

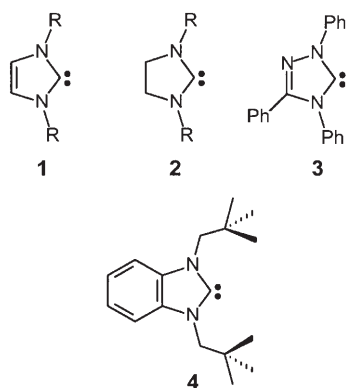
Heterocyclische Carbene**

F. Ekkehardt Hahn*

Stichwörter:

Carbenhomologe · Carbenliganden · Iridium · Palladium · Rhodium

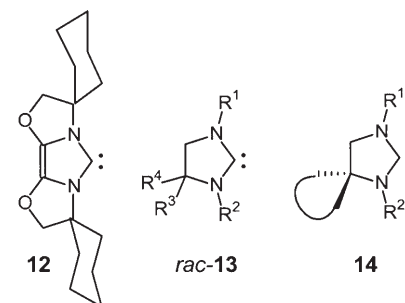
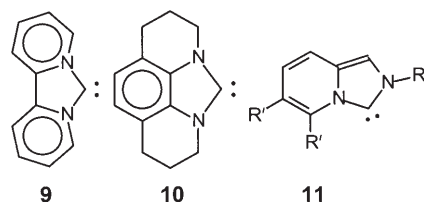
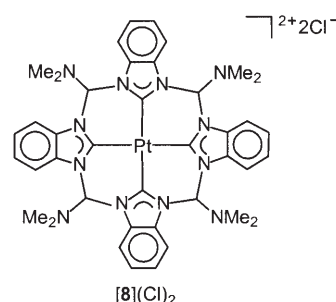
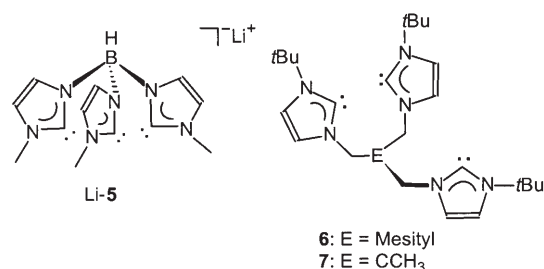
Vom Postulat der Existenz stabiler N-heterocyclischer Carbene (NHCs)^[1] bis zur Isolierung des ersten Vertreters dieser Verbindungsklasse durch Arduengo et al. vergingen 30 Jahre. Nachdem allerdings das erste stabile Imidazolin-2-yliden **1**^[2] und die gesättigten Imidazolidin-2-yliden-Derivate **2**^[3] isoliert worden waren, setzte eine stürmische Entwicklung der Chemie N-heterocyclischer Carbene und ihrer Metallkomplexe ein. Zunächst wurden das vom Triazol abgeleitete Derivat **3**^[4] und das benzanellierte Carben **4**^[5] synthetisiert, die ebenfalls ein Diamin-stabilisiertes Carbenzentrum als Teil eines fünfgliedrigen Ringes enthalten.



Des Weiteren wurde über Diazoliumsalze berichtet, die nach In-situ-Deprotonierung zu Metallkomplexen mit zweizähligen Carbenliganden mit Donorgruppen vom Typ **1**^[6] und **4**^[5,7] reagieren. Die freien Dicarbene wurden allerdings nur selten isoliert.^[6b,7b] So wurden das tripodale Tricarben **5** und seine homoleptischen Metallkomplexe $[M(5)_2]^+$ ($M = Fe^{III}, Cr^{III}$) beschrieben.^[8] Auch die tripodalen Tricarbene **6**^[9] und **7**^[10] wurden isoliert, durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert und schließlich zur Synthese verschiedener Metallkomplexe eingesetzt.^[11] Sogar ein Tetracarbenligand wie im Komplexkation $[8]^{2+}$ ist bekannt. Derartige Liganden werden durch templatgesteuerte Cyclisierung von 2-funktionalisiertem Phenyl-^[12] oder Ethylisocyanid^[13] und nachfolgende alkylierende Verbrückung der intermediär entstehenden NH,NH-stabilisierten Carbenliganden erhalten.^[14]

Bekannt sind auch die Fünfringcarbene **9**,^[15] **10**,^[16] **11**^[17] und **12**^[18] sowie das unsymmetrisch substituierte *rac*-**13**^[19] und das spirocyclische **14**,^[20] die allesamt einen substituierten N-heterocyclischen Ring enthalten. NHC **12** weist einen bemerkenswerten, flexiblen sterischen Anspruch auf, der durch Konformationsänderungen der Cyclohexylringe bedingt ist.

