

Metallacyclobutene aus η^2 -Cyclopropen-Komplexen des Titanocens und Zirkonocens

Paul Binger*, Patrik Müller, Albert T. Herrmann, Petra Philipps, Barbara Gabor, Franz Langhauser und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 4. März 1991

Key Words: Titanocene complexes / Zirconocene complexes / Cyclopropene complexes / Metallacyclobutenes

Metallacyclobutenes via η^2 -Cyclopropene Complexes of Titanocene and Zirconocene

(η^2 -Cyclopropene)(trimethylphosphane) complexes of titanocene (**4**, **5**) and zirconocene (**8**) are obtained in good yields by the reaction of 1,2-diphenylcyclopropene (**2**) or 4,8-dioxaspiro[2.5]oct-1-ene (**3**) with bis(trimethylphosphane)titanocene (**1**) and (1-butene)(trimethylphosphane)zirconocene (**7**), respec-

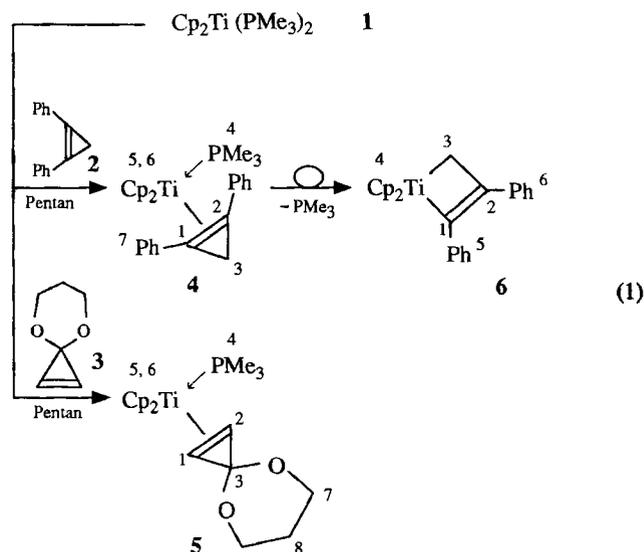
tively. In solution the new complexes **4** and **8** rearrange smoothly above room temperature to give the metallacyclobutene derivatives **6** and **9**. All new compounds were characterized by spectroscopic methods (^{31}P , ^1H , ^{13}C NMR), and the crystal structure of **9** was determined by an X-ray analysis.

Die hohe Reaktivität der Cyclopropene prädestiniert diese Verbindungsklasse für Umsetzungen mit Übergangsmetall-Komplexen¹. Dabei hat sich herausgestellt, daß Cyclopropene prinzipiell nach zwei unterschiedlichen Reaktionswegen reagieren können.

Die ausschließliche Wechselwirkung mit der gespannten Doppelbindung führt bei katalytischen Reaktionen zu Cycloadditionen mit sich selbst oder anderen ungesättigten Systemen², in stöchiometrischen Reaktionen kann man η^2 -Cyclopropen-Komplexe³ oder nach oxidativer Kupplung Metallacycloalkan-Derivate⁴ erhalten. Darüber hinaus wird unter bestimmten Voraussetzungen die C1–C3-Bindung des ungesättigten Dreirings geöffnet, wobei bei katalytischen Reaktionen ein Vinylcarbenfragment Cycloadditionen mit ungesättigten Systemen eingeht⁵, während bei stöchiometrischen Reaktionen Metallvinylcarben-Komplexe⁶, Metallacyclobuten-Derivate⁷, oder unter Einschiebung von am Metall gebundenem CO Vinylketen-Komplexe⁸ synthetisiert werden können. Bei Verwendung von 3-Vinyl-1-cyclopropenen konnten entweder ein Metallacyclohexadien-Derivat⁹ oder Cyclopentadienmetall-Komplexe^{9,10} gewonnen werden. Auch ist eine metathetische Spaltung der Doppelbindung des 3,3-Dimethyl-1-cyclopropens unter Ausbildung einer 5,5-Dimethyl-2,4-di-metallabicyclo[1.1.1]pentan-Einheit bekannt geworden¹¹.

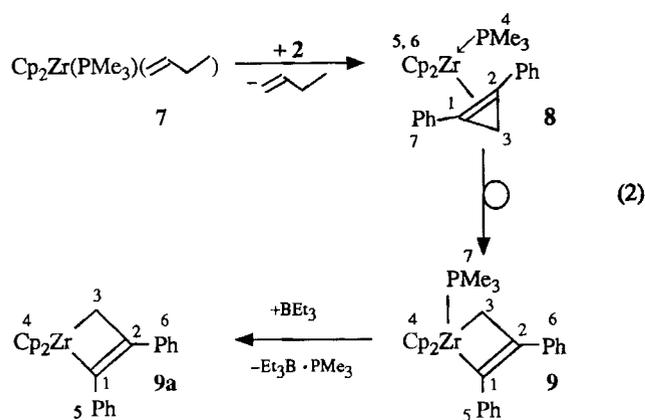
Die Bildung von Vinylcarben-Komplexen des Titanocens bzw. Zirkonocens aus 3,3-Diphenyl-1-cyclopropen⁶, von Zirkonacyclopentan-Derivaten aus 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen⁶ oder von Metallacyclobuten-Derivaten des Platins bzw. Iridiums aus 1,2,3,3-Tetrafluor-1-cyclopropen⁷ zeigt, daß das Reaktionsverhalten von Cyclopropenen gegenüber Übergangsmetall-Komplexen auch entscheidend durch die Art der Substituenten am Cyclopropenring geprägt wird. Um diesen Substituenteneinfluß am Cyclopropenring besser kennenzulernen, untersuchten wir das Verhalten von 1,2-Diphenyl-1-cyclopropen (**2**)¹² und 4,8-Dioxaspiro[2.5]oct-1-en¹³ (**3**) gegenüber Bis(trimethylphosphan)titanocen (**1**) und (1-Buten)(trimethylphosphan)zirkonocen (**7**).

Setzt man Komplex **1** mit den Cyclopropen-Derivaten **2** und **3** bei Raumtemperatur um, so entstehen spontan die η^2 -Cyclopropen-Komplexe **4** und **5**. Die Produkte fallen in Pentan unmittelbar nach Zutropfen der Substrate als hellbrauner (**4**) bzw. brauner (**5**) feinkristalliner Niederschlag analysenrein mit 80 bzw. 47% Ausbeute an.



