

Sterisch überladene Zirconocenkomplexe—erstes Beispiel für einen σ -gebundenen Fluorenylliganden

Michael A. Schmid, Helmut G. Alt^{*}, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 21 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen 14 Februar 1996; hergesehen 26 April 1996

Abstract

The reaction of Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with one or two equivalents of fluorenyl lithium ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li}$) results in the formation of the mono- and disubstitution products $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ and $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2$. The corresponding Cp' derivative ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) gives analogous products. Instead of fluorenyl lithium, 2,7-di(methyl) fluorenyl lithium can also be applied in the reaction. The η^1 bonding mode of the fluorenyl ligand in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ could be demonstrated by an X-ray structure. The dynamic behaviour of the cyclopentadienyl ligands in the products is described by temperature-dependent ^1H NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit einem bzw. zwei Äquivalenten Fluorenyllithium ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li}$) entstehen die mono- bzw. Disubstitutionsprodukte $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2$. Das Cp' -Derivat ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) liefert analoge Produkte. Anstelle von Fluorenyllithium kann auch 2,7-Dimethylfluorenyllithium bei dieser Reaktion eingesetzt werden. Der η^1 -Bindungsmodus des Fluorenylliganden in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ konnte mit Hilfe einer Kristallstruktur belegt werden. Das dynamische Verhalten der Cyclopentadienylliganden in den Produkten kann mit Hilfe der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektroskopie beschrieben werden. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Zirconium; Metallocene; η^1 -Fluorenyl; Dynamic molecules; ^1H NMR; X-ray structure

1. Einleitung

Die Bis(fluorenyl)komplexe $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$, Hf [1]) und $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrMe}_2$ [2] sind schon seit geraumer Zeit bekannt. Allerdings erwiesen sich diese Verbindungen als sehr unbeständig; offenbar weil potentielle n -Donoren sehr leicht 'ring-slippage'-Reaktionen ($\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$) zu induzieren vermögen, die letztlich zur Eliminierung des Fluorenylliganden führen. Demzufolge waren Fluorenylkomplexe (vgl. Lit. [3]) nur auf wenige Beispiele mit Metallen der sechsten und siebten Gruppe beschränkt [3–8]. Erst mit der Einbindung der Fluorenylkomponente in ein über eine Brücke verbundenes Ligandensemble konnten stabile *ansa*-Fluorenylkomplexe erhalten werden, die sich zudem als hochaktive Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation auszeichnen (siehe [9–11]).

Vor diesem Hintergrund haben wir verschiedene Fluorenyllithiumderivate mit Zirconocendichlorid bzw. substituierten Derivaten umgesetzt, um sterisch überladene Komplexe zu erhalten und den Bindungsmodus der aromatischen Liganden in den Produkten zu untersuchen.

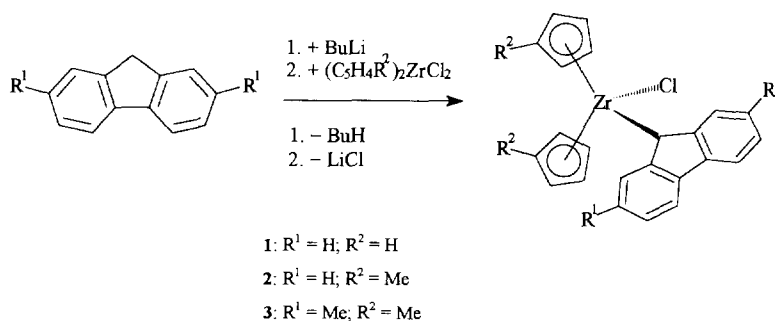
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Die Synthese der Fluorenylkomplexe 1–4

Die Umsetzung von Fluorenyllithium bzw. 2,7-Dimethylfluorenyllithium mit Cp_2ZrCl_2 bzw. $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ führt gemäß Schema 1 bzw. Schema 2 zu den neuen Fluorenylkomplexen 1–4, in denen der bzw. die Fluorenylliganden η^1 -gebunden vorliegen.

