

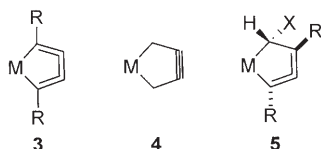
# Metallacyclische Fünfring-Allennoide: Synthese und Struktur stabiler stark verzerrter cyclischer Allen-Derivate\*\*

Juri Ugolotti, Gereon Dierker, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, Stefan Grimme und Gerhard Erker\*

Professor Emanuel Vogel zum 80. Geburtstag gewidmet

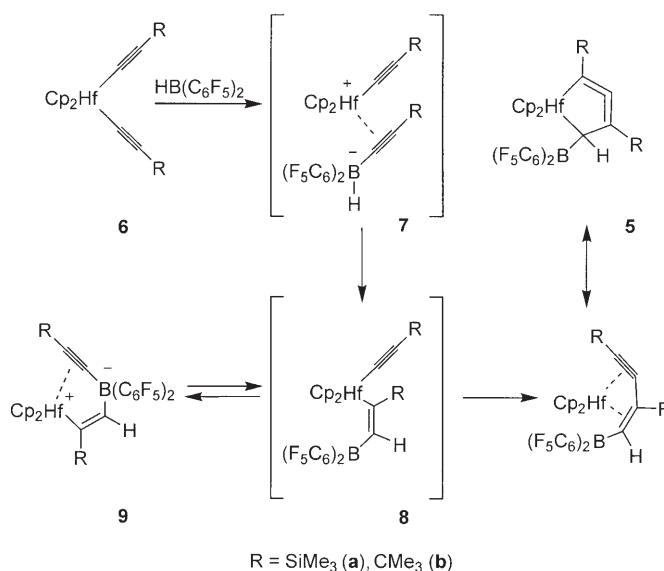
Der Einbau der Allen-Einheit in kleine Ringe führt zu einer energetisch ungünstigen Verzerrung und Abwinkelung des Cumulengerüsts. Die resultierende erhöhte Spannungsenergie hat bisher die Isolierung oder direkte experimentelle Beobachtung von 1,2-Cyclopentadien (**1**) und 1,2-Cyclohexadien (**2**) verhindert. Unsere Kenntnis über solche hoch gespannten cyclischen Allene stammt aus Abfangreaktionen und quantenchemischen Rechnungen.<sup>[1–3]</sup> Danach sind die Cycloallene **1** und **2** immer noch chiral mit gerechneten Enantiomerisierungsbarrieren von < 1–5 (**1**) bzw. 14–18 kcal mol<sup>–1</sup> (**2**).<sup>[1,4,5]</sup>

Wegen der bekannten Tendenz der Gruppe-4-Metallocene, gewinkelte Cumulene **3**<sup>[6]</sup> und sogar nichtlineare Alkine **4**<sup>[7]</sup> in metallacyclischen Ringstrukturen erheblich zu stabilisieren, erschien der Versuch naheliegend, auch die entsprechenden metallacyclischen Fünfring-Allene **5** zu synthetisieren (Schema 1). Die Herstellung und Charakterisierung der ersten Beispiele dieses Verbindungstyps wird hier beschrieben.



**Schema 1.** Metallacyclocumulen (**3**), Metallacyclopentin (**4**) und das neue Metallacycloallen (**5**).

Die Reaktion von LiC≡CSiMe<sub>3</sub> mit [Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) lieferte [Cp<sub>2</sub>Hf(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6a**; Schema 2). Die nachfolgende Umsetzung von **6a** mit HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[8]</sup> leitete eine



**Schema 2.** Reaktionsweg zur Bildung der Komplexe **5**.

Reaktionssequenz über eine 1,1-Hydroborierungsreaktion ein.<sup>[9]</sup> Die Reaktionsfolge beginnt vermutlich mit der Abstraktion eines Alkynylliganden (unter Bildung von **7a**), gefolgt von der Bildung einer C-H- und einer C-Hf-σ-Bindung zum Zwischenprodukt **8a**. Reduktive Kupplung liefert daraus dann direkt das Produkt **5a**.

