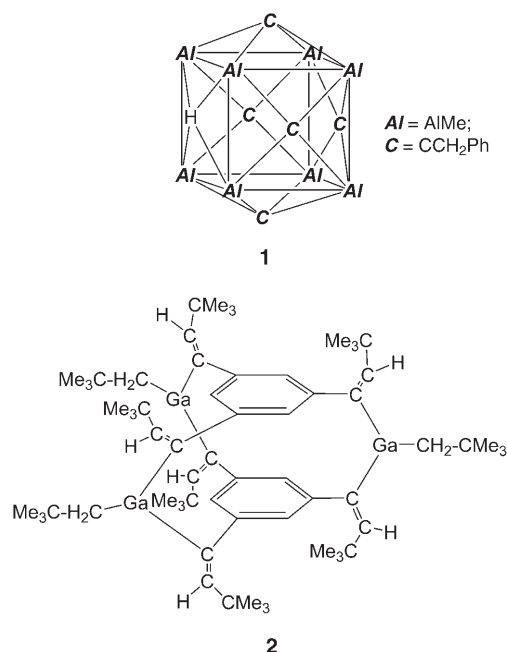


DOI: 10.1002/ange.200504428

# Einfache Bildung eines beständigen Butadien-2-yl-Kations: Stabilisierung durch Hyperkonjugation mit einer Al-C-Bindung\*\*

Werner Uhl,\* Jörg Grunenberg, Alexander Hepp,  
Madhat Matar und Andrej Vinogradov

Die Addition von Al-H- oder Ga-H-Bindungen an ungesättigte organische Verbindungen (Hydroaluminierung, Hydrogallierung) wurde vielfach in der Literatur beschrieben und ist längst Inhalt von Lehrbüchern.<sup>[1]</sup> Für die Reaktionen der Alkine fanden wir aber in jüngster Zeit in vielen Fällen einen deutlich komplexeren Reaktionsverlauf, als aufgrund der Literaturangaben erwartet. Über die einfache Addition hinaus werden Folgereaktionen unter Freisetzung von Trialkylalenen oder -gallanen beobachtet, die zu Produkten ähnlich den in Schema 1 gezeigten Verbindungen führen. Das



**Schema 1.** Carbaalan **1** und [3,3,3]-Cyclophanderivat **2**.

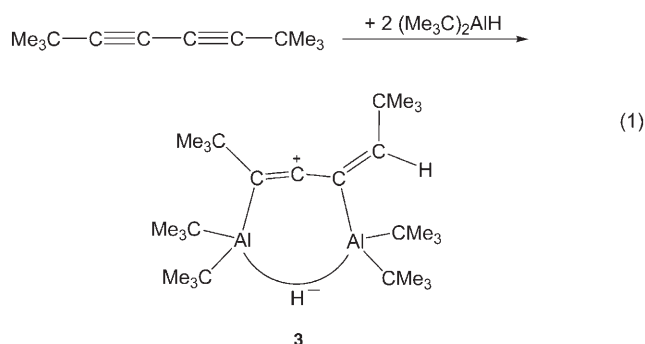
[\*] Prof. Dr. W. Uhl, Dr. A. Hepp, Dr. M. Matar, A. Vinogradov  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+ 49) 251-833-6610  
E-mail: uhlw@uni-muenster.de

Dr. J. Grunenberg  
Institut für Organische Chemie  
Universität Braunschweig  
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

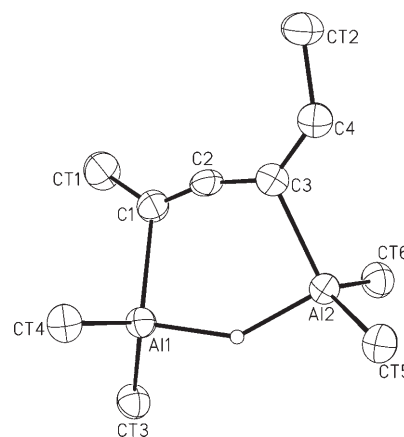
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. A. Berndt (Marburg) für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Carbaalan **1** wurde in hoher Ausbeute bei der Reaktion von Dimethylaluminiumhydrid mit Dimethylaluminiumphenylethinid unter doppelter Hydroaluminierung und Freisetzung von Trimethylalan gebildet.<sup>[2]</sup> Das [3,3,3]-Cyclophanderivat **2** entstand in einer ebenfalls selektiven Reaktion durch Hydrogallierung eines 1,3,5-Trialkynylbenzol-Derivates mit Dineopentylgalliumhydrid unter Eliminierung von Trineopentylgallan.<sup>[3]</sup> Im Allgemeinen bestimmen die Substituenten an den Kohlenstoffatomen der Dreifachbindungen die Regioselektivität der Addition, wobei Dialkylelement- (Element = Al, Ga) oder Trimethylsilylgruppen den stärksten dirigierenden Einfluss ausüben. Die Aluminium- oder Galliumatome addieren sich daher bevorzugt an die Kohlenstoffatome, die bereits ein Silicium- oder Aluminiumatom tragen. Dementsprechend führte die Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin mit  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{AlH}$  in hoher Ausbeute zu einer Verbindung,<sup>[4]</sup> in der die beiden  $\text{Al}(\text{CMe}_3)_2$ -Gruppen mit den endständigen Kohlenstoffatomen der ursprünglichen Butadiin-Einheit verknüpft waren. Di(*tert*-butyl)butadiin führte unter gleichen Bedingungen zu einem unerwarteten Produkt, über das wir hier berichten.

