

- [G1]-DB24C8 **2**: 84 % Ausbeute; Schmp. 113–114 °C (MeOH); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.84 (8H, m), 3.93 (8H, m), 4.15 (4H, m), 4.20 (4H, m), 5.04 (4H, s), 5.26 (2H, s), 6.59 (1H, t, *J* = 2.0 Hz), 6.67 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.84 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.88 (4H, m), 7.30–7.43 (10H, m), 7.55 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 7.67 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz); FAB-MS: *m/z*: 794.4 [M⁺]; HR-FAB-MS: ber. für C₄₆H₅₀O₁₂ [M⁺]: 794.3302; gef.: 794.3300; Elementaranalyse (%): ber. für C₄₆H₅₀O₁₀: C 69.51, H 6.34; gef.: C 69.43, H 6.31.
- [G2]-DB24C8 **3**: 89 % Ausbeute, farbloses Glas; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.82 (8H, m), 3.91 (8H, m), 4.13–4.18 (8H, m), 4.97 (4H, s), 5.02 (8H, s), 5.25 (2H, s), 6.55 (1H, t, *J* = 2.0 Hz), 6.56 (2H, t, *J* = 2.0 Hz), 6.65 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.67 (4H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.81 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.84–6.90 (4H, m), 7.31–7.41 (20H, m), 7.54 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 7.65 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz); FAB-MS: *m/z*: 1218.6 [M⁺]; HR-FAB-MS: ber. für C₇₄H₇₄O₁₆ [M⁺]: 1218.4977; gef.: 1218.4943; Elementaranalyse (%): ber. für C₇₄H₇₄O₁₆: C 72.89, H 6.12; gef.: C 72.82; H 6.10.
- [G3]-DB24C8 **4**: 93 % Ausbeute, farbloses Glas; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.81 (m, 8H), 3.89 (m, 8H), 4.13 (m, 8H), 4.95 (s, 12H), 5.01 (s, 16H), 5.23 (s, 2H), 6.53 (t, 2H, *J* = 2.4 Hz), 6.56 (t, 4H, *J* = 2.4 Hz), 6.58 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.66 (m, 14H), 6.80 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.87 (m, 4H), 7.28–7.41 (m, 40H), 7.54 (s, 1H), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz); FAB-MS: *m/z*: 2090.9 [M⁺ + Na]; HR-FAB-MS: ber. für C₁₃₀H₁₂₂O₂₄Na [M⁺ + Na]: 2090.8257; gef.: 2090.8227.

Eingegangen am 25. Mai 1998 [Z11898]

Stichwörter: Dendrimere • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Pseudorotaxane • Supramolekulare Chemie

- [1] a) R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978–3979; b) L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1005–1010.
- [2] a) J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Roman, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1616–1626; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; c) R. Kopelman, M. Shortreed, Z. Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1239–1242; d) M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286–296.
- [3] a) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229; b) J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417–4417.
- [4] J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402–413.
- [5] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [6] a) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849–850; b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468.
- [7] T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159–2165.
- [8] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712.
- [9] Verbindung **1** wurde bereits beschrieben: P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 59–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 59–62.
- [10] a) P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865–1869; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709–728.
- [11] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1*, 1–28; b) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 127–164.
- [12] In den ¹H-NMR-Spektren treten unter den Bedingungen eines auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsam Austausches Signale für den 1:1-Pseudorotaxankomplex **4(5)** und nichtkomplexiertes **4** auf. Die Assoziationskonstante für den 1:1-Komplex in Chloroform ließ sich durch Integration der Protonensignale für die komplexierte und die nichtkomplexierte Verbindung **4** nach der Beziehung $K_a = [4(5)]/4$

[4][5] zu $7.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ (21.8 °C) bestimmen. Der K_a -Wert für den 1:1-Komplex aus dem monotonen Salz **5** und DB24C8 in [D]Chloroform wurde zu $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (25 °C) bestimmt.^[10] Der kleinere Wert für die Assoziationskonstante von **4(5)** mag von der infolge der voluminösen dendritischen Substituenten geringeren Zugänglichkeit und Flexibilität der makrocyclischen Einheit in **4** herröhren.

[13] L. J. Twyman, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994*, *4*, 407–422.

[14] J. C. Hummelen, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1489–1493.

[15] a) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537–4550; b) J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull. Berlin* **1995**, *35*, 449–455.

[16] Eine Lösung von **4** ($3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) wurde 3 d mit 1/3 Moläquiv. von festem **1** gemischt. Diese Mischung wurde filtriert, und beim Einengen des Filtrats wurde ein weißer Feststoff erhalten, der durch MALDI-MS analysiert wurde.