Ausgehend von Komplex **7** wird in einer analogen Reaktion mit dem Cyclopropen **2** der η^2 -Cyclopropen-Komplex **8** erhalten. Die Umsetzung von **7** mit dem Cyclopropen **3** verläuft dagegen undefiniert. In keinem Fall wird jedoch die Bildung eines entsprechenden Vinylcarben-Komplexes beobachtet.

Löst man Komplex **4** in THF, so beobachtet man nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur eine deutliche Farbvertiefung. Nach neun Tagen wird NMR-spektroskopisch eine quantitative Umlagerung des Cyclopropen-Komplexes **4** in das Titanacyclobuten-Derivat **6** nachgewiesen. Präparativ führt man diese Umlagerung bei 40 °C durch; sie



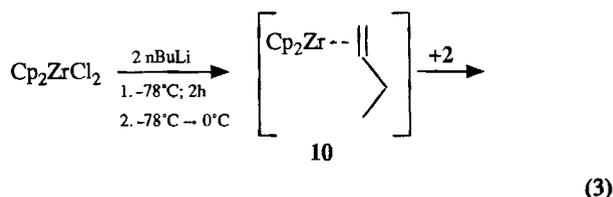
ist dann nach vier Tagen beendet, und **6** kann mit 58% Ausbeute gewonnen werden. Bei höheren Temperaturen treten zunehmend Zersetzungsprodukte auf, die eine Isolierung von **6** erschweren.

Der Zirkonium-Komplex **8** ist in Lösung bei Raumtemperatur stabil, lagert sich aber beim Erwärmen in das Zirkonacyclobuten-Derivat **9** um, das im Gegensatz zu **6** zusätzlich ein Trimethylphosphan gebunden hält. Bei 60 °C ist die Umlagerung nach vierzehn Tagen beendet, und Komplex **9** kann mit 73% Ausbeute als gelborangefarbene Kristalle isoliert werden.

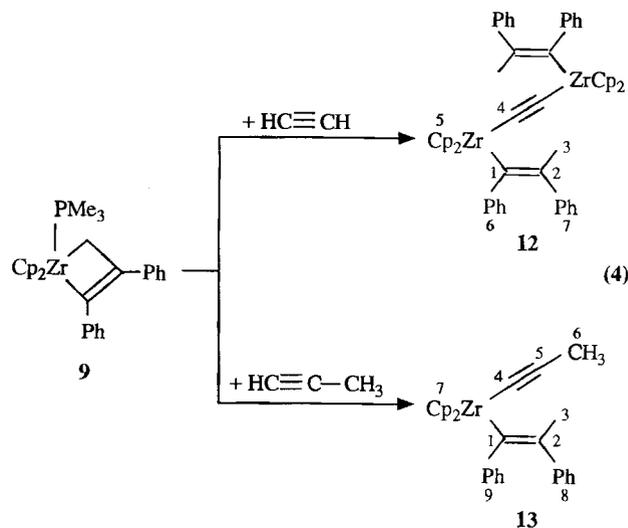
Der zeitliche Ablauf der Umlagerung **8** → **9** war zunächst in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt worden. Nach Beendigung der Reaktion wurde bei 40 °C ein breites Signal bei $\delta = -30.2$ (121.4 MHz, $\text{CH}_{\text{WB}} = 40$ Hz) beobachtet, das sich bei -100 °C in zwei Signale bei $\delta = -8.0$ (Komplex **9**, 84%) und -61 (überschüssiges PMe_3 , ca. 16%) aufspaltete. Daraus könnte auf das Vorhandensein eines sich bei 40 °C rasch einstellenden Gleichgewichts zwischen den Komplexen **9**, **9a** und PMe_3 geschlossen werden. Eine ^{13}C -NMR-Kontrolle hat dies bestätigt. Aus den gemittelten Verschiebungswerten der bei -100 und +40 °C gemessenen Signallagen für C1, C2, C3 und den Cp-C-Atomen konnte abgeschätzt werden, daß bei 40 °C ca. 80% **9** und 20% **9a** vorliegen. Bei -100 °C konnten keine Signale für **9a** nachgewiesen werden.

Es ist bemerkenswert, daß es nicht gelingt, dieses Gleichgewicht durch Abdestillieren des Lösungsmittels zusammen mit dem leichtflüchtigen Trimethylphosphan ganz auf die Seite von **9a** zu verschieben. Die Reindarstellung des phosphanfreien Komplexes **9a** als ockergelbes Pulver ist jedoch in einer Pentansuspension in 80proz. Ausbeute durchführbar, wenn man das Trimethylphosphan durch Zugabe von Triethylboran abfängt. In Lösung, z. B. in THF, zersetzt sich **9a** langsam zu einem nicht aufklärbaren Produktgemisch. Der Versuch, **9a** direkt aus dem in situ erzeugten 1-Buten-Komplex **10**¹⁴ durch Verdrängung des Butenliganden mit dem Cyclopropen **2** zu erhalten, gelingt nicht, da **10** mit **2** bevorzugt unter oxidativer Kupplung zum Zirkonacyclopentan-Derivat **11** reagiert. Aus dem Produktgemisch kann das Isomere **11** mit 25% Ausbeute gewonnen werden. Der Ethylrest befindet sich hierbei an der thermodynamisch begünstigten 3-Position des Metallafünfrings¹⁵ und ist *endo*-ständig. Die hier beobachtete Kupplungsreaktion des Kom-

plexes **10** mit **2** steht im Gegensatz zum Verhalten von Stilben, das 1-Buten aus **10** verdrängt, wobei η^2 -Stilbenzirkonocen erhalten wird¹⁶.



