

η^2 -*tert*-Butylphosphaacetylen-Komplexe des Titanocens und Zirkonocens

Paul Binger*, Bruno Biedenbach, Albert T. Herrmann, Franz Langhauser, Peter Betz, Richard Goddard und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 5. Februar 1990

Key Words: Titanocene complexes / Zirkonocene complexes / Phosphaacetylene complexes η^2 -*tert*-Butylphosphaacetylene Complexes of Titanocene and Zirconocene

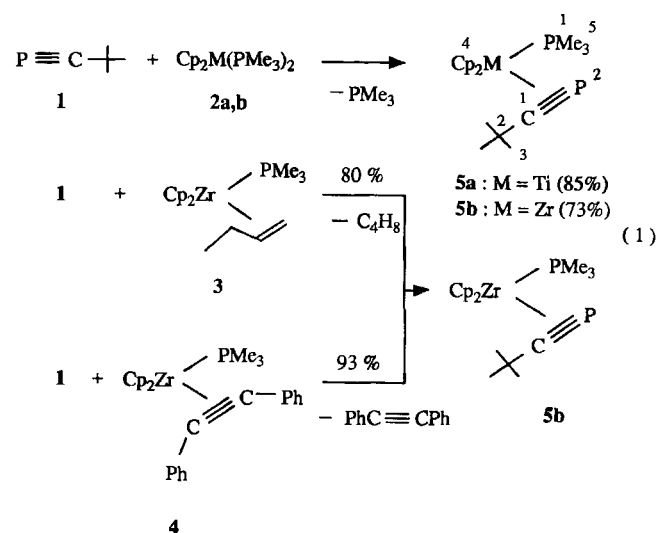
(η^2 -2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen)(trimethylphosphane)komplexe von titanocen (**5a**) und zirkonocen (**5b**) sind in 85 und 73% Ausbeute, resp., durch die Reaktion von 2-*tert*-butyl-1-phosphaacetylen (**1**) mit dem entsprechenden bis(trimethylphosphane)metallocenen **2a** (M = Ti) und **2b** (M = Zr). Für die Herstellung von **5b** ist es bequemer zu beginnen mit dem (1-Buten)zirkonocenkomplex **3** oder mit dem Tolanzirkonocenkomplex **4**. Mit Hilfe eines geeigneten Lewis-Säure, z.B.

triethylboran, trimethylphosphane kann von **5a** oder **5b** eliminiert werden, um die neu koordinativ ungesättigten Phosphaalkyne metallocene **6a** (M = Ti) und **6b** (M = Zr), die instabil sind und leicht oligomerisieren zu dem Dimer **7** (M = Ti) und Trimer **8** (M = Zr); nur das Monomer **6a** kann in Lösung beobachtet werden. Die Kristallstrukturen von **5a**, **7** und **8** sind durch Röntgenanalysen bestimmt.

Phosphaalkyne, wie das auch in präparativen Mengen leicht zugängliche 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen (**1**)¹⁾, werden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallverbindungen glatt cyclodimerisiert bzw. cyclotrimerisiert²⁾. Auf diese Weise lassen sich 1,3-Diphosphacyclobutadien-Derivate des Cobalts³⁾, Rhodiums^{3,4)} und Eisens⁵⁾, 1,4-Diphospha-2-rhodacyclopentadiene⁶⁾, 1,3-Diphosphabicyclo-[1.1.0]butandiyl-Derivate des Zirkoniums⁷⁾ sowie ein 1,3,5-Dewarbenzolderivat des Vanadiums⁸⁾ bequem gewinnen. Es ist davon auszugehen, daß η^2 -Phosphaalkynkomplexe der betreffenden Metalle Zwischenverbindungen bei all diesen Synthesen sind, wenngleich derartige Komplexe bisher nur mit Platin als Zentralatom isoliert und charakterisiert werden konnten⁹⁾.

Wir haben nun gefunden, daß die η^2 -(*tert*-Butylphosphaacetylen)(trimethylphosphan)-Komplexe des Titanocens (**5a**) und Zirkonocens (**5b**) aus 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen (**1**) und einigen Metallocenderivaten des Titans und Zirkoniums gut zugänglich sind¹⁰⁾. Zur Gewinnung des Titanocenderivats **5a** ist Bis(trimethylphosphan)titanocen (**2a**)¹¹⁾ das beste Ausgangsmaterial. Die analoge Zirkonocenverbindung **2b** ist für diesen Zweck weniger gut geeignet, da sie schlechter darstellbar ist¹¹⁾ und auch **5b** daraus in geringeren Ausbeuten erhältlich ist. Dagegen sind der (1-Buten)zirkonocenkomplex **3** und der entsprechende Tolankomplex **4** ausgezeichnete Ausgangsverbindungen zur Darstellung von **5b**. **3** ist aus Zirkonocendichlorid und *n*-Butyllithium in hoher Ausbeute gut zugänglich, und auch **4** kann daraus glatt gewonnen werden¹²⁾.

Aus den Metallocenderivaten **2a**, **3** oder **4** und dem Phosphaalkin **1** erhält man die η^2 -*tert*-Butylphosphaacetylen-Komplexe **5a** und **5b** bei 0–25 °C in 80–93% Ausbeute als dunkelrote (**5a**) bzw. orangefarbige (**5b**) luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die glatte Darstellung von **5b** aus **4** deutet darauf hin, daß **1** einen stabileren π -Komplex bildet als Tolan.



Die Struktur des Titanokomplexes **5a** im festen Zustand wurde durch eine Kristallstrukturanalyse ermittelt. Demnach sind die vier Liganden pseudotetraedrisch um das Titan angeordnet. Das *tert*-Butylphosphaacetylen ist „side on“ an das Metall gebunden und liegt in einer angenäherten Spiegelebene, die durch Titan, die beiden Phosphoratome und C1 verläuft; das P-Atom des Phosphaalkins befindet sich in räumlicher Nachbarschaft [P1...P2 = 3.116(1) Å] zur PMe_3 -Gruppe (Abb. 1). Vergleichbare Strukturen findet man bei verschiedenen vierfach koordinierten Metallocenderivaten des Titans oder Zirkoniums, wie z.B. bei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{CO}$ ¹³⁾, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{PMe}_3$ ¹⁴⁾, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{HC}\equiv\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9))\text{PMe}_3$ ^{12a)} oder auch $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CHPh})\text{PMe}_3$ ^{12b)}.