[17] Die auf diesem Weg festgestellte Verteilung der Komplexe deutet auf eine teilweise Dissoziation von **1(4)₃** in die Untereinheiten **1(4)₂** und **1(4)** während der Ionisierung hin. Es ist auch zu beachten, daß MALDI-MS-Detektoren in bezug auf die Molekülmasse nicht linear sind und die Signale darum auch nicht eindeutig einer Molekülmasse zugeordnet werden können. Zu Prinzip, Geräteaufbau und Anwendung der MALDI-MS siehe: F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193A–1203A. Die ESI-MS-Untersuchung ergab bislang ähnliche Resultate, wir sind allerdings derzeit dabei zu untersuchen, inwieweit man mit kleinen Spannungen am konischen Probenkopf (V_e) die Fragmentierung unterdrücken kann. In folgenden Übersichtsartikeln wird die ESI-MS-Charakterisierung von über H-Brücken gebildete Aggregate beschrieben: a) K. C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244–248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209–213; b) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204–2206.

Intermolekulare versus intramolekulare C-H-Aktivierung: Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Carbenplatinkomplexes**

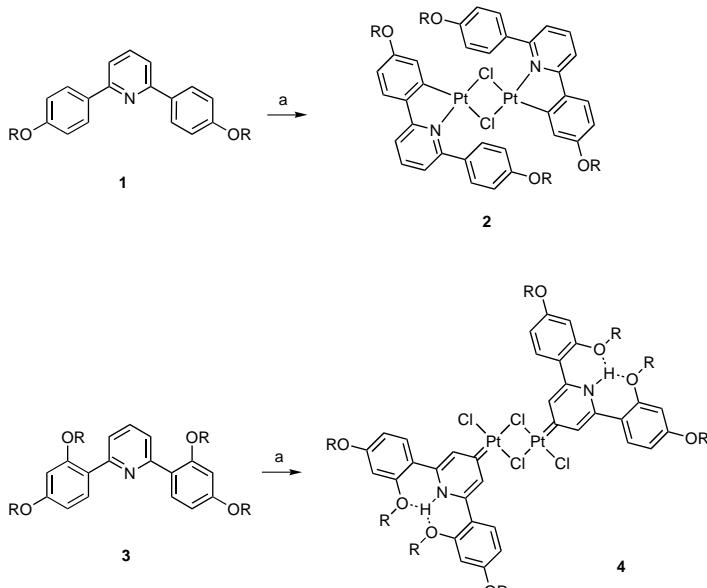
Gareth W. V. Cave, Andrew J. Hallett, William Errington und Jonathan P. Rourke*

Cyclometallierungen sind bereits häufig durchgeführt^[1, 2] und gründlich untersucht worden.^[3, 4] Typischerweise bindet die koordinierende Einheit eines Liganden ein Metallzentrum, wonach intramolekular eine C-H-Bindung aktiviert wird und daraufhin fünf- oder sechsgliedrige Chelatringe entstehen. Wir beabsichtigten, einige cycloplatinierter Verbindungen mit neuartigen mesogenen Eigenschaften zu synthetisieren. Bis jetzt haben wir einige 2,6-disubstituierte Pyridine wie **1** und **3** hergestellt und diese mit Kaliumtrachloroplatinat unter den üblichen Bedingungen der Cycloplatinierung umgesetzt.^[5] Dabei isolierten wir ausgehend von

[*] Dr. J. P. Rourke, G. W. V. Cave, A. J. Hallett, Dr. W. Errington
Department of Chemistry, Warwick University
Coventry CV47AL (Großbritannien)
Fax: (+44) 1203-524112
E-mail: j.rourke@warwick.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (Großbritannien) gefördert. Der Firma Johnson Matthey danken wir für eine Spende von Platin-Salzen.

1 das Cycloplatinierungsprodukt **2** in hohen Ausbeuten. Ausgehend von **3** erhielten wir allerdings ein völlig anderes Produkt: Statt der erwarteten Verbindung war das durch intermolekulare C-H-Aktivierung gebildete **4** das einzig nachweisbare Produkt (Schema 1). Es wurde in 36% Ausbeute isoliert und ¹H- sowie ¹³C-NMR-spektroskopisch und auch kristallographisch charakterisiert.



Schema 1. Synthese der Platinchelate **2** und **4**. a) $K_2[PtCl_4]$, AcOH. $R = n-C_6H_{13}$.