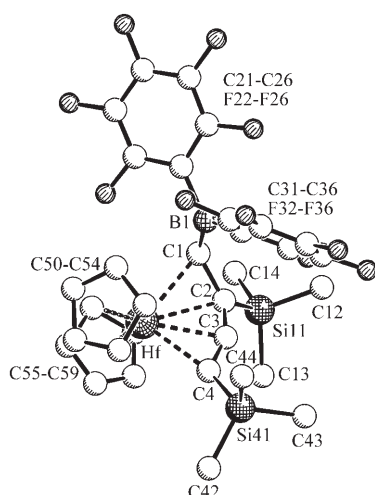
Die reaktiven Zwischenprodukte **7a** und **8a** haben wir nicht direkt beobachtet, aber wir haben unter kinetischer Kontrolle einen erheblichen Anteil von **9a**, einem typischen reversibel gebildeten Folgeprodukt von **8a**, im Reaktionsgemisch gefunden. [<sup>1</sup>H-NMR (233 K): δ = 7.45 (=CH[B]), 5.42 (s, 10H, Cp), 0.29, 0.07 ppm (2 × SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (233 K): δ = 105.2 (=C[Si]), 109.5 (=CH[B]), 201.5 ppm (=C[Hf]); <sup>19</sup>F-NMR (233 K): δ = –134.4 (*o*-F), –158.2 (*p*-F), –163.7 ppm (*m*-F). <sup>11</sup>B-NMR: δ = –24 ppm]. Beim Aufwärmen wandelt sich **9a** schließlich schnell in einer Reaktion erster Ordnung zu **5a** um [Δ*G*<sup>‡</sup> (**9a**→**5a**) = 23.5 ± 0.1 kcal mol<sup>–1</sup> bei 313 K]. Die Reaktion von [Cp<sub>2</sub>Hf(C≡CtBu)<sub>2</sub>] (**6b**) mit HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verläuft analog zu **5b** (60 °C, 2 h). Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden von **5a** und **5b** aus einem Pentan/Toluol-Gemisch erhalten.<sup>[10]</sup>

Die Verbindung **5a** (Abbildung 1) zeigt im Kristall ein metallacyclisches Fünfring-Gerüst mit Bindungskontakt aller vier Kohlenstoffatome zum Hafnium-Metallatom<sup>[10]</sup> (Hf-C1: 2.494(3) Å, Hf-C2: 2.513(3) Å, Hf-C3: 2.314(3) Å, Hf-C4:

[\*] Dr. J. Ugolotti, Dr. G. Dierker, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich, Prof. Dr. S. Grimme, Prof. Dr. G. Erker  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Correnstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-6503  
E-Mail: erker@uni-muenster.de

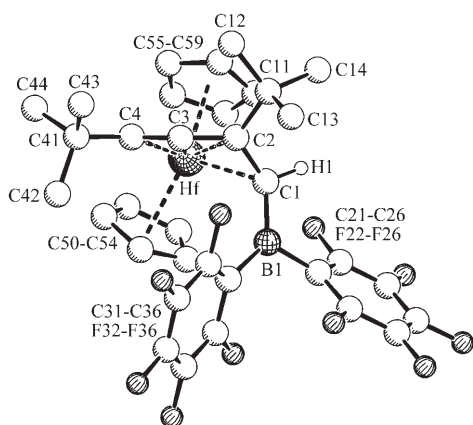
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthese, spektroskopische Daten und strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **5a** und **5b** sowie Details zu den quantenchemischen Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von Komplex **5a** (Darstellung ohne Wasserstoffatome).

2.340(3) Å.<sup>[11]</sup> Die C4-C3-Bindung ist kurz (1.276(4) Å). Die C3-C2-Bindung ist länger (1.356(4) Å), und die C1-C2-Bindung ist im Bereich einer C-C- $\sigma$ -Bindung (1.490(4) Å). Kohlenstoff C1 zeigt typische Bindungswinkel eines gesättigten C-Atoms im Fünfring (B1-C1-C2: 129.5(3)°, B1-C1-Hf: 109.2(2)°, C2-C1-Hf: 73.4(2)°). Das Kohlenstoffzentrum C2 ist trigonal-planar koordiniert [Summe der Bindungswinkel: 359.8(3)°]. Die Bindungswinkel an C4 betragen 129.6(3)° (C3-C4-Si41), 73.0(2)° (C3-C4-Hf) und 150.3(2)° (Si41-C4-Hf). Das System ist an C3 erheblich abgewinkelt (Winkel C2-C3-C4: 156.4(3)°). Das zentrale ungesättigte C<sub>3</sub>-System zeigte eine typische Allen-artige Abwinkelung seiner Substituenten aus der Ebene [Diederwinkel Si41-C4...C2-Si11: 74.4°, C1-C2...C4-Hf: 43.5°]. Der Komplex **5b** zeigt ähnlich typische Strukturdaten (siehe Abbildung 2, Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von Komplex **5b** (Darstellung ohne Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1).

