

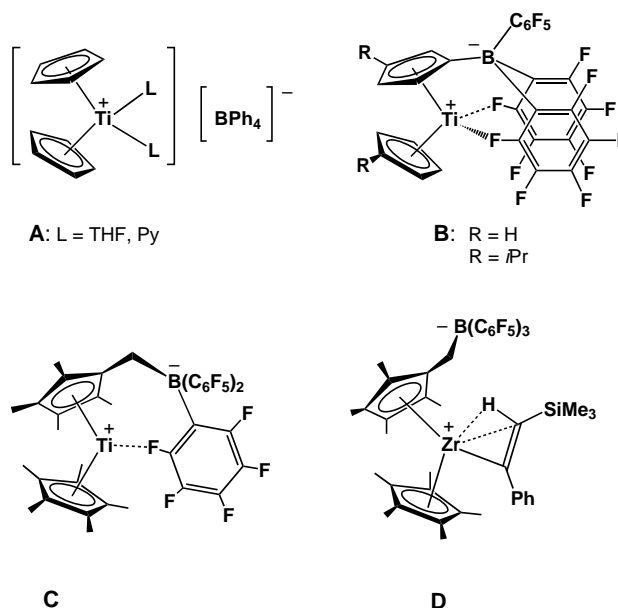
Reaktionen von Titan- und Zirkoniumkomplexen des Bis(trimethylsilyl)acetylen mit Tris(pentafluorphenyl)boran: ein Titan(III)-Komplex eines Alkynylboranats**

Perdita Arndt, Wolfgang Baumann, Anke Spannenberg, Uwe Rosenthal,* Vladimir V. Burlakov und Vladimir B. Shur

Dr. habil. Erhard Kurras zum 75. Geburtstag gewidmet

Bestimmte Kationen, die durch formale Abspaltung eines Methyl-Anions aus Zirconocen-Dimethyl-Komplexen mithilfe der von Ewen und Marks eingeführten starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ hervorgehen, sind hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen.^[1] Später zeigte sich, dass auch andere Zirconocenkomplexe (z. B. von Olefinen, Alkinen, Butadien) als aktivierbare Katalysatorvorstufen für Polymerisationen infrage kommen.^[2]

Unseren Untersuchungen^[3] zufolge entwickeln Titanocen- und Zirconocenkomplexe von Silylalkinen wie $[Cp'_2M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (Cp' = substituiertes oder unsubstituiertes $\eta^5-C_5H_5$) in Verbindung mit Bor-haltigen Reagentien eine vielfältige Chemie. Besonders interessant sind die Titankomplexe wegen der möglichen Alkin-Dissoziation und der C-H-Aktivierung der Cp-Liganden (Schema 1). Mit $[HNMe_3][BPh_4]$ entstehen kationische Komplexe des Typs **A**,^[3a] während mit $B(C_6F_5)_3$ ein H-Atom eines $\eta^5-C_5H_5$ -Rings oder einer Methylgruppe des Cp*-Liganden unter Bildung paramagnetischer zwitterionischer Ti^{III} -Komplexe vom Typ **B**^[3b,c] oder **C**^[3d] elektrophil substituiert wird. Ähnliche Komplexe^[2] sind beschrieben, z. B. $[Cp[C_5H_4B(C_6F_5)_3]Zr(acac)]$ ^[4] und $[Cp[C_5H_4BH(C_6F_5)_2]Zr\{\sigma-C(Et)=CH_2\}]$.^[5] Die Funktionalisierung der Cp*-Liganden von Cp*-Zirconocen-Silylalkin-Komplexen verläuft analog zu Reaktionen der Titan-komplexe vom Typ **C**. Der Alkinligand dissoziiert allerdings



Schema 1. Strukturtypen Bor-haltiger Titanocen- und Zirconocenkomplexe.

nicht, sondern bindet das H-Atom unter Bildung eines agostischen Alkenylkomplexes vom Typ **D**.^[3d]

Wir berichten hier über Reaktionen von *rac*-[(*ebthi*)M(η^2 - $Me_3SiC_2SiMe_3$)]-Komplexen (*ebthi* = 1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl))^[6] mit $B(C_6F_5)_3$,^[1] die je nach Metallzentrum (Ti oder Zr) völlig unterschiedlich verlaufen.^[7]

