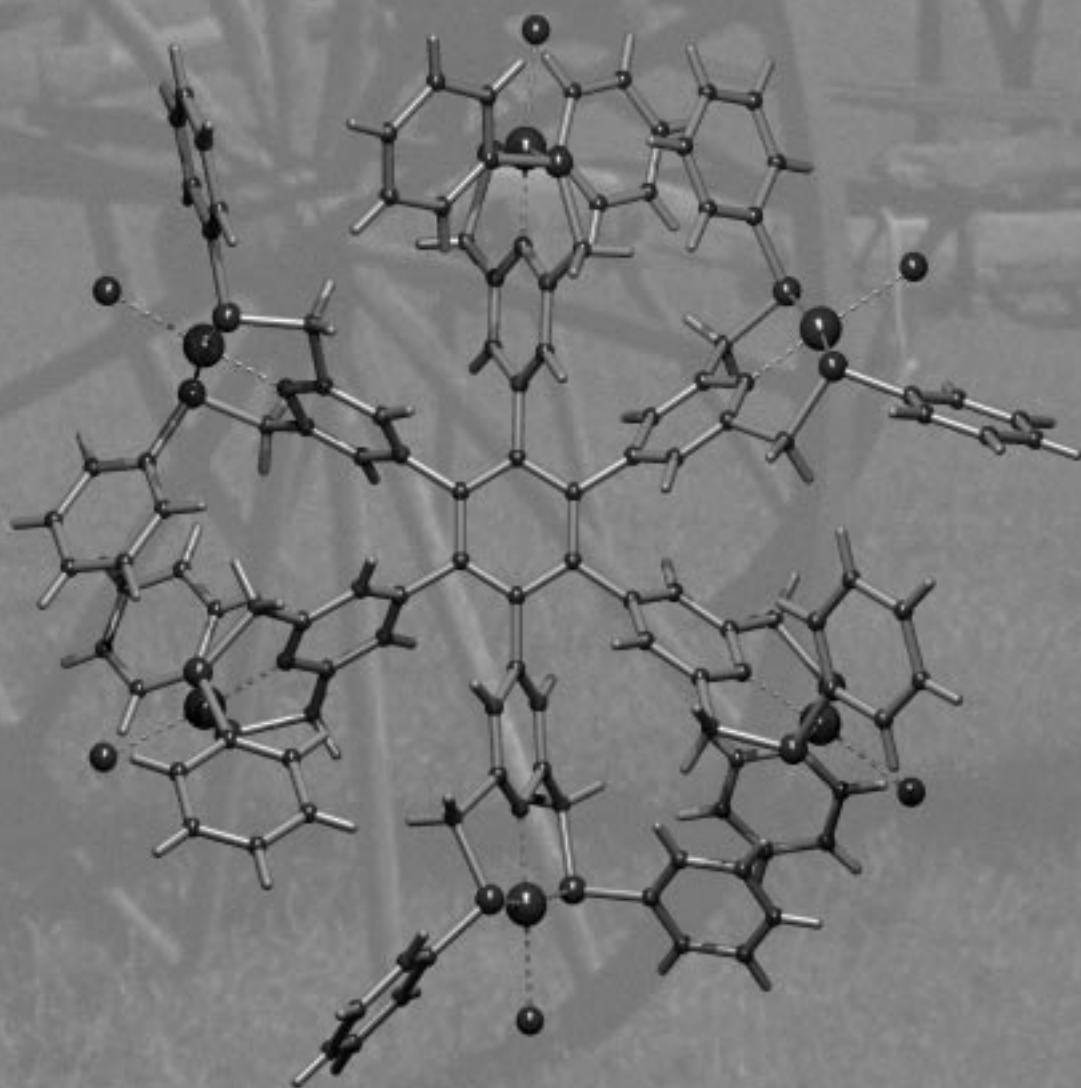


Dieser wagenradartige Hexaorganopalladium-Katalysator weist eine starre Anordnung der katalytischen Zentren auf. Seine Größe (Pd-Pd-Abstand 15.340(2) Å, diametral) ist interessant für seine Abtrennung aus Produktlösungen durch Nanofiltration.



Näheres hierzu  
auf den folgenden  
Seiten.

