

Dibenzo[*c,g*]fluorenyleisen: ein metallorganischer Verwandter von Pentahelicen

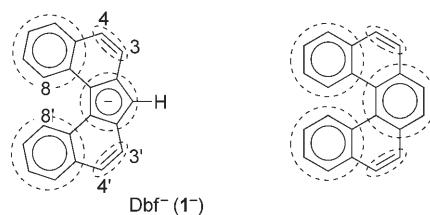
Frank Pammer, Yu Sun, Markus Pagels, Daniel Weismann, Helmut Sitzmann und Werner R. Thiel*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Benzanellierte Cyclopentadienide wie Indenid (Ind^-) und Fluorenid (Flu^-) sind wichtige Liganden in der metallorganischen Chemie. Sie finden breite Anwendung in einer Reihe von übergangsmetallkatalysierten Prozessen, vor allem in der Olefinpolymerisation.^[1] Die Anellierung zu 10 (bzw. 14) π -Elektronensystemen in Ind^- und Flu^- führt jedoch zu einer weniger symmetrischen Ladungsverteilung als in Cp^- . Daher sind die Barrieren für die Dekoordination über eine $\eta^5-\eta^3-$ ($\rightarrow\eta^1$)-Verschiebung herabgesetzt, weshalb die Übergangsmetallkomplexe von Indenid und Fluorenid instabiler und schwerer zu synthetisieren sind als die analogen Cyclopentadienidkomplexe.^[2] Dies kann jedoch durch eine Erweiterung des π -Systems durch eine formale weitere Benzanellierung an Flu^- vermieden werden.

Vor kurzem veröffentlichten wir die ersten metallorganischen Verbindungen des Dibenzo[*c,g*]fluorenids ($\mathbf{1}^-$, Dbf^-).^[3] Bislang wurden nur wenige Arbeiten zur Synthese metallorganischer Verbindungen anderer benzanellierte Fluorene veröffentlicht. Diese beschäftigten sich vor allem mit frühen Übergangsmetallen. Obwohl das aromatische π -System von $\mathbf{1}^-$ auf 22 Elektronen erweitert ist, analog zu Pentahelicen, ähnelt seine elektronische Struktur eher der des Cyclopentadienids (Cp^-) als der des Fluorenids (Flu^-), wie quantenchemische Rechnungen bestätigen.^[3] In Dbf^- erfolgt die Benzanellierung am Fluorenidgrundgerüst derart, dass das gesamte π -System formal in drei aromatische 6π -Elektronensysteme unterteilt werden kann. Wie in Schema 1 dargestellt, ergeben sich ein fünfgliedriges $\text{C}_5\text{R}_4\text{H}^-$ -Ion und zwei sechsgliedrige $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2$ -Einheiten sowie zwei $\text{CH}=\text{CH}$ -Fragmente.

Wir konnten diese Hypothese untermauern, indem wir $[(\text{Dbf})_2\text{Fe}]$ (**2**) synthetisierten, das anders als $[(\text{Flu})_2\text{Fe}]$ direkt zugänglich ist.^[3] Des Weiteren gelang die Synthese von Allylkomplexen von Gruppe-6-Elementen des Typs $[(\text{Dbf})_2\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$), die sich als sehr tempera-



Schema 1. Chemische Struktur von Dbf^- (links) und Pentahelicen (rechts).

turstabil erwiesen.^[4] **1**⁻ ist intrinsisch chiral, da es wegen der Abstoßung der Protonen in 8- und 8'-Position des Binaphthylsystems eine helicale Struktur annehmen muss. Obwohl die Racemisierungsbarriere von **1**⁻ niedrig ist (18.8 kJ mol⁻¹ gemäß DFT-Rechnungen),^[5] kann man es als Repräsentanten eines neuen Typs von chiralen Cp -Liganden ansehen, die von Interesse für die enantioselektive Katalyse sein können. Durch Einführung von Substituenten in 8- und 8'-Position kann die Racemisierung unterbunden werden. Hier beschreiben wir die selektive Hydrierung der „isolierten“ $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen in Dbf -Eisen(II)-Komplexen. Dies ist ein weiterer Beleg für die besondere elektronische Situation in Dbf^- .