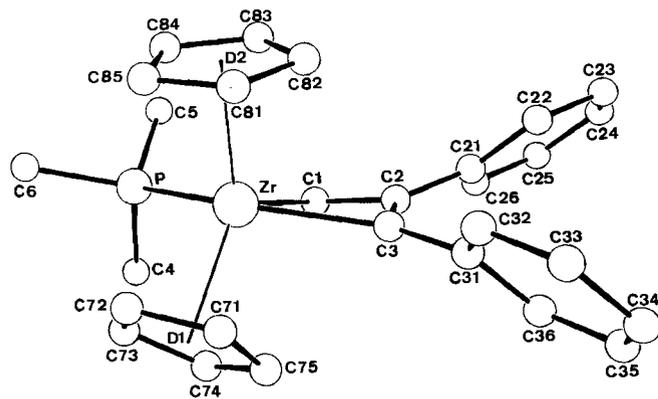
Der Titanatkomplex **6** ist bereits bekannt. Er wie auch weitere Titanacyclobutene wurden durch Reaktionen des Tebbe-Reagenzes¹⁷ oder eines phosphan-stabilisierten Methylentitanocens¹⁸ mit Tolan oder anderen Alkinen erhalten. Dagegen sind analoge Zirkonacyclobutene wie **9** und **9a** noch nicht beschrieben. Komplex **9** reagiert mit Acetylen oder Propin unter ausschließlicher Spaltung der Zr-alkyl-Bindung. Da Acetylen mit beiden aciden Wasserstoffatomen reagiert, erhält man hierbei den Bis-Zirkonocen-Komplex **12**, während mit Propin 1-(1,2-Diphenylpropen)(1-propin)-zirkonocen **13** gewonnen wird. Ein entsprechendes Verhalten ist schon früher bei Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1-zirkonacyclopent-2-enen beobachtet worden¹⁹.



Die Strukturen der Cyclopropen-Komplexe **4**, **5** und **8**, der Metallacyclobuten-Komplexe **6** und **9a** sowie des Metallacyclopentan-Komplexes **11** und der Alkynylkomplexe **12** und **13** konnten anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt werden.

Um zuverlässige Signalzuordnungen bei den Komplexen **6** und **13** vorzunehmen, war es erforderlich, 2D- $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -verschiebungskorrelierte NMR-Spektren aufzunehmen. In beiden Fällen wurden zwei Aufnahmen angefertigt, jeweils für $^1J_{\text{CH}}$ - und für $^nJ_{\text{CH}}$ -Fernkopplungen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die 2D- ^{13}C , ^1H -verschiebungskorrelierten Spektren von Komplex **9** deuteten auf die in Gl. (2) angegebene Struktur hin. Da sich jedoch die δ_{C} -Werte von **9**, vor allem der Ring-C-Atome, stark von denen der phosphanfreien Komplexe **9a** und **6** unterscheiden, wurde von **9** zusätzlich eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1, Tab. 1–3).

Abb. 1. Molekülstruktur von **9**Tab. 1. Kristallographische Daten von **9**^{a)}

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{PZr} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Molmasse 561,9,
Kristallfarbe	gelb-orange,
Kristallsystem	monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ [14], $Z = 4$,
a	$= 12.792(6)$, $b = 14.886(8)$, $c = 14.992(8)$ Å,
β	$= 107.18(4)^\circ$, $V = 2727.4$ Å ³ , $d_{\text{ber}} = 1.37$ g·cm ⁻³ ,
μ	$= 4.75$ cm ⁻¹ , $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 1176$ e,
Enraf-Nonius CAD4	Diffraktometer, Meßmethode ω -2 θ ,
Mo-K α -Strahlung,	$[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.65$, Temperatur 100 K,
gemessene Reflexe	6207 [$\pm h, \pm k, \pm l$],
unabhängige Reflexe	4723,
davon beobachtete Reflexe	4117 [$I > 2\sigma(I)$],
verfeinerte Parameter	316,
$R = 0.058$, $R_w = 0.079$	$[w = 1/\sigma^2(F_o)]$,
EOF = 4.85,	max. Restelektronendichte um Zr 2.22 eÅ ⁻³ ,
Lösung der Struktur	durch direkte Methoden,
Wasserstoffpositionen	berechnet und mit fixierten Temperaturfaktoren [0.05 Å ²] in die letzte Verfeinerung aufgenommen.

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55444, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht von **9**. Das Molekül kristallisiert mit einem Molekül THF im Kristallgitter. Da zwischen beiden Molekülen keine Wechselwirkungen bestehen, kann bei der Diskussion der Struktur das Tetrahydrofuran unberücksichtigt bleiben. Im Komplex **9** sind die beiden Mittelpunkte der Cp-Ringe, das Phosphor-Atom des Trimethylphosphans und die Zr–C2-Achse des Heterocyclus angenähert tetraedrisch um das Metall angeordnet (Abb. 1). Der Zirkonacyclobuten-Ring ist nicht planar, der

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²] von **9**.

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zr	0.2546(1)	0.2666(1)	0.7563(1)	0.013
P	0.0551(1)	0.2498(1)	0.7897(1)	0.018
C1	0.1472(4)	0.1559(4)	0.6546(4)	0.017
C2	0.2319(4)	0.1506(3)	0.6053(4)	0.014
C3	0.3270(4)	0.1858(3)	0.6575(4)	0.014
C4	0.0336(5)	0.1427(4)	0.8406(5)	0.029
C5	-0.0686(5)	0.2574(4)	0.6910(5)	0.029
C6	0.0210(5)	0.3290(4)	0.8704(5)	0.029
C21	0.2054(4)	0.1147(3)	0.5087(4)	0.014
C22	0.2502(4)	0.1509(4)	0.4420(4)	0.019
C23	0.2211(5)	0.1178(4)	0.3516(4)	0.023
C24	0.1456(5)	0.0489(4)	0.3246(4)	0.024
C25	0.0991(5)	0.0130(4)	0.3899(4)	0.021
C26	0.1275(4)	0.0468(4)	0.4791(4)	0.018
C31	0.4341(4)	0.1755(4)	0.6406(4)	0.018
C32	0.5096(4)	0.2452(4)	0.6504(4)	0.024
C33	0.6120(5)	0.2317(4)	0.6385(5)	0.027
C34	0.6426(4)	0.1475(4)	0.6165(4)	0.024
C35	0.5705(5)	0.0769(4)	0.6068(4)	0.023
C36	0.4684(4)	0.0899(4)	0.6188(4)	0.021
C71	0.4397(5)	0.2588(4)	0.8787(5)	0.029
C72	0.3690(5)	0.2967(4)	0.9241(5)	0.029
C73	0.2908(5)	0.2314(4)	0.9285(4)	0.026
C74	0.3153(5)	0.1524(4)	0.8864(4)	0.025
C75	0.4079(5)	0.1694(4)	0.8576(4)	0.027
C81	0.3238(5)	0.4142(4)	0.7174(4)	0.024
C82	0.2714(5)	0.3745(4)	0.6312(4)	0.024
C83	0.1580(5)	0.3705(4)	0.6224(4)	0.022
C84	0.1426(5)	0.4102(4)	0.7028(4)	0.024
C85	0.2451(5)	0.4365(4)	0.7628(4)	0.026
O	0.1882(3)	0.8890(3)	0.0845(4)	0.038
C91	0.3062(5)	0.8847(4)	0.1242(5)	0.037
C92	0.3484(6)	0.9772(5)	0.1190(8)	0.072
C93	0.2559(6)	1.0362(5)	0.0991(7)	0.058
C94	0.1576(5)	0.9794(4)	0.0558(5)	0.033