Versetzt man Di(*tert*-butyl)butadiin mit der doppelten molaren Menge Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in Pentan, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach dem Konzentrieren und Abkühlen auf  $-45^\circ\text{C}$  langsam gelbe Kristalle des Produktes **3** kristallisieren [Gl. (1)]. Das Ergebnis der Kris-



tallstrukturbestimmung<sup>[5]</sup> (Abbildung 1) zeigt, dass nicht, ähnlich wie bei anderen Alkylethin, eine Kondensation unter Freisetzung des entsprechenden Trialkylalans eintritt; vielmehr treten zwei intakte Di(*tert*-butyl)aluminium-Einheiten auf. Ein Aluminiumatom (Al2) bindet an ein inneres Kohlenstoffatom der ursprünglichen Butadiin-Einheit (C3) und weicht damit der terminalen *tert*-Butylgruppe aus. Die zugehörige Dreifachbindung (C3-C4) wurde hydroaluminiert ( $\text{C}3=\text{C}4$  133.9(3) pm). Das zweite Aluminiumatom (Al1) bindet an ein endständiges Kohlenstoffatom (C1) und vermeidet damit aus sterischen und elektrostatischen Gründen eine vicinale Anordnung zu Al2. Mit dem ersten Aluminiumatom Al2 ist Al1 über eine  $3z-2e$ -Al-H-Al-Brücke verbunden, sodass auf den ersten Blick keine Hydroaluminierung der zweiten Dreifachbindung eingetreten zu sein scheint. Der C1-C2-Abstand in diesem Teil des Moleküls liegt mit 125.6(3) pm zwischen den Standardwerten<sup>[6]</sup> einer Doppel- (134 pm) und einer Dreifachbindung (120 pm). Ungewöhnlich kurz ist auch die Bindung zwischen den inneren



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3** (Schwingungsellipsoide bei 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Methylgruppen sind nicht gezeigt; ebenso fehlt das an C4 gebundene Wasserstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : C1–C2 125.6(3), C2–C3 136.7(3), C3–C4 133.9(3), Al1–C1 216.3(2), Al1–CT3 201.4(2), Al1–CT4 200.6(2), Al1–H1 172(2), Al2–C3 205.8(2), Al2–CT5 199.6(2), Al2–CT6 200.5(2), Al2–H1 172(2); CT1–C1–C2 135.0(2), Al1–C1–C2 99.9(2), C1–C2–C3 162.9(2), C2–C3–C4 135.3(2), C3–C4–CT2 129.5(2), C4–C3–Al2 117.7(2).

Kohlenstoffatomen C2 und C3 (136.7(3) pm, Erwartungswert  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp})$  143 pm). Das zweifach koordinierte C2-Atom ist nicht linear umgeben (Winkel C1–C2–C3 162.9(2) $^\circ$ ). Nur die Al–C-Bindungslängen zu den *tert*-Butylgruppen (200.5 pm im Mittel) liegen im normalen Bereich, während zu den ungesättigten Kohlenstoffatomen lange Bindungen (Al1–C1 216.3(2) pm; Al2–C3 205.8(2) pm) auftreten. Insbesondere zu Al1 liegt somit im Einklang mit den quantenchemischen Untersuchungen eine recht schwache Bindung vor.