Die Umsetzung der Zr-Verbindung verläuft zunächst nach dem für Komplexe vom Typ **D** typischen Reaktionsmuster, d. h. unter elektrophiler Substitution eines H-Atoms am Cp-Ring und Bildung der Alkenyl-Verbindung **1** (Schema 2). Die ¹H-NMR-Spektren von **1** zeigen bei Raumtemperatur breite Banden, die bei 252 K scharf und bei tieferen Temperaturen wieder breiter werden. Die schlechte Löslichkeit (Kristallisation beim Abkühlen) verhindert eine nähere Untersuchung der Moleküldynamik, allerdings wurden bei 252 K zwei Spezies im ungefähren Verhältnis 2:1 nachgewiesen, die chemisch austauschen und jeweils die nach der Struktur im Festkörper zu erwartende Zahl an Signalen erzeugen. Das dynamische Verhalten kann auf die gehinderte Rotation der Alkenylgruppe um die C-Zr-Bindung zurückgeführt werden, wobei die Hinderung sowohl auf der agostischen Zr-H-C-Wechselwirkung als auch auf der Annäherung einer Silylgruppe an einen C_6F_5 -Rest beruhen könnte.

Die Molekülstruktur von **1**^[8] (Abbildung 1) enthält eine (*ebthi*)Zr-Teilstruktur mit dem Boranatsubstituenten in 3-Position. Eines der *ortho*-F-Atome koordiniert am Zirkoniumzentrum und weist deshalb einen größeren Abstand zum Ring auf als die anderen F-Atome. Die Koordination wird auch durch ein stark hochfeldverschobenes ¹⁹F-NMR-Signal bei $\delta = -200.2$ ppm nachgewiesen.

Die Alkenylgruppe bildet eine σ -Bindung mit dem Zr-Atom und zeigt zusätzlich eine agostische Wechselwirkung.^[9] Beleg hierfür ist der kleine Zr-C14-C13-Winkel von 87.4 (4)°, der ähnlich auch in **D** (86.5°)^[3d] auftritt. Zudem ist die kleine

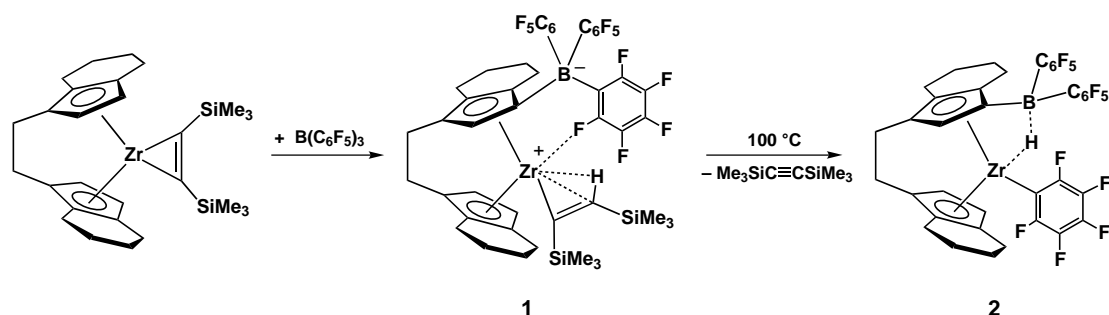
[*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dr. P. Arndt, Dr. W. Baumann, Dr. A. Spannenberg

Leibniz-Institut für Organische Katalyse
an der Universität Rostock e. V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9376
E-mail: uwe.rosenthal@ifok.uni-rostock.de

Dr. V. V. Burlakov, Prof. V. B. Shur
A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds
Russian Academy of Sciences
Vavilov Street 28, 117813 Moscow (Russland)

[**] Prof. Karel Mach, Prag, wird herzlichst für die EPR-Messungen gedankt. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt-Nr. AR 321/1-1), den Fonds der Chemischen Industrie und die Russian Foundation for Basic Research (Project code 02-03-32589) unterstützt.

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



Schema 2. Bildung und Umsetzung von **1**.