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **9**

Zr – P	2.753(2)	Zr – C1	2.386(6)
Zr – C3	2.306(5)	Zr – C71	2.535(6)
Zr – C72	2.549(7)	Zr – C73	2.539(7)
Zr – C74	2.530(6)	Zr – C75	2.547(6)
Zr – C81	2.502(6)	Zr – C82	2.527(6)
Zr – C83	2.547(6)	Zr – C84	2.566(6)
Zr – C85	2.536(5)	Zr – D1	2.242(7)
Zr – D2	2.235(6)	P – C4	1.823(6)
P – C5	1.824(7)	P – C6	1.831(7)
C1 – C2	1.483(8)	C2 – C3	1.344(8)
C2 – C21	1.486(8)	C3 – C31	1.473(8)
D2 – Zr – D1	131.6(1)	D2 – Zr – C3	101.8(1)
D2 – Zr – C1	110.1(1)	D2 – Zr – P	98.3(1)
D1 – Zr – C3	100.4(1)	D1 – Zr – C1	118.2(1)
D1 – Zr – P	99.6(1)	C3 – Zr – C1	59.6(2)
C3 – Zr – P	129.8(1)	C1 – Zr – P	70.4(1)
C6 – P – C5	100.2(3)	C6 – P – C4	101.1(3)
C6 – P – Zr	118.4(2)	C5 – P – C4	101.1(3)
C5 – P – Zr	118.4(2)	C4 – P – Zr	114.7(2)
C2 – C1 – Zr	89.3(3)	C21 – C2 – C3	127.9(5)
C21 – C2 – C1	121.0(5)	C3 – C2 – C1	111.0(5)
C31 – C3 – C2	126.0(5)	C31 – C3 – Zr	137.4(4)
C2 – C3 – Zr	96.3(4)		

Interplanarwinkel (Ebene C1, C2, C3 gegen Ebene Zr, C1, C3) beträgt 21° . Die Cyclopentadienyl-Liganden sind nahezu ekliptisch angeordnet, ihre Mittelpunkte bilden mit dem Metall einen Winkel von $131.6(1)^\circ$. Die Struktur des Komplexes ist durchaus vergleichbar mit bekannten Strukturen von (Alken)(trimethylphosphan)zirkonocen-Komplexen²⁰. Im Zirkonacyclobuten-Ring liegt der Doppelbindungsabstand C2–C3 mit $1.344(8)$ Å im erwarteten Bereich, die Einfachbindung zwischen C1 und C2 ist dagegen mit $1.483(8)$ Å deutlich verkürzt, während der Zr–C1-Abstand mit $2.386(6)$ Å länger als der bekannter Zr–alkyl-Abstände²¹ (2.24 – 2.30 Å) ist. Letzteres gilt auch für den Zr–P-Abstand, der $2.753(2)$ Å gegenüber ca. 2.685 Å bei (Alken)(trimethylphosphan)zirkonocenen²⁰ beträgt.

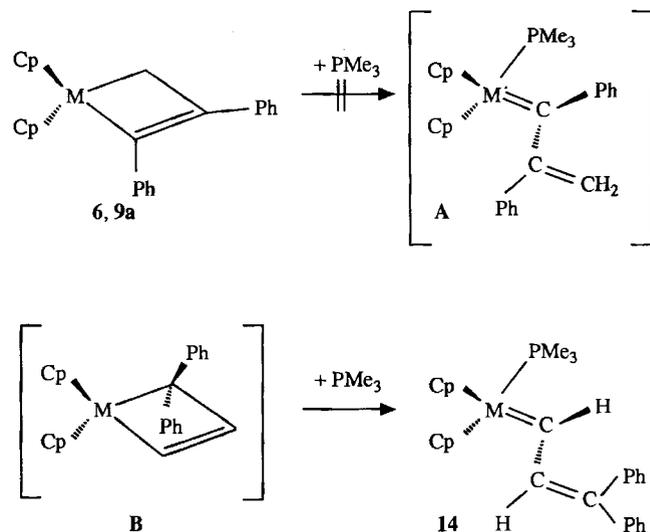
In den koordinativ ungesättigten Komplexen **6** und **9a** ist das Metallatom offensichtlich in hohem Maße elektrophil. Die elektronendonierende Wirkung des PMe_3 -Liganden beeinflusst deshalb stark die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Komplexes **9**. So findet man in **9** die Protonen an C3 bei $\delta = 0.75$, in den Komplexen **9a** und **6** dagegen $\delta = 2.83$ bzw. 3.36 ¹⁷.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** treten die Atome C1, C2 und C3 bei $\delta = 174.6$, 142.4 und 14.2 in Resonanz, dagegen liegen die Signale dieser C-Atome im Komplex **9a** bei $\delta = 201.3$, 116.4 , 59.3 und im Komplex **6** bei $\delta = 211.1$, 101.5 und 73.3 .

Die (η^2 -Cyclopropen)(trimethylphosphan)metallocen-Komplexe **4**, **5** und **8** geben korrekte Elementaranalysen; ihre Strukturen ergeben sich vor allem aus den ^{13}C -NMR-Spektren (siehe exp. Teil): neben dem Auftreten von jeweils zwei Cp-Signalen sind besonders die Koordinationsverschiebungen der beiden komplexgebundenen olefinischen C-Atome charakteristisch, die in der Größenordnung von $\delta = -55$ bis -65 liegen. In den -80°C - ^{13}C -NMR-Spektren ist bei den Komplexen **4** und **8** auch eine deutliche Rotationshinderung des Phosphanliganden und der beiden Phenylsubstituenten zu beobachten, erkenntlich bei **4** an dem Auftreten von drei Signalen für die Methylgruppen des Trimethylphosphans und eines doppelten Signalsatzes für die *ortho*- und *para*-C-Atome der beiden Phenylsubstituenten. Bei **8** liegt die Rotationsbarriere bei tieferer Temperatur, denn bei -80°C nimmt man in dessen ^{13}C -NMR-Spektrum nur eine Verbreiterung der betreffenden Signale wahr.

