

Intramolekulare Aktivierung eines Disila[2]molybdänocenophan-dihydrids – Synthese und Struktur eines [1],[1]Metalloarenophans**

Holger Braunschweig,* Manuela Gross, Krzysztof Radacki und Christian Rothgaengel

Metalloarenophane haben in den letzten Jahren zunehmende Beachtung gefunden, da sich gespannte Ansa-Komplexe als wichtige Vorstufen für metallorganische Polymere über ringöffnende Polymerisation (ROP) erwiesen haben und ungespannte Metalloarenophane, vor allem von Metallen der Gruppe 4, als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation vielfältigen Einsatz finden.^[1]

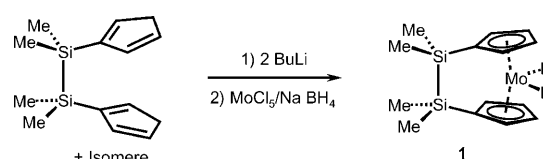
Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Ansa-Komplexen sowie ihre besondere Reaktivität stehen im Mittelpunkt zahlreicher aktueller Untersuchungen. Die Reaktivität der E-C_{ipso}-Bindung zwischen dem verbrückenden Element E und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Cyclopentadienyl(Cp)-Rings ist von großer Bedeutung für die ROP, die thermisch sowie durch Nucleophile oder Metallkatalysatoren ausgelöst werden kann.^[1a-e] Weiterhin werden katalytisch relevante Ligandenaustauschprozesse^[1f-h,2] sowie die Haptotropie der Cp-Liganden unter verschiedenen Bedingungen intensiv untersucht.^[3]

[2]Metalloarenophane, die wegen ihrer geringeren Molekülspannung im Allgemeinen keine ROP eingehen, haben jedoch aufgrund ihrer ausgeprägten Neigung, über die verbrückende E-E-Einheit (E = B, Si, Sn) oxidativ an koordinativ ungesättigte Komplexe später Übergangsmetalle zu addieren, großes Interesse geweckt. Wegen der leichten Aktivierbarkeit der E-E-Bindung, z.B. durch Pd⁰ oder Pt⁰, gelang die Insertion zahlreicher ungesättigter organischer Substrate. 1992 berichteten Manners et al. über die erste Pd-katalysierte Insertion von Alkinen in die Si-Si-Brücke von Tetramethyldisila[2]ferrocenophan;^[4] Herberhold et al. beschrieben 1997 die erste oxidative Addition der Sn-Sn-Einheit eines Ansa-Ferrocens an ein Pt⁰-Fragment und den Einschub eines Alkins.^[5] Unserer Gruppe gelang die oxidative Addition an Pt⁰-Zentren sowie die homogen- und heterogenkatalysierte Insertion von Alkinen und Diazobenzol in die B-B- oder Si-Si-Bindungen verschiedener [2]Metalloarenophane.^[6]

Ausgehend von der leichten Aktivierbarkeit der E-E-Brücke fragten wir uns, ob eine entsprechende oxidative Addition auch intramolekular erreicht werden kann. Deshalb haben wir uns Tetramethyldisila[2]molybdänocenophandihydrid (**1**) als einer vielversprechenden Ausgangsverbindung

zugewandt. Hier berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung dieser Verbindung sowie ihre Überführung in ein beispielloses zweifach verbrücktes [1],[1]Metalloarenophan.

Verbindung **1** wurde durch Dilithiierung von 1,2-Bis-(cyclopentadienyl)tetramethyldisilan in Toluol/Diethylether (9:1) bei 0°C und nachfolgende Reaktion mit MoCl₅ bei -78°C in Gegenwart von NaBH₄ als Reduktionsmittel in THF/Hexan (4:1) synthetisiert (Schema 1). **1** wurde als sehr



Schema 1. Synthese von **1**.

