

DOI: 10.1002/ange.200503452

Synthese von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid und Zersetzung in THF-Lösung**

Reinald Fischer, Martin Gärtner, Helmar Görls und Matthias Westerhausen*

Während Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenide von Grignard mithilfe der Direktsynthese bereits vor mehr als einem Jahrhundert hergestellt wurden, fand die metallorganische Chemie der schweren Erdalkalimetalle bisher nur wenig Beachtung.^[1] Die wesentlichen Gründe hierfür sind einerseits Schwierigkeiten bei der Synthese und andererseits die hohe Reaktivität der erhaltenen metallorganischen Verbindungen. Calcium, Strontium und Barium sind selbst kaum reaktiv und müssen vor ihrer Verwendung aktiviert werden, ihre organischen Derivate neigen dagegen zur Etherspaltung. Des Weiteren sind diese Verbindungen wegen der im Wesentlichen ionischen Metall-Kohlenstoff-Bindung in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt.^[1,2] Der Zugang zu Organocalcium-Verbindungen ist möglich durch:

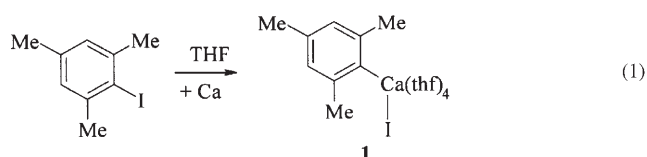
- 1) die Reaktion halogener Kohlenwasserstoffe mit Ca-Dampf (Cokondensationsreaktion),^[3,4]
- 2) die in einem Lösungsmittel durchgeführte Insertion von Calcium in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung (Direktsynthese),^[5]
- 3) die Substitution eines weniger elektropositiven Metalls durch Calcium (Transmetallierung),^[6,7]
- 4) die Deprotonierung H-acider Kohlenwasserstoffe durch Calcium oder Calciumverbindungen (Metallierung),^[8]
- 5) die Reaktion von Organokalium-Verbindungen mit wasserfreiem CaI_2 (Metathesereaktion).^[9,10]

Beckmann veröffentlichte 1905 die Synthese von Phenylcalciumiodid; er wendete dabei die Direktsynthese in Diethylether an und aktivierte die Erdalkalimetalle durch die Zugabe von wenig Iod.^[11] Die Synthese von Diphenylcalcium bei -20°C in THF gelang Bickelhaupt und Mitarbeitern.^[12] Oft wurden jedoch weder Ausbeuten noch physikalische Daten mitgeteilt. Die Charakterisierung und Identifizierung dieser Phenylcalcium-Verbindungen erfolgte durch Derivatisierungen, z. B. durch Hydrolyse oder Reaktionen mit Al-

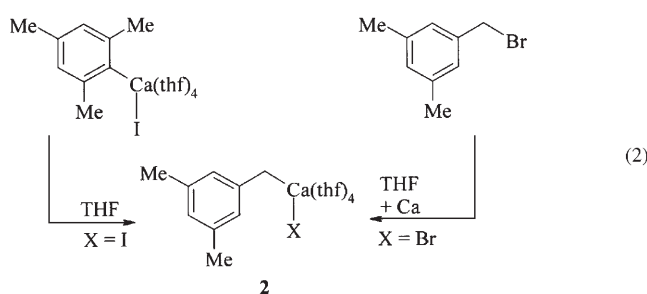
dehyden, Ketonen, Estern, Vinylalkinen oder Chlorstannanen, gefolgt von hydrolytischen Aufarbeitungsverfahren.

Weder verlässliche spektroskopische Daten noch Strukturparameter schwerer Grignard-Reagentien sind bisher bekannt. Über substituierte Phenylcalciumhalogenide ist besonders wenig bekannt, obwohl bereits verschiedene Alkyl-^[4,9,10] und Alkynyl-Derivate^[8] strukturell untersucht worden sind. Erst kürzlich gelang jedoch mit den Komplexen $[\text{F}_5\text{C}_6\text{M}(\text{Ar}'\text{-NNN-Ar}'')]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ein erster Erfolg durch Pentafluorsubstitution der Phenylgruppen und intramolekulare Abschirmung der reaktiven M-C-Bindung durch sterisch besonders anspruchsvolle Arylsubstituenten Ar' und Ar'' . Wegen der kleinen Koordinationszahl 3 für Calcium wird eine kurze Ca-C-Bindung von nur 250(1) pm beobachtet.^[13] Wir stellen hier den ersten strukturellen Nachweis eines einfachen schweren Grignard-Reagens sowie Untersuchungen zu seiner enormen Reaktivität vor.