Die bislang näher untersuchten Umlagerungen von Cyclopropenen in der Koordinationsphäre von Metallen zu Vinylcarbenmetall-Komplexen⁶ bzw. zu Metallacyclobuten-Derivaten^{7b} sind am besten mit einem direkten Angriff des Metalls auf eine σ -Bindung des Dreirings vereinbar. Bei den hier geschilderten Umlagerungen der η^2 -Cyclopropen-Komplexe **4** und **8** in **6** und **9** gibt es bisher keine Hinweise für ein analoges Verhalten. Wir gehen jedoch davon aus, daß diesen Umlagerungen eine Dissoziation des 1,2-Diphenylcyclopropens vorausgeht und dadurch eine irreversible Dreiringöffnung ermöglicht wird. Ungeklärt ist auch, warum aus 3,3-Diorganylcyclopropenen (Diorganylvinyl)carben-Komplexe, aus 1,2-Diphenylcyclopropen jedoch Metallacyclobuten-Derivate entstehen. Plausibel wäre eine zu starke sterische Wechselwirkung der beiden Cp-Liganden

mit zum Metall α -ständigen Phenylresten im Vinylcarbenkomplex **A** bzw. im Metallacyclobuten **B**, die bei den Komplexen **6** oder **9** eine Umlagerung in **A** nicht zuläßt, bei der Darstellung des (Diphenylvinylcarben)-Komplexes **14**⁶ jedoch eine Stabilisierung der Zwischenstufe **B** verhindert.



Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS²²: Varian CH-5 bei 70 eV. — ^1H -NMR: Bruker AM 200, WH 400; Standard TMS. — ^{13}C -NMR: Bruker WM 300; Standard TMS. — [Die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen wurden auf Lösungsmittelsignale bezogen und auf TMS umgerechnet. Bei den ^{13}C -NMR-Daten beziehen sich die angegebenen Multiplizitäten nur auf die direkt gebundenen Protonen.] — ^{31}P -NMR: Bruker WP 80, WM 300; externer Standard H_3PO_4 . — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr.

Chemikalien: Cp_2TiCl_2 (Aldrich); Cp_2ZrCl_2 (Fluka). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**)²³; (1-Buten)(trimethylphosphan)zirkonocen (**7**)^{20a}; PMe_3 ²⁴; 1,2-Diphenyl-1-cyclopropen (**2**)²²; 4,8-Dioxaspiro[2.5]oct-1-en (**3**)¹³.

(η^2 -1,2-Diphenyl-1-cyclopropen)(trimethylphosphan)titanocen (**4**): Zu 0.98 g (2.96 mmol) **1** in 35 ml Pentan wird bei 20°C langsam eine Lösung von 0.57 g (2.96 mmol) **2** in 5 ml Pentan getropft. Ohne Erwärmung fällt sofort **4** als hellbrauner Niederschlag aus. Man läßt 1 h nachreagieren und filtriert dann vom Niederschlag ab. Der Filtrerrückstand wird einmal mit 5 ml Pentan gewaschen und bei 0.5 Torr getrocknet; Ausb. 1.05 g (80%) **4** mit Zers.-P. 85°C . — MS: kein $[\text{M}^+]$, m/z (%) = 370 (**9**) $[\text{M}^+ - \text{PMe}_3]$, 194 (**20**), 178 (**100**) $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, 113 (**12**), 76 (**57**) $[\text{PMe}_3]$, 61 (**80**). — ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C , 121.5 MHz): $\delta = 17.2$ (s). — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , 400.1 MHz): $\delta = 7.05$ (m, 7-H) [5.47 (d, $J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), 5.15 (d, $J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz) 5- u. 6-H], 1.21 (d, $^2J_{\text{H}} = 2.5$ Hz, 3-H), 1.19 (d, $^2J_{\text{H}} = 2.5$ Hz, 3'-H), 1.15 (d, $J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 4-H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C , 75.5 MHz): $\delta = [155.4$ (s), 154.8 (s), *ipso*-C-7], 127.4 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), 127.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz), 128.1 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz) *m*-C-7], 128.4 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), 129.1 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), 133.1 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz), *o*-C-7], 122.7 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz), 123.3 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz), *p*-C-7], 105.3 (d, $J_{\text{CH}} = 175$ Hz), 102.7 (d, $J_{\text{CH}} = 175$ Hz), C-5 u. C-6], 59.4 (s, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz), 57.3 (s, $J_{\text{CP}} = 30.3$ Hz), C-1 u. C-2], 50.0 (t, $J_{\text{CH}} = 146$, C-3), 19.6 (q, $J_{\text{CH}} = 129$, $J_{\text{CP}} = 9.4^a$ Hz), 17.0 (q, $J_{\text{CH}} = 124$,

$J_{CP} = 19.8^a$ Hz), 15.6 (q, $J_{CH} = 129$, $J_{CP} = 17.1^a$ Hz) C-4]. ^aAus Messung bei -105°C .

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{PTi}$ (446.4) Ber. C 75.34 H 7.00 P 6.94 Ti 10.72
Gef. C 75.18 H 6.90 P 6.62 Ti 10.81

(η^2 -4,8-Dioxaspiro[2.5]oct-1-en)(trimethylphosphan)titanocen (5): Zu einer Lösung von 0.98 g (2.96 mmol) 1 in 30 ml Pentan werden bei 0°C 0.38 g (3.56 mmol) 3 getropft. Die Temperatur steigt um 2°C , gleichzeitig fällt ein brauner Feststoff aus. Man läßt bei 0°C 1 h nachreagieren, filtriert von dem braunen feinkristallinen Feststoff ab, wäscht das Rohprodukt bei 0°C mit Pentan und trocken im Ölpumpenvak. (0.5 Torr). Es werden 0.51 g (47%) 5 vom Schmp. ca. 101°C erhalten. — ³¹P-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 121.5 MHz): $\delta = 18.9$ (s). — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 200.1 MHz): $\delta = 5.13$ (s), 5.09 (s), 5-H u. 6-H], 3.75 (m, 7-H), 1.54 (m, 8-H), 2.3 (dd, $^3J_{\text{H}} = 10.4$, $J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 1-H), 1.44 (d, $J_{\text{PH}} = 6.4$ Hz, 4-H), (2-H durch 8-H und 4-H überlagert). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 75.5 MHz): $\delta = 101.6$ (d, $J_{\text{CH}} = 173$ Hz), 103.5 (d, $J_{\text{CH}} = 171$ Hz), C-5 und C-6], [63.0 (d, $J_{\text{CH}} = 166$, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz), C-2]; 56.3 (d, $J_{\text{CH}} = 161$, $J_{\text{CP}} = 42.1$ Hz, C-1), 17.9 (q, $J_{\text{CH}} = 128$, $J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C-4), 114.7 (s, C-3), [66.1 ($J_{\text{CH}} = 145$ Hz), 66.7 (t, $J_{\text{CH}} = 141$ Hz) C-7], 27.6 (t, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C-8).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PTi}$ (366.2) Ber. C 62.32 H 7.43 P 8.46 Ti 13.07
Gef. C 62.08 H 7.36 P 8.52 Ti 13.22