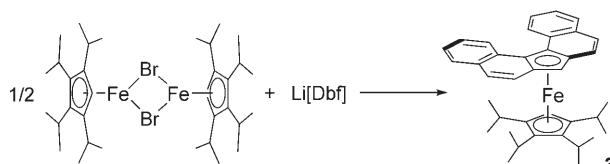
Moosgrünes $[(\text{Dbf})_2\text{Fe}]$ (**2**) kann direkt durch Reaktion von $\text{Li}(\text{Dbf})$ mit FeBr_2 hergestellt werden. Da der Komplex nahezu unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln ist, gelang es bislang nicht, ihn durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen zu charakterisieren, wohl aber durch $^1\text{H-NMR}$ - und Mößbauer-Spektroskopie.^[3] Das Feststoffcyclovoltammogramm^[6] zeigt eine reversible Redoxwelle bei $E_0 = 0.046$ V. Somit wird **2** leichter oxidiert als Ferrocen; sein Redoxpotential ist vergleichbar mit dem elektronenreicher Hexaalkylferrocene.^[7] Dieser Befund wird durch die electrochemischen Daten des tiefroten $[(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp})]$ (**3**) ($E_0 = 0.040$ V; $\text{Cp} = 1,2,3,4\text{-Tetraisopropylcyclopentadienyl}$) bestätigt. **3** löst sich gut in organischen Lösungsmitteln und kann in hohen Ausbeuten durch die Reaktion von $\text{Li}(\text{Dbf})$ mit dem dimeren Eisen(II)-Komplex $[(\text{Cp})\text{Fe}(\mu^2\text{-Br})_2]$ erhalten werden (Schema 2).^[8]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** können zwei Singulets bei $\delta = 3.61$ und 5.02 ppm den CH-Gruppen der Fünfringe von Cp und Dbf zugeordnet werden. Das Signal einer aromatischen CH-Einheit ist deutlich zu niedrigem Feld verschoben und kann daher den Protonen in 8- und 8'-Position zugeordnet werden ($\text{d, } \delta = 9.27$ ppm), die durch den Ringstrom der benachbarten Naphthyleinheit des Dbf -Liganden zusätzlich beeinflusst werden. Weitere Auswirkungen des Dbf -Ring-

[*] F. Pammer, Dr. Y. Sun, D. Weismann, Prof. Dr. H. Sitzmann, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Str. Geb. 54, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49)-631-2054676
E-Mail: thiel@chemie.uni-kl.de

Dr. M. Pagels
Schlumberger Cambridge Research
High Cross, Madingley Road, Cambridge, CB3 0EL (UK)

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



Schema 2. Synthese von $[(\text{Dbf})\text{Fe}({}^4\text{Cp})]$ (3).

stroms zeigen sich bei den Signalen der $\text{CH}(\text{Me})_2$ -Gruppen ($\delta = 1.36, 1.28, 0.77, 0.52$ ppm), die im Vergleich zu den $\text{CH}(\text{Me})_2$ -Gruppen in $[({}^4\text{Cp})_2\text{Fe}]$ ($\delta = 1.53, 1.38, 1.31, 1.05$ ppm)^[9] zu höheren Feld verschoben sind, sowie bei den Signalen der $\text{CH}(\text{Me})_2$ -Protonen (3: $\delta = 2.62, 2.22$ ppm; $[({}^4\text{Cp})_2\text{Fe}]$: $\delta = 2.83$ ppm, die Signale der vier Protonen überlagern einander). Durch Kristallisation aus Pentan konnten Einkristalle von 3 zur röntgenographischen Untersuchung erhalten werden. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von 3 im Festkörper.^[10]