Die Reaktion von Iod-2,4,6-trimethylbenzol (Mesityl-iodid) mit aktiviertem Calciummetall führte bei niedrigen Temperaturen in THF quantitativ zum farblosen 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid (**1**) entsprechend Gleichung (1).



Beim Erwärmen der Lösung auf über 0°C wurde sie gelb, und selbst bei -20°C war ein langsamer Farbwechsel zu Gelb zu beobachten. Nach Zugabe von D_2O zu dieser gelben Lösung trug das Mesitylen ein Deuteriumatom in einer Methylgruppe, was die Bildung von 3,5-Dimethylbenzylcalciumiodid (**2**, $\text{X} = \text{I}$) entsprechend Gleichung (2) nahe legt. Um diese Um-



lagerung zu untersuchen, wurde die Reaktion NMR-spektroskopisch bei 0°C verfolgt. Die Intensität der Signale von **1** wurde immer kleiner, bis die Signale schließlich vollständig verschwanden. Zur gleichen Zeit erschienen die Singulets von 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) und der 3,5-Dimethylbenzyl-Einheit, deren Intensität zunahm. Mesitylen stammte von den Etherspaltungsreaktionen, die bereits zuvor bei den Bis(trimethylsilyl)amiden von Barium beobachtet worden waren.^[14]

Zum Nachweis der Bildung von **2** wurde die Direktsynthese mit 3,5-Dimethylbenzylbromid und Calcium durchge-

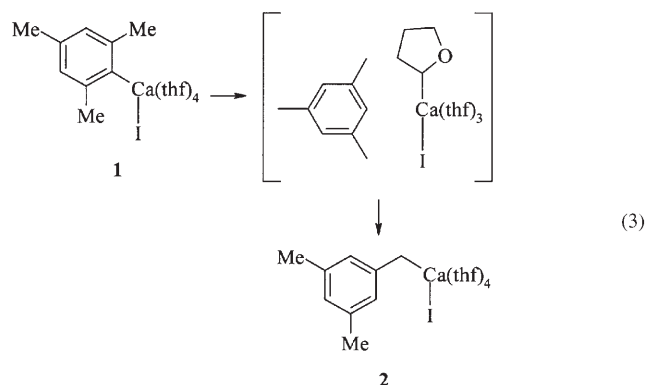
[*] Dr. R. Fischer, Dipl.-Chem. M. Gärtner, Dr. H. Görls, Prof. M. Westerhausen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948-102
E-mail: m.we@uni-jena.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

führt. Dabei wurde **2**, X = Br, mit einer schlechten Ausbeute von ungefähr 15 % erhalten; Hauptprodukt war Bis(3,5-dimethylphenyl)ethan, das durch Wurtz-Kupplung entstand. Die NMR-Parameter dieses Benzylderivats und des Umlagerungsprodukts 3,5-Dimethylbenzylcalciumiodid waren identisch.

Dass Benzylcalciumverbindungen wegen der Delokalisation der anionischen Ladung hoch stabil sind, wurde bereits experimentell nachgewiesen.^[10] Mesityllithium,^[15] Dimesitylberyllium^[16] und Dimesitylmagnesium^[17] sind schon bekannt; allerdings konnte nur für Mesityllithium eine ähnliche Umlagerung oberhalb von -10°C in einer THF-Lösung unter Bildung von 3,5-Dimethylbenzylolithium beobachtet werden.^[18] In Pentan wurden in Abwesenheit von THF keine vergleichbaren Umlagerungen beobachtet.^[19]

Um den Mechanismus dieser Umlagerung aufzuklären, wurde **1** isoliert und im Vakuum zu einem farblosen Pulver getrocknet, das anschließend wieder in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst wurde. Die Zersetzung verlief in einer 2.0 M Lösung um den Faktor 5–8 langsamer, was eindeutig belegt, dass die THF-Liganden an dem Umlagerungsprozess beteiligt sind. Dementsprechend ist der erste Reaktionsschritt die Deprotonierung von THF^[20] durch die Mesitylgruppen (Bildung von $\text{C}_6\text{H}_3-1,3,5-\text{Me}_3$). Dieses Intermediat des α -deprotonierten THF-Moleküls kann entweder eine intramolekulare Etherspaltung eingehen oder – in einer weniger begünstigten Reaktion – wieder das gerade entstandene Mesitylen an der Methylgruppe metallieren [Gl. (3); Bildung des 3,5-Dime-



thylbenzylanions]. Das Verhältnis der 3,5-Dimethylbenzyl- und Etherspaltungsprodukte liegt bei etwa 1:5. Der große Einfluss von Deuterium auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt darauf schließen, dass die Deprotonierung von THF viel langsamer verläuft als die Protonierung von Mesitylen oder die Etherspaltungsreaktion. Aus diesen Experimenten lässt sich ableiten, dass eine einfache 1,3-H-Verschiebung innerhalb der Mesitylgruppe ungünstig ist.

Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Phenylgruppe und das Iodid befinden sich in *trans*-Stellung (C1–Ca–I $177.4(1)^{\circ}$). Der Mesitylsubstituent ist leicht verzerrt: Das *ipso*-Kohlenstoffatom C1 ist aus der Ebene des Phenylrings herausgedrückt, zudem sind die C1–C2-Bindung ($140.2(7) \text{ pm}$) und die C1–C6-Bindung ($143.2(6) \text{ pm}$) verlängert, und der C2–C1–C6-Bindungswinkel beträgt nur

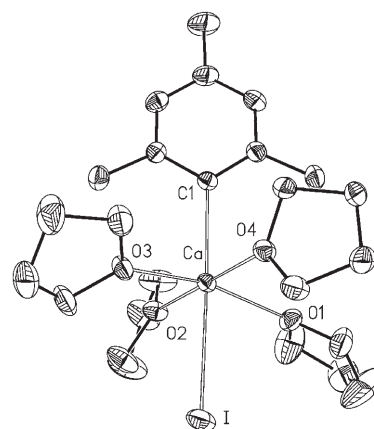


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (Schwingungsellipsoide bei 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca–I 320.84(9), Ca–C1 257.4(4), Ca–O1 240.2(3), Ca–O2 240.9(3), Ca–O3 239.3(3), Ca–O4 241.9(3).

$114.2(4)^{\circ}$. Dies kann mit der großen Ionizität der Ca–C-Bindung und dem großen räumlichen Anspruch des $\{\text{CaI}(\text{thf})_4\}$ -Fragments im Vergleich zu dem der Bindungselektronenpaare der *ortho*-Methylgruppen erklärt werden. Ähnliche Verzerrungen sind ein Merkmal ionischer Arylverbindungen und wurden auch für $[\{(\text{thf})_2\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{Me}_3\}_2]$ beobachtet.^[15] Die Ca–C-Bindungslänge liegt im Bereich jener von anderen Organocalcium-Verbindungen. Wie aus Tabelle 1

Tabelle 1: Vergleich der Ca–C-Bindungslängen ausgewählter Organocalcium-Verbindungen.

	CN(Ca) ^[a]	Ca–C [pm]	Lit.
$[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$	2	246	[9]
$[\text{F}_3\text{C}_6\text{Ca}(\text{Ar}'\text{-NNN-Ar}'')]$ ^[b]	3	250	[13]
$[(\text{diox})_2\text{Ca}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ ^[b]	4	248	[4]
$[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	4	258	[10c]
$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{Ph})_2]$	4	265	[10a]
$[\text{MesCaI}(\text{thf})_4]$ (1) ^[b]	6	257	
$[\{(\text{thf})\text{Ca}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{PPh}_2\}_4]$ ^[b]	6	259	[21]
$[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2)]$	6	263	[10b]
$[(18\text{Krone-6})\text{Ca}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiPh}_3)_2]$	8	254	[8b]
$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Me}_3\text{Si}-(\text{CH})_3-\text{SiMe}_3)_2]$ ^[c]	8	265	[22]

[a] Koordinationszahl von Calcium. [b] Ar': $\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Me}_2$; Ar'': $\text{C}_6\text{H}_4-2-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{iPr}_3)$; Mes: 2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl; diox: 1,4-Dioxan; Ph': *p*-Tolyl. [c] Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)allyl]calcium-Komplex.

ersichtlich ist, kommt dabei der Koordinationszahl des Calciumatoms und dem sterischen Anspruch der Substituenten eine dominierende Bedeutung zu. In $[\text{Ca}_4(\mu_4\text{-O})(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{OMe})_2)_6]$ mit Arylgruppen, die die Kanten eines sauerstoffzentrierten Ca_4 -Tetraeders überbrücken, wurden längere Ca–C-Bindungen zwischen 271.6(4) und 278.5(4) pm beobachtet.^[23]

Im Festkörper sind die beiden THF-Liganden um O1 und O3 wegen der sterischen Abstoßung zwischen ihnen und den *ortho*-Methylgruppen des Mesitylsubstituenten zum Iodatombereich hin abgewinkelt. Außerdem sind diese Liganden in die CaO_4 -

Ebene gedreht, während die anderen beiden THF-Liganden propellerähnlich in dieser Ebene angeordnet sind.