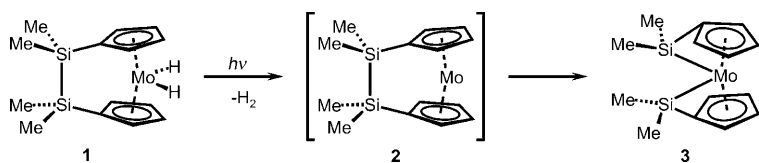
luftempfindlicher, aber feuchtigkeitsstabiler gelber Feststoff in 29 % Ausbeute erhalten und durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei charakteristische virtuelle Triplets für die C₅H₄-Liganden bei δ = 4.72 und 4.70 ppm, ein Singulett für die Methylgruppen bei δ = 0.17 ppm sowie ein Signal für die Wasserstoffatome bei δ = -8.20 ppm, was auf C_{2v}-Symmetrie in Lösung hindeutet. Diese Verschiebungen liegen im selben Bereich wie die von unverbrücktem 1,1'-Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)molybdändihydrid (δ = 4.57 (C₅H₄), 4.27 (C₅H₄), 0.17 (SiMe₃), -8.93 (MoH₂)).^[7] Das ²⁹Si-NMR-Signal bei δ = -14.76 ppm für die beiden äquivalenten Siliciumkerne ist charakteristisch für Disila[2]metalloarenophane früher Übergangsmetalle (δ = -12.67 bis -20.2 ppm).^[6d,8]

Die Bestrahlung von **1** in [D₆]Benzol lieferte **3** unter Abspaltung von gasförmigem H₂. Reaktionskontrolle durch ¹H-NMR-Spektroskopie belegte, dass keine löslichen Nebenprodukte gebildet wurden, und weist somit auf einen vollständigen Umsatz hin. In Übereinstimmung mit der bekannten Reaktivität der Stammverbindung [(η⁵-C₅H₅)Mo(H)₂] (**4**) sollte die Photolyse von **1** unter Abspaltung von Wasserstoff eine 16-Elektronenspezies liefern.^[9] Dieses hoch reaktive Intermediat **2** konnte jedoch nicht beobachtet werden, da es unmittelbar durch Addition der Si-Si-Brücke an das Mo-Zentrum zu **3** reagiert (Schema 2).

Der gelb-orangefarbene Feststoff **3** erwies sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Seine NMR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung deutet auf eine im Vergleich zur C_{2v}-symmetrischen Ausgangsverbindung **1** verringerte C₂-Symmetrie hin. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden vier Signale für die C₅H₄-Ringe bei δ = 4.49, 4.38, 4.16 und

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, M. Gross, Dr. K. Radacki, C. Rothgaengel
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49)931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt.



Scheme 2. Synthese von **3**.

4.10 ppm sowie zwei für die SiMe₂-Gruppen bei $\delta = 0.40$ und 0.29 ppm beobachtet. Das ²⁹Si-NMR-Signal ist mit $\delta = -109.05$ ppm gegenüber dem von **1** deutlich zu hohem Feld verschoben. Die ²⁹Si-NMR-Signale von Silylkomplexen [L_xMo–SiR₃] (R = Alkyl, Aryl) liegen zwischen $\delta = 35.2$ und 27.0 ppm und somit ebenfalls bei tieferem Feld.^[10] Diese Abschirmung der Kerne von **3** deutet auf eine signifikante Molekülspannung hin. So weisen Silacyclopropane üblicherweise ²⁹Si-NMR-Signale zwischen $\delta = -43.9$ und -56.8 ppm auf, die im Vergleich zu denen von Tetraalkylsilanen (10.48 bis -1.55) zu hohem Feld verschoben sind.^[11]

Von den Verbindungen **1** und **3** konnten aus Diethylether bei -30°C Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden; beide Komplexe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 1 und 2). Die C₅H₄-Ringe in **1** sind η^5 -koordiniert und nahezu ekliptisch angeordnet (C1–Si1–Si2–C11 $0.89(8)^\circ$). Der Kippwinkel $\alpha = 30.48(6)^\circ$ zwischen den Ausgleichsebenen der C₅H₄-Ringe sowie der Deforma-

