

Eine einfache Synthese von dimetallischen Zirconium/Aluminium-Verbindungen mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff

Gerhard Erker^{*a}, Markus Albrecht^a, Stefan Werner^b, Matthias Nolte^b und Carl Krüger^b

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 10. März 1992

Key Words: Zirconium-aluminium dimetallic complexes / Carbon, planar-tetracoordinate / μ -Alkyne complexes

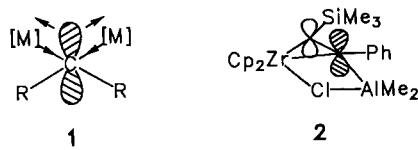
A Simple Synthesis of Dimetallic Zirconium/Aluminium Compounds Containing Planar-Tetracoordinate Carbon

(η^2 -Alkyne)(trimethylphosphane)zirconium complexes [alkyne = cyclohexyne (**3a**) or diphenylacetylene (**3b**)] react with diisobutylaluminium hydride at room temperature by PMe_3 cleavage and addition of $\text{H}-\text{Al}(\text{isobutyl})_2$ to the in situ-generated (η^2 -alkyne) ZrCp_2 intermediate to give the dimetal-

lic Zr,Al compounds **4**. These thermodynamically stable complexes contain a planar-tetracoordinate carbon center whose uncommon coordination geometry is stabilized by a combination of the σ -donor interaction with both electropositive metals and the π -conjugation of the $\text{Zr}-\text{C}=\text{C}$ moiety.

Seit den 1874 erschienenen Arbeiten von van't Hoff und LeBel weiß man, daß die Bindungsgeometrie von vierfach koordiniertem Kohlenstoff in organischen Verbindungen im allgemeinen tetraedrisch ist^[1]. Nach Rechnungen von Hoffmann sowie v. R. Schleyer et al.^[2] kann man planar-tetrakoordinierte Methanderivate **1** prinzipiell durch eine Kombination von σ -Donor- und π -Akzeptorsubstituenten thermodynamisch stabilisieren. Durch geeignete Metallsubstituenten kann dabei das σ -Elektronendefizit des planaren Kohlenstoffs (sechs Elektronen in vier Bindungen) verringert werden. Gleichzeitig wird durch Konjugation das besetzte p-Orbital energetisch abgesenkt^[2].

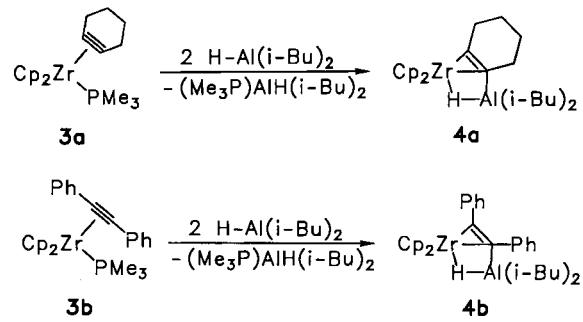
Die Anwendung dieses allgemeinen Prinzips unter Verwendung zweier unterschiedlicher Metalle^[3] hat uns kürzlich sogar die Isolierung einer bei Raumtemperatur stabilen dimetallischen Zirconium/Aluminium-Verbindung mit zentralem planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff erlaubt. Durch Umsetzung des β -CH-agostischen Alkenylzirconocen-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CHPh}$ mit Trimethylaluminium erhielten wir nach Methanabspaltung die Verbindung **2**^[4].



Vermutlich wird bei dieser Reaktion intermediär ein reaktiver (η^2 -Alkin)metallocen-Komplex gebildet, der durch die Aluminiumkomponente unter Bildung der thermodynamisch vorteilhaften dimetallabicyclischen planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffverbindung abgefangen wird. Dieses Reaktionsprinzip haben wir jetzt für eine allgemeiner anwendbare, sehr einfache Synthese von Beispielen dieser neuen ungewöhnlichen Substanzklasse genutzt.