Obwohl die Komplexe 1–4 Zirconocenalkyl- bzw. -dialkylkomplexe darstellen und demnach relativ beständig sein sollten, zersetzen sich 1–4 an der Luft

^{*} Corresponding author.



Schema 1.

innerhalb weniger Minuten. Die Ursache hierfür dürfte in der geringen kinetischen Stabilität der Zirconium-Fluorenyl-Bindung liegen, die aufgrund der sterischen Überladung des Komplexes noch zusätzlich geschwächt wird.

2.2. NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1–4

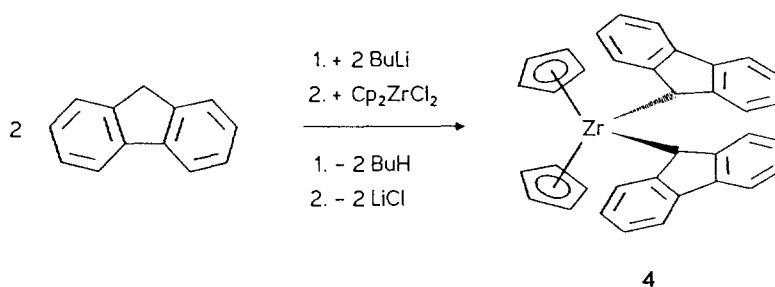
Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur (20 °C) (Abb. 1(a)) zeigt im Aromatenbereich drei Signalgruppen für die sechs Protonen H(1)–H(6) des Fluorenylliganden. Das Proton H(9) erscheint als Singulett bei 5.17 ppm; das Signal für die sechs Protonen der beiden Methylgruppen am Fluorenyl (H(7)/H(8)) findet sich bei 2.36 ppm. Im Gegensatz zu den scharfen Signalen des Fluorenylliganden sind die Resonanzsignale der beiden Methylcyclopentadienylringe (Cp') aufgrund einer offensichtlich vorhandenen, eingeschränkten Rotation deutlich verbreitert: so können neben dem Singulett für die Protonen der Methylgruppen ($\delta = 2.44$) lediglich breite Signale im Bereich von 5.9–5.2 ppm für die acht Ringprotonen H(10)–H(17) beobachtet werden (Tabelle 1 und 2).

Bei –90 °C hingegen (Abb. 1(b)) erhält man sieben Signale (das Signal bei 5.94 ppm entspricht zwei Protonen) für die acht Fünfringprotonen des Cp'-Rings. Das gemittelte Signal der beiden Methylgruppen an den Cp'-Liganden ist verschwunden; statt dessen erkennt