Die Struktur von **4** im Kristall weist einige interessante Merkmale auf (Abb. 1). Zwischen den beiden Platin- und den beiden Cl1-Chloratomen, die ein planares Rechteck aufspannen, befindet sich ein Symmetriezentrum. Die beiden anderen Chloratome (Cl2) ragen aus der Ebene des Pt_2Cl_2 -Rechtecks nur um $0.082(4)$ Å heraus. Der Pyridinring ist um einen Winkel von $38.62(24)^\circ$ gegen die Ebene des Rechtecks gedreht. In Schema 2 sind zwei Darstellungsweisen für die Bindungsart des organischen Fragments an die Platinatome gezeigt. Die Pt-C-Bindungslänge liegt mit $1.951(9)$ Å nahe bei denen des Pt^0 -Carbens, das aus 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden erhalten wurde ($1.959(8)$ und $1.942(8)$ Å).^[6] Ebenso ähnelt dieser Wert dem von $1.973(11)$ Å, der beim kationischen Carbenplatin(iv)-Komplex $[PtCl_2\{C(NHMe)(NHC_6H_4Cl)\}(PEt_3)_2]ClO_4$ ^[7] nachgewiesen wurde. Er ist aber signifikant kleiner als die Pt-C-Bindungslänge der carbenfreien cycloplatinisierten Verbindung $[[PtCl(iBu_2PCMe_2CH_2)_2]]$ ($2.062(6)$ Å).^[8] Auch ist die Pt-C-Bindung in **4** kürzer als die Pt^{II} -C-Bindungen in Arylplatinverbindungen (1.98 – 2.20 Å).^[9, 10] Zwei kürzere Pt^{II}-C-Bindungen sind bekannt: Im Carbenplatininkomplex $[[PtCl(iBuCH_2COiPr)_2]]$ ^[11] beträgt die Pt-C-Bindungslänge $1.82(6)$ Å und ist angesichts der relativ großen Standardabweichung nicht signifikant kleiner als die von uns für **4**

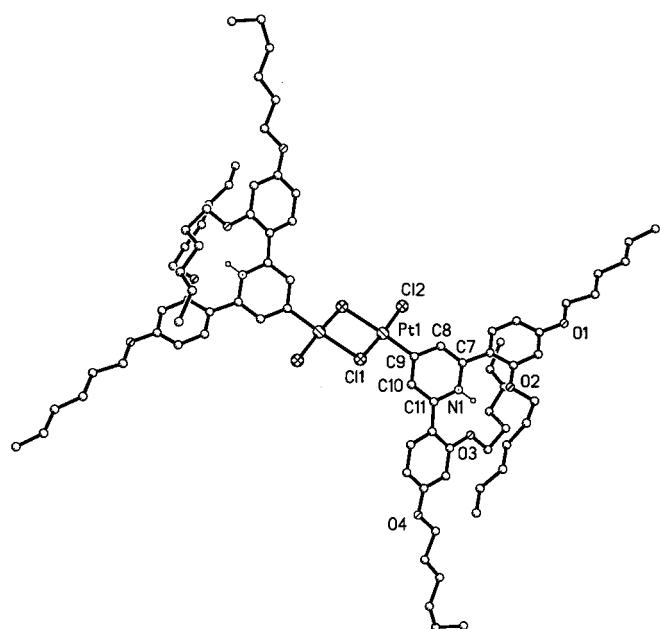
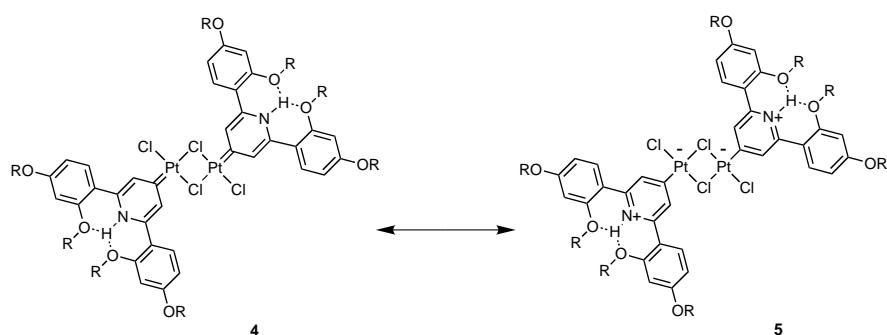