## Design neuartiger Hexametal-Wagenradmoleküle aus persubstituierten Benzolverbindungen\*\*

Harm P. Dijkstra, Pablo Steenwinkel, David M. Grove, Martin Lutz, Anthony L. Spek und Gerard van Koten\*

Auf dem Gebiet der homogenen Katalyse besteht momentan ein großes Interesse an der Anwendung von maßgeschneiderten organischen Materialien als löslichen Trägermaterialien für daran verankerte, katalytisch aktive Metallkomplexe.<sup>[1]</sup> Solche organischen Materialien tragen oft an der Peripherie vielzählige Liganden oder Ligandvorstufen und sie sind so entworfen, daß die gebildeten Multimetallsysteme nach der Katalyse einfach aus der Produktlösung entfernt werden können, um sie wieder zu verwenden. Ein klassisches Beispiel für ein solches System ist ein Dodecanickel-Carbosilan-Dendrimer,<sup>[2]</sup> das zwölf unabhängige katalytische Zentren und ein Molekulargewicht von 7032 Dalton aufweist und das für eine Abtrennung durch Nanomembran-Filtration geeignet ist.<sup>[3]</sup>

Für eine optimale Rückhaltung von nanometergroßen Molekülen in Nanomembranfiltern ist ein hohes Maß an Starrheit des zentralen Kerns empfehlenswert. Nun sind metallhaltige Carbosilan-Dendrimere recht flexible Verbindungen, doch sollte man eine bessere räumliche Ausrichtung und Starrheit des Materials für die Membranabtrennung durch Derivatisierung eines Arenkerns erreichen können.

Wir stellen hier einen solchen alternativen Ansatz für Multimetallmaterialien vor, wobei wir persubstituierte Benzolverbindungen  $C_6[3,5-(CH_2Y)_2C_6H_3]_6$  ( $Y = NMe_2, P(O)Ph_2, PPh_2, SPh$ ) verwenden, die in hohen Ausbeuten aus dem Dodecabromid  $C_6[3,5-(CH_2Br)_2C_6H_3]_6$  erhalten werden können. Eine Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung der Hexametal-Pd<sup>II</sup>-Spezies  $[C_6\{4-(PdCl)-3,5-(CH_2SPh)_2C_6H_2\}_6] \mathbf{7}$  unterstreicht die interessanten räumlichen Anordnungen, die diese sechsspeichigen, wagenradartigen Moleküle bilden.

Ein entscheidender Gesichtspunkt bei der Herstellung von Multimetallmaterialien ist die Reihenfolge, mit der die Metalle und geeignete organische funktionelle Gruppen in das System eingeführt werden. Um das Risiko der Zerstörung metallorganischer Einheiten zu minimieren, ist einer der besten Ansätze, den organischen Kern so weit wie möglich

vor den Metallierungsreaktionen fertigzustellen, d.h., die Metallzentren werden im letzten Schritt eingeführt, um die Multimetallspezies zu bilden.<sup>[2,4]</sup> Eine alternative Strategie zur Herstellung von Multimetallmaterialien besteht darin, einen geeigneten funktionalisierten Monometallliganden an einem Substrat zu verankern.<sup>[5]</sup>

In der vorliegenden Untersuchung wird die erste Synthesestrategie angewendet, um die hexasubstituierten Benzole  $C_6[3,5-(CH_2Y)_2C_6H_3]_6$  ( $\mathbf{3}$ :  $Y = NMe_2$ ;  $\mathbf{4}$ :  $Y = P(O)Ph_2$ ;  $\mathbf{5}$ :  $Y = PPh_2$ ;  $\mathbf{6}$ :  $Y = SPh$ ) zu synthetisieren, und in einem letzten Schritt liefert eine (Cyclo-) Metallierung die Multimetallspezies, in denen jedes der sechs peripheren Ligandensysteme dreizählig, monoanionisch an jeweils ein Metallzentrum  $Y,C,Y'$ -koordiniert ist (Schema 1). Weil  $\mathbf{2}$  als Ausgangsverbindung für die hexasubstituierten Benzole  $\mathbf{3-6}$  in Multi-gramm-Mengen benötigt wird, haben wir ein vereinfachtes Verfahren, ausgehend von 3,5-Dimethylanilin  $\mathbf{1}$ , zur Synthese dieser Verbindung entwickelt.<sup>[6a]</sup> Der Syntheseweg vom Dodecabromid  $\mathbf{2}$  zu den gewünschten Verbindungen  $\mathbf{3-6}$ <sup>[7]</sup> ist recht allgemeingültig. Er ist deshalb auch für die Synthese des entsprechenden bekannten Dodecathioethers ( $Y = CH_2S(4-MeC_6H_4)$ ), hergestellt von Duchêne und Vögtle,<sup>[6b]</sup> und allgemein für Verbindungen mit zwölf  $CH_2SR$ -,  $CH_2NR_2$ - oder  $CH_2PR_2$ -Gruppen anwendbar.