Für das η^2 -gebundene *tert*-Butylphosphaacetylen **1** charakteristisch ist die Aufweitung der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Bindung von 1.542 Å im freien Molekül¹⁵⁾ auf 1.636(2) Å in **5a**. Die Aufweitung fällt etwas geringer aus als bei dem vergleichbaren Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\eta^2\text{-}t\text{BuC}\equiv\text{P})$ (1.672 Å)^{9a)}. Die *tert*-Bu-

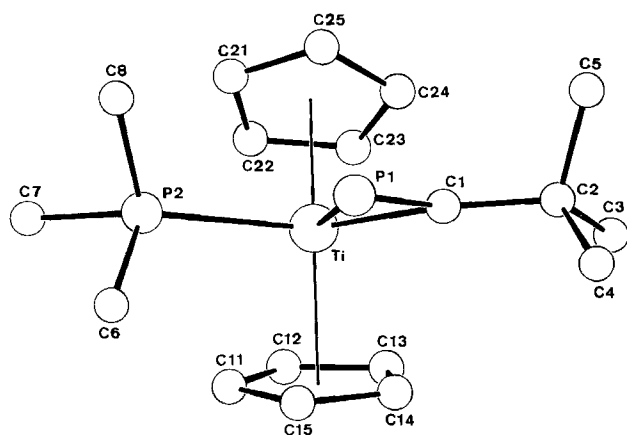


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a**

tylgruppe ist deutlich abgewinkelt, der C2 – C1 – P1-Winkel beträgt 133.4(2)°. Für derartige Cp₂Ti-Systeme normal ist der Interplanarwinkel von 129.6° der gestaffelt angeordneten Cp-Ringe. Die experimentellen Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefaßt; in Tab. 2 und 3 finden sich ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie die Atomkoordinaten des Komplexes **5a**.

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse der Komplexe **5a**, **7** und **8**^{a)}

5a: Formel: C₁₈H₂₈P₂Ti, Molmasse: 354.2, Kristallgröße: 0.32 x 0.32 x 0.36 mm, a = 13.227(1), b = 9.976(1), c = 14.652(1) Å, β = 94.91(1)°, V = 1926.1 Å³, d_{ber} = 1.22 g cm⁻³, μ = 5.96 cm⁻¹, Z = 4, Raumgruppe P2₁/c, λ = 0.71069 Å
Nonius - CAD4 - Diffraktometer, Meßmethode Ω/2θ, gemessene Reflexe 4752 (+h,+k,+l), sinθ/λ_{max} 0.65, 4338 unabhängige und 3224 beobachtete Reflexe, verfeinerte Parameter 302, R = 0.031, R_w = 0.032, max. Restelektronendichte: 0.28 eÅ⁻³.

7: Formel: C₃₀H₃₈P₂Ti₂, Molmasse: 556.4, Kristallgröße: 0.23 x 0.20 x 0.40 mm, a = 8.081(1), b = 19.846(1), c = 17.880(1) Å, β = 96.27(1)°, V = 2850.3 Å³, d_{ber} = 1.30 g cm⁻³, μ = 6.81 cm⁻¹, Z = 4, Raumgruppe P2₁/n, λ = 0.71069 Å
Nonius - CAD4 - Diffraktometer, Meßmethode Ω/2θ, gemessene Reflexe 8888 (+h,+k,+l), sinθ/λ_{max} 0.70, 8317 unabhängige und 5951 beobachtete Reflexe, verfeinerte Parameter 307, R = 0.048, R_w = 0.047, max. Restelektronendichte: 0.44 eÅ⁻³.

8: Formel: C₄₅H₅₇P₃Zr₃, Molmasse: 964.5, Kristallgröße: 0.22 x 0.68 x 0.11 mm, a = 23.421(2), b = 8.445(1), c = 24.784(1) Å, β = 116.28(1)°, V = 4395.2 Å³, d_{ber} = 1.46 g cm⁻³, μ = 8.23 cm⁻¹, Z = 4, Raumgruppe P2₁/n, λ = 0.71069 Å
Nonius - CAD4 - Diffraktometer, Meßmethode Ω/2θ, gemessene Reflexe 10882 (+h,+k,+l), sinθ/λ_{max} 0.65, 9980 unabhängige und 7598 beobachtete Reflexe, verfeinerte Parameter 460, R = 0.037, R_w = 0.036, max. Restelektronendichte: 0.71 eÅ⁻³.

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54399, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **5a**

Ti - P(1)	2.564(1)	C(1) - Ti - P(1)	39.3(1)
Ti - P(2)	2.591(1)	P(2) - Ti - P(1)	74.4(1)
Ti - C(1)	2.187(2)	C(1) - P(1) - Ti	57.8(1)
P(1) - C(1)	1.636(2)	C(2) - C(1) - P(1)	133.4(2)
C(1) - C(2)	1.520(3)	C(2) - C(1) - Ti	143.7(1)
		P(1) - C(1) - Ti	82.9(1)

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrop gemittelte thermische Parameter von **5a**. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ti	0.2719(1)	0.0517(1)	0.1277(1)	0.031(1)
P(1)	0.1445(1)	-0.1351(1)	0.1540(1)	0.051(1)
P(2)	0.1273(1)	0.1655(1)	0.2080(1)	0.038(1)
C(1)	0.2505(1)	-0.1639(2)	0.1075(1)	0.038(1)
C(2)	0.2994(2)	-0.2900(2)	0.0732(2)	0.049(1)
C(3)	0.3906(3)	-0.2645(3)	0.0179(3)	0.081(2)
C(4)	0.2194(3)	-0.3681(3)	0.0115(3)	0.072(2)
C(5)	0.3309(3)	-0.3795(3)	0.1556(3)	0.080(2)
C(6)	0.0010(2)	0.1668(3)	0.1472(2)	0.056(2)
C(7)	0.1399(2)	0.3439(3)	0.2380(2)	0.061(2)
C(8)	0.0959(2)	0.0976(3)	0.3183(2)	0.059(2)
C(11)	0.2066(2)	0.2251(2)	0.0229(1)	0.053(1)
C(12)	0.3100(2)	0.2199(3)	0.0143(2)	0.058(2)
C(13)	0.3328(2)	0.0946(3)	-0.0211(2)	0.058(2)
C(14)	0.2423(2)	0.0234(3)	-0.0371(1)	0.053(1)
C(15)	0.1642(2)	0.1031(2)	-0.0092(1)	0.050(1)
C(21)	0.3445(2)	0.1261(4)	0.2801(2)	0.071(2)
C(22)	0.3979(2)	0.1862(3)	0.2154(2)	0.070(2)
C(23)	0.4483(2)	0.0877(3)	0.1712(2)	0.068(2)
C(24)	0.4242(2)	-0.0332(3)	0.2073(2)	0.071(2)
C(25)	0.3600(3)	-0.0095(4)	0.2748(2)	0.079(2)