Ergebnisse und Diskussion

(η^2 -Alkin)metallocen-Komplexe, die einen stabilisierenden Phosphanliganden enthalten, sind in großer Variationsbreite sehr einfach zugänglich. Wir haben als zwei typische Ausgangsmaterialien für unsere neue Synthese (η^2 -Cyclohexin)(trimethylphosphan)ZrCp₂ (**3a**) und (η^2 -Diphenylethim)(trimethylphosphan)ZrCp₂ (**3b**) gewählt^[5]. Verbindung **3a** reagiert bei Raumtemperatur rasch mit zwei Moläquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid. Ein Äquivalent des Aluminiumreagenzes wird zur Koordination des freigesetzten Phosphanliganden gebraucht. Die erhaltene koordinativ ungesättigte und sehr reaktive (η^2 -Cyclohexin)zirconocen-Zwischenstufe addiert HAl(isobutyl)_2 unter Bildung von **4a** mit einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffzentrum (70% Ausbeute, Schmp. 63 °C). Die Umsetzung des Tolanzirconocen-Komplexes **3b** mit Diisobutylaluminiumhydrid erfolgte analog. Die Zr,Al -stabilisierte planar-tetrakoordinierte Kohlenstoffverbindung **4b** (Schmp. 155 °C, Zers.) wurde mit 62% Ausbeute kristallin erhalten.



Die Verbindungen **4a** und **4b** wurden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Ihre Molekülstrukturen sind bezüglich einiger typischer Merkmale sehr ähnlich. Beide

Komplexe zeichnen sich durch einen zentral angeordneten planar-tetrakoordinierten Kohlenstoff aus. In **4a** ist dieser (C_2), exakt in der zentralen Molekülebene liegend, an die Atome C1, C3, Al und Zr gebunden (siehe Abb. 1 und Tab. 1). Die Zr—C2-Bindung ist nur geringfügig länger als eine typische Cp_2Zr -Kohlenstoff- σ -Bindung. Die C2—Al-Bindung ist etwas länger als die Al—C- σ -Bindungen zu den Isobutylgruppen in **4a**. Wie auch der spitze Winkel Al—C2—Zr ausweist, kann man diese Einheit als einen Dreizentren-Zweielektronen-Baustein auffassen. Der C2—C3—Abstand im anellierten carbocyclischen Sechsring ist wie für eine normale Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung erwartet. Die benachbarte C2—C1-Bindung zeigt eine typische C=C-Doppelbindungsgröße. Die C1—Zr-Bindung in **4a** ist auffallend kurz und deutet auf eine signifikante π -Konjugation. Vermutlich wird durch diese π -Wechselwirkungskomponente der C2—C1—Zr-Einheit p-Elektronendichte von C2 abgezogen. Zusammen mit den σ -Donoreigenschaften der beiden *cis*-ständigen Metallsubstituenten sorgt diese π -Akzeptorwechselwirkung wohl für eine so ausgeprägte

G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, M. Nolte, C. Krüger

elektronische Stabilisierung der planaren Koordinationsgeometrie des Kohlenstoffs C2, daß sich diese „unnatürliche“ Bindungsanordnung in den Verbindungen **4** ohne äußeren Zwang einstellt. Für **4b** gilt dies nach den vorliegenden Strukturdaten entsprechend (Abb. 2).

Tab. 1. Ausgewählte Strukturdaten von **4a** und **4b**

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]	4a	4b
C2—C1	1.311(5)	1.326(6)
C2—C3	1.542(6)	1.501(6)
C2—Al	2.101(4)	2.164(5)
C2—Zr	2.389(4)	2.401(4)
Zr—C1	2.155(4)	2.184(4)
Al—C19	1.996(5)	1.954(6)
Al—C15	1.969(5)	1.957(6)
Zr—H	1.95(3)	1.92(4)
Al—H	1.67(3)	1.71(4)
Al—C2—Zr	79.7(1)	78.3(1)
C1—C2—Zr	63.6(2)	64.4(2)
C3—C2—Al	96.6(2)	91.4(3)
C3—C2—C1	120.3(3)	126.0(4)
C2—C1—Zr	83.4(2)	82.4(3)
Zr—H—Al	106(2)	105(2)