Das gewünschte Dodecamin  $\mathbf{3}$ , das durch direkte nucleophile Aminierung von  $\mathbf{2}$  mit  $HNMe_2$  erhalten wird, kann durch Kristallisation des entsprechenden  $HBF_4$ -Salzes  $[C_6[3,5-(CH_2N(H)Me_2)_2C_6H_3]_6](BF_4)_{12}$  aus  $H_2O/MeOH$  (1/2, v/v) und anschließende Neutralisation mit wäßriger NaOH gereinigt werden.

Für die Synthese des Dodecaphosphans  $\mathbf{5}$  haben wir das zweistufige Verfahren modifiziert, das wir kürzlich für die Synthese des Tetraphosphans  $1,2,4,5-(CH_2PPh_2)_4C_6H_2$  beschrieben haben.<sup>[8]</sup> Im ersten Schritt liefert die Reaktion von  $\mathbf{2}$  mit  $Ph_3POEt$  in Xylol (Arbuzov-Reaktionsbedingungen) das Dodecaphosphanoxid  $\mathbf{4}$  in 87 % Ausbeute. Im zweiten Schritt wird  $\mathbf{4}$  mit  $HSiCl_3$  zum entsprechenden Dodecaphosphan  $\mathbf{5}$  reduziert, das man in guter Ausbeute als farblosen, luftempfindlichen Feststoff erhält.

Die Reaktion von  $\mathbf{2}$  mit Thiophenol unter basischen Bedingungen (DMF in Gegenwart von  $K_2CO_3$ ) liefert das entsprechende Dodecasulfid  $\mathbf{6}$ , das in 83 % Ausbeute in Form analytisch reiner, elfenbeinfarbener Kristalle erhalten wurde.

Um das Potential von  $\mathbf{3-6}$  aufzuzeigen, als Multiligandvorstufen für Übergangsmetallionen zu wirken, haben wir die direkte elektrophile Palladierung des Dodecasulfids  $\mathbf{6}$  mit  $[Pd(NCMe)_4](BF_4)_2$  im Überschuß in siedendem MeCN (Schema 1, Reaktion e) untersucht. Diese Reaktion liefert den ionischen Komplex  $[C_6\{3,5-(CH_2SPh)_2C_6H_2-[Pd(NCMe)]\}_6](BF_4)_6 \mathbf{8}$  in 90 % Ausbeute als blaßgelben Feststoff. Er kann durch Zugabe von  $Bu_4NCl$  im Überschuß in MeCN leicht in den neutralen Hexapalladium(II)-Komplex  $[C_6[3,5-(CH_2SPh)_2C_6H_2(PdCl)]_6] \mathbf{7}$  umgewandelt werden, welcher in quantitativer Ausbeute als gelber Feststoff isoliert wurde.<sup>[9]</sup>