Die NMR-spektroskopischen Daten von **5a** und **5b** stehen in Übereinstimmung mit der gefundenen Struktur von **5a** im Kristall. Danach verändert sich die Struktur von **5a** in Lösung nicht, und für **5b** ist eine analoge Struktur zu formulieren. Man findet in den ³¹P-NMR-Spektren von **5a** und **5b** neben den PMe₃-Signalen bei δ = 21.8 (**5a**) und 3.2 (**5b**) jeweils ein Dublett bei δ = 122.7 (**5a**: J_{P,P} = 18.4 Hz) und 196.9 (**5b**: J_{P,P} = 25 Hz). Das wesentliche Merkmal der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5a** und **5b** ist das Auftreten von nur einem Signal für die beiden Cp-Gruppen [¹H-NMR: **5a** δ = 4.82 (J_{C,P} = 2.3 Hz); **5b** 5.14 (J_{C,P} = 1.8 Hz); ¹³C-NMR: **5a** δ = 102.5 (J_{C,H} = 172 Hz); **5b** 102.9 (J_{C,H} = 171 Hz)]. Hieraus ist zu schließen, daß **1** zusammen mit dem Metall und dem P-Atom des Trimethylphosphans eine Spiegelebene bildet. Auffallend ist die hohe Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffs der η²-koordinierten P≡C-Bindung in den ¹³C-NMR-Spektren mit δ = 298.6 (**5a**) und 310.7 (**5b**), eine Lage, die typisch ist für metallgebundene C-Atome in Carben- oder Acylgruppen¹⁶.

Die (tert-Butylphosphaacetylen)metallocen-Komplexe des Titans und Zirkoniums **5a** und **5b** sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im festen Zustand wie auch in Lösung bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt stabil. Trotzdem wird unter diesen Bedingungen das Trimethylphosphan glatt durch reaktive, ungesättigte Systeme, wie 3,3-disubstituierte Cyclopropene verdrängt. Man erhält unter oxidati-

ver Kupplung die entsprechenden Metallacyclopentenverbindungen (siehe unten).

Diese Reaktionen deuten schon an, daß in **5a** und **5b** der Trimethylphosphanligand labiler gebunden ist als das Phosphaalkin. In der Tat gelingt es mit Hilfe geeigneter Lewis-säuren, wie z. B. Triethylboran, selektiv Trimethylphosphan abzuspalten. Von den hierbei entstehenden, koordinativ ungesättigten *tert*-Butylphosphaacetylenmetalloccenen **6a** ($M = \text{Ti}$) und **6b** ($M = \text{Zr}$) ist nur **6a** in Lösung monomer; im kristallinen Zustand dagegen liegt **6a** in der dimeren Form **7** vor, wobei das freie Elektronenpaar des Phosphors von **6a** mit dem Titan eines zweiten Moleküls von **6a** eine Donor-Akzeptorwechselwirkung eingeht. Demgegenüber kann monomeres **6b** auch in Lösung nicht nachgewiesen werden. Hierin wie auch im kristallinen Zustand findet man **6b** nur als dessen cyclisches Trimer **8**. Die beiden neuen Komplexe **7** und **8** lassen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle in 88proz. (**7**) bzw. 76proz. (**8**) Ausbeute isolieren, ihre Strukturen wurden durch Kristallstrukturanalysen ermittelt. Von den zu **6** analogen Alkinkomplexen ist bisher nur eine Tolantitanocenverbindung bekannt¹⁷⁾.

Der Nachweis, daß **6a** in Lösung weitgehend in monomerer Form vorliegt, anstelle von **6b** jedoch dessen Trimeres **8** vorhanden ist, läßt sich ^{31}P - und ^{13}C -NMR spektroskopisch erbringen. Für **6a** bzw. **7** findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum bis -40°C ein bemerkenswert tieffeldverschobenes Singulett bei $\delta = 432$ (HWB = 970 Hz); erst bei -105°C sind zwei getrennte, relativ breite Signale bei $\delta = 438$ (HWB = 770 Hz) und 73.5 (HWB = 270 Hz) im Verhältnis 1:1 zu beobachten. Diese Befunde deuten auf ein sich schnell einstellendes Monomer/Dimer-Gleichgewicht ($6a \rightleftharpoons 7$) hin, das bei -40°C deutlich auf der Seite des Monomers **6a** liegt, bei -105°C dagegen auf der Seite von **7**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a/7** bei -40°C stimmt mit dieser Interpretation überein (siehe exp. Teil).

Dagegen findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum des symmetrischen Komplexes **8** bei $+40^\circ\text{C}$ nur ein Singulett bei $\delta = 198.7$ für die drei Phosphoratome, alle drei C-Signale des Phosphaalkins zeigen jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum mehrere unterschiedliche P,C-Kopplungen, die allerdings nicht genau analysiert werden konnten; offensichtlich liegt **6b** auch in Lösung nur in Form des Trimeren **8** vor (siehe experimenteller Teil).

Die Kristallstrukturanalyse des dimeren **6a** offenbart, daß dieses die Struktur **7** besitzt. Die experimentellen Daten zu dieser Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefaßt; Tab. 4 und 5 beinhalten ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie die Atomkoordinaten.