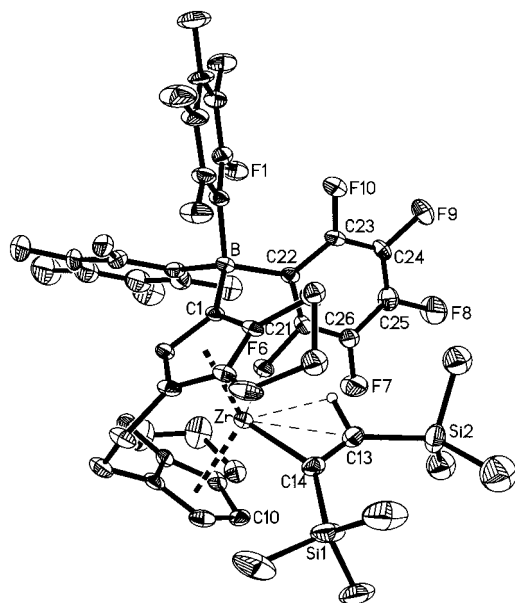


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersicht wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H13) nicht und die Fehlorderungen nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-B 1.640(9), Zr-F6 2.379(3), C21-F6 1.421(6), C26-F7 1.332(8), C25-F8 1.377(8), C24-F9 1.361(7), C23-F10 1.343(7), Zr-C14 2.259(7); C1-B-C22 108.2(5), Zr-C14-C13 87.4(4).

Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{H})$ von 91 Hz an C13 typisch für agostische Wechselwirkungen.^[9]

Aus den Experimenten mit dem Komplex **1** ging hervor, dass die Reihenfolge der Reagentienzugabe wichtig für die katalytische Aktivität ist: Wird der Alkinkomplex *rac*-[(*ebthi*)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)] zunächst mit Ethylen zum Zirconacyclopentan *rac*-[(*ebthi*)Zr(C₄H₈)] umgesetzt und anschließend mit B(C₆F₅)₃ aktiviert, erhält man einen aktiven Polymerisationskatalysator.^[10a] Wird dagegen zuerst das Boran zum Alkinkomplex gegeben, dann entsteht der Komplex **1**, der keine weitere Reaktion mit Ethylen und somit auch keine Polymerisationsaktivität mehr zeigt. Dass der ähnliche Komplex **D** dagegen ein aktiver Katalysator für die Ethylenpolymerisation ist, kann auf die fehlende Zr-F-Wechselwirkung in **D** zurückgeführt werden.

Durch Erwärmen von Lösungen von **1** auf 100 °C wird unter Alkin-Freisetzung und Übertragung eines Pentafluor-

phenylrestes vom Bor- auf das Zr-Zentrum die B-C-Bindung gespalten. Dabei entsteht der Komplex **2** mit einem μ -H-Atom zwischen Bor und Zr (Schema 2). Ähnliche C₆F₅-Übertragungen von Bor auf Zirkonium^[10b] sowie der μ -H-Strukturtyp^[10c] sind bereits bekannt. **2** kann entweder als Zr^{IV}- σ -C₆F₅-Hydrido-Komplex mit elektroneutrale Boranliganden oder alternativ als Betain-Boranat beschrieben werden.

Die Hydridresonanz liegt im ¹H-NMR-Spektrum unter den Signalen des *ebthi*-Liganden und konnte erst durch ¹¹B-Entkopplung lokalisiert werden (δ = 0.82 ppm). Bei der thermischen Umwandlung von **1** in **2** verschwindet das hochfeldverschobene ¹⁹F-NMR-Signal, was die Aufhebung der F-Zr-Wechselwirkung beweist.

Die Molekülstruktur von **2**^[11] (Abbildung 2) enthält die (*ebthi*)Zr-Teilstruktur mit dem B(C₆F₅)₂-Substituenten. Die Zr-H-B-Sequenz in **2** weist die für diesen Strukturtyp erwarteten Abstände auf.^[10c]