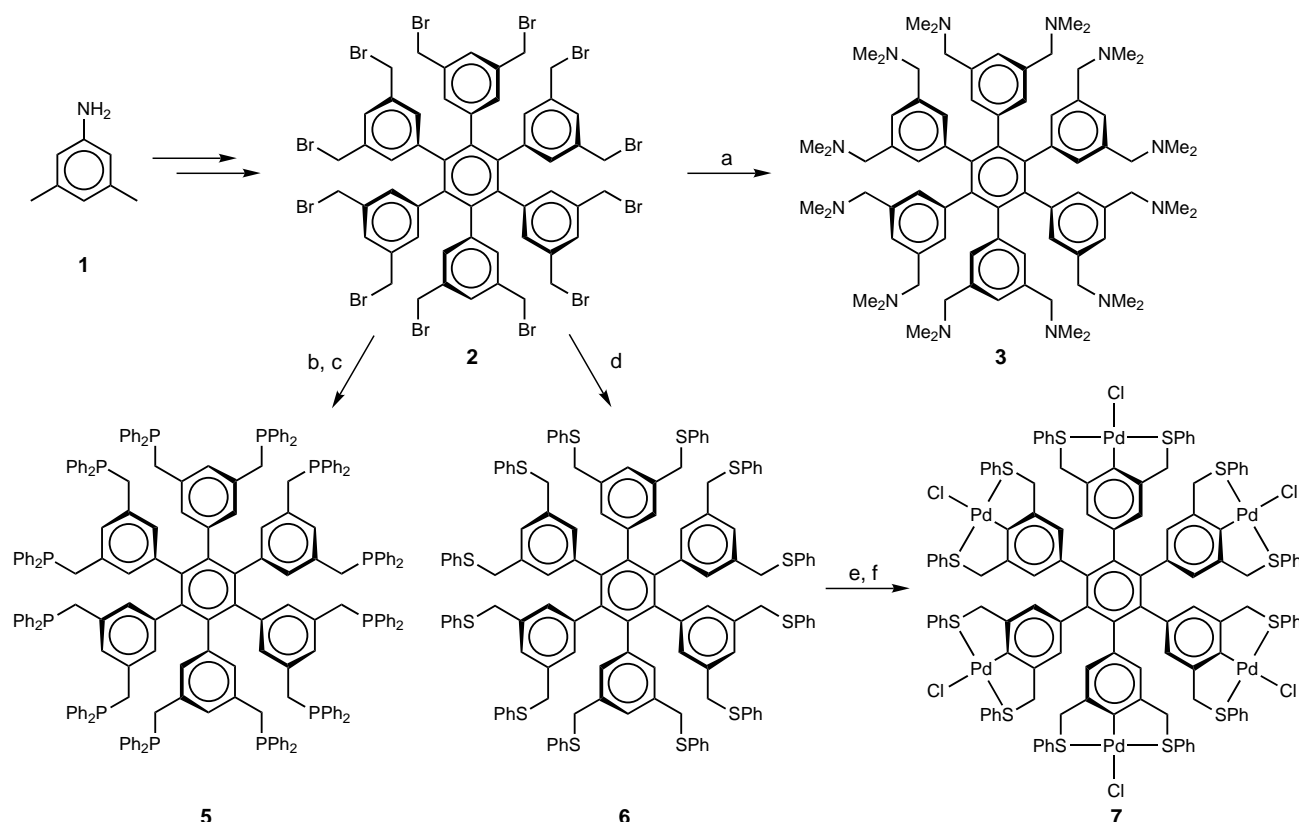
Der zentrale Benzolring in der Struktur von  $\mathbf{7}$  ist durch sechs Diorganosulfidreste substituiert, von denen jeder an der Position zwischen den  $CH_2SPh$ -Gruppen cyclopalladiert ist (Abbildung 1). Dies ergibt quadratisch-planare  $Pd^{II}$ -Zentren

[\*] Prof. Dr. G. van Koten, H. P. Dijkstra, Dr. P. Steenwinkel, Dr. D. M. Grove  
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis  
Utrecht University  
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)  
Fax: (+31)302523615  
E-mail: g.vankoten@chem.uu.nl

Dr. M. Lutz, Dr. A. L. Spek<sup>[+]</sup>  
Bijvoet Center for Biomolecular Research  
Department of Crystal and Structural Chemistry  
Utrecht University (Niederlande)

[+] Korrespondenzautor für die kristallographischen Untersuchungen.

[\*\*] Die Autoren danken Prof. Dr. A. J. Canty (University of Tasmania) und Prof. Dr. W. C. Kaska (University of California, Santa Barbara) für hilfreiche Diskussionen und kritische Anmerkungen. Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO) unterstützt (H.P.D., P.S., M.L. und A.L.S.).



