

Strukturen ladungsgestörter Moleküle. 79. ¹ Dimeres Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether

Hans Bock ^{*}, Klaus Ziemer, Christian Näther

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt, Germany

Eingegangen den 29. Mai 1995; in revidierter Form 24. August 1995

Abstract

Reaction of 9-bromoanthracene with magnesium in diethylether and crystallization of the resulting white precipitate from an ethylbenzene/dibutylether mixture yields colourless, air- and moisture-sensitive crystals of dimeric anthracenylmagnesiumbromide-dibutylether. The crystal structure determination (monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 2$) proves that two anthracenylmagnesiumbromide dibutylether subunits are connected by a planar, centrosymmetric and nearly quadratic four-membered ring. The magnesium centres are each surrounded tetrahedrally distorted by the anthracenyl substituent, two bromide ligands and the dibutylether solvate molecule. The anthracenyl anion shows significant structural changes relative to the hydrocarbon anthracene, especially around the magnesium-substituted ring position 9, which according to a search in the Cambridge Structural Database can be traced to an increased charge density at this centre.

Zusammenfassung

Umsetzung von 9-Bromanthracen mit Magnesium in Diethylether und Kristallisation des entstehenden weißen Niederschlages aus Ethylbenzol/Dibutylether ergibt farblose, luft und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von dimerem Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether. Die Kristallstrukturbestimmung (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 2$) belegt, daß zwei Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether-Einheiten über einen planaren, zentrosymmetrischen und nahezu quadratischen Vierring Mg_2Br_2 verknüpft sind. Die Magnesiumzentren werden jeweils verzerrt tetraedrisch vom Anthracenyl-Substituenten, zwei Bromid-Liganden und dem Dibutylether-Solvat umgeben. Das Anthracenylanion zeigt gegenüber dem Kohlenwasserstoff Anthracen signifikante Strukturänderungen vor allem um das Magnesium-substituierte Kohlenstoff-Ringzentrum 9, welche nach Strukturvergleich auf dessen erhöhte Ladungsdichte zurückzuführen sind.

Keywords: Dimeric anthracenylmagnesiumbromide-dibutylether; Anthracenyl Grignard; Single crystal structure

1. Ausgangspunkt

Systematische Strukturuntersuchungen alkalimetallorganischer Verbindungen haben das Verständnis insbesondere ihrer Kontaktionenpaar-Bildung vertieft [2,3]. Die teils drastischen Strukturänderungen [2,4–6] in den entstehenden Kohlenwasserstoff-Anionen [2,5,7,8], lassen sich vorausberechnen und die Solvatisierung der Metallkationen durch Donor-Lösungsmittel ausgehend von den Strukturdaten thermodynamisch abschätzen [9–

13]. Die Ergebnisse erlauben zugleich Rückschlüsse auf die in Lösung vorherrschenden Gleichgewichte [2,3,7,10–14].

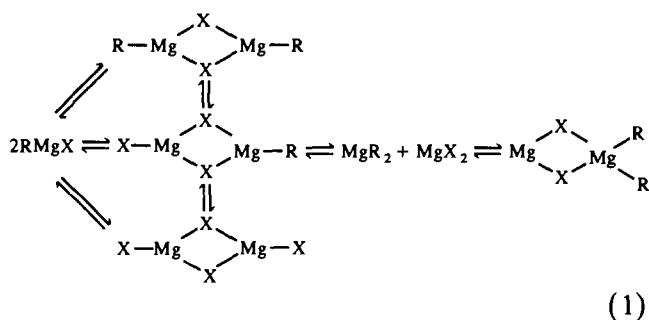
Ausgehend von Kristallisation und Strukturbestimmung ausgewählter Organometall-Verbindungen der einfach positiv geladenen Alkalimetallkationen von Lithium bis Cäsium und vor allem Natrium, haben wir begonnen, die Strukturuntersuchungen auf Metallorganyle der zweiwertigen Erdalkalimetalle Magnesium und Barium auszudehnen. Diese Verbindungsklassen sind nach Auskunft der Cambridge Struktur-Datenbank bislang nur durch vereinzelte Strukturbestimmungen gekennzeichnet worden; dies gilt insbesondere für die noch weitgehend unbekanntem Grignardverbindungen von π -Kohlenwasserstoffen [15,16], von denen nach

^{*} Corresponding author.