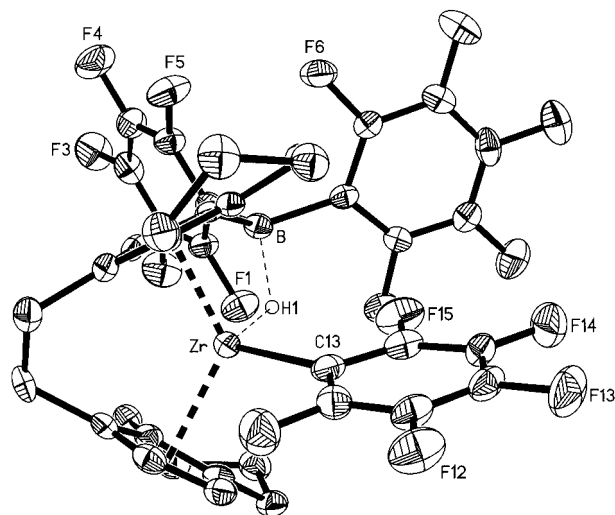
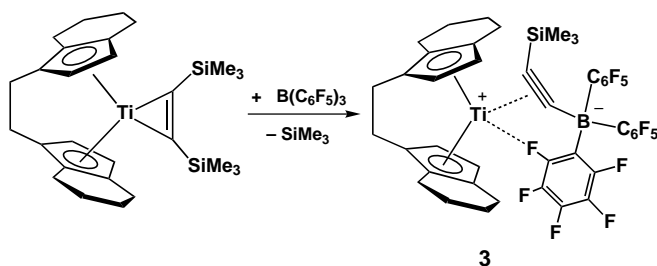


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von **2** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersicht wurden die Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H1) nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å]: Zr-C13 2.334(6), B-H1 1.481, Zr-H1 2.113.

Völlig anders als die Reaktion des Zr-Komplexes (Schema 2) verläuft die des Ti-Komplexes *rac*-[(*ebthi*)Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)] mit B(C₆F₅)₃ (Schema 3).



Schema 3. Umsetzung von $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ zu **3**.

Anstatt einer elektrophilen Substitution von H-Atomen oder Alkin-Eliminierung wird die Spaltung einer C-Si-Bindung mit nachfolgender B-C-Kupplung beobachtet. Auf diese Weise wurde der erste zwitterionische Titanocen(III)- η^2 -Trimethylsilylalkynylboranat-Komplex, $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}^+(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)^-]$ (**3**), erhalten. Ähnliche Spaltungen von Si-C-Bindungen in Silylalkinen $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CR}$ in Gegenwart später Übergangsmetalle unter Bildung von σ -Alkynylkomplexen $[\text{L}_n\text{M}(\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CR})]$ sind bekannt.^[12]

Der grüne Komplex **3** ist paramagnetisch (EPR in Toluol bei 20°C: $g = 1.980$, $\Delta H = 6.7$ G, $a_{\text{Ti}} = 11.0$ G). Die große Zahl von Signalen deutet darauf hin, dass ein ungepaartes Elektron mit ein oder zwei F-Atomen wechselwirkt. Die IR-Absorption in Nujolverreibung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von 1988 cm^{-1} weist auf eine sehr schwache Alkin-Komplexierung hin. Die Ausgangsverbindung, die als Ti^{II} -Alkin-Komplex oder alternativ als Ti^{IV} -Metallacyclopropen aufgefasst werden kann, absorbiert bei 1594 cm^{-1} ,^[6] was auf verstärkte Rückbindungseffekte hindeutet. Eine Kristallstrukturanalyse untermauert diese Interpretation (Abbildung 3).

Die Molekülstruktur von **3**^[13] (Abbildung 3) enthält eine unsubstituierte (ebthi)Ti-Teilstruktur. Der Trimethylsilylalki-

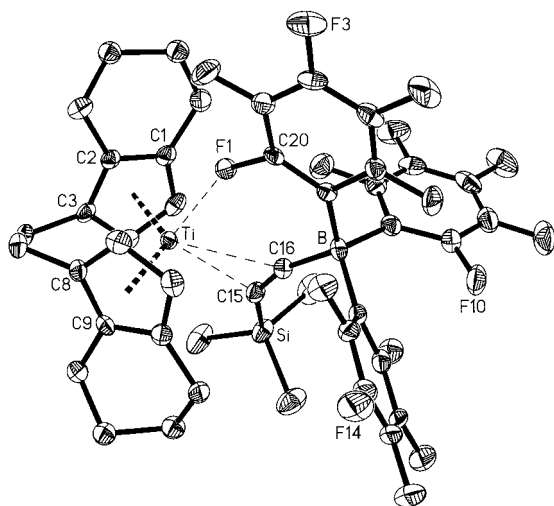


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **3** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht und die Fehlordenungen nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C15-C16 1.226(5), C15-Si 1.866(4), C16-B 1.617(5), Ti-C16 2.639(4), Ti-C15 2.515(4), Ti-F1 2.260(2), C20-F1 1.389(4); C15-C16-B 161.1(4), C16-C15-Si 144.3(3).