Scheme 1. Syntheseweg für die neuen hexasubstituierten Benzole **3–6** und den Hexapalladium(II)-Komplex **7**, ausgehend von 3,5-Dimethylanilin **1**. Bedingungen: a)  $\text{HNMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 18 h; b)  $\text{Ph}_2\text{POEt}$ , Xylol,  $140^\circ\text{C}$ , 3 h; c)  $\text{HSiCl}_3$ , 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 1 h; d)  $\text{PhSH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF,  $50^\circ\text{C}$ , 15 h; e)  $[\text{Pd}(\text{NMe}_2)_4](\text{BF}_4)_2$ , MeCN, Rückfluß, 5 h; f)  $\text{Bu}_4\text{NCl}$ , MeCN, RT, 30 min.

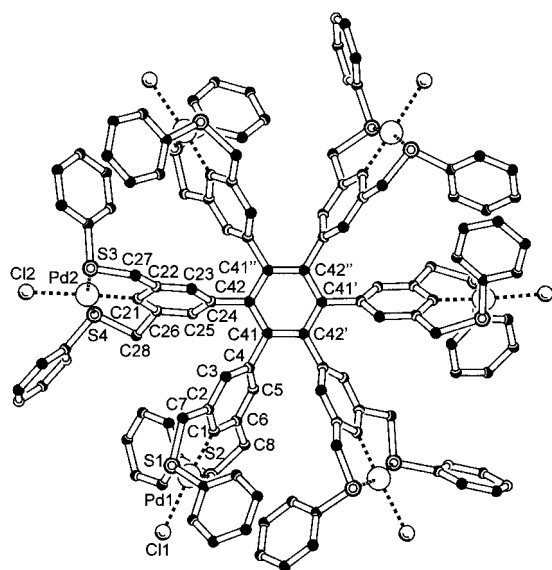


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Nur eine Konformation der fehlgeordneten SPh-Gruppen ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel  $^\circ$  und torsionswinkel  $^\circ$ : Pd1–Cl1 1.978(12), Pd1–S2 2.283(3), Pd1–S1 2.300(4), Pd1–Cl1 2.403(4), Pd2–C21 1.964(11), Pd2–S4 2.277(4), Pd2–S3 2.285(4), Pd2–Cl2 2.367(4); Cl1–Pd1–S2 85.5(4), Cl1–Pd1–S1 84.5(4), S2–Pd1–S1 169.96(14), Cl1–Pd1–Cl1 175.9(4), S2–Pd1–Cl1 91.61(13), S1–Pd1–Cl1 98.42(15), C21–Pd2–S4 84.5(4), C21–Pd2–S3 85.8(4), S4–Pd2–S3 167.69(12), C21–Pd2–Cl2 176.5(5), S4–Pd2–Cl2 7.66(18), S3–Pd2–Cl2 92.41(18); C25–C24–C42–C41  $-67(2)$ , C23–C24–C42–C41  $113.5(15)$ , C5–C4–C41–C42'  $-63.5(16)$ , C3–C4–C41–C42'  $120.6(14)$ . Symmetrieoperationen: eingestrichene Zentren:  $-x+y$ ,  $-x+1$ ; zweigestrichene Zentren:  $-y+1$ ,  $x-y+1$ ,  $z$ .

mit einer Ligandumgebung, die aus einer dreizähligen  $S,C,S'$ -Koordination durch den organischen Rest besteht und einem Chloroliganden *trans* zum metallgebundenen aromatischen Kohlenstoffatom. Ein interessanter Aspekt der Molekülstruktur von **7** ist, daß sich drei Moleküle in der Elementarzelle befinden; in jedem Molekül nehmen alle sechs  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Koordinationszentren dieselbe relative Orientierung bezüglich des zentralen  $\text{C}_6$ -Rings ein (Twistwinkel  $63.5-67^\circ$ ), was zu einer chiralen, propellerartigen Struktur mit  $\text{C}_3$ -Symmetrie führt.