¹ Part 78 see. Ref. [1]. For a preceding discussion of contact ion pairs see Refs. [2] and [3]. Dedicated to Professor Christoph Rüchardt on the occasion of his 65th birthday.

Literatur-Recherche [15] bislang 35 strukturell charakterisiert worden sind (Abb. 1). Wie ersichtlich, kristallisieren von diesen strukturell charakterisierten Grignardverbindungen 18 monomer, 8 dimer und 9 bilden Polymere oder höher aggregierte Spezies. In den Fragmenten R–Mg–Hal besitzen die Magnesium-Zentren überwiegend die Koordinationszahl vier.

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ist als π -Kohlenwasserstoff-Substituent Anthracen gewählt worden, weil die Vergleichsstrukturen von Anthracen [17], seinem Radikalanion [18,19] sowie seinem Dianion [18,20–22] bereits literaturbekannt und weil Magnesiumanthracen-Derivate [23–26] präparativ von Interesse sind. Ziele waren vor allem durch Mg^{2+} -Substitution erzeugte Strukturstörungen im Kohlenwasserstoff-Gerüst und mögliche Hinweise auf bevorzugte Spezies im sogenannten Schlenk-Gleichgewichtssystem [27]:



Hier berichten wir über die Umsetzung von 9-Bromanthracen mit Mg-Spänen in Dibutylether (2). Anschließende Kristallisation aus einem 3 : 1-Gemisch von Ethylbenzol und Dibutylether liefert nach Auskunft der

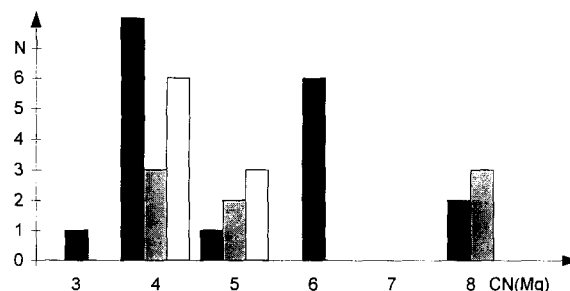
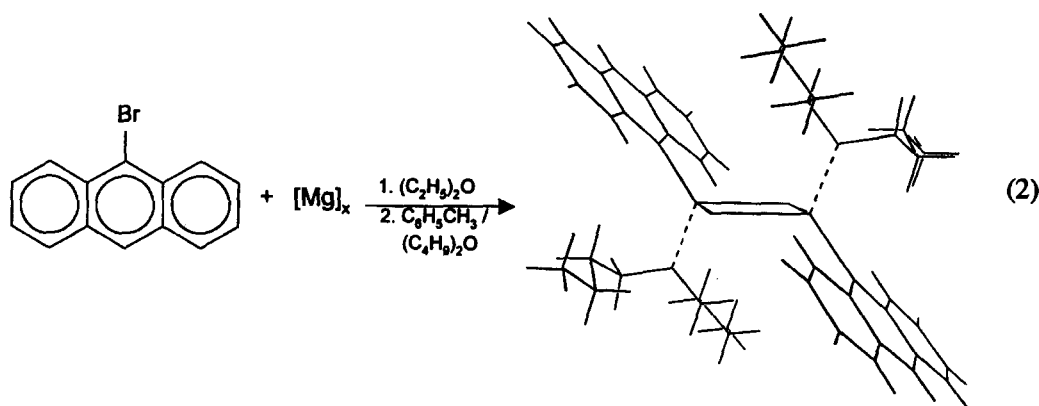


Abb. 1. Histogramm der nach CSD-Recherche strukturell charakterisierten Grignard-Verbindungen in Abhängigkeit der Koordinationszahl des Mg-Zentrums CN (Mg). Die Häufigkeiten N sind nach Monomeren (■), Dimeren (▨), und Polymeren (□) aufgeschlüsselt.

Strukturbestimmung ein Dimeres des Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylethers (vgl. Experimenteller Teil).