nylboranat-Ligand $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ist erwartungsgemäß unsymmetrisch und schwach komplexiert. Eine ähnlich schwache Komplexierung liegt in dem dimeren σ,π -Alkynyl-verbrückten Titanocen(III)-Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3))_2]$ vor (C-C 1.244(3), Ti-C(Ti) 2.393(1), Ti-C(Si) 2.318(2) Å; C-C-Ti 176.4(1), C-C-Si 141.5(2)°).^[14] Ein Beispiel für stärkere Komplexierung ist $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (C-C 1.309(4), Ti-C 2.122(3), 2.126(3) Å; Si-C-C 134.8(3), 136.8(3)°).^[15] Eines der *ortho*-F-Atome in **3** koordiniert an das Titanzentrum und weist demzufolge einen größeren Abstand zum Ring auf als die übrigen F-Atome.

Abgesehen von den dimeren σ,π -Alkynyl-verbrückten Komplexen $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CEMe}_3))_2]$ (E = Si^[14], Sn^[16]) ist der Komplex **3** unseres Wissens der erste Ti^{III} -Alkin-Komplex. Bedeutend ist außerdem, dass Metallocenkomplexe von Alkynylboranaten $\text{RC}\equiv\text{C-BR}_3^-$ zwar häufig als reaktive Intermediate formuliert wurden, ihre Isolierung oder Charakterisierung bislang aber noch nicht beschrieben war.^[17,18] Ein Beispiel ist die von Erker et al. beschriebene $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte C-C-Kupplung von Alkynylgruppen zu 1,3-Butadienen aus Zirconocen(IV)-Bisalkynylen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$, die intermediär über die nichtisolierten Komplexe von $\text{RC}\equiv\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ an Zirconocen(IV)-Monoalkynyl-Kationen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{CR})]^+$ verlaufen soll.^[17] Isoliert wurden dagegen Komplexe vom Typ $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-RC}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$, die aus neutralen Alkynylboranen $\text{RC}\equiv\text{C-BR}_2$ und Metallocenen aufgebaut sind (Piers et al.).^[19] Wrackmeyer et al. zufolge entstehen bei der Reaktion von Stannylalkinen, $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$, mit Triethylboran ($\text{B}(\text{Et})_3$) vermutlich Alkynylboranatkomplexe, wobei nichtisolierte Zwischenverbindungen vom Typ $[\text{Me}_3\text{Sn}]^+[\text{RC}\equiv\text{CB}(\text{Et})_3]^-$ zu Stannylefinen $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{Et})=\text{CR}(\text{B}(\text{Et})_2)$ reagieren.^[18]

Die erste Stufe zur Bildung von **3** ist vermutlich die oxidative Spaltung der Si-C-Bindung in $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zum σ -Alkynyl-Komplex $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}(\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (analog zu Lit. [12]). Daraus könnten durch Reduktion Me_3Si -Radikale und das dimere σ,π -Alkynyl-verbrückte $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ entstehen (analog zu Lit. [14]), das mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **3** ergeben könnte. Teilweise analoge Reaktionssequenzen wurden für $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ über $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SnMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CR})]$ zu Me_3Sn -Radikalen und $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSnMe}_3))_2]$ beschrieben.^[16] Wegen des paramagnetischen Verhaltens einiger der Komplexe konnte die Reaktion nicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Auch der Verbleib des Me_3Si -Restes blieb trotz intensiver Untersuchungen bislang ungeklärt. Aus der Reaktionslösung kristallisierte reines **3**, und nach Entfernen von *n*-Hexan verblieben amorphe Mischungen undefinierter Komplexe.

Bei maximalem Feuchtigkeitsausschluss^[20a] entsteht **3** zu ca. 35 % neben Spuren von blauen Kristallen eines Gemisches aus $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}^+[\text{HO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-]$ (**4**) und $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}^+[\text{H-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-]$ (**5**).^[20b] In Gegenwart von Wasser (in Form der Brønsted-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[21]) wurde dagegen kein **3**, sondern ausschließlich **4** und **5** isoliert,^[20b] wobei in der Mutterlauge freigesetztes Bis(trimethylsilyl)acetylen NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Bei der Umsetzung von $rac\text{-}[(\text{ebthi})\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit dem Gemisch aus **4** und **5** in *n*-Hexan wurde kein **3** erhalten.