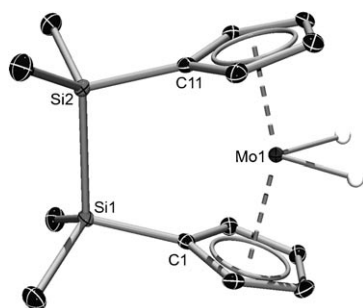


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**. Die C-gebundenen H-Atome wurden der Übersicht wegen weggelassen, und die Lage der Mo-gebundenen H-Atome wurde berechnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo–X_{Cp}1 1.952(8), Mo–X_{Cp}2 1.954(8), Si1–C1 1.8809(17), Si2–C11 1.8799(17), Si1–Si2 2.3329(7); X_{Cp}1–Mo–X_{Cp}2 154.38.

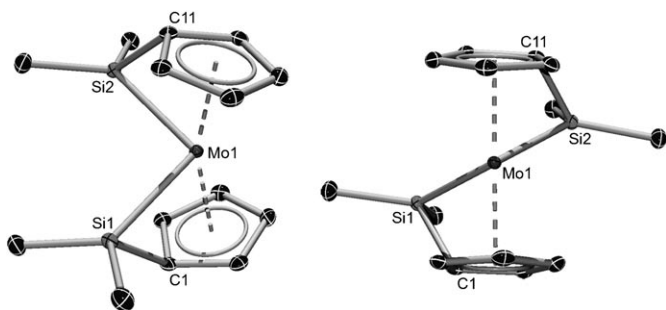


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. H-Atome wurden der Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo–X_{Cp}1 1.942(6), Mo–X_{Cp}2 1.941(6), Si1–C1 1.8528(14), Si2–C11 1.8570(14), Si1–Mo1 2.4915(4), Si2–Mo1 2.4866(4); X_{Cp}1–Mo–X_{Cp}2 154.38, C1–Si1–Mo1 61.15(4), C11–Si2–Mo1 61.13(4).

tionswinkel $\delta = 154.38^\circ$ (X_{Cp}1–M–X_{Cp}2, X_{Cp} = Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings) sind vergleichbar mit den Werten des unverbrückten Komplexes **4** ($\alpha = 34.21^\circ$, $\delta = 152.22^\circ$).^[12] Auch der Si–Si-Abstand von $2.3329(7)$ Å und alle anderen Strukturparameter liegen im erwarteten Bereich.^[8a]

Die Strukturparameter von **3** belegen eine ausgeprägte Molekülspannung. So weichen Kippwinkel $\alpha = 20.48(7)^\circ$ und Deformationswinkel $\delta = 159.41^\circ$ von **3** deutlich von den entsprechenden Werten für **1** und **4** ab, obwohl die Mo–X_{Cp}-Abstände der η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden von **3** ($1.942(6)$, $1.941(6)$ Å) mit denen von **1** ($1.952(8)$, $1.954(8)$ Å) und **4** (1.942 , 1.942 Å) vergleichbar sind.^[12] Die Mo–Si-Abstände sind mit $2.4915(4)$ und $2.4866(4)$ Å auffallend klein (typische Werte für Mo–Si-Einfachbindungen: $2.4919(12)$ bis $2.604(1)$ Å).^[10b,c] Die C_{ipso}–Si–Mo-Winkel von $61.15(4)$ und $61.13(4)^\circ$ sind gleichermaßen bemerkenswert, da sie für die vierfach koordinierten Siliciumatome eine erhebliche Abweichung von der tetraedrischen Geometrie aufweisen. Auch die Winkel β zwischen den Si–C_{ipso}-Bindungsachsen und den Ebenen der C₅H₄-Liganden (48.7 und 48.9°) zeigen eine ausgeprägte Verzerrung an. Ein weiterer Anhaltspunkt für eine starke Molekülspannung ist die Abweichung des Torsionswinkel zwischen der Si1–Mo1–Si2- und der X_{Cp}1–Mo1–X_{Cp}2-Ebene (64.0°) von dem erwarteten Wert von 90° für unverbrückte Moleküle.