2. Experimenteller Teil

Die Recherche [15] in der Cambridge Structural Database nach Strukturen mit MgC-Bindungen (Juni 1994) liefert 418 Eintragungen, darunter 118 bekannte Strukturen von Organomagnesium-Verbindungen. Diese unterteilen sich in 35 Grignard-Derivate $RMgHal$ und 83 halogenfreie Magnesiumalkyle R_2Mg und zeigen als Hauptkoordinationszahlen der Mg-Zentren vier (62), fünf (21) oder sechs (17) [15,16].

Alle verwendeten Lösungsmittel, Diethylether, Dibutylether und Ethylbenzol sind über Na/K-Legierung 8 Stunden Rückfluß gekocht und nach Destillation unter Ar aufbewahrt worden.

Darstellung von Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether und Züchtung von Einkristallen. Ein Gemisch von 0.6 g getrockneten Magnesium-Spänen und 3 g

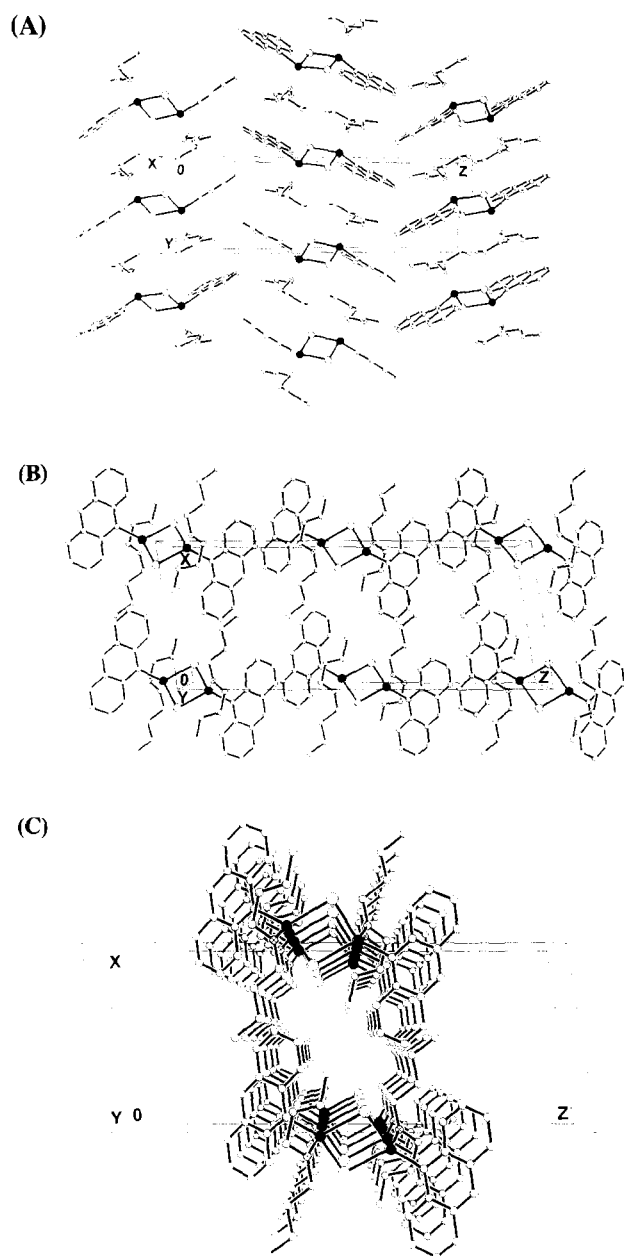


Abb. 2. Einkristallstruktur von Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether: (A) Einheitszelle ($P2_1/c$, $Z=2$) entlang der a-Achse sowie (B) und (C) entlang der b-Achse (C: \odot ; Mg: \bullet , Br: \ominus ; O: \oplus).

9-Bromantracen wird unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß mit 40 ml Diethylether versetzt [28]. Nach Aktivierung der Reaktion mit einigen Tropfen Ethylbromid wird 24 h unter kräftigem Rühren Rückfluß gekocht und das sich abscheidende Feststoff-Gemisch unter Argon abgenutscht und getrocknet. Der Niederschlag wird in einem 3:1-Gemisch von Ethylbenzol/Dibutylether in der Hitze gelöst und überschüssige Magnesium-Späne abfiltriert. Bei langsamem Abkühlen der Lösung wachsen farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Platten, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Der Gilman-Test [29] belegt, daß der erhaltene kristalline

Niederschlag eine Grignardverbindung ist. Säuretitation des kristallinen Niederschlages [30] ergibt einen Magnesium-Gehalt von 5,6%, komplexometrische Titration 5,7%.