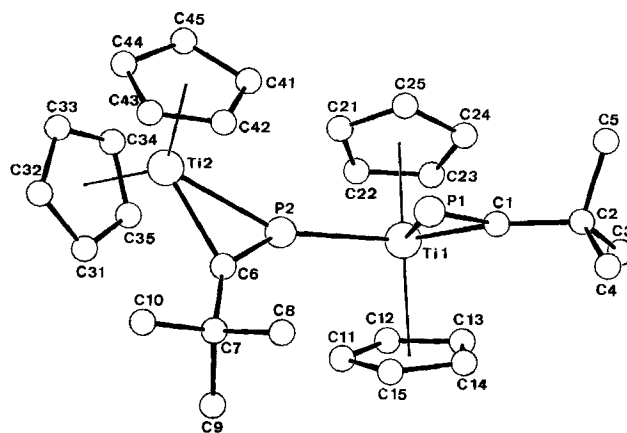
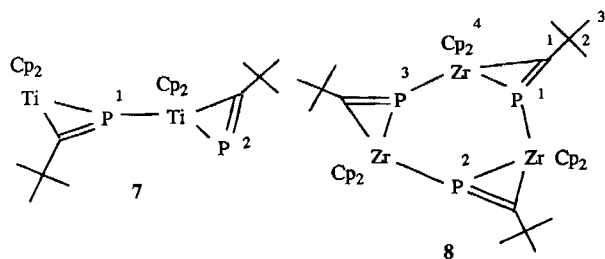
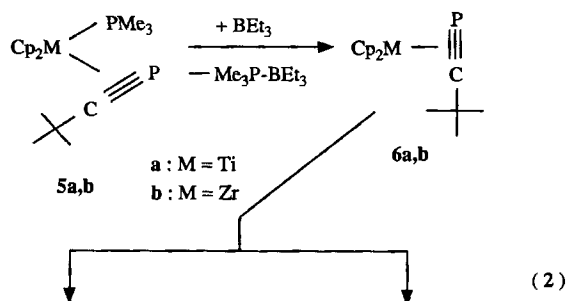


Abb. 2. Molekülstruktur von **7**

Bemerkenswert an der Struktur von Komplex **7** ist die Unsymmetrie: ein dreifach koordiniertes Phosphaalkintitanocen ist über eine P-Metall-Donor-Akzeptor-Bindung mit einer zweiten, vierfachkoordinierten Phosphaalkintitanocen-Einheit verbunden (Abb. 2). Letztere ist direkt vergleichbar mit dem Trimethylphosphanaddukt **5a**, wobei die Koordinationsstelle des Trimethylphosphans über eine P-Ti-Bindung durch den Cp_2Ti (phosphaalkin)-Rest eingenommen wird; P≡C-Abstand, Abwinkelung der *tert*-Butylgruppe und Interplanarwinkel der gestaffelt angeordneten Cp-Ringe im Cp_2Ti -System beider Molekülteile stimmen nahezu überein (siehe Tab. 4). Erwähnenswert ist der P2-Ti1-Abstand, der mit 2.547(1) Å gegenüber dem P2-Ti-Abstand im Komplex **5a** mit 2.591(1) Å leicht verkürzt ist. Demgegenüber ergeben sich im trigonalen Cp_2Ti (Phosphaalkin)-Teil des Moleküls in den Atomabständen und Winkeln einige Unterschiede. So ist der Interplanarwinkel der ebenfalls gestaffelt angeordneten Cp-Ringe im Cp_2Ti -System mit $133.9(2)^\circ$ geringfügig aufgeweitet. Die Abwinkelung der *tert*-Butylgruppe ist mit einem P2-C6-C7-Winkel von $142.5(2)^\circ$ gegenüber $133.1(2)^\circ$ für P1-C1-C2 deutlich kleiner, auch in den Winkeln der Ti-C-P-Dreiringe ergeben sich Unterschiede: Ti2-P2-C6: $59.0(1)^\circ$ gegenüber Ti1-P1-C1: $57.2(1)^\circ$ und P2-C6-Ti2: $79.4(1)^\circ$ gegenüber P1-C1-Ti1: $84.1(1)^\circ$. Letztere Beobachtung deutet zusammen mit den deutlich verkürzten Ti2-P2- und Ti2-C6-Abständen [2.422(1) Å und 2.112(2) Å gegenüber



2.593(1) Å (Ti1–P1) und 2.193(2) Å (Ti1–C1)] auf eine stärkere Wechselwirkung des koordinativ ungesättigten Ti2 mit dem Phosphaalkin hin.

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von 7

Ti(1)–P(1)	2.593(1)	C(1)–Ti(1)–P(2)	108.0(1)
Ti(1)–P(2)	2.547(1)	C(1)–Ti(1)–P(1)	38.7(1)
Ti(1)–C(1)	2.193(2)	P(2)–Ti(1)–P(1)	69.3(1)
Ti(2)–P(2)	2.422(1)	C(6)–Ti(2)–P(2)	41.6(1)
Ti(2)–C(6)	2.112(2)	C(1)–P(1)–Ti(1)	57.2(1)
P(1)–C(1)	1.630(3)	C(6)–P(2)–Ti(2)	59.0(1)
P(2)–C(6)	1.635(2)	C(6)–P(2)–Ti(1)	150.2(1)
C(1)–C(2)	1.529(4)	Ti(2)–P(2)–Ti(1)	150.8(1)
C(6)–C(7)	1.511(4)	C(2)–C(1)–P(1)	133.1(2)
		C(2)–C(1)–Ti(1)	142.8(2)
		P(1)–C(1)–Ti(1)	84.1(1)
		C(7)–C(6)–P(2)	142.5(2)
		C(7)–C(6)–Ti(2)	138.0(2)
		P(2)–C(6)–Ti(2)	79.4(1)

Tab. 5. Atomkoordinaten und isotrop gemittelte thermische Parameter von 7. $U_{eq} = 1/3 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.7054(1)	0.0990(1)	0.2120(1)	0.032(1)
Ti(2)	0.8091(1)	0.1827(1)	–0.0308(1)	0.033(1)
P(1)	1.0239(1)	0.0887(1)	0.2070(1)	0.048(1)
P(2)	0.7955(1)	0.1670(1)	0.1026(1)	0.034(1)
C(1)	0.9286(3)	0.0540(1)	0.2730(1)	0.038(1)
C(2)	0.9880(4)	0.0104(1)	0.3411(1)	0.048(2)
C(3)	0.8564(4)	0.0015(2)	0.3953(2)	0.067(2)
C(4)	1.1431(4)	0.0420(2)	0.3836(2)	0.074(2)
C(5)	1.0346(5)	–0.0586(2)	0.3131(2)	0.078(3)
C(6)	0.8933(3)	0.2314(1)	0.0712(1)	0.036(1)
C(7)	0.9992(4)	0.2915(1)	0.0969(2)	0.052(2)
C(8)	1.1499(5)	0.2684(2)	0.1494(2)	0.083(3)
C(9)	0.9003(6)	0.3394(2)	0.1415(2)	0.092(3)
C(10)	1.0576(6)	0.3290(2)	0.0308(2)	0.108(3)
C(11)	0.5920(4)	0.2096(2)	0.2322(2)	0.053(2)
C(12)	0.4878(3)	0.1633(2)	0.2630(2)	0.056(2)
C(13)	0.5800(4)	0.1309(2)	0.3231(2)	0.054(2)
C(14)	0.7403(3)	0.1585(2)	0.3315(2)	0.052(2)
C(15)	0.7489(3)	0.2060(1)	0.2749(2)	0.050(2)
C(21)	0.5832(6)	0.0403(2)	0.0986(2)	0.078(3)
C(22)	0.4603(4)	0.0531(2)	0.1410(3)	0.084(3)
C(23)	0.4879(5)	0.0173(2)	0.2047(2)	0.085(3)
C(24)	0.6328(5)	–0.0179(2)	0.2044(2)	0.075(2)
C(25)	0.6939(4)	–0.0032(2)	0.1360(2)	0.071(2)
C(31)	0.6099(4)	0.2709(2)	–0.0447(2)	0.073(2)
C(32)	0.6633(4)	0.2585(2)	–0.1156(2)	0.077(3)
C(33)	0.6028(5)	0.1945(3)	–0.1369(2)	0.092(3)
C(34)	0.5220(4)	0.1690(2)	–0.0807(3)	0.084(3)
C(35)	0.5236(4)	0.2151(2)	–0.0249(2)	0.073(2)
C(41)	0.9820(5)	0.0865(2)	–0.0178(2)	0.075(3)
C(42)	1.0873(4)	0.1396(2)	–0.0179(2)	0.074(3)
C(43)	1.0673(5)	0.1706(2)	–0.0842(3)	0.083(3)
C(44)	0.9518(6)	0.1393(2)	–0.1301(2)	0.084(3)
C(45)	0.8906(5)	0.0848(2)	–0.0915(3)	0.096(3)