Der THF-Komplex von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid (**1**) ist das erste Beispiel eines kristallin isolierten und strukturell charakterisierten schweren Grignard-Reagens. Der einfache Zugang zu dieser außerordentlich reaktiven Verbindung, die bei niedrigen Temperaturen gehandhabt werden muss, könnte der noch weitgehend unerforschten metallorganischen Chemie der schweren Erdalkalimetalle neuen Antrieb geben. Wir konnten die Zerfallsschritte von **1** nachweisen und zeigen, dass nicht eine 1,3-H-Verschiebung, sondern eine Sequenz von Deprotonierung des THF-Liganden und anschließender Deprotonierung des Mesitylens zum Benzylianion führt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer wasserfreien Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und in einer Argonatmosphäre destilliert.

Synthese von $[\text{MesCaI}(\text{thf})_4]$ (**1**): Ein 500-mL-Schlenk-Kolben mit Glaskugeln (Durchmesser 5 mm), 1.84 g (45.9 mmol) aktiviertes Calcium und 90 mL THF wurden auf -78°C gekühlt. Jetzt wurde mit 7.5 g (30.9 mmol) Iod-2,4,6-trimethylbenzol versetzt und der Kolben 5 h geschüttelt. Während dieser Zeit wurde sichergestellt, dass die Temperatur unter -50°C blieb. Die Glaskugeln und der Überschuss an Calciummetall wurden bei einer Temperatur unter -30°C entfernt und das Filtrat (90 % Ausbeute an Organocalcium-Verbindung, berechnet durch Säuretitration eines Aliquots) wurde über Nacht bei -78°C aufbewahrt. Der farblose Niederschlag von **1** (3.46 g, 6.0 mmol, 19.4 %) wurde mit einer gekühlten Fritte abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Kristallines **1** zersetzt sich oberhalb von -10°C und in Lösung bereits oberhalb von -30°C . **1** ist sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern löslich. In den ^1H -NMR-Spektren bei 250 K beobachtet man zwei Signalsätze für die Mesitylgruppen mit einem molaren Verhältnis von 3:2, höchstwahrscheinlich wegen der Bildung von MesCaI und CaMes_2 wegen des Schlenk-Gleichgewichts. Oberhalb von 310 K treten nur Signale für einen Mesitylrest auf. ^1H -NMR (200.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 250 K): $\delta = 2.02$ (3 H, s, *p*-CH₃), 2.24 (6 H, s, *o*-CH₃), 6.36 ppm (2 H, s, *m*-CH) und der zweite Signalsatz: $\delta = 2.04$ (3 H, s, *p*-CH₃), 2.31 (6 H, s, *o*-CH₃), 6.38 ppm (2 H, s, *m*-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 250 K): $\delta = 21.6$ (*p*-CH₃), 27.7 (*o*-CH₃), 124.2 (*m*-CH), 131.0 (*p*-C), 147.1 (*o*-C), 182.5 ppm (*i*-C) und der zweite Signalsatz: $\delta = 21.7$ (*p*-CH₃), 28.2 (*o*-CH₃), 123.7 (*m*-CH), 131.1 (*p*-C), 146.6 (*o*-C), 183.0 ppm (*i*-C).

Umlagerung von **1**: Ein NMR-Röhrchen, das eine Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und THF (molares Verhältnis 10:1) und Benzol als internen Standard enthielt, wurde in einem NMR-Spektrometer bei 273 K temperiert und regelmäßig vermessen. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die farblose Lösung wurde wegen der Bildung von **2** langsam gelber. ^1H -NMR (200.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 250 K): $\delta = 1.40$ (2 H, s, Ca-CH₂), 1.90 (6 H, s, *m*-CH₃), 5.48 (1 H, s, *p*-CH), 5.99 ppm (2 H, s, *o*-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 250 K): $\delta = 22.9$ (*m*-CH₃), 41.2 (CH₂-Ca), 112.1 (*p*-CH), 118.0 (*o*-CH), 136.2 (*m*-C), 160.2 ppm (*i*-C).