Kristallstrukturbestimmung. Farblose Platten, $[C_{14}H_9MgBr \cdot C_8H_{18}O]_2$ (M.G = 823.13), $a = 1032.4(2)$, $b = 775.9(1)$, $c = 2616.7(2)$ pm, $\beta = 98.46(1)^\circ$, $V = 2616.7 \times 10^6$ pm³ ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1.319$ g cm⁻³, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 2$, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, μ

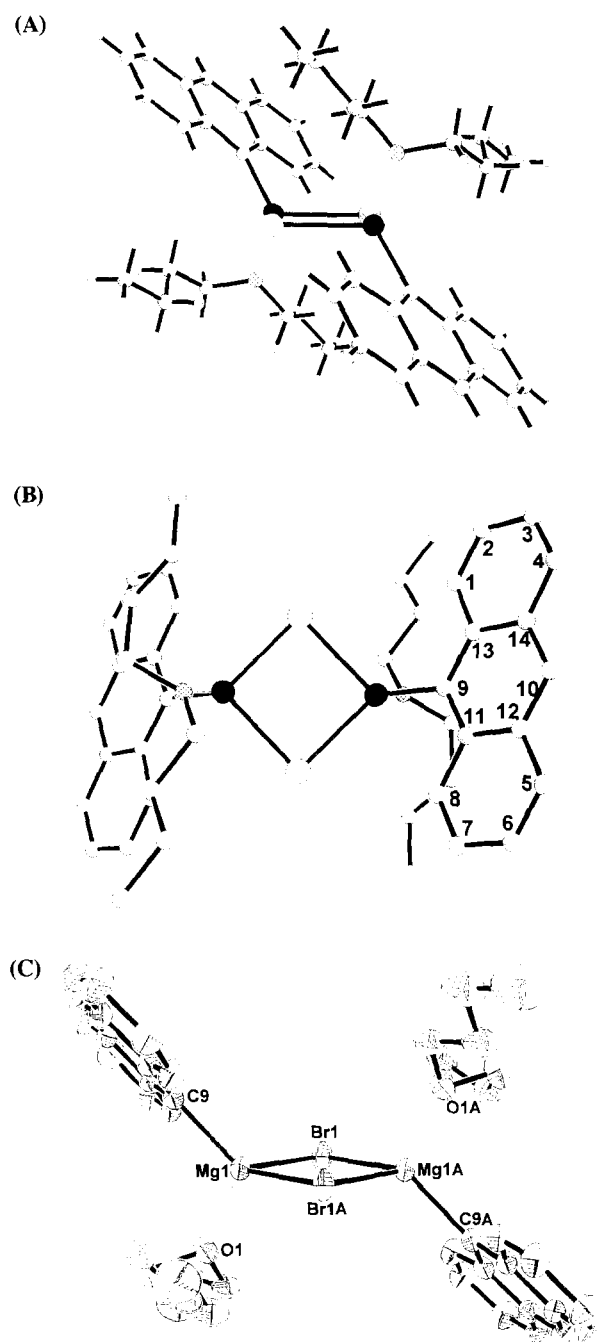


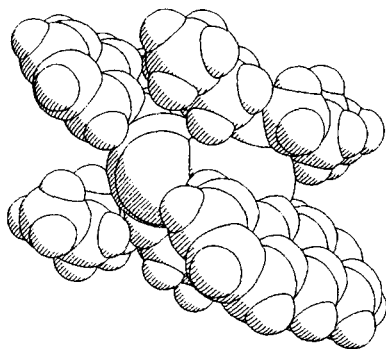
Abb. 3. Molekülstruktur von dimerem Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether: (A) sowie (B) Seitenansicht und Aufsicht (C: \odot ; Mg: \bullet , Br: \ominus ; O: \oplus) und (C) 50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide.