In dem $[\text{Cp}_2\text{Zr}(t\text{BuC}\equiv\text{P})]_3$ -Komplex 8, dessen Struktur im Kristall in Abb. 3 dargestellt ist, sind die drei $\text{Cp}_2\text{Zr}(t\text{BuC}\equiv\text{P})$ -Einheiten durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor mit einem weiteren Zirkoniumatom zu einem Sechsring verbunden. Alternie-

rende Zr–P-Bindungen [durchschnittlich 2.769(10) Å für die Donor-Akzeptor-Zr–P-Bindungen und 2.591(6) Å für die Zr–P-Abstände der „side on“ koordinierten Phosphaalkine] und alternierende P–Zr–P- und Zr–P–Zr-Winkel [durchschnittlich 79.3(9) und 159.7(2)°] führen zu einer Verzerrung des Ringes. Innerhalb der einzelnen $\text{Cp}_2\text{Zr}(t\text{BuC}\equiv\text{P})$ -Untereinheiten treten bezüglich der Bindungsabstände und Bindungswinkel keine nennenswerten Unterschiede auf. Die P≡C-Abstände mit durchschnittlich 1.648(4) Å sind normal für eine η^2 -koordinierte P≡C-Bindung und liegen zwischen den Werten, die beim $\text{L}_2\text{Pt}(\eta^2-t\text{BuC}\equiv\text{P})$ -Komplex^{9a)} und bei 5a bzw. 7 gefunden wurden. Auch die Zr–P- und Zr–C-Abstände innerhalb der Zr/P/C-Dreiringe liegen mit durchschnittlich 2.591(6) und 2.290(7) Å im erwarteten Bereich. Die Abwinkelung der *tert*-Butylgruppen beträgt im Durchschnitt 138(1)°. Zusammen mit der pseudotetraedrischen Anordnung der vier Liganden um die Zirkoniumatome trägt dies dazu bei, daß die zentrale Zr_3P_3 -Einheit durch die Cp-Ringe und die *tert*-Butylgruppen sterisch weitgehend abgeschirmt ist. Die Gesamtstruktur von 8 stimmt bemerkenswert gut mit der bekannten Struktur von $[\eta^2\text{-Formaldehyd-Zirkonocen}]_3$ ¹⁸⁾ überein. Daten zur Strukturbestimmung, Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie Atomkoordinaten von 8 sind in Tab. 1, 6 und 7 enthalten.

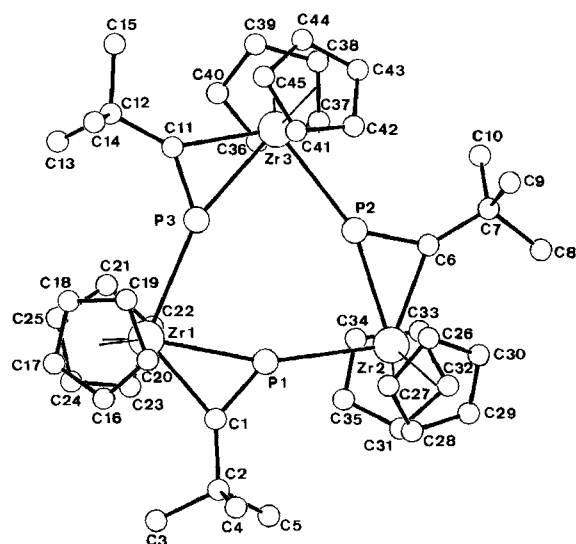
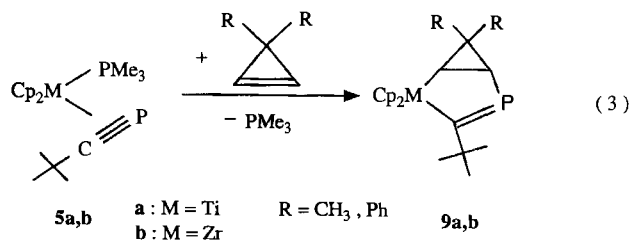


Abb. 3. Molekülstruktur von 8

Wie oben schon kurz erwähnt, sind hochreaktive, ungesättigte Systeme wie z.B. in 3-Stellung disubstituierte Cyclopropene in der Lage, Trimethylphosphan aus den Kom-



