

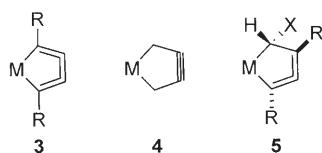
Metallacyclische Fünfring-Allenoide: Synthese und Struktur stabiler stark verzerrter cyclischer Allen-Derivate**

Juri Ugelotti, 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 Cumulengerüstes. 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.^[1-3] Danach sind die Cycloallene **1** und **2** immer noch chiral mit gerechneten Enantiomerisierungsbarrieren von <1–5 (**1**) bzw. 14–18 kcal mol⁻¹ (**2**).^[1,4,5]

Wegen der bekannten Tendenz der Gruppe-4-Metallocene, gewinkelte Cumulene **3**^[6] und sogar nichtlineare Alkine **4**^[7] 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.



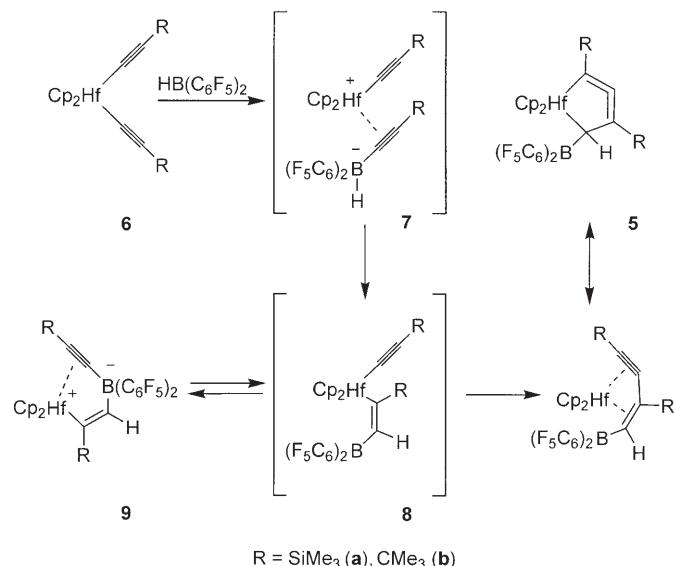
Schema 1. Metallacyclocumulen (**3**), Metallacyclopentin (**4**) und das neue Metallacycloallen (**5**).

Die Reaktion von $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ mit $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) lieferte $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**6a**; Schema 2). Die nachfolgende Umsetzung von **6a** mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ^[8] leitete eine

[*] Dr. J. Ugelotti, 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.



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

Reaktionssequenz über eine 1,1-Hydroborierungsreaktion ein.^[9] Die Reaktionsfolge beginnt vermutlich mit der Abstraktion eines Alkinylliganden (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. [¹H-NMR (233 K): $\delta = 7.45$ (=CH[B]), 5.42 (s, 10H, Cp), 0.29, 0.07 ppm ($2 \times \text{SiMe}_3$); ¹³C-NMR (233 K): $\delta = 105.2$ (=C[Si]), 109.5 (=CH[B]), 201.5 ppm (=C[Hf]); ¹⁹F-NMR (233 K): $\delta = -134.4$ (*o*-F), -158.2 (*p*-F), -163.7 ppm (*m*-F). ¹¹B-NMR: $\delta = -24$ ppm]. Beim Aufwärmen wandelt sich **9a** schließlich schnell in einer Reaktion erster Ordnung zu **5a** um [ΔG^\ddagger (**9a** → **5a**) = 23.5 ± 0.1 kcal mol⁻¹ bei 313 K]. Die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2]$ (**6b**) mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ verläuft analog zu **5b** (60°C, 2 h). Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden von **5a** und **5b** aus einem Pentan/Toluol-Gemisch erhalten.^[10]

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

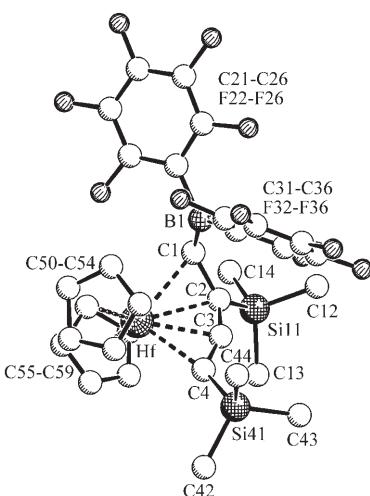


Abbildung 1. Molekülstruktur von Komplex **5a** (Darstellung ohne Wasserstoffatome).

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

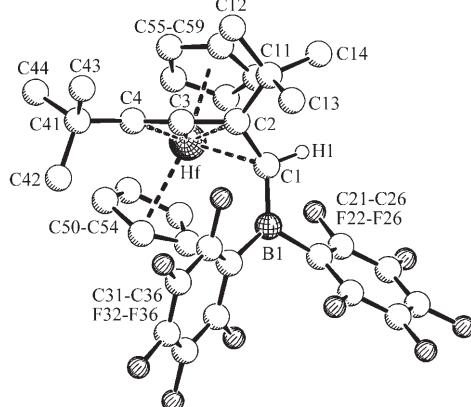


Abbildung 2. Molekülstruktur von Komplex **5b** (Darstellung ohne Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1).