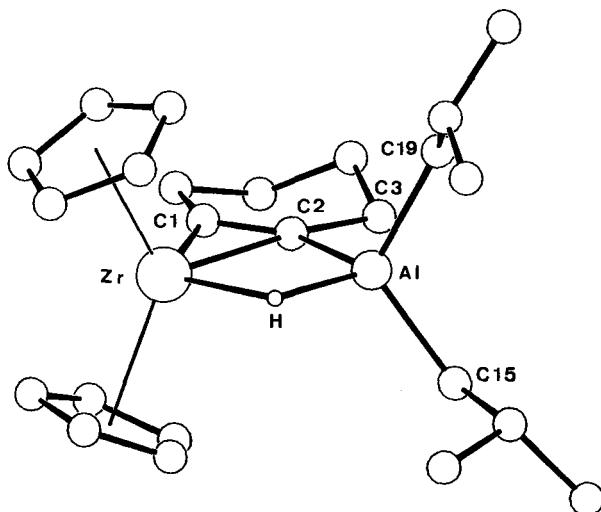


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** mit dem zentralen planar-tetrakoordinierten Kohlenstoff C2

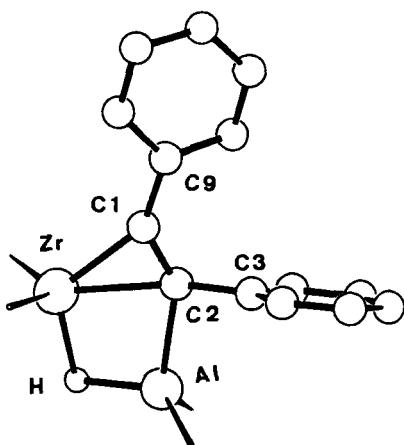


Abb. 2. Projektion des coplanaren zentralen Teils von **4b** mit den Phenylsubstituenten an C1 und C2 (C2 ist planar-tetrakoordiniert)

Trotz der sehr ungewöhnlichen Struktur sind die spektroskopischen Daten von **4a** und **4b** wenig auffällig. Die ^{13}C -NMR-Resonanz des planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffs liegt im olefinischen Bereich (**4a**: $\delta = 108.9$; **4b**: 143.5). Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -IR-Bande von **4a** wird bei 1565 cm^{-1} beobachtet.

Unser sehr einfacher Syntheseweg liefert thermodynamisch stabile, gut isolierbare Verbindungen mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff. Das allgemeine Prinzip zur elektronischen Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Koordinationsgeometrie des Elements Kohlenstoff^[2], variiert durch die Verwendung zweier verschiedener Metallzentren zur verstärkten Wechselwirkung sowohl mit dem Elektronendefizit- σ -System als auch der elektronenreichen π -Komponente, hat sich somit als eine solide Basis für die Entwicklung von realen Wegen zu „Anti-van't Hoff-LeBel-Verbindungen“ erwiesen. Wir vermuten, daß stabile Vertreter dieser ungewöhnlichen allgemeinen Substanzklasse häufiger auftreten als bisher angenommen^[6], aber oftmals nicht als diesem Strukturtyp zugehörig erkannt wurden, da sie spektroskopisch nicht auffällig sind.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon (Schlenk-Technik) oder Stickstoff (Glovebox) mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AC 200 P (^1H 200 MHz, ^{13}C 50 MHz). — IR: Nicolet 5DXC FT. — Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert^[5].