(η^2 -1,2-Diphenyl-1-cyclopropen)(trimethylphosphan)zirkonocen (8): 1.02 g (2.9 mmol) 7 werden bei Raumtemp. in 60 ml Pentan gelöst. Von Zersetzungsprodukten wird abfiltriert. Dann wird die Lösung von 0.56 g (2.9 mmol) 2 in 10 ml Pentan bei Raumtemp. langsam eingetrofft. Unter Erwärmen um ca. 2°C fällt langsam 8 als ein feiner, hellgelber Niederschlag aus. Man läßt 2 h nachreagieren und filtriert dann 8 ab. Nach Trocknen bei 0.5 Torr erhält man 0.88 g (62%) 8 als beigefarbene Mikrokristalle, Zers.-P. 98°C . — ³¹P-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 121.5 MHz): $\delta = -3.0$ (s). — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 25°C , 400.1 MHz): $\delta = 7.00$ (m), 6.84 (m), 7-H], [5.69 (d, $J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), 5.43 (d, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz), 5-H, 6-H], [1.42 (dd, $J_{\text{PH}} = 1.4$, $^2J_{\text{H}} = -2.1$ Hz), 1.20 (dd, $J_{\text{PH}} = 2.9$, $^2J_{\text{H}} = -2.1$ Hz), 3-H], 1.18 (d, $J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 4-H). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 75.5 MHz): $\delta = 155.8$ (s), 155.7 (s, ipso-C-7], [129.4 (d, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz), 130.5 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz), o-C-7], [127.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz), 127.7 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), m-C-7], [121.5 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz), 122.8 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz), p-C-7], [105.9 (d, $J_{\text{CH}} = 171$ Hz), 104.1 (d, $J_{\text{CH}} = 171$ Hz) C-5 und C-6], 51.9 (s, $J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, C-1), 55.2 (s, $J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C-2), 45.3 (t, $J_{\text{CH}} = 146$, 168, C-3), 16.2 (q, $J_{\text{CH}} = 129$, $J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C-4).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{PZr}$ (489.75) Ber. C 68.67 H 6.38 P 6.32 Zr 18.63
Gef. C 68.69 H 6.40 P 6.18 Zr 18.68

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-titanacyclobut-2-en (6): 2.64 g (5.9 mmol) 4 werden in 35 ml THF teilweise gelöst und in einem geschlossenen Gefäß unter Rühren 4 d auf 40°C erwärmt. Danach ist die Reaktion beendet (³¹P-NMR-Kontrolle). Die jetzt klare, braunrote Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt und in 40 ml Ether/THF (3:1) aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung werden nach 3 d bei -18°C 1.27 g (58%) 6 als Kristalle vom Schmp. 127°C isoliert. — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 25°C , 200.1 MHz): $\delta = 6.82^a$ (o-5-H), 7.10^a (m-5-H), 6.89^a (p-5-H), 7.04^a (o-6-H), 7.01^a (m-6-H), 6.95 (p-6-H), 6.06 (s, 4-H), 3.36 (s, 3-H), [²Zuordnung aus CH-korrelierten Spektrum über $^1J_{\text{CH}}$]. — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 40°C , 75.5 MHz): $\delta = 148.1$ (s, ipso-C-5), 139.6 (s, ipso-C-6), 126.4 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, o-C-5), 129.7 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, o-C-6), 128.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, m-C-5), 128.3 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, m-C-6), 124.6 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, p-C-5), 126.1 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, p-C-6), 113.2 (d, $J_{\text{CH}} = 173$ Hz, C-4), 211.1 (s, C-1), 101.5 (s, C-2), 73.3 (d, $J_{\text{CH}} = 139$ Hz, C-3).

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-(trimethylphosphan)-1-zirkonacyclobut-2-en (9): eine Lösung von 2.34 g (4.78 mmol) 8 in 30 ml THF wird 14 d auf 60°C erhitzt. Danach ist die Umsetzung quantitativ (³¹P-NMR-Kontrolle). Die Lösung wird über Celite filtriert und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird aus wenig THF/Diethylether (1:1) bei -20°C umkristallisiert. Man erhält gelborangefarbene Kristalle, die bei 0.5 Torr getrocknet werden. Ausb. 1.71 g (73%) 9 vom Zers.-P. 87°C . — MS (70 eV): $[\text{M}^+]$ nicht beobachtet, m/z (%) = 412 (47) $[\text{M}^+ - \text{PMe}_3]$, 220 (100) $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$. — ³¹P-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -100°C 121.5 MHz): $\delta = -8.0$ (s). — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 25°C , 200.1 MHz): $\delta = 6.83^a$ (o-5-H), 7.02^a (m-5-H), 6.74^a (p-5-H), 7.13^a (o-6-H), 6.97^a (m-6-H), 6.88^a (p-6-H), 5.78 (s, 4-H), 0.75 (s, 3-H), 1.27 (d, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 7-H); ^aZuordnung aus CH-korreliertem Spektrum über $^1J_{\text{CH}}$. — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -80°C , 75.5 MHz): $\delta = 152.4$ (s, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, ipso-C-5), 141.7 (s, $J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, ipso-C-6), 129.4 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, o-C-6), 125.9 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, o-C-5), 128.1 (d, $J_{\text{CH}} = 154$ Hz, m-C-5), 127.9 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, m-C-6), 125.7 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, p-C-6), 121.0 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, p-C-5), 105.4 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C-4), 174.6 (s, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, C-1), 142.4 (s, $J_{\text{PC}} = 22.2$ Hz, C-2), 14.2 (t, $J_{\text{PC}} = 14.1$, $J_{\text{CH}} = 135$ Hz, C-3), 14.7 (q, $J_{\text{CH}} = 129$, $J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, C-7).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{PZr}$ (489.75) Ber. C 68.67 H 6.38 P 6.32 Zr 18.63
Gef. C 68.31 H 6.72 P 6.35 Zr 18.26