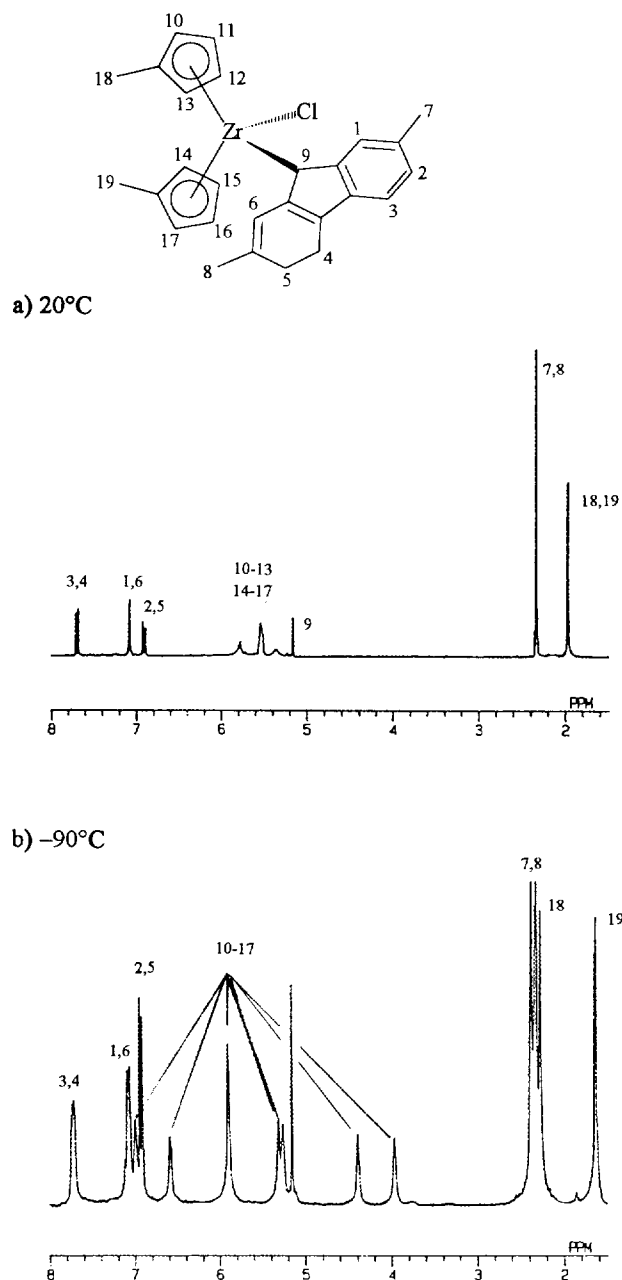
man zwei Signale bei 2.88 und 1.66 ppm. Die intramolekulare Rotation um die Cp'-Zr-Achse konnte also 'eingefroren' werden: Die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger für diesen Prozeß ($T_C = -60^\circ\text{C}$ (270 MHz)) beträgt $42.5 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und entspricht den Werten, die für Metallocene mit sperrigen Substituenten an den Cyclopentadienylliganden erhalten wurden [12–14]. Die Tatsache, daß **3** im 'eingefrorenen Zustand' seine bei Raumtemperatur vorhandene C₅-Symmetrie verliert und eine Konformation ohne Symmetrieeigenschaften annimmt, zeigt sich auch daran, daß anstelle des einen Signals der Methylgruppen am Fluorenylliganden jetzt zwei Signale zu beobachten sind ($T_C = -80^\circ\text{C}$; $\Delta G^\ddagger = 41.6 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Auf die aromatischen Protonen des Fluorenyls dagegen scheint die gehinderte Rotation einen relativ geringen Einfluß zu haben, da immer noch drei Signalgruppen registriert werden können.

2.3. Die Molekülstruktur von 1

Die Molekülstruktur von **1** (Abb. 2) zeigt die für Zirconocenkomplexe typische 'bentsandwich'-Struktur mit zwei η^5 -koordinierten Methylcyclopentadienyl- sowie je einem σ -gebundenen Chloro- bzw. Fluorenylliganden. Die Abstände Zr–Cp'(1)_C und Zr–Cp'(2)_C liegen bei 221.2 und 222.9 pm und sind ebenso wie der Winkel, den die beiden Ringmittelpunkte der Methylcyclopentadienylliganden (Cp'(1)_C, Cp'(2)_C) mit dem



Schema 2.

Abb. 1. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** in CD_2Cl_2 .

Zentralatom einschließen (131.2°), für diesen Komplex-typ charakteristisch [15]. Demgegenüber ist der Bindungsabstand zwischen dem Zirconium- und dem Kohlenstoffatom C(9) des Fluorenylliganden mit $238.4(3)$ pm um ca. 10 pm größer als bei vergleichbaren Zirconocendimethylkomplexen [16] (Tabelle 3).