*Synthese von **4a**:* Zu einer Lösung von 0.37 g (0.98 mmol) **3a** in 5 ml Toluol gibt man 0.30 g (2.11 mmol) Diisobutylaluminiumhyd-

drid, gelöst in 3 ml Toluol. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Pentan bei -30°C umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (70%) **4a**, farblose Kristalle, Schmp. 63°C (Zers., DSC). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3098, 1441, 1014, 816$ (Cp), 1565 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -1.03$ (s, 1 H, $\mu\text{-H}$), 0.34, 0.40 [AB(X), 4 H, AlCH_2], 1.27, 1.29 (2 d, $^3J = 5.9/5.8$ Hz, 12 H, CH_3), 1.45 (m, 4 H, 2 CH_2), 2.25 (m, 2 H, CH), 2.33, 2.64 (2 m, 4 H, 2 CH_2), 5.42 (s, 10 H, Cp). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 24.3, 24.7$ (2 CH_2), 25.2 (br., AlCH_2), 27.3 (CH_3), 27.5 (CH_2), 28.6 (CH), 28.9 (CH_3), 36.4 (CH_2), 105.3 (Cp), 108.9 (C-planar), 207.5 ($\text{ZrC} =$). — Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{AlZr}$, Kristallgröße $0.11 \times 0.28 \times 0.53$ mm, $M = 443.8$, $a = 8.298(2)$, $b = 24.328(3)$, $c = 11.660(2)$ Å, $\beta = 90.91(1)^{\circ}$, $V = 2353.6$ Å 3 , $Q_{\text{ber}} = 1.25$ g cm $^{-3}$, $\mu = 5.00$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 5759 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$), $(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.65$ Å $^{-1}$, 5361 unabhängige und 3921 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 234 verfeinerte Parameter, $R = 0.050$, $R_w = 0.056$, Restelektronendichte 0.70 e Å $^{-3}$. Hydridische H-Position verfeinert; Fehlordnung an C22 nicht aufzulösen. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{AlZr}$ (443.8) Ber. C 64.96 H 8.40 Gef. C 63.36 H 8.38

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å 2] von **4a**.
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.1277(1)	0.0541(1)	0.2578(1)	0.041(1)
Al	0.2492(1)	0.1524(1)	0.3673(1)	0.047(1)
C1	0.2807(4)	0.0866(2)	0.1265(3)	0.042(2)
C2	0.3137(4)	0.1241(2)	0.2041(3)	0.042(2)
C3	0.4425(5)	0.1683(2)	0.1813(4)	0.054(2)
C4	0.4811(6)	0.1720(2)	0.0548(4)	0.068(3)
C5	0.5057(6)	0.1169(2)	0.0014(4)	0.065(3)
C6	0.3560(5)	0.0818(2)	0.0111(3)	0.054(3)
C15	0.4350(5)	0.1524(2)	0.4744(4)	0.061(3)
C16	0.4019(6)	0.1667(2)	0.5995(4)	0.059(3)
C17	0.5556(7)	0.1767(2)	0.6699(4)	0.083(4)
C18	0.3025(7)	0.1243(2)	0.6575(4)	0.086(4)
C19	0.1343(6)	0.2239(2)	0.3474(5)	0.077(3)
C20	-0.012(1)	0.2408(4)	0.4042(9)	0.173(9)
C21	-0.069(1)	0.2987(3)	0.3753(8)	0.160(8)
C23	-0.1681(6)	0.0285(3)	0.2478(5)	0.081(4)
C24	-0.1101(6)	0.0273(2)	0.1358(5)	0.079(4)
C25	-0.0746(5)	0.0798(3)	0.1034(4)	0.069(3)
C26	-0.1041(5)	0.1141(2)	0.1940(5)	0.065(3)
C27	-0.1640(5)	0.0822(3)	0.2840(4)	0.071(3)
C28	0.167(1)	-0.0476(2)	0.2645(7)	0.097(5)
C29	0.1451(7)	-0.0328(2)	0.3741(6)	0.085(4)
C30	0.2700(9)	-0.0025(2)	0.4101(5)	0.088(4)
C31	0.3748(7)	0.0023(3)	0.3254(9)	0.105(6)
C32	0.315(1)	-0.0247(3)	0.2318(6)	0.124(7)
C22	-0.021(2)	0.2323(6)	0.508(1)	0.240(7)
H	0.125(4)	0.100(1)	0.394(3)	0.04(1)