Mit den hier vorgestellten Verbindungen existiert nun eine Reihe von Komplexen des Typs $\text{rac-}[\{(\text{ebthi})\text{Ti}\}^+[\text{X-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-]$ ($\text{X} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**3**), OH (**4**), H (**5**)). Die Synthese ähnlicher Komplexe durch Umsetzung des von uns kürzlich beschriebenen stabilen $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]^{[22]}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gelang dagegen nicht. Ob dies auf Unterschieden der Cp-Liganden (Cp^*/ebthi), der Alkynylsubstituenten ($\text{Me}_3\text{Si}/t\text{Bu}$) oder der Synthesewege beruht, ist Gegenstand laufender Studien.

Eingegangen am 23. Oktober 2002,

veränderte Fassung am 29. November 2002 [Z50421]

Stichwörter: Boratliganden · Lewis-Säuren · Titan · Zirkonium · Zwitterionen

- [1] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1171, zit. Lit.
- [2] a) W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13–18; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309–317, zit. Lit.
- [3] a) A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 241–244; b) V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, E. I. Mysov, G. G. Furin, V. B. Shur, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1999**, *48*, 1022–1023; *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1012–1013; c) V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, L. I. Strunkina, M. Kh. Minacheva, G. G. Furin, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 243–247; d) V. V. Burlakov, P.-M. Pellny, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Chem. Commun.* **2000**, 241–242; e) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, A. V. Letov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, L. I. Strunkina, M. Kh. Minacheva, V. B. Shur, *Organometallics* **2001**, *20*, 4072–4079.
- [4] J. Ruwwe, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 108–110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 80–82.
- [5] L. Somlai, W. E. Piers, unveröffentlichte Ergebnisse, Zitat [22] in Lit. [2a].
- [6] C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486–3490.
- [7] P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *50 Years Catalysis Research in Rostock*, **2002**, P24.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1**: $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm, farblose Prismen, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 13.186(3)$, $b = 13.822(3)$, $c = 16.300(3)$ Å, $\alpha = 85.44(3)$, $\beta = 88.65(3)$, $\gamma = 83.00(3)^\circ$, $V = 2939.0(11)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.270$ g cm⁻³, 7137 gemessene, 7137 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3913 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.058$, wR^2 (alle Daten) = 0.178, 633 Parameter.
- [9] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 919–924.
- [10] a) S. Mansel, D. Thomas, C. Lefeber, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886–2890; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031, zit. Lit. c) Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132–5143.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm, gelbe Prismen, Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 9.331(2)$, $b = 21.371(4)$, $c = 18.188(4)$ Å, $\beta = 95.04(3)$, $V = 3612.9(13)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.635$ g cm⁻³, 12779 gemessene, 4514 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2629 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.044$, wR^2 (alle Daten) = 0.112, 515 Parameter.
- [12] C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1190–1196, zit. Lit.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3**: $0.5 \times 0.4 \times 0.4$ mm, dunkelgrüne Prismen, Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 13.373(3)$, $b = 12.206(2)$, $c = 24.584(5)$ Å, $\beta = 102.72(3)$, $V = 3914.4(13)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.564$ g cm⁻³, 11406 gemessene, 5892 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3358 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.048$, wR^2 (alle Daten) = 0.112, 546 Parameter. CCDC-195461 (**1**), -195462 (**2**) und -195463 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 382; b) U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C36–C41.
- [15] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Metallog. Khim.* **1990**, *3*, 476–477; *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 273–274; b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [16] V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, P. Sedmera, M. Polasek, *Organometallics* **1995**, *14*, 1410–1416.
- [17] a) B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1570–1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1480–1482; b) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191–201; c) W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, U. Peuchert, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 115–124; d) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1440–1444.
- [18] B. Wrackmeyer, G. Kehr, S. Willbold, S. Ali, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 125–133.
- [19] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557–3566.
- [20] a) Der völlige Ausschluss von Feuchtigkeit konnte auch bei Verwendung von mehrfach im Vakuum ausgeheizten Gefäßen und mit sorgfältig getrocknetem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wegen der Bildung stabiler Wasseraddukte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[21]}$ nicht erreicht werden (siehe auch Lit. [10c]); b) A. Spannenberg, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 546–548.
- [21] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581–10590.
- [22] F. G. Kirchbauer, P.-M. Pellny, H. Sun, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2001**, *20*, 5289–5296.