1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3-diphenyl-1-zirkonacyclobut-2-en (9a): 0.49 g (1 mmol) 9 werden in 10 ml Pentan suspendiert und bei 0°C 0.15 ml (0.11 g, 1.1 mmol) Triethylboran zupipettiert. Man läßt ca. 2 h bei dieser Temp. nachreagieren und filtriert dann vom ausgefallenen 9a ab; nach Trocknen bei 0.5 Torr werden 0.33 g (80%) 9a als ockergelbes mikrokristallines Pulver erhalten. — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 200.1 MHz): $\delta = 7.13$ –6.71 (m, 5- u. 6-H), 6.21 (s, 4-H), 2.83 (s, 3-H). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 75.5 MHz): $\delta = 148.6$ (s, ipso-C-5), 141.9 (s, ipso-C-6), 126.9 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, o-C-5), 130.2 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, o-C-6), 128.5 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, m-C-5), 128.2 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, m-C-6), 123.9 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, p-C-5), 126.2 (d, $J_{\text{CH}} = 160$ Hz, p-C-6), 111.2 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz, C-4), 201.3 (s, C-1), 116.4 (s, C-2), 59.3 (t, $J_{\text{CH}} = 135$ Hz, C-3).

2,2-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-endo-4-ethyl-1,5-diphenyl-2-zirkonabicyclo[3.1.0]hexan (11): 1.45 g (4.95 mmol) Zirkonocendichlorid werden in 60 ml THF gelöst und 6.2 ml einer 1.6 N n-Butyllithium-Lösung (9.9 mmol) bei -78°C zugegossen. Nach 15 min. Rühren wird dazu eine Lösung von 1.14 g (5.9 mmol) 2 in 10 ml THF getropft. Man läßt innerhalb von 12 h auf Raumtemp. kommen, wobei sich die farblose Lösung orange färbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Erneutes Einengen bis zur Trockene und Waschen mit Pentan ergibt 1.04 g Rohprodukt. Umkristallisieren aus Ether/THF (2:1) bei -18°C ergibt 0.59 g (25%) 11 als orangefarbene Kristalle. — ¹H-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 25°C , 400.1 MHz): $\delta = 7.1$ –6.4 (m, 6-, 7-H), [6.26 (s), 6.31 (s), 10-H], 3.37 (m, 3-H), 1.39 (m, 8-H), 1.83 (d, $^2J_{\text{HH}} = -4.1$ Hz, 5-H), 1.63 (d, 5'-H), 1.55 (dd, $^2J_{\text{HH}} = -13.1$, $^3J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 4-H), 0.26 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 4'-H), 0.67 (m, 8'-H), 0.73 (t, 9-H). — ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 75.5 MHz): $\delta = [147.5$ (s), 144.3 (s), ipso-C-6, 7], [128.4 (d, $J_{\text{CH}} = 154$ Hz), 127.8 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz), o-C-6], 129.8 (d, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, o-C-7], [128.2 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz), 127.8 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz), m-C-6], 127.5 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, m-C-7], [124.8 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz), 121.8 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz), p-C-6, 7], [113.3 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz), 113.1 (d, $J_{\text{CH}} = 172$ Hz), C-10], 66.4 (s, C-1), 44.2 (s, C-2), 42.7 (d, $J_{\text{CH}} = 124$ Hz, C-3), 26.2 (t, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, C-5), 47.5 (t, $J_{\text{CH}} = 121$ Hz, C-4), 31.8 (t, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C-8), 12.3 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C-9).

Tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)bis(1,2-diphenyl-1-propenyl)-μ-ethin-dizirkonium (12): Einer Suspension von 0.67 g (1.37 mmol) 9

in 40 ml Diethylether werden bei -30°C bei ca. 300 Torr 130 ml (5.4 mmol) gasförmiges Acetylen über eine Bürette zugegeben. Die geschlossene Apparatur wird 1 h bei -30°C und nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. weitere 2 h gerührt, wobei sich zunächst eine rote Lösung bildet, deren Farbe bei 20°C nach gelb umschlägt, gleichzeitig fällt **12** als gelber Niederschlag aus. Man filtriert **12** ab, wäscht mit wenig Pentan und trocknet bei 0.5 Torr; Ausb. 0.38 g (65%), gelbes mikrokristallines Pulver, Schmp. 253°C (Zers.). — MS (70 eV): kein $[\text{M}^+]$, m/z (%) = 657 (7) $[\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{13}]$, 413 (30) $[\text{Cp}_2\text{ZrC}_{15}\text{H}_{13}^+]$, 220 (100) $[\text{Cp}_2\text{Zr}^+]$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz): δ = 6.95 (m), 6.61 (m) H-Ph], 6.09 (s, 5-H), 2.05 (s, 3-H), 178.5 (s, C-4), 137.2 (s, C-2), 25.9 (q, $J_{\text{C,H}}$ = 124 Hz, C-3), 109.2 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 173 Hz, C-5), 134.5 (s, *ipso*-C-6), 131.9 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *o*-C-6), 128.5 (d, *m*-C-6), 125.9 (d, *p*-C-6), 145.8 (s, *ipso*-C-7), 128.5 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *o*-C-7), 127.8 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *m*-C-7), 125.4 (d, *p*-C-7).