Synthese von **4b**: Zu 1.00 g (2.10 mmol) des PMe_3 -stabilisierten Tolankomplexes **3b** in 20 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. 0.70 g (4.93 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid in 5 ml Toluol und lässt 3 h röhren. Die orange Lösung färbt sich hierbei innerhalb einer min dunkelrot und klart binnen 30 min auf. Die nun gelbe Lösung ist nach 2 h braunviolett. Das Lösungsmittel wird bis auf 5 ml i. Vak. entfernt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan und 30min. Kühlen

auf -78°C ist der weiße Feststoff **4b** ausgefallen, der isoliert, mit Pentan (10 ml) gewaschen und dann i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.71 g (62%), Schmp. 155°C (Zers.). Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Kristallisation aus Pentan bei -30°C erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072, 1439, 1015, 801$ (Cp). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -0.86$ (s, 1 H, $\mu\text{-H}$), 0.35, 0.36 [AB(X), 4 H, AlCH_2], 1.06, 1.23 (2 d, $^3J = 6.5$ Hz, 12 H, CH_3), 2.19 (m, 2 H, CH), 5.60 (s, 10 H, Cp), 6.77—6.82, 6.94—6.98, 7.04—7.13 (m, 20 H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 26.1$ (br., AlCH_2), 27.2 (CH), 28.4, 28.7 (CH_3), 105.8 (Cp), 121.7 (*ipso*-C, Ph), 126.2, 126.6, 127.4, 128.6, 128.7, 129.4 (aromat. CH), 140.7 (*ipso*-C, Ph), 143.5 (C-planar), 206.1 ($\text{ZrC} =$). — Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{AlZr}$, Kristallgröße 0.28 \times 0.35 \times 0.11 mm, $M = 541.9$, $a = 17.030(2)$, $b = 8.362(1)$, $c = 20.821(5)$ Å, $\beta = 107.32(1)^{\circ}$, $V = 2830.5$ Å 3 , $Q_{\text{ber.}} = 1.27$ g cm $^{-3}$, $\mu = 4.28$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 7051 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$), $(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.65$ Å $^{-1}$, 5361 unabhängige und 3921 beobachtete Reflexe ($\pm h, +k, +l$), 234 verfeinerte Parameter, $R = 0.050$, $R_w = 0.056$, Restelektronendichte 0.70 e Å $^{-3}$. Hydridische H-Position verfeinert; Fehlordnung an C22 nicht aufzulösen. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å 2] von **4b**.
 $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.1735(1)	0.0248(1)	0.2091(1)	0.045(1)
Al	0.2284(1)	0.1259(2)	0.0970(1)	0.053(1)
C1	0.2871(3)	0.1472(5)	0.2636(2)	0.044(1)
C2	0.2925(2)	0.1691(5)	0.2020(2)	0.043(3)
C3	0.3629(2)	0.2465(5)	0.1843(2)	0.044(3)
C4	0.4330(3)	0.1595(6)	0.1869(2)	0.058(3)
C5	0.4987(3)	0.2313(8)	0.1727(3)	0.078(4)
C6	0.4950(4)	0.3889(9)	0.1541(3)	0.084(5)
C7	0.4269(4)	0.4763(7)	0.1516(3)	0.078(4)
C8	0.3605(3)	0.4064(6)	0.1664(2)	0.061(3)
C9	0.3400(3)	0.1918(6)	0.3304(2)	0.049(3)
C10	0.3262(3)	0.1245(7)	0.3870(2)	0.067(4)
C11	0.3767(4)	0.1565(8)	0.4513(3)	0.082(5)
C12	0.4412(4)	0.2574(8)	0.4599(3)	0.088(5)
C13	0.4558(4)	0.3310(8)	0.4055(3)	0.081(4)
C14	0.4066(3)	0.2978(6)	0.3422(2)	0.065(4)
C15	0.1849(3)	0.3222(7)	0.0481(3)	0.079(4)
C16	0.1149(7)	0.320(1)	-0.0126(5)	0.17(1)
C17	0.0909(7)	0.476(1)	-0.0478(5)	0.18(1)
C18	0.0511(6)	0.214(2)	-0.0246(5)	0.21(1)
C19	0.2914(4)	-0.0191(8)	0.0576(3)	0.083(4)
C20	0.2580(6)	-0.101(2)	-0.0051(5)	0.18(1)
C23	0.1266(4)	-0.2600(7)	0.2107(4)	0.088(5)
C24	0.1745(4)	-0.2246(7)	0.2750(3)	0.078(5)
C25	0.2538(3)	-0.2052(6)	0.2749(3)	0.072(4)
C26	0.2564(4)	-0.2254(6)	0.2108(4)	0.082(5)
C27	0.1769(5)	-0.2602(6)	0.1690(3)	0.081(5)
C21a	0.302(1)	-0.266(2)	-0.012(1)	0.085(6)
C21b	0.335(1)	-0.216(3)	-0.020(1)	0.080(6)
C21c	0.324(1)	-0.143(3)	-0.044(1)	0.080(5)
C22a	0.234(1)	-0.012(3)	-0.064(1)	0.097(6)
C22b	0.183(1)	-0.077(3)	-0.051(1)	0.104(7)
C22c	0.188(1)	-0.193(3)	-0.018(1)	0.102(6)
C28a	0.0658(8)	0.079(1)	0.2657(7)	0.056(3)
C28b	0.0382(9)	0.078(2)	0.231(1)	0.069(3)
C29a	0.0222(6)	0.069(1)	0.1954(7)	0.053(3)
C29b	0.0324(8)	0.152(2)	0.1687(7)	0.063(4)
C30a	0.0482(9)	0.206(2)	0.1636(6)	0.062(4)
C30b	0.0881(8)	0.282(1)	0.1845(7)	0.053(3)
C31a	0.1043(8)	0.289(1)	0.213(1)	0.060(3)
C31b	0.1266(7)	0.280(1)	0.2547(8)	0.057(3)
C32a	0.1181(8)	0.218(2)	0.2760(6)	0.057(3)
C32b	0.0948(9)	0.153(2)	0.2806(6)	0.063(3)
H	0.146(2)	0.035(4)	0.113(2)	0.04(1)