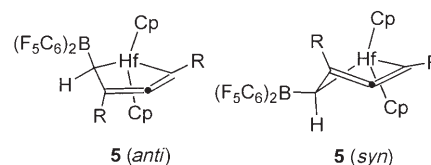
Die nicht-planare Struktur von **5a,b** enthält ein Chiralitätszentrum (C1) und eine chirale Achse. Deshalb sollte es von jeder der Verbindungen **5a,b** zwei Diastereomere geben,

**Tabelle 1:** Vergleich gerechneter<sup>[a]</sup> und experimentell gefundener Strukturparameter des Komplexes **5b** (*anti*) (R = CMe<sub>3</sub>).<sup>[b]</sup>

	<b>5b</b> (ber.)	<b>5b</b> (exp.) <sup>[c]</sup>	<b>2b</b>	<b>10</b>
B-C1	150.5	149.5		
C1-C2	146.1	147.7		134.5
C2-C3	136.1	135.7	133.2	141.9
C3-C4	130.0	129.6	133.2	121.6
C1-Hf	253.0	253.6		
C2-Hf	256.5	256.0		
C3-Hf	233.0	231.8		
C4-Hf	231.0	229.5		
C(Cp)-Hf	252–256	248–255		
C2-C3-C4	155.2	155.5		
C1-C2...C4-Hf	–39.1	–39.1		

[a] PBE-D/TZVPP', Bindungslängen in pm, Winkel in Grad. [b] Daten der gerechneten Strukturen von 1,3-Dimethyl-1,2-cyclohexadien (**2b**) und Butenin (**10**) sind zum Vergleich angegeben. [c] Mittelwerte der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle.

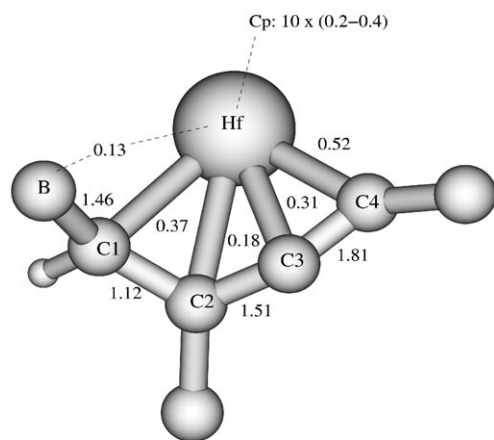
die durch *syn*- oder *anti*-Stellung des sterisch anspruchsvollen B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten an C1 mit der SiMe<sub>3</sub>- bzw. CMe<sub>3</sub>-Gruppe an C2 charakterisiert ist. Dies haben wir tatsächlich für das Trimethylsilyl-substituierte Derivat **5a** experimentell gefunden. Das System zeigt in Lösung dynamische NMR-Spektren. Bei hoher Temperatur (363 K, 600 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) beobachteten wir einen Satz gemittelter <sup>1</sup>H-NMR-Signale. Erniedrigung der Messtemperatur führt zur Dekoaleszenz (Details siehe Hintergrundinformationen) und schließlich zur Aufzeichnung zweier separater Sätze von NMR-Resonanzen der beiden Diastereomere [**5a(anti)** und **5a(syn)**] in einem Molverhältnis von ca. 2:1. Aus der Linienformalanalyse haben wir eine Gibbs-Aktivierungsenergie von  $\Delta G_{\text{dia}}^{\ddagger}$  (273 K) = 14.4 ± 0.3 kcal mol<sup>–1</sup> für die Ring-Inversion des chiralen Cycloallen-Strukturelements in Komplex **5a** (Schema 3) er-



**Schema 3.** *anti*- und *syn*-Diastereomere von Komplex **5**.

rechnet. Das Haupt-Diastereomer zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta$  = 5.09, 4.93 (je s, je 5 H, Cp) und 2.

mums (Abbildung 3) stimmt sehr gut mit der experimentell gefundenen Struktur von **5b** aus der Röntgenkristallstrukturanalyse überein (Tabelle 1), einschließlich der charakteristischen Abwinkelung der C2-C3-C4-Einheit und des typischen C1-C2...C4-Hf-Diederwinkels.



**Abbildung 3.** Aus DFT-Rechnungen erhaltene Struktur des zentralen Bereichs von **5b(anti)** mit Wiberg-Bindungsordnungswerten (PBE-D/TZVPP'-Niveau).