Die räumliche Anordnung der Metallatome in **7** führt zu Pd–Pd-Abständen zwischen radial benachbarten Zentren von 7.339(2) und 8.006(2) Å und zu einem Pd–Pd-Abstand zwischen diametral gegenüberliegenden Zentren von 15.340(2) Å. Obwohl dieses Molekül ein recht niedriges Molekulargewicht von 2846 Dalton aufweist, gibt die sechsspeichige Wagenradstruktur seine wahre Nanoteilchengröße wieder und somit die ungefähren Eigenschaften, die für die Rückhaltung durch Nano(membran)filtermaterialien nötig sind.<sup>[3]</sup>

Die leichte Synthese der cyclometallierten Komplexe **7** und **8** weist zusammen mit früheren Arbeiten über Metallsysteme mit dreizähliger  $N,C,N'$ -,<sup>[10]</sup>  $P,C,P'$ -<sup>[11]</sup> und  $S,C,S'$ -Ligandenkoordination<sup>[12, 13]</sup> darauf hin, daß **3–6** geeignete Ligandvorstufen zur Herstellung von Multimetalssystemen sind. Untersuchungen hierüber sind momentan in Arbeit, aber aus den vorliegenden Ergebnissen geht bereits klar hervor, daß die Vielseitigkeit unseres Ansatzes den Zugang zu einer großen Vielzahl von Multimetallespezies ermöglichen sollte, die durch ein zentrales, starres und recht inertes aromatisches Kohlenwasserstoffskelett gekennzeichnet sind.

In den vergangenen Jahren wurden verwandte einkernige Metallkomplexe mit dreizähligen  $N,C,N'$ - und  $P,C,P'$ -gebundenen Ligandsystemen beschrieben, die in einer Reihe katalytischer Prozesse aktiv sind.<sup>[14]</sup> Die Erweiterung und Entwicklung von Multimetallsystemen, die den hier beschriebenen ähnlich sind und die andere nanometergroße, lösliche katalytische Wagenräder liefern, scheint ein Gebiet mit großem Potential zu sein.

Eingegangen am 1. März 1999 [Z13096]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2186–2188