= 2.0 mm⁻¹, Numerische Absorptionskorrektur, 4827 gemessene Reflexe im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 53°, davon 4192 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0137$) und 3029 unabhängige Reflexe ($I > 1.0 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 243 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001 F^2$, $R = 0.0256$, $R_w = 0.0254$, $R_g = 0.0297$, GOOF = 1.3743, Restelektronendichte: 0.27/−0.24 e Å⁻³. Alle Zentren C, O, Mg, und Br wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (gruppenweise für Methyl- und Methylen-Wasserstoffe) nach dem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59212, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Diskussion

Dimeres Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2). Die Dimeren sind entlang der kristallographischen b-Achse in gewellten Schichten gestapelt (Abb. 2: A und C). Die Dibutylether-Moleküle eines Dimers sind jeweils oberhalb oder unterhalb eines Anthracenyl-Substituenten entlang dessen langer Molekülachse angeordnet (Abb. 2: B).

In dimerem Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether sind die beiden Komplex-Hälften über einen planaren und mit Winkeln Mg–Br–Mg von 89° und Winkeln Br–Mg–Br von 90° nahezu quadratischen Viereck Mg₂Br₂ zu einem inversionssymmetrischen Dimer verknüpft (Abb. 3): A–C und Tabelle 1. Die beiden Magnesium-Zentren werden von den räumlich anspruchsvollen Anthracenylresten und den beiden Dibutylethern weitgehend umhüllt:



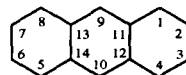
(3)

Erwartungsgemäß lassen sich daher intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Bromid-Anionen und den Magnesium-Dikationen verschiedener Komplexe

Tabelle 1

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in dimerem Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether (Numerierung: Abb. 3 Bund C)

(A)



C(1)–C(2)	135.8(3)	C(1)–C(13)	143.4(3)
C(2)–C(3)	141.8(4)	C(3)–C(4)	135.7(4)
C(4)–C(14)	142.6(3)	C(5)–C(6)	135.6(4)
C(5)–C(12)	142.7(3)	C(6)–C(7)	141.2(4)
C(7)–C(8)	136.0(4)	C(8)–C(11)	142.7(3)
C(9)–C(11)	141.9(3)	C(9)–C(13)	142.4(3)
C(10)–C(12)	138.9(3)	C(10)–C(14)	138.7(3)
C(11)–C(12)	143.9(3)	C(13)–C(14)	144.0(3)
C(2)–C(1)–C(13)	122.8(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120.2(2)
C(2)–C(3)–C(4)	119.5(2)	C(3)–C(4)–C(14)	122.1(2)
C(6)–C(5)–C(12)	121.9(3)	C(5)–C(6)–C(7)	119.7(2)
C(6)–C(7)–C(8)	120.3(2)	C(7)–C(8)–C(11)	122.5(2)
C(11)–C(9)–C(13)	115.9(2)	C(12)–C(10)–C(14)	121.3(2)
C(8)–C(11)–C(9)	120.9(2)	C(8)–C(11)–C(12)	116.7(2)
C(9)–C(11)–C(12)	122.3(2)	C(5)–C(12)–C(10)	122.0(2)
C(5)–C(12)–C(11)	118.8(2)	C(10)–C(12)–C(11)	119.1(2)
C(1)–C(13)–C(9)	121.5(2)	C(1)–C(13)–C(14)	116.3(2)
C(9)–C(13)–C(14)	122.3(2)	C(4)–C(14)–C(10)	121.8(2)
C(4)–C(14)–C(13)	119.2(2)	C(10)–C(14)–C(13)	119.1(2)

(B)



Br(1)–Mg(1)	257.1(1)	Br(1)–Mg(1A)	258.2(1)
Mg(1)–O(1)	202.4(2)	Mg(1)–C(9)	213.2(2)
Mg(1)–C(9)–C(11)	125.4(2)	Mg(1)–C(9)–C(13)	118.8(2)
Mg(1)–Br(1)–Mg(1A)	89.4(1)	Br(1)–Mg(1)–O(1)	106.4(1)
Br(1)–Mg(1)–C(9)	123.1(1)	O(1)–Mg(1)–C(9)	113.2(1)
Br(1)–Mg(1)–Br(1A)	90.6(1)	O(1)–Mg(1)–Br(1A)	105.5(1)
C(9)–Mg(1)–Br(1A)	114.9(1)	O(1)–Mg(1)–Mg(1A)	113.0(1)
Mg(1)–O(1)–C(24)	120.4(2)	Mg(1)–O(1)–C(25)	125.5(2)

nicht erkennen (Abb. 2). Der kürzeste intermolekulare Abstand Mg···Br beträgt 685 pm.