Deuterolyse von **2** mit D_2O : Ein Zehntel des Filtrats von **1** wurde über Nacht in einem Eisbad gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Der flüchtige Teil der Reaktionslösung wurde im Vakuum abdestilliert. Zum Rückstand gab man 1.0 mL D_2O und 1.5 mL CDCl_3 . Die organische Phase wurde abgetrennt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.7$ (t, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{D}) = 19.5$ Hz, CH₂D), 21.0 (CH₃), 126.8 (CH), 137.5 ppm (C).

Einkristallstrukturbestimmung von **1**: Die Intensitätsdaten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt (Graphit-monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Die Daten wurden für die Lorentz-Polarisation und für Absorptionseffekte korrigiert.^[24–26]

Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXS^[27]) gelöst und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97^[28]). Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit fixierten thermischen Parametern berücksichtigt. Alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme der Lösungsmittelmoleküle wurden anisotrop verfeinert.^[28] XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) und POVray wurden für die Strukturdarstellungen verwendet.

Kristallstrukturdaten für **1**:^[29] $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{CaIO}_4 \cdot 0.75 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 628.65 \text{ g mol}^{-1}$, farblose Prismen, Größe $0.05 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 17.4431(6)$, $b = 13.1064(5)$, $c = 16.9127(7) \text{ \AA}$, $\beta = 116.183(2)^\circ$, $V = 3469.8(2) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.203 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.98 \text{ cm}^{-1}$, Multiscan, $\text{trans}_{\text{min}}: 0.9426$, $\text{trans}_{\text{max}}: 0.9778$, $F(000) = 1312$, 24085 Reflexe in $h(-22/22)$, $k(-17/15)$, $l(-21/20)$, gemessen im Bereich $2.68^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 99.7\%$, 7917 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.044$, 5342 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 312 Parameter, 0 Restraints, $R1_{\text{obs}} = 0.060$, $wR2_{\text{all}} = 0.196$, GOOF = 1.036, größte und kleinste Restelektronendichte: $1.328/-1.148 \text{ e \AA}^{-3}$.

Eingegangen am 29. September 2005

Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

Stichwörter: Arylcalciumiodide · Calcium · Grignard-Reaktionen · Synthesemethoden

- [1] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345–1362; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036; c) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329–367; d) M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3063–3065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2975–2977; e) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761–2774.
- [2] K. Mochida, *Sci. Synth.* **2004**, 7, 677–684.
- [3] a) K. Mochida, H. Ogawa, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 131–135; b) K. Mochida, T. Yamanishi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 247–252.
- [4] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724–726.
- [5] a) M. A. Zemlyanichenko, N. I. Sheverdina, I. M. Viktorova, V. A. Chernoplekova, N. P. Barminova, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, 194, 95–97; b) A. V. Bogatskii, T. K. Chumachenko, A. E. Kozhukhova, M. V. Grenaderova, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42, 403–409; c) N. Nariyoshi, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4268–4270; d) N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1069–1071; e) A. V. Bogatskii, T. K. Chumachenko, A. E. Derkach-Kozhukhova, L. N. Lyamtseva, E. S. Suprinovich, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 2297–2305.
- [6] T. Kanda, T. Sugino, N. Kambe, N. Sonoda, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 67, 103–106.
- [7] a) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, M. A. Zemlyanichenko, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 210, 1134–1135; b) I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 1135–1137.
- [8] a) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, 15, 4971–4976; b) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365–367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357.
- [9] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.

- [10] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010–5015; b) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044–1046; c) S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183.
- [11] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 904–906.
- [12] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1991**, *10*, 3826–3837.
- [13] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021–6025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871–5875.
- [14] a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959–2964; b) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2732–2734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2658–2660; c) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics* **2003**, *22*, 4933–4937.
- [15] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117–2121; für diese Art von Verzerrungen siehe auch: C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [16] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1724–1728.
- [17] K. M. Waggoner, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 3209–3214.
- [18] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379.
- [19] G. Fraenkel, S. Subramanian, A. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6300–6307.
- [20] Für eine Übersicht zur Etherspaltung siehe: A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972–989.
- [21] V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 183–186.
- [22] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217–219.
- [23] C. Ruspig, S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 5506–5508.
- [24] COLLECT, Data Collection Software, Nonius B.V., Niederlande, **1998**.
- [25] „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part A* (Hrsg.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, New York, **1997**, S. 307–326.
- [26] SORTAV, R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 (Release 97-2), Universität Göttingen, **1997**.
- [29] CCDC-285199 (1) enthält 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.