Die Anwesenheit von zwei einzelnen Brückenatomen, die je einen Cyclopentadienylring mit dem Metallzentrum verbinden, stellt ein äußerst ungewöhnliches Strukturmotiv in der Metallocenchemie dar. Unseres Wissens wurde lediglich ein entsprechendes Bis(dicarba)[2].[2]metallocenophan [(η^1 -CH₂CH₂)₂(η^5 -C₅H₄)₂Mo] beschrieben. Diese Verbindung, die nur über Kokondensation von Mo-Atomen mit Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien in ca. 50 % Ausbeute zugänglich ist, weist jedoch eine ungestörte Molekülstruktur auf ($\alpha = 30.79^\circ$, $\delta = 152.45^\circ$, $\beta = 23^\circ$), die z. B. der von **1** oder der Stammverbindung **4** entspricht.^[13] Weiterhin ist eine Reihe von Fulvenkomplexen, vor allem von frühen Übergangsmetallen, bekannt, die Liganden vom Typ C₅R₄=CR'₂ aufweisen (R = H, Me; R' = H, verschiedene organische Gruppen). Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, dass der Koordinationsmodus des Fulvenliganden zwischen einer dianionischen η^1, η^5 - und einer olefinischen η^6 -Koordination liegt; somit besteht im erstgenannten Fall eine gewisse Verwandtschaft mit der Titelverbindung.^[14]

Die leichte intramolekulare Aktivierung der Si–Si-Brücke eines Disila[2]molybdänocenophandihydrids eröffnet den Zugang zu einem neuen, hochgespannten Disila[1].[1]metallocenophan. Das Vorliegen zweier einatomiger Brücken zwischen den Cp-Ringen und dem Metallzentrum stellt ein sehr ungewöhnliches Strukturmotiv in der Metallocenchemie dar, dessen Reaktivität wir zurzeit untersuchen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer trockenen Argonatmosphäre in Schlenk-Gefäßen ausgeführt. 1,2-Bis(cyclopentadienyl)tetramethyldisilan^[15] wurde nach der Literaturvorschrift hergestellt und wie bereits vorher beschrieben lithiiert.^[16] NMR-Spektren wurden auf

einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer bei 500.13 MHz (^1H), 125.77 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) und 99.36 MHz (^{29}Si) mit Tetramethylsilan als externem Standard aufgenommen. C,H-Analysen wurden mit einem Leco Instruments Elemental Analyzer, CHNS 932 durchgeführt. Bestrahlungen wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (500 W, 210–600 nm) mit IR-Filter durchgeführt.

1: In einem Trockeneis-Ethanol-Bad wurden 0.455 g (1.67 mmol) MoCl_5 in -78°C kaltem Hexan (10 mL) suspendiert und unter Rühren langsam mit -78°C kaltem THF (25 mL) versetzt. Die erhaltene rotbraune Lösung wurde unter starkem Rühren tropfenweise zu einer Suspension von $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2]$ (1.29 g, 5.00 mmol) und NaBH_4 (0.165 g, 4.35 mmol) in THF (15 mL) bei 0°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 2 h in einem Ultraschallbad behandelt. Alle flüchtigen Bestandteile der gelbten Suspension wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (30 mL) extrahiert. Nach Trocknen des Extrakts im Vakuum wurde das gelbbraune Rohprodukt mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **1**: 0.168 g (0.491 mmol, 29% bezogen auf MoCl_5). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden bei -50°C aus Diethylether erhalten. ^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.72$ (vt, 4H, C_5H_4), 4.70 (vt, 4H, C_5H_4), 0.17 (s, 12H, SiMe_2), -8.20 ppm (s, 2H, MoH); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 82.51$ (C_5H_4), 80.29 (C_5H_4), 80.05 (C_{ipso}), -1.95 ppm (SiMe_2); ^{29}Si -NMR: $\delta = -14.76$ ppm (SiMe_2). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Mo}$: C 49.10, H 6.48; gef.: C 48.98, H 6.48.