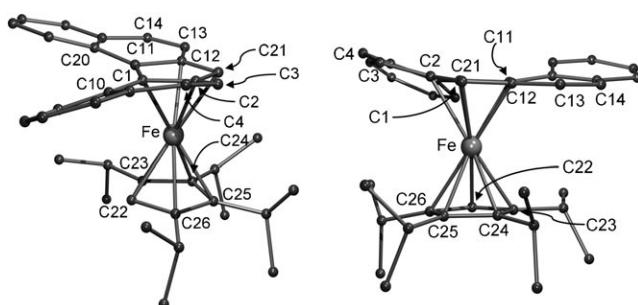


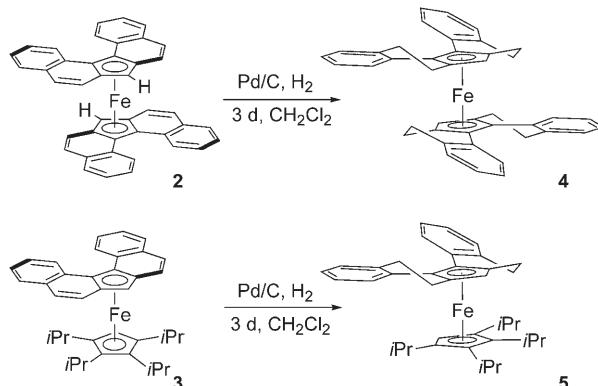
Abbildung 1. Molekülstruktur von 3 im Festkörper (links: Seitenansicht, rechts: Frontansicht; H-Atome sind nicht gezeigt).^[10] Charakteristische Bindungslängen [Å] und Diederwinkel [°]: Fe–C1 2.0967(14), Fe–C2 2.1334(14), Fe–C11 2.1255(14), Fe–C12 2.0848(15), Fe–C21 2.0641(15), Fe–C22 2.0544(14), Fe–C23 2.0607(13), Fe–C24 2.0707(14), Fe–C25 2.0893(14), Fe–C26 2.0986(14), C3–C4 1.348(2), C13–C14 1.334(2); C10–C1–C11–C20 11.8(3).

Die Festkörperstruktur von 3 wird durch den sterischen Anspruch der beiden η^5 -koordinierten Liganden bestimmt: Um die intramolekulare Abstoßung zu verringern, orientiert sich die C22-H22-Gruppe der ${}^4\text{Cp}$ -Einheit unterhalb derjenigen Naphthyleinheit von Dbf, die in Richtung der ${}^4\text{Cp}$ -Einheit abgewinkelt ist. Trotzdem interferiert eine Isopropylgruppe immer noch stark mit dem Binaphthylsystem, was eine relativ geringe Verdrillung des Dbf-Liganden (11.8°) zur Folge hat, obwohl der H8-H8'-Abstand in 3 (2.034 Å) mit dem in anderen Dbf-Komplexen vergleichbar ist. Dies ist nur möglich durch eine starke Verzerrung des in Richtung der ${}^4\text{Cp}$ -Einheit abgewinkelten Restes. Wie in Abbildung 1 (rechts) gezeigt, wird der erste C_6 -Ring der linken Naphthyleinheit mit den Kohlenstoffatomen C1–C4 nach oben gedrückt, während der zweite Ring wieder nach unten zeigt. Diese Verzerrungen führen zu stark unterschiedlichen Fe-C-Abständen (zu Dbf: $\Delta d_{\text{FeC}} \approx 7$ pm; zu ${}^4\text{Cp}$: $\Delta d_{\text{FeC}} \approx 5$ pm). Wie erwartet sind die C3-C4- und C13-C14-Abstände sehr klein. Da die Deprotonierung von Dbf-H und die Koordination an ein Eisen(II)-Zentrum den zentralen aromatischen

$\text{C}_5\text{R}_4\text{H}^-$ -Ring stabilisieren, führt dies zur Lokalisierung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen C3/C4 und C3'/C4' (Schema 1) und resultiert in einer pentahelicenartigen Struktur. Für diese Positionen wird somit eine mehr oder weniger olefinartige Reaktivität erwartet. Wir entschieden uns, diese Hypothese durch selektive Hydrierung der Doppelbindungen zu überprüfen.

Je nach Katalysator führt die Hydrierung kondensierter Arene zu verschiedenen Endprodukten: Pd auf Aktivkohle bewirkt die Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mit olefinischem Charakter, wie es etwa für die C9,C10-Bindung in Phenanthren der Fall ist. Pt/C oder PtO_2 führen hingegen bevorzugt zur vollständigen Hydrierung endständiger Ringe.^[12] Dies wurde beispielsweise bei der Hydrierung von *ansa*-Indenyl- und Fluorenyl-Metallocenen von Gruppe-4-Elementen zu den entsprechenden Tetrahydroindenyl-^[13] und Octahydrofluorenylkomplexen^[14] durch $\text{PtO}_2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet. Ethylenbis(indenyl)titandichlorid wurde ebenfalls mit Pd/C reduziert, jedoch mit einer geringeren Ausbeute.^[13a] Bislang wurde nur eine einzige Reduktion eines benzanellierten Ferrocens beschrieben: Die Hydrierung des zweikernigen Bisbiindenyleisens unter Verwendung von Pd/C führt zum entsprechenden Tetrahydrobiindenylderivat.^[15]