$+I$), $(\sin \Theta / \lambda)_{\max} = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 6419 unabhängige und 4335 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 312 verfeinerte Parameter, $R = 0.055$, $R_w = 0.060$, Restelektronendichte 0.56 e \AA^{-3} . Hydridische H-Position verfeinert; Fehlordnungen an einem Cp-Ring und einer Isobutylgruppe. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten. — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55981, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{AlZr}$ (541.9) Ber. C 70.93 H 7.25 Gef. C 68.65 H 6.88

[¹] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 445; J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 2, 337.

[²] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992; R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181; J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger, A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5419.

[³] Nur wenige Beispiele waren bisher bekannt, bei denen planar-tetrakoordinierter Kohlenstoff durch zwei (gleiche) Metallsub-

stituenten stabilisiert wird: F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7886; S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. van Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *ibid.* **1988**, 110, 7802; S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davies, *ibid.* **1989**, 111, 397. Siehe auch W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1511; R. Keesee, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 844; K. Krohn, *ibid.* **1987**, 35, 264.

[⁴] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9620; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, 10, 3791; G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, im Druck.

[⁵] [^{5a}] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7441. — [^{5b}] T. Takahashi, D. R. Swanson, E.-I. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623; P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1035.

[⁶] Siehe z.B. R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Folting, P. D. Ellis, B. A. Huggins, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1523; S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, 10, 3722.

[118/92]