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pt1-C9 1.951(9), Pt1-Cl2 2.281(2), Pt1-Cl1 2.320(2), Pt1-Cl1' 2.448(2), N1-C7 1.352(10), N1-C11 1.361(10), C7-C8 1.362(10), C8-C9 1.408(10), C9-C10 1.401(10), C10-C11 1.389(10); C9-Pt1-Cl2 91.2(3), C9-Pt1-Cl1 92.4(2), Cl2-Pt1-Cl1' 175.86(8), C9-Pt1-Cl1' 176.8(2), Cl2-Pt1-Cl1' 91.56(7), Cl1-Pt1-Cl1' 84.85(7), Pt1-Cl1-Pt1' 95.155(7), C7-N1-C11 123.7(7), N1-C7-C8 119.0(8), C7-C8-C9 121.5(8), C10-C9-C8 116.6(7), C10-C9-Pt1 120.7(6), C8-C9-Pt1 122.6(6), C11-C10-C9 122.0(8), N1-C11-C10 117.1(8).



Schema 2. Das Carben **4** und das Zwitterion **5** als formal mögliche Strukturen. $R = n-C_6H_{13}$.

bestimmte. In einer Verbindung mit einem dreizähnigen NCN-Donor, in der die Pt-C-Bindung sterisch eingeschränkt ist, hat sie einen Wert von $1.90(1)$ Å.^[12] Die kurze Pt-C-Bindung deutet somit auf eine Carbenstruktur hin, so daß die Struktur **4** in Schema 2 die Bindungsverhältnisse richtig wiedergibt. Weitere Belege dafür konnten dem ¹³C-NMR-Spektrum entnommen werden, das ein typisches Carbensignal bei $\delta = 324.3$ enthält. Demnach kann die Struktur **5** ausgeschlossen werden.

Das am Stickstoffatom gebundene Proton wurde an einer berechneten Position eingeführt. Die O3-N1- und O2-N1-Abstände betragen $2.622(9)$ bzw. $2.720(8)$ Å und sind damit wesentlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff und Stickstoff (3.07 Å).^[13] Dies belegt das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung. Der O2-O3-Ab-

stand ist mit 3.742(9) Å größer als die Summe der van-der-Waals-Radien, was darauf hinweist, daß keine O-O-Wechselwirkungen vorliegen. Als Folge der Wasserstoffbrückenbindung sind die beiden Benzolringe um 34.63(29)° (der Ring, an den O1 und O2 gebunden sind) und 32.79(36)° (der Ring, an den O3 und O4 gebunden sind) gegenüber dem Pyridinring verdreht, so daß sich ein Sauerstoffatom unterhalb und eines oberhalb des N-gebundenen Protons befindet. Dem ¹H-NMR-Spektrum von **4** zufolge ist dieses Proton in Lösung stark entschirmt ($\delta = 12.77$). Die beiden über die H-Brücken an dieses Proton gebundenen OR-Ketten sind im Feststoff unbeweglich und verändern den ungewöhnlichen ¹H-NMR-Signalen der Ketten zufolge ihre Lage auch in Lösung nicht. Den endständigen Methylgruppen der Ketten entsprechen Signale bei $\delta = 0.69$ statt bei der üblichen Verschiebung von $\delta = 0.95$, bei der die Signale der Methylgruppen der anderen Ketten liegen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** weist keine ungewöhnlichen Merkmale auf; die Signale der beiden OR-Ketten sind identisch. Demzufolge unterliegen die Konformationen der Verbindung auch keinen unerwarteten sterischen Einschränkungen, und **3** verhält sich ersten Ergebnissen zufolge koordinationschemisch völlig normal.^[14] Mischt man **3** mit K₂[PtCl₄] in Lösung, würde man erwarten, daß **3** zunächst über das Stickstoffatom das Platinatom koordiniert. In einer derartigen Verbindung würden sich aktivierbare C-H-Bindungen sehr nahe beieinander befinden, so daß eine cyclometallierte Verbindung entstehen kann. Bei der intramolekularen Aktivierung wurde im Vergleich zur intermolekularen Aktivierung unter sonst gleichen Bedingungen eine etwa zehnfache relative Reaktivität bestimmt.^[3] Dieser hohe Unterschied wird mit der höheren effektiven Konzentration erklärt. Da ausschließlich die Carbenspezies entsteht, läuft diese Reaktion vermutlich stark bevorzugt ab, und sie wird wahrscheinlich durch das verbrückende Proton unterstützt. Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität von **4**: Die Verbindung schmilzt an Luft unzersetzt bei 246 °C.