3: Komplex **1** (170 mg, 0.50 mmol) wurde in Toluol (30 mL) gelöst und in einem Quarzglasgefäß unter H_2 -Entwicklung bestrahlt. Nach 15 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Kristallisation des gelbbraunen Rohprodukts aus Hexan ergab **3** als gelben Feststoff. Ausbeute: 127 mg (0.37 mmol, 75%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden bei -50°C aus Diethylether erhalten. ^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.49$ (vt, 2H, C_5H_4), 4.38 (vt, 2H, C_5H_4), 4.16 (vt, 2H, C_5H_4), 4.10 (vt, 2H, C_5H_4), 0.40 (s, 6H, SiMe_2), 0.29 ppm (s, 6H, SiMe_2); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 82.00$ (C_5H_4), 81.53 (C_5H_4), 81.45 (C_5H_4), 79.86 (C_{ipso}), 75.69 (C_5H_4), 1.40 (SiMe_2), 0.67 ppm (SiMe_2); ^{29}Si -NMR: $\delta = -109.05$ ppm (SiMe_2). C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Si}_2\text{Mo}$: C 49.40, H 5.92; gef.: C 48.98, H 6.04.

Kristalldaten für **1** und **3** wurden auf einem Bruker X8APEX Diffraktometer mit CCD-Flächenscanner und Mehrschichtspiegel mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung erhalten. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturformeln einbezogen. **1**: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{MoSi}_2$, $M_r = 342.44$, gelber Block, $0.34 \times 0.19 \times 0.17 \text{ mm}^3$, triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.7080(9)$, $b = 8.6056(10)$, $c = 11.5869(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.928(5)^\circ$, $\beta = 86.092(5)^\circ$, $\gamma = 73.772(5)^\circ$, $V = 735.16(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.547 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.032 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 352$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0231$, $wR^2 = 0.0670$, 4441 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 65.4^\circ$] und 165 Parameter. **3**: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{MoSi}_2$, $M_r = 680.84$, gelbe Platte, $0.23 \times 0.22 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.8059(3)$, $b = 8.1254(3)$, $c = 11.7444(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.931(1)^\circ$, $\beta = 77.930(1)^\circ$, $\gamma = 77.967(1)^\circ$, $V = 709.96(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.592 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.069 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 348$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0225$, $wR^2 = 0.0560$, 3717 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 63.48^\circ$] und 158 Parameter. CCDC-693086 (**1**) und -693087 (**3**) 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.

Eingegangen am 3. Juli 2008

Online veröffentlicht am 14. November 2008

Stichwörter: Ansa-Komplexe · Intramolekulare Aktivierung · Molybdän · Photolyse · Silicium

- [1] a) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5152–5173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081; b) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104; c) P. Nguyen, P. Gomez-Eliphe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548; d) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865; e) I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311–4329; f) H. G. Alt, A. Koepl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1221; g) P. C. Moehring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18–35; h) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323–329.
- [2] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [3] D. E. Herbert, M. Tanabe, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4166–4176.
- [4] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [5] a) M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1508–1510; b) M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 76–81.
- [6] a) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigriz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051; c) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435; d) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638; e) H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243; f) H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [7] X. Yan, A. N. Chernega, N. Metzler, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2091–2099.
- [8] a) K.-H. Thiele, C. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1806–1810; b) H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840–4846.
- [9] G. L. Geoffroy, M. G. Bradley, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, C27–C31.
- [10] a) S. Seebald, B. Mayer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 225–234; b) S. H. A. Petri, B. Neumann, H. G. Stammler, P. Jutz, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 317–329; c) T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, *13*, 489–499.
- [11] a) P. Boudjouk, E. Black, R. Kumarathasan, *Organometallics* **1991**, *10*, 2095–2096; b) R. L. Scholl, G. E. Maciel, W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6376–6385.
- [12] M. Gerloch, R. Mason, *J. Chem. Soc.* **1965**, 296.
- [13] a) A. Barretta, F. G. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 156–158; b) A. Gourdon, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1982–1985.
- [14] a) R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539–4544; b) J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037–2049; c) F. G. N. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 789–796.
- [15] P. Jutz, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H. G. Stammler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2391–2399.
- [16] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.