Bekannt sind auch cyclische Diaminocarbene, die sich von vier-, sechs- und siebengliedrigen N-heterocyclischen Ringen ableiten, und ihre Metallkomplexe. Für die Synthese von **15** wird zu-

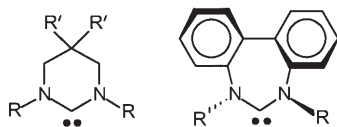
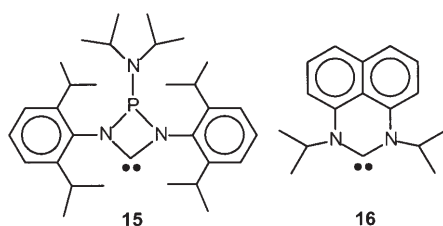


nächst ein cyclisches Iminiumsalz aufgebaut, das nachfolgend mit KHMDS deprotoniert wird (KHMDS = Kalium-1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazid).^[21] Die Sechsringcarbene **16**,^[22] **17a**^[23] und

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm Klemm-Straße 8
48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-mail: fehahn@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 424) und dem Internationalen Graduiertenkolleg „Template Directed Chemical Synthesis“ (GRK 673) unterstützt.

17b^[24] wurden durch Deprotonierung der Azoliums Salze mit $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, LiOtBu oder KHMDs erhalten. Die



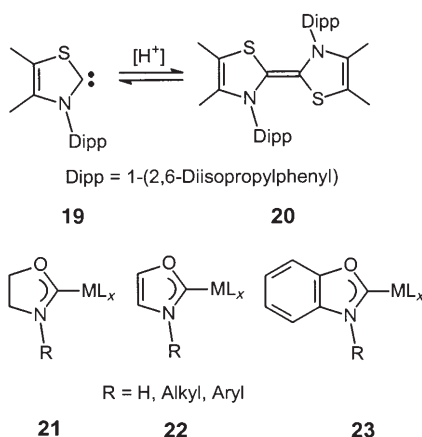
17a: $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{H}$

17b: $\text{R} = \text{Mesityl}$, $\text{R}' = \text{Me}$ **18:** $\text{R} = \text{Adamantyl}$

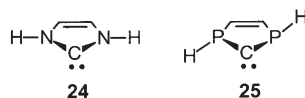
Heterocyclen der bisher vorgestellten N-heterocyclischen Carbene mit vier bis sechs Ringatomen sind fast immer so gut wie planar. Durch Kondensation von 2,2'-Diaminobiphenyl mit 2-Adamantan, gefolgt von Reduktion des so erhaltenen Imins und Cyclisierung mit Triethylorthoformiat wurde ein nicht planares, cyclisches, C_2 -symmetrisches Amidiniumsalz erhalten. Dieses kann mit KOtBu in der Gegenwart von $[\text{PdCl}(\text{allyl})_2]$ zum Palladiumkomplex mit dem verdrehten Siebenring-Carbenliganden **18**^[25] deprotoniert werden.

Schon früh wurde versucht, die Stickstoffatome in NHCs durch andere Heteroatome zu ersetzen. So berichteten Arduengo et al. bereits 1997 über das stabile Thiazol-2-yliden **19**, das protonenkatalysiert im Gleichgewicht mit dem Dimer **20** steht.^[26] Der Mechanismus für die Dimerisierung von N-heterocyclischen Carbenen wurde kürzlich detailliert besprochen.^[27] Die vom Oxazolin, Oxazol oder Benzoxazol abgeleiteten Ylidene sind in freier Form nicht stabil. Carbenkomplexe des Typs **21**,^[28] **22**^[29] und **23**^[30] können allerdings aus Komplexen mit funktionalisierten Alkyl- oder Phenylisocyaniden über Templatsynthesen aufgebaut werden.

