines olefinischen $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Atoms ($^1J_{\text{CH}} = 167\text{ Hz}$).

Wir haben das Ansa-Zinkocen **5** zur Synthese eines Ansa-Bis(indenyl)gallium-Komplexes verwendet.^[14] Die Reaktion von **5** mit GaCl_3 lieferte das entsprechende „Ansä-Gallocen“ **6** in 55 % Ausbeute.^[15,16] Das C_s -symmetrische Produkt wurde spektroskopisch und durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse identifiziert (Einkristalle aus Chloroform/Pentan); diese war allerdings von zu geringer Qualität für eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter. In Lösung haben wir charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eines THF-stabilisierten η^1,η^1 -koordinierten Ansa-Bis(indenyl)galliumchlorid-Komplexes gemessen. Die Signale für die Indenylprotonen H1 und H3 erscheinen bei $\delta = 3.60$ (C1: $\delta = 50.5$, $^1J_{\text{CH}} = 134\text{ Hz}$) und $\delta = 6.55$ (C3: $\delta = 130.6$, $^1J_{\text{CH}} = 167\text{ Hz}$), die ^1H -NMR-Resonanzen für die 1,8-Naphthylenprotonen bei $\delta = 7.35, 7.46, 7.90\text{ ppm}$ und die ^1H -NMR-Signale für die Indenyl-Phenylprotonen bei $\delta = 6.86, 6.92, 7.15, 7.35\text{ ppm}$.

Wir haben einen bequemen Zugang zu dem 1,8-Naphthylen-verbrückten Liganden **2** erschlossen, der sich gut zur Bindung an das Gruppe-12-Metall Zink in dem für molekulare Zinkocene seltenen $\eta^1,\eta^2(\sigma,\pi)$ -Koordinationsmodus eignet. Ausgehend von dem Ansa-Zinkocen **5** sind neue Ansa-Metallocene von Hauptgruppenmetallen zugänglich, wie am Beispiel der Synthese des Galliumkomplexes **6** gezeigt

wurde. Wir sind gespannt darauf, ob dieser Zugang über Ansa-Verbindungen neue Wege zu Metallocenen der Hauptgruppenmetalle mit interessanten strukturellen und chemischen Eigenschaften eröffnen wird.

Experimentelles

4: Die Reaktion von **3**·1.5Et₂O (200 mg, 0.37 mmol) mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ (141 mg, 0.37 mmol) in THF (15 mL) bei -78°C ergab nach Aufwärmen und 14 h bei RT, gefolgt von einer Aufarbeitung (Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Extraktion des Rückstands mit Toluol) und Umkristallisieren aus Toluol gelbliche Kristalle von **4** (104 mg, 55 %). ^1H -NMR (599.7 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 6.41$ (s, 4H, H1,3_(Ind.)), 7.21 (m, 4H, H5,6_(Ind.)), 7.41 (d, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, H2,7_(Naph.)), 7.50 (dd, $J = 8.2, 7.1\text{ Hz}$, 2H, H3,6_(Naph.)), 7.52 (m, 4H, H4,7_(Ind.)), 7.84 ppm (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, H4,5_(Naph.)). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (150.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 101.4$ ($^1J_{\text{CH}} = 176\text{ Hz}$, C1,3_(Ind.)), 125.4 (C4,7_(Ind.)), 125.9 (C3,6_(Naph.)), 126.7 (C5,6_(Ind.)), 128.7 (C4,5_(Naph.)), 128.8 (C9_(Naph.)), 129.5 (C2,7_(Naph.)), 129.9 (C8,9_(Ind.)), 132.6 (C1,8_(Naph.)), 135.1 (C10_(Naph.)), 136.9 ppm (C-2_(Ind.)). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{ZrCl}_2$: C 65.10, H 3.51; gef. C 64.55, H 3.57.

Kristalldaten für **4**: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Zr}$, $M_r = 516.54$, monoklin, Raumgruppe $P\bar{c}$ (No. 7), $a = 11.089(1)$, $b = 14.476(1)$, $c = 14.295(1)\text{ \AA}$, $\beta = 110.29(1)^\circ$, $V = 2152.3(3)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.594\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.773\text{ mm}^{-1}$, $Z = 4$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 198\text{ K}$, 14340 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67\text{ \AA}^{-1}$, 7757 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.030$) und 7278 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 559 verfeinerte Parameter, $R = 0.028$, $wR^2 = 0.066$. CCDC-630677 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