Bringt man 2 und 3 mit Wasserstoff bei 60–65 bar in Gegenwart von 10–15 Gew.-% Pd/C zur Reaktion, werden die olefinischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen selektiv hydriert, und man erhält die 3,4,3',4'-Tetrahydridobenzo[*c,g*]fluorenidkomplexe $[(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}]$ (4) und $[(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}({}^4\text{Cp})]$ (5; Schema 3). Da das rote Ferrocenderivat 4 gut in organischen



Schema 3. Synthese der hydrierten Komplexe 4 und 5.

Lösungsmitteln löslich ist, konnte es vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.^[16] Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten die CH-Einheiten des Fünfrings bei $\delta = 3.69$ ppm in Resonanz (in C_6D_6 ; $\delta = 3.96$ ppm in CD_2Cl_2), eine chemische Verschiebung typisch für hoch alkylierte, elektronenreiche Ferrocene ($[({}^4\text{Cp})_2\text{Fe}]$: $\delta = 3.84$ ppm). Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der quartären sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome des Cp -Ringes bei $\delta = 87.84$ und 79.12 ppm beobachtet, die Resonanz der CH-Gruppe wird bei $\delta = 70.32$ ppm detektiert. Signale bei $\delta = 31.19$ und 22.73 ppm können den vier Methylengruppen zugeordnet werden, die durch zentrosymmetrische Multipletts bei $\delta =$

2.64 (8H), 2.29 (4H) und 2.08 ppm (4H) im ^1H -NMR-Spektrum gekennzeichnet sind. DFT-Rechnungen ergaben, dass $\text{H}_4\text{-Dbf}^-$ wegen geringerer sterischer Spannung eine höhere Racemisierungsbarriere (32.5 kJ mol^{-1}) als Dbf^- aufweist (18.8 kJ mol^{-1}). Die Umwandlung der beiden starren C=C-Doppelbindungen in flexiblere C=C-Einfachbindungen ermöglicht eine stärkere Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts. Wird eine Lösung von **4** in CD_2Cl_2 auf etwa -90°C abgekühlt, spalten sich die Signale in zwei Sätze auf. Wir führen dies auf die *rac*- und *meso*-Diastereomere (*MM/PP*- bzw. *MP/PM*-Konfiguration des Binaphthylsystems) zurück, die bei dieser Temperatur im NMR-Spektrum getrennt beobachtet werden können. Dies bestätigt zum ersten Mal, dass es im Prinzip möglich ist, die Enantiomere eines (substituierten) Dbf^- -Komplexes spektroskopisch aufzuspalten.

Komplex **4** kristallisiert aus Toluol in für die Röntgenstrukturanalyse tauglichen Einkristallen. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Abbildung 2 zeigt die Festkörperstruktur einer dieser Einhei-

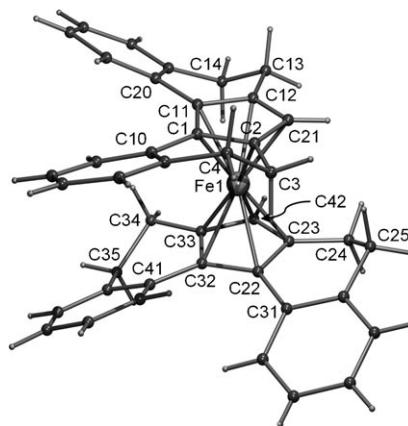


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Festkörper.^[11] Charakteristische Bindungslängen [\AA] und Diederwinkel [$^\circ$]: Fe1–C1 2.087(2), Fe1–C2 2.052(2), Fe1–C11 2.100(2), Fe1–C12 2.048(2), Fe1–C21 2.056(2), Fe1–C22 2.098(2), Fe1–C23 2.041(2), Fe1–C32 2.074(2), Fe1–C33 2.062(2), Fe1–C42 2.057(2); C10–C1–C11–C20 6.6(4), C31–C22–C32–C41 6.2(4).