Diese Diskrepanz und die Tatsache, daß der Fluorenylligand σ - und nicht η^5 -gebunden ist, spiegeln den räumlichen Anspruch des Fluorenylliganden wider, sowie dessen, im Vergleich zum Cyclopentadienylring, deutlich geringere Tendenz zur Ausbildung einer η^5 -Koordination. Komplex **3** ist damit das erste, durch eine

Tabelle 1
 $^1\text{H-NMR}$ -Daten ^a der Komplexe **1–4**

Kom-plex	δ C(Ar)H [J(H,H)Hz]	δ (19)H	δ (Cp/Cp')	δ (R ¹)
1	7.25 (m, 4)	5.38 (s, 1)	5.89 (s, 10)	—
	7.42 (d, 2) [7.5]			
	7.99 (d, 2) [6.7]			
2	7.98 (m, 2)	5.35 (s, 1)	5.40–5.90 (m (br), 8)	—
	7.38 (m, 2)		2.06 (s (br), 6)	
	7.15–7.27 (m, 2)			
3	7.80 (d, 2) [7.8]	5.23 (s, 1)	5.35–5.80 (m (br), 8)	2.44 (s, 6)
	7.16 (dd, 2) [1.4/0.6]		2.06 (s (br), 6)	
	7.00 (dd, 2) [7.8/1.4]			
4	8.06–8.14 (m, 4)	5.25 (s, 2)	5.27 (s, 10)	—
	7.50–7.80 (m (br), 4)			
	7.25–7.35 (m, 8)			

^a In CDCl_3 , bei 25°C , δ (ppm) rel. CHCl_3 (7.24).

Tabelle 2
 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ^a der Komplexe **1–4**

Kom-plex	δ C _q (Ar)	δ C(Ar)H	δ C(9)	δ C(Cp/Cp')	δ C(R ¹)
1	148.4	125.0	137.7	68.7	114.1
	124.2	122.3	119.6		
	137.7	124.9	122.1	67.2	148.6
	128.4	120.0	119.2		124.1
2					
3	135.4	123.2	119.2	67.1	148.7
	133.8	118.8			126.7
	128.2				112.2
					108.7
4	126.7	125.5	125.5	69.1	148.7
	122.6	121.5	120.0		126.7
					112.1
					108.6

^a In CDCl_3 , bei 25°C ; δ (ppm) rel. CDCl_3 (77.0).

^b Aufgrund der Linienverbreiterung konnten nicht alle Signale des Methylcyclopentadienyl-liganden gefunden werden.

Einkristallstrukturanalyse bestätigte Beispiel für einen Zirconocenkomplex mit einem σ -gebundenen Fluorenylliganden. Im Vergleich dazu sind im unverbrückten

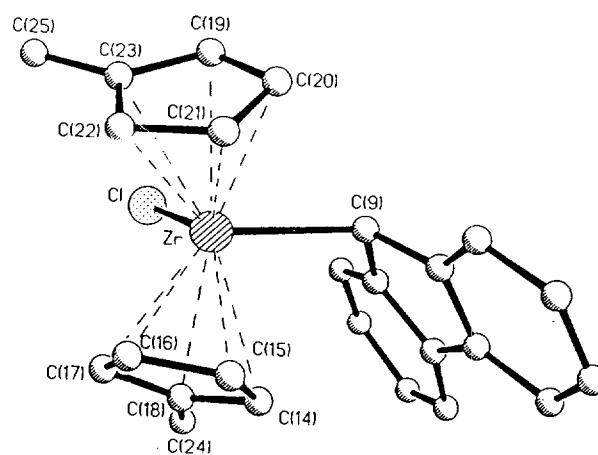
Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall; H-Atome weggelassen.