5: Zu einer Suspension von **3**·1.5Et₂O (543 mg, 1.0 mmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung von ZnCl_2 (136 mg, 1.0 mmol) in THF (5 mL) bei RT gegeben. Die Mischung wurde 5 min gerührt und dann durch Celite filtriert. Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vakuum ergab **5** (421 mg, 75 %). ^1H -NMR (599.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K): $\delta = 4.40$ (s, 2H, H1_(Ind.)), 6.33 (s, 2H, H3_(Ind.)), 6.60/6.63 (je m, 4H, H5,6_(Ind.)), 7.16 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H)/7.25 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H) (H4,7_(Ind.)), 7.35 (dd, $J = 7.0, 1.2\text{ Hz}$, 2H, H2,7_(Naph.)), 7.44 (dd, $J = 8.0, 7.0\text{ Hz}$, 2H, H3,6_(Naph.)), 7.81 ppm (dd, $J = 8.0, 1.2\text{ Hz}$, 2H, H4,5_(Naph.)). ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K): $\delta = 62.1$ ($^1J_{\text{CH}} = 145\text{ Hz}$, C1_(Ind.)), 115.0 ($^1J_{\text{CH}} = 167\text{ Hz}$, C3_(Ind.)), 118.2/117.7 (C5,6_(Ind.)), 118.7/121.7 (C4,7_(Ind.)), 125.2 (C-3,6_(Naph.)), 126.1 (C4,5_(Naph.)), 129.7 ppm (C2,7_(Naph.)) (^{13}C -NMR-Daten aus einem $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -ghsqc-Experiment).

Kristalldaten für **5**: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Zn}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_r = 564.00$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14), $a = 21.233(1)$, $b = 15.088(1)$, $c = 19.247(1)\text{ \AA}$, $\beta = 113.30(1)^\circ$, $V = 5663.2(5)\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.323\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.898\text{ mm}^{-1}$, $Z = 8$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 223\text{ K}$, 28951 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.60\text{ \AA}^{-1}$, 9956 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.084$) und 5456 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 703 verfeinerte Parameter, $R = 0.056$, $wR^2 = 0.133$. CCDC-630678 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

6: Eine Lösung von GaCl_3 (65 mg, 0.37 mmol) in THF (3 mL) wurde bei RT zu einer Lösung von **5** (200 mg, 0.36 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und mit THF (10 mL) gewaschen. Trocknen im Vakuum ergab **6** als weißes Pulver (104 mg, 55 %). ^1H -NMR (499.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 1.44$ (br, 4H, THF), 3.35 (br, 4H, THF), 3.60 (s, 2H, H1_(Ind.)), 6.55 (s, 2H, H3_(Ind.)), 6.86 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H)/6.92 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H) (H5,6_(Ind.)), 7.15 (d, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H)/7.35 (m, 2H, H4,7_(Ind.)), 7.35 (m, 2H, H2,7_(Naph.)), 7.46 (m, 2H, H3,6_(Naph.)), 7.90 ppm (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H, H4,5_(Naph.)). ^{13}C -NMR (125.7 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 50.5$ ($^1J_{\text{CH}} = 134\text{ Hz}$, C1_(Ind.)), 120.3/122.2 (C4,7_(Ind.)), 122.9/124.3 (C5,6_(Ind.)), 124.7 (C3,6_(Naph.)), 128.8

(C4,5_(Naph.)), 129.8 (C2,7_(Naph.)), 130.6 ppm ($^1J_{CH} = 167$ Hz, C3_(Ind.)) (^{13}C -NMR-Daten aus einem $^1H/^{13}C$ -għsqc-Experiment).

Eingegangen am 15. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 22. Mai 2007

Stichwörter: Ansa-Verbindungen · Gallium · Indenylliganden · Metallocene · Zink

- [1] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; c) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703.
- [2] a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–295; b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17; c) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256–2259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168–2171.
- [3] a) J. W. Lauher, R. W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742; b) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–271.
- [4] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 123–130.
- [5] a) B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 223–233; b) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 165–173.
- [6] a) R. Fernández, I. Resa, D. del Río, E. Carmona, *Organometallics* **2003**, *22*, 381–383; b) A. Haaland, S. Samdal, N. V. Tverdova, G. V. Girichev, N. I. Giricheva, S. A. Shlykov, O. G. Garkusha, B. V. Lokshin, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 351–358.
- [7] H. V. Ly, T. D. Forster, D. Maley, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.* **2005**, 4468–4470.
- [8] V. M. Rayón, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693–4707.
- [9] E. Alvarez, A. Grirrane, I. Resa, D. del Rio, A. Rodriguez, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1381–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1296–1299.
- [10] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) siehe auch: H.-R. H. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 331–343.
- [11] Vergleiche: a) H. Wang, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 186–189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 184–187; b) B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khrusnova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078–4082; c) E. G. IJpeij, F. H. Beijer, H. J. Arts, C. Newton, J. G. de Vries, G.-J. M. Gruter, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 169–176.
- [12] a) B. Fischer, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 667–672; b) A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [13] D. A. Walker, T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 797–803.
- [14] Übersicht: P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [15] Vergleiche: A. Dashti, K. Niediek, B. Werner, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 394–402.
- [16] a) O. T. Beachley, Jr., R. B. Hallock, H. M. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1675–1680; b) H. Schumann, S. Nickel, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 43–47; c) C. L. B. Macdonald, J. D. Gorden, A. Voigt, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11725–11726.