Die Werte der Wiberg-Bindungsordnungen, die für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen ungefähr von 1 bis 3 erhalten werden, wurden bei dieser Rechnung als nahe einer C=C Doppelbindung sowohl für C2-C3 (1.51) als auch C3-C4 (1.81) (Abbildung 3) gefunden. Der kleine Wert (1.12) der Bindungsordnung für C1-C2 stützt die Interpretation, dass **5b(anti)** Cycloallen-Charakter aufweist, was auch mit den berechneten Bindungslängen von **5b** und den Referenzdaten von **2** und **10** (Tabelle 1) übereinstimmt. Zusätzlich stellen wir einen Mehrfachbindungscharakter für die Wechselwirkung B-C1 (BO = 1.46) fest. Eine NBO-Populationsanalyse (NBO: natural bond orbital) (Tabelle 2) zeigt stark populierte lokalisierte Zweizentren-Zweielektronen-NBOs vom  $\sigma$ - und  $\pi$ -Typ zwischen C2-C3 und C3-C4 an, wie für eine Allen-Substruktur erwartet wird. Ein signifikant besetztes NBO zwischen C3-C4, wie es für eine Dreifachbindung erforderlich wäre, wird nicht berechnet. Kovalente Bindungen im Sinn

**Tabelle 2:** Ergebnisse der NBO-Populationsanalyse für den Kern des Komplexes **5b(anti)**.<sup>[a]</sup>

NBO	Population	Charakter
C3-C4	1.951	$\sigma$ , sp-sp <sup>2</sup>
C3-C4	1.847	$\pi$
C2-C3	1.950	$\sigma$ , sp <sup>2</sup> -sp
C2-C3	1.755	$\pi$
C2-C3	0.345	$\pi^*$
B	0.445	p, lone-pair
C1-C2	1.939	$\sigma$ , sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>
B-C1	1.925	$\sigma$ , sp <sup>1.5</sup> -sp <sup>2</sup>
Hf-C1	1.529	$\sigma$ , (81 % C1), d-p
Hf-C4	1.716	$\sigma$ , (77 % C4), d-sp <sup>3</sup>

[a] PBE-D/TZVPP'.

einer Lewis-Wechselwirkung werden nur zwischen Hf und C1 bzw. Hf und C4 gefunden, allerdings sind diese sehr polar, wobei ca. 80% der gefundenen Population an den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist (Tabelle 2).

Diese Kombination von experimentellen mit theoretischen Untersuchungen hat gezeigt, dass die ungewöhnlichen metallacyclischen Fünfring-Allenolide **5** in einer kurzen Synthesefolge über 1,1-Hydroborierung eines Metallalkynyls und anschließende C-C-Verknüpfung leicht zugänglich sind. Die Analyse der experimentell bestimmten Molekülgeometrie zusammen mit der Populationsanalyse der Kohn-Sham-Wellenfunktion zeigen das Vorliegen einer interessanten elektronischen Struktur an, die man als eine Mischung aus verzerrtem Cycloallen mit einem substituierten Butenin-Metallkomplex ansehen kann, wenngleich einige Wechselwirkungen spezifisch für diesen generellen Verbindungstyp zu sein scheinen.<sup>[13]</sup> Dies bestätigt erneut die besondere Fähigkeit der Gruppe-4-Metallocene zur internen Stabilisierung sehr gespannter organischer  $\pi$ -Systeme, hier von gewinkelten Allen-artigen Strukturen, zur Bildung erstaunlich stabiler isolierbarer Derivate.

Eingegangen am 8. Dezember 2007

Online veröffentlicht am 26. Februar 2008

**Stichwörter:** Cycloallene · Gespannte Ringsysteme · Hafnium · Metallacyklen

- [1] M. Christl in *Modern Alkene Chemistry* (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 243–357, zit. Lit.
- [2] Seltene Beispiele der Beobachtung von matrixisolierten heterocyclischen Sechsring-Allenen: a) A. F. Nikitina, R. S. Sheridan, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4467–4470; b) T. Khasanova, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8585–8586.
- [3] Sechsring-Allene mit schweren Heteroatomen weisen größere Ringperimeter auf und können deshalb sehr viel stabiler sein. Siehe z. B.: a) M. A. Hofmann, U. Bergsträßer, G. J. Reiß, L. Nyulászi, M. Regitz, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1261–1263; b) F. Hojo, W. Ando, *Synlett* **1995**, 880–890; c) Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, Jr., M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2534–2537; d) T. Shimizu, F. Hojo, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3111–3115.
- [4] a) K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5708–5714; b) R. O. Angus, Jr., M. W. Schmidt, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 532–537.
- [5] a) B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch, M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 287–297; siehe auch: b) M. Christl, M. Braun, H. Fischer, S. Groetsch, G. Müller, D. Leusser, S. Deuerlein, D. Stalke, M. Arnone, B. Engels, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5045–5058.
- [6] 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. Übersicht: b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, 24, 456–471.
- [7] a) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 60–61; b) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, 295, 660–663; siehe auch: c) U. Rosenthal, *Angew. Chem.*