Tabelle 3

Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) für **1**

Atomabstände			
Zr–Cl	243.5(1)	Zr–C(9)	238.4(3)
Zr–C(14)	251.8(4)	Zr–C(15)	247.5(4)
Zr–C(16)	248.6(4)	Zr–C(17)	252.0(4)
Zr–C(18)	257.9(4)	Zr–C(19)	256.4(3)
Zr–C(20)	252.5(4)	Zr–C(21)	248.1(4)
Zr–C(22)	249.9(4)	Zr–C(23)	258.5(4)
C(1)–C(2)	137.4(5)	C(1)–C(10)	141.0(5)
C(2)–C(3)	139.6(6)	C(3)–C(4)	138.6(6)
C(4)–C(11)	139.0(5)	C(5)–C(6)	138.4(5)
C(5)–C(12)	139.0(5)	C(6)–C(7)	139.3(6)
C(7)–C(8)	138.5(5)	C(8)–C(13)	139.9(5)
C(9)–C(10)	147.7(5)	C(9)–C(13)	150.5(5)
C(10)–C(11)	140.5(5)	C(11)–C(12)	146.1(5)
C(12)–C(13)	141.5(5)	C(14)–C(15)	141.4(6)
C(14)–C(18)	141.2(6)	C(15)–C(16)	140.1(7)
C(16)–C(17)	140.5(7)	C(17)–C(18)	141.7(5)
C(18)–C(24)	149.9(5)	C(19)–C(20)	141.7(6)
C(19)–C(23)	139.2(6)	C(20)–C(21)	140.5(5)
C(21)–C(22)	143.2(7)	C(22)–C(23)	141.1(6)
C(23)–C(25)	149.9(6)		
Winkel			
Cl–Zr–C(9)	98.2(1)	Cl–Zr–C(14)	110.8(1)
C(9)–Zr–C(14)	78.1(1)	Cl–Zr–C(15)	135.8(1)
C(9)–Zr–C(15)	95.2(1)	C(14)–Zr–C(15)	32.9(1)
Cl–Zr–C(16)	116.0(1)	C(9)–Zr–C(16)	127.6(1)
C(14)–Zr–C(16)	53.9(1)	C(15)–Zr–C(16)	32.8(2)
Cl–Zr–C(17)	85.3(1)	C(9)–Zr–C(17)	128.4(1)
C(14)–Zr–C(17)	53.4(1)	C(15)–Zr–C(17)	54.2(1)
C(16)–Zr–C(17)	32.6(2)	Cl–Zr–C(18)	82.5(1)
C(9)–Zr–C(18)	96.8(1)	C(14)–Zr–C(18)	32.1(1)
C(15)–Zr–C(18)	54.2(1)	C(16)–Zr–C(18)	53.9(1)
C(17)–Zr–C(18)	32.3(1)	Cl–Zr–C(19)	83.8(1)
C(9)–Zr–C(19)	90.3(1)	C(14)–Zr–C(19)	162.3(1)
C(15)–Zr–C(19)	138.1(1)	C(16)–Zr–C(19)	129.6(1)
C(17)–Zr–C(19)	141.0(1)	C(18)–Zr–C(19)	165.3(1)
Cl–Zr–C(20)	114.7(1)	C(9)–Zr–C(20)	77.1(1)
C(14)–Zr–C(20)	130.5(1)	C(15)–Zr–C(20)	109.3(1)
C(16)–Zr–C(20)	117.0(1)	C(17)–Zr–C(20)	146.8(1)
C(18)–Zr–C(20)	162.3(1)	C(19)–Zr–C(20)	32.3(1)
Cl–Zr–C(21)	134.0(1)	C(9)–Zr–C(21)	99.5(1)
C(14)–Zr–C(21)	114.3(1)	C(15)–Zr–C(21)	84.0(1)
C(16)–Zr–C(21)	84.5(1)	C(17)–Zr–C(21)	114.6(1)
C(18)–Zr–C(21)	136.3(1)	C(19)–Zr–C(21)	54.1(1)
C(20)–Zr–C(21)	32.6(1)	Cl–Zr–C(22)	108.3(1)
C(9)–Zr–C(22)	130.3(1)	C(14)–Zr–C(22)	126.3(1)