Tab. 6. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **8**

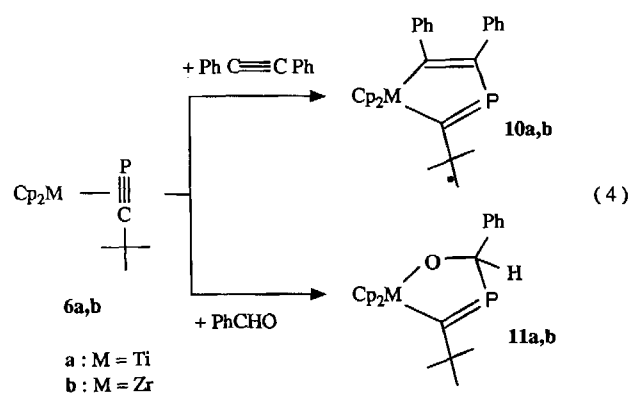
Zr(1) - P(1)	2.593(1)	Zr(1) - P(3)	2.765(1)
Zr(1) - C(1)	2.284(3)	Zr(2) - P(1)	2.780(1)
Zr(2) - P(2)	2.584(1)	Zr(2) - C(6)	2.297(3)
Zr(3) - P(2)	2.762(1)	Zr(3) - P(3)	2.596(1)
Zr(3) - C(11)	2.289(4)	P(1) - C(1)	1.646(4)
P(2) - C(6)	1.649(4)	P(3) - C(11)	1.648(4)
C(1) - C(2)	1.527(5)	C(6) - C(7)	1.524(5)
C(11) - C(12)	1.531(5)		
C(1) - Zr(1) - P(3)	117.0(1)	C(1) - Zr(1) - P(1)	38.8(1)
P(3) - Zr(1) - P(1)	78.4(1)	C(6) - Zr(2) - P(2)	38.9(1)
C(6) - Zr(2) - P(1)	118.4(1)	P(2) - Zr(2) - P(1)	79.5(1)
C(11) - Zr(3) - P(3)	38.8(1)	C(11) - Zr(3) - P(2)	118.9(1)
P(3) - Zr(3) - P(2)	80.1(1)	C(1) - P(1) - Zr(2)	138.1(1)
C(1) - P(1) - Zr(1)	60.4(1)	Zr(2) - P(1) - Zr(1)	159.7(1)
C(6) - P(2) - Zr(3)	139.4(1)	C(6) - P(2) - Zr(2)	61.1(1)
Zr(3) - P(2) - Zr(2)	159.5(1)	C(11) - P(3) - Zr(3)	60.5(1)
C(11) - P(3) - Zr(1)	139.0(1)	Zr(3) - P(3) - Zr(1)	159.9(1)
C(2) - C(1) - P(1)	137.0(3)	C(2) - C(1) - Zr(1)	142.2(2)
P(1) - C(1) - Zr(1)	80.8(1)	C(7) - C(6) - P(2)	138.7(3)
C(7) - C(6) - Zr(2)	141.3(3)	P(2) - C(6) - Zr(2)	80.0(1)
C(12) - C(11) - P(3)	136.9(3)	C(12) - C(11) - Zr(3)	142.3(3)
P(3) - C(11) - Zr(3)	80.8(1)		

Tab. 7. Atomkoordinaten und isotrop gemittelte thermische Parameter von **8**. $U_{eq} = 1/3 \sum_j \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr(1)	0.1026(1)	0.1830(1)	0.2529(1)	0.031(1)
Zr(2)	-0.1295(1)	0.1528(1)	0.0736(1)	0.030(1)
Zr(3)	-0.0856(1)	-0.0637(1)	0.2875(1)	0.032(1)
P(1)	-0.0046(1)	0.2117(1)	0.1570(1)	0.034(1)
P(2)	-0.1300(1)	0.0332(1)	0.1693(1)	0.036(1)
P(3)	0.0176(1)	0.0603(1)	0.2915(1)	0.036(1)
C(1)	0.0608(1)	0.2856(4)	0.1578(1)	0.034(2)
C(2)	0.0790(2)	0.3786(4)	0.1149(2)	0.044(3)
C(3)	0.1498(2)	0.3631(7)	0.1309(2)	0.080(4)
C(4)	0.0621(2)	0.5524(5)	0.1172(2)	0.073(4)
C(5)	0.0421(2)	0.3188(5)	0.0503(2)	0.055(3)
C(6)	-0.1963(1)	0.0305(4)	0.1060(1)	0.036(2)
C(7)	-0.2650(2)	-0.0246(5)	0.0834(2)	0.048(3)
C(8)	-0.3023(2)	-0.0207(5)	0.0152(2)	0.064(3)
C(9)	-0.2989(2)	0.0893(9)	0.1073(2)	0.110(5)
C(10)	-0.2688(2)	-0.1895(7)	0.1043(2)	0.103(5)
C(11)	0.0178(2)	-0.0112(4)	0.3535(1)	0.039(2)
C(12)	0.0664(2)	-0.0324(5)	0.4193(2)	0.053(3)
C(13)	0.1290(2)	-0.0982(6)	0.4233(2)	0.072(4)
C(14)	0.0791(2)	0.1296(6)	0.4501(2)	0.076(4)
C(15)	0.0423(2)	-0.1443(6)	0.4534(2)	0.073(4)
C(16)	0.1546(2)	0.4545(5)	0.2783(2)	0.064(4)
C(17)	0.1933(2)	0.3558(6)	0.3244(2)	0.072(4)
C(18)	0.1595(2)	0.3082(5)	0.3562(2)	0.064(3)
C(19)	0.1008(2)	0.3826(5)	0.3295(2)	0.061(4)
C(20)	0.0978(2)	0.4719(5)	0.2816(2)	0.061(3)
C(21)	0.1328(2)	-0.1082(5)	0.2756(2)	0.069(4)
C(22)	0.1027(2)	-0.0948(5)	0.2130(2)	0.070(4)
C(23)	0.1419(3)	-0.0039(6)	0.1960(2)	0.074(4)
C(24)	0.1950(2)	0.0446(6)	0.2482(3)	0.077(4)
C(25)	0.1886(2)	-0.0233(6)	0.2975(2)	0.073(4)
C(26)	-0.1779(3)	0.4046(5)	0.0933(3)	0.079(5)
C(27)	-0.1232(2)	0.4516(5)	0.0919(2)	0.073(4)
C(28)	-0.1290(3)	0.4302(5)	0.0357(3)	0.076(5)
C(29)	-0.1877(3)	0.3714(6)	0.0014(2)	0.088(5)
C(30)	-0.2187(2)	0.3535(5)	0.0366(3)	0.087(5)
C(31)	-0.1052(2)	0.0682(5)	-0.0121(2)	0.060(4)
C(32)	-0.1637(2)	-0.0024(5)	-0.0229(2)	0.060(3)
C(33)	-0.1523(2)	-0.1156(4)	0.0209(2)	0.050(3)
C(34)	-0.0876(2)	-0.1159(4)	0.0597(2)	0.049(3)
C(35)	-0.0586(2)	-0.0017(5)	0.0385(2)	0.054(3)
C(36)	-0.0541(2)	-0.3149(4)	0.2504(2)	0.053(3)
C(37)	-0.1205(2)	-0.3143(4)	0.2235(2)	0.060(3)
C(38)	-0.1398(2)	-0.3318(5)	0.2688(2)	0.067(4)
C(39)	-0.0854(2)	-0.3420(4)	0.3240(2)	0.062(4)
C(40)	-0.0322(2)	-0.3354(4)	0.3124(2)	0.055(3)
C(41)	-0.1144(2)	0.2058(5)	0.3158(2)	0.066(4)
C(42)	-0.1697(2)	0.1495(6)	0.2702(2)	0.068(4)
C(43)	-0.1882(2)	0.0162(6)	0.2904(3)	0.074(4)
C(44)	-0.1444(3)	-0.0091(6)	0.3486(3)	0.077(5)
C(45)	-0.0987(2)	0.1080(6)	0.3650(2)	0.069(4)