- 2004**, 116, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3882–3887; d) K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, 22, 3466–3470; e) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, 22, 4958–4965.
- [8] a) R. E. von H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parveez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 2459–2469; b) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5492–5503; c) W. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354; d) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809–811; e) R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1337–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1230–1233.
- [9] a) B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebal, J. Kümmerlen, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1597–1603; b) B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1374–1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1370–1372. Übersicht: c) B. Wrackmeyer in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 73–83; d) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 125–156.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **5a**:  $C_{32}H_{20}BF_{10}HfSi_2$ ,  $M = 849.03$ , orange-gelber Kristall,  $0.50 \times 0.15 \times 0.07$  mm,  $a = 19.4148(2)$ ,  $b = 9.8658(1)$ ,  $c = 18.8991(2)$  Å,  $\beta = 115.591(1)^\circ$ ,  $V = 3264.86(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.727$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.348$  mm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur ( $0.285 \leq T \leq 0.799$ ),  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (No. 14),  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 223$  K,  $\omega$ - und  $\phi$ -Scans, 20262 gesammelte Reflexe ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67$  Å<sup>-1</sup>, 8106 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.033$ ) und 6979 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 422 verfeinerte Parameter,  $R = 0.031$ ,  $wR^2 = 0.076$ , max. Restelektronendichte  $0.85(-1.18)$  e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen und reitend verfeinert. Röntgenstrukturanalyse von **5b**:  $C_{34}H_{20}BF_{10}Hf$ ,  $M = 816.87$ , orangefarbener Kristall,  $0.35 \times 0.30 \times 0.10$  mm,  $a = 9.619(1)$ ,  $b = 18.416(1)$ ,  $c = 18.506(1)$  Å,  $\alpha = 79.43(1)$ ,  $\beta = 76.80(1)$ ,  $\gamma = 80.25(1)^\circ$ ,  $V = 3109.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.745$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.439$  mm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur ( $0.379 \leq T \leq 0.725$ ),  $Z = 4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No. 2),  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 198$  K,  $\omega$ - und  $\phi$ -Scans, 33651 gesammelte Reflexe ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67$  Å<sup>-1</sup>, 15092 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.046$ ) und 11114 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 841 verfeinerte Parameter,  $R = 0.045$ ,  $wR^2 = 0.100$ , max. Restelektronendichte  $2.11(-2.98)$  e Å<sup>-3</sup>, zwei nahezu identische unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen und reitend verfeinert. Die Datensätze wurden mit einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer gesammelt, als Strahlenquelle wurde ein Drehanodengenerator benutzt. Verwendete Programme: Datensammlung Collect (Nonius B.V., **1998**), Datenreduktion Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326), Absorptionskorrektur Denzo (Z. Otwinowski, D. Borek, W. Majewski, W. Minor, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2003**, 59, 228–234), Strukturlösung SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473), Strukturverfeinerung SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**), Grafik Schakal (E. Keller, Universität Freiburg, **1997**). CCDC 664142 (**5b**) und 664143 (**5a**) enthalten 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] Zum Vergleich die Bindungseigenschaften von (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen: a) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 109–162; b) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4305–4318; c) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39; d) G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Czisch, H. Berke, P. Caubère, P. Vanderesse, *Organometallics* **1985**, 4, 1531–1536; e) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, 3, 128–133.
- [12] Die DFT-Ergebnisse beziehen sich auf die volloptimierten Strukturen unter Verwendung eines nichtempirischen PBE-Dichtefunktional mit Korrekturen für intramolekulare Dispersionseffekte (PBE-D) mit großen Triple-zeta(TZVPP)-AO-Basisätzen. Details und Literatur sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [13] Beispiele entfernt verwandter Strukturen: a) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, 23, 5188–5192; b) S. Bredeau, G. Delmas, N. Pirio, P. Richard, B. Donnadiou, P. Meunier, *Organometallics* **2000**, 19, 4463–4467; c) P. Štěpnička, R. Gyepes, I. Císřová, M. Horáček, J. Kubišta, K. Mach, *Organometallics* **1999**, 18, 4869–4880; d) D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10394–10395; e) P. W. Blosser, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2994–2995.