Zur Interpretation der zum Teil ungewöhnlichen Strukturen wurden quantenchemische Rechnungen<sup>[7]</sup> auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau eingesetzt, denen das vollständige Molekül zugrunde gelegt wurde. Demnach ist **3** als Butadien-2-yl-Kation zu beschreiben. Nach einer NBO („natural bond orbitals“)-Analyse ist die positive Ladung auf dem Kohlenstoffatom C2 lokalisiert, während sich die negative Ladung im Wesentlichen auf dem hydridischen Wasserstoffatom (NBO-Ladung:  $-0.55$ ) befindet. Für den zentralen C<sub>4</sub>-Teil ergibt sich folgende Ladungsverteilung: C1  $-0.41$ , C2  $+0.15$ , C3  $-0.53$  und C4  $-0.14$ . Verbindung **3** liegt somit als zwitterionisches, in unpolaren Solventien lösliches Molekül vor. Für die Beschreibung als Butadien-2-yl-Kation sprechen auch die berechneten statischen Bindungsstärken.

Die DFT-Compliance-Konstanten<sup>[7]</sup> zeigen die symmetrische Alternanz der Bindungsordnungen in diesem Teil des Moleküls ( $\text{C}3=\text{C}4$ : 0.12,  $\text{C}2\text{--C}3$ : 0.23 und  $\text{C}1=\text{C}2$ : 0.12 Åmdyn $^{-1}$ ), was exzellent mit den Bindungslängen aus der Kristallstrukturbestimmung übereinstimmt. Ein höherer Wert entspricht dabei einer schwächeren Bindung, da die Compliance-Konstanten die Auslenkung einer inneren Koordinate durch die Einwirkung einer äußeren Kraft, also die Nachgiebigkeit einer Bindung, wiedergeben. Das Butadienyl-Kation wird durch eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen und besonders durch eine nur selten nachgewiesene Hyperkonjugation mit einer Al–C-Bindung (Al1–C1) stabilisiert.<sup>[8]</sup> Die letztgenannte Wechselwirkung führt zu einer Verlängerung

und Schwächung dieser Bindung (Al1-C1; Compliance-Konstante:  $1.56 \text{ Åmdyn}^{-1}$ ) gegenüber der Al2-C3-Bindung (Compliance-Konstante:  $1.20 \text{ Åmdyn}^{-1}$ ). Auch die Annäherung der C1-C2-Bindungslänge an diejenige einer Dreifachbindung sowie der ungewöhnlich kleine, die Überlappung mit dem p-Orbital des kationischen Kohlenstoffatoms begünstigende Winkel Al1-C1-C2 ( $99.9^\circ$ ; zum Vergleich: Al2-C3-C4  $117.7^\circ$ ) lassen sich als Folge der Hyperkonjugation verstehen.

Die berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung für das kationische Kohlenstoffatom C2 ( $\delta = 160 \text{ ppm}$ ) stimmt hervorragend mit dem experimentell ermittelten Wert ( $\delta = 161.3 \text{ ppm}$ ) überein (übrige Werte für das Butadien-Gerüst: gef.:  $\delta = 116.7 \text{ (C1)}, 129.9 \text{ (C3)}, 156.0 \text{ ppm (C4)}$ ; ber.:  $\delta = 108 \text{ (C1)}, 120 \text{ (C3)}, 140 \text{ ppm (C4)}$ ). Interessanterweise beobachtet man bei Raumtemperatur nur ein Signal für die an die Aluminiumatome gebundenen vier *tert*-Butylgruppen. Erst bei  $-30^\circ\text{C}$  wird eine Aufspaltung in zwei unabhängige Signale in Einklang mit der stark unterschiedlichen chemischen Umgebung beobachtet. Ein einfacher Mechanismus für den unerwarteten und raschen Austausch ist nicht leicht anzugeben, zumal die Signale des Butadienyl-Teils mit zwei chemisch unabhängigen *tert*-Butylgruppen unverändert bleiben. Möglicherweise erfolgt der rasche Platzwechsel in der Weise, dass die *tert*-Butylgruppen kurzzeitig eine verbrückende Position zwischen beiden Aluminiumatomen einnehmen.