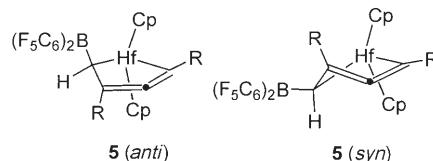
Die nicht-planare Struktur von **5a,b** enthält ein Chiralitätszentrum (C1) und eine chirale Achse. Deshalb sollte es von jeder der Verbindungen **5a,b** zwei Diastereomere geben,

Tabelle 1: Vergleich gerechneter^[a] und experimentell gefundener Strukturparameter des Komplexes **5b** (*anti*) (R = CMe₃).^[b]

	5b (ber.)	5b (exp.) ^[c]	2b	10
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(C₆F₅)₂-Substituenten an C1 mit der SiMe₃- bzw. CMe₃-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, C₇D₈) beobachteten wir einen Satz gemittelter ¹H-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 Linienformanalyse haben wir eine Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G_{\text{dia}}^{\ddagger}$ (273 K) = 14.4 ± 0.3 kcal mol^{–1} 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 ¹H-NMR-Signale bei δ = 5.09, 4.93 (je s, je 5 H, Cp) und 2.36 ppm ([B]CH) und ¹³C-NMR-Signale der Allen-artigen Einheit bei δ = 93.7 (=C[Si]), 136.2 (=C=) und 114.4 ppm (=C[Hf]). Die entsprechenden Signale des Neben-Diastereomers erscheinen bei δ = 5.31, 5.14 (¹H: Cp) 3.65 (¹H, [B]CH), 88.7 (=C[Si]), 141.5 (=C=) und 127.1 ppm (=C[Hf]) (beide bei 233 K, 600/151 MHz, C₇D₈).

Die besonderen Bindungsverhältnisse des Systems **5** haben wir mit DFT-Rechnungen analysiert.^[12] Dies soll durch die Ergebnisse der Rechnungen für den bis-*tert*-butyl-substituierten Komplex **5b** erläutert werden. Die DFT-Rechnung lokalisiert zwei Minima mit einer Energiedifferenz von 3.2 kcal mol^{–1}, die den Diastereomeren **5b**(*anti*) und **5b**(*syn*) entsprechen. Die gerechnete Struktur des globalen Mini-

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.

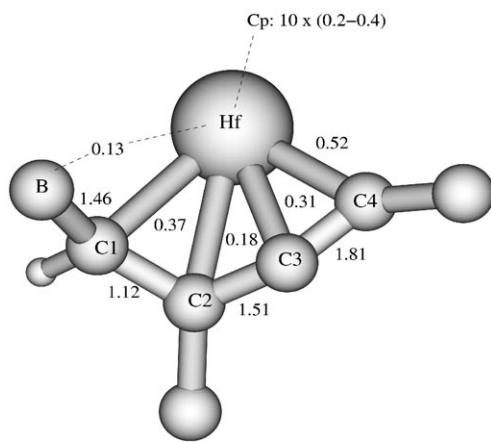


Abbildung 3: Aus DFT-Rechnungen erhaltene Struktur des zentralen Bereichs von **5b(anti)** mit Wiberg-Bindungsordnungswerten (PBE-D/TZVPP'-Niveau).

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 ($\text{BO} = 1.46$) fest. Eine NBO-Populationsanalyse (NBO: natural bond orbital) (Tabelle 2) zeigt stark populierte lokalisierte Zweizentren-Zweielektronen-NBOs vom σ - und π -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)**.^[a]

NBO	Population	Charakter
C3-C4	1.951	σ , $\text{sp}-\text{sp}^2$
C3-C4	1.847	π
C2-C3	1.950	σ , $\text{sp}-\text{sp}$
C2-C3	1.755	π
C2-C3	0.345	π^*
B	0.445	p, lone-pair
C1-C2	1.939	σ , sp^2-sp^2
B-C1	1.925	σ , $\text{sp}^1.5-\text{sp}^2$
Hf-C1	1.529	σ , (81% C1), d-p
Hf-C4	1.716	σ , (77% C4), d-sp ³

[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-Alenoide **5** in einer kurzen Synthesefolge über 1,1-Hydroborierung eines Metallalkinyls 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.^[13] Dies bestätigt erneut die besondere Fähigkeit der Gruppe-4-Metallocene zur internen Stabilisierung sehr gespannter organischer π -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 · Metallacyclen

- [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-Allenе 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. Sebald, J. Kümmel, *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**: $C_{32}H_{29}BF_{10}HfSi_2$, $M = 849.03$, 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 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.727$ g cm $^{-3}$, $\mu = 3.348$ mm $^{-1}$, 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, ω - und ϕ -Scans, 20262 gesammelte Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67$ Å $^{-1}$, 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 $^{-3}$, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen und reitend verfeinert. Röntgenstrukturanalyse von **5b**: $C_{34}H_{29}BF_{10}Hf$, $M = 816.87$, 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 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.745$ g cm $^{-3}$, $\mu = 3.439$ mm $^{-1}$, 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, ω - und ϕ -Scans, 33651 gesammelte Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67$ Å $^{-1}$, 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 $^{-3}$, 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 erhältlich.
- [11] Zum Vergleich die Bindungseigenschaften von (s-cis-η⁴-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-Dichtefunktionalen mit Korrekturen für intramolekulare Dispersioneffekte (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. Donnadieu, P. Meunier, *Organometallics* **2000**, **19**, 4463–4467; c) P. Štepnička, R. Gyepes, I. Čírová, M. Horáček, J. Kubista, 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. Wojeicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 2994–2995.