**Stichwörter:** Chelate • Homogene Katalyse • Multimetallsysteme

- [1] Übersicht: M. A. Hearshaw, J. R. Moss, *Chem. Commun.* **1999**, 1–8, zit. Lit.
  - [2] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659–663.
  - [3] U. Kragl, C. Dreisbach, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 642–664.
  - [4] a) E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467–3475; b) D. Armspach, C. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 1823–1824; c) W. T. S. Huck, B. Snellink-Ruël, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Organometallics* **1997**, 16, 4287–4291; d) W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6240–6246; e) J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, 16, 4167–4173.
  - [5] a) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, 1003–1004; b) D. Tzalis, Y. Tor, *Chem. Commun.* **1996**, 1043–1044.
  - [6] a) H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, J. Patel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty, G. van Koten, noch unveröffentlichte Ergebnisse. b) Die Literatursynthese von **2** geht von 3,5-Dimethylanilin aus und beinhaltet wohlbekannte Verfahren aus der Organischen Chemie wie Diazotierung, radikalische Bromierung, nucleophile Alkoxylierung, Pd/Cu-katalysierte Suzuki-Kupplung, Pd-katalysierte Cyclotrimerisierung und Brom-Demethoxylierung: K.-H. Duchêne, F. Vögtle, *Synthesis* **1986**, 659–661.
  - [7] Physikalische Daten: **3**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200.13 MHz): δ = 6.63 (s, 18H), 2.98 (s, 24H), 1.87 (s, 72H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): δ = 140.4, 139.8, 136.8, 131.1, 126.8, 63.8, 45.0; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>78</sub>H<sub>126</sub>B<sub>12</sub>F<sub>48</sub>N<sub>12</sub> (**3** · 12 HBF<sub>4</sub>): C 41.21, H 5.59, N 7.39; gef.: C 41.19, H 5.55, N 7.35. **4**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 8.0–7.5 (br. m, 48H), 7.40–7.18 (m, 72H), 6.32 (s, 12H), 6.04 (s, 6H), 3.72–3.48 (br. s, 12H), 3.08–2.82 (br. s, 12H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 140.4, 138.8, 133.7 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 95 Hz), 132.3, 131.2, 131.1 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 13 Hz), 129.4 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 13 Hz), 128.8, 128.2 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 12 Hz), 36.4 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 65 Hz); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 122 MHz): δ = 29.8 (s); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>198</sub>H<sub>162</sub>O<sub>12</sub>P<sub>12</sub>: C 76.59, H 5.26, P 11.97; gef.: C 76.38, H 5.36, P 11.87. **5**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 7.29–6.94 (br. m, 72H), 6.13 (s, 6H), 3.17–3.24 (br. s, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 MHz): δ = 139.6 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 11.3 Hz), 136.4, 133.5 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 12.1 Hz), 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.6, 36.3; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 54 MHz): δ = –7.95 (s). **6**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7.22–7.10 (m, 60H), 6.96 (s, 12H), 6.64 (s, 6H), 3.67 (s, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 146.1, 140.9, 139.8, 137.2, 136.0, 130.8, 128.8, 126.9, 125.9, 38.4; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>126</sub>H<sub>102</sub>S<sub>12</sub>: C 75.63, H 5.14, S 19.23; gef.: C 75.85, H 5.29, S 19.42. **7**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 7.60–7.28 (br. m, 60H), 6.50 (br. s, 12H), 4.08 (br. s, 24H). **8**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 200 MHz): δ = 7.42–7.61 (br. m, 60H), 6.55 (br. s, 12H), 4.41 (br. s, 24H), 2.57 (br. s, 18H).
  - [8] P. Steenwinkel, S. Kolmschot, R. A. Gossage, P. Dani, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 477–483.
  - [9] Kristalle von **7** wurden durch langsames Verdampfen (an Luft) einer Lösung von **7** in einem Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch erhalten.
- C<sub>126</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>6</sub>Pd<sub>6</sub>S<sub>12</sub> · Lösungsmittel,  $M_r = 2845.85$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 27.195(3)$ ,  $c = 15.728(4)$  Å,  $V = 10074(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$  g cm<sup>–3</sup>,  $T = 150(2)$  K,  $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.649$  Å<sup>–1</sup>, gelber Block  $0.25 \times 0.38 \times 0.38$  mm<sup>3</sup>, 9086 gemessene Reflexe, davon 8113 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.051$ ),  $R$ -Werte ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R1 = 0.0756$ ,  $wR2 = 0.1709$ , alle Daten:  $R1 = 0.1201$ ,  $wR2 = 0.1942$ .  $-0.52 < \Delta\rho < 1.06$  e Å<sup>–3</sup>. Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer mit rotierender Anode ( $\lambda = 0.71073$  Å). Absorptionskorrektur mit Psi-Scans ( $\mu = 1.14$  mm<sup>–1</sup>, 0.82–0.97 Transmission). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[8c]</sup>). Strukturverfeinerung mit SHELXL-97<sup>[8a]</sup> gegen  $F^2$ . 415 Parameter, 276 Restraints. Die SPh-Gruppen waren stark fehlgeordnet und wurden mit isotropen Parametern verfeinert. Alle übrigen Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Strukturgraphik, Überprüfung auf höhere Symmetrie, Absorptionskorrektur und Behandlung des fehlgeordneten Lösungsmittels (CALC SQUEEZE, 830 e<sup>–</sup> pro Elementarzelle) wurden mit dem Programm PLATON<sup>[8b]</sup> durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114913“ 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). a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**; b) A. L. Spek, *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University (Niederlande); c) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] a) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, K. Vrieze, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1014–1019; b) M.-C. Lagunas, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, 17, 731–741.
- [11] a) C. J. Moulten, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024; b) H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, C6–C7; c) S. Nemeh, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, 2, 1442–1447; d) M. E. van der Boom, M. Gozin, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, F. Frolow, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7068–7073; e) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11317–11318.
- [12] a) J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2312–2314; b) J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1715–1720; c) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1395–1397.
- [13] Kurze Übersicht zu Aryl-R-Bindungsaktivierungen: P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 759–762.
- [14] a) F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, *Organometallics* **1994**, 13, 1607–1616; b) M. A. Stark, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5881–5884; c) J. M. Longmire, X. Zhang, M. Shang, *Organometallics* **1998**, 17, 4374–4379; d) M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687–11688; e) M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840–841; f) L. A. van de Kuil, D. M. Grove, R. A. Gossage, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, 16, 4985–4994.