C(15)–Zr–C(22)	93.9(1)	C(16)–Zr–C(22)	76.4(1)
C(17)–Zr–C(22)	95.7(1)	C(18)–Zr–C(22)	127.2(1)
C(19)–Zr–C(22)	53.3(1)	C(20)–Zr–C(22)	53.8(1)
C(21)–Zr–C(22)	33.4(1)	Cl–Zr–C(23)	80.5(1)
C(9)–Zr–C(23)	121.7(1)	C(14)–Zr–C(23)	156.6(1)
C(15)–Zr–C(23)	125.8(1)	C(16)–Zr–C(23)	102.9(1)
C(17)–Zr–C(23)	109.8(1)	C(18)–Zr–C(23)	139.7(1)
C(19)–Zr–C(23)	31.4(1)	C(20)–Zr–C(23)	52.8(1)
C(21)–Zr–C(23)	54.1(1)	C(22)–Zr–C(23)	32.2(1)
C(2)–C(1)–C(10)	119.0(3)	C(1)–C(2)–C(3)	121.5(4)
C(2)–C(3)–C(4)	120.2(3)	C(3)–C(4)–C(11)	118.7(3)
C(6)–C(5)–C(12)	119.3(3)	C(5)–C(6)–C(7)	120.3(3)
C(6)–C(7)–C(8)	120.9(4)	C(7)–C(8)–C(13)	119.7(3)
Zr–C(9)–C(10)	113.2(2)	Zr–C(9)–C(13)	114.4(2)
C(10)–C(9)–C(13)	103.0(3)	C(1)–C(10)–C(9)	130.5(3)
C(1)–C(10)–C(11)	118.9(3)	C(9)–C(10)–C(11)	110.6(3)
C(4)–C(11)–C(10)	121.4(3)	C(4)–C(11)–C(12)	130.4(3)
C(10)–C(11)–C(12)	108.2(3)	C(5)–C(12)–C(11)	131.0(3)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(5)–C(12)–C(13)	121.0(3)	C(11)–C(12)–C(13)	107.9(3)
C(8)–C(13)–C(9)	131.7(3)	C(8)–C(13)–C(12)	118.8(3)
C(9)–C(13)–C(12)	109.5(3)	Zr–C(14)–C(15)	71.9(2)
Zr–C(14)–C(18)	76.3(2)	C(15)–C(14)–C(18)	109.2(3)
Zr–C(15)–C(14)	75.2(2)	Zr–C(15)–C(16)	74.0(2)
C(14)–C(15)–C(16)	107.3(4)	Zr–C(16)–C(15)	73.2(2)
Zr–C(16)–C(17)	75.0(2)	C(15)–C(16)–C(17)	108.3(4)
Zr–C(17)–C(16)	72.4(2)	Zr–C(17)–C(18)	76.2(2)
C(16)–C(17)–C(18)	108.9(4)	Zr–C(18)–C(14)	71.5(2)
Zr–C(18)–C(17)	71.6(2)	C(14)–C(18)–C(17)	106.2(3)
Zr–C(18)–C(24)	123.5(2)	C(14)–C(18)–C(24)	126.2(3)
C(17)–C(18)–C(24)	127.5(4)	Zr–C(19)–C(20)	72.3(2)
Zr–C(19)–C(23)	75.1(2)	C(20)–C(19)–C(23)	108.1(3)
Zr–C(20)–C(19)	75.4(2)	Zr–C(20)–C(21)	72.0(2)
C(19)–C(20)–C(21)	108.9(4)	Zr–C(21)–C(20)	75.4(2)
Zr–C(21)–C(22)	74.0(2)	C(20)–C(21)–C(22)	106.5(4)
Zr–C(22)–C(21)	72.6(2)	Zr–C(22)–C(23)	77.3(2)
C(21)–C(22)–C(23)	108.3(3)	Zr–C(23)–C(19)	73.5(2)
Zr–C(23)–C(22)	70.6(2)	C(19)–C(23)–C(22)	108.2(4)
Zr–C(23)–C(25)	123.0(3)	C(19)–C(23)–C(25)	125.9(4)
C(22)–C(23)–C(25)	125.9(4)		