ten.^[10] In dieser Molekülstruktur sind die beiden Cp-Ringe des Ferrocens in einer ekliptischen Konformation angeordnet. Die beiden $\text{H}_4\text{-Dbf}$ -Liganden sind um 72° gegeneinander verdreht (Diederwinkel H21–C21–C42–H42). Die Hydrierung der vier C=C-Doppelbindungen von **2** generiert acht neue sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome (C3–C4, C13–C14, C24–C25, C34–C35), was zu einem flexibleren Ligandgerüst führt und eine Rotation um die Bindungen C1–C10, C11–C20, C22–C31 und C32–C41 ermöglicht. Aus diesem Grund kann der Diederwinkel, der die Verdrillung der Binaphthylgruppen beschreibt, auf etwa 6° verkleinert werden, und die Variation der Fe-C-Bindungsabstände ist weniger ausgeprägt als in **2**. Die beiden $\text{H}_4\text{-Dbf}$ -Liganden in der gezeigten Struktur sind homochiral, was bedeutet, dass das *rac*-Diastereomer mit zwei π -gestapelten terminalen *ortho*-Phenylenringen vorliegt. Interessanterweise ist die zweite im Festkörper gefundene asymmetrische Einheit das *meso*-Isomer (siehe Hinter-

grundinformationen). Bei diesem ist keine π -Stapelung möglich.

$\text{H}_4\text{-Dbf}^-$ ist ein neuer, intrinsisch chiraler Cp-Ligand, der wegen seiner elektronenreichen Natur mit Cyclopentadienen wie C_5HMe_4^- oder $^4\text{Cp}^-$ verwandt ist. Wir arbeiten derzeit an einem direkten präparativen Zugang zu diesem Liganden, um ihn in größerem Maßstab zu erhalten und seine Koordinationschemie weiter zu untersuchen. Diese Syntheseroute wird eine einfache Einführung von Substituenten in 8- und 8'-Position ermöglichen als im Fall vom Dbf^- . Die substituierten Liganden sollten konformationstabil sein, was ihre Metallkomplexe zu vielversprechenden Kandidaten für Anwendungen von Dbf -Komplexen in der enantioselektiven Katalyse macht.

Experimentelles

$[(\text{Dbf})\text{Fe}(^4\text{Cp})] (\mathbf{3})$: In einem Schlenk-Rohr wird unter Stickstoff Dbf-H (266 mg, 1 mmol) in 10 mL abs. Toluol gelöst, im Eis/Kochsalz-Bad auf -15°C gekühlt, tropfenweise mit 690 μL (1.1 mmol, $c = 1.6 \text{ mol L}^{-1}$ in Hexan) Butyllithium versetzt und unter langsamem Erwärmen auf 25°C weitere 2 h gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von $\text{Li}(\text{Dbf})$, der durch Zugabe von 5 mL abs. THF wieder in Lösung gebracht wird. Die $\text{Li}(\text{Dbf})$ -Lösung wird erneut auf -15°C gekühlt und über 20 min tropfenweise mit einer Lösung von 369 mg (0.5 mmol) $[(^4\text{Cp})\text{FeBr}_2]$ in 10 mL abs. Toluol und 5 mL abs. THF versetzt. Die erhaltene schwarze Lösung wird 7 h bei 0°C und weitere 16 h bei 25°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der gelbbraune Reaktionsrückstand wird zunächst mit 5 mL abs. Pentan gewaschen und anschließend zweimal mit je 10 mL abs. Toluol extrahiert. Die vereinigten, tiefroten Extrakte werden bis auf 2 mL eingeengt und bei -40°C über Nacht zur Kristallisation gebracht. Man erhält **3** als tiefroten mikrokristallinen Feststoff. Nach Entfernen der Mutterlauge werden die Kristalle mit einer kleinen Menge abs. Toluol gewaschen. Aus der vereinigten Mutterlauge und Waschlösung kann eine weitere Fraktion wie oben beschrieben erhalten werden. Gesamtausbeute: 464 mg (0.84 mmol, 84%). Die Pentanwaschfraktionen enthalten das hellrote Nebenprodukt $[(^4\text{Cp})_2\text{Fe}]$. Einkristalle zur röntgenographischen Untersuchung wurden aus einer Lösung von **3** in Pentan bei -40°C erhalten.