plexen **5a** und **5b** zu verdrängen. Hierbei entstehen die 2-Phospha-4-metallabicyclo[3.1.0]hexan-Derivate **9a, b** in hohen Ausbeuten¹⁰.

Um analoge Reaktionen mit weniger reaktiven ungesättigten Systemen, z.B. mit Alkinen oder Aldehyden, durchzuführen, müssen zunächst aus **5a, b** die koordinativ ungesättigten Metallkomplexe **6a, b** erzeugt werden. Dies kann durch Erhitzen von **5a** oder **5b** auf minimal 60°C geschehen, wobei sich das Gleichgewicht $5a, b \rightleftharpoons 6a, b + PMe_3$ ausbildet. Günstiger ist es jedoch, nach Gl. (2) Trimethylphosphan mit Hilfe von Triethylboran als Lewisäure bei Raumtemperatur oder darunter zu entfernen. Auf diese Weise kann man schrittweise aus **5a** (M = Ti) **6a** erzeugen und diesen Komplex dann mit z.B. Tolan oder Benzaldehyd nach Gl. (4) zu den Heterocyclen **10a** oder **11a** umsetzen¹⁹. Da sich, wie oben gezeigt, der Zirkoniumkomplex **6b** sehr schnell und irreversibel zum inaktiven Komplex **8** trimerisiert, gelingen analoge Codimerisierungen von **6b** mit Tolan oder Benzaldehyd nur, wenn man **6b** in Anwesenheit des Zweitreaktanden freisetzt. Die Heterocyclen **10b** und **11b** lassen sich nach dieser Verfahrensweise in hohen Ausbeuten gewinnen¹⁹.



Über die experimentellen Details dieser neuen Methode zur Darstellung phosphor- und metallhaltiger Heterocyclen, die offenbar mit einer Vielzahl von Alkenen, Alkinen, Aldehyden und Ketonen durchgeführt werden können, sowie über die Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse werden wir in Kürze ausführlich berichten.

Wir danken der Volkswagenstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die freundlich gewährte Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS²⁰: Varian CH-5 bei 70 eV. — ¹H-NMR: Bruker AM 200, WH 400; Standard TMS. — ¹³C-NMR: Bruker WH 400, WM 300; Standard TMS. — ³¹P-NMR: Bruker WP 80, WM 300; externer Standard H₃PO₄. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr. — Chemikalien: Bis(trimethylphosphan)titanocen (**2a**)¹¹⁾, Bis(trimethylphosphan)zirkonocen (**2b**)¹¹⁾, (η²-1-Buten)(trimethylphosphan)zirkonocen (**3**)^{12b)}, (η²-Tolan)(trimethylphosphan)zirkonocen (**4**)^{12b)} und 2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen (**1**)¹⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(η²-2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen)(trimethylphosphan)titanocen (**5a**): Eine Lösung von 1.15 g (3.25 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether wird bei 0°C mit 0.75 g (7.5 mmol) **1** versetzt und 3 h bei dieser Temp. gerührt. Man engt die Lösung bei Raumtemp. und 0.5 mbar auf die Hälfte ein und kühlt auf -20°C ab, wobei **5a** auskristallisiert; 1.05 g (85%) dunkelrote Kristalle; Zers.-P. 124°C. — MS: *m/z* (%) = kein M⁺, 278 (4) [M⁺ - PMe₃], 178 (100) [Cp₂Ti], 113 (26) [CpTi], 76 (42) [PMe₃]. — ³¹P-NMR ([D₈]Toluol, 32.4 MHz, -30°C): δ = 21.8 (d, J_{P1,P2} = 18.4 Hz; P1), 122.7 (d, P2). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 200 MHz, -30°C): δ = 1.07 (d, J_{H,P1} = 5.9 Hz, 5-H); 1.65 (s, 3-H); 4.82 (d, J_{H,P} = 2.3 Hz, 4-H). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 75.5 MHz, -30°C): δ = 299 (J_{C,P2} = 83.4, J_{C,P1} = 8.1 Hz, C-1); 47.2 (J_{C,P2} = 3.1, J_{C,P1} < 1 Hz, C-2); 35.8 (J_{C,P2} = 7.1, J_{C,H} = 125 Hz, C-3); 102.5 (J_{C,H} = 172 Hz, C-4); 18.1 (J_{C,P1} = 18.3, J_{C,P2} = 10.2, J_{C,H} = 128 Hz, C-5).

C₁₈H₂₈P₂Ti (354.3) Ber. C 61.03 H 7.97 P 17.49 Ti 13.52
Gef. C 59.96 H 8.23 P 17.49 Ti 13.52

(η²-2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen)(trimethylphosphan)zirkonocen (**5b**): Zu einer Lösung von 2.32 g (7.94 mmol) Zirkonocendichlorid in 70 ml THF werden bei -78°C nacheinander 9.9 ml (15.9 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 0.75 g (10 mmol) Trimethylphosphan getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemp. rührt man 2 h, fügt dann 1.0 g (10 mmol) **1** hinzu und rührt weitere 5 h. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0.5 mbar entfernt, der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und das LiCl abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene bei 0.5 mbar eingengt und der Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen. Bei -20°C kristallisiert **5b** aus; 2.53 g (80%) orangefarbene Kristalle; Zers.-P. 142°C. — MS: *m/z* = kein M⁺, 320 (12) [M⁺ - PMe₃], 200 (100) [Cp₂Zr], 76 (58) [PMe₃]. — ³¹P-NMR ([D₈]Toluol, 32.4 MHz, -30°C): δ = 3.2 (d, J_{P1,P2} = 25 Hz; P1); 196.9 (d, P2). — ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 400 MHz): δ = 1.13 (d, J_{H,P1} = 9 Hz, 5-H); 1.72 (s, 3-H); 5.14 (d, J_{H,P2} = 1.8 Hz; 4-H). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 75.5 MHz, -30°C): δ = 310.6 (J_{C,P2} = 97.7, J_{C,P1} = 7.1 Hz; C-1); 47.2 (J_{C,P} nicht aufgelöst, C-2); 35.6 (J_{C,P2} = 6.1, J_{C,H} = 129 Hz; C-3); 102.9 (J_{C,H} = 171 Hz; C-4); 17.2 (J_{C,P1} = 18.3, J_{C,P2} = 7.1; J_{C,H} = 129 Hz; C-5).