Experimentelles

2: 2,6-Bis(4-n-hexyloxyphenyl)pyridin **1** (103 mg, 0.239 mmol) wurde zu einer Lösung aus Kaliumtetrachloroplatinat(II) (99 mg, 0.239 mmol) und 400 mL Essigsäure gegeben. Die Mischung wurde 60 h bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde filtriert, der Rückstand mit Hexan gewaschen, das vereinigte Filtrat eingeengt und das Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert: Ausbeute 100 mg (63%, 0.075 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 7.71$ (4H, AA'XX'), 7.70 (2H, t, $^3J = 7.6$ Hz; Pyridin), 7.36 (2H, dd, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.2$ Hz; Pyridin), 7.21 (2H, d, $^3J = 8.5$ Hz; cycloplatinierter Ring), 7.03 (2H, dd, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.2$ Hz; Pyridin), 6.91 (4H, AA'XX'), 6.60 (2H, dd, $^3J = 8.5$, $^4J = 2.3$ Hz; cycloplatinierter Ring), 6.46 (2H, d, $^4J = 2.3$ Hz; cycloplatinierter Ring), 3.97 (6H, t, $^3J = 6.7$ Hz; OCH₂), 3.86 (6H, t, $^3J = 6.7$ Hz; OCH₂), 1.79 (8H, m; CH₂), 1.44 (24H, m; CH₂), 0.95 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz; CH₃), 0.91 (6H, t, $^3J = 7.0$ Hz; CH₃); Elementaranalyse: gef. (ber.): C 52.6 (52.7), H 5.5 (5.5), N 2.2 (2.1).

4: 2,6-Bis(2,4-di-n-hexyloxyphenyl)pyridin **3** (159 mg, 0.260 mmol) wurde zu einer Lösung aus Kaliumtetrachloroplatinat(II) (108 mg, 0.260 mmol) und 400 mL Essigsäure gegeben. Die Lösung wurde 60 h bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde filtriert, der Rückstand mit Hexan nachgewaschen, das vereinigte Filtrat eingeengt und das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert: Ausbeute 84 mg (36%,

0.047 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 12.77$ (2H, t, $^4J = 2.1$ Hz; NH), 8.03 (4H, d, $^4J = 2.1$ Hz; Pyridin), 7.78 (4H, d, $^3J = 8.9$ Hz), 6.64 (4H, dd, $^3J = 8.9$, $^4J = 2.4$ Hz), 6.52 (4H, d, $^4J = 2.4$ Hz), 4.00 (8H, t, $^3J = 6.4$ Hz; C4-OCH₂), 3.99 (8H, t, $^3J = 5.8$ Hz; C2-OCH₂), 1.80 (8H, m; CH₂), 1.58 (8H, m; CH₂), 1.44 (8H, m; CH₂), 1.34 (24H, m; CH₂), 1.15 (8H, m; CH₂), 0.95 (20H, m; CH₂, CH₃ der nicht H-verbrückten Alkyloxyketten), 0.69 (12H, t; CH₃ der H-verbrückten Alkyloxyketten); ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 324.3$ (an Pt gebundenes C).

Kristallstrukturanalyse von **4**: C₈₂H₁₂₂Cl₄N₂O₈Pt₂·Me₂CO, $M_r = 1853.93$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 32.261(2)$, $b = 15.7989(7)$, $c = 20.0825(9)$ Å, $\beta = 119.867(1)$ °, $V = 8876.4(7)$ Å³, 180(2) K; abschließende Gütefaktoren: R1, wR2 und S betragen 0.052, 0.084 bzw. 1.013 für 454 Parameter. Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit Flächendetektor gemessen. Man verfeinerte mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden gegen F^2 für alle Daten (SHELXL-96).^[15] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101757“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. Juni 1998 [Z 11928]

Stichwörter: Carbenkomplexe · C-H-Aktivierung · Cyclometallierung · N-Liganden · Platin

- [1] A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233–252.
- [2] M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 335–342.
- [3] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403–424.
- [4] P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 759–762.
- [5] R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 389–396.
- [6] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391–4394.
- [7] R. Walker, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 272–276.
- [8] A. B. Goel, S. Goel, D. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 54, L267–L269.
- [9] L. W. Conzelman, J. D. Koola, U. Kunze, J. Strähle, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, 147–149.
- [10] L. Chassot, E. Muller, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 429–434.
- [11] Y. T. Struchkov, G. G. Aleksandrov, V. B. Pukhnarevich, S. P. Sushchinskaya, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, 269–272.
- [12] J. Terheijden, G. van Koten, F. Muller, D. M. Grove, K. Vrieze, E. Nielsen, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 401–417.
- [13] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–445.
- [14] G. W. V. Cave, J. P. Rourke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1996**.