$[(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}] (\mathbf{4})$: In einem Autoklav mit Magnetrührer wird grünes feinpulveriges $[(\text{Dbf})_2\text{Fe}]$ (25 mg, 43 μmol) in 10 mL abs. CH_2Cl_2 aufgenommen. Wegen der schlechten Löslichkeit von **2** bildet sich ein grünliche Suspension. Anschließend wird Pd/C (3.2 mg) zugegeben. Die Apparatur wird zweimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 25°C und einem Wasserstoffdruck von 60–65 bar 70 h gerührt. Die erhaltene hellrote Lösung wird in ein Schlenk-Rohr überführt, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 mL abs. Pentan extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte zur Trockne erhält man **4** als roten Feststoff. Der Komplex ist in Pentan, Toluol und Dichlormethan sehr gut löslich und als Feststoff weitgehend luftstabil. Ausbeute: 12 mg (20 μmol , 47%). Um Einkristalle zur röntgenographischen Untersuchung zu erhalten, wurde **4** unter Stickstoff in wenig wasserfreiem Toluol gelöst und das Lösungsmittel durch Diffusion in wasserfreies Paraffinöl entfernt.

$[(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(^4\text{Cp})] (\mathbf{5})$: Es wurde die gleiche Methode wie für **4** angewendet; dabei wird **3** (98 mg, 177 μmol) in 20 mL abs. CH_2Cl_2 gelöst, und 38 mg Pd/C werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird wie für **4** beschrieben aufgearbeitet und liefert **5** als roten Feststoff. Ausbeute: 42 mg, (75 μmol , 42%).

Eingegangen am 14. Dezember 2007
Online veröffentlicht am 19. März 2008

Stichwörter: Chirale Liganden · Eisen · Metallocene · Polycyclen · Strukturaufklärung

- [1] a) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1221; b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; c) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976; d) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1345; e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [2] a) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318; b) M. J. Calhorda, C. C. Romão, L. F. Veiro, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 868–875; c) L. F. Veiro, *Organometallics* **2000**, *19*, 3127–3136; d) C. P. Casey, T. E. Vos, J. T. Brady, R. K. Hayashi, *Organometallics* **2003**, *22*, 1183–1195; e) O. J. Curnow, G. M. Fern, M. L. Hamilton, A. Zahl, R. van Eldik, *Organometallics* **2004**, *23*, 906–912; f) M. J. Calhorda, C. A. Gamelas, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, L. F. Veiro, *Organometallics* **1998**, *17*, 2597–2611; g) L. F. Veiro, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 221–232.
- [3] F. Pammer, Y. Sun, C. May, G. Wolmershäuser, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1293–1296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270–1273.
- [4] F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Organometallics* **2008**, *27*, 1015–1018.
- [5] Die Racemisierungsbarriere von Pentahelicens beträgt 23.5 kcal mol⁻¹ (E_A) und ist dementsprechend fast fünfmal so groß wie die von **1⁻**: a) J. P. Gao, X. S. Meng, T. P. Bender, S. MacKinnon, V. Grand, Z. Y. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 1281–1282; b) R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 727–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 649–660; c) C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 937–940.
- [6] a) M. Watanabe, M. L. Longmire, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2614–2619.
- [7] a) M. M. Sabatini, E. Cesarotti, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L9–L10; b) H. Grimes, S. R. Logan, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L223–L224.
- [8] a) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653–2655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597–2599; b) H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3013–3016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872–2875.
- [9] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203–214.
- [10] CCDC 681096 (**3**) und 681097 (**4**) 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] PLUTON plot with POVRAY version 3.6: A. L. Spek, *PLUTON. A program for plotting molecular and crystal structures*, Universität Utrecht, **1995**.
- [12] P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2797–2803.
- [13] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247; b) F. R. W. P. Wild, M. Wasilcionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63–67; c) R. M. Waymouth, F. Bangerter, P. Pino, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 758–761; d) S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 21–29; e) R. B. Grossman, R. A. Doyle, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 1501–1505; f) M. D. LoCoco, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13918–13919; g) T. K. Hollis, A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 2812–2816; h) A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 1869–1876; i) H. J. G. Luttkhedde, R. Leino, C.-E. Wilt, E. Laine, R. Sil-lanpää, J. H. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 129–132.
- [14] a) G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, B. Rieger, *Organometallics* **1997**, *16*, 544–550; b) G. Jany, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2417–2419.
- [15] T. R. Kelly, P. Meghani, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3684–3688.
- [16] Die vollständigen spektroskopischen Daten für **4** und **5** sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.