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Zr}_2$ (853.4) Ber. C 73.19 H 5.43 Zr 21.38
Gef. C 72.93 H 5.26 Zr 21.07

(1,2-Diphenyl-1-propenyl)(1-propinyl)zirkonocen (**13**): Zu 1.16 g (2.06 mmol) **9** in 30 ml THF werden bei -78°C 0.09 g (2.5 mmol) Propin gegeben; die rote Lösung läßt man im geschlossenen Gefäß auf Raumtemp. auftauen und rührt bei dieser Temp. 8 h. Danach wird die nunmehr orangefarbene Lösung bei 0.5 Torr vom Lösungsmittel befreit und der beige Rückstand aus ca. 20 ml Diethylether umkristallisiert. Nach 10 d sind hellgelbe Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und bei 0.5 Torr getrocknet werden: 0.65 g (69%) **13**, Schmp. 195°C , Zers.-P. 217°C (DSC). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C , 200 MHz): δ = 6.9 (m), 6.65 (m), H-Ph], 6.15 (s-7-H), 2.11 (s, 3-H), 1.51 (s, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C , 75, 5 MHz): δ = 185.2 (s, C-1), 138.0 (s, C-2), 25.8 (q, $J_{\text{C,H}}$ = 125 Hz, C-3), 124.3 (s, C-4), 115.3 (s, C-5), 6.4 (q, $J_{\text{C,H}}$ = 129 Hz, C-6), 109.1 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 174 Hz, C-7), 131.6 (s, *ipso*-C-9), 132.6 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *o*-C-9), 128.7 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 156 Hz, *m*-C-9), 127.6 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *p*-C-9), 146.2 (s, *ipso*-C-8), 128.4 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 157 Hz, *o*-C-8), 127.8 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *m*-C-8), 125.5 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 158 Hz, *p*-C-8). — MS (70 eV): m/z (%) = 452 (12) $[\text{M}^+]$, 259 (100) $[\text{Cp}_2\text{ZrC}\equiv\text{CCH}_3^+]$, 220 (72) $[\text{Cp}_2\text{Zr}^+]$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Zr}$ (453.7) Ber. C 74.12 H 5.77 Zr 20.11
Gef. C 73.40 H 5.15 Zr 19.80

CAS-Registry-Nummern

I: 95936-00-8 / 2: 24168-52-3 / 3: 60935-21-9 / 4: 133911-62-3 / 5: 133911-63-4 / 6: 74834-09-6 / 7: 107453-01-0 / 8: 133911-64-5 / 9: 133911-65-6 / 9 · THF: 133911-70-3 / 9a: 133911-66-7 / 11: 133911-67-8 / 12: 133911-68-9 / 13: 133911-69-0 / BEt_3 : 97-94-9 / Cp_2ZrCl_2 : 1291-32-3 / $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 74-86-2 / $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$: 74-99-7

¹⁾ P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77.

²⁾ ^{2a)} P. Binger, G. Schroth, J. McMecking, *Angew. Chem.* **86** (1974) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 465. — ^{2b)} P. Binger, A. Brinkmann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2689. — ^{2c)} P. Binger, J. McMecking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2372. — ^{2d)} P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114** (1980) 1649. — ^{2e)} P. Bin-

- ger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3089. — ^{2f)} P. Binger, B. Biedenbach, *Chem. Ber.* **120** (1987) 601.
- ³⁾ ^{3a)} J. P. Visser, A. J. Schipperijn, J. Lukas, R. Bright, J. J. de Boer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1266. — ^{3b)} L. S. Isaeva, T. A. Peganova, P. V. Petrovskii, I. G. Bolesov, D. N. Kravtsov, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* **1987**, 2053; *Engl. Transl.* **1988**, 1904. — ^{3c)} L. S. Isaeva, T. A. Peganova, P. V. Petrovskii, D. N. Kravtsov, *Organomet. Chem. USSR* **2** (1989) 221. — ^{3d)} C. G. Kreiter, M. Wenz, W. Michels, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1247.
- ⁴⁾ ^{4a)} P. Binger, M. J. Doyle, J. McMecking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **135** (1977) 405. — ^{4b)} B. Cetinkaya, P. Binger, C. Krüger, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3414. — ^{4c)} P. Binger, H. M. Büch, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **94** (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 62; *Angew. Suppl.* **1982**, 153. — ^{4d)} T. A. Peganova, P. V. Petrovskii, L. S. Isaeva et al., *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 283. — ^{4e)} H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **6** (1987) 1130.
- ⁵⁾ ^{5a)} I. E. Dolgii, Y. V. Tomilov, A. Y. Shteinschneider, O. M. Nejedov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.* **1983**, 700; *Engl. Transl.* **32** (1983) 638. — ^{5b)} P. Binger, J. McMecking, H. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1551.
- ⁶⁾ P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **101** (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 610.
- ⁷⁾ ^{7a)} R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 2239. — ^{7b)} R. P. Hughes, M. E. King, D. J. Robinson, J. M. Spotts, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8919.
- ⁸⁾ ^{8a)} M. G. Newton, N. S. Pahtaleo, R. B. King, C.-K. Chu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 10. — ^{8b)} P. Binger, B. Cetinkaya, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 63. — ^{8c)} G. Detlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3019. — ^{8d)} A. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2175; 2606. — ^{8e)} T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1083.
- ⁹⁾ N. A. Grabowski, R. P. Hughes, B. S. Jaynes, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1694.
- ¹⁰⁾ R. P. Hughes, D. J. Robinson, *Organometallics* **8** (1989) 1015.
- ¹¹⁾ C. J. Schavien, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 912.
- ¹²⁾ Z. Yoshida, H. Miyahara, *Chem. Lett.* **1972**, 335.
- ¹³⁾ D. L. Boger, C. E. Brotherton, G. I. Georg, *Org. Synth.* **65**, 32.
- ¹⁴⁾ E. Negishi, S. R. Miller, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 6014.
- ¹⁵⁾ T. Takahashi, T. Fujimori, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, C. J. Rousset, E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 182.
- ¹⁶⁾ D. R. Swanson, C. J. Rousset, E. Negishi, T. Takahashi, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 3521.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1989) 6149. — ^{17b)} R. J. McKinney, T. H. Tulpin, T. H. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5584.
- ¹⁸⁾ E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4880.
- ¹⁹⁾ C. McDade, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **279** (1985) 281.
- ²⁰⁾ ^{20a)} P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1035. — ^{20b)} R. Goddard, P. Binger, S. R. Hall, P. Müller, *Acta Cryst., Sect. C*, **46** (1990) 998. — ^{20c)} H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **356** (1988) C83.
- ²¹⁾ ^{21a)} J. Jeffrey, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, M. Webb, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1593. — ^{21b)} M. F. Lappert, F. R. Martin, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 476. — ^{21c)} G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1511.
- ²²⁾ D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- ²³⁾ L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honolt, V. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **20** (1987) 37.
- ²⁴⁾ W. Wolfsburger, H. Schmidbauer, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.

[106/91]