Die Kristallstruktur von Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether (Abb. 3) zeigt nahezu identische Bindungslängen Mg–Br von 257 und 258 pm, welche denen in anderen μ -Bromverbrückten dimeren Grignard-Verbindungen vergleichbar [15,31,32] und gegenüber denen im monomeren RMgHal [33,34] um rund 8 pm verlängert sind. Eine der beiden Mg–Br-Bindungen ist mit einem Torsionswinkel von rund 22° nahezu ekliptisch zur Anthracen-Sechsring-Ebene angeordnet, so daß die resultierende sterische Wechselwirkung einen der beiden Winkel C–C–Mg signifikant auf 125° aufweitet (Tabelle 1).

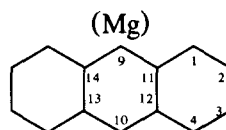
Im inversionssymmetrischen Bis[Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether]-Komplex ist jedes der Magnesium-Zentren verzerrt tetraedrisch von einem Anthracenyl-Rest, einem Dibutylether-Molekül sowie zwei Bromidionen umgeben (Abb. 3 und Tabelle 1). Die Abstände Mg–O liegen mit 202 pm im Erwartungsbe-

reich [35,36]. Ihre Position relativ zu den Solvathethern läßt sich durch 39 pm Ansenkung an, seiner berechneten Ebene durch den Ether-Sauerstoff und dessen benachbarte Butyl-Kohlenstoffzentren kennzeichnen. Auch die Winkel Mg–O–C von 120 sowie 126° und der Winkel C–O–C von 113° belegen, daß der Sauerstoff nahezu trigonal planar koordiniert und daher das Magnesium-Kation nicht an "tetraedrische" Elektronenpaare des Ether-Sauerstoffs angelagert ist, welche durch eine statistische Auswertung von Magnesium-Sauerstoff-Kontakten in Kristallstrukturen nahegelegt wird [36]. Möglicherweise kann eine optimale Anordnung im Gitter dazu führen, daß die Kontakte Mg···O von der zueinander energetisch günstigsten Position abweichen [37]. Der Winkel Br–Mg–O von 106° ist 17° kleiner als der Winkel Br–Mg–C von 123° — ein Befund, der auch für Diisopropylether- oder Triethylaminsolvatisierte Ethylmagnesiumbromide bekannt ist [36], in denen die Winkel Br–Mg–L mit 103° und 105° gegenüber den Winkeln Mg–Br–C von 117° ebenfalls verkleinert sind.

Allgemein weicht in vierfach koordinierten Mg-Komplexen die Koordination vom idealen Tetraeder ab. Die Winkel C–Mg–C und C–Mg–X übertreffen mit 120 bis 149° meist den Tetraederwinkel, während die Winkel L–Mg–L mit rund 95° kleiner ausfallen [36]. Hierfür können sterische oder elektronische Effekte diskutiert werden: Für letztere läßt sich die im Rahmen des Elektronenpaarabstoßungs-Modells bevorzugte Tendenz von Untereinheiten C–Mg–C- oder C–Mg–X zur Ausbildung einer linearen Anordnung anführen, welche auch für Magnesium-Diorganyle beobachtet wird [15,36]. Die relativ schwachen Donator-Solvate an N und O Zentren würden geringeren Störungen entsprechen [37].

Die Bindungslänge Mg–C von 213 pm entspricht der in anderen Aryl-Grignard-Verbindungen [16] und ist damit etwa 10 pm kürzer als die in literaturbekannten Magnesium-Anthracen-Dianionen [18,20–22]. Dies könnte auf sterische Unterschiede zurückzuführen sein, da in letzteren das Magnesium-Gegenkation oberhalb

des zentralen Anthracen-sechs-Rings angeordnet ist und mit beiden Kohlenstoff-Zentren in 9- und 10-Position wechselwirkt. Im hier untersuchten dimeren Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether differieren die Strukturparameter um die unterschiedlich substituierten 9- und 10-Positionen des Anthracenyl-Substituenten beträchtlich. Übereinstimmend mit der Annahme einer polaren Bindung Mg^{δ+}C^{δ-} werden als signifikante Änderungen (Tabelle 1) beobachtet, daß der ipso-Winkel in 9-Position von 116° um 5° gestaucht ist und die benachbarten CC-Bindungen um 4 pm verlängert sind:

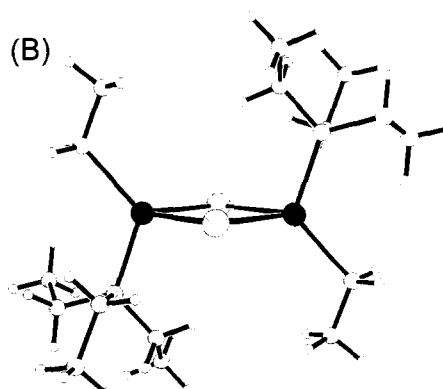
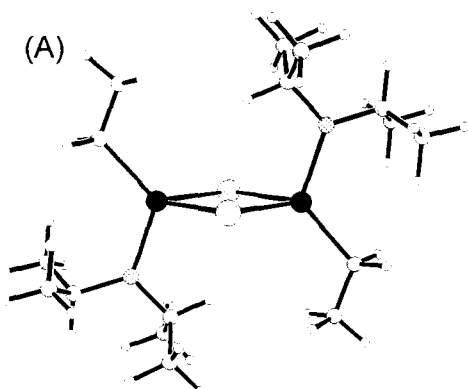


C–C(–C)	M [17]	M ⁺⁺ [18]	M [–] [18]	M–MgBr
1–2	136	139	140	136
2–3	143	141	(133)	142
3–4	136	140	142	136
9–11	140	141	145	142
12–10	140	142	148	139
11–9–14	121	122	114	116
12–10–13	121	122	114	121

(4)

Bei einem Strukturvergleich mit neutralen Anthracen [17] werden Änderungen ausschließlich an der Mg-substituierten 9-Position beobachtet (4): die benachbarten CC-Bindungen sind um 2 pm verlängert und der ipso-Winkel um 5° gestaucht. Diese Gerüstunterschiede entsprechen denen im Anthracen-Dianion [18,20–22], welches die beiden negativen Ladungen überwiegend in der 9- und 10-Position lokalisiert. Ein zusätzlicher Vergleich der Grignard-Verbindung (Abb. 3) mit dem Anthracen-Radikalanion [18,19] belegt, daß sich alle Strukturstörungen auf die polare Bindung Mg^{δ-}O^{δ-} und damit auf die erhöhte negative Ladungsdichte des Kohlenstoffzentrums C9 zurückführen lassen.

Das einleitend vorgestellte Histogramm der Magnesium-Koordinationszahlen in Grignardverbindungen



(5)

(Abb. 2) weist weitere Dimere vom Typ des Bis(Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylethers) aus: Hierzu gehören Bis(ethyl-magnesiumbromid-Diisopropylether) (5A) [31], Bis(ethylmagnesiumbromid-Triethylamin) (5B) [32] und Bis(bis(trimethylsilyl)-methylmagnesiumchlorid-Diethylether) [38].

Die vierfache Magnesium-Koordination ist der im Bis(Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether) vergleichbar, desgleichen die nahezu quadratischen Vierlinge Mg_2Br_2 mit Bindungslängen MgBr von 257 pm und Winkeln Br–Mg–Br sowie Mg–Br–Mg nahe 90° . In diesem favorisieren die sterisch anspruchsvollen Anthracenyl-Substituenten und Dibutylether-Solvatliganden (Abb. 3) die Ausbildung einer dimeren Struktur gegenüber dem Monomeren, in welchem bei konstanter Vierfach-Koordination des Magnesium-Zentrums zwei weitere Ether-Solvatliganden angelagert werden müssten. Eine Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichtes (1) zu höher assoziierten Aggregaten infolge räumlicher Überfüllung um das Mg-Zentrum wird insbesondere an Ethylmagnesiumchlorid deutlich, welches mit Tetrahydrofuran-Liganden monomer und mit sterisch anspruchsvolleren Diethylether-Liganden dimer vorliegt [39]. Die Kristallstruktur des monomeren Methylmagnesiumbromid-tris(Tetrahydrofuran) belegt, daß kleine organischen Liganden sogar monomere, dreifach solvatisierte Grignardverbindungen der Koordinationszahl fünf bilden können [40].

Zusammenfassend belegen die Strukturvergleiche von dimerem Anthracenylmagnesiumbromid-Dibutylether mit Anthracen, dessen Radikalanion und Dianion, daß die Magnesium-substituierte 9-Position des π -Kohlenwasserstoffes negativ geladen und daher die Bindung $Mg^{\delta+}O^{\delta-}$ polarisiert ist. Bedingt durch den ebenfalls sterisch anspruchsvollen Dibutylether-Liganden resultiert eine dimere Magnesium-Verbindung mit nahezu quadratischem Vierring Mg_2Br_2 . Die hier vorgestellte Grignard-Verbindung verdeutlicht somit die Strukturbeeinflussung sowohl durch den π -Kohlenwasserstoff-Substituenten [16] als auch durch das solvatisierende Lösungsmittel und sollte daher Bemühungen stimulieren, diese Effekte detaillierter zu analysieren.

Dank

Die Untersuchungen wurden von der A. Messer-Stiftung, dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- [1] Vorausgehende Mitteilung: H. Bock, M. Ansari, N. Nagel und R.F.C. Claridge, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 53.
- [2] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 565; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 550 und zit. Lit.
- [3] H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240 (1994) 155.
- [4] H. Bock, K. Ruppert und D. Fenske, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1717; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1717.
- [5] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas und D. Fenske, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1095; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1042.
- [6] H. Bock, C. Näther und K. Ruppert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 765.
- [7] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert und Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6907.
- [8] Z. Havlas, S. Nick und H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.*, 44 (1992) 6907.
- [9] H. Bock, A. Joh, C. Näther, Z. Havlas und E. Mihokava, *Helv. Chim. Acta*, 77 (1994) 41.
- [10] H. Bock, T. Hauck, C. Näther und Z. Havlas, *Z. Naturforsch.*, B49 (1994) 1012.
- [11] H. Bock, A. John, C. Näther und Z. Havlas, *Z. Naturforsch.*, B49 (1994) 1339.
- [12] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John und C. Arad, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 931; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 875.
- [13] H. Bock und C. Näther, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 3869.
- [14] H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther und J.W. Bats, *Z. Naturforsch.*, B49 (1994) 529 sowie H. Bock, A. John und C. Näther, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1639.
- [15] K. Ziemer, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1995.
- [16] P.R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Organometallics*, 10 (1991) 1531.
- [17] C.P. Brock und J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr.*, B46 (1990) 795.
- [18] B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 972, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 4239.
- [19] H. Bock, C. Arad, C. Näther und Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [20] L.M. Engelhardt, S. Harvey, C.L. Raston und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 39.
- [21] T. Alonso, S. Harvey, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White, *Organometallics*, 6 (1987) 2110.
- [22] H. Lehmkühl, A. Shakoob, K. Mehler, C. Krüger und K. Angermund, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4239.
- [23] B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1378.
- [24] B. Bogdanovic, S. Liao, M. Schwikardi, D. Sikorsky und B. Spliethoff, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 845, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 818.
- [25] B. Bogdanovic und M. Schwikardi, *Z. Naturforsch.*, B39 (1984) 1001.
- [26] C.L. Raston und G.J. Salem, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1702.
- [27] J. Axten, J. Troy, P. Jiang, M. Trachtman und C.W. Bock, *Structural Chemistry*, 2 (1994) 99.
- [28] W.E. Bachmann und M.C. Kloetzel, *J. Org. Chem.*, 3 (1939) 55.
- [29] H. Gilman und F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- [30] H. Gilman, E.A. Zoellner und J.B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1576.
- [31] A.L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 147.
- [32] J. Toney und G. Stucky, *Chem. Commun.*, (1967) 1168.
- [33] G. Stucky und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4825.
- [34] L.J. Guggenberger und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5344 und 90 (1968) 5375.

- [35] C.E. Holloway und M. Melnik, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 1.
- [36] P.R. Markies, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.*, 32 (1991) 147.
- [37] P. Chakrabarti und J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 1482.
- [38] P.B. Hitchcock, J.A.K. Howard, M.F. Lappert, W.-P. Leung und S.A. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 847.
- [39] E.C. Ashby und E.E. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 118.
- [40] M. Vallino, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) 1.