Butadien-2-yl-Kationen analog zu **3** wurden nach unserer Kenntnis bisher lediglich in supersauren Medien durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen.<sup>[9]</sup> Quantenchemische Rechnungen an  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$ , dem einfachsten, ausschließlich durch Wasserstoffatome substituierten Kation, ergeben für das Butadienyl-Gerüst Strukturparameter,<sup>[9]</sup> die recht gut mit den für **3** gefundenen Werten übereinstimmen. Eine effektive Hyperkonjugation zu den beiden terminalen Wasserstoffatomen der  $-\text{C}^+=\text{CH}_2$ -Einheit stabilisiert hier das kationische Zentrum und führt zur Annäherung der Länge der C=C-Bindung an die Länge einer Dreifachbindung. Dies entspricht einer Stabilisierung des Kations durch Wechselwirkung mit einer Al-C-Bindung in **3**. Interessanterweise reicht die Elektrophilie des kationischen Kohlenstoffatoms C2 in **3** nicht aus, das in der Al-H-Al-Brücke befindliche Wasserstoffatom anzuziehen. Offensichtlich wirken die beiden koordinativ ungesättigten Aluminiumatome als eine sehr effektive chelatisierende Lewis-Säure und komplexieren das Hydridion derart wirkungsvoll, dass die Anlagerung an C2 ungünstiger wird. Verwandte Verbindungen zu **3** sind die Vinylkationen  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}^+-\text{R}'$ , von denen ein Derivat mit Kristallstrukturdaten kürzlich von der Arbeitsgruppe Müller publiziert wurde.<sup>[10,11]</sup> Verbindung **3** besticht durch seine leichte Zugänglichkeit auf ungewöhnlich einfachem Weg, seine relative Beständigkeit und seine Löslichkeit in unpolaren Solventien. Dies dürfte sich für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften solcher Verbindungen als außerordentlich nützlich erweisen.

## Experimentelles

*n*-Pentan wurde über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet. 0.285 g (1.76 mmol) 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (Aldrich) wurden unter Argon in 25 mL *n*-Pentan gelöst und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde tropfenweise eine

Lösung von 0.500 g (3.52 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid<sup>[12]</sup> in 25 mL *n*-Pentan gegeben, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde weitergerührt. Nach Konzentrieren und Kühlen auf  $-45^\circ\text{C}$  bildeten sich im Laufe mehrerer Tage gelbe Kristalle von **3** (Ausb.: 0.554 g, 71 %). Schmp. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $55^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol, 275 K):  $\delta = 6.00 \text{ (s, 1 H, C=CH)}, 2.73 \text{ (br. s, 1 H, Al-H)}, 1.28 \text{ (s, 36 H, Al-CMe}_3\text{)}, 1.24 \text{ (s, 9 H, CMe}_3\text{ an C1)}, 0.99 \text{ ppm (s, 9 H, CMe}_3\text{ an C4)}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol, 185 K):  $\delta = 6.04 \text{ (s, 1 H, C=CH)}, 2.76 \text{ (br. s, 1 H, Al-H)}, 1.44 \text{ (s, 18 H, Al2-CMe}_3\text{)}, 1.38 \text{ (s, 18 H, Al1-CMe}_3\text{)}, 1.16 \text{ (s, 9 H, CMe}_3\text{ an C1)}, 0.94 \text{ ppm (s, 9 H, CMe}_3\text{ an C4)}$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol, 275 K):  $\delta = 161.3 \text{ (}^3J_{\text{CH}} = 17 \text{ Hz, kationisches C2)}, 156.0 \text{ (}^1J_{\text{CH}} = 156.0 \text{ Hz, C4)}, 129.9 \text{ (}^2J_{\text{CH}} = 10 \text{ Hz, C3)}, 116.7 \text{ (C1)}, 39.8 \text{ (CMe}_3\text{ an C1)}, 37.6 \text{ (CMe}_3\text{ an C4)}, 33.0 \text{ (CMe}_3\text{ an C1)}, 31.5 \text{ (Al-CMe}_3\text{)}, 29.3 \text{ (C4-CMe}_3\text{)}, 19.4 \text{ ppm (Al-CMe}_3\text{)}$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol, 185 K):  $\delta = 161.5 \text{ (kationisches C2)}, 156.9 \text{ (C4)}, 129.1 \text{ (C3)}, 115.2 \text{ (C1)}, 40.1 \text{ (CMe}_3\text{ an C1)}, 37.8 \text{ (CMe}_3\text{ an C4)}, 32.9 \text{ (CMe}_3\text{ an C1)}, 31.82 \text{ (Al2-CMe}_3\text{)}, 31.75 \text{ (Al1-CMe}_3\text{)}, 29.3 \text{ (C4-CMe}_3\text{)}, 20.7 \text{ (Al1-CMe}_3\text{)}, 19.1 \text{ ppm (Al2-CMe}_3\text{)}$ ; IR (Nujol, CsBr):  $\tilde{\nu} = 1851 \text{ (vs, br.)}, 1681 \text{ (vs, br.)}, 1594 \text{ (vs)} \nu(\text{AlH}), \nu(\text{C=C}), 1464 \text{ (vs)}, 1386 \text{ (vs; Nujol)}, 1362 \text{ (vs)}, 1257 \text{ (m)} \delta(\text{CH}_3), 1218 \text{ (vs)}, 1203 \text{ (vs)}, 1176 \text{ (vs)}, 1083 \text{ (w)}, 1053 \text{ (m)}, 1005 \text{ (vs)}, 934 \text{ (vs)}, 894 \text{ (m)}, 855 \text{ (w)}, 808 \text{ (vs)}, 785 \text{ (w)}, 762 \text{ (w)}, 741 \text{ (m)} \nu(\text{CC}), \rho(\text{CH}_3), 661 \text{ (vs)}, 631 \text{ (vs)}, 604 \text{ (w)}, 581 \text{ (m)}, 539 \text{ (s)}, 524 \text{ (m)}, 508 \text{ (m)}, 451 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)} \nu(\text{AlC})$ ; UV/vis (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} \text{ (lg } \epsilon) = 321 \text{ (2.4)}, 400 \text{ nm (2.3)}$ ; MS (20 eV):  $m/z \text{ (}\%) = 446 \text{ (3.5)} [M^+], 389 \text{ (100)} [M^+ - \text{CMe}_3]$ , durch Zersetzung auch höhere Massen.