Komplex Cp_3ZrCl [17], oder beim ansa-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CpZrCl}$ [18] hingegen jeweils alle drei Fünfringsysteme η^5 -gebunden. Für $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2$ wird ein η^5 : η^3 -Bindungsmodus diskutiert [19]; im ansa-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{CpZrCl}$ ist das Fluorenylfragment η^3 -koordiniert [20].

Diese ausgeprägte Fähigkeit des Fluorenylliganden, 'ring-slippage' Reaktionen einzugehen, erklärt die hohe katalytische Aktivität vieler Fluorenylkomplexe bei der Olefinpolymerisation.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Argonatmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde das Gerät Bruker AM 300 eingesetzt.

3.1. Darstellung der Komplexe **1**–**3**

2.4 mmol des entsprechenden Fluorenderivates werden in 50 ml Diethylether gelöst und mit 1.5 ml Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung gibt man bei Raumtemperatur 2.4 mmol Cp_2ZrCl_2 bzw. $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ zu und rührt das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen. Der verbliebene Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und in 50 ml Diethylether aufgenommen.

Kristallisation bei -20°C liefert die Komplexe 1–3. Ausbeuten: 60–65%.

- 1: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClZr}$: MS: $m/e = 421$ (M^+).
- 2: $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClZr}$: MS: $m/e = 450$ (M^+); Fp. 107°C .
- 3: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{ClZr}$: MS: $m/e = 478$ (M^+); Fp. 128°C .

3.2. Darstellung von Komplex 4

Die Darstellung verläuft analog der Synthese der Komplexe 1–3 mit der doppelten molaren Menge an Fluoren. Ausbeute: 70%. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Zr}$: MS: $m/e = 552$ (M^+) Zers. 197°C .

3.3. Röntgenkristallographie

Kristallstrukturdaten von 1: $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClZr}$, $M = 450.14$; orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 14.301(3) \text{ \AA}$, $b = 10.601(2) \text{ \AA}$, $c = 26.223(5) \text{ \AA}$, $V = 3975.4(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, Diffraktometer Siemens P4 (Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), gemessene Reflexe: 4954, unabhängige und beobachtete Reflexe ($F > 0.0\sigma(F)$): 3495 mit $R_{\text{int}} = 1.69\%$, Strukturauflösung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 245; $R = 6.32\%$, $wR = 2.76\%$; alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Restelektronendichte: $0.60 / -0.56 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-????, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Phillips Petroleum Company, Bartlesville, OK, USA, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Samuel und R. Setton, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 159.
- [2] E. Samuel, H.G. Alt, D.C. Hrcir und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 331.
- [3] R.N. Biagioni, I.M. Lorkovic, J. Skelton und J.B. Hartung, *Organometallics*, 9 (1990) 547.
- [4] A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, T.N. Rybina, Yu.A. Ustynyuk, Yu.F. Oprunenko und O.I. Trifonova, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 63.
- [5] Yu.F. Oprunenko, Yu.N. Luzikov, Yu.A. Ustynyuk und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 137.
- [6] T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya und P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1983) 3396.
- [7] L.-N. Ji, M.E. Rerek und F. Basolo, *Organometallics*, 3 (1984) 740.
- [8] A. Cecon, A. Gambaro, A. Venzo, V. Lucchini, T.E. Bitterwolf und J. Shade, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 55.
- [9] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [10] A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- [11] H.G. Alt, W. Milius und S.J. Palackal, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 113.
- [12] W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 795.
- [13] W. Luke und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3241.
- [14] G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 321.
- [15] D.J. Cardin, M.F. Lappert und C.L. Rastin, in *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, 1986, S. 68.
- [16] W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R. Vann Bynum, R.A. Penttila und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 750.
- [17] P. Etievant, B. Gautheron und G. Tainturier, *Bull. Soc. Chim. Fr. Part II*, (1978) 292.
- [18] G.M. Diamond, M.L.H. Green, N.A. Popham und A.N. Chernega, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993) 2535.
- [19] C. Kowala, P.C. Wailes, H. Weigold und J.A. Wunderlich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 993.
- [20] G.M. Diamond, M.H.L. Green, P. Mountford, N.A. Popham und A.N. Chernega, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 103.