Die ungewöhnliche Stabilität N-heterocyclischer Carbene beruht auf der π -Donorwirkung der Stickstoffatome im Heterocyclen, die so den Elektronenmangel am benachbarten Carbenzentrum reduzieren. In diesem Zusammenhang ist es erstaunlich, dass die



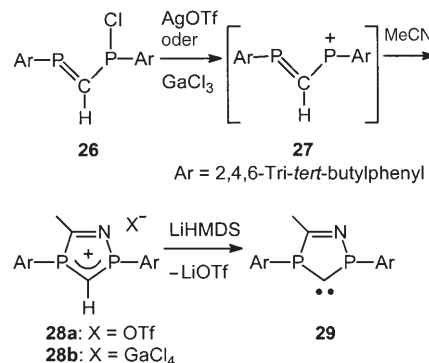
schweren Homologen des Stickstoffs, z. B. Phosphor, bis vor kurzem nicht für die Stabilisierung cyclischer Carbene eingesetzt worden waren,^[31] obwohl sich aus Ab-initio-Rechnungen ergeben hatte,^[32] dass die π -Donorfähigkeit von Elementen der dritten Periode nicht schwächer – zum Teil sogar stärker – ausgeprägt ist als die von Elementen der zweiten Periode. Allerdings hatten diese Rechnungen auch gezeigt, dass sich die Stickstoffatome eines hypothetischen N-heterocyclischen Carbens **24** in einer planaren Umgebung befinden,^[33] während die Phosphoratome in einem hypothetischen P-heterocyclischen Carben (PHC) **25** wie erwartet pyramidalisiert vorliegen,^[34] was die Stabilisierung des Carbenzentrums erschwert.



Bertrand und Mitarbeiter haben dieses Problem nun elegant gelöst: Ihnen gelang vor kurzem die Synthese des ersten stabilen PHC, **29**,^[35] bei dem die Pyramidalisierung der Phosphoratome^[36] vermieden werden kann und die Stabilisierung des Carbenzentrums durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen P-Substituenten erreicht wird.

NHCs werden meist durch Deprotonierung von Azoliums Salzen hergestellt – die Phosphoranaloge dieser Spezies sind allerdings unbekannt. Weiterhin können die präparativen Methoden zum Aufbau von substituierten Imidazolen oder Imidazoliums Salzen nicht auf Phosphor-Heterocyclen übertragen werden. Daher entwickelten

Bertrand und Mitarbeiter eine neue Synthesemethode für die Salze **28a** und **28b**: Dabei wurde das Phosphaalken **26** mit AgOTf ($\text{OTf} = \text{Trifluormethansulfonat}$) oder GaCl_3 dehalogeniert und das intermediär auftretende Diphosphaallylkation **27** in einer formalen [3+2]-Cycloaddition mit dem Dipolophil Acetonitril umgesetzt. Zum Abschluss wurden die **28a/28b**-Kationen mit LiHMDs zum freien, stabilen (Schmp. 123–127 °C) PHC **29** deprotoniert.

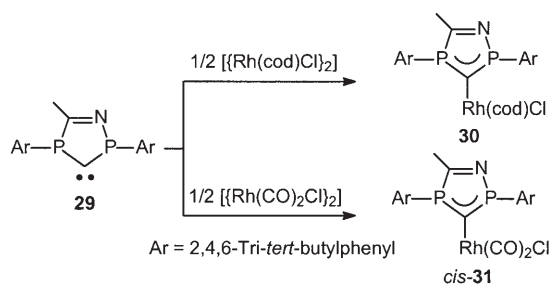


Anhand der Molekülstrukturen von **28b** und **29** wurde gezeigt, dass der Einsatz der sperrigen 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten den gewünschten Effekt hatte: Die Phosphoratome in diesen Verbindungen sind nahezu planar umgeben (Winkelsummen an den Phosphoratomen: 354 und 348° für **28b**, 353 und 348° für **29**). Aufgrund der geringen Abweichung von der Planarität zusammen mit der *trans*-Anordnung der Arylsubstituenten bildeten sich im festen Zustand chirale Verbindungen. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde, auch bei tiefer Temperatur (–100 °C), nur jeweils ein Signal für die diastereotopen Gruppen detektiert, was auf eine schnelle Umwandlung der Enantiomere ineinander und auf eine niedrige Inversionsbarriere an den Phosphoratomen hindeutet. Der Donorcharakter der Phosphoratome wird dadurch belegt, dass die $\text{P-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen signifikant kürzer als P-C -Einfachbindungen sind. Bei der Umwandlung des Salzes **28b** in das P-heterocyclische Carben **29** verringert sich der P-C-P -Winkel deutlich von 106.2(5)° in **28b** auf 98.2(3)° in **29**, ein Verhalten, das analog für Azoliums Salze und die daraus durch Deproto-

nierung erhaltenen NHCs beobachtet wird. Das ^{13}C -NMR-Signal für das Carben-Kohlenstoffatom im PHC **29** ($\delta = 184$ ppm) ist im Vergleich zum Signal des gleichen Kohlenstoffatoms in **28a** ($\delta = 119$ ppm) stark entschirmt und verglichen mit den entsprechenden Signalen von NHCs leicht zu hohem Feld verschoben.

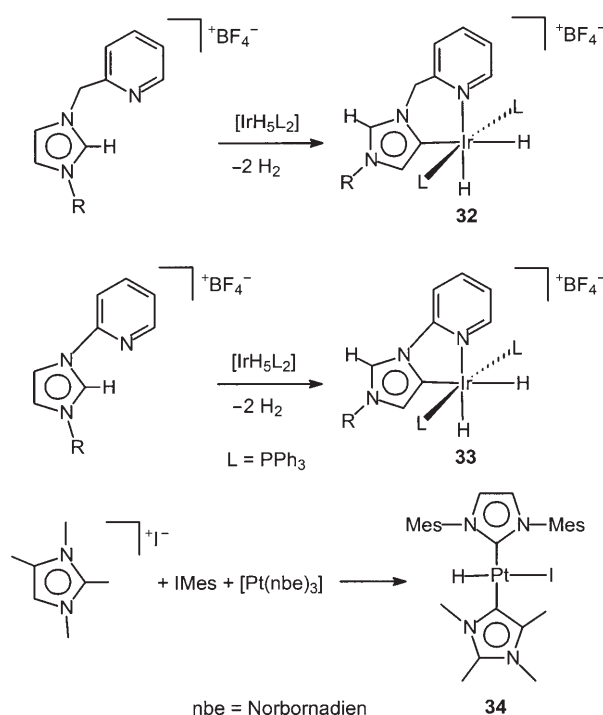
Ab-initio-Rechnungen zufolge führt eine Verringerung des sterischen Anspruchs der P-Substituenten (z. B. Austausch von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl gegen Wasserstoff) in **29** zu einer Pyramidalisierung der Phosphoratome (Winkelsumme 328 und 342°), zur Verringerung des Energieunterschiedes zwischen Singulett- und Triplett-Zustand und damit zur Destabilisierung des P-heterocyclischen Carbens. Diese Daten belegen eindrucksvoll die Eignung von Bertrands Konzept für die PHC-Synthese.

NHCs und PHCs verhalten sich auch als Liganden ähnlich. PHC **29** reagiert mit $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (cod = Cyclooctadien) unter Bildung des luftstabilen Komplexes **30**. Bei der Komplexbildung



werden die Phosphoratome nicht pyramidalisiert: Die Winkelsummen an diesen Atomen sind im Komplex praktisch identisch zu denen im freien Liganden. Dies deutet auf eine nur schwache Rückbindung vom Metallzentrum zum Carbenzentrum hin. Diese Hypothese wurde auch durch den relativ großen Rh-C_{Carben}-Abstand (2.064(8) Å) belegt, der am oberen Ende des Bereichs für Rh-C_{NHC}-Bindungslängen liegt. IR-spektroskopische Untersuchungen (CO-Streckschwingungen) an *cis*-**31** zeigten, dass Ligand **29** σ -Donor-Eigenschaften aufweist, die vergleichbar mit denen normaler NHCs (einschließlich des besonders basischen acyclischen Diaminocarbens^[37]) sind.

Seit einigen Jahren mehren sich die Berichte, dass Imidazoliumsalze nach der Deprotonierung nicht immer am C2-Ringatom metalliert werden. Crabtree et al. diskutierten kürzlich die Faktoren, die zur überraschenden Bildung der Komplexe **32** und **33** mit anomalen C,N-stabilisierten Carbenzentren (C4-Ir-Bindung) führten.^[38] Cavell et al.^[39] synthetisierten gezielt den Carbenkomplex **34** mit einem anomalen Carbenliganden (C4-Pt-Bindung) durch oxidative Addition eines C2-alkylierten Imidazoliumsalzes an ein Pt⁰-Zentrum.

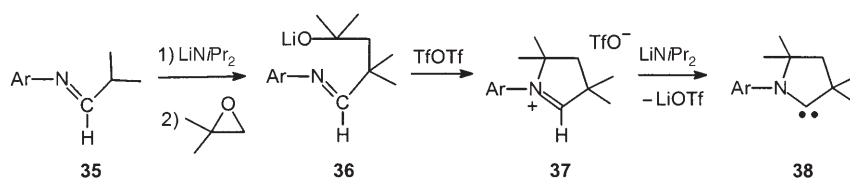


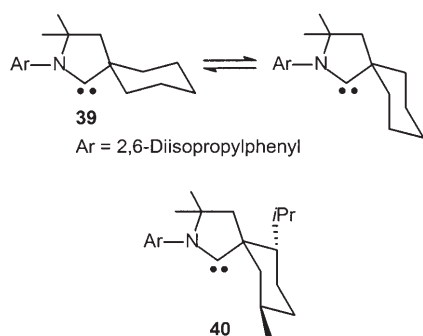
Die anomalen Carbene konnten bisher nicht in freier Form isoliert werden; Bertrand und Mitarbeitern gelang allerdings kürzlich die Synthese der ersten in freier Form stabilen, cyclischen Alkyl-Amino-Carbene (CAACs).^[40] Zuvor hatte dieselbe Gruppe bereits über acyclische Aryl-Amino- und Alkyl-Amino-Carbenliganden berichtet.^[41]

CAAC **38** wurde ausgehend vom Imin **35** synthetisiert. Deprotonierung von **35** mit LiN_iPr₂ und ringöffnender Angriff des so erhaltenen Azaallylanions an 1,2-Epoxy-2-methylpropan führte zunächst zu **36**. Durch Reaktion mit dem Anhydrid der Trifluormethansulfonsäure entstand anschließend das cyclische Aldiminiumsalz **37**. Deprotonierung von **37** mit LiN_iPr₂ ergab schließlich **38** als farblosen Feststoff, der auch in Lösung bei Raumtemperatur über Wochen stabil ist.

CAAC **39**, das neben dem Carbenzentrum ein Spirokohlenstoffatom ent-

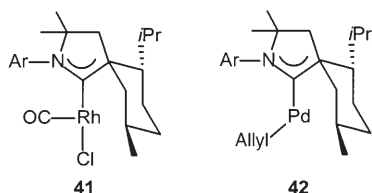
hält, wurde analog zu **38** ausgehend von einem Imin aus 2,6-Diisopropylanilin und Cyclohexylcarbaldehyd erhalten. Dieser Ligand ist (ähnlich wie die Carbene des Typs **12**) in seinem sterischen Anspruch flexibel, was durch eine Konformationsänderung des Cyclohexylrings ermöglicht wird. Allerdings befindet sich der „bewegliche Flügel“, anders als bei **12**, in **39** direkt neben dem Carbenzentrum, sodass sein Einfluss auf den sterischen Anspruch des Carbenliganden in Metallkomplexen noch deutlicher ausgeprägt ist. Die bemerkenswerteste Verbindung in der Reihe der bisher synthetisierten CAACs ist Carben **40**.^[40] Bei diesem wurde die Konformation des „beweglichen Flügels“ durch geschickte Substitution des Cyclohexylrings derart fixiert, dass eine maximale Abschirmung des Carbenzentrums oder auch eines von **40** koordinierten Metallzentrums resultiert. Der sterische Anspruch von CAACs wie **39** oder **40** unterscheidet sich vollkommen





von dem tertiären Phosphane oder normaler NHCs. Außerdem sind CAACs exzellente Donorliganden mit einer Donorstärke, die der von Phosphanen oder normalen NHCs in manchen Fällen überlegen ist.

Mit dem starren Liganden **40** lassen sich ungewöhnliche Komplexe wie **41** und **42** erhalten.^[42] Wie eine Wand



schirmt der konformativ festgelegte Cyclohexyrling das Metallzentrum in **41** (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) ab und stabilisiert so den 14-Valenzelektronen-Rh^I-Komplex. Komplex **42** (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) ist der erste stabile kationische [Pd(allyl)(NHC)]-Komplex mit 14 Valenzelektronen. Wahrscheinlich kommt es sowohl in **41** wie auch in **42** zu agostischen Wechselwirkungen zwischen Protonen des Cyclohexyrlinges und dem Metallzentrum.

Online veröffentlicht am 31. Januar 2006

- [1] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494; b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493; c) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75–80; d) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176–179.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [3] a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**,

- 117, 11027–11028; b) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2719–2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2607–2609.
- [4] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021–1023; b) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534–541.
- [5] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931–1935; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541–544.
- [6] a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80–86; b) R. E. Douthwaite, D. Haüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, 18, 4584–4590; c) M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 111–120; d) R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *Organometallics* **2001**, 20, 2611–2615; e) J. E. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 1253–1263.
- [7] a) F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 241–245; b) F. E. Hahn, T. von Fehren, L. Wittenbecher, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 541–543.
- [8] a) U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 310–312; b) R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christiano-poulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 530–545.
- [9] a) H. V. Rasika Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1365–1366; b) H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2003**, 24–25.
- [10] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, 22, 3016–3018.
- [11] X. Hu, K. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5474–5484.
- [12] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704–712; b) F. E. Hahn, G. García Plumed, M. Münder, T. Lügger, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6285–6293.
- [13] F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Pape, *Chem. Commun.* **2005**, 5390–5392.
- [14] F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759–3763.
- [15] R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 344–347.
- [16] C. Metallinos, F. B. Barrett, J. L. Chaytor, M. E. A. Heska, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3641–3644.
- [17] M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3290–3291.
- [18] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3818–3821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3690–3693; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15195–15201.
- [19] F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5402–5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5243–5246.
- [20] F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5080–5085.
- [21] E. Despagne-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198–10199.
- [22] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13314–13315.
- [23] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256–1266.
- [24] J. Yun, E. R. Martinez, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, 23, 4172–4173.
- [25] C. C. Scarborough, M. J. W. Grady, I. A. Guzei, B. A. Gandhi, E. E. Bunel, S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5403–5406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5269–5272.
- [26] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365–374.
- [27] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6020–6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5896–5911.
- [28] a) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2235–2254; b) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2171–2172.
- [29] J. Ruiz, G. García, M. E. G. Mosquera, B. F. Perandones, M. P. Gonzalo, M. Vivanco, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8584–8585.
- [30] a) M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175–209; b) M. Basato, R. A. Michelin, M. Mozzon, P. Sgarbossa, A. Tassan, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5414–5420.
- [31] In acyclischen Verbindungen wurden Phosphorsubstituenten dagegen bereits vor einigen Jahren zur Stabilisierung von Carbenen eingesetzt, darunter auch das erste beschriebene stabile Carben.

- a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–622; c) C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834–836.
- [32] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373–2376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236–2238.
- [33] a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182; b) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046.
- [34] a) A. Fekete, L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 278–284; b) W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2585–2589.
- [35] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.
- [36] L. Nyulászi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 79–84.
- [37] a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123; b) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219–224.
- [38] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473–10481.
- [39] D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5416–5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282–5284.
- [40] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [41] a) S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901–1903; b) X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343; c) V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–8671.
- [42] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.