Eingegangen am 13. Dezember 2005,

veränderte Fassung am 4. April 2006

Online veröffentlicht am 1. Juni 2006

**Stichwörter:** Aluminium · Hydroaluminierungen · Hyperkonjugation · Strukturaufklärung · Vinyl-Kation

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2003**; Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, **1995**.
- [2] W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1477; W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 406; W. Uhl, *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 229.
- [3] W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, *Organometallics* **2005**, *24*, 2210; W. Uhl, S. Haddadpour, M. Matar, *Organometallics* **2006**, *25*, 159.
- [4] W. Uhl, F. Breher, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 54.
- [5] Kristallstruktur von **3**: Kristalle aus *n*-Pentan bei  $-45^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Al}_2$ , monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 880.66(6)$ ,  $b = 1871.8(1)$ ,  $c = 1902.1(1) \text{ Å}$ ,  $\beta = 94.638(5)^\circ$ ,  $V = 3125.2(3) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.949 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen:  $0.25 \times 0.21 \times 0.09 \text{ mm}^3$ , Diffraktometer Stoe IPDS,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 193 K, Messbereich:  $3.0 < 2\theta < 52.4^\circ$ , 6252 unabhängige Reflexe, 3961 Reflexe  $F > 4\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.104 \text{ mm}^{-1}$ , Programme SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-98 (G. M. Sheldrick, SHELXL-98, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1998**), 417 Parameter,  $R1 = 0.051$  und  $wR2$  (alle Messwerte) = 0.129, max./min. Reste elektronendichte:  $0.207/-0.268 \times 10^{30} \text{ e}^{-3}$ . Die *tert*-Butylgruppen an CT1 und CT2 sind rotationsfehlgeordnet. Die Methylgruppen wurden in drei Positionen mit Besetzungsfaktoren von jeweils 0.3333 (CT1) bzw. 0.5000, 0.2500 und 0.2500 (CT2) unter Restriktion von Bildungswinkeln und -längen verfeinert. CCDC 292841 (**3**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- [6] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 19.
- [7] Geometrieoptimierungen, Frequenzrechnungen sowie die Berechnung der NMR-Daten (B3LYP 6-31G(d) GIAO) wurden mit dem Programmpaket Gaussian durchgeführt: Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**. Die generalisierten Compliance-Konstanten wurden, ausgehend von den B3LYP/6-13G(d)-kartesischen Kraftkonstanten, mit dem Programm Compliance (K. Brandhorst, J. Grunenberg, Braunschweig, **2005**) berechnet. Für Details zur Methode siehe z.B.: G. v. Frantzius, R. Streubel, K. Brandhorst, J. Grunenberg, *Organometallics* **2006**, 25, 118.
- [8] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, W. Saak, *Organometallics* **1999**, 18, 4598.
- [9] H.-U. Siehl, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 909; Theorie: H.-U. Siehl, S. Brixner, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 1039; Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1462; K. van Alem, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10681; K. van Alem, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2780; A. Cunje, C. F. Rodriguez, M. H. Lien, A. C. Hopkinson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5212.
- [10] T. Müller, M. Juhasz, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1546; T. Müller, D. Margraf, Y. Syha, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10852; T. Müller, R. Meyer, D. Lennartz, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3074, zit. Lit.
- [11] L. I. Zakharkin, V. V. Kobak, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 229.
- [12] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607.