C₁₈H₂₈P₂Zr (397.6) Ber. C 54.38 H 7.10 P 15.58 Zr 22.94
Gef. C 54.08 H 7.30 P 15.50 Zr 23.04

Weitere Darstellung von **5b**

a) Aus (Tolan)(trimethylphosphan)zirkonocen (**4**): Zu einer Lösung von 0.82 g (1.73 mmol) **4** in 25 ml THF werden bei Raumtemp. 0.36 g (3.6 mmol) **1** getropft. Nach wenigen min beginnt ein langsamer Farbumschlag von gelb nach orange. Es wird 3 h gerührt, dann werden alle flüchtigen Bestandteile bei 10⁻² mbar entfernt, und der Rückstand wird in 10 ml Diethylether gelöst; bei -20°C kristallisieren 0.64 g (93%) **5b** aus.

b) Aus Bis(trimethylphosphan)zirkonocen (**2b**): Analog der Darstellung von **5a** (siehe oben) erhält man aus 1.0 g (2.69 mmol) **2b** und 0.57 g (5.7 mmol) **1** 0.78 g (73%) **5b**.

(2-*tert*-Butyl-1-phosphaacetylen)titanocen (**6a**) und dessen Dimeres **7**: Zu 0.46 g (1.3 mmol) **5a** in 30 ml Toluol werden bei 0°C 0.2 ml (1.4 mmol) Triethylboran gegeben. Anschließend wird 10 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die Lösung nahezu schwarz wird. Man engt bei 0.5 mbar auf ca. 1/3 des Volumens ein und läßt 7 bei -78°C auskristallisieren; 0.32 g (88%) dunkelrote Kristalle vom Zers.-P. >80°C nach Waschen mit wenig Pentan und Trocknen bei 0.5 mbar. — ³¹P-NMR ([D₈]THF, 121 MHz): -40°C: δ = 431.6 (s, h_{1/2} ≈ 970 Hz); -105°C: δ = 438.4 (s, h_{1/2} ≈ 250 Hz), 73.5 (s, h_{1/2} ≈ 270 Hz) im Intensitätsverhältnis 1:1. — ¹H-NMR ([D₈]THF, 200 MHz, -40°C): δ = 0.82 (s, 3-H); 6.32 (s, 4-H). — ¹³C-NMR ([D₈]THF, 75 MHz, -40°C): δ = 319.3 (J_{C1,P1} = 82.0 Hz, C-1); 49.9 (J_{C2,P1} = 7.5 Hz, C-2); 33.8 (J_{C,H} = 125, J_{C3,P1} = 7.5 Hz, C-3); 116.7 (J_{C,H} = 172 Hz, C-4).

C₃₀H₃₈P₂Ti₂ (556.4) Ber. C 64.76 H 6.88 Gef. C 64.66 H 6.81

Trisphosphiren **8**: Analog **7** erhält man aus 0.45 g (1.1 mmol) **5b** und 0.17 ml (1.2 mmol) Triethylboran 0.27 g (76%) **8** als orange Kristalle vom Zers.-P. >200°C. — MS: *m/z* (%) = 320 (11) [1/3 M⁺]; 220 (100) [Cp₂Zr]. — ³¹P-NMR ([D₈]THF, 121.5 MHz, +40°C): δ = 198.7 (s). — ¹H-NMR ([D₈]THF, 200 MHz, +25°C): δ = 1.74 (s, 3-H); 5.57 (s, 4-H). — ¹³C-NMR ([D₈]THF, 75.5 MHz, +40°C): ABCX-Spinsystem: δ = 301.2 [m, X-Teil eines ABCX-Systems (nicht analysiert); C-1]; 47.5 (m; C-2); 34.1 (m für J_{P,C}, J_{C,H} = 125 Hz; C-3); 105.9 (J_{C,H} = 172 Hz, C-4).

C₄₅H₅₇P₃Zr₃ (964.5) Ber. C 56.04 H 5.96 P 9.63
Gef. C 55.39 H 5.80 P 9.38

CAS-Registry-Nummern

1: 78129-68-7 / **2a**: 95936-00-8 / **2b**: 107300-35-6 / **4**: 113177-54-1 / **5a**: 126898-90-6 / **5b**: 126898-91-7 / **6a**: 126898-94-0 / **7**: 126898-92-8 / **8**: 126898-93-9 / BEt₃: 97-94-9 / Zirkonocendichlorid: 1291-32-3

¹⁾ ^{1a)} G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16. — ^{1b)} W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.

²⁾ Übersichtsartikel: ^{2a)} M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484. — ^{2b)} J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1327. — ^{2c)} L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **45** (1989) 6019.

³⁾ ^{3a)} P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737. — ^{3b)} P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644. — ^{3c)} P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, E. Raabe, C. Krüger, M. Regitz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 673.

⁴⁾ P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, R. Benn, A. Rufinska, P. Betz, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

⁵⁾ P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960.

⁶⁾ P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1158.

⁷⁾ P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764.

⁸⁾ R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 907.

⁹⁾ ^{9a)} J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1141. —

^{9b)} S. I. Al-Reayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 930. — ^{9c)} S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1080.

¹⁰⁾ B. Biedenbach, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.

¹¹⁾ L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, H. G. Herberhold, B. Honald, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 37.

¹²⁾ ^{12a)} S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2544. — ^{12b)} P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1035.

- ¹³) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, M. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1398.
- ¹⁴) T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623.
- ¹⁵) J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1170.
- ¹⁶) B. E. Mann, B. F. Taylor, ¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1981.
- ¹⁷) V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 77; siehe auch E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tom, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3336.
- ¹⁸) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3353.
- ¹⁹) A. T. Herrmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1991.
- ²⁰) D. Henneberg, H. Damen